

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR FERNANDO DE LIMA  
CAMARGO..... E APROVADA  
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 28, 06, 2006

  
.....  
ORIENTADOR

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

## **Estudo da Pirólise Rápida de Bagaço de Cana em Reator De Leito Fluidizado Borbulhante**

Autor: Fernando de Lima Camargo  
Orientador: Prof. Dr. Caio Glauco Sanchez

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

C14e Camargo, Fernando de Lima  
Estudo da pirólise rápida de bagaço de cana em reator de leito fluidizado borbulhante. / Fernando de Lima Camargo.-- Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Caio Glauco Sanchez  
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Energia da biomassa. 2. Combustão em leito fluidizado. 3. Pirólise. 4. Resíduos como combustível. I. Sanchez, Caio Glauco. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Study of fast pyrolysis of sugarcane bagasse in a bubbling fluidized bed

Palavras-chave em Inglês: Biomass, Fluidized bed, Rapid pyrolysis

Área de concentração: Térmica e Fluidos

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Waldir Antonio Bizzo, Luiz Augusto Barbosa Cortez, Arai Augusta Bernardes Pécora e Josmar Davilson Pagliuso

Data da defesa: 28/06/2006

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**

**Estudo da Pirólise Rápida de Bagaço De Cana  
Em Reator De Leito Fluidizado Borbulhante**

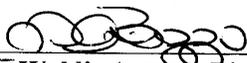
**Autor: Fernando de Lima Camargo**

**Orientador: Prof. Dr. Caio Glauco Sanchez**

A Banca Examinadora aprovou esta Tese composta pelos membros abaixo:



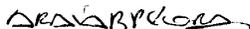
**Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez, Presidente  
DETF/FEM/UNICAMP**



**Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo  
DETF/FEM/UNICAMP**



**Prof. Dr. Luiz Augusto Barbosa Cortez  
DCR/FEAGRI/UNICAMP**



**Prof. Dra. Arai Augusta Bernardes Pécora  
DETF/FEM/UNICAMP**



**Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso  
SEM/USP/São Carlos**

Campinas, 28 de junho de 2006.

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho à minha futura esposa, Rosimara;

Aos meus queridos pais: Marcos e Emília;

Aos meus queridos irmãos: Márcio e Letícia;

Em memória dos meus avós: Evilásio, João Franco e Maria;

A minha avó Leontina;

E a minha querida sobrinha Ana Catarina.

*“Pedras no caminho ? Eu guardo todas.  
Um dia vou construir um castelo.”*

*Fernando Pessoa*

## Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser finalizado sem a valiosa ajuda de pessoas realmente especiais e de entidades às quais presto meus sinceros agradecimentos:

Ao meu orientador, Prof. Caio Glauco Sanchez pela orientação, confiança e apoio no desenvolvimento desta tese.

Aos professores do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos.

Aos técnicos e amigos de laboratório, pela estima e amizade: Luiz Zanaga, Luis Gamma, Luiz Lima, e Lincoln, e em especial à Cleusinha pelo apoio sempre que solicitado.

A todos os amigos que cultivei durante este período: Júlio César Dainezi de Oliveira, Giovanilton Ferreira da Silva, Vinicius Sanchez Ambrogi, Émerson, Jhon Jairo Ramírez Behainne, Rogério Hori, Rogério Domingues, Odacir (Odinha), Paulo Lenço, Fernando Resende (Meninão), Iraci, Adriano, Milene, Flávio e Renata, Fábio Carvajal, Hélio, Tânia e Mário.

À Petrobrás pela doação de 200 kg de catalisador utilizado no craqueamento de petróleo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq) pela concessão da bolsa.

## RESUMO

CAMARGO, Fernando de Lima, *Estudo da pirólise rápida de bagaço de cana em reator de leito fluidizado borbulhante*,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006, 262 p. Tese (Doutorado).

O conteúdo de energia da biomassa pode ser explorado por combustão direta ou outros processos de conversão: físicos, biológicos e termoquímicos. Entre os processos termoquímicos há a pirólise que é atrativa devido à conversão de biomassa sólida para produtos líquidos apresentando algumas vantagens tais como no transporte, no armazenamento, na manufatura, reprocessamento e flexibilidade na produção. O objetivo deste trabalho foi construir e operar um reator de leito fluidizado em escala de bancada com alimentação contínua de biomassa para converter o bagaço de cana de açúcar em líquidos via pirólise rápida. O reator construído tem 0,095 m de diâmetro interno e foi utilizado areia fina como material inerte. Foi desenvolvido um novo alimentador para controlar a alimentação contínua de biomassa no leito e um sistema isocinético de amostragem com o objetivo de quantificar os produtos gerados no processo. Uma metodologia experimental foi escrita para a realização de testes de pirólise rápida de biomassa. Experimentos foram realizados usando catalisadores de craqueamento de petróleo (FCC) e injeção de água no fluxo para avaliar a influência destes fatores no processo. Temperatura e altura estática do leito também foram consideradas neste estudo. A altura estática do leito e a temperatura foram as variáveis mais relevantes na maioria dos testes realizados e necessitam de atenção especial na conversão para produtos líquidos.

### *Palavras Chave:*

- Biomassa, Leito Fluidizado, Pirólise Rápida.

## **ABSTRACT**

CAMARGO, Fernando de Lima, *Study of fast pyrolysis of sugarcane bagasse in a bubbling fluidized bed.*; Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, 2006, 262 p. PhD Thesis.

The energy content of biomass can be exploited by direct combustion or after conversion by physical, biological and thermochemical processes. Among the thermochemical processes there is the pyrolysis that is an attractive process because it provokes the conversion of solid biomass into liquids products. Such conversion presents many advantages in transport, storage, handling, retrofitting, combustion and flexibility in production and marketing. The goal of this work was to build and operate a bench scale fluidized bed reactor to convert sugarcane bagasse into liquid products by fast pyrolysis. The reactor design presents 0,095 m internal diameter and fine sand was used as inert material for the fluidized bed. A new hopper to control the continuous feed of biomass in the reactor and an isokinetic sampling device to quantify the products obtained in the process. An experimental methodology was written for tests with biomass. Experimental essays carried out with fluid catalytic cracking and water injection in the stream in order to verify these effects in the process. Temperature and static height of the bed was also considered in this study. The static height of the bed and the temperature were the variables more important, requiring special attention in the conversion process.

### *Key Words*

- Biomass, Fluidized Bed, Rapid Pyrolysis.

## Índice

Resumo	vii
Abstract	viii
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xxvi
NOMENCLATURA	xxviii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 A biomassa como fonte de energia	4
2.2 Materiais lignocelulósicos	5
2.3 Cinética da pirólise de materiais lignocelulósicos	7
2.4 Análise termogravimétrica (TGA)	10
2.4.1 Técnicas dinâmicas de termogravimetria	11
2.5 Parâmetros que afetam a cinética de degradação térmica	15
2.6 Métodos matemáticos para a determinação dos parâmetros cinéticos.	16
2.7 Alguns parâmetros que interferem na pirólise rápida	25
2.7.1 Temperatura	25
2.7.2 Vapor de água	27
2.7.3 Catalisador	32
2.7.4 Aglomeração	42
2.8 Técnicas de pirólise rápida	43

2.8.1	O reator de leito fluidizado	45
2.8.1	O processo RTI	52
2.9	Características fluidodinâmicas do leito fluidizado	53
2.9.1	Velocidade superficial da mínima fluidização	53
2.9.2	Velocidade Terminal	56
3	MATERIAIS E MÉTODOS	58
3.1	Descrição do experimento com o pirolisador	58
3.1.1	Geral (Pirolisador)	58
3.1.2	Reator de leito fluidizado	60
3.1.3	Sistema de alimentação	62
3.1.3.1	Calibração do sistema de alimentação	65
3.1.3.2	Misturador do sistema de alimentação	67
3.1.4	Sistema isocinético	69
3.1.5	Termometria	71
3.1.6	Sistema de aquisição e amostragem de dados	71
3.2	Descrição do experimento com a balança termogravimétrica (TGA)	73
3.2.1	Geral (TGA)	73
3.3	Caracterização da biomassa	74
3.3.1	Distribuição granulométrica	75
3.3.2	Análise imediata	76
3.3.3	Análise elementar	77
3.3.4	Poder calorífico	77
3.3.5	Morfologia do bagaço de cana <i>in natura</i>	78
3.4	Catalisadores	79
3.5	Material inerte	82
3.6	Metodologia dos ensaios experimentais	84
3.6.1	Ensaio da balança termogravimétrica	84
3.6.2	Ensaio do reator de leito fluidizado	84
3.7	Planejamento experimental	86
3.8	Problemas enfrentados e soluções adotadas	88
3.8.1	Sistema de ignição	88

3.8.2	Sistema de aquecimento externo	90
3.8.3	Aquecimento da sonda	91
3.8.4	Sistema de alimentação	91
3.8.5	Borbulhadores	92
3.8.6	Regeneração das colunas cromatográficas	92
3.8.7	Limpeza do sistema	93
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	94
4.1	Ensaio termogravimétrico	94
4.2	Balço de energia da pirólise em leito fluidizado	99
4.2	Balço de massa global da pirólise em leito fluidizado	103
4.3	Análise da fração líquida	171
4.4	Análise da fração sólida	220
4.5	Análise da fração gasosa	227
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	230
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	234
	APÊNDICE A	252
	APÊNDICE B	257

## Lista de Figuras

Figura 2.1	Molécula de D glicose (Alves e Figueiredo, 1988).	5
Figura 2.2	Estrutura do xilano (Alves e Figueiredo, 1988).	6
Figura 2.3	Fragmentação da lignina (Alves e Figueiredo, 1988).	7
Figura 2.4	Decomposição da celulose segundo Agrawal (1988).	12
Figura 3.1	Esquema do sistema experimental (Pirolisador).	58
Figura 3.2	Foto do sistema experimental (Pirolisador).	59
Figura 3.3	Reator experimental.	61
Figura 3.4	Sistema de alimentação.	62
Figura 3.5	Detalhe interno do sistema de alimentação.	63
Figura 3.6	Foto do sistema de alimentação.	65
Figura 3.7	Verificação do sistema de alimentação para 1 kg/h de bagaço de cana na rotação de 570 – 575 rpm.	66
Figura 3.8	Quebra de arco mecânico formado no interior do silo de alimentação.	68
Figura 3.9	Dispositivo desenvolvido para a quebra do arco mecânico formado pelo bagaço de cana no interior do silo de alimentação.	68
Figura 3.10	Sistema isocinético de coleta das frações sólida, líquida e gasosa gerada no	

	processo de pirólise.	69
Figura 3.11	Foto do sistema isocinético de coleta das frações sólida, líquida e gasosa gerada no processo de pirólise.	70
Figura 3.12	Cromatógrafo a gás de peneiras empacotadas para a análise dos gases CO, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e N <sub>2</sub> .	72
Figura 3.13	Sistema de análise térmica.	73
Figura 3.14	Balança termogravimétrica (TGA).	74
Figura 3.15	Distribuição granulométrica do bagaço de cana com diâmetro médio de 234 $\mu\text{m}$ .	76
Figura 3.16	Característica do miolo do bagaço de cana picado.	78
Figura 3.17	Característica da fibra do bagaço de cana picado.	79
Figura 3.18	Distribuição granulométrica do FCC com diâmetro médio de 68 $\mu\text{m}$ .	80
Figura 3.19	Visualização geral do catalisador FCC.	80
Figura 3.20	Visualização da superfície do catalisador FCC.	81
Figura 3.21	Análise dos constituintes químicos do catalisador FCC.	81
Figura 3.22	Velocidade de mínima fluidização do FCC.	82
Figura 3.23	Velocidade de mínima fluidização da areia.	83
Figura 3.24	Mínima fluidização da mistura areia e FCC.	83
Figura 4.1	Termograma obtido em balança termogravimétrica utilizada no estudo, numa taxa de aquecimento de 10 °C/min e utilizando uma quantidade de 4,06 g de bagaço de cana com um tamanho médio de 234 $\mu\text{m}$ .	96
Figura 4.2	$\ln k$ vs $1000/T$ na primeira zona de reação ( $\square$ - Taxa de aquecimento de 20 °C/min; $\Delta$ - Taxa de aquecimento de 10 °C/min).	97
Figura 4.3	$\ln k$ vs $1000/T$ na segunda zona de reação ( $\square$ - Taxa de aquecimento de 20 °C/min; $\Delta$ - Taxa de aquecimento de 10 °C/min).	97
Figura 4.4	Balanço de energia do reator de pirólise rápida.	99
Figura 4.5	No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de gás.	108
Figura 4.6	Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Quantidade de água injetada no processo (Água) na produção de gás na temperatura de 500 °C e 15 % de catalisador no inventário do leito.	109

Figura 4.7	Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Quantidade de catalisador (Cat) na produção de gás na temperatura de 500 °C e 0,2 L/h de água injetada no processo.	109
Figura 4.8	Curvas de nível entre a Quantidade de água (Água) vs Quantidade de catalisador (Cat) na produção de gás no processo na temperatura de 500 °C e numa altura estática do leito de 0,15 m.	110
Figura 4.9	Gráfico dos valores previstos vs valores observados na produção de gás no processo.	111
Figura 4.10	Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na produção de gás no processo.	111
Figura 4.11	Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a quantidade de catalisador (Cat) na produção de gás no processo.	112
Figura 4.12	Gráfico das médias entre a quantidade de água (Água) e a temperatura (Temp) na produção de gás no processo.	113
Figura 4.13	Gráfico das médias entre a quantidade de catalisador (Cat) e a temperatura (Temp) na produção de gás no processo.	113
Figura 4.14	No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de sólido.	116
Figura 4.15	Curvas de nível entre a Altura do leito (Hleito) vs Temperatura (Temp) na produção de sólido no processo com 0,2 L/h de água injetada no processo e 15 % de catalisador no inventário do leito.	117
Figura 4.16	Curvas de nível entre a Altura do leito (Hleito) vs Quantidade de água (Água) na produção de sólido no processo na temperatura de 500 °C e com 15 % de catalisador no inventário do leito.	118
Figura 4.17	Curvas de nível entre a Temperatura (Temp) vs Quantidade de água (Água) na produção de sólido no processo na altura estática do leito de 0,15 m e 15 % de catalisador no inventário do leito.	118
Figura 4.18	Gráfico dos valores previstos vs valores observados na produção de sólido no processo.	119
Figura 4.19	Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na produção de sólido no processo.	120

Figura 4.20	Gráfico das médias entre a altura estática do leite (Hleito) e a quantidade de catalisador (Cat) na produção de sólido no processo.	121
Figura 4.21	Gráfico das médias entre a temperatura (Temp) e a quantidade de água (Água) na produção de sólido no processo.	121
Figura 4.22	Gráfico das médias entre a quantidade de água (Água) e a quantidade de catalisador (Cat) na produção de sólido no processo.	122
Figura 4.23	No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de líquido.	124
Figura 4.24	Curvas de nível entre a Altura do leite (Hleito) vs Quantidade de água (Água) na produção de líquido no processo na temperatura de 500 °C e com 15 % de catalisador no inventário do leite.	125
Figura 4.25	Curvas de nível entre a Altura do leite (Hleito) vs Quantidade de catalisador (Cat) na produção de líquido no processo na temperatura de 500 °C e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	126
Figura 4.26	Curvas de nível entre a Quantidade de água (Água) vs Quantidade de catalisador (Cat) na produção de líquido no processo na temperatura de 500 °C e numa altura estática de leite de 0,15 m.	126
Figura 4.27	Gráfico dos valores previstos vs valores observados na produção de líquido no processo.	127
Figura 4.28	Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na produção de líquido no processo.	128
Figura 4.29	Gráfico das médias entre a altura estática do leite (Hleito) e a quantidade de catalisador (Cat) na produção de líquido no processo.	129
Figura 4.30	Gráfico das médias entre a quantidade de água (Água) e a temperatura (Temp) na produção de líquido no processo.	129
Figura 4.31	Gráfico das médias entre a altura estática do leite (Hleito) e a temperatura (Temp) na produção de líquido no processo.	130
Figura 4.32	No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos estatisticamente mais importantes na produção de H <sub>2</sub> .	132
Figura 4.33	Curvas de nível entre a Temperatura (Temp) vs Altura de leite (Hleito) na produção de H <sub>2</sub> no processo com 15 % de catalisador no inventário do leite e	

	com 0,2 L/h de água injetada no processo.	133
Figura 4.34	Curvas de nível entre a Temperatura (Temp) vs Quantidade de catalisador (Cat) na produção de H <sub>2</sub> no processo numa altura estática do leito de 0,15 m e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	134
Figura 4.35	Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Quantidade de catalisador (Cat) na produção de H <sub>2</sub> no processo numa temperatura de 500 °C e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	134
Figura 4.36	Gráfico dos valores previstos vs valores observados na produção de H <sub>2</sub> no processo.	135
Figura 4.37	Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na produção de H <sub>2</sub> no processo.	136
Figura 4.38	Gráfico das médias entre a temperatura (Temp) e a quantidade de água (Água) na produção de H <sub>2</sub> no processo.	137
Figura 4.39	Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a quantidade de água (Água) na produção de H <sub>2</sub> no processo.	137
Figura 4.40	No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de CH <sub>4</sub> .	139
Figura 4.41	Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Temperatura (Temp) na produção de CH <sub>4</sub> no processo com 15 % de catalisador no inventário do leito e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	140
Figura 4.42	Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Quantidade de água (Água) na produção de CH <sub>4</sub> no processo na temperatura de 500 °C e com 15 % de catalisador no inventário do leito.	140
Figura 4.43	Curvas de nível entre a Temperatura (Temp) vs Quantidade de água (Água) na produção de CH <sub>4</sub> no processo com 15 % de catalisador no inventário do leito e numa altura estática de 0,15 m.	141
Figura 4.44	Gráfico dos valores previstos vs valores observados na produção de CH <sub>4</sub> no processo.	142
Figura 4.45	Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na produção de CH <sub>4</sub> no processo.	142
Figura 4.46	Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a quantidade de	

	catalisador (Cat) na produção de CH <sub>4</sub> no processo.	143
Figura 4.47	Gráfico das médias entre a temperatura (Temp) e a quantidade de água (Água) na produção de CH <sub>4</sub> no processo	143
Figura 4.48	Gráfico das médias entre a temperatura (Temp) e a quantidade de catalisador (Cat) na produção de CH <sub>4</sub> no processo.	144
Figura 4.49	No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de CO.	145
Figura 4.50	Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Quantidade de água (Água) na produção de CO no processo na temperatura de 500 °C e com 15 % de catalisador no inventário do leito.	146
Figura 4.51	Curvas de nível entre a Altura do leito (Hleito) vs Quantidade de catalisador (Cat) na produção de CO no processo na temperatura de 500 °C e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	147
Figura 4.52	Curvas de nível entre a Altura do leito (Hleito) vs Temperatura (Temp) na produção de CO no processo com 15 % de catalisador no inventário do leito e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	147
Figura 4.53	Curvas de nível entre a Quantidade de água (Água) vs Quantidade de catalisador (Cat) na produção de CO no processo na temperatura de 500 °C e numa altura estática de leito de 0,15 m.	148
Figura 4.54	Curvas de nível entre a Quantidade de água (Água) vs Temperatura (Temp) na produção de CO no processo numa altura estática do leito de 0,15 m e com 15 % de catalisador no inventário do leito.	148
Figura 4.55	Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Temperatura (Temp) na produção de CO no processo numa altura estática do leito de 0,15 m e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	149
Figura 4.56	Gráfico dos valores previstos vs valores observados na produção de CO no processo.	150
Figura 4.57	Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na produção de CO no processo.	150
Figura 4.58	No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de CO <sub>2</sub> .	152

Figura 4.59	Curvas de nível entre a Altura de leite (Hleito) vs Temperatura (Temp) na produção de CO <sub>2</sub> no processo com 15 % de catalisador no inventário do leite e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	152
Figura 4.60	Curvas de nível entre a Altura de leite (Hleito) vs Quantidade de água (Água) na produção de CO <sub>2</sub> no processo na temperatura de 500 °C e com 15 % de catalisador no inventário do leite.	153
Figura 4.61	Curvas de nível entre a Temperatura (Temp) vs Quantidade de água (Água) na produção de CO <sub>2</sub> no processo numa altura estática do leite de 0,15 m e com 15 % de catalisador no inventário do leite.	153
Figura 4.62	Gráfico dos valores previstos vs valores observados na produção de CO <sub>2</sub> no processo.	154
Figura 4.63	Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na produção de CO <sub>2</sub> no processo.	155
Figura 4.64	Gráfico das médias entre a altura estática do leite (Hleito) e a quantidade de água (Água) na produção de CO <sub>2</sub> no processo.	156
Figura 4.65	Gráfico das médias entre a temperatura (Temp) e a quantidade de catalisador (Cat) na produção de CO <sub>2</sub> no processo.	156
Figura 4.66	Gráfico das médias entre a quantidade de água (Água) e a quantidade de catalisador (Cat) na produção de CO <sub>2</sub> no processo.	157
Figura 4.67	No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes no PCI do processo.	158
Figura 4.68	Curvas de nível entre a Altura de leite (Hleito) vs Temperatura (Temp) no PCI do processo.	159
Figura 4.69	Curvas de nível entre a Altura de leite (Hleito) vs Quantidade de água (Água) no PCI do processo na temperatura de 500 °C e com 15 % de catalisador no inventário do processo.	160
Figura 4.70	Curvas de nível entre a Altura de leite (Hleito) vs Quantidade de catalisador (Cat) no PCI do processo na temperatura de 500 °C e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	160
Figura 4.71	Curvas de nível entre a Temperatura (Temp) vs Quantidade de água (Água) no PCI do processo numa altura estática do leite de 0,15 m e com 15 % de	

	catalisador no inventário do leito.	161
Figura 4.72	Curvas de nível entre a Temperatura (Temp) vs Quantidade de catalisador (Cat) no PCI do processo numa altura estática do leito de 0,15 m e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	161
Figura 4.73	Curvas de nível entre a Quantidade de água (Água) vs Quantidade de catalisador (Cat) no PCI do processo na temperatura de 500 °C e numa altura estática do leito de 0,15 m.	162
Figura 4.74	Gráfico dos valores previstos vs valores observados no PCI do processo.	163
Figura 4.75	Gráfico da probabilidade normal dos resíduos no PCI do processo.	163
Figura 4.76	Histograma dos compostos aromáticos obtidos mediante análise CG-MS dos alcatrões gerados no processo.	173
Figura 4.77	Histograma dos compostos fenólicos obtidos mediante análise CG-MS dos alcatrões gerados no processo.	173
Figura 4.78	Histograma dos furanos obtidos mediante análise CG-MS dos alcatrões gerados no processo.	174
Figura 4.79	Histograma dos PAH's obtidos mediante análise CG-MS dos alcatrões gerados no processo.	174
Figura 4.80	No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na obtenção de C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> .	176
Figura 4.81	Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Temperatura do processo (Temp) na obtenção de C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> numa altura estática do leito de 0,15 m e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	177
Figura 4.82	Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Altura estática do leito (Hleito) na obtenção de C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> numa temperatura de 500 °C e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	178
Figura 4.83	Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Quantidade de água (Água) na obtenção de C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> numa temperatura de 500 °C e numa altura estática de leito de 0,15 m.	178
Figura 4.84	Curvas de nível entre a Temperatura (Temp) vs Altura estática do leito (Hleito) na obtenção de C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> com 15 % de catalisador no inventário do leito e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	179

Figura 4.85	Curva de nível entre a Temperatura (Temp) vs Quantidade de água (Água) na obtenção de $C_5H_4O_2$ numa altura estática do leito de 0,15 m e com 15 % de catalisador no inventário do leito.	179
Figura 4.86	Curvas de nível entre a Altura estática do leito (Hleito) vs Quantidade de água (Água) na obtenção de $C_5H_4O_2$ numa temperatura de 500 °C e com 15 % de catalisador no inventário do leito.	180
Figura 4.87	Gráfico dos valores previstos vs valores observados na obtenção de $C_5H_4O_2$ .	181
Figura 4.88	Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na obtenção de $C_5H_4O_2$ .	181
Figura 4.89	Gráfico das médias entre a quantidade de catalisador (Cat) e a altura estática do leito (Hleito) na obtenção de $C_5H_4O_2$ .	182
Figura 4.89	Gráfico das médias entre a quantidade de catalisador (Cat) e a altura estática do leito (Hleito) na obtenção de $C_5H_4O_2$ .	183
Figura 4.90	Gráfico das médias entre a temperatura (Temp) e a quantidade de água (Água) na obtenção de $C_5H_4O_2$ .	183
Figura 4.91	Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a quantidade de água (Água) na obtenção de $C_5H_4O_2$ .	184
Figura 4.92	No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na obtenção de $C_6H_6O$ .	185
Figura 4.93	Curvas de nível entre a Quantidade de água (Água) vs Altura estática do leito (Hleito) na obtenção de $C_6H_6O$ numa temperatura de 500 °C e com 15 % de catalisador no inventário do leito.	186
Figura 4.94	Curvas de nível entre a Quantidade de água (Água) vs Quantidade de catalisador (Cat) na obtenção de $C_6H_6O$ numa temperatura de 500 °C e numa altura estática de leito de 0,15 m.	187
Figura 4.95	Curvas de nível entre a Altura estática do leito (Hleito) vs Quantidade de catalisador (Cat) na obtenção de $C_6H_6O$ numa temperatura de 500 °C e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	187
Figura 4.96	Gráfico dos valores previstos vs valores observados na obtenção de $C_6H_6O$ .	188
Figura 4.97	Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na obtenção de $C_6H_6O$ .	189
Figura 4.98	Gráfico das médias entre a quantidade de água (Água) e a temperatura do processo (Temp) na obtenção de $C_6H_6O$ .	190

Figura 4.99	Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a quantidade de catalisador (Cat) na obtenção de $C_6H_6O$ .	190
Figura 4.100	Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a temperatura do processo (Temp) na obtenção de $C_6H_6O$ .	191
Figura 4.101	Gráfico das médias entre a quantidade de catalisador (Cat) e a temperatura do processo (Temp) na obtenção de $C_6H_6O$ .	191
Figura 4.102	No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na obtenção de $C_8H_8$ .	193
Figura 4.103	Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Altura estática do leito (Hleito) na obtenção de $C_8H_8$ numa temperatura de 500 °C e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	194
Figura 4.104	Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Quantidade de água (Água) na obtenção de $C_8H_8$ numa temperatura de 500 °C e numa altura estática do leito de 0,15 m.	194
Figura 4.105	Curvas de nível entre a Altura estática do leito (Hleito) vs Quantidade de água (Água) na obtenção de $C_8H_8$ numa temperatura de 500 °C e com 15 % de catalisador no inventário do leito.	195
Figura 4.106	Gráfico dos valores previstos vs valores observados na obtenção de $C_8H_8$ .	196
Figura 4.107	Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na obtenção de $C_8H_8$ .	196
Figura 4.108	Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a temperatura de operação (Temp) na obtenção de $C_8H_8$ .	197
Figura 4.109	Gráfico das médias entre a quantidade de água (Água) e a temperatura de operação (Temp) na obtenção de $C_8H_8$ .	198
Figura 4.110	No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na obtenção de $C_7H_8$ .	199
Figura 4.111	Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Altura estática do leito (Hleito) na obtenção de $C_7H_8$ numa temperatura de 500 °C e com 0,2 L/h água injetada no processo.	200
Figura 4.112	Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Quantidade de água (Água) na obtenção de $C_7H_8$ numa temperatura de 500 °C e numa altura estática de leito de 0,15 m.	201

Figura 4.113	Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Temperatura de operação (Temp) na obtenção de $C_7H_8$ numa altura estática de leito de 0,15 m e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	201
Figura 4.114	Curvas de nível entre a Altura estática do leito (Hleito) vs Quantidade de água (Água) na obtenção de $C_7H_8$ numa temperatura de 500 °C e com 15 % de catalisador no inventário do leito.	202
Figura 4.115	Curvas de nível entre a Altura estática do leito (Hleito) vs Temperatura de operação (Temp) na obtenção de $C_7H_8$ com 15 % de catalisador no inventário do leito e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	202
Figura 4.116	Curvas de nível entre a Quantidade de água (Água) vs Temperatura de operação (Temp) na obtenção de $C_7H_8$ numa altura de leito de 0,15 m e com 15 % de catalisador no inventário do leito.	203
Figura 4.117	Gráfico dos valores previstos vs valores observados na obtenção de $C_7H_8$ .	204
Figura 4.118	Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na obtenção de $C_7H_8$ .	205
Figura 4.119	Gráfico das médias entre a quantidade de água (Água) e a temperatura de operação (Temp) na obtenção de $C_7H_8$ .	205
Figura 4.120	No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram mais importantes na obtenção de $C_8H_8O$ .	206
Figura 4.121	Curvas de nível entre a Altura estática do leito (Hleito) vs Quantidade de catalisador (Cat) na obtenção de $C_8H_8O$ numa temperatura de 500 °C e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	208
Figura 4.122	Curvas de nível entre a Altura estática do leito (Hleito) vs Temperatura de operação (Temp) na obtenção de $C_8H_8O$ com 15 % de catalisador no inventário do leito e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	208
Figura 4.123	Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Temperatura de operação (Temp) na obtenção de $C_8H_8O$ com 0,2 L/h de água injetada no processo e numa altura estática do leito de 0,15 m.	209
Figura 4.124	Gráfico dos valores previstos vs valores observados na obtenção de $C_8H_8O$ .	210
Figura 4.125	Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na obtenção de $C_8H_8O$ .	210
Figura 4.126	Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a quantidade de catalisador (Cat) na obtenção de $C_8H_8O$ .	211

Figura 4.127	Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a quantidade de água (Água) na obtenção de $C_8H_8O$ .	212
Figura 4.128	Gráfico das médias entre a temperatura de operação (Temp) e a quantidade de catalisador (Cat) na obtenção de $C_8H_8O$ .	212
Figura 4.129	No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na obtenção de $C_7H_8O$ .	214
Figura 4.130	Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Temperatura de operação (Temp) na obtenção de $C_7H_8O$ numa altura estática de leito de 0,15 m e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	214
Figura 4.131	Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Altura estática do leito (Hleito) na obtenção de $C_7H_8O$ numa temperatura de 500 °C e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	215
Figura 4.132	Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Quantidade de água (Água) na obtenção de $C_7H_8O$ numa temperatura de 500 °C e numa altura estática de leito de 0,15 m.	215
Figura 4.133	Curvas de nível entre a Temperatura de operação (Temp) vs Altura estática do leito (Hleito) na obtenção de $C_7H_8O$ com 15 % de catalisador no inventário do leito e com 0,2 L/h de água injetada no processo.	216
Figura 4.134	Curvas de nível entre a Temperatura de operação (Temp) vs Quantidade de água (Água) na obtenção de $C_7H_8O$ numa altura estática do leito de 0,15 m e com 15 % de catalisador no inventário do leito.	216
Figura 4.135	Gráfico dos valores previstos vs valores observados na obtenção de $C_7H_8O$ .	217
Figura 4.136	Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na obtenção de $C_7H_8O$ .	218
Figura 4.137	Gráfico das médias entre a quantidade de catalisador (Cat) e a temperatura de operação (Temp) na obtenção de $C_7H_8O$ .	219
Figura 4.138	Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a quantidade de água (Água) na obtenção de $C_7H_8O$ .	219
Figura 4.139	Carvão volatilizado 1 (Fibra pirolisada; T = 450 °C; H = 0,1 m).	220
Figura 4.140	Carvão volatilizado 2 (Fibra pirolisada; T = 550 °C; H = 0,1 m; Água).	221
Figura 4.141	Carvão volatilizado 3 (Fibra pirolisada; T = 450 °C; H = 0,2 m; Água).	221
Figura 4.142	Carvão volatilizado 4 (Fibra pirolisada; T = 550 °C; H = 0,2 m).	222

Figura 4.143	Carvão volatilizado 5 (Fibra pirolisada; T = 450 °C; H = 0,1 m; Água; Catalisador).	222
Figura 4.144	Carvão volatilizado 6 (Fibra pirolisada; T = 550 °C; H = 0,1 m; Catalisador).	223
Figura 4.145	Carvão volatilizado 7 (Fibra pirolisada; T = 450 °C; H = 0,2 m; Catalisador).	223
Figura 4.146	Carvão volatilizado 8 (Fibra pirolisada; T = 550 °C; H = 0,2 m; Água; Catalisador).	224
Figura 4.147	Teste em branco realizado sempre antes do início dos testes experimentais.	227
Figura 4.148	Cromatograma do Teste 1 na temperatura de 450 °C e numa altura estática do leito de 0,1 m.	228
Figura 4.149	Gases gerados ao longo do experimento (Teste 1) na temperatura de 450 °C e numa altura estática de leito de 0,1 m.	228
Figura A.1	Temperatura do leito em função do tempo do teste nº 1 na temperatura de 450 °C e altura estática do leito de 0,1 m.	253
Figura A.2	Temperatura do leito em função do tempo do teste nº 3 na temperatura de 450 °C, altura estática do leito de 0,2 m e 0,4 L/h de água injetada no processo.	253
Figura A.3	Temperatura do leito em função do tempo do teste nº 4 na temperatura de 550 °C e altura estática do leito de 0,2 m.	254
Figura A.4	Temperatura do leito em função do tempo do teste nº 5 na temperatura de 450 °C, altura estática do leito de 0,1 m, 0,4 L/h de água injetada no processo e 30 % de catalisador no inventário do leito.	254
Figura A.5	Temperatura do leito em função do tempo do teste nº 6 na temperatura de 550 °C, altura estática do leito de 0,1 m e 30 % de catalisador no inventário do leito.	255
Figura A.6	Temperatura do leito em função do tempo do teste nº 7 na temperatura de 450 °C, altura estática do leito de 0,2 m e 30 % de catalisador no inventário do leito.	255
Figura A.7	Temperatura do leito em função do tempo do teste nº 8 na temperatura de 550 °C, altura estática do leito de 0,2 m, 30 % de catalisador no inventário do leito e 0,4 L/h de água injetada no processo.	256
Figura A.8	Temperatura do leito em função do tempo do teste nº 9 na temperatura de 500 °C, altura estática do leito de 0,15 m, 15 % de catalisador no inventário do	

	leito e 0,2 L/h de água injetada no processo.	256
Figura B.1	Concentrações dos gases medidos no processo de pirólise em função do tempo do teste nº 1 na temperatura de 450 °C e altura estática do leito de 0,1 m.	258
Figura B.2	Concentrações dos gases medidos no processo de pirólise em função do tempo do teste nº 2 na temperatura de 550 °C, altura estática do leito de 0,1 m e 0,4 L/h de água injetada no processo.	258
Figura B.3	Concentrações dos gases medidos no processo de pirólise em função do tempo do teste nº 3 na temperatura de 450 °C, altura estática do leito de 0,2 m e 0,4 L/h de água injetada no processo.	259
Figura B.4	Concentrações dos gases medidos no processo de pirólise em função do tempo do teste nº 4 na temperatura de 550 °C e altura estática do leito de 0,2 m.	259
Figura B.5	Concentrações dos gases medidos no processo de pirólise em função do tempo do teste nº 5 na temperatura de 450 °C, altura estática do leito de 0,1 m, 30 % de catalisador no inventário do leito e 0,4 L/h de água injetada no processo.	260
Figura B.6	Concentrações dos gases medidos no processo de pirólise em função do tempo do teste nº 6 na temperatura de 550 °C, altura estática do leito de 0,1 m e 30 % de catalisador no inventário do leito.	260
Figura B.7	Concentrações dos gases medidos no processo de pirólise em função do tempo do teste nº 7 na temperatura de 450 °C, altura estática do leito de 0,2 m e 30 % de catalisador no inventário do leito.	261
Figura B.8	Concentrações dos gases medidos no processo de pirólise em função do tempo do teste nº 8 na temperatura de 550 °C, altura estática do leito de 0,2 m, 30 % de catalisador no inventário do leito e 0,4 L/h de água injetada no processo.	261
Figura B.9	Concentrações dos gases medidos no processo de pirólise em função do tempo do teste nº 9 na temperatura de 500 °C, altura estática do leito de 0,15 m, 15 % de catalisador no inventário do leito e 0,2 L/h de água injetada no processo.	262

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Parâmetros operacionais do processo de pirólise	8
Tabela 2.2	Rendimento dos produtos (% massa) da pirólise rápida de madeira (Horne e Williams, 1996).	51
Tabela 2.3	Composição elementar (% massa) dos produtos da pirólise rápida de madeira (Horne e Williams, 1996).	51
Tabela 2.4	Rendimento dos gases da pirólise rápida (% massa) de madeira (Horne e Williams, 1996).	52
Tabela 3.1	Composição do ar e do GLP empregada.	60
Tabela 3.1	Resultados da análise imediata do bagaço de cana	77
Tabela 3.2	Resultados da análise elementar do bagaço de cana	77
Tabela 3.3	Bomba calorimétrica de bagaço de cana	78

Tabela 3.4	Distribuição dos testes experimentais do reator de leito fluidizado	87
Tabela 3.5	Matriz de planejamento fatorial fracionado	87
Tabela 3.6	Condições experimentais da pesquisa	87
Tabela 4.1	Parâmetros cinéticos obtidos dos dados das curvas de TGA.	98
Tabela 4.2	Comparação dos parâmetros cinéticos obtidos dos dados das curvas de TGA (20 °C/min).	98
Tabela 4.3	Balanços de energia globais de nove testes experimentais	102
Tabela 4.4	Balanços de massa globais de nove testes experimentais	104
Tabela 4.5	Instituições de pesquisa que desenvolvem trabalhos de pirólise rápida.	104
Tabela 4.6	Balanços de massa realizados pela coleta de amostras na sonda isocinética.	105
Tabela 4.7	Produção de gás (Balanço global)	114
Tabela 4.8	Produção de sólidos (Balanço global)	123
Tabela 4.9	Produção de líquidos (Balanço global)	131
Tabela 4.10	Poder calorífico de gases gerados (Balanço global)	164
Tabela 4.11	Produção de sólidos (Sonda)	166
Tabela 4.12	Produção de gases (Sonda)	167
Tabela 4.13	Produção de líquidos (Sonda)	169
Tabela 4.14	Análise elementar CHN dos alcatrões	171
Tabela 4.15	Compostos identificados na composição das amostras de alcatrão analisadas que se destacaram pela alta concentração de acordo com as respectivas corridas realizadas.	175

## Nomenclatura

### Letras latinas

A	– área	[m <sup>2</sup> ]
Ar	– número de Arquimedes	[–]
a	– constante (Eq. 2.83)	[–]
b	– constante dimensional	[s/m]
C	– fração mássica do reagente	[kg/kg]
C <sub>A</sub> , C <sub>B</sub> ,...	– concentração dos reagentes	[kmol/L]
c <sub>p</sub>	– calor específico a pressão constante	[kJ/kg.K]
D	– desvio (Eq. 3.11)	[–]
D	– diâmetro do reator	[m]
d	– diâmetro	[m]

$d_{pe}$	– diâmetro da esfera com o mesmo volume da partícula	[m]
$E$	– energia de ativação	[kJ/mol]
$g$	– aceleração da gravidade	[m/s <sup>2</sup> ]
$g(\alpha)$	– função (Eq. 2.34)	[–]
$H$	– altura de leito estacionário das partículas	[m]
$H_R$	– entalpia de reação	[kJ]
$i$	– incerteza	[–]
$j$	– seqüência numérica (Eq. 4.1)	[–]
$K$	– constante de equilíbrio	[–]
$k$	– constante de velocidade da reação	[s <sup>-1</sup> ]
$M$	– número de pontos (Eq. 4.1)	[–]
$m$	– massa	[kg]
$\dot{m}$	– taxa mássica	[kg/h]
$n$	– ordem de reação	[–]
$\dot{n}$	– taxa molar dos gases	[mol/h]
$P$	– pressão	[Pa]
$p(x)$	– função (Eq. 2.40 e Eq. 2.49)	[–]
$p(x)$	– função estatística ( $= 1 - z.\phi$ )	[–]
$\dot{Q}$	– taxa de transferência de calor	[W]
$q$	– taxa de aquecimento	[K/min]
$R$	– constante universal dos gases	[kJ/kmol.K]
$Re$	– número de Reynolds	[–]
$r_A$	– taxa de consumo do reagente A	[mol/s.L]
$T$	– temperatura	[K]
$T_b$	– temperatura do leito	[K]
$t$	– tempo	[s]
$U$	– velocidade	[m/s]
$u$	– variável da Eq. 4.1	[–]
$\dot{V}$	– vazão	[m <sup>3</sup> ]

v	–	variável da Eq. 4.1	[ – ]
X	–	fração de conversão do carbono	[ – ]
x	–	valores obtidos na balança termogravimétrica (Eq 4.1)	[ – ]
Y	–	valor médio (Eq. 4.1)	[ – ]
y	–	fração molar	[mol/mol]
Z	–	fator de frequência	[s <sup>-1</sup> ]

### Letras gregas

$\alpha$	–	conversão	[ – ]
$\varepsilon$	–	porosidade	[ – ]
$\mu$	–	viscosidade cinemática	[Pa.s]
$\rho$	–	densidade	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho$	–	densidade do leito	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\Delta$	–	variação	[ – ]

### Subscritos

a	–	aparente
am	–	amostragem
ab	–	abertura da peneira
ag	–	agente da gaseificação
b	–	bagaço de cana
char	–	carvão
cin	–	cinzas
e	–	entrada
g	–	gás
m	–	massa
mf	–	mínima fluidização

p	–	partícula sólida
r	–	reator
s	–	saída
sol	–	sólido
son	–	sonda isocinética
t	–	terminal
$t_0$	–	tempo
tar	–	alcatrão
v	–	volatilização
0	–	inicial

### Abreviações

Água	–	água injetada no processo
Cat	–	catalisador
CHN	–	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio da amostra.
DETF	–	Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos
FCC	–	<i>Fluid Catalytic Cracking</i> – catalisador de craqueamento de petróleo
GLP	–	Gás Liquefeito de Petróleo
Hleito	–	Altura estática do leito
HZSM-5	–	catalisador de craqueamento de petróleo (Mobil).
PCI	–	Poder Calorífico Inferior
PAH	–	Hidrocarbonetos poliaromáticos
Temp	–	Temperatura de operação
TGA	–	Termogravimetria

# Capítulo 1

## Introdução

Os principais programas de pesquisa e desenvolvimento encaminhados ao uso de tecnologias baseadas em fontes alternativas, renováveis e limpas de energia foram impulsionados pelas crises do petróleo de 1973 e 1979. A implementação de fontes de energia alternativas passou a ter um crescimento contínuo e vários programas começaram a ser desenvolvidos visando principalmente ao aproveitamento energético de resíduos agrícolas geralmente inutilizados (Sánchez, 1994).

Tecnologias alternativas de produção de energia já conhecidas, baseadas na reciclagem dos insumos, continuam sendo estudadas, apresentadas e discutidas dentro da comunidade científica mundial. As tecnologias de conversão para a utilização da biomassa podem ser separadas em quatro categorias básicas: processos de combustão direta, processos termoquímicos, processos bioquímicos e processos agroquímicos. Os processos de conversão termoquímica podem ser subdivididos em gaseificação, pirólise, extração de fluido supercrítico e liquefação direta, sendo que, pirólise é o processo termoquímico que converte a biomassa para líquido, carvão e gases não condensáveis, ácido acético, acetona e metanol pelo aquecimento da biomassa em ausência total ou parcial de ar. (Demirbas, 2001).

Em processos de pirólise mais sofisticados, costuma-se controlar a temperatura e coletar o material volátil, visando melhorar a qualidade do combustível gerado. Embora necessite de tratamento prévio (redução da acidez), o líquido produzido pode ser usado como óleo combustível (Demirbas, 2001). As técnicas de pirólise para a alta produção de frações líquidas de boa qualidade são: (1) rápida transferência de calor e altas taxas de aquecimento das partículas a serem pirolisadas; (2) rápida transferência de massa do interior das partículas para a superfície. O

tempo de residência dos voláteis na zona de alta temperatura não deve ser maior do que poucos milisegundos (produção de químicos) ou 2 – 3 s (produção de combustível com baixa viscosidade) (Meier e Faix, 1999).

A biomassa é responsável por um terço da energia consumida nos países em desenvolvimento – variando de cerca de 90 % em países como Uganda, Ruanda e Tanzânia a 45 % na Índia, 30 % na China e no Brasil e de 10 – 15 % no México e na África do Sul (Rosillo-Calle et al., 2000).

A biomassa pode ser queimada diretamente para produzir eletricidade ou calor, ou pode ser convertida em combustíveis sólidos, líquidos e gasosos por meio de tecnologias de conversão como a fermentação, empregada para produzir álcoois, a digestão bacteriana, para produzir biogás, e a gaseificação, para produzir um substituto do gás natural (Rosillo-Calle et al., 2000). Um dos fatores preocupantes relacionados à biomassa é seu armazenamento, pois sendo um resíduo sólido orgânico sofre deterioração e uma solução para tal é a conversão destes insumos em líquidos.

A composição química dos hidrocarbonetos líquidos e a relação de composição para as condições do processo têm implicações para o uso final como matéria-prima química ou combustível. No contexto os hidrocarbonetos oxigenados são de particular interesse. Os alcatrões derivados da biomassa contêm fenóis, com extensivo uso na produção de resinas. Além disso, derivativos fenólicos têm um alto valor, sendo utilizados como fragrâncias na indústria de alimentos. Porém, a fração líquida obtida nos processos convencionais de pirólise rápida é instável, devido à reatividade dos grupos oxigenados (Williams e Horne, 1995; Su-Ping et al, 2003), apresentando pH entre 2,0 – 3,0.

As principais reações químicas observadas devido ao armazenamento são: polimerização, bem como eterificação e esterificação ocorrendo entre os compostos dos grupos hidroxil, carbonil e carboxil onde a água é formada como subproduto (Oasmaa e Czernik, 1999).

## **1.1. Objetivos.**

Os objetivos desta pesquisa foram o de construir e testar um sistema de alimentação contínua de biomassa para um reator de pirólise de leite fluidizado e estudar a influência de

alguns fatores de operação deste equipamento: o uso de vapor d'água, a utilização de catalisadores empregados em processos de craqueamento de petróleo, a altura do leito e a temperatura de processo. Pretende-se obter tais informações por meio do balanço de massa do sistema experimental, utilizando para tal um sistema de coleta das frações gasosas condensáveis e não condensáveis e da fração sólida obtidas no processo, por meio de análises dos materiais coletados por cromatografia gasosa, espectrometria de massa e microscopia eletrônica de varredura.

Realizar um estudo de análise térmica numa balança termogravimétrica para contribuir com mais informações sobre a volatilização das partículas de bagaço de cana no processo de pirólise em meio inerte e auxiliar nas análises dos resultados obtidos nos testes com o reator de leito fluidizado.

Propor algumas ferramentas de análise dos resultados tais como o acompanhamento da concentração de CO durante a realização dos testes experimentais para a avaliação do processo, análise morfológica de micrografias de microscopia eletrônica de varredura e a utilização de ferramentas estatísticas para avaliar a influência dos fatores de estudo.

Pretende-se com esta pesquisa avaliar as influências dos fatores de estudo (temperatura de operação, altura do leito, catalisador e vapor d'água) com respeito a qualidade da fração líquida obtida, a qualidade dos gases gerados e a quantidade das frações sólida, líquida e gasosa obtidas no processo.

## **Capítulo 2**

### **Revisão bibliográfica**

#### **2.1. A biomassa como fonte de energia.**

As crises de petróleo da década de 70 evidenciaram a forte dependência mundial deste produto fóssil. A partir destas crises iniciaram-se grandes esforços, não só para desenvolver tecnologias de produção de energia a partir da biomassa como também para a obtenção de outros sub-produtos da indústria química e que até hoje são produzidos basicamente a partir do petróleo.

A biomassa é uma fonte renovável de energia resultante do armazenamento da energia solar nas plantas. Através da fotossíntese as plantas convertem o gás carbônico (CO<sub>2</sub>) da atmosfera em compostos orgânicos usados em seu crescimento. Essa energia contida na planta pode ser recuperada mediante vários processos dentre os quais o mais simples é a combustão.

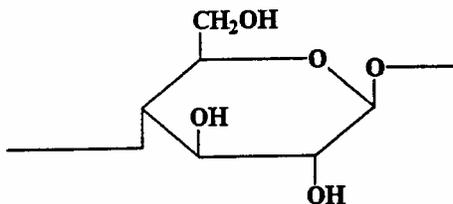
O interesse pelo desenvolvimento da tecnologia de pirólise e especialmente a pirólise rápida de biomassa para a obtenção de líquidos e, principalmente, o chamado alcatrão cresce a ritmos acelerados na Europa, no Canadá e nos Estados Unidos. (Bridgwater e Peacocke, 1995).

Na América Latina os resíduos mais abundantes são provenientes da cultura do milho e da cana-de-açúcar, sendo que a última apresenta características vantajosas, pois é obtida de forma centralizada em usinas açucareiras.

#### **2.2. Materiais lignocelulósicos**

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

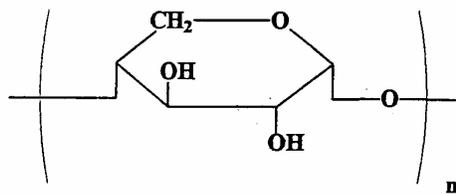
A celulose, o principal componente da parede da célula do tecido da biomassa, é um polímero de anidroglicose ( $C_6H_{10}O_5$ ) conectados entre eles por ligações conhecidas como laços glicosídicos. É caracterizado por uma estrutura ordenadamente cristalina e constitui entre 40 e 50 % em massa da maioria das madeiras secas (Graham et al, 1984). É o composto orgânico mais abundante na natureza. A molécula é alongada e plana, sem ramificações, identificando-se quimicamente três tipos de celulosa:  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\delta$  celulose (Figura 2.1). A agregação de cadeias lineares das macromoléculas de celulose dentro das microfibras fornece uma estrutura cristalina na qual é altamente inerte e inacessível aos reagentes químicos. Conseqüentemente, é muito difícil hidrolizar as moléculas de celulose por ácidos ou enzimas (Shafizadeh, 1982). Os produtos de decomposição parcial da celulose durante a pirólise são solúveis em água e aparecem quase que totalmente na fase aquosa ácida dos produtos líquidos da pirólise (ácido pirolenhoso); porém, uma parte fica na emulsão formada pelos compostos insolúveis em água (componentes do alcatrão).



**Figura 2.1:** Molécula de D glicose (Alves e Figueiredo, 1988).

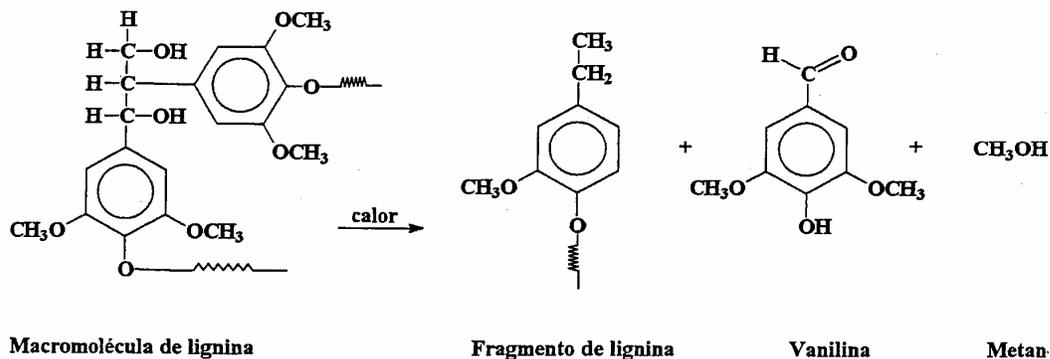
A hemicelulose constitui entre 25 e 35 % em massa seca da maioria das madeiras. A hemicelulose é um heteropolímero complexo no qual exibe uma estrutura molecular ramificada com significativa variação na composição entre as espécies (Graham et al, 1984). Compreende os polissacarídeos não celulósicos presentes na biomassa. Geralmente são polímeros constituídos

por monossacarídeos de cinco átomos de carbono (pentoses). Os xilanos são mais abundantes no material lignocelulósico, sendo de natureza amorfa e estruturas ramificadas (Figura 2.2). Poderia preferencialmente hidrolizar sobre condições relativamente moderadas, conhecidas como pré-hidrólise. Acetil – 4 – O – metilglicoronoxilano (xilano) forma a principal hemicelulose de madeiras duras e glicomanans forma a principal hemicelulose das madeiras moles (Shafizadeh, 1982).



**Figura 2.2:** Estrutura do xilano (Alves e Figueiredo, 1988).

A lignina é o material aglutinante do tecido das plantas e sua produção aumenta conforme fica mais velha. Sua macromolécula é muito complexa e de natureza amorfa, sendo um polímero de caráter fenólico (Figura 2.3). É, portanto, responsável pela presença de fenóis e outros compostos aromáticos no alcatrão, além de contribuir para a formação do carvão vegetal e produtos como metanol e parte do ácido acético. O terceiro maior componente da biomassa é um polímero complexo baseado em fenilpropano, constituindo entre 15 e 30 % em massa da maioria das espécies de madeira. Agem como um agente de cimentação para as fibras de celulose e hemicelulose e formam polímeros por uma variedade de ligações envolvendo anéis aromáticos e grupos funcionais (Graham et al, 1984). A lignina de madeira mole contém unidades de guaiacil propano (grupos fenólicos tendo um grupo metoxi). Lignina de madeira dura contém unidades de seringil propano (com grupos de dois metoxi). O alto conteúdo dos grupos acetil e metoxi em madeiras duras explica porque a madeira tem sido usada em processos de destilação destrutiva para obter ácido acético e metanol (Shafizadeh, 1982).



**Figura 2.3:** Fragmentação da lignina (Alves e Figueiredo, 1988).

Nas cinzas resultantes do processo de degradação térmica destes materiais podem-se encontrar óxidos de cálcio, potássio, sódio, magnésio, silício, ferro e fósforo, e seu conteúdo é menor de um 1% em massa na maioria destes materiais. Os teores de extrativos, como terpenos, resinas, ácidos graxos, taninos, pigmentos e carboidratos, se encontram entre 2 e 5 % em massa. Estudos relacionados à influência dos componentes da biomassa no processo de pirólise evidenciam que as cinzas, assim como os extrativos, inibem a formação de alguns compostos durante a decomposição térmica.

### 2.3. Cinética da pirólise de materiais lignocelulósicos

A cinética química é o estudo da velocidade das reações químicas, ou seja, a velocidade com que a composição química de um sistema é alterada no tempo. Através deste método pretende-se obter os parâmetros cinéticos que regem a pirólise de biomassa. Segundo Demirbas (1998) é necessário entender a cinética de pirólise para se projetar reatores de pirólise. A temperatura e a taxa de aquecimento afetam os produtos da pirólise e os parâmetros cinéticos.

A pirólise é a degradação térmica de uma substância orgânica em condições de ausência total ou parcial de oxigênio no meio. A quantidade relativa de produtos gasosos, líquidos e sólidos depende principalmente das condições do processo, da temperatura e da taxa de

aquecimento, assim como da natureza do material pirolisado (Alves e Figueiredo, 1988). É um processo de oxi-redução na qual uma parte é reduzida a carbono e a outra parte oxidada e hidrolisada dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Estes produtos primários combinam-se entre si para gerar moléculas mais complexas, como ésteres, produtos poliméricos etc.

A proporção de substâncias com maior ou menor massa molecular é dependente do tipo de processo de pirólise empregado: lenta ou rápida. Na pirólise lenta, as moléculas grandes geradas causam a alta viscosidade do alcatrão o que dificulta seu uso como combustível e como matéria-prima para a formulação de resinas fenol-formaldeído. Na pirólise rápida, os alcatrões leves gerados têm muitas possibilidades de aplicação, podendo ser separados em frações prontas para a obtenção de diversos produtos de interesse comercial (Bridgwater, 2002).

A pirólise lenta, ou convencional, é também conhecida como carbonização; tem como objetivo maximizar a produção de carvão vegetal em detrimento dos produtos líquidos e gasosos.

A pirólise rápida (da qual existem várias versões) é dirigida à obtenção principalmente de gases e líquidos. A pirólise rápida também é conhecida pelos nomes Flash e Ultra (Tabela 2.1).

**Tabela 2.1:** Parâmetros operacionais do processo de pirólise.

<b>PARÂMETROS</b>	<b>CONVENCIONAL</b>	<b>RÁPIDA</b>	<b>FLASH</b>
Temperatura de operação ( °C )	300 – 700	600 – 1000	800 - 1000
Taxa de aquecimento ( °C/s )	0,1 – 1	10 – 200	≥ 1000
Tempo de residência ( s )	600 – 6000	0,5 – 5	< 0,5
Tamanho da partícula ( mm )	5 – 50	< 1	< 0,5

As reações químicas se movem na direção de um equilíbrio dinâmico no qual tanto os reagentes quanto os produtos estão presentes numa composição constante, e não existe uma tendência a uma mudança de estado. Esta situação é chamada de equilíbrio químico. A velocidade na qual um sistema reacional atinge o equilíbrio depende da sua taxa de reação e da sua constante de conversão no equilíbrio. A taxa de reação é a velocidade com a qual os

reagentes são consumidos em um sistema reacional. A constante de conversão no equilíbrio é a relação entre a concentração de produtos e reagentes no equilíbrio.

Tanto a taxa de reação quanto a constante de equilíbrio depende da temperatura, pressão e composição dos reagentes, e tanto uma quanto outra devem ser consideradas ao se determinar as condições ótimas de operação de um reator.

A taxa de consumo de um reagente A em uma reação química é dada pela seguinte expressão:

$$-r_A = k(T).f(C_A, C_B, \dots, C_M) \quad (2.1)$$

onde:

$r_A$  é a taxa de consumo do reagente A,  $\text{kmol.s}^{-1}.\text{L}^{-1}$ .

$C_A, C_B, \dots, C_M$  são as concentrações dos reagentes,  $\text{kmol.L}^{-1}$ .

$k$  é a constante de velocidade da reação,  $\text{s}^{-1}$ .

A equação que relaciona a constante de velocidade de reação e a temperatura é conhecida como Lei de Arrhenius:

$$k = Z e^{-E/RT} \quad (2.2)$$

onde:

$k$  é a constante de velocidade da reação,  $\text{s}^{-1}$ .

$Z$  é o fator de frequência,  $\text{s}^{-1}$ .

$E$  é a energia de ativação,  $\text{kJ.mol}^{-1}$ .

$R$  é a constante universal dos gases, ( $= 8,3145 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

$T$  é a temperatura, K.

A forma da função  $f(C_A, C_B, \dots, C_M)$  é geralmente um produto de potências:

$$f(C_A, C_B, \dots, C_M) = C_A^n . C_B^j \dots C_M^i \quad (2.3)$$

As constantes  $n, j, \dots, i$  são chamadas ordens de reação dos reagentes A, B, ... ,M. Costuma-se designar a ordem de reação de uma determinada substância por  $n$ . Os parâmetros  $Z, E$  e  $n$  são característicos de cada processo e a forma de determiná-los também será analisada neste trabalho.

O conhecimento dos parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius (a energia de ativação  $E$ , o fator de frequência  $Z$  e a ordem aparente de reação  $n$ ) permite o modelamento matemático dos processos de emissão de substâncias voláteis e combustão da biomassa. Os parâmetros cinéticos permitem, entre outras coisas, determinar o tempo requerido para a combustão completa do material (Lakshmanan e White, 1994). Desta forma, o aumento no rendimento dos geradores de vapor e o projeto de equipamentos para a transformação da biomassa exigem a investigação de processos de emissão de substâncias voláteis durante o processo de pirólise (Lora e Soler, 1988).

#### **2.4. Análise termogravimétrica (TGA)**

A termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física em função do tempo ou da temperatura (Mothé e Azevedo, 2002).

O estudo da cinética da degradação térmica da biomassa, incluindo a emissão de voláteis, é essencial para a compreensão da dinâmica do processo, visando explicar os fenômenos envolvidos durante a degradação térmica. Comumente essa informação pode ser obtida de duas maneiras diferentes:

- A partir da curva de perda de massa ou curva termogravimétrica (tanto isotérmica como com elevação programada da temperatura);
- A partir da dinâmica de formação dos produtos em reatores de pequena escala.

Denominam-se métodos térmicos de análise as técnicas em que as variações de propriedades físicas ou químicas de uma substância são medidas em função da temperatura. No método termogravimétrico de determinação de parâmetros cinéticos mede-se a mudança de massa de uma substância em função da temperatura ou do tempo. O instrumento básico da termogravimetria é uma balança de precisão e um forno programado para que a temperatura

aumente linearmente com o tempo. Como a curva termogravimétrica, obtida no processo, é quantitativa pode-se calcular a estequiometria do composto em uma dada temperatura.

A análise termogravimétrica de biomassa tem sido aplicada extensamente para determinar os parâmetros cinéticos envolvidos no processo de pirólise, tais como a energia de ativação aparente, constantes de reação e o fator pré-exponencial. Há inúmeros métodos matemáticos que permitem a determinação dos parâmetros cinéticos a partir de curvas obtidas de experimentos de TGA.

O tipo de termogravimetria mais utilizada é a termogravimetria dinâmica para a caracterização do perfil de degradação de polímeros e de outros materiais. A curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura (Mothé e Azevedo, 2002).

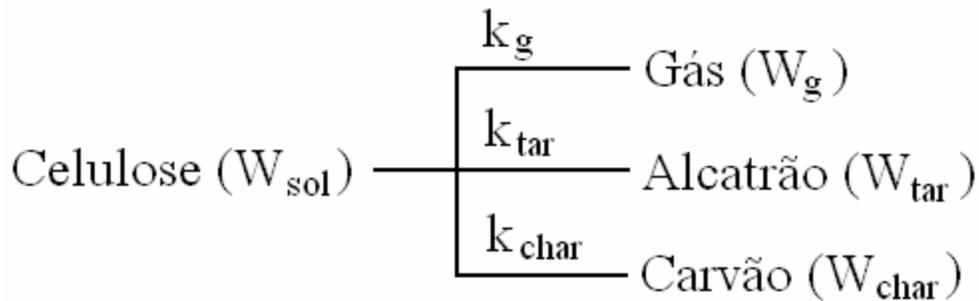
Em todas as aplicações da biomassa é fundamental conhecer a composição química e o comportamento térmico de cada tipo de material estudado em ambientes oxidantes e inertes.

#### **2.4.1. Técnicas dinâmicas de termogravimetria**

A taxa de aquecimento tem uma dependência direta com o tamanho das partículas a serem pirolisadas. Na medida em que o tamanho das partículas aumenta há uma maior resistência à condução térmica e, por conseguinte, uma diminuição da taxa de aquecimento dentro das partículas, o qual influi no rendimento dos produtos da pirólise.

Sugerido por 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.

Segundo Agrawal (1988) a cinética e o mecanismo de reação da pirólise de celulose não são bem entendidos, devido à natureza complexa da reação (Figura 2.4). As reações de formação de carvão e gás são dominantes abaixo de 280 °C e a reação de formação de alcatrão torna-se dominante acima desta temperatura. As reações de pirólise da celulose podem ser assumidas para ocorrer em três reações competitivas de 1ª ordem permitindo a formação de alcatrões, gases e carvão:



**Figura 2.4:** Decomposição da celulose segundo Agrawal (1988).

A análise da figura 2.4 é baseada na suposição de que quando a celulose é aquecida num meio não reativo ela se decompõe homoganeamente por um processo de primeira ordem para vários produtos da pirólise. Dependendo de sua volatilidade, estes produtos podem ser convenientemente agrupados em três classes: carvão, alcatrões e gases. Foi verificado que em baixas pressões e altas temperaturas favorecem o craqueamento do “componente cíclico aberto” para gases e em baixas temperaturas favorecem o ligamento cruzado e aromatização do “componente cíclico aberto” para carvões, portanto, a relação de carvão para gás decrescerá com o aumento da temperatura (Agrawal, 1988).

As reações de desidratação da celulose, segundo Graham et al (1984), são dominantes em temperaturas abaixo de 200 °C e resultam na redução da massa molecular pela quebra das ligações, o aparecimento de radicais livres, a eliminação de água, o aparecimento de carboxil ativo, grupos carbonil e hidroperóxido, a produção de óxido de carbono e carvão. A segunda maior trajetória de degradação, conhecida como fragmentação, compete com a desidratação em temperaturas de 300 °C e predominam quando a temperatura é aumentada. Hemicelulose, cuja decomposição inicia-se em 120 °C e é completada em 350 °C (valores aproximados) é o mais reativo dos três principais compostos: celulose, hemicelulose e lignina (Graham et al., 1984). Uma trajetória de degradação similar ao da celulose é proposta nas reações de desidratação em temperaturas menores que 280 °C e são substituídas pela rápida despolimerização quando a temperatura é aumentada. A desidratação é caracterizada pela clivagem das ligações C – O produzindo cadeias ramificadas de fragmentos anidrido, ácidos solúveis em água, carvão e gases leves. A lignina é termicamente mais estável do que outros componentes e sofre condições

similares produzindo mais carvão e uma fração mais pesada de aromáticos no produto líquido do que a celulose e a hemicelulose (Graham et al, 1984).

As velocidades das reações químicas, durante a emissão de substâncias voláteis e a combustão do bagaço, dependem fortemente da temperatura do meio. Nos testes utilizando gás inerte como gás de arraste verificou-se que a temperatura de evaporação da umidade contida no bagaço encontrava-se entre 30 – 120 °C, a temperatura de emissão de substâncias voláteis entre 120 – 390 °C e a temperatura de formação da estrutura do coque de bagaço entre 390 – 700 °C. Nos testes utilizando ar como gás de arraste Lora e Soler (1988) e Ghetti et al (1996) verificaram que a temperatura de evaporação da umidade do bagaço era de até 150 °C, a temperatura de combustão das substâncias voláteis encontrava-se entre 150 – 325 °C e a temperatura de combustão do coque e da fração de substâncias voláteis encontravam-se entre 325 – 490 °C.

Reina et al. (1998) realizaram estudos termogravimétricos da pirólise de três diferentes tipos de madeira usando técnicas dinâmicas e isotérmicas, sobre uma atmosfera inerte de nitrogênio com uma taxa de fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup>, utilizando 25 mg de amostra. Os testes isotérmicos foram realizados para dois diferentes níveis de temperatura, denominados de limite baixo (225 e 325 °C) e de limite alto (700 e 900 °C). Para os testes dinâmicos cinco diferentes taxas de aquecimento foram usadas: 2, 20, 35, 50 e 100 °C.min<sup>-1</sup>. Foi identificado nos testes isotérmicos que a energia de ativação é menor para o limite entre 700 e 900 °C. Isto significa que uma alta temperatura aumenta a velocidade na qual ocorre a degradação térmica, bem como o aumento da fração pirolisável.

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.

Bingyan et al. (1992) desenvolveram um dispositivo experimental com as características de rápida taxa de aquecimento e registro contínuo dos parâmetros de reação, para estudar a cinética da pirólise rápida. Os efeitos de temperatura, para um limite de 400 a 900 °C, taxa de pirólise, perfil dos produtos, qualidade e quantidade do gás, entre outros foram estudados e os resultados foram listados e analisados. Verificaram que o carvão decresce com o aumento da

temperatura enquanto a produtividade do gás aumenta com o aumento da temperatura. A temperatura e a taxa de aquecimento afetam a qualidade do gás produzido, quantidade e parâmetros cinéticos. Tanto a qualidade quanto a quantidade do gás produzido são melhorados com o aumento da temperatura de reação. Verificaram que 800 °C é a temperatura ótima para a pirólise.

Segundo Bingyan et al (1992) a porcentagem de CO<sub>2</sub> decresce com o aumento da temperatura. O decréscimo torna-se vagaroso quando a temperatura alcança 800 °C, variando também de biomassa para biomassa. As porcentagens de H<sub>2</sub>, CO e C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> aumentam com o aumento da temperatura. Já a concentração de CH<sub>4</sub> aumenta rapidamente de 400 a 800 °C, mas vagarosamente acima de 800 °C. Para uma temperatura menor do que 250 °C ocorre a primeira reação, na qual somente CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O e carvão são produzidos. Na temperatura média (> 400 °C) CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, carvão, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e alcatrão são produzidos. Para uma temperatura maior do que 700 °C e com um alto tempo de residência, a terceira reação ocorre, isto é, alcatrão craqueando em hidrocarbonetos leves e produção permanente de gás (Bingyan et al., 1992).

Shafizadeh (1982) tem mostrado que para a celulose em temperaturas menores, abaixo de 300 °C, o mecanismo de reação dominante produz água, CO, CO<sub>2</sub> e carvão. Em temperaturas maiores, a celulose é decomposta por um caminho alternativo e o principal produto emitido é alcatrão, no qual contém levoglucosan como o principal componente com aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos além de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e carvão (Antal et al., 1980).

Nos experimentos realizados por Ergundenler e Ghaly (1994) com quatro tipos de biomassa em atmosfera oxidante foram observadas duas distintas zonas de reação. Assumiu-se que a temperatura final da primeira zona de reação (200 – 385 °C) é a temperatura inicial da segunda zona de reação (385 – 550 °C), ou seja, assumiu-se a inexistência de uma zona de transição, sendo que as temperaturas de transição obtidas ficaram na faixa de 350 - 385 °C. As energias de ativação estiveram nas faixas de 80-102 kJ/mol e 34-75 kJ/mol para as duas zonas, ou seja, a primeira zona de reação apresentou energia de ativação significativamente maior.

É possível dividir o processo de degradação térmica via análise termogravimétrica adotando uma faixa de baixas temperaturas (225 - 325°C) e uma faixa de altas temperaturas (700 - 900° C), como foi feito por Reina (1998) em experimentos com resíduos de madeira. Ele observou que em altas temperaturas a velocidade de degradação é maior.

Antal Jr et al (1998) realizaram testes experimentais com amostras de celulose pura e, assim como Orfão et al. (1999), modelaram a decomposição da celulose como uma reação de primeira ordem e com uma alta energia de ativação.

Rao e Sharma (1998) desenvolveram um método de obtenção da velocidade de decomposição da biomassa através das composições dos seus constituintes (celulose, hemicelulose e lignina) e dos seus parâmetros cinéticos individuais, utilizando experimentos em balanças termogravimétricas. Porém, segundo Ghetti et al. (1996), a determinação da quantidade de lignina é suficiente para estes propósitos. Uma vez que o procedimento de determinação da quantidade de lignina na amostra é complicado, é proposto um método alternativo para sua determinação, utilizando-se das curvas de DTG (Termogravimetria diferencial).

Em ensaios termogravimétricos Orfão et al. (1999) constataram que a biomassa se decompõe através de três reações independentes de seus três componentes. A celulose e a hemicelulose iniciam a decomposição em temperaturas próximas a 160 °C e a lignina em temperaturas menores, aproximadamente 110°C, se estendendo até 900 °C em taxas relativamente baixas se comparadas às taxas da celulose e da hemicelulose.

Mansaray e Ghaly (1999a,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.

## **2.5. Parâmetros que afetam a cinética de degradação térmica**

Na literatura, os pesquisadores apontam diversos parâmetros que podem influenciar a medida dos parâmetros cinéticos por TGA. Na pirólise da casca de avelã a temperatura é o parâmetro de maior influência, segundo Demirbas (1998). Segundo Reina et al (1998), os parâmetros de maior influência são: a composição química e a umidade da amostra, além da taxa de aquecimento. Estudos efetuados com pirólise da madeira Roberts (1970) verificou que os fatores que afetam o processo de pirólise são a composição química das amostras, a catálise, os efeitos relacionados à estrutura física da amostra e as variações das condições experimentais.

É conveniente separar os parâmetros cinéticos em dois grupos: aqueles derivados de experimentos com amostras pequenas, em condições experimentais que podem ser facilmente controladas, e aqueles derivados de experimentos com amostras maiores que se aproximam mais eficientemente das situações práticas. Os dados para amostras pequenas mostram dois tipos distintos de comportamento. Em alguns casos a pirólise aparenta ocorrer com uma energia de ativação aparente de 56 kcal/mol e em outros com uma energia de ativação aparente de 30 kcal/mol. Os dados sugerem que a pirólise ocorre por um destes meios ou por uma combinação deles. A escolha certa pode ser determinada por fatores aparentemente insignificantes, tais como o método de preparação da amostra ou o tamanho dela. Os dados para amostras maiores são consistentes com a pirólise e apresentam uma energia de ativação de 30 kcal/mol, com o fator de frequência variando consideravelmente por causa da combinação de efeitos estruturais e catalíticos.

Verifica-se também que há divergências nos resultados, como pesquisado por Gronli et al. (1999), que reuniram resultados de análises termogravimétricas da pirólise de celulose de oito laboratórios para efetuarem comparações. Uma boa concordância foi obtida de todos os participantes deste estudo à baixas taxas de aquecimento (5°C/min), constatando que a reação pode ser modelada por um processo irreversível, de um único passo, de primeira ordem e com uma alta energia de ativação aparente. Porém, houve discrepâncias nas altas taxas de aquecimento. As energias de ativação aparente foram significativamente menores neste caso.

## **2.6. Métodos matemáticos para a determinação dos parâmetros cinéticos.**

A equação da taxa de degradação térmica para a perda de massa de um substrato ocorrendo através de uma reação homogênea de primeira ordem, pode ser obtida pelo balanço de massa (Agrawal, 1988):

$$\frac{dW_{\text{sol}}}{dt} = -(k_{\text{tar}} + k_{\text{char}} + k_{\text{g}})W_{\text{sol}} = -kW_{\text{sol}} \quad (2.4)$$

onde  $t$  é o tempo.

De acordo com as suposições admitidas para o desenvolvimento do modelo, os resultados informam a taxa de decomposição do substrato que é proporcional à quantidade de substrato remanescente (Equação 2.4).

A determinação dos parâmetros cinéticos a partir de dados de TGA, por Mansaray e Ghaly (1999a, b, c), foi baseada na seguinte expressão de taxa:

$$\frac{dw}{dt} = -Z \cdot w^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.5)$$

A forma linearizada da equação de Arrhenius foi usada para determinar o fator pré-exponencial (A), a energia de ativação (E) e a ordem de reação (n) aplicando o método dos mínimos quadrados. A forma da equação linearizada é:

$$y = B + Cx + Dz \quad (2.6)$$

Os parâmetros y, x, z, B, C e D são definidos como:

$$y = \ln\left\{-1/(w_0 - w_f)\right\} \left(dw/dt\right) \quad (2.7)$$

$$x = 1/(RT) \quad (2.8)$$

$$z = \ln\left[(w - w_f)/(w_0 - w_f)\right] \quad (2.9)$$

$$B = \ln Z \quad (2.10)$$

$$C = -E \quad (2.11)$$

$$D = n \quad (2.12)$$

As variáveis w, w<sub>0</sub> e w<sub>f</sub> representam a massa da amostra num tempo p, a massa inicial e a massa final.

**Para a obtenção dos parâmetros cinéticos, Demirbas (1998) assumiu que a perda de massa em reações de decomposição é dada pelas seguintes equações:**

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = k \cdot f(w) \quad (2.13)$$

$$\alpha = \frac{(W_0 - W)}{W_0} \quad (2.14)$$

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.15)$$

$$T = T_0 + q \cdot t \quad (2.16)$$

onde:

$\alpha$  é a conversão.

$W_0$  é a massa inicial, g.

$W$  é a massa remanescente, g.

$f(W)$  é uma função dependente do mecanismo da reação

$q$  é a taxa de aquecimento, K/min.

$T_0$  é a temperatura inicial da reação, K.

O método matemático desenvolvido por Chan e Balke (1997) e aplicado para o cálculo dos parâmetros cinéticos do polipropileno apresenta definições importantes também para o cálculo dos parâmetros para as biomassas. Definiu-se a conversão  $\alpha$  como sendo:

$$\alpha = \frac{W_v}{W_0} \quad (2.17)$$

A variável  $W_v$  é a massa de polímero volatilizada e  $W_0$  é a massa inicial de polímero. A taxa de reação foi expressa como um produto da função da temperatura  $k(T)$ , e de um termo dependente da conversão,  $f(\alpha)$ :

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.18)$$

Se  $(1 - \alpha)$  for chamado de  $f(\alpha)$ , chega-se à seguinte equação geral:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = Z \cdot f(\alpha)^n \cdot e^{-E/RT} \quad (2.19)$$

Aplicando logaritmos em ambos os lados da equação:

$$\ln r = \ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln Z + n \ln f(\alpha) - \frac{E}{RT} \quad (2.20)$$

Os métodos descritos no trabalho realizado por Chan e Balke (1997) dividem-se em dois grupos: os métodos diferenciais, equação (2.20), para a obtenção de uma relação linear entre duas grandezas de forma que seja possível obter E e n a partir dos coeficientes angulares e lineares das retas e os métodos integrais que envolvem a integração da equação (2.18) por separação de variáveis:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \cdot e^{-E/RT} \cdot f(\alpha) \quad (2.21)$$

Define-se então a taxa de aquecimento q:

$$q = \frac{dT}{dt} \Rightarrow dt = \frac{dT}{q} \quad (2.22)$$

Logo:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^T \frac{Z}{q} e^{-E/RT} dT \quad (2.23)$$

Pretende-se com os diferentes métodos integrais obter relações lineares entre as grandezas envolvidas e determinar graficamente os valores de E e n. A utilização destes métodos diferenciais casos em que a taxa de aquecimento é constante ou variável.

No método matemático utilizado por Ergundenler e Ghaly (1994), utilizou-se a equação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -A \cdot \exp[-E/RT] \alpha^n \quad (2.24)$$

O método, baseado na equação de Arrhenius linearizada, foi usado para determinar o fator pré-exponencial (Z), a energia de ativação (E) e a ordem de reação (n) aplicando o método dos mínimos quadrados à equação (2.24) linearizada:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = -\ln A - \frac{E}{RT} + n \cdot \ln \alpha \quad (2.25)$$

Segundo o método utilizado por Alves e Figueiredo (1988) a constante de velocidade de reação  $k$  pode ser obtida a partir do coeficiente angular da reta obtida no gráfico de  $dW/dt$  por  $W$  visto que para uma reação de primeira ordem é válida a relação:

$$-\frac{dW}{dt} = k \cdot W \quad (2.26)$$

Conhecidos os valores de  $k$ , pode-se determinar  $E$  e  $Z$  aplicando-se logaritmos à equação de Arrhenius:

$$\ln k = \ln Z - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.27)$$

Um gráfico de  $\ln k$  por  $1/T$  é conhecido como gráfico de Arrhenius, onde se obtém  $Z$  a partir do coeficiente linear  $E$  e do coeficiente angular da reta.

Zsakó e Zsakó Jr. (1980) desenvolveram três métodos integrais para a derivação dos parâmetros cinéticos a partir das curvas obtidas em análises termogravimétricas. Em uma reação envolvendo um sólido e que leva a formação de produtos gasosos, define-se o parâmetro adimensional de conversão  $\alpha$  como:

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_f} \quad (2.28)$$

onde:

$W_0$  é a massa inicial da amostra

$W$  é a massa da amostra em um instante qualquer

$W_f$  é a massa final da amostra

Este método baseia-se na equação diferencial geral da cinética química, que afirma que a taxa de reação depende da conversão de acordo com a relação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (2.29)$$

Sendo  $t$  o tempo (s) e  $k$  a constante de velocidade da reação ( $s^{-1}$ ) determinada pela lei de Arrhenius:

$$k = Z e^{-E/RT} \quad (2.2)$$

onde:

Z: coeficiente pré-exponencial ou fator de frequência ( $s^{-1}$ )

E: Energia de ativação (J/mol)

T: Temperatura absoluta da amostra (K)

R: constante universal dos gases ( $= 8,3143 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

A função  $f(\alpha)$  geralmente possui uma forma complicada, mas os cálculos serão bastante simplificados se for assumida a forma:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2.30)$$

Sendo  $n$  a ordem da reação. Métodos integrais utilizam a equação diferencial da cinética química em sua forma integrada. Para obtê-la separam-se as variáveis na equação (2.30):

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = k \cdot dt \quad (2.31)$$

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \int_0^t k \cdot dt \quad (2.32)$$

Uma vez fixada a ordem de reação  $n$ , o termo da esquerda na equação depende somente de  $\alpha$ , de forma que se define a função  $g(\alpha)$ :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} \quad (2.33)$$

No segundo termo da equação a constante  $k$  é função da temperatura, que não é independente do tempo. Isto se observa definindo a taxa de aquecimento  $q$ :

$$q = \frac{dT}{dt} \Rightarrow dt = \frac{dT}{q} \quad (2.34)$$

Substituindo as equações (2.2), (2.34) e (2.33) na equação (2.32), obtém-se:

$$g(\alpha) = \int_0^T \frac{Z e^{-E/RT}}{q} dT = \frac{Z}{q} \int_0^T e^{-E/RT} dT \quad (2.35)$$

Definindo a função  $u(T) = E/RT$ :

$$du = -\frac{E}{RT^2}dT \quad (2.36)$$

Logo:

$$g(\alpha) = \frac{Z}{q} \int_{u(0)}^{u(T)} -\frac{e^{-u}RT^2}{E} du = \frac{ZE}{Rq} \int_{u(0)}^{u(T)} \frac{e^{-u}R^2T^2}{E^2} = \frac{ZE}{Rq} \int_{u(0)}^{u(T)} -\frac{e^{-u}}{u^2} du \quad (2.37)$$

Como u e T são inversamente proporcionais, considerasse como u (0) o valor infinito, e define-se x como o valor de u(T) (ou seja, x é o valor da função u para uma dada temperatura específica). Fazendo estas substituições e invertendo os limites de integração para eliminar o sinal negativo, chega-se a:

$$g(\alpha) = \frac{ZE}{Rq} \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u^2} du \quad (2.38)$$

A integral acima é função somente do ponto x escolhido como limite de integração. Define-se então a função p(x) como:

$$p(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u^2} du \quad (2.39)$$

Desta forma, obtém-se a forma integral final da equação geral da cinética química:

$$g(\alpha) = \frac{ZE}{Rq} p(x) \quad (2.40)$$

O cálculo de g(α) é imprescindível para a realização dos métodos. A integração necessária para encontrarmos a expressão direta é simples e é mostrada a seguir:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} \quad (2.41)$$

Para n = 1:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} \quad \text{Sendo } 1 - \alpha = v \Rightarrow dv = -d\alpha \quad (2.42)$$

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha -\frac{dv}{v} = [-\ln v]_0^\alpha = \ln 0 - \ln(1-\alpha) \quad (2.43)$$

Despreza-se o termo  $\ln 0$ , pois não possui significado matemático. Logo, para  $n = 1$ :

$$g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$$

(2.44)

Para  $n \neq 1$ :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} \quad \text{Sendo } 1 - \alpha = v \Rightarrow \quad dv = -d\alpha \quad (2.45)$$

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha -v^{-n} dv = \left[ -\frac{v^{-n+1}}{-n+1} \right]_0^\alpha = \left[ \frac{(1 - \alpha)^{1-n}}{n-1} \right]_0^\alpha \quad (2.46)$$

Desta forma, para  $n \neq 1$ :

$$g(\alpha) = \frac{(1 - \alpha)^{1-n} - 1}{n - 1} \quad (2.47)$$

Os três métodos de Zsakó e Zsakó Jr. (1980) baseiam-se em diferentes aproximações para a integral  $p(x)$ . No método 2, utilizado nesta pesquisa, baseia-se na seguinte aproximação para a integral  $p(x)$ :

$$p(x) = e^{-x} \frac{(x - 2)}{x^3} \quad (2.48)$$

Sabendo que numa dada temperatura  $T$ ,  $x = E/RT$ , tem-se:

$$p(x) = e^{-E/RT} \frac{(E/RT - 2)}{(E/RT)^3} = \frac{(E - 2RT)R^2T^2}{E^3} e^{-E/RT} \quad (2.49)$$

Substituindo a equação (2.49) na equação (2.40):

$$g(\alpha) = \frac{ZE}{Rq} \frac{(E - 2RT)R^2T^2}{E^3} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.50)$$

Pode-se rearranjar a equação (2.50) para:

$$\frac{g(\alpha)}{T^2} = \frac{ZR}{qE} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.51)$$

Aplicando logaritmos nos dois lados da equação:

$$\log \frac{g(\alpha)}{T^2} = \log \frac{ZR}{qE} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) + \log \exp \left( - \frac{E}{RT} \right) \quad (2.52)$$

mas,  $\ln a = 2,3 \log a$ . Desta forma a equação em sua forma final fica:

$$\log \frac{g(a)}{T^2} = \log \frac{ZR}{qE} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{2,3RT} \quad (2.53)$$

Considerando desprezíveis as variações no logaritmo do segundo membro da equação, pode-se dizer que a relação entre  $\log g(\alpha)/T^2$  e  $1/T$  é linear. Como  $g(\alpha)$  está relacionado com  $n$ , pode-se afirmar que somente o verdadeiro valor de  $n$  fornece esta relação linear. Logo, a melhor linearidade indica o valor correto de  $n$ . O método então consiste de um processo iterativo onde para cada valor de  $n$  é realizado o cálculo de mínimos quadrados para ajustar  $\log g(\alpha)/T^2$  por  $1/T$ .

O valor de  $E$  pode ser calculado a partir da inclinação da respectiva reta, multiplicando esta inclinação por  $-2,3 R$ . O valor de  $Z$  é obtido a partir da equação geral da cinética química, na forma:

$$\log Z = \log g(a) + \log Rq - \log E - \log p(x) \quad (2.54)$$

O método matemático proposto por Horowitz e Metzger (1963) utiliza a inclinação de uma reta plotada de uma função da fração mássica vs temperatura, fornecendo a energia de ativação da pirólise. O método é deduzido para reações nas quais todos os produtos são gasosos. Este método não é capaz de prever o valor da ordem de reação  $n$ . Os autores baseiam-se no fato de que a taxa de reação depende da fração mássica:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \quad (2.55)$$

onde:

$C$  é a fração mássica de reagente, kg/kg.

$k$  é a constante de velocidade da reação,  $s^{-1}$ .

$n$  é a ordem de reação.

t é o tempo, s.

O conhecimento dos parâmetros cinéticos permite o modelamento matemático dos processos de emissão de substâncias voláteis e combustão da biomassa. A velocidade das reações químicas que acontece durante a emissão de voláteis depende fortemente da temperatura do meio, dependência que se supõe cumpra a lei de Arrhenius. Os parâmetros cinéticos que entram na equação de Arrhenius (energia de ativação, E, fator de frequência, Z e ordem aparente da reação, n) podem ser determinados de forma experimental. Experimento de pirólise de biomassa de cana efetuado por Silva e Beaton (1988) com termogravimetria, define três etapas distintas para a pirólise do bagaço de cana:

- a. evaporação da umidade (30 a 120 °C);
- b. emissão de substâncias voláteis (120 a 390 °C);
- c. formação da estrutura do coque de bagaço (390 a 700 °C).

## **2.7. Alguns parâmetros que interferem na pirólise de biomassa**

### **2.7.1. Temperatura**

De acordo com o princípio de Le Chatelier, altas temperaturas favorecem reagentes em reações exotérmicas e os produtos em reações endotérmicas.

Conforme os resultados apresentados na literatura, altas taxas de aquecimento de até  $10^4$  K/s em temperaturas menores que 650 °C e com rápido resfriamento, favorecem a formação de produtos líquidos e minimizam a formação de gás; estas condições de processo são freqüentemente referidas como pirólise rápida. Altas taxas de aquecimento para temperaturas maiores que 650 °C tendem a favorecer a formação de produtos gasosos. Baixas taxas de aquecimento juntamente com baixas temperaturas maximizam a produção de carvão.

O processo de degradação térmica pode sofrer reações denominadas primárias e reações secundárias. As reações de pirólise primária são aquelas cujo efeito afeta diretamente a biomassa sólida alimentada e pode ser classificada como fragmentação (despolimerização) ou reações de desidratação. Desidratação é dominante em temperaturas menores (abaixo de 300 °C), é típico da pirólise convencional e envolve a redução da massa molecular, a liberação da água, monóxido de

carbono e dióxido de carbono e a formação de carvão. A fragmentação predomina em temperaturas maiores (maiores que 300 °C) e envolve a despolimerização da biomassa para unidades características de alcatrão primário cuja natureza depende do tipo e da composição da biomassa alimentada. Os produtos da pirólise primária podem repolimerizar (recombinar) sofrendo nova fragmentação (craqueamento ou reforma) ou reagir com radicais livres. Estas reações são denominadas de reações secundárias (Graham et al, 1984).

Schmal et al (1983) utilizaram um reator de 45 mm de diâmetro com uma altura total de 400 mm para gaseificar carvão com um alto teor de cinzas. Verificaram que para obter um leito fluidizado homogêneo e sem a presença de grandes bolhas tiveram que utilizar uma granulometria de partículas menor (intermediárias) do que aquelas utilizadas anteriormente (grandes) e que provocaram um fluxo pistonado. Relataram que a formação de hidrogênio e de dióxido de carbono aumenta pelo aumento da temperatura, considerando que o monóxido de carbono decresce. O hidrogênio não muda muito com a pressão, mas o metano aumenta para pressões maiores. A reação de shift do gás não alcança o equilíbrio devido ao grande excesso de vapor utilizado. A taxa de reação é muito sensível à temperatura, sendo também sensível às pressões superiores a 10 atm.

Schoeters et al (1989) relataram que a tecnologia de gaseificação em leito fluidizado é a mais adequada para materiais de baixa densidade. O efeito das maiores variáveis do processo, tais com o fator de ar, adição de vapor/oxigênio e propriedades da biomassa no desempenho do gaseificador (qualidade do gás e eficiência térmica) foram investigados. Constataram que uma maior temperatura no leito resulta numa menor concentração de hidrocarbonetos no produto final. Um parâmetro importante verificado foi a temperatura do freeboard, que resultou em taxas de reação maiores e uma mudança no valor de equilíbrio de algumas reações de gaseificação.

Samolada et al (1990) têm observado que a uma grande produção de líquidos é obtida em temperaturas maiores do que 500 °C. Eles utilizaram madeira de pinheiro com partículas de 300 – 425 µm, numa granulometria adequada para o processo não ser controlado pela transferência de calor.

Boateng et al (1992) investigaram os efeitos da temperatura do reator e da relação vapor/massa de material alimentado na composição final do gás e relataram que o gás produzido na gaseificação de biomassa na presença de vapor é rico em hidrogênio. O reator empregado tinha um diâmetro interno de 101,6 mm e um comprimento de 550 mm. Na parte superior havia

uma zona de desprendimento, com diâmetro interno de 152,6 cm e um comprimento de 200 mm. A zona do leito continha alumina de 5 mm de diâmetro. O reator foi aquecido externamente, os componentes principais obtidos no processo foram CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, que consistiam de 90 % do gás produzido. A concentração de CO decresceu de 29,26 % em 700 °C para 19,98 % em 800 °C, a concentração de CO<sub>2</sub> aumentou de 28,61 % em 700 °C, para 30,50 % em 800 °C e a concentração de hidrogênio aumentou de 32,80 % em 700 °C para 42,62 % em 800 °C.

Em estudos de pirólise rápida de madeira, Horne e Williams (1996) verificaram que a formação dos produtos líquidos pirolíticos derivados da biomassa pode ser maximizado usando um reator de leito fluidizado acoplado com temperaturas moderadas de 400 – 550 °C e tempos de residência curtos. Verificaram também que as temperaturas de pirólise de 500 e 550 °C dão um produto líquido pirolítico no qual teve homogeneidade e baixa viscosidade. O fracionamento químico mostrou que os líquidos pirolíticos foram compostos quase inteiramente de compostos oxigenados, com somente baixas quantidades de hidrocarbonetos presentes.

Zanzi et al (1998) verificaram que na pirólise rápida em altas temperaturas (800 – 1000 °C) dos resíduos agrícolas estudados, a madeira e o bagaço de cana geram mais voláteis e menos carvão do que a palha de arroz e a madeira de oliva. Os experimentos foram realizados num reator tubular de fluxo descendente, com um comprimento aquecido de 2,9 m e um diâmetro de 0,04 m, e utilizaram nitrogênio como gás inerte. A rápida taxa de aquecimento tem resultado na menor formação de carvão do que obtido para taxas lentas de aquecimento. O carvão produzido pela pirólise rápida tem uma alta porosidade e alta reatividade comparada com o carvão produzido pela pirólise lenta. A maior temperatura do processo tem conduzido a menor formação e maiores craqueamentos de alcatrão, resultando em maiores rendimentos de produtos gasosos. Partículas menores favorecem o craqueamento de hidrocarbonetos resultando num aumento da produção de hidrogênio.

### **2.7.2. Vapor de água**

O vapor é um participante relativamente inerte em processos de pirólise rápida. A maioria dos pesquisadores tem confirmado que sobre condições típicas de pirólise rápida, o vapor age principalmente como um diluente para evitar a polimerização secundária e promover o

craqueamento na fase vapor (Graham et al, 1984). Já Antal et al (1980) realizando testes termogravimétricos com biomassa comenta que o vapor afeta a formação de alcatrão pelo fato de auxiliar na remoção de voláteis expondo-os por um período maior nas zonas de reação ocasionando reações de segunda ordem, como o craqueamento do alcatrão para gases e carvão.

Durante a produção comercial de etileno, o hidrocarboneto alimentado é termicamente craqueado num reator tubular em temperaturas de 750 a 900 °C em baixas pressões na presença de vapor d'água. O vapor d'água age como um diluente inerte baixando as pressões parciais do hidrocarboneto alimentado (Graham et al, 1984).

Baker e Mudge (1984) pesquisaram um mecanismo para a reação pirólítica da biomassa com vapor d'água na presença de catalisador, de carbonato alcalino e suportado por níquel, e em altas temperaturas, ao redor de 750 °C. Na gaseificação de biomassa em altas temperaturas e na presença de vapor d'água admite-se que ocorra por duas trajetórias – uma pirólise rápida e uma reação de vapor com o carvão residual. Os alcatrões que são formados em altas temperaturas de pirólise rápida sofrem reações térmicas secundárias tais como desidratação, desproporção, descarboxilação e descarbonilação para produzir gases (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), orgânicos solúveis em água (ácidos, cetonas, álcoois, etc.), carvão e água. O carvão que é formado na pirólise inicial e de reações secundárias do alcatrão continua a pirolisar e reage com o vapor (isto é, reação carbono/vapor) para produzir gases adicionais. Gases e alcatrões podem sofrer outras reações secundárias tais como reação de shift, metanação, reforma de vapor e craqueamento.

Watkinson et al (1987) realizaram testes com gaseificação de carvão utilizando misturas de oxigênio/vapor e ar/vapor num leito de jorro de 0,3 m de diâmetro e 50 kg.h<sup>-1</sup> (alimentação contínua). As expressões de equilíbrio empregadas para a determinação das reações de shift água-gás e metanização, respectivamente, foram:

$$K_1 = \frac{(y_{H_2})(y_{CO_2})}{(y_{CO})(y_{H_2O})} \quad (2.56)$$

$$K_2 = \frac{(y_{CH_4})(y_{H_2O})}{(y_{CO})(y_{H_2})^3 p^2} \quad (2.57)$$

onde y é a fração molar, K<sub>1</sub> e K<sub>2</sub> são as constantes de equilíbrio correspondentes dadas pelas seguintes expressões (Kosky e Floess, 1980; Probststein e Hicks, 1982):

$$K_1 = 0,0265 \exp\left(\frac{3956}{T_b}\right) \quad (2.58)$$

$$K_2 = 6,538 \times 10^{-18} \exp\left(\frac{27020}{T_b}\right) \quad (2.59)$$

As equações de balanço de massa elementar para H, O, C e N são, respectivamente:

$$(2y_{CH_4} + y_{H_2} + y_{H_2O})\dot{n} = \dot{n}_{H_2,F} \quad (2.60)$$

$$\left(\frac{y_{CO}}{2} + y_{CO_2} + \frac{y_{H_2O}}{2}\right)\dot{n} = \dot{n}_{O_2,F} \quad (2.61)$$

$$(y_{CH_4} + y_{CO} + y_{CO_2})\dot{n} = X\dot{n}_{C,F} \quad (2.62)$$

$$\dot{n} y_{N_2} = \dot{n}_{N_2,F} \quad (2.63)$$

onde  $\dot{n}$  é a taxa de fluxo molar total dos gases ( $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ),  $\dot{n}_{i,F}$  é a taxa de fluxo molar das espécies ( $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ), “F” (subscrito) é a alimentação e X (Eq. 2.62) é a fração de carbono convertido.

Pela lei de Dalton

$$y_{CO} + y_{CO_2} + y_{H_2} + y_{H_2O} + y_{N_2} + y_{CH_4} = 1 \quad (2.64)$$

Para um dado experimento de gaseificação  $\dot{n}_{H_2,F}$ ,  $\dot{n}_{O_2,F}$ ,  $\dot{n}_{C,F}$ ,  $\dot{n}_{N_2,F}$ ,  $T_b$  e X são conhecidos,  $K_1$  e  $K_2$  podem ser calculados conhecendo  $T_b$ .

Kinoshita et al (1995) realizaram testes preliminares num reformador catalítico de leito fluidizado de bancada contendo um catalisador comercial a base de níquel para o craqueamento de alcatrões produzidos na gaseificação de biomassa. Uma quantidade de 97 % de alcatrões foi

craqueados para gases, em sua maioria benzeno e naftaleno, que são as espécies predominantes. As condições estudadas foram: temperatura do reator catalítico (650 a 800 °C), tempo de residência dos gases (0,6 a 2,0 s) e a razão vapor:biomassa (0 e 1,2). Todos os testes foram realizados na pressão atmosférica. Para a temperatura de reformulação de 800 °C, 86 % do benzeno e 97 % do naftaleno são craqueados. A maximização do craqueamento do alcatrão foi obtida em temperaturas mais altas e longos tempos de residência e, devido à introdução de vapor no processo, hidrogênio e monóxido de carbono aumentaram e o dióxido de carbono diminuiu com o aumento da temperatura ou do tempo de residência.

Minkova et al (1999) verificaram que a pirólise de biomassa num fluxo de vapor ou misturas de vapor e dióxido de carbono favorecem a remoção dos produtos voláteis da carbonização do material e formação de produtos sólidos com áreas superficiais bem desenvolvidas. O processo estudado é uma alternativa para os caros processos convencionais para a produção de carbonos ativados e combustíveis líquidos e gasosos (Razvigorova, 1994). Constataram que o papel do vapor e do dióxido de carbono não é limitado somente ao transporte e estabilização dos produtos voláteis, mas também para a ativação dos materiais sólidos residuais para transformá-los para carvões ativados. Para todas as amostras de biomassa estudadas a maior produção de materiais sólidos, a menor composição de produtos líquidos e gasosos foi obtida em tratamentos na presença de atmosfera inerte de argônio.

A análise estrutural e o efeito do vapor de água sobre a estrutura dos produtos obtidos pela baixa temperatura de destruição térmica da biomassa na pressão atmosférica foram investigados por Ozbay et al (2001). Os experimentos de pirólise foram realizados em duas atmosferas distintas (estática e vapor de água) num reator de aço inoxidável de retorta, tendo um diâmetro de 70 mm e um comprimento de 104 mm, aquecido externamente por um forno elétrico no qual a temperatura era controlada por um termopar inserido dentro do leito. Os testes foram realizados com 40 g de amostra, taxas de aquecimento de 7 e 40 K/min até uma temperatura final de 400, 500, 550 e 700 °C e uma velocidade de vapor d'água de 0,6: 1,3: 2,7 cm/s. O efeito do vapor d'água na pirólise de biomassa promoveu o aumento no rendimento de alcatrão. O vapor d'água inibe as reações secundárias de craqueamento dos produtos da pirólise e os alcatrões gerados são mais parafínicos.

Minkova et al (2001) estudaram os efeitos do vapor d'água na pirólise de biomassa e constataram que é um método promissor para a produção simultânea de carbono ativado,

combustíveis líquidos e gasosos e químicos, favorecendo a alta produção de líquidos (Razvigorova, 1994). Realizaram a quantificação dos alcatrões obtidos, separando as amostras em quatro frações: alifáticas, aromáticas e duas frações polares. Selecionaram os respectivos solventes: pentano, tolueno, tetrahidrofurano/metanol (85:15) e metanol/ácido fórmico (9:1) devido à composição do material bruto e os produtos da decomposição térmica deles (Razvigorova et al, 1994; Shafizadeh, 1982). As frações polares, particularmente aquelas purificadas com tetrafurano/metanol (85:15), dominaram. A formação de compostos alifáticos e, particularmente, os aromáticos são favorecidos em atmosfera inerte. Verificaram que o vapor d'água favorece a rápida remoção de compostos voláteis do combustível sem mudança substancial em sua estrutura.

As estruturas químicas ricas em oxigênio, típicas do material alimentado (biomassa), são preservadas nos produtos voláteis e contribuem para a formação de compostos polares. Para todas as amostras, a produção total do produto líquido obtido em pirólise de vapor é de 2 – 4 vezes maior do que em atmosfera inerte (Minkova et al, 2001).

Zanzi et al (2001) realizaram testes de pirólise rápida de biomassa na presença de vapor para a preparação de biomassa num tratamento de único passo num reator de leito fixo. A remoção rápida dos voláteis e a estabilização dos radicais na presença de vapor resultam em um aumento de voláteis e a formação de produtos sólidos com uma superfície ativa altamente desenvolvida, livre de compostos orgânicos. O reator utilizado tinha um comprimento de 0,5 m e um diâmetro interno de 0,04 m e era aquecido por resistências elétricas. Foram utilizadas 65 g, e os testes foram realizados na pressão atmosférica. O fluxo de vapor foi variado entre 0,25; 0,5 e 0,75 L.h<sup>-1</sup> e as temperaturas variaram entre 550, 650 e 750 °C. Concluíram que a taxa de fluxo de vapor influencia a distribuição dos produtos e a produção dos produtos líquidos aumenta enquanto a produção de gás decresce quando o fluxo de vapor foi aumentado.

O oxigênio presente nos alcatrões de pirólise é removido em reação catalítica como água, CO e CO<sub>2</sub>. A quantidade de hidrogênio é pequena e um dos fatores limitantes desta melhoria da qualidade dos alcatrões processados e a adição de vapor que pode suprir esta falta, aumentando a formação de hidrocarbonetos (Williams et al, 1997). A presença de vapor conduz a uma grande produção de produtos gasosos em particular na produção de óxidos de carbono. Porém, a presença de vapor aumentou significativamente a formação de poliaromáticos.

### 2.7.3. Catalisador

O catalisador é uma substância capaz de alterar a velocidade de uma reação química sem aparecer nos produtos. Há formação de compostos instáveis na superfície do catalisador que funcionam como intermediários na reação catalítica (Figueiredo e Ribeiro, 1989).

Em catálise heterogênea são possíveis diversas combinações de fases, mas em geral o catalisador é um sólido enquanto os reagentes e produtos distribuem-se por uma ou mais fases diluídas.

O principal processo de desativação destes catalisadores é a coqueificação que resulta em reações que envolvem como intermediários carbônicos formados na superfície do catalisador em centros ácidos, resultando em reações de polimerização de íons carbônicos produzindo-se espécies de elevado peso molecular.

A reação catalítica é uma seqüência fechada de etapas elementares, análogas à propagação numa reação em cadeia. O catalisador intervém no mecanismo, mas é regenerado no fim de cada ciclo reacional (Figueiredo e Ribeiro, 1989).

Os compostos oxigenados no alcatrão são principalmente fenóis e ácidos carboxílicos (Williams e Horne, 1994b). O oxigênio é derivado das estruturas altamente oxigenadas presentes na celulose, na hemicelulose e na lignina da biomassa (Williams e Nugranad, 2000). O principal objetivo dos catalisadores empregados no processo de upgrading dos alcatrões da pirólise da biomassa é melhorar os vapores de pirólise altamente oxigenados pela remoção de oxigênio para produzir um produto hidrocarbônico. O oxigênio nos compostos oxigenados dos alcatrões da pirólise de biomassa é convertido para CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e o alcatrão resultante é altamente aromático com predominância de compostos aromáticos de único anel e segundo Wang et al (1996) numa combinação de tempo de residência e temperatura os produtos da pirólise primária são convertidos para CO, CO<sub>2</sub>, hidrocarbonetos leves, furanos e fenólicos. É de preferência que o oxigênio seja eliminado como CO ou CO<sub>2</sub> do que H<sub>2</sub>O para preservar o hidrogênio para as reações de formação do hidrocarboneto (Horne e Williams, 1995a). A concentração aquosa no alcatrão obtido de pirólise rápida convencional é aumentada após a catálise, confirmando que a água é um produto deste processo. Este fato também foi confirmado com a produção de gás que também aumentou a sua concentração após o processo catalítico (Horne e Williams, 1995a).

Dentre cinco reações secundárias significativas que incluem craqueamento, reforma catalítica, reação de shift, reação de Boudouard e a reação carbono – vapor, o craqueamento foi escolhido para o processo de melhora dos alcatrões gerados no processo. Durante o curso desta reação endotérmica, as ligações carbono – carbono, carbono – hidrogênio e carbono – oxigênio são quebradas ou rearranjadas resultando em cadeias de carbono mais curtas, clivagem de anéis, na produção de hidrogênio e óxidos de carbono e na formação de compostos insaturados (olefinas e alquinos). O craqueamento dos vapores de pirólise e a distribuição do produto final dependem do tempo de residência e da temperatura de operação.

A pirólise em baixas temperaturas (abaixo de 300 °C) favorece a produção de carvão, água, CO<sub>2</sub> e CO, ao passo que temperaturas e aquecimentos maiores (300 – 500 °C) favorece a produção de alcatrão, contendo anidroaçúcares, oligosacarídeos e alguns piranos e furanos produtos da desidratação. A pirólise rápida em altas temperaturas (acima de 500 °C) resulta em reações de fissão, desidratação, desproporção, descarboxilação e descarbonilação, na qual fornece uma mistura de produtos gasosos de baixa massa molecular (Shafizadeh, 1982).

Segundo Radlein et al (1991) é possível a conversão direta de madeira num leito fluidizado catalítico gás-sólido para metano com uma conversão de carbono de 75 – 80 %, numa atmosfera de hidrogênio e na pressão atmosférica. O hidrogênio foi introduzido no processo numa taxa de 4 a 5 L.min<sup>-1</sup> para fluidizar o leito de partículas catalisadoras (250 – 590 µm) e 1,5 L.min<sup>-1</sup> para o transporte da biomassa do silo para o reator, numa taxa de alimentação de 10 – 100 g.h<sup>-1</sup>. Obtiveram compostos olefínicos melhorados se comparados com os obtidos de pirólise rápida de alta temperatura. Verificaram também que na ausência de hidrogênio o catalisador age como areia (material inerte) embora algumas reações possam ocorrer.

Williams e Horne (1994a) pirolisaram biomassa na forma de celulose num analisador termogravimétrico e num reator de batelada na presença de sais metálicos. Aproximadamente 20 mg de amostra foram aquecidas até 720 °C numa taxa de aquecimento de 20 °C/min utilizando nitrogênio como gás de arraste. O papel da taxa de aquecimento foi analisado pela degradação térmica das duas formas de celulose nas taxas de 5, 20, 40 e 80 °C/min. A principal influência sobre a pirólise de celulose pela adição de sais metálicos é a de inibir a formação de voláteis, incluindo levoglucosan e o aumento no rendimento de carvão. Verificaram que a adição de vários sais metálicos no processo resultou num decréscimo na temperatura de degradação térmica e um

aumento na porcentagem mássica de carvão residual. Em geral o efeito do acréscimo de sais na concentração foi o decréscimo da energia de ativação e do fator pré-exponencial.

A melhora de um alcatrão usando um micro-reator de leito fixo operado em pressão atmosférica e 330 – 410 °C com vários catalisadores foi estudado por Adjaye e Bakhshi (1994). A produção de hidrocarbonetos tanto quanto a extensão da desoxigenação, a formação de coque e a conversão da porção não volátil do alcatrão foram utilizadas como medidas de desempenho do catalisador. No desempenho global, em ordem decrescente, a classificação dos tipos de catalisadores utilizados foi a seguinte: HZSM – 5 > H – mordenita > HY > sílica-alumina.

O melhoramento de um alcatrão de pirólise rápida foi estudado por Adjaye e Bakhshi (1995a) com cinco tipos de catalisadores num pequeno reator de leito fixo. Os experimentos foram realizados na pressão atmosférica e num limite de temperatura de 290 – 410 °C. Os produtos foram: carvão, coque, gás, alcatrão, resíduo, água e fração destilada orgânica. O objetivo foi obter altos rendimentos de hidrocarbonetos na fração destilada orgânica. Verificou-se que o catalisador de sílica-alumina pode ser utilizado para produzir uma fração destilada orgânica rica em hidrocarbonetos alifáticos. Concluíram que HZSM – 5 e H – mordenita foram responsáveis pela maior produção de hidrocarbonetos aromáticos e os demais catalisadores estudados produziram mais alifáticos do que hidrocarbonetos aromáticos. Concluíram também que o catalisador ácido de zeólita, isto é, HZSM – 5, H – Y e H – mordenita foram mais efetivos na conversão de alcatrão para hidrocarbonetos do que o menos ácido sílica-alumina e o básico silicalita.

Horne e Williams (1994) pirolisaram biomassa na forma de madeira de pino num reator de leito fluidizado aquecido externamente e fluidizado com nitrogênio. Na seção do freeboard localizava-se um leito fixo catalítico com zeólitas HZSM – 5. Análises detalhadas dos alcatrões melhorados mostraram que houve aumento nas concentrações de químicos valiosos economicamente. Entretanto, espécies aromáticas policíclicas biologicamente ativas estavam também presentes no alcatrão catalisado, no qual aumentou com o aumento da temperatura. Os alcatrões melhorados continham altas concentrações de químicos valiosos economicamente. Como exemplo, o fenol é usado na indústria farmacêutica, e o naftaleno na indústria de corantes. Os compostos aromáticos monocíclicos presentes nos alcatrões foram principalmente benzeno, xileno e tolueno, se apresentando em concentrações muito altas, tendo numerosas aplicações na indústria química. São verificados nos resultados que as condições do processo catalítico podem

ser alteradas para aumentar o rendimento de químicos desejados ou minimizar a concentração de compostos cancerígenos.

As reações de alcatrão sobre o catalisador HZSM-5 foram estudadas por Adjaye e Bakhshi (1995c) num pequeno reator de leito fixo, na pressão atmosférica e num limite de temperatura de 330 – 410 °C. As reações foram categorizadas como reações primárias (incluindo o craqueamento e a desoxigenação), reações intermediárias e secundárias (que incluíam craqueamento secundário, oligomerização, formação de olefinas e ciclização) e reações terminais ou de terminação (que incluem alquilação, isomerização, disproporção, polimerização e reações de condensação). Verificaram que os alcatrões possuem uma mistura complexa de ácidos voláteis orgânicos, álcoois, aldeídos, éters, ésteres, cetonas, furanos, fenóis, hidrocarbonetos e componentes não voláteis. Verificaram que o comportamento da estabilidade do alcatrão, tanto a viscosidade e quanto as características de destilação, mudavam com o tempo e uma alternativa para conter este processo foi emulsiona-lo com uma pequena quantidade de tetralina. A desoxigenação foi muito significativa para: ácidos, ésteres, álcoois e cetonas e limitadas para éters e fenóis. Verificaram que o craqueamento ocorreu extensivamente para todos os compostos, exceto éters e fenóis. A trajetória de reação para a conversão de alcatrão sobre o catalisador HZSM – 5 para combustíveis e químicos é uma combinação complexa de reações, consistindo principalmente de craqueamento, desoxigenação, aromatização e polimerização.

A cinética de conversão de alcatrão sobre o catalisador HZSM – 5 num pequeno reator de leito fixo foi estudada por Adjaye e Bakhshi (1995d). A produção de vários produtos foi calculada como uma função da temperatura. A desoxigenação do alcatrão e o craqueamento dos não voláteis foram identificados como a taxa de controle dos passos. Os resultados mostraram que a seletividade para hidrocarbonetos poderia ser melhorada pela seleção das condições de operação que poderia também reduzir a taxa de formação de coque, aumentar a taxa de craqueamento da fração não volátil do alcatrão ou pela operação em baixas concentrações e em baixas temperaturas. O conhecimento das relações de seletividade pode também ajudar na seleção de reatores e no desenvolvimento de condições de reação eficientes. Os valores da energia de ativação aparente mostram que o alcatrão é muito sensível as condições de operação, especialmente pela temperatura. Durante o processamento de alcatrão, maior seletividade de hidrocarbonetos foi obtida na operação em baixas temperaturas e baixas concentrações alimentadas.

Trajatórias de reação foram propostas por Adjaye e Bakhshi (1995b) para a conversão de alcatrão. Foi postulado que a conversão de alcatrão processou como um resultado dos efeitos térmicos seguidos pelos efeitos termocatalíticos. Os efeitos térmicos promoveram a separação do alcatrão para orgânicos leves e orgânicos pesados e a polimerização do alcatrão para carvão. Desoxigenação, craqueamento, ciclização, aromatização, isomerização e polimerização foram as principais reações termocatalíticas. Verificaram que a produção e a seletividade para hidrocarbonetos aromáticos foram maiores quando utilizaram o catalisador HZSM – 5 e menor com o emprego do catalisador de sílica-alumina. Já a produção e a seletividade para hidrocarbonetos alifáticos foram maiores com o emprego dos catalisadores H – Y e sílica-alumina. Em termos de desempenho relativo dos catalisadores utilizados, o HZSM – 5 foi o melhor, pois obteve a maior produção e seletividade da fração orgânica destilável e hidrocarbonetos.

A composição dos alcatrões derivados da melhora catalítica em baixa pressão dos alcatrões da pirólise rápida de biomassa de uma unidade de leito fluidizado tendo sido investigado em relação a regeneração do catalisador HZSM – 5 (Williams e Horne, 1995). O sistema experimental usado foi um combinado de leito fluidizado de pirólise com freeboard e, logo acima, um leito fixo catalítico. O reator tinha 75 mm de diâmetro e 1 m de altura e aquecido externamente. Nitrogênio foi utilizado para fluidizar o leito numa velocidade de três vezes a velocidade de mínima fluidização, cujo leito continha areia com diâmetro médio de 250  $\mu\text{m}$ , e utilizada uma quantidade de 200 g de catalisador para compor o leito fixo. A biomassa foi alimentada por rosca transportadora, auxiliada por uma corrente de nitrogênio, numa taxa de 216 – 228  $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ . O alcatrão produzido na pirólise era altamente oxigenado, com um significativo conteúdo aquoso. Depois da catálise a porcentagem de alcatrão decresceu com um conseqüente aumento da fase aquosa, tornando-se um alcatrão altamente aromático com uma alta concentração de hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos.

Horne e Williams (1995b) estudaram a formação de vapores de pirólise numa mistura de resíduos de biomassa, pirolisada num reator de leito fluidizado de pirólise rápida em 550 °C para maximizar o processo de produção de alcatrão. Os vapores de pirólise passaram por um leito fixo catalítico com uma temperatura de 500 °C. Foram verificados nos resultados que a presença do catalisador altera dramaticamente o produto original da pirólise (Williams e Horne, 1995a). A seletividade do processo catalítico foi reduzida quando o tempo do teste foi aumentado. Foi

verificado no fracionamento químico catalítico dos alcatrões que houve um aumento nos compostos oxigenados devido à desativação do catalisador, devido ao tempo de duração dos testes experimentais.

Horne et al (1995) estudaram a pirólise de resíduos de madeira num reator de leito fluidizado. As condições experimentais para este trabalho foram a temperatura de pirólise de 550 °C, a temperatura catalítica de 500 °C, um fluxo de nitrogênio de 17 L/min e um tempo experimental de 30 min. Metanol foi injetado no freeboard antes do leito catalítico, evitando assim a possibilidade de sua degradação térmica, e uma subsequente mistura de vapores de pirólise e metanol passaram pelo leito fixo de zeólitas HZSM – 5. A presença de metanol durante o melhoramento catalítico dos vapores de pirólise aumentou a quantidade de oxigênio expelido dos vapores como água e um decréscimo na produção de óxidos de carbono. O co-processamento dos vapores de pirólise e metanol resultou num aumento da formação de compostos fenólicos alquilados e hidrocarbonetos aromáticos.

Williams e Besler (1996) investigaram a pirólise lenta de biomassa na forma de madeira de pinho num reator estático de batelada em temperaturas de pirólise de 300 a 720 °C e taxas de aquecimento de 5 a 80 K.min<sup>-1</sup>. Celulose, hemicelulose e lignina foram pirolisados num analisador termogravimétrico (TGA) nas mesmas condições experimentais do reator. O reator foi construído em aço inox e tinha uma capacidade nominal de 200 cm<sup>3</sup> e era aquecido por um forno elétrico. O sistema era continuamente purgado com nitrogênio numa taxa fixa para varrer os gases da zona de reação, reduzindo a extensão das reações secundárias tais como craqueamento térmico, repolimerização e recondensação. Uma quantidade de 25 g de amostra era colocada sobre um suporte no centro da zona quente do reator e aquecido numa taxa controlada de 5, 20, 40 e 80 K.min<sup>-1</sup>, até uma temperatura final de 300, 420, 600 e 720 °C. No reator de batelada, no regime de temperaturas baixas da decomposição da madeira, foi verificado que principalmente água, CO e CO<sub>2</sub> foram gerados e em altas temperaturas os produtos principais foram alcatrão, água, H<sub>2</sub> e hidrocarbonetos gasosos e menores concentrações de CO e CO<sub>2</sub>. Para o TGA foram correlacionados dois regimes principais de perda de massa: em baixas temperaturas – com a decomposição da hemicelulose e estágios iniciais de decomposição da celulose – e em altas temperaturas – com a decomposição total da celulose.

Biomassa na forma de resíduos de madeira foi pirolisado num reator de leito fluidizado em 550 °C em experimentos realizados por Horne e Williams (1996a) para maximizar a formação de

vapores pirolíticos. O leito catalítico operou numa temperatura de 500 °C com uma quantidade de catalisador de 100 g. A taxa de fluxo de nitrogênio utilizada no processo foi de 17 L/min. A biomassa foi alimentada no reator por uma rosca transportadora. A duração dos testes experimentais foi de 30 min. O leito catalítico foi diluído com bolas de aço inoxidável para aumentar o tempo de residência dos vapores de pirólise no leito e para fornecer superfície quente adicional para o craqueamento térmico dos vapores, o leito constituído somente de esferas provocou uma instabilidade térmica dos vapores de pirólise de biomassa ao passarem por ele, conduzindo a um aumento da formação de gases e produtos aquosos; a formação de hidrocarbonetos aromáticos não foi aumentada. Porém, a presença das esferas no leito catalítico aumentou a formação de hidrocarbonetos aromáticos, aumentando também a formação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Foi verificado também que no rendimento dos produtos gasosos individuais a formação de CO e H<sub>2</sub> dependem mais das reações térmicas do que das catalíticas durante o processo de upgrading. Contudo, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> aparecem para serem produzidos por catálise ou uma combinação de reações térmicas e catalíticas.

Biomassa na forma de misturas de resíduos de madeira foram pirolisados num reator de leito fluidizado em 400, 450, 500 e 550 °C (Williams e Horne, 1995). Os líquidos obtidos eram homogêneos, de baixa viscosidade e altamente oxigenados. Horne e Williams (1996b) verificaram que as frações químicas dos líquidos apresentavam baixas quantidades de hidrocarbonetos e as frações oxigenadas e polares foram dominantes. A formação dos produtos pirolíticos derivados da biomassa podem ser maximizados usando um reator de leito fluidizado com temperaturas moderadas de 400 – 550 °C e tempos de residência curtos. As temperaturas de pirólise de 500 e 550 °C geram produtos líquidos pirolíticos homogêneos e de baixa viscosidade.

Horne e Williams (1996c) realizaram testes experimentais com compostos oxigenados de pirólise de biomassa, passando por um leito catalítico zeólitas HZSM – 5 em temperaturas variando de 300 a 500 °C. Os resultados mostraram que o metanol pode ser cataliticamente convertido para hidrocarbonetos em baixas temperaturas de catálise (300 – 350 °C), considerando que outros componentes oxigenados requerem altas temperaturas de catálise. O equipamento usado foi um reator catalítico de leito fixo, construído em aço inox com 250 mm de comprimento (horizontal) e 25 mm de diâmetro, aquecido com resistências elétricas. O nitrogênio foi utilizado como gás de arraste. A temperatura ótima para a melhora dos líquidos pirolíticos derivados da biomassa encontra-se entre 500 – 550 °C.

A composição dos alcatrões derivados do processo contínuo, em baixa pressão e utilizando zeólitas para o melhoramento dos alcatrões gerados foi investigado por Horne e Williams (1995) com relação a regeneração do catalisador de zeólitas (HZSM – 5). Duas rotas foram sugeridas para a formação de aromáticos e PAHs durante o processo catalítico: (1) a formação de hidrocarbonetos de baixa massa molecular sobre o catalisador no qual sofrem reações de aromatização para produzir hidrocarbonetos aromáticos e PAH; (2) desoxigenação de compostos oxigenados encontrados na fração não fenólica dos alcatrões de pirólise do que diretamente dos compostos aromáticos. Concluíram que o alcatrão produzido na pirólise era altamente oxigenado, com um significativo conteúdo aquoso e após a catálise a porcentagem mássica produzida do alcatrão decresceu com um conseqüente aumento nas fases aquosa e gasosa, a regeneração dos catalisadores causou uma significativa redução na formação dos hidrocarbonetos aromáticos leves e pesados e após a catálise algumas das espécies oxigenadas foram reduzidas e algumas aumentadas em concentração.

Nokkosmäki et al (1998a) desenvolveram estudos sobre um novo método de craqueamento catalítico utilizando vapores de pirólise para a conversão em gases e hidrocarbonetos aromáticos utilizando zeólitas. Os catalisadores de zeólitas foram efetivos na remoção de oxigênio, mas a produção de líquido foi baixa. Três catalisadores foram testados, entre eles o FCC. Gases provenientes da pirólise foram injetados num tubo simulando um leito fixo catalítico. A temperatura ótima de operação com o FCC foi de 500 °C.

Segundo Maggi e Elliot (1997) os alcatrões de pirólise podem ser utilizados para a produção de energia; entretanto, a maior limitação é a sua instabilidade, pois a qualidade do produto muda durante o armazenamento. Os alcatrões possuem algumas propriedades indesejadas na aplicação como combustível tais como alto conteúdo de água, alta viscosidade, características pobres de ignição, é corrosivo e instável, entre outros (Oasmaa e Czernik, 1999). Alternativas para a melhora catalítica são métodos físicos como a adição de água ou solventes orgânicos e filtragem dos vapores quentes.

Nokkosmäki et al (1998b) verificaram, em testes de conversão catalítica de alcatrões de pirólise, que a produção de carbono nas frações líquidas decresceu com todos os catalisadores estudados. Com a utilização dos catalisadores MgO, dolomita e calcário, os compostos dos vapores de pirólise constituem principalmente gases, água e produtos da degradação de polissacarídeos tanto quanto hidrocarbonetos aromáticos. Constataram que os vapores de pirólise

foram convertidos principalmente para gases e hidrocarbonetos aromáticos com zeólitas, sendo efetivas na remoção do oxigênio, mas com o agravante de diminuir a produção de líquidos. Já com o MgO, a dolomita e o calcário compreendiam principalmente produtos da degradação de polissacarídeos e lignina.

Três diferentes tipos de alcatrões de pirólise foram melhorados num reator de leito fixo de bancada utilizando catalisadores HZSM – 5 e HY. Os efeitos da temperatura, do tipo de catalisador e do tempo de residência no reator foram investigados por Vitolo et al (1999). Os experimentos foram realizados na pressão atmosférica num reator de 20 mm de diâmetro e 700 mm de altura, em temperaturas de 410 – 490 °C e uma taxa de alimentação de alcatrão de 5,9 mL.h<sup>-1</sup>. Os produtos obtidos foram dependentes das características do catalisador utilizado: um produto com maioria de hidrocarbonetos aromáticos é obtido quando zeólitas HZSM – 5 são usadas e um produto com maioria de hidrocarbonetos alifáticos é produzido quando zeólitas HY e sílica-alumina são usadas. A melhora catalítica dos alcatrões pirolíticos para combustível é obtida utilizando zeólitas HZSM – 5, onde o óleo pode ser separado facilmente da fase aquosa; a maior produção de alcatrão foi obtida numa temperatura de 450 °C, produzindo um alcatrão altamente desoxigenado com um poder calorífico elevado e uma boa combustibilidade.

Nokkosmäki et al (2000) testaram alcatrões de pirólise produzidos num pirolisador atmosférico de leito fluidizado (1 kg.h<sup>-1</sup>) numa temperatura de catálise de 400 °C. O objetivo foi estudar o efeito catalítico do óxido de zinco na composição e na estabilidade do alcatrão obtido da pirólise rápida. Os alcatrões de pirólise rápida são ácidos, viscosos, reativos e termicamente instáveis. A melhora catalítica desta fração líquida tem sido realizada empregando hidrotratamento catalítico com CoMo, NiMo ou alumina bem como zeólitas, na pressão atmosférica e sem a presença de hidrogênio. A desoxigenação do alcatrão foi alta e a produção de líquidos foi baixa. A estabilidade foi determinada pela medida do aumento da viscosidade. A variação da viscosidade e do conteúdo de água foi medida antes e depois dos testes de estabilidade. Foram verificados nos resultados que houve melhoras na estabilidade dos alcatrões tratados com ZnO.

Williams e Nugranad (2000) pirolisaram casca de arroz num reator de leito fluidizado em 400, 450, 500, 550 e 600 °C e, em seguida, os vapores passaram por um leito catalítico de zeólitas HZSM – 5 em temperatura de 400, 450, 500, 550 e 600 °C. O reator de leito fluidizado tinha um diâmetro de 75 mm e uma altura de 1 m e foi construído em aço inox. O leito foi constituído de

areia, com diâmetro médio de 250 mm e uma altura estática de 100 mm, e a taxa de alimentação da casca de arroz foi de 200 g.h<sup>-1</sup>. A casca de arroz foi alimentada por um período de 20 min. A produção de alcatrão foi reduzida, mas os componentes oxigenados presentes na composição do alcatrão também sofreram redução. A influência do catalisador foi a de converter o oxigênio dos alcatrões de pirólise para H<sub>2</sub>O nas temperaturas menores do catalisador e para CO e CO<sub>2</sub> nas altas temperaturas. Após o processo catalítico do alcatrão a quantidade de oxigênio é reduzida, mas não é totalmente eliminada. Portanto, o sistema experimental utilizado de leito fluidizado com leito fixo de catalisadores pode não ser apropriado para a reação adequada de vapores de pirólise e catálise. O alto conteúdo de cinzas na casca de arroz foi sugerido para catalisar a degradação térmica dos constituintes desta biomassa e influenciam a composição química do alcatrão gerado. Foi obtido nos alcatrões catalisados um grande aumento nos constituintes aromáticos e houve aumento na aromaticidade quando a temperatura de pirólise foi aumentada.

Lappas et al (2002) obtiveram um rendimento de produto líquido de 70 % em massa da biomassa alimentada em testes realizados num reator de leito fluidizado circulante utilizando nitrogênio como gás de fluidização, areia, FCC e ZSM – 5. A pirólise catalítica de biomassa geralmente conduz a uma produção adicional de água, coque e gases comparados ao processo convencional; entretanto, a qualidade do produto líquido obtido e sua composição são melhoradas. A estabilidade do alcatrão foi checada como a mudança de viscosidade depois do aquecimento a 75 °C por 24 h e, logo após, medida em 25 °C. Todas as amostras de alcatrão exibiram uma aceitável estabilidade. Como consequência do processo catalítico, o catalisador de zeólita torna-se desativado e tem de ser periodicamente ou continuamente regenerado. O catalisador é desativado pelo coque ou depósitos de alcatrão no qual neutralizam os sítios ácidos e bloqueio dos poros do catalisador, resultando num decréscimo em sua atividade e seletividade.

O catalisador fresco ativado gera uma alta concentração de compostos poliaromáticos (PAH) e em tempos de residência menores, dos gases da pirólise no leito catalítico, obtinha-se concentrações menores deste composto (Yaman, 2004).

#### 2.7.4. Aglomeração

Goldberger (1967), com um estudo sobre problemas de fluidização de um leito de cinzas de carvão, verificou que em velocidades maiores e tamanhos grandes de partículas se reduz a tendência das partículas de cinza aglomerarem-se.

Maniatis et al (1988) estudaram a gaseificação de madeira picada num reator de leito fluidizado utilizando um fator de ar entre 0,2 e 0,4, com uma temperatura variando de 680 a 975 °C, obtendo gases de pirólise e carvão. O carvão foi gaseificado por vapor e dióxido de carbono e parcialmente queimado por oxigênio, enquanto os gases da pirólise participaram das reações secundárias. Constataram que o fator de ar tem a mais forte influência na temperatura do leito, na qualidade do gás e na eficiência térmica. Verificaram que em temperaturas acima de 900 °C houve aglomeração da areia, devido a baixa temperatura de fusão de metais alcalinos eutéticos encontrados nas cinzas do material alimentado.

Salour et al (1989) relataram os problemas de aglomeração na combustão de palha de arroz e de uma mistura de palha de arroz e madeira num reator de leito fluidizado e constataram que o processo ocorria em grandes volumes de material alimentado e temperatura de fusão baixa das cinzas. Segundo Raask (1985) os mecanismos de sinterização ocorrem devido aos seus fluxos viscosos, à condensação do vapor, à difusão e à tensão superficial, sendo o fluxo viscoso o mais aceito pelos pesquisadores de carvão. A aglomeração ocorreu em todos os experimentos utilizando somente palha de arroz.

A composição química da biomassa é extremamente variada, num extremo as cinzas de casca de arroz, de quase pura sílica em sua composição, e em outro as cinzas de madeira, com sete ou mais espécies principais. Óxidos de metais nas cinzas do carvão têm sido classificados como ácidos ou básicos. O total ácido é a somatória das frações mássicas de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas cinzas. O total básico é a somatória das frações mássicas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  (Salour et al, 1989).

Ergudenler e Ghaly (1993) investigaram os efeitos da taxa de alimentação da palha e da composição das cinzas nas características de aglomeração do material do leito (areia de sílica) num sistema de gaseificação de leito fluidizado. Observaram que o leito fluidizado aglomerava-se ao redor de 800 °C, onde o material do leito começou a formar aglomerados de 3 – 5 mm. Mudanças na velocidade de fluidização ou na taxa de abastecimento de combustível não

melhoraram as características de aglomeração. Foi sugerido que o óxido de potássio, encontrado em grande quantidade na palha, funde-se e penetra através dos vazios da areia de sílica formando silicatos de temperatura de fusão baixa e ligando as partículas de areia.

Rasul e Rudolph (2000) relataram dificuldades na fluidização do bagaço de cana na combustão em leito fluidizado devido a sua natureza fibrosa, baixa densidade e alta quantidade de umidade, e constataram que para o reator de leito fluidizado ser viável, necessita-se fluidizar uma mistura de sólidos inertes e de combustível. O grau de mistura em qualquer sistema depende da competição entre os potenciais de mistura e segregação. As propriedades do sólido inerte são as chaves para a obtenção de fluidização satisfatória e o tamanho, a densidade e a forma são as variáveis críticas a considerar. Misturas binárias fluidizadas não exibem tendência para segregar sobre uma combinação particular de frações volumétricas de sólidos e de fluidos. Portanto, se as propriedades de uma partícula são dadas, outra partícula pode ser selecionada para evitar a segregação.

## **2.8. Técnicas de pirólise rápida**

O maior interesse dos países desenvolvidos em relação à pirólise está direcionado para a obtenção de produtos líquidos, devido à elevada densidade energética e potencial para substituir combustíveis líquidos derivados do petróleo. As pesquisas têm demonstrado que as máximas quantidades de líquidos (alcatrão) são obtidas operando o reator com elevadas taxas de aquecimento, moderadas temperaturas finais de pirólise e curtos tempos de residência, tanto da partícula de biomassa quanto dos produtos voláteis formados, visando minimizar as reações secundárias. Os processos pirolíticos que cumprem com estas condições são os processos de pirólise rápida.

A partir da pirólise rápida pode ser obtido alcatrão primário (alcatrão que não sofre reações secundárias) de alta viscosidade e grande afinidade pela água (até 50%), em quantidades que variam entre 55% e 80% em massa referida à biomassa alimentada (base seca).

Nos processos pirolíticos as taxas de aquecimento da biomassa são altas e os tempos de residência tanto da partícula quanto dos seus produtos de decomposição são curtos. A rápida taxa de aquecimento é necessária para levar rapidamente a amostra para a temperatura de reação

desejada antes que reações secundárias indesejáveis ocorram. O objetivo principal de utilização deste processo é a obtenção de líquidos e gases.

Em geral o alcatrão primário pode ser utilizado em duas grandes vertentes:

- a. Como combustível, na substituição do óleo combustível;
- b. Como fonte de produtos químicos.

Existe uma terceira variante que é o processamento posterior para convertê-lo em hidrocarbonetos do tipo diesel ou gasolina, mediante a hidrogenação catalítica ou desoxigenação por tratamento com zeólitas.

Os rendimentos de alcatrão são de 55 % (base seca) com um pH de 2 a 3. Sua densidade aparente está entre 0,18 a 0,24 g/cm<sup>3</sup> e seu poder calorífico é estimado em 33 MJ/kg.

Trabalhos recentes com o processo de pirólise rápida, desenvolvido na Universidade de Waterloo (WFPP), têm sido direcionados para uma análise mais completa dos produtos líquidos e a investigação de como a composição dos produtos varia com as condições de operação. Foram verificados que os alcatrões de madeira produzidos pelo processo WFPP contêm uma fração derivada do conteúdo de lignina no qual representa aproximadamente 80 % deste composto. Esta lignina pirolítica é relativamente mais rica em grupos seringil do que lignina original e tem um apreciável conteúdo de metoxi- (Radlein et al, 1987).

O reator de leito fluidizado circulante da Ensyn, com uma capacidade de 4 t/h e utilizando areia como material inerte, produz um alcatrão cujas principais características são: teor de umidade de 16%, pH = 2,5 e poder calorífico superior de 19,3 MJ/kg (base úmida). As quantidades de alcatrão, gás e carvão vegetal obtidas em base seca são, respectivamente, 65, 15 e 10 % em massa (Baker e Elliot, 1988).

O Processo de Pirólise Rápida de Waterloo (WFPP – Waterloo Fast Pyrolysis Process) tem sido desenvolvido para maximizar a produção de líquidos pela rápida decomposição térmica de biomassa lignocelulósica (Piskorz et al, 1989). O processo opera em pressão atmosférica e a reação ocorre num leito fluidizado de areia. Condições ótimas para a madeira são 450 – 550 °C e 0,5 s de tempo de residência do gás. A natureza do gás de fluidização tem pouca influência sobre a produção. Altos rendimentos de anidroaçúcares podem ser obtidos pela pirólise rápida atmosférica.

A tecnologia de pirólise ablativa desenvolvida pelo NREL produz um alcatrão com 55% (base seca) de rendimento e 10% (base seca) de rendimento em carvão vegetal. O líquido pirolítico tem um pH variando entre 2 e 3 e o carvão obtido possui um teor de voláteis de 15%-45% (base seca), densidade aparente entre 0,18 g/cm<sup>3</sup> e 0,24 g/cm<sup>3</sup> e um poder calorífico superior maior que 33 MJ/kg.

No Departamento de Engenharia Química e Química Aplicada da Aston University, experimentos de pirólise rápida estão sendo realizados em dois tipos diferentes de reatores: um reator ablativo com capacidade de 3 a 5 kg/h, e um reator de leito fluidizado com capacidade entre 1,5 e 2 kg/h. A biomassa utilizada nos ensaios para cada reator tem sido a madeira de pinho, e a temperatura de operação do reator variou na faixa de 450°C e 600°C. Tempos de residência da fase gás/vapor em torno de 1 segundo foram usados verificando-se a maior quantidade de líquido orgânico entre as temperaturas de 500°C e 515°C nos dois reatores (Bridgwater e Bridge,1991).

### **2.8.1. O reator de leito fluidizado**

Os reatores de leito fluidizado permitem um limite amplo de operação e admitem o uso de uma variedade de combustíveis com diferentes composições de umidade, composição química e distribuição granulométrica. Essa flexibilidade nas condições de operação é realizada pela variação na velocidade do ar, relação ar/combustível, tipo e tamanho do material do leito, relação de combustível alimentado, taxa de remoção de calor e recirculação da partícula. Assim sendo, o leito fluidizado é uma das principais tecnologias utilizadas para combustíveis de biomassa devido a excelente uniformidade na distribuição de temperatura, ao controle estequiométrico do processo e às altas taxas de transferência de calor bem como boas eficiências na conversão do combustível.

Vários artigos relacionados à gaseificação de biomassa foram incorporados à pesquisa por apresentarem muitas características comuns com o processo de pirólise de biomassa, uma vez que as variáveis a serem controladas e as dificuldades encontradas fazem parte do mesmo processo, tais como:

- a temperatura do leito fluidizado é o parâmetro de maior influência sobre a concentração de CO e H<sub>2</sub>, na gaseificação do bagaço de cana e da casca de arroz;

- maiores temperaturas e maiores taxas de aquecimento favorecem a conversão dos voláteis em produtos líquidos condensáveis, os quais utilizam o mesmo carbono volátil necessário para a formação do CO;
- mecanismos que controlam a taxa de volatilização: (a) transferência de calor para a superfície do combustível, que por sua vez é uma função de sua granulometria, (b) transferência de calor através do corpo do combustível, que é função de sua condutividade térmica, e (c) transferência de massa dos voláteis no interior do combustível até a sua superfície externa, função da porosidade da biomassa.

Pouco se conhece sobre os mecanismos de volatilização em leito fluidizado. Trabalhos sobre volatilização e combustão de carvão em leito fluidizado indicam que a evolução dos voláteis depende da taxa de aquecimento (Pillai, 1981) e que a matéria volátil dada pela análise imediata prevê uma medida relativa da quantidade de voláteis no leito.

Existem três variáveis fundamentais que influenciam o processo de pirólise no desenvolvimento das reações, quais sejam:

- A taxa de aquecimento;
- A temperatura máxima na qual se desenvolve a reação; e
- A pressão no reator.

O rendimento dos produtos líquidos é favorecido pelas temperaturas moderadas (tipicamente 400 – 600 °C) e pelas baixas pressões do processo de pirólise. É também um processo com rápida taxa de aquecimento (10 – 1000 °C/s) cuja produção de alcatrão é maximizada e o tempo de residência do vapor é normalmente menor do que 2 s (Graham et al, 1984).

As características essenciais de um processo de pirólise rápida segundo Bridgwater et al. (1999) são:

- Taxas de aquecimento e transferências de calor muito altas, nas quais geralmente requerem uma alimentação de biomassa finamente moída;

- Temperatura de reação da pirólise cuidadosamente controlada de aproximadamente 500 °C na fase vapor, com tempos de residência do vapor baixos, tipicamente menores que 2 s;
- Rápido resfriamento dos vapores da pirólise para gerar alcatrão.

O alto conteúdo de oxigênio é indicativo da presença de alguns grupos altamente polares conduzindo a altas viscosidades e pontos de ebulição tanto quanto a estabilidade química relativamente baixa (Bridgwater et al., 1999).

Maniatis et al (1989) construíram um reator de leito fluidizado para gaseificação com 0,8 m de diâmetro interno baseados nos resultados obtidos numa unidade de escala laboratorial. Relataram os principais fatores que podem afetar a composição do gás dentro do sistema, que são o fator de ar, a temperatura do leito, a composição do material alimentado e a quantidade de material alimentado.

Golovina et al (1990), estudaram a cinética de gaseificação do coque numa temperatura limite de 677 – 1077 °C com concentrações de vapor de 10 – 27 % pelo volume de material alimentado, velocidade de fluxo da mistura igual a 0,5 m/s, e assumiram os seguintes sistemas químicos para as reações primárias (Walker et al, 1969; Temkin et al, 1968):



acompanhadas das reações secundárias:



Como o processo gerava pouco metano sob pressão atmosférica, a reação com formação de metano não foi levada em consideração.

Maniatis (1990) pesquisou a gaseificação de resíduos agrícolas e florestais para gerar gás combustível, utilizando um reator de leito fluidizado laboratorial e obteve uma alta concentração de nitrogênio pelo fato de operar o equipamento com ar atmosférico. Dos componentes combustíveis de maior interesse, o monóxido de carbono teve a maior concentração, seguidos pelo hidrogênio e pelo metano. Os balanços de massa aproximados foram de 81, 98 e 92 %, respectivamente para a casca de arroz, a casca de côco e a casca de palma. Relatou que o fator ar foi o parâmetro mais importante na gaseificação. Verificou que quando o fator ar era diminuído, a temperatura do reator era reduzida e a concentração dos produtos da pirólise, incluindo alcatrões e vapores orgânicos condensáveis, aumentavam. Concluiu que as condições ótimas de operação foram obtidas num fator ar entre 0,2 e 0,3 resultando num poder calorífico do gás produzido localizado entre 5 e 6 MJ.Nm<sup>-3</sup>.

Samolada e Vasalos (1991) pesquisaram um sistema constituído de 3 reações paralelas independentes (Shafizadeh, 1980) para descrever as reações primárias da pirólise de madeira num reator de leito fluidizado de batelada em temperaturas de 400 – 500 °C, utilizando sílica (150 g) como material inerte do leito. O tempo de residência do gás foi controlado em 7 a 11 s. Uma vez estabelecida a temperatura desejada, uma válvula pneumática injetava uma amostra de madeira de 2 g dentro do leito. Uma energia de ativação de 56,48 kJmol<sup>-1</sup> e 94,49 kJmol<sup>-1</sup> tem sido estimada para a evolução dos voláteis totais e gases, respectivamente. Monóxido de carbono e dióxido de carbono são os produtos gasosos primários da pirólise da madeira de pinheiro.

Jollez et al (1991) utilizaram um sistema de amostragem isocinético para determinar os constituintes das partículas, alcatrões, compostos orgânicos voláteis e água na saída do reator de gaseificação. Verificaram que o gás produzido requeria pós-tratamento, pois, continha carbono residual fino ( $\cong$  1,5 % em massa de material seco) e alcatrão (2,8 – 3,8 % em massa de material seco). O gás produzido (livre de carbono, alcatrão e umidade) tinha um valor de aquecimento de 6,1 MJ.Nm<sup>-3</sup> de gás seco.

Segundo Reed (1981) a variação da relação do ar pelo material alimentado pode ser simplificada como a relação de equivalência (ER):

$$ER = \frac{\text{massa\_do\_ar}}{\text{massa\_da\_madeira\_seca} \left( \frac{\text{ar}}{\text{madeira}} \right)_{\text{estequiométrica}}}$$

A composição do gás é um importante indicador para o desempenho do gaseificador. A composição do gás é grandemente influenciada pela temperatura do leito e pelas reações secundárias que incluem a redução do carvão, o craqueamento do alcatrão, a reação de shift etc. Quase todos os componentes variam com o ER. O poder calorífico do gás produto não muda muito quando o ER é alterado (Jianzhi et al, 1992).

Maniatis et al (1992) fizeram um levantamento de todos os parâmetros que devem ser considerados para uma operação eficiente do gaseificador como, por exemplo, as características da biomassa, o pré-tratamento da biomassa, o custo da biomassa, o tipo de gaseificador, as condições de gaseificação, a composição e a qualidade do gás, a limpeza e a purificação do gás, a aplicação do gás combustível, entre outros. Algumas particularidades do material alimentado também foram citadas como a baixa densidade volumétrica (problemas de alimentação e manejo), a alta quantidade de cinzas (sinterização no leito fluidizado), a alta quantidade de inertes (aumento do atrito das partes mecânicas), a alta umidade contida (reduz significativamente a eficiência de gaseificação) e a sazonalidade da cultura (problemas de abastecimento).

Os aspectos chave da gaseificação são a facilidade e a confiabilidade do sistema de alimentação em estudos de gaseificação de biomassa (Czernik et al, 1992; Gomez et al, 1999).

Observações em um leito fluidizado de vidro (Pillai, 1982) sugerem que a volatilização de partículas de carvão ocorre do seguinte modo:

- a. quando os voláteis evoluem, eles formam uma bolha ao redor da partícula de carvão, de onde eles originam. Nessa bolha haverá voláteis fluindo radialmente para fora, sendo consumidos na fronteira;
- b. a bolha, na sua tentativa de passar pelo leito, se alonga para cima e, ao fazê-lo, surgem forças de empuxo sobre a partícula de carvão que se movimentam para cima;
- c. quando o sistema partícula do carvão/bolha de voláteis alcança a superfície do leito, uma chama tipo pluma consome rapidamente a bolha de voláteis ou, quando não há atmosfera oxidante, os voláteis se dispersam pelo freeboard;

- d. sem a bolha de voláteis, a partícula de carvão perde a sustentação e se move para baixo;
- e. se os voláteis ainda estão evoluindo, o processo se repete.

O tempo de emissão de voláteis segue a relação (Pillai, 1985; Stubington, 1980):

$$t_v = bd_i^n \quad (2.69)$$

onde:  $t_v$  : tempo de volatilização, s;

$d_i$ : diâmetro equivalente da partícula, m;

b: constante dimensional, s/m<sup>n</sup>;

n: expoente:

n = 1: para controle cinético;

n = 2: para controle difusional.

Para o equacionamento correto de modelos de volatilização necessita-se incluir a transferência de calor, tanto de partículas isotérmicas como de partículas não isotérmicas, e a reação química, especificando-se o coeficiente externo de transferência de calor e os parâmetros cinéticos (Wildegger-Gaissmaier e Agrawal, 1990). A presença de umidade (no qual retarda o início da volatilização em leito fluidizado) e a ocorrência de encolhimento da partícula são também parâmetros importantes.

A seguir são apresentados os resultados referentes ao balanço de massa de um processo de pirólise rápida de um reator de leito fluidizado semelhante ao utilizado nesta pesquisa (Tabela 2.2), a análise elementar da fração líquida (Tabela 2.3) e os gases gerados neste processo (Tabela 2.4). O reator utilizado foi um de leito fluidizado, com 75 mm de diâmetro por 500 mm de altura, construído em aço inoxidável. O gás de fluidização foi o nitrogênio, pré-aquecido antes de entrar no reator. A taxa de fluxo do nitrogênio foi suficiente para fornecer três vezes a mínima fluidização para o leito. O material do leito foi areia de quartzo com um diâmetro médio de 250 µm e uma altura de leito estático de 80 mm. A biomassa foi alimentada no reator por uma rosca transportadora numa taxa de 0,216 a 0,228 kg/h. O tempo de residência dos vapores de pirólise no reator quente foi de aproximadamente 2,5 s numa temperatura de pirólise de 500 °C.

**Tabela 2.2:** Rendimento dos produtos (% massa) da pirólise rápida de madeira (Horne e Williams, 1996b).

Temperatura (°C)	Carvão	Líquido	Gases	Total
400	24,1	65,5	10,2	99,8
450	21,4	65,7	11,1	98,2
500	18,9	66,0	14,6	99,5
550	17,3	67,0	14,9	99,2
550	16,7	67,8	15,7	99,2
550	17,1	66,2	15,2	98,5

É verificado na análise elementar que o líquido da pirólise antes da remoção da água contém significativamente menos carbono do que a biomassa original (Tabela 2.3).

**Tabela 2.3:** Composição elementar (% massa) dos produtos da pirólise rápida de madeira (Horne e Williams, 1996b).

Temperatura (°C)	C	H	O
Total de produtos líquidos			
400	38,6	8,52	51,7
450	39,9	8,61	50,4
500	37,6	8,42	53,0
550	38,1	8,46	52,8
Produtos líquidos após a remoção da água			
400	58,1	6,10	34,6
450	58,0	6,24	35,0
500	57,2	6,12	35,2
550	59,6	6,05	33,5

A remoção da água (Tabela 2.3) pode não ser benéfica, uma vez que o produto líquido da pirólise rápida da madeira é instável em temperaturas elevadas e polimeriza quando exposto ao ar. A viscosidade do líquido pirolítico pode também ser aumentada pela remoção da água, no qual poderia afetar seu uso como combustível (Horne e Williams, 1996b).

**Tabela 2.4:** Rendimento dos gases da pirólise rápida (% massa) de madeira (Horne e Williams, 1996b).

Temperatura (°C)	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
400	3,75	6,02	0,018	0,21
450	4,20	6,32	0,022	0,35
500	6,76	6,61	0,022	0,58
550	6,71	6,86	0,023	0,69

### 2.8.2. O processo RTI (Scott et al, 1999).

Foram encontrados em trabalhos realizados nos períodos de 1980 a 1984 pelo grupo de pesquisa de pirólise da Universidade de Waterloo (Scott et al, 1985) que certas condições de reação são favoráveis a um rendimento máximo de produto orgânico líquido obtido das madeiras e da maioria dos materiais lignocelulósicos. Tais condições requerem operação à pressão atmosférica, temperatura de operação entre 450 a 550 °C, tempos de residência dos voláteis menores que 1 s e uma taxa de aquecimento muito alta para a biomassa. O sistema encontrado para atender a tais condições foi o reator de leito fluidizado raso com sólido inerte, tipicamente areia. Uma vantagem da metodologia de pirólise rápida é que essencialmente todo o conteúdo de cinzas da biomassa alimentada permanece no carvão, e assim permite um combustível líquido com baixo conteúdo de cinzas e enxofre.

Alguns objetivos específicos do projeto RTI:

1. o resfriamento requerido do vapor de alcatrão deve ser minimizado pelo uso de uma relação pequena de gás/biomassa alimentada;
2. o reator de pirólise deve operar na mínima temperatura possível;
3. os produtos devem sair do reator de pirólise numa mínima temperatura possível, na qual deve preferencialmente estar no limite de 400 a 420 °C, e no qual sugere-se que a operação adiabática seja utilizada, na qual é facilmente realizável num padrão de sistema de leito fluidizado;

4. uma fonte independente de calor poderia permitir mais flexibilidade no projeto e controle mais simples;
5. o reator deve ser um tipo no qual causa a mínima quantidade de atrito de partículas de carvão formadas, isto é, um leito borbulhante.

A maioria destes requerimentos poderia utilizar uma areia fina e uma taxa baixa de fluxo de gás para o leito fluidizado, junto com uma temperatura mínima do reator.

Especificamente, termoanálises num leito fluidizado com uma relação de altura de leito estático pelo diâmetro do reator maior do que um ( $H/D > 1$ ), na pressão atmosférica, num limite de temperatura de 360 a 490 °C e com tempos de residência do gás maiores que 2 s, tem um rendimento líquido e composição similar aqueles obtidos em pirólise rápida, em temperaturas maiores e em tempos de residência menores (0,3 a 0,8 s). Pelos resultados verifica-se que o que é efetivo na pirólise rápida de biomassa pode ser satisfatoriamente realizado num reator convencional de leito fluidizado com uma relação H/D maior do que um. Foram obtidos rendimentos satisfatórios com a maioria das biomassas estudadas em temperaturas de 400 a 450 °C, tempos de residência de voláteis de aproximadamente 2 a 10 s, utilizando areia fina como material inerte do leito, que permitiu uma menor taxa de fluxo de gás de fluidização (embora alto o bastante para completar a separação do carvão do processo) e uso de fonte indireta de calor, resultando num melhoramento da eficiência térmica para o processo.

## **2.9. Características fluidodinâmicas do leito fluidizado**

### **2.9.1. Velocidade superficial da mínima fluidização**

Segundo Kunii e Levenspiel (1969) e Geldart (1986) o início da fluidização ocorre quando a massa efetiva das partículas do material presente no leito for equilibrada pela força de arraste do gás em movimento. Matematicamente, esta formulação teórica pode ser definida por:

$$\Delta P.A = AH_{mf} (1 - \varepsilon_{mf})(\rho_s - \rho_g)g \quad (2.70)$$

onde:

- $\Delta P$  é a queda de pressão do gás através do leito,  $N/m^2$ ;  
 $A$  é a área da secção transversal da coluna de fluidização à altura do leito,  $m^2$ ;  
 $H_{mf}$  é a altura do leito nas condições de mínima fluidização,  $m$ ;  
 $\varepsilon_{mf}$  é a porosidade do material do leito nas condições de mínima fluidização;  
 $\rho_s$  é a densidade do material sólido do leito,  $kg/m^3$ ;  
 $\rho_g$  é a densidade do gás,  $kg/m^3$ ;  
 $g$  é a aceleração da gravidade,  $m/s^2$ .

Por outro lado, sabe-se que a queda de pressão num leito fixo (estacionário) de partículas não esféricas de iguais tamanhos foi correlacionada por Ergun resultando:

$$\frac{\Delta P}{H} \cong 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2 \cdot (\mu_g U)}{\varepsilon^3 \cdot (\phi d_{pe})^2} + 1,75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon) \cdot \rho_g U^2}{\varepsilon^3 \cdot (\phi d_{pe})} \quad (2.71)$$

onde:

- $H$  altura do leito estacionário de partículas,  $m$ ;  
 $\varepsilon$  porosidade do material inerte do leito na condição de leito estacionário;  
 $\mu_g$  viscosidade dinâmica do gás,  $Pa \cdot s$ ;  
 $U$  velocidade superficial do gás através do leito fixo de partículas,  $m/s$ ;  
 $d_{pe}$  diâmetro da esfera com o mesmo volume da partícula,  $m$ ;  
 $\phi$  esfericidade das partículas do leito, adimensional

Na maioria dos materiais, além dos sólidos não serem esféricos, eles são de diferentes tamanhos, sendo necessário caracterizá-los granulometricamente através do chamado diâmetro médio equivalente de partícula ( $d_p$ ). Neste caso, a determinação da queda de pressão no leito fixo de partículas sólidas não-esféricas e com determinada distribuição de tamanho, é definida a partir da equação de Ergun, substituindo o  $d_{pe}$  pelo  $d_p$  da amostra, sendo que, para sólidos isotrópicos:

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi} \cdot \text{Re}_{mf}^2 + \frac{150 \cdot (1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi^2} \cdot \text{Re}_{mf} = \text{Ar} \quad (2.72)$$

onde:

$$\text{Re}_{mf} = \frac{d_p \cdot U_{mf} \cdot \rho_g}{\mu_g} \quad (2.73)$$

$$\text{Ar} = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_{sol} - \rho_g) \cdot g}{\mu_g^2} \quad (2.74)$$

Wen e Yu (1966) sugerem as seguintes relações aplicáveis a uma grande variedade de sistemas sólido-fluido, caso os valores de  $\varepsilon_{mf}$  e  $\phi$  sejam desconhecidos, ou só um deles seja conhecido:

$$\frac{1}{(\phi \varepsilon_{mf}^3)} \cong 14 \quad (2.75)$$

$$\frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{(\phi^2 \varepsilon_{mf}^3)} \cong 11 \quad (2.76)$$

Substituindo as equações (2.75) e (2.76) na equação (2.72) para a condição de mínima fluidização, teremos a seguinte equação:

$$U_{mf} = \frac{\mu_g}{\rho_g \cdot d_p} \left[ (1135,7 + 0,0408 \cdot \text{Ar})^{0,5} - 33,7 \right] \quad (2.77)$$

- Para partículas pequenas, com baixos valores do número de Reynolds de partícula ( $\text{Re}_p < 20$ ), onde predominam as perdas viscosas:

$$U_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_s - \rho_g) g}{1650 \mu_g} \quad (2.78)$$

- Para partículas grandes, elevados valores do número de Reynolds de partícula ( $Re_p > 1000$ ), onde predominam as perdas de energia cinética:

$$U_{mf} = \left( \frac{d_p (\rho_s - \rho_g) g}{24,5 \rho_g} \right)^{0,5} \quad (2.79)$$

### 2.9.2. Velocidade terminal

A velocidade terminal de uma partícula sólida ou do conjunto das mesmas, constitui outra das propriedades fluidodinâmicas dos materiais sólidos e pode ser definida, segundo Kunii e Levenspiel (1969), como a máxima velocidade do gás que limita o leito fluidizado.

A velocidade terminal de uma partícula esférica ou do conjunto delas pode ser estimada, teoricamente, através do uso de diferentes equações que relacionam as propriedades físicas do material sólido e do gás que o percorre. Souza Santos (1996) propôs o seguinte procedimento de cálculo para estimar a velocidade terminal de partículas esféricas.

Procedimento:

1. Calcular o número de Reynolds da partícula;

$$Re_p = \frac{d_p \rho_g U_t}{\mu_g} \quad (2.80)$$

onde:

$$U_t = \left( \frac{4(\rho_s - \rho_g)^2 g^2}{225 \rho_g \mu_g} \right)^{1/3} d_p \quad (2.81)$$

sendo  $\rho_p$  é a densidade aparente das partículas,  $kg/m^3$ .

2. Sendo  $0,4 < Re_p < 500$ , então a velocidade terminal fica definida como sendo o valor calculado pela equação (2.79);
3. Caso não seja cumprida a condição para o  $Re_p$  anterior, calcula-se a velocidade terminal através da seguinte equação:

$$U_t = \frac{g(\rho_p - \rho_g)^2 d_p^2}{18\mu_g} \quad (2.82)$$

4. Calcula-se o  $Re_p$ . Caso esse valor seja menor que 0,4, estima-se a velocidade terminal pela equação (2.80);
5. Finalmente, se  $Re_p > 500$ , a velocidade terminal é calculada da seguinte forma:

$$U_t = \left( \frac{3,1(\rho_p - \rho_g)gd_p}{\rho_g} \right)^{0,5} \quad (2.83)$$

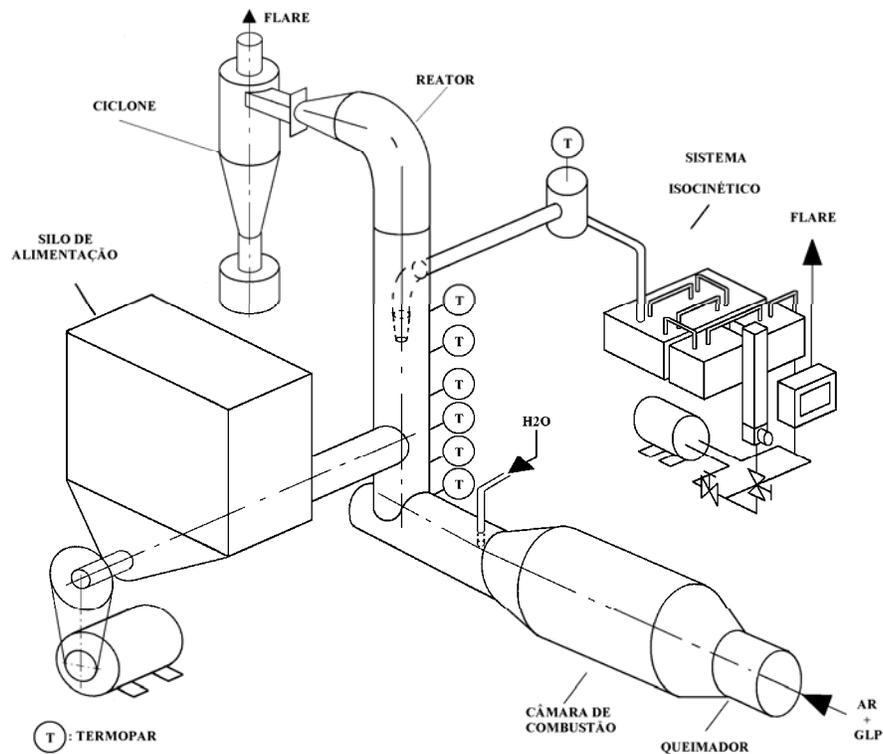
## Capítulo 3

### Materiais e métodos

#### 3.1 – Descrição do experimento com o pirolisador

##### 3.1.1 – Geral (Pirolisador)

O sistema experimental (Figuras 3.1 e 3.2) encontra-se no Laboratório de Combustíveis e Combustão do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos (DETF) da UNICAMP.



**Figura 3.1:** Esquema do sistema experimental (Pirolisador).



**Figura 3.2:** Foto do sistema experimental (Pirolisador).

O gás de fluidização foi obtido pela queima de GLP em ar numa câmara de combustão ligada ao reator, de forma a gerar um gás inerte, apropriado para a ocorrência da pirólise de biomassa. Para calcular a relação ar/combustível estequiométrica necessária para conseguir a combustão completa do  $O_2$ , foram assumidas as seguintes composições em base molar para o ar e o GLP:

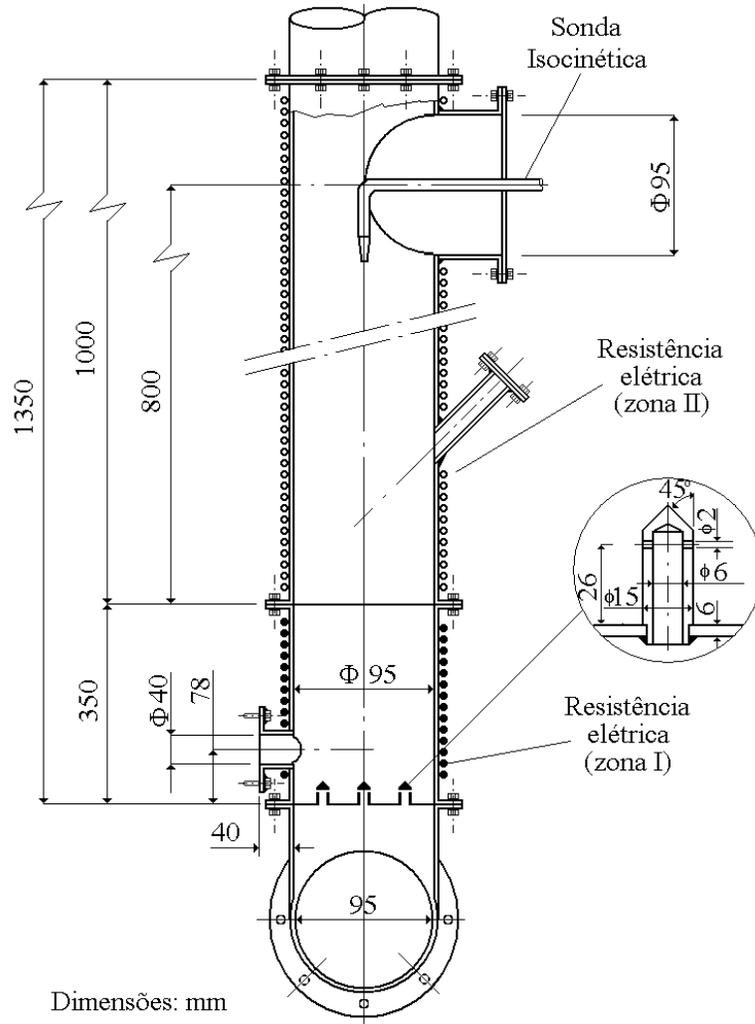
**Tabela 3.1:** Composição do ar e do GLP empregada.

<b>Ar (% massa)</b>	<b>GLP (% massa)</b>
76,7 % de nitrogênio ( $N_2$ )	<b>Hidrocarbonetos parafínicos:</b>
23,3 % de oxigênio ( $O_2$ )	1,0 % de etano ( $C_2H_6$ )
	30,6 % de propano ( $C_3H_8$ )
	32,9 % de butano ( $C_4H_{10}$ )
	<b>Hidrocarbonetos olefínicos:</b>
	20,7 % de propeno ( $C_3H_6$ )
	14,7 % de buteno ( $C_4H_8$ )

### 3.1.2 - Reator de leito fluidizado

O reator de leito fluidizado (Figura 3.3) é um sistema que possui um plenum por onde é introduzido o gás da combustão, uma placa distribuidora que suporta o leito e distribui uniformemente o ar através do leito de sólidos, a câmara do leito onde ocorre o processo propriamente dito e um ciclone, que separa e coleta o material elutriado.

O corpo do reator foi construído em aço inoxidável 310 com 5 mm de espessura, dispensando o uso de material refratário resultando em maior resistência mecânica e versatilidade nas mudanças de temperatura. O reator foi isolado externamente com fibra cerâmica (Fiberfrax) com 25 mm de espessura. Para assegurar a uniformidade radial da temperatura no interior do leito, duas resistências elétricas foram montadas sobre as paredes externas do reator, sendo uma na seção envolvendo o leito fluidizado e a outra o freeboard. Operada com a potência correta, a resistência minimiza a perda de calor do leito para o meio e inibe a formação de um gradiente térmico.



**Figura 3.3:** Reator experimental.

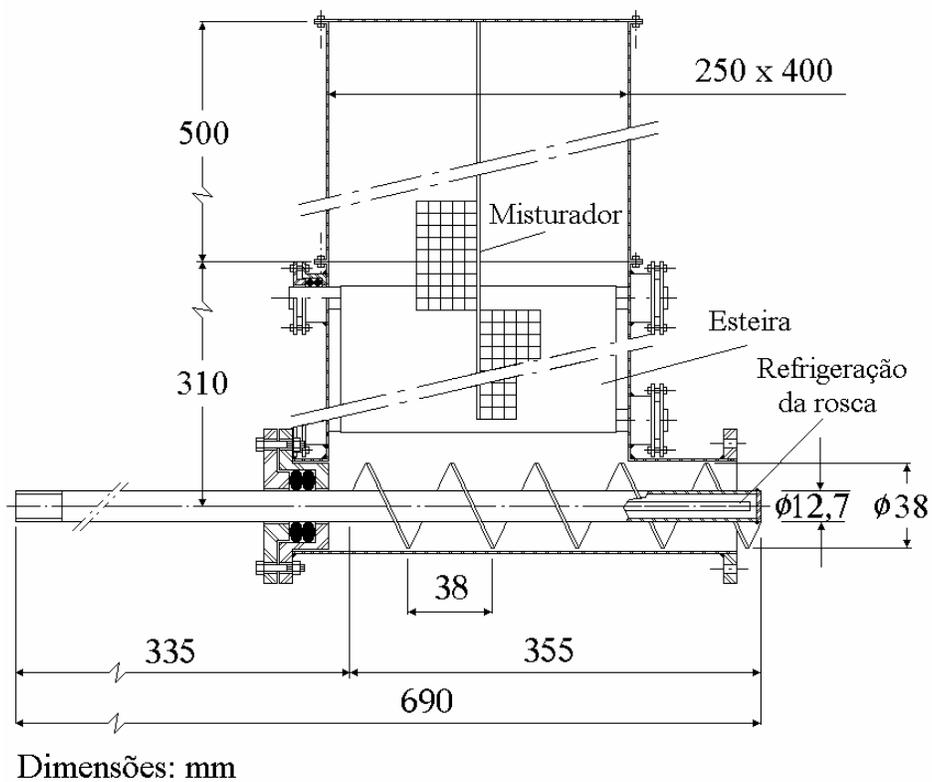
A placa distribuidora foi construída segundo metodologia desenvolvida no laboratório do DETF utilizando injetores com orifícios radiais (Lombardi et al.,1997). A perda de carga dos injetores é concentrada no orifício radial o que uniformiza a vazão por orifício e não por injetor. O número de orifícios por injetor varia segundo sua localização de maneira a produzir uma distribuição de ar o mais uniforme possível e ao mesmo tempo proteger a integridade da parede do reator (Camargo, 2001). Foram utilizados 7 injetores com 5 ou 6 furos conforme sua localização no reator resultando um total de 41 furos com 2 mm de diâmetro, a 25 mm da base da placa. Os injetores (Figura 3.4) foram construídos em aço inox 310 e usinados em forma de cone no topo para evitar o acúmulo de material neste ponto. A perda de carga da placa será monitorada durante os testes.

O ciclone foi construído conforme a configuração Stairmand e possui na descarga de sólidos um recipiente fechado que coleta o material elutriado para análise posterior. O recipiente tem uma seção cônica e uma válvula de esfera, na sua parte inferior, para facilitar a descarga do particulado.

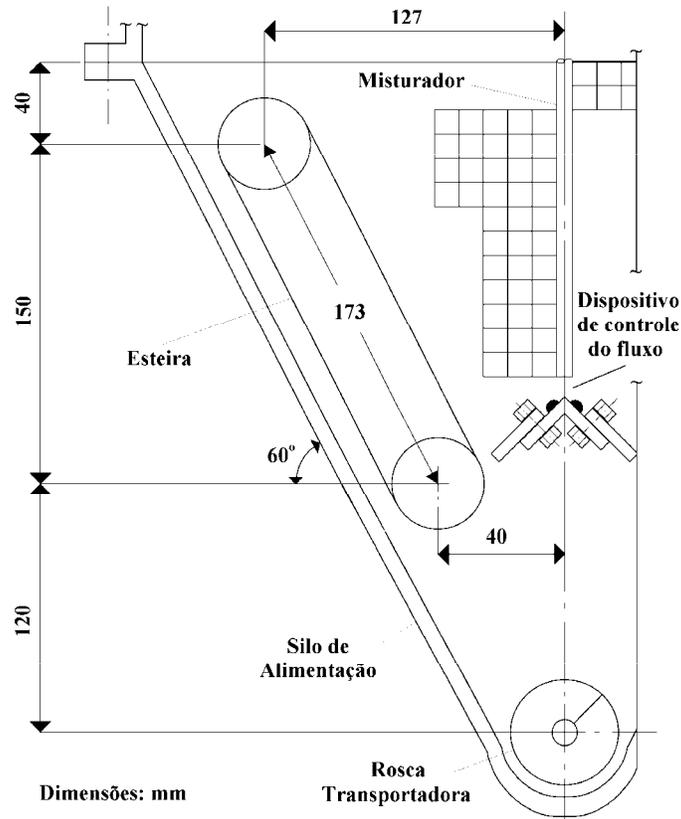
O leito fluidizado foi composto por areia de quartzo, resultante do processo de regeneração de resinas de macharia siderúrgica, com diâmetro médio de 163  $\mu\text{m}$ .

### 3.1.3 – Sistema de alimentação

O sistema de alimentação (Figura 3.4 e 3.5) foi construído em aço carbono 1020 com uma nova configuração que consiste de duas esteiras e um misturador para evitar as zonas de arco mecânico. Foi desenvolvido para armazenar uma quantidade de 6 kg de bagaço de cana. É constituído de um moto-redutor de 0,25 cv de potência e redução de 1:10. A conexão do moto-redutor com a rosca transportadora foi feita por corrente com redução de 1:2.



**Figura 3.4:** Sistema de alimentação.



**Figura 3.5:** Detalhe interno do sistema de alimentação.

A rosca transportadora possui um sistema de refrigeração (Figura 3.4) para evitar a ocorrência de degradação térmica do material a ser alimentado antes mesmo de ser introduzido no reator. O sistema consiste de tubos coaxiais onde o tubo interno injeta água na temperatura ambiente até a extremidade da rosca, introduzida no leito, e o tubo externo refrigera o dispositivo quando a água retorna ao ponto de injeção.

Todos os testes de calibração do sistema foram realizados com o silo preenchido com bagaço de cana até uma altura previamente fixada de aproximadamente 200 mm da extremidade inferior do misturador, localizada próxima ao dispositivo de controle do fluxo (Figura 3.5). Na primeira etapa de calibração do sistema de alimentação aguardava-se a formação do arco mecânico por parte da biomassa, ou seja, o fim da alimentação do material particulado por parte da rosca transportadora e registrava-se o tempo deste período (em torno de quinze minutos) e pesava-se a biomassa descarregada.

Numa segunda etapa de calibração aguardava-se a interrupção da alimentação de biomassa por parte da rosca transportadora e acionava-se em  $\frac{1}{4}$  de volta a manivela do misturador, acarretando em aproximadamente uma volta completa deste dispositivo dentro do silo, e aguardava-se o retorno da alimentação da biomassa. Foram realizados 9 testes e em todos eles foi verificado que o retorno acontecia um minuto após a quebra do arco mecânico por parte do misturador.

Com a realização destas duas etapas de calibração o seguinte procedimento foi escrito e testado com a obtenção de uma alimentação contínua de biomassa no sistema:

- a. Encher o silo até uma altura de 200 mm a partir da extremidade do misturador, localizada próxima ao dispositivo de controle do fluxo, resultando na liberdade de movimento deste dispositivo quando necessitado, o que ocorrerá no passo seguinte;
- b. Após 10 minutos de teste, girar a manivela do misturador em  $\frac{1}{4}$  de volta, ocasionando uma volta completa do misturador dentro do silo de alimentação;
- c. Após 20 minutos de teste, girar novamente a manivela do misturador em  $\frac{1}{4}$  de volta, ocasionando novamente uma volta completa do misturador dentro do silo de alimentação.

Seguindo este procedimento, foram realizados mais dois testes experimentais com duração de trinta minutos e os resultados obtidos foram 512 g no primeiro teste e 520 g no segundo teste.



**Figura 3.6:** Foto do sistema de alimentação.

### **3.1.3.1 – Calibração do sistema de alimentação**

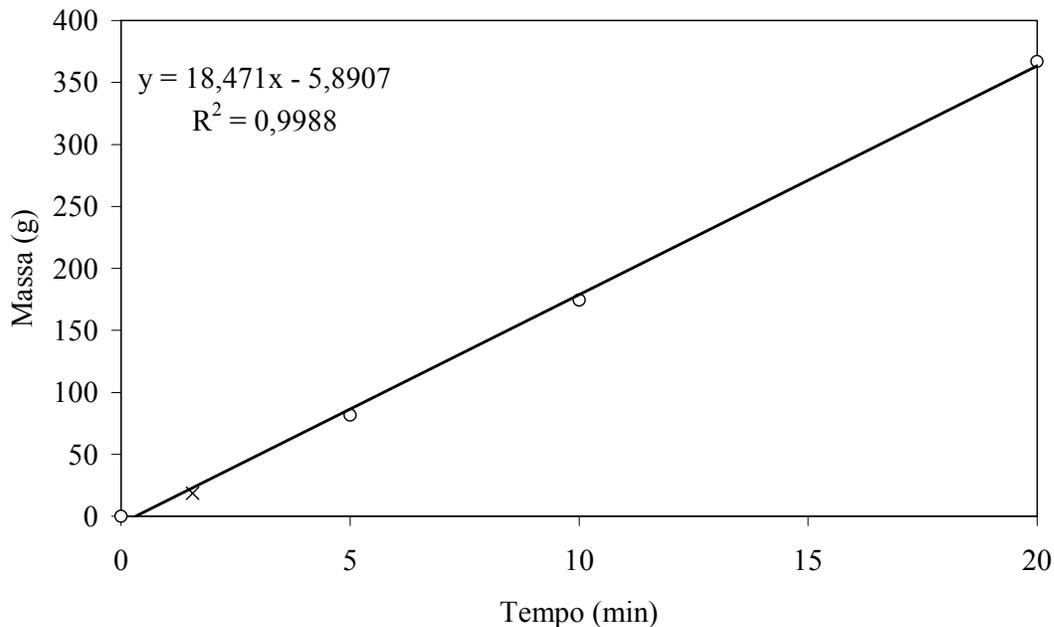
Para a realização dos ensaios de pirólise foi imprescindível o conhecimento da taxa de alimentação. Este é um dos parâmetros mais importantes no que se refere a pirólise e gaseificação de biomassa.

No presente estudo fixou-se uma descarga a ser utilizada em todos os experimentos de 1 kg/h. A calibração do equipamento foi realizada com o equipamento desconectado do sistema experimental. Porém, verificou-se que o sistema atendeu com precisão a todos os experimentos realizados, pois foi realizado um balanço de massa no sistema de alimentação em todos os testes realizados.

Para a calibração do sistema foram medidos:

- Massa de bagaço de cana: a quantidade descarregada pela rosca transportadora era pesada em uma balança eletrônica;
- Tempo: o tempo de descarga da massa coletada foi determinado com um cronômetro digital.

O procedimento de calibração foi simples e consistiu de quantificar o material descarregado pela rosca num período pré-determinado (Figura 3.3). Como descrito anteriormente, o sistema foi calibrado para atender a uma demanda de 1 kg/h, correspondendo a uma rotação da rosca transportadora igual a 14 rpm.



**Figura 3.7:** Verificação do sistema de alimentação para 1 kg/h de bagaço de cana na rotação de 570 – 575 rpm.

Verificou-se a incerteza na medição experimental da descarga dos sólidos. Segundo Holman (1994) o cálculo da incerteza representa a melhor estimativa da magnitude do erro desconhecido e foi realizado da seguinte forma:

$$i_D = \left[ \left( \frac{\partial D}{\partial m} \cdot i_m \right)^2 + \left( \frac{\partial D}{\partial t_0} \cdot i_{t_0} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.11)$$

onde

$i_m$ : incerteza individual na medição da massa coletada, g;

$i_{t_0}$ : incerteza individual na medição do tempo de descarga, s.

O resultado das derivadas da equação (1) foram:

$$\frac{\partial D}{\partial m} = \frac{1}{t_0} \quad \text{e} \quad \frac{\partial D}{\partial t_0} = -\frac{m}{t_0^2}$$

Obteve-se um valor de 1,9 % na incerteza experimental da descarga de bagaço de cana.

### 3.1.3.2 Misturador do sistema de alimentação

Um dispositivo de fundamental importância para o bom funcionamento do sistema de alimentação foi um misturador de bagaço, instalado dentro do silo de alimentação para evitar a formação de arcos (Figuras 3.4, 3.5 e 3.9).

Para a construção do misturador foram utilizadas duas telas de aço carbono galvanizado denominadas pás do misturador, com 200 mm de comprimento e 90 mm de largura, soldadas num eixo. As telas foram empregadas com o objetivo de revirar o bagaço de cana presente no silo sem provocar uma grande resistência mecânica na alavanca de acionamento deste dispositivo.

O dispositivo de controle do fluxo de bagaço de cana (Figura 3.5 e 3.8) foi desenvolvido com o objetivo de evitar com que a biomassa se acomodasse no fundo do silo, logo após as esteiras, preenchendo toda a rosca transportadora e provocando uma segunda zona de formação de arco mecânico. Com este sistema a esteira movimentava a biomassa em direção à rosca transportadora e a quantidade de material era dosada pelo dispositivo de controle previamente ajustado.



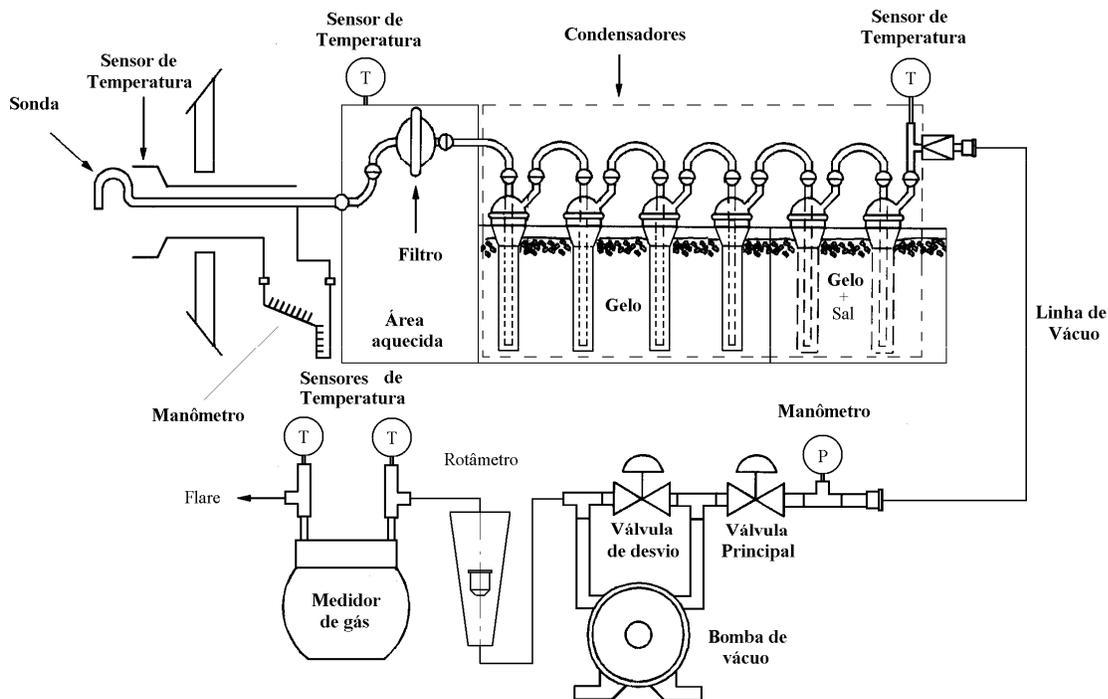
**Figura 3.8:** Quebra do arco mecânico formado no interior do silo de alimentação.



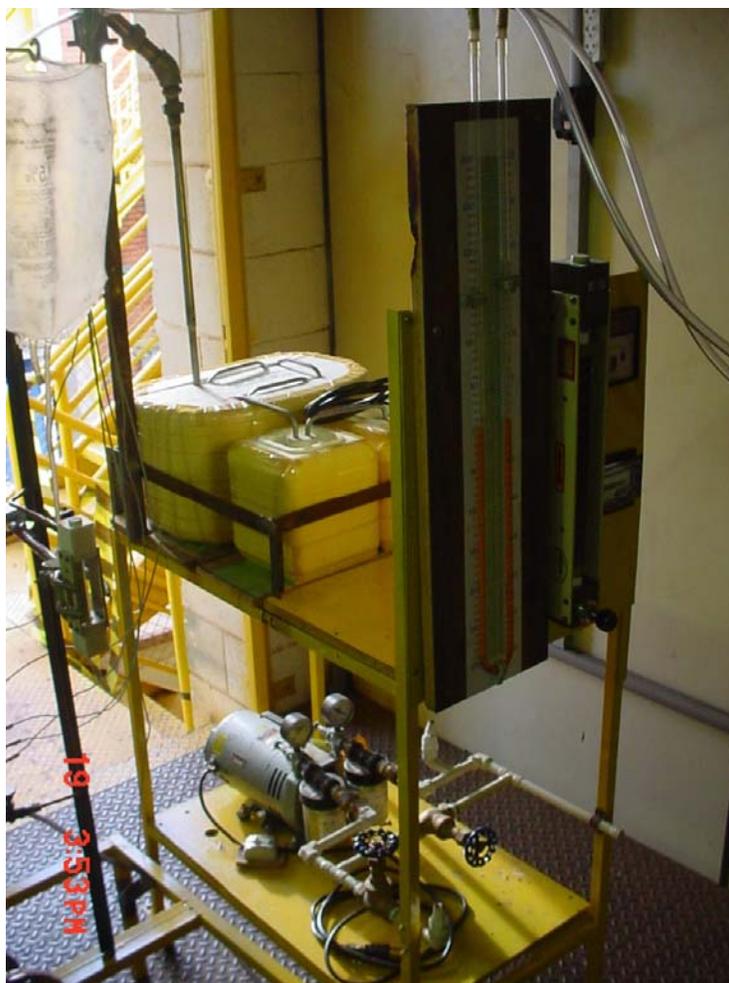
**Figura 3.9:** Dispositivo desenvolvido para a quebra do arco mecânico formado pelo bagaço de cana no interior do silo de alimentação.

### 3.1.4 – Sistema isocinético

Um sistema isocinético (Figura 3.10 e 3.11) foi construído para quantificar as frações: sólida, líquida e gasosa na avaliação do balanço de massa do sistema mediante a norma “Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gas” (1999). O sistema consistiu de uma sonda em aço inox do tipo “O” (sonda construída com o objetivo de obter a mesma velocidade nos dois sistemas, reator e sistema de coleta, igualando-se as pressões do reator e da sonda por meio do controle da vazão da bomba de vácuo), de 18 mm de diâmetro interno, localizada a 1100 mm da placa distribuidora e apresentando uma curvatura de 90°, um dispositivo para a coleta de material sólido, um sistema de refrigeração para a coleta de alcatrão, consistindo de seis borbulhadores, uma bomba de vácuo, um rotâmetro e um gasômetro integrador.



**Figura 3.10:** Sistema isocinético de coleta das frações sólida, líquida e gasosa gerada no processo de pirólise.



**Figura 3.11:** Foto do sistema isocinético de coleta das frações sólida, líquida e gasosa gerada no processo de pirólise.

Como não foi obtida a mesma velocidade nos dois sistemas por meio desta metodologia devido a baixa velocidade de operação no reator, uma outra metodologia foi utilizada aplicando-se uma equação simplificada (3.1) da equação proposta por Carvalho Jr e Lacava (2003):

$$\dot{V}_{am} = \frac{P_r \cdot (T_{son} + 273,15)}{P_{son} \cdot (T_r + 273,15)} \cdot U_r \cdot A_{son} \cong 0,388 \cdot U_r \cdot A_{son} \quad (3.1)$$

onde:

$\dot{V}_{am}$  é a vazão de amostragem,  $m^3$ ;

$P_r$  é a pressão no reator, Pa;

$P_{son}$  é a pressão na sonda isocinética, Pa;

$T_r$  é a temperatura no reator, K;

$T_{son}$  é a temperatura na sonda, K;

$U_r$  é a velocidade dos gases no reator,  $m.s^{-1}$ ;

$A_{son}$  é a área da sonda isocinética,  $m^2$ .

A coleta de material sólido foi realizada num filtro de aço inoxidável, constituído de uma tela metálica para reter as partículas coletadas no processo, com as seguintes dimensões: 35 mm de diâmetro interno e 63 mm de altura e a amostragem foi realizada em temperaturas superiores a 350 °C para evitar a condensação do alcatrão antes de alcançar os borbulhadores. Os borbulhadores foram imersos em banhos refrigerantes, sendo os primeiros quatro deles num banho de gelo (0 °C) e os dois últimos num banho de gelo e sal (- 5 °C).

### **3.1.5 – Termometria**

Os termopares utilizados no sistema experimental eram do tipo K (Cromel/Alumel). Os termopares utilizados no reator foram encapsulados em alumina e aço inoxidável para proteção elétrica e mecânica dos mesmos. Um dos termopares localizava-se na câmara plena para o monitoramento da temperatura de entrada. A utilização de mais termopares em algumas seções do leito teve como finalidade verificar a existência de possíveis gradientes térmicos radiais. Estes termopares distanciavam-se da placa distribuidora: 30 mm, 65 mm (local de alimentação da biomassa), 90 mm, 175 mm, 235 mm, 850 mm e 1150 mm. Um termopar localizava-se em cima do coletor de partículas para o monitoramento da temperatura do fluxo de amostragem da sonda isocinética.

### **3.1.6 – Sistema de aquisição e amostragem de dados**

As amostras de material foram coletadas na descarga de sólidos do ciclone e do inventário do leito e na descarga de gás do ciclone e do sistema isocinético.

Os gases foram coletados na sonda isocinética na saída do gasômetro integrador, e encaminhados ao cromatógrafo a gás (Figura 3.12) da marca CG Ciola, modelo CG – 90. O cromatógrafo possui colunas moleculares empacotadas e está equipado para quantificar os seguintes gases: CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>, utilizando argônio como gás de arraste. A linha de amostragem foi mantida a mais curta possível, para minimizar problemas de mistura e reação química ao longo de seu comprimento. Eram realizadas análises para o controle do meio inerte no leito antes de iniciar os testes de pirólise uma vez que o sistema possuía uma câmara de combustão e os gases inertes eram gerados por meio da queima de GLP com ar.

O sistema foi calibrado com dois cilindros de gás padrão sendo o primeiro apresentando as seguintes concentrações volumétricas: H<sub>2</sub> = 10,5 %; N<sub>2</sub> = 59,3 %; CH<sub>4</sub> = 10,0 %; CO = 10,2 % e CO<sub>2</sub> = 10,0 % e o segundo (ar sintético): O<sub>2</sub> = 20 % e N<sub>2</sub> = 80 %.

O sistema de aquisição de dados foi conectado a transdutores de pressão e termopares. O software Strawberry Tree foi utilizado para o processamento dos sinais adquiridos.



**Figura 3.12:** Cromatógrafo a gás de peneiras empacotadas para a análise dos gases CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>.

## 3.2 – Descrição do experimento com a balança termogravimétrica (TGA)

### 3.2.1 – Geral (TGA)

O sistema de análise térmica (Figura 3.13 e 3.14) consistiu de uma balança termogravimétrica robusta, utilizada em indústrias cerâmicas para o controle do processo de fabricação da linha de produção com uma precisão de 0,01 g. O modelo RB-3000-20 é constituído de um sistema de aquecimento (forno tubular) realizado por resistência metálica solidária a concreto refratário, isolamento em fibra cerâmica e temperatura máxima de operação de 1200 °C. O controle da temperatura é realizado por um termopar tipo K inserido no meio do forno tubular. Possuía um cadinho de níquel para a acomodação das amostras com as seguintes dimensões: 27 mm de diâmetro e 43,5 mm de altura.

Os experimentos foram realizados em duas taxas de aquecimento: 10 °C/min e 20 °C/min. A faixa de temperatura estudada foi de 25 °C até 600 °C. O gás utilizado para o estudo em meio inerte foi o nitrogênio, numa vazão de 50 mL/min. Uma recomendação do fabricante da balança (BP Engenharia) era a de utilizar uma quantidade de 5 g de amostra para a realização dos testes pois quantidades menores não seria detectada pela balança.



**Figura 3.13:** Sistema de análise térmica



**Figura 3.14:** Balança termogravimétrica (TGA).

### 3.3 - Caracterização da biomassa

O bagaço de cana utilizado neste trabalho foi picado e selecionado numa granulometria adequada para minimizar os efeitos de transferência de massa no processo. O pré-processamento consistiu de 2 etapas:

- Passagem dos sólidos através de um moinho de facas;
- Peneiramento para separação das partículas menores. Foi utilizada uma peneira Produtest/Vibrador de 0,5 mm de abertura, com nível de intensidade 9, durante 15 minutos. Os sólidos obtidos no prato abaixo da peneira foram considerados adequados para o trabalho. A seguir, efetuou-se a caracterização do material.

O projeto de sistemas específicos para utilização das biomassas com fins energéticos exige o pleno conhecimento das propriedades físicas e químicas do combustível. A caracterização da biomassa deve ser baseada em sua utilização, fornecendo informações sobre as propriedades determinantes, particulares a cada aplicação. Em aplicações de conversão de energia, são necessárias basicamente quatro tipos de informações:

- Distribuição granulométrica;
- Análise imediata;
- Análise elementar;
- Poder calorífico.

A característica morfológica dos constituintes do bagaço de cana, tais como a fibra e o miolo da cana, é apresentada nas Figuras 3.16 e 3.17. Sua velocidade terminal foi estimada pela equação (2.79) e é igual a 0,472 m/s.

### 3.3.1 – Distribuição granulometria

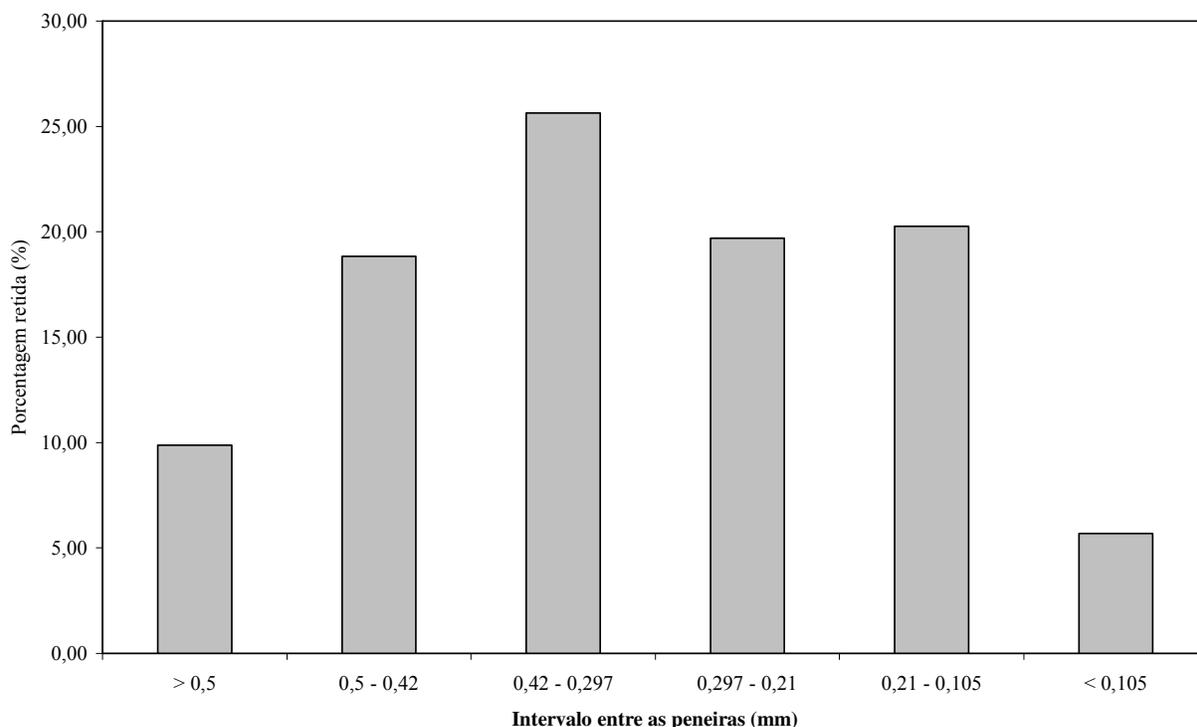
A distribuição granulométrica fornece as frações em massa do material particulado em função dos diâmetros de partícula. Esta informação é importante para o dimensionamento do alimentador e para a escolha da velocidade superficial do gás no reator. A análise granulométrica de amostras de partículas sólidas foi obtida através de um conjunto de peneiras padronizadas. Foram realizados os ensaios com um conjunto de peneiras Produst/Vibrador.

A distribuição granulométrica deste material é apresentada na Figura 3.15.

O diâmetro médio de Sauter (Geldart, 1986; Kunii e Levenspiel, 1991) encontrado na distribuição de bagaço de cana foi de 234  $\mu\text{m}$  utilizando a equação (3.2).

$$\bar{d}_p = \left( \sum (x_i / d_{ab}) \right)^{-1} \quad (3.2)$$

onde  $d_{ab}$  é a média aritmética das aberturas das peneiras.



**Figura 3.15:** Distribuição granulométrica do bagaço de cana com diâmetro médio de 234  $\mu\text{m}$ .

### 3.3.2 Análise imediata

A análise imediata fornece as frações em peso de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo de uma amostra de bagaço de cana. Foram utilizadas as normas ASTM para análise imediata de carvão e coque (D-3172 até D-3175).

A análise de umidade foi feita antes de qualquer outra análise, e é determinada pelo método do forno de secagem conforme a norma ASTM D-3173. Neste método as amostras são secas em um forno com circulação natural de ar à uma temperatura de 110°C até não ocorrer mais variação de massa.

A fração de voláteis foi determinada aquecendo-se a amostra em um cadinho tampado, por 6 minutos à 950 °C, segundo a norma ASTM D-3175.

As cinzas foram determinadas aquecendo-se a amostra lentamente até 750 °C em um cadinho destampado, mantendo-se nesta temperatura limite por duas horas, segundo a norma ASTM D-3174.

A quantidade de carbono fixo foi determinada por diferença.

Na Tabela 3.1 são mostrados os resultados obtidos para o bagaço de cana utilizado neste trabalho:

**Tabela 3.1:** Resultado da análise imediata do bagaço de cana (base úmida).

<b>Biomassa</b>	<b>Carbono fixo (%)</b>	<b>Voláteis (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>	<b>Umidade (%)</b>
<b>Bagaço de Cana</b>	8,0 ± 0,3	85,3 ± 1,0	6,7 ± 0,8	11,0 ± 0,3

### 3.3.3 – Análise elementar

A análise elementar fornece as frações mássicas de alguns dos elementos químicos que constituem o material analisado. Foram analisados os seguintes constituintes: Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio, sendo o Oxigênio determinado por diferença. Os resultados são apresentados na Tabela 3.2:

**Tabela 3.2:** Resultado da análise elementar do bagaço de cana (sem cinzas).

<b>Biomassa</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>O (%)</b>
<b>Bagaço de Cana</b>	57,19 ± 0,07	6,10 ± 0,33	0,35 ± 0,04	36,36 ± 0,28

### 3.3.4 – Poder calorífico

O poder calorífico é definido como a quantidade de energia liberada pela combustão completa de um combustível.

O poder calorífico superior de combustíveis sólidos pode ser determinado por bomba calorimétrica, utilizando para tal a norma ASTM D-2015, onde a combustão é efetuada em ambiente com alta pressão de oxigênio.

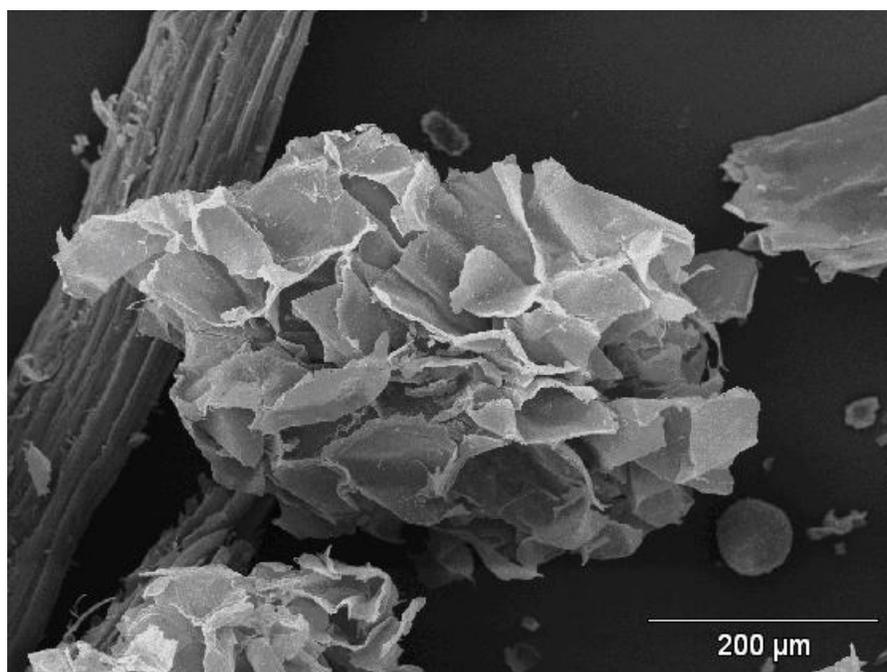
O resultado médio foi obtido mediante quatro ensaios realizados e é apresentado na Tabela 3.3:

**Tabela 3.3: Bomba calorimétrica de bagaço de cana**

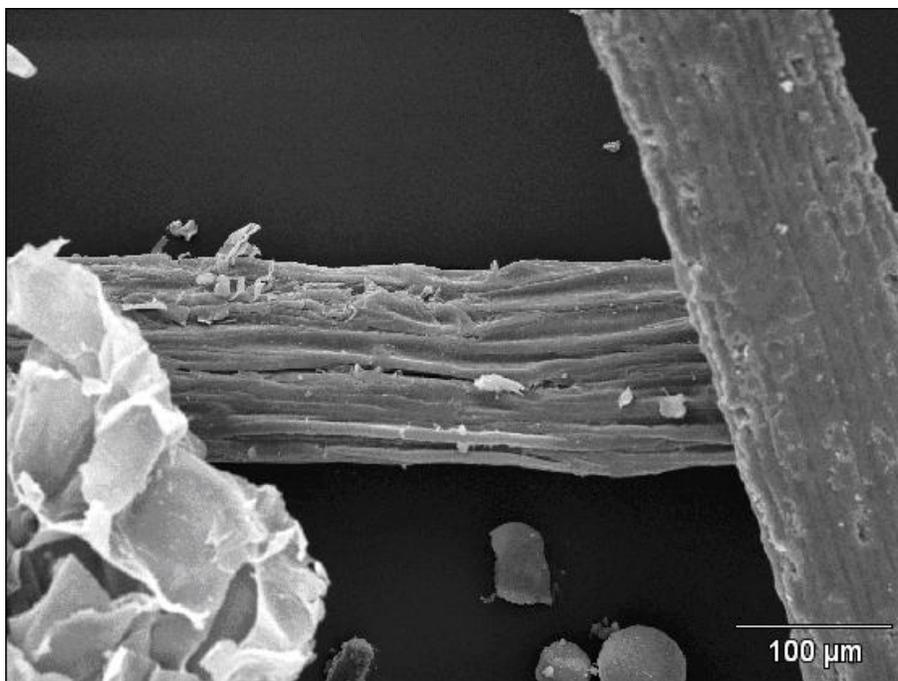
PCS	( J/g )
Ensaio 1	962
Ensaio 2	967
Ensaio 3	1112
Média	1014 ± 66

### 3.3.5 Morfologia do bagaço de cana in natura

Nas Figura 3.16 e 3.17 são apresentadas as micrografias correspondentes aos constituintes do bagaço de cana antes de serem pirolisados. Pretende-se utilizar estas micrografias como um método de avaliação do processo de pirólise rápida utilizando-as como referência inicial em comparação com as partículas pirolisadas coletadas durante o processo.



**Figura 3.16:** Característica do miolo do bagaço de cana picado.



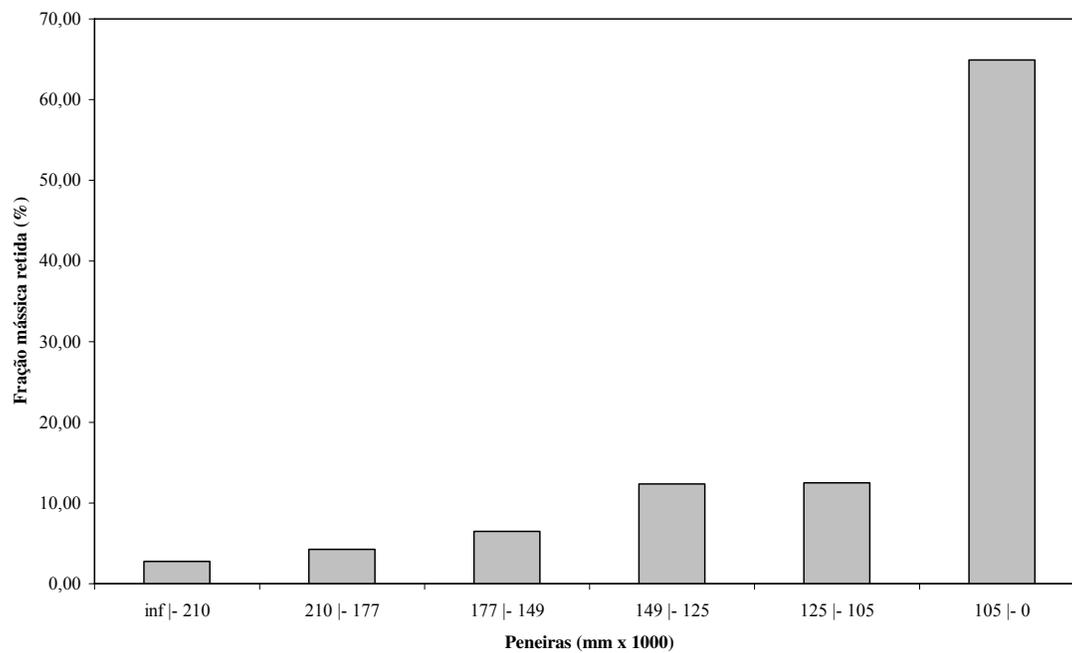
**Figura 3.17:** Característica da fibra do bagaço de cana picado.

### 3.4 Catalisadores

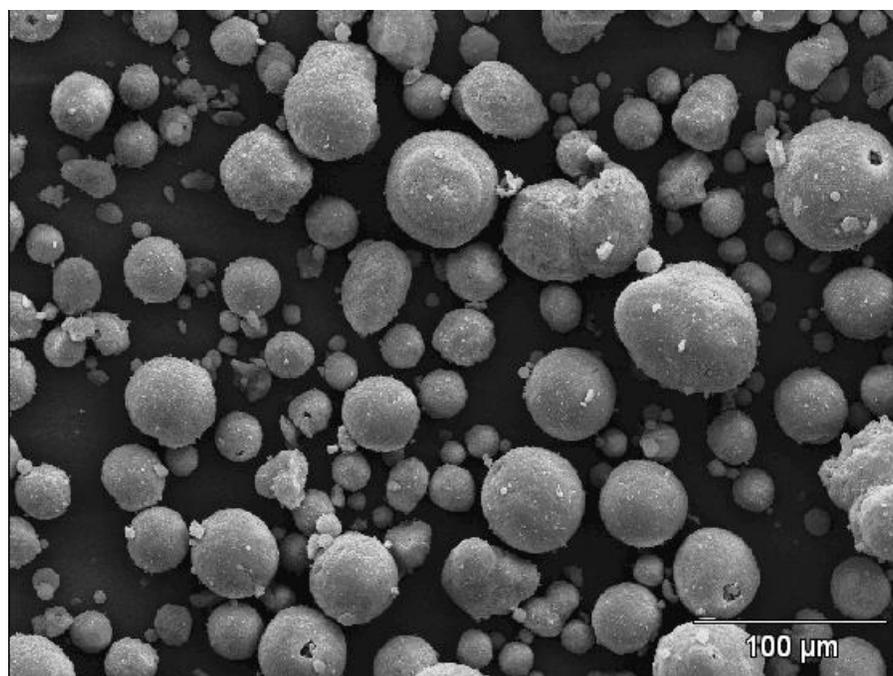
O catalisador utilizado nesta pesquisa foi o mesmo utilizado no processo de craqueamento de petróleo (FCC), doado pela Petrobrás numa quantidade de 200 kg, selecionado mediante peneiramento para a sua utilização neste estudo conforme é apresentado na Figura (3.18).

A característica morfológica do catalisador é apresentada nas Figuras 3.19 e 3.20 juntamente com uma análise superficial de seus constituintes químicos (Figura 3.16).

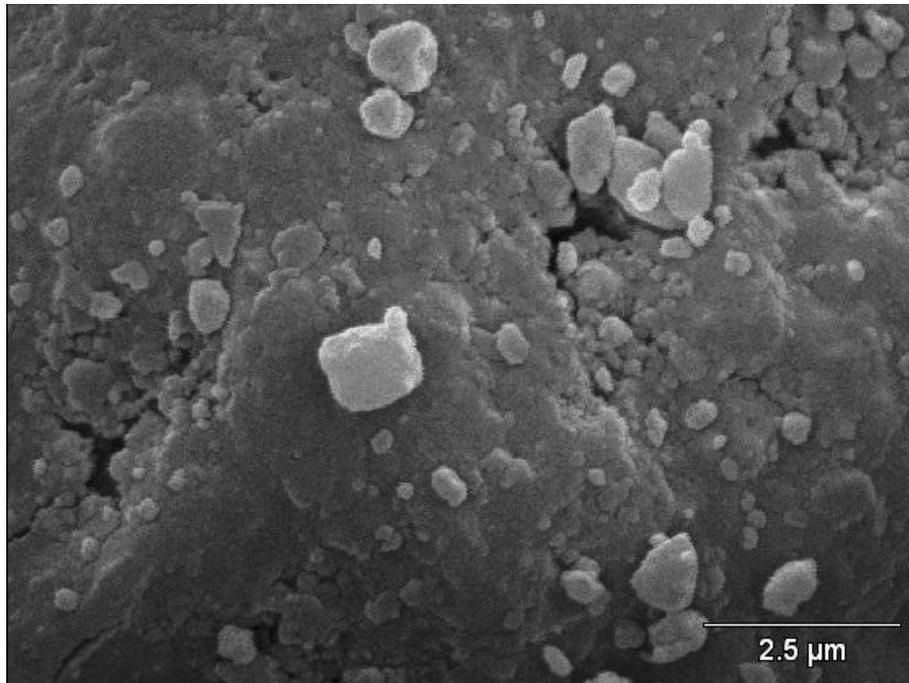
O diâmetro médio de Sauter (Geldart, 1986; Kunii e Levenspiel, 1991) encontrado na distribuição de FCC, utilizando a equação (3.2), foi de 68,39 μm.



**Figura 3.18:** Distribuição granulométrica do FCC com diâmetro médio de 68  $\mu\text{m}$ .

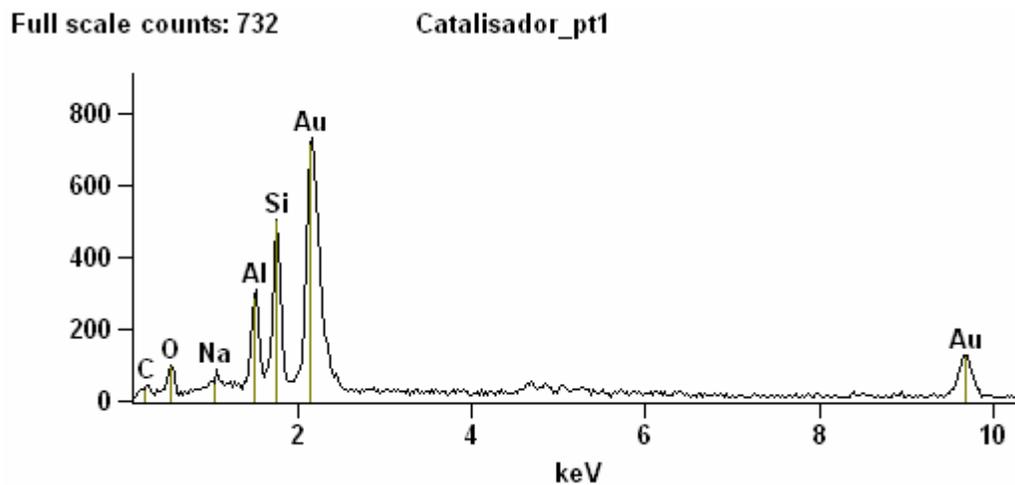


**Figura 3.19:** Visualização geral do catalisador FCC.



**Figura 3.20:** Visualização da superfície do catalisador FCC.

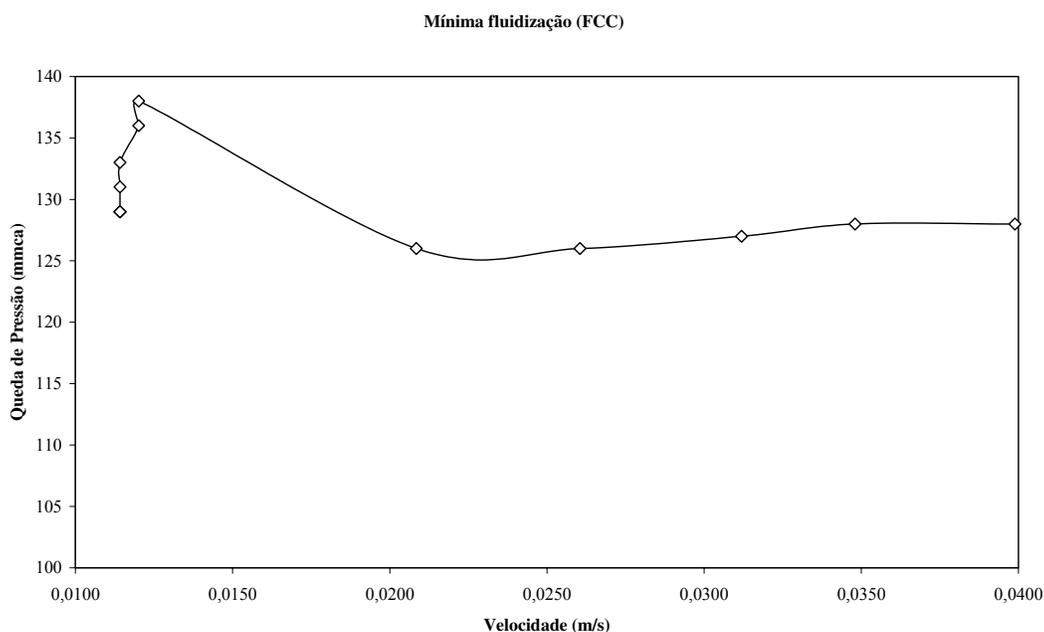
Uma análise dos constituintes químicos foi realizada com o próprio microscópio eletrônico de varredura somente para identificar alguns componentes presentes neste material (Figura 3.21).



**Figura 3.21:** Análise dos constituintes químicos do catalisador FCC.

A presença de ouro é devido ao tratamento dado às amostras antes de serem visualizadas no microscópio eletrônico de varredura. De acordo com a análise da Figura 3.16 pode-se identificar o catalisador como sendo um aluminossilicato.

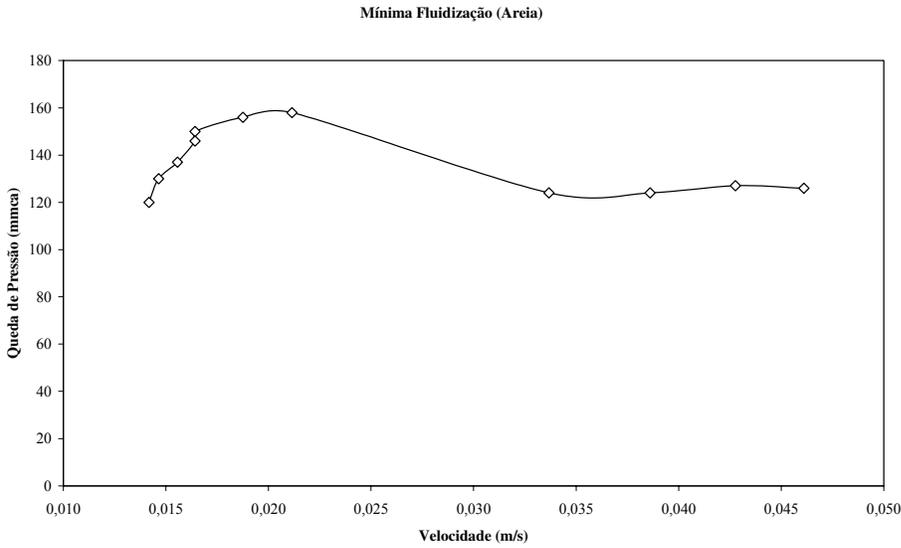
A velocidade de mínima fluidização (Figura 3.22) do FCC igual a 0,012 m/s foi obtida em ensaios de laboratório num leito de vidro boro silicato de 66 mm de diâmetro, localizado no Laboratório de Sistemas Térmicos do DETF da Faculdade de Engenharia Mecânica (UNICAMP).



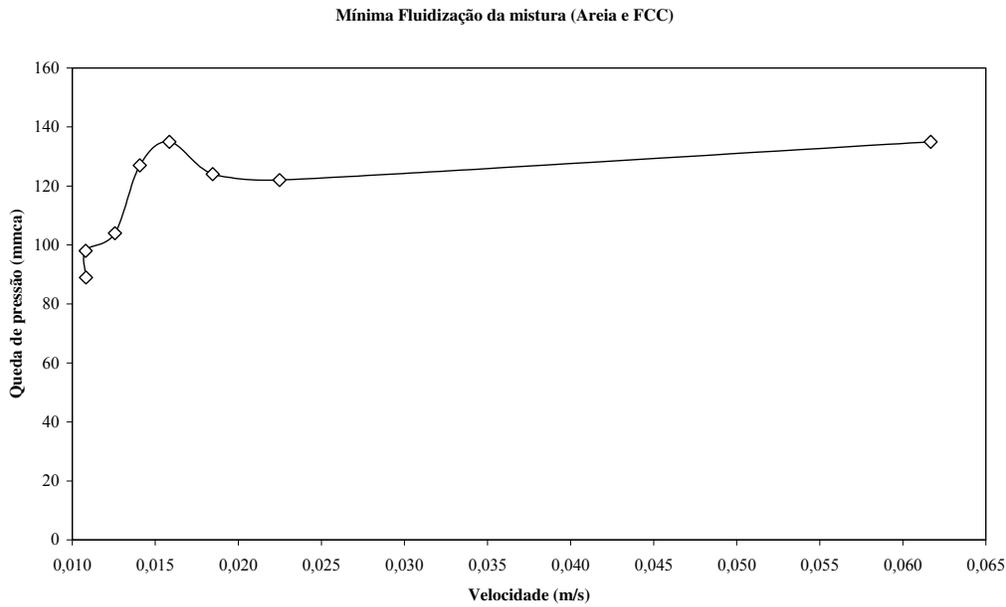
**Figura 3.22:** Velocidade de mínima fluidização do FCC.

### 3.5 Material inerte (Areia)

A densidade aparente obtida por picnometria foi de  $2580 \pm 40 \text{ kg/m}^3$ , e a sua velocidade de mínima fluidização (Figura 3.23) igual a 0,02 m/s, obtida em ensaios de laboratório. A mesma metodologia foi adotada para determinar a velocidade de mínima fluidização para a mistura areia e FCC (Figura 3.24) que foi de 0,015 m/s.



**Figura 3.23:** Velocidade de mínima fluidização da areia.



**Figura 3.24:** Mínima fluidização da mistura areia e FCC.

O comportamento da mistura de FCC e areia em ensaios experimentais de fluidização (Figura 3.24), em temperaturas em torno de 27 °C, foi próximo ao obtido com areia (Figura 3.23). Sendo assim, adotou-se nesta pesquisa a velocidade de fluidização calculada para a areia quando

a mistura foi empregada nos ensaios, resultando numa velocidade superficial adotada em torno de  $U \cong 33 U_{mf(areia)}$  nas temperaturas de operação estudadas.

### **3.6 Metodologia dos ensaios experimentais**

#### **3.6.1 Ensaios da balança termogravimétrica**

Uma metodologia foi adotada para a realização dos ensaios com a balança termogravimétrica

1. Ligar a chave geral do módulo de serviço (unidade de processamento);
2. Ligar o microcomputador;
3. Acessar o programa BP Engenharia e selecionar o ensaio;
4. Ligar a balança eletrônica;
5. Posicionar o cadinho vazio no suporte da balança e zerar a medida no display do equipamento;
6. Retirar o cadinho e acrescentar a amostra;
7. Posicionar o cadinho com a amostra no suporte da balança, posicionar o forno na posição de ensaio e tampar o forno;
8. Selecionar a unidade a ser ensaiada, completando as informações correspondentes a análise no programa computacional;
9. Clicar no botão “zero” do software para continuar a programação;
10. Selecionar os parâmetros de ensaio como taxa de aquecimento e temperatura de estudo;
11. Clicar no botão “partida” para iniciar o teste.

#### **3.6.2 Ensaios do reator de leito fluidizado**

1. Pesar o bagaço de cana a ser utilizado no teste experimental;
2. Carregar o silo de alimentação com bagaço de cana;
3. Acoplar o silo ao sistema operacional;
4. Pesar o coletor de partículas vazio do sistema isocinético;
5. Adicionar 200 mL de isopropanol no 6º borbulhador e manter os demais vazios;

6. Vedar o sistema de amostragem de alcatrão (borbulhadores), acondicioná-los nas caixas térmicas e enche-las com gelo;
7. Abrir a válvula de refrigeração da rosca alimentadora;
8. Ligar o compressor para o fornecimento de ar de fluidização para o sistema;
9. Abrir as baterias de botijões de GLP e a válvula de acesso ao laboratório;
10. Regular as entradas de ar e GLP nos respectivos rotômetros para a ignição do sistema de combustão;
11. Uma vez o sistema de combustão em funcionamento, regular as tensões das resistências auxiliares do “reator” e do freeboard;
12. Preparar o cromatógrafo para a realização das análises de meio inerte e das análises obtidas nos testes;
13. Registrar a última medida do fluxômetro antes da realização dos testes com a sonda isocinética;
14. Ligar o programa de aquisição dos sinais de temperatura e pressão;
15. Uma vez atingida a temperatura de operação, iniciar a alimentação do bagaço de cana (em testes catalíticos, adicionar o catalisador no reator, em média, 45 minutos antes de iniciar a alimentação de biomassa);
16. Em testes realizados com injeção de água, antes de iniciar os testes a vazão deve ser regulada;
17. Após 5 minutos de operação realizar uma coleta de gases do processo;
18. Após 10 minutos de operação girar em  $\frac{1}{4}$  de volta a manivela do misturador e iniciar a coleta de amostras por parte da sonda isocinética ao ligar a bomba de vácuo e regular a vazão de amostragem;
19. Após 15 minutos de operação coletar outra amostra de gases do processo;
20. Após 20 minutos de operação girar em  $\frac{1}{4}$  de volta a manivela do misturador;
21. Após 25 minutos de operação coletar outra amostra de gases do processo;
22. Após 30 minutos de teste desligar o sistema isocinético, o sistema de alimentação e interromper todo o processo com o fechamento dos rotômetros de gás e GLP;
23. Coletar o particulado elutriado num recipiente instalado abaixo do ciclone e pesar o particulado coletado pela sonda e guarda-los para análises posteriores;

24. Coletar as amostras de fração líquida nos borbulhadores, pesa-las e guarda-las para análises posteriores;
25. Analisar as amostras de gás no final do teste experimental para evitar quaisquer reações químicas ou escape de gases que possam ocorrer.
26. Desacoplar o silo de alimentação do reator e pesar o bagaço de cana remanescente;
27. Limpar o reator retirando todo o inventário remanescente do teste realizado.
28. Limpar o plenum por meio da abertura de limpeza.

### **3.7 Planejamento Experimental**

Planejamentos fatoriais são extremamente úteis para medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta no processo (Samolada et al., 1990). A representação de um planejamento em dois níveis é  $2^k$  onde 2 significa o número de níveis e k o número de fatores controláveis. Para executar o planejamento fatorial completo seria necessário realizar ensaios para todas as combinações possíveis entre os níveis de cada fator analisado (Tabela 3.4). Essas combinações são melhores descritas em uma matriz de planejamento, em que os níveis são representados por sinais algébricos, (+) para os níveis superiores e (-) para os níveis inferiores.

O planejamento realizado nesta pesquisa foi um planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ , ou seja, de resolução IV. Uma característica deste planejamento é que os efeitos principais não se misturam com interações de dois fatores, e sim com interações de três fatores, que em princípio são menos significativas. Como o objetivo foi o de verificar apenas os efeitos principais na produção do alcatrão, os contrastes devem fornecer boas aproximações dos efeitos principais como os obtidos num planejamento fatorial completo. A matriz de planejamento é apresentada na Tabela 3.5.

As variáveis controladas foram: temperatura, altura de leito, quantidade de catalisador e quantidade de água injetada. Foram realizados 11 testes, sendo 8 testes conforme o planejamento fatorial fracionário e 3 testes no ponto central. A distribuição dos testes é apresentada na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4: Distribuição dos testes experimentais do reator de leito fluidizado**

Variáveis (k)	-	0	+
Temperatura (°C)	450	500	550
Altura do leito (m)	0,1	0,15	0,2
Quantidade de catalisador (% peso)	0	15	30
Quantidade de água injetada (L.h <sup>-1</sup> )	0	0,2	0,4

**Tabela 3.5: Matriz de planejamento fatorial fracionado**

Nº do ensaio	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
1	-	-	-	-
2	+	-	-	+
3	-	+	-	+
4	+	+	-	-
5	-	-	+	+
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	+
9	0	0	0	0
10	0	0	0	0
11	0	0	0	0

**Tabela 3.6: Condições experimentais da pesquisa**

Nº do ensaio	Temperatura (°C)	Altura (m)	Catalisador (%)	Água (L/h)
1	450	0,10	0	0,0
2	550	0,10	0	0,4
3	450	0,20	0	0,4
4	550	0,20	0	0,0
5	450	0,10	30	0,4
6	550	0,10	30	0,0

**Tabela 3.6: Condições experimentais da pesquisa**

(Continuação).

7	450	0,20	30	0,0
8	550	0,20	30	0,4
9	500	0,15	15	0,2
10	500	0,15	15	0,2
11	500	0,15	15	0,2

### 3.8 Problemas enfrentados e soluções adotadas.

#### 3.8.1 Sistema de ignição

Havia no laboratório um queimador que foi utilizado em uma planta de gaseificação e que necessitava de manutenção. Este equipamento possuía dois eletrodos de ignição, um dispositivo com porcas num tubo rosqueado de bronze para o controle da entrada de gás liquefeito de petróleo (GLP) e um estabilizador de chama do tipo placa perfurada (grade estabilizadora). Possuía uma entrada de ar e outra de GLP. Para o bom funcionamento deste dispositivo necessitava-se de uma grande quantidade de ar e gás combustível, pois atendia as necessidades de um reator de leito fluidizado de 200 mm de diâmetro interno.

Este dispositivo sofreu adaptações para atender as exigências desta pesquisa que são descritas a seguir:

- a. Utilização de dois eletrodos de aço inox AISI 310 de 4,8 mm de diâmetro externo em substituição aos dois avariados;
- b. Adaptação de mais uma porca no tubo rosado para minimizar a entrada de GLP no processo;
- c. Retirada do estabilizador da chama, substituído pelo turbilhonador (dispositivo que promovia o turbilhonamento da mistura combustível e ar atmosférico), obtendo a estabilidade da chama pela turbulência que este dispositivo provocava na mistura;

d. Bifurcação das mangueiras do ar de alimentação do queimador.

#### **a. Eletrodos do queimador**

Os eletrodos avariados do conjunto antigo foram substituídos por eletrodos de aço inox AISI 310 com o objetivo de obter maior resistência mecânica em altas temperaturas. Houve problemas para o manuseio destes eletrodos tanto na montagem quanto nas manutenções corretivas uma vez que este queimador estava inserido num tubo de aço inox AISI 316 com dimensões restritas para este tipo de dispositivo. O sistema funcionou a contento por vários testes.

Os eletrodos possuíam um grande diâmetro e eram rígidos e numa das manutenções corretivas houve a quebra dos tubos de alumina que promoviam o isolamento elétrico deles na montagem do queimador. Esta quebra provocou o abandono deste sistema de ignição, devido a complexidade de uma nova montagem deste sistema, por um sistema mais simples de ignição externa com apenas um eletrodo adaptado. A ignição era realizada fora do sistema experimental e, em seguida, o queimador era montado na câmara de combustão.

#### **b. Adaptação de mais uma porca no tubo roscado**

A entrada de GLP era restringida por uma porca para a entrada de um grande volume de gás. Uma segunda porca foi adaptada neste dispositivo para restringir mais a entrada de GLP, melhorando o controle e a promoção de maiores velocidades de entrada deste gás para auxiliar no turbilhonamento da mistura.

#### **c. Turbilhonador**

Com a presença do turbilhonador para a promoção do turbilhonamento da mistura, obtendo uma mistura mais homogênea, a grade estabilizadora foi abandonada por não ter mais função no sistema.

Este dispositivo foi adaptado logo em seguida a entrada de GLP no sistema.

#### **d. Bifurcação das mangueiras de ar**

Na primeira entrada localizada atrás do turbilhonador foi adaptada um tubo de cobre de 4,8 mm de diâmetro interno desde o início da conexão da primeira mangueira até o orifício de entrada do GLP para a promoção de uma rápida mistura entre o ar e o GLP. A entrada de ar, que ocorria em regime laminar na versão anterior à adaptação, tornou-se turbulenta devido à redução da área de entrada de ar pelo tubo de cobre. A segunda entrada de ar localizada na frente do turbilhonador teve como objetivo fornecer a quantidade de ar restante para a promoção da queima completa da reação de combustão.

#### **3.8.2 Sistema de aquecimento externo**

Foram utilizados dois tubos de amianto roscados para adaptar as resistências elétricas nos sulcos da rosca. Os tubos foram usinados e perfurados nas posições das tomadas de pressão e de temperatura. Um tubo foi adaptado na primeira parte do sistema onde era o leito e a alimentação de matéria-prima no sistema (Reator); foram enroladas, aproximadamente, 15 m de resistência elétrica nesta zona. O outro tubo foi adaptado na segunda parte (freeboard); foram enroladas, aproximadamente, 45 m de resistência elétrica nesta zona. Cada resistência fornecia um total de, aproximadamente, 1000 W para o sistema.

Este sistema funcionou muito bem. Porém, numa das manutenções realizadas por um técnico, a resistência da primeira zona queimou devido à colocação de um parafuso fora das especificações do projeto que provocou um curto circuito no sistema, comprometendo o dispositivo. Sabia-se que o tubo de amianto perdia a sua resistência mecânica quando submetido às condições de operação experimental; isto foi comprovado em seguida com a troca das resistências queimadas.

A solução encontrada foi construir um novo sistema de aquecimento para a primeira zona do sistema experimental que consistia em enrolar a resistência elétrica de forma helicoidal e inseri-la em miçangas, utilizadas em isolamento térmico, e enrolar este conjunto sobre a primeira zona (reator) do sistema experimental. O sistema não foi tão bom quanto ao anterior, porém, atendeu as necessidades permitindo manter uma temperatura de operação no leito constante.

### **3.8.3 Aquecimento da sonda**

As normas empregadas para a amostragem de alcatrão (Neeft et al, 1999; Stahlberg et al, 1998) informam que a coleta de alcatrão deve ser realizada com a linha de amostragem aquecida numa temperatura superior a 350 °C para evitar a condensação do alcatrão antes dele atingir as etapas de separação da fração sólida e do resfriamento da fração líquida contida nos gases (gases condensáveis).

Os primeiros testes foram realizados apenas com a presença de isolamento térmico de lã de rocha. A sonda extraía amostra numa temperatura de operação mínima de 500 °C e acreditava-se que não houvesse a necessidade de aquecimento da sonda.

Na análise dos primeiros resultados houve condensação do alcatrão no interior da sonda obstruindo a passagem das amostras pela tubulação e, sendo assim, houve a necessidade de aquecimento da linha de amostragem.

Quatro resistências elétricas do tipo coleira foram adaptadas no sistema para o aquecimento da sonda, fornecendo 250 W cada uma. O sistema foi ligado em paralelo à resistência da segunda zona (freeboard) devido à proximidade desta ligação com o posicionamento da sonda no sistema experimental. As resistências atenderam as exigências requeridas pelo experimento, mas duas delas queimaram depois de algum tempo de uso. O último experimento foi realizado com apenas duas resistências elétricas em bom estado. Mesmo utilizando este novo sistema o objetivo não foi alcançado a contento como se poderá verificar no fechamento dos balanços de massa da sonda isocinética.

### **3.8.4 Sistema de alimentação**

Houve a necessidade de alterar a posição da rosca transportadora na alimentação da matéria-prima no processo. Depois de alguns testes realizados verificou-se que havia a necessidade de introduzir mais a rosca transportadora (10 mm) para dentro do leito, que anteriormente a sua extremidade faceava com a entrada do reator para não interferir na fluidodinâmica do processo, para introduzir a quantidade de bagaço de cana requerida no estudo. Verificou-se que na posição anterior o leito, mesmo fluidizando, criava uma barreira para a

entrada de bagaço de cana no processo. Este procedimento resolveu os problemas de falta de alimentação da matéria-prima no leito.

O tubo de acesso do sistema de alimentação ao reator tem um comprimento de 210 mm e 2/3 deste comprimento continha bagaço de cana e 1/3 restante continha areia. Esta estratégia foi adotada para proteger o bagaço de cana com esta camada de areia, como adotada em placas distribuidoras constituídas de injetores, das altas temperaturas do processo antes dele ser introduzido no leito. Outro sistema desenvolvido e que evitou a pirólise do bagaço de cana na rosca transportadora foi o sistema de refrigeração da rosca com água (trocaador de calor coaxial) construído no próprio dispositivo.

### **3.8.5 Borbulhadores**

Alguns testes realizados foram perdidos pela falta de estanqueidade do sistema de amostragem. O sistema foi construído com frascos lavadores comerciais e foram utilizadas rolhas de borracha para realizar a conexão entre os frascos e os tubos de aço inox que conduziam os gases da sonda isocinética. Para estancar o sistema silicone foi empregado nas junções da rolha e dos tubos. Este sistema não funcionou a contento, havendo a necessidade de encontrar outra solução para o problema.

A solução encontrada foi a colagem de pedaços de mangueira nas rolhas com uma cola de alto desempenho (colagem de topo entre o furo da rolha e o topo da mangueira) e a aplicação de silicone entre a rolha e a base das mangueiras para proporcionar resistência mecânica nesta adaptação. A estanqueidade entre o tubo e a mangueira foi obtida mediante a aplicação de teflon para a vedação desta conexão.

### **3.8.6 Regeneração das colunas cromatográficas**

As colunas cromatográficas apresentaram problemas na resolução dos resultados experimentais depois da realização de, aproximadamente, 36 testes no cromatógrafo fazendo com que houvesse a perda de três testes experimentais uma vez que as amostras dos gases não condensáveis eram armazenadas em bags para análises posteriores. As colunas foram regeneradas por três vezes e apenas na quarta etapa é que obteve-se uma melhora nos resultados.

Cada teste experimental consistia em 6 testes cromatográficos. Todos os gases armazenados para a amostragem eram testados no mesmo dia do experimento para evitar perdas por vazamento nos bags, possíveis reações devido ao armazenamento etc.

### **3.8.7 Limpeza do sistema**

Antes da realização dos testes experimentais era aspirado todo o sistema para eliminar os vestígios dos experimentos anteriores uma vez que o ciclone não promoveu uma boa separação de sólidos devido à baixa queda de pressão do sistema e devido à conexão entre a curva de 90° e o ciclone, que não era isolada termicamente e que provocou alguns entupimentos durante alguns experimentos devido a condensação de alcatrão e material particulado gerados no processo, necessitando de uma limpeza geral desta conexão.

## Capítulo 4

### Resultados e Discussões

#### 4.1 Ensaio Termogravimétrico

Foram realizados três ensaios nas taxas de aquecimento de 10 °C/min e 20 °C/min em atmosfera inerte (N<sub>2</sub> a 50 mL/min). O objetivo da análise termogravimétrica foi o de conhecer melhor o processo de volatilização do bagaço de cana. Observou-se que existem algumas etapas de volatilização que devem ser controladas e que influenciam no produto final de um processo de pirólise, tais como o tempo total de volatilização das partículas dentro do leito fluidizado.

Todos os dados obtidos nos testes na extensão txt pelo programa de aquisição de dados da própria balança termogravimétrica foram filtrados antes de serem analisados, pois apresentavam ruídos. Uma recomendação do fabricante da balança (BP Engenharia) era a de utilizar uma quantidade de 5 g de amostra para a realização dos testes, pois, quantidades menores a balança não detectaria, ao contrário das balanças termogravimétricas de alta precisão que requerem amostras em miligramas. Em todos os experimentos foram utilizados 4 g de amostra pelo fato de não suportar mais material no cadinho do equipamento e pelo bagaço de cana apresentar uma densidade aparente baixa (135 kg/m<sup>3</sup>). Fato que pode ter provocado o surgimento de ruídos nos dados adquiridos.

Uma precaução tomada foi a de não alterar as informações registradas, utilizando, neste caso, um filtro de movimento médio (média móvel) para suavizar as curvas. A equação (4.1) foi utilizada para a filtragem do ruído.

$$Y(j) = Y(j-1) + x(j+v) - x(j-u) \quad (4.1)$$

onde

$$v = \frac{M-1}{2}$$

e

$$u = v + 1$$

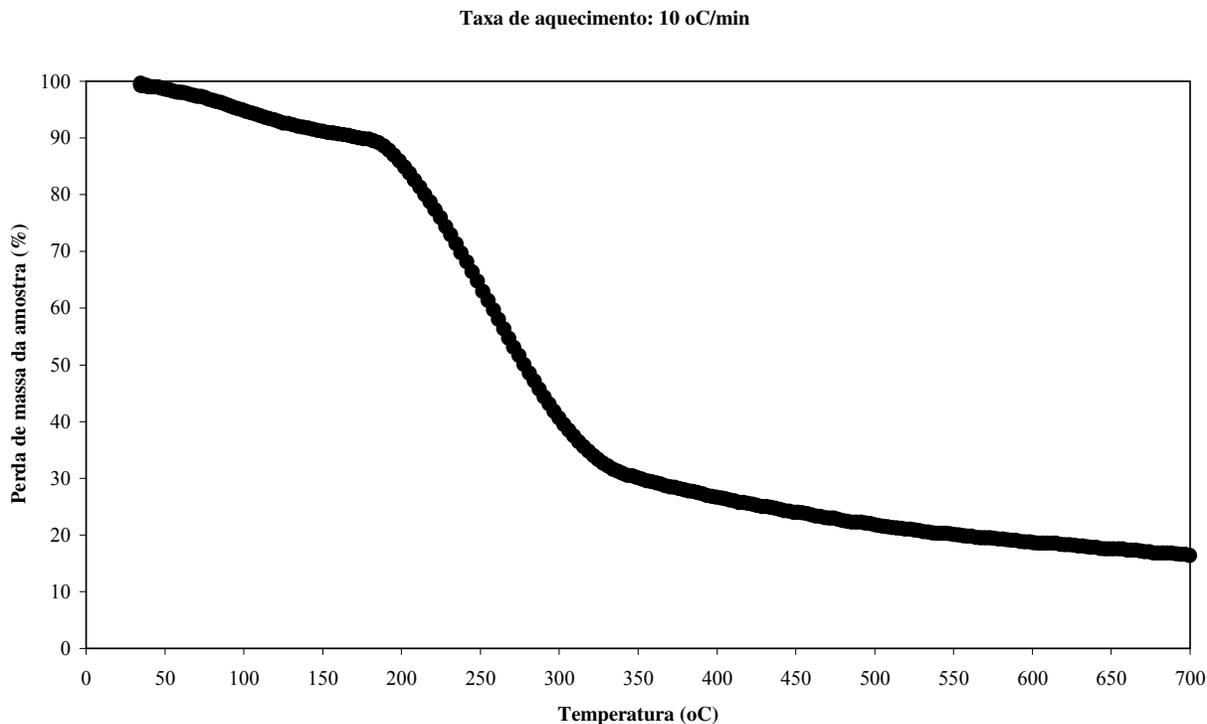
sendo que  $M$  é o número de pontos no movimento médio.

As balanças termogravimétricas são utilizadas para o estudo dos parâmetros cinéticos obtidos na degradação térmica de uma determinada amostra, são muito precisas ( $\pm 0,0001$  g) e operam com pequenas quantidades de amostra (mg) para evitar os efeitos difusivos que podem controlar o processo estudado. Estas balanças foram denominadas neste estudo como “balanças sensíveis”.

Em termogramas de balanças sensíveis que utilizam miligramas de amostra é perceptível a detecção das três etapas de degradação de materiais lignocelulósicos: perda de umidade, degradação da celulose e da hemicelulose e por fim a degradação gradual da lignina.

A primeira etapa do processo (Figura 4.1) foi a perda de umidade da amostra. A segunda etapa, denominada nesta pesquisa de ZONA I, iniciou-se por volta de  $175$  °C e seu final foi por volta de  $350$  °C. A perda de massa nesta etapa foi de  $68$  % e como o verificado por Resende (2003) nem todos os voláteis foram liberados na degradação da celulose e da hemicelulose. A última etapa é a degradação da lignina, denominada nesta pesquisa de ZONA II, onde há a liberação do restante dos voláteis presentes no bagaço de cana, limitada aqui entre  $350$  a  $560$  °C (Ergundenler e Ghaly, 1994; Antal Jr et al, 1998; Órfão et al, 1999).

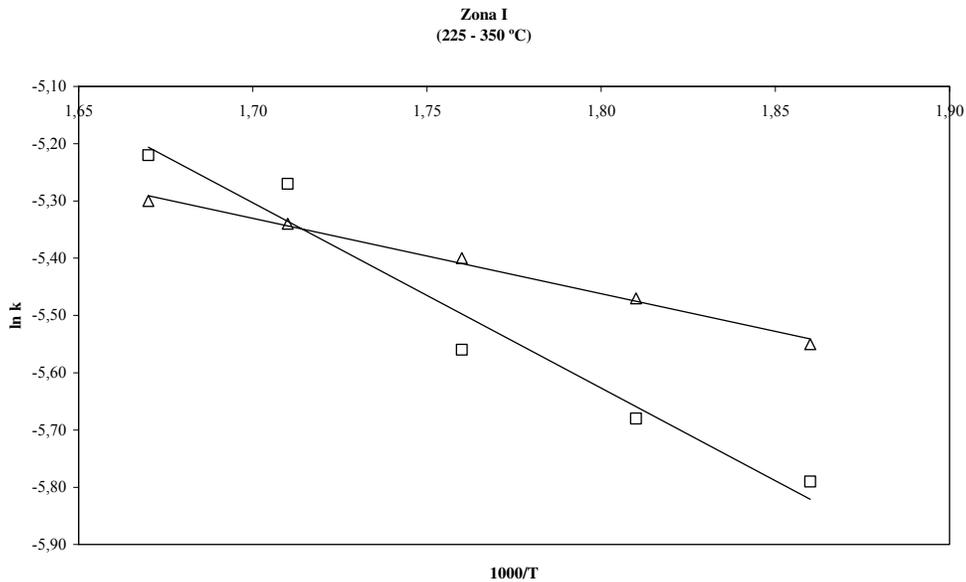
A seguir é apresentada uma curva de degradação térmica obtida dos dados adquiridos na balança termogravimétrica utilizada no estudo (Figura 4.1).



**Figura 4.1:** Termograma obtido da balança termogravimétrica utilizada no estudo, numa taxa de aquecimento de 10 °C/min e utilizando uma quantidade de 4,06 g de bagaço de cana com um tamanho médio de 234  $\mu\text{m}$ .

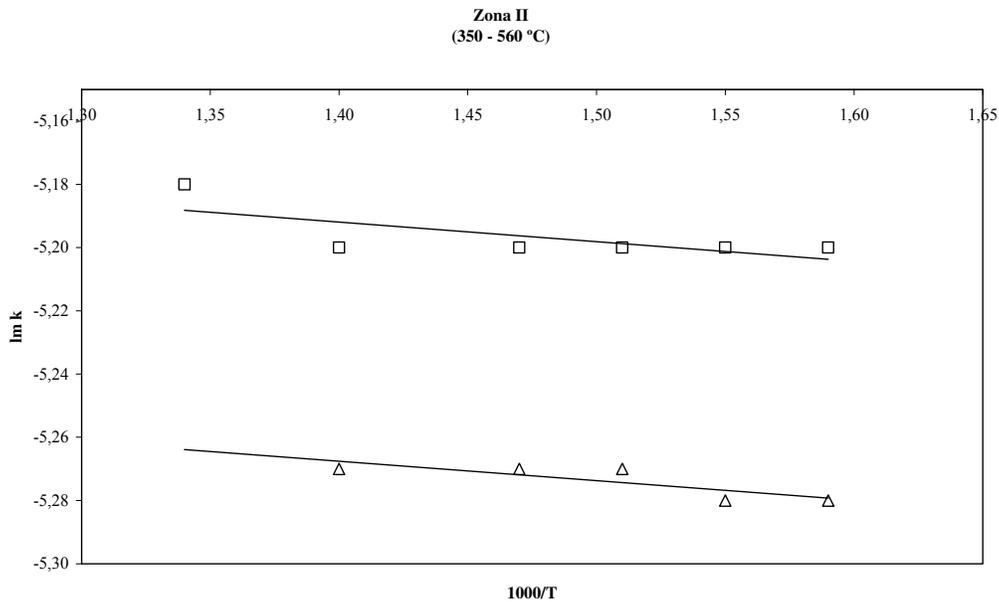
Os parâmetros cinéticos obtidos a partir dos dados experimentais utilizando o método n° 2 de Zsakó e Zsakó (1980) (Figuras 4.2 e 4.3) e (Tabela 4.1). As equações matemáticas referentes a este método adotado para o tratamento dos dados obtidos na análise termogravimétrica foi descrito e desenvolvido na revisão bibliográfica e os resultados obtidos apresentaram uma ordem de grandeza semelhante aos obtidos por outros pesquisadores (Tabela 4.2).

O parâmetro  $E_a$  (energia de ativação aparente) foi obtido por regressão linear dos fatores calculados e o parâmetro  $A$  (fator pré-exponencial) mediante a substituição dos parâmetros encontrados na equação (2.41).



**Figura 4.2:** ln k vs 1000/T (K) na primeira zona de reação (225 – 350 °C)

Legendas: □ – Taxa de aquecimento de 20 °C/min  
 Δ – Taxa de aquecimento de 10 °C/min.



**Figura 4.3:** ln k vs 1000/T (K) na segunda zona de reação (350 – 560 °C)

Legendas: □ – Taxa de aquecimento de 20 °C/min  
 Δ – Taxa de aquecimento de 10 °C/min.

**Tabela 4.1: Parâmetros cinéticos obtidos dos dados das curvas de TGA.**

Zona I (175 - 350 °C)					Zona I (350 - 560 °C)			
Beta	n	Ea	A	R <sup>2</sup>	n	Ea	A	R <sup>2</sup>
°C/min	-	kJ/mol	1/s	-	-	kJ/mol	1/s	-
10*	1,00	26,89	5,83E+04	0,9781	1,00	6,27	12,14	0,7552
10	1,00	32,83	1,19E+04	0,9957	0,65	4,89	1,52	0,9968
20*	1,00	30,51	1,90E+05	0,9932	1,00	4,33	4,94	0,6131
20	1,28	39,69	3,63E+05	0,9994	0,39	7,28	26,70	0,9993
20**	0,96	67,82	7,75E+06	0,9985	0,30	10,54	33,13	0,9980

\* Considerando reações de 1º ordem para as duas zonas de reação.

\*\* Balança sensível: Shimadzu (Resende, 2003).

O fator de frequência A aumenta com o aumento da taxa de aquecimento (Tabela 4.1), ou seja, a frequência de choques entre as moléculas aumenta (Sotomayor, 2003) e a energia aparente da reação Ea também aumenta com o aumento da taxa de aquecimento (Tabela 4.1), ou seja, a energia mínima para transpor o obstáculo dos reagentes para os produtos da reação aumenta (Sotomayor, 2003) o que implica serem muito dependentes da temperatura (Levenspiel, 2000).

**Tabela 4.2:** Comparação dos parâmetros cinéticos obtidos dos dados das curvas de TGA (20 °C/min).

Pesquisadores	Zona I		Zona II	
	225 – 350 °C		350 – 560 °C	
	Ea	A.10 <sup>-3</sup>	Ea	A
	kJ/mol	min <sup>-1</sup>	kJ/mol	min <sup>-1</sup>
Mansaray e Ghaly (1999)	35,4	64,3	17,7	101
Órfão et al. (1999)	48,5	2,44	20,4	0,737
Presente trabalho	39,7	6,05	7,28	0,45

Mansaray e Ghaly (1999) utilizaram uma quantidade de 15 mg de casca de arroz, Órfão et al. (1999) utilizaram uma quantidade de 10 mg de madeira de pino enquanto que neste trabalho foi utilizada uma quantidade de 4 g de bagaço de cana.

## 4.2 – Balanço de energia da pirólise em leito fluidizado

A metodologia experimental aplicada ao reator de leito fluidizado empregada nesta pesquisa foi descrita detalhadamente no terceiro capítulo intitulado MATERIAIS E MÉTODOS.

O balanço de energia (Fig. 4.4) foi calculado com o objetivo de verificar a energia disponível para pirolisar o bagaço de cana no processo de pirólise rápida.

Taxa de acúmulo de energia no sistema.	=	Taxa de transferência de calor das vizinhanças para o sistema	-	Taxa de trabalho realizado pelo sistema sobre suas vizinhanças	+	Taxa de transferência de energia adicionada ao sistema através da massa transferida para o sistema	-	Taxa de transferência de energia perdida pelo sistema através da massa que sai do sistema
--	---	---	---	--	---	--	---	---

**Figura 4.4:** Balanço de energia do reator de pirólise rápida.

$$\frac{d\hat{E}_{sist}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \dot{m}_e E_e - \dot{m}_s E_s \quad (4.2)$$

Considerando que o sistema é estacionário,  $d\hat{E}/dt = 0$ , e que não há taxa de trabalho realizado pelo sistema sobre sua vizinhança, a Eq. (4.2), ficará:

$$0 = \dot{Q} - \dot{m}_s E_s + \dot{m}_e E_e \quad (4.3)$$

Avaliando-se o sistema com relação às entalpias de entrada e saída do sistema, obtém-se:

$$\dot{Q} - \dot{m}_b \sum_{i=1}^n \int_{T_{i0}}^T c_{pi} dT - \Delta H_R(T) \dot{m}_b X_b = 0 \quad (4.4)$$

$\dot{Q}$ : taxa de transferência de calor para o sistema, W;

$\dot{m}_b$ : taxa de alimentação do bagaço de cana, kg/h;

$c_p$ : calor específico do bagaço de cana, kJ/kgK;

T: temperatura, K;

$\Delta H_R$ : entalpia de reação, J/kg;

$X_b$ : taxa de conversão do bagaço de cana alimentado.

#### **Primeiro termo da Eq. (4.4):**

O fornecimento de calor ao sistema foi feito através da queima de GLP com o ar atmosférico e do auxílio de resistências auxiliares localizadas na zona do leito (“reator”) e no freeboard.

$$\dot{Q} = \dot{m}_{\text{gases}} c_{p_{\text{gases}}} (T_e - T_{\text{ref}}) + \dot{Q}_w \quad (4.5)$$

onde

$\dot{Q}$ : taxa de transferência de calor para o sistema, W;

$\dot{Q}_w$ : taxa de transferência de calor fornecido pelas resistências auxiliares, W;

$\dot{m}_{\text{gases}}$ : taxa mássica de GLP, kg/h;

#### **Segundo termo da Eq. (4.4):**

A taxa de energia necessária para o aquecimento do bagaço de cana da temperatura inicial até a temperatura de pirólise é a seguinte:

$$\dot{Q}_b = \dot{m}_b c_{p_b} \Delta T \quad (4.6)$$

onde o calor específico do combustível foi determinado segundo a equação (Souza et al, 1998):

$$cp_b = (1 - u)cp_{bs} + u cp_{H_2O} \quad (4.7)$$

Na equação (4.7) o termo  $cp_{bs}$  é o calor específico do bagaço seco, cujo valor é de 1,76 kJ/kg de bagaço seco (Souza et al, 1998) e o termo  $cp_{H_2O}$  é o calor específico da água líquida igual a 4,19 kJ/kg<sub>água</sub> (Gallo, 1999). O termo “u” é a umidade do bagaço na entrada do processo (kg<sub>água</sub>/kg<sub>bagaço úmido</sub>).

### **Terceiro termo da Eq. (4.4):**

A entalpia de reação pode ser calculada subtraindo-se a entalpia dos produtos pela dos reagentes, levando-se em consideração o estado em que foi realizada a reação. As entalpias envolvidas no processo são as de formação,  $h_f^\circ$ , da variação da entalpia da temperatura de referência,  $T_{ref}$  (298,15 K), e a temperatura de estudo. Porém, a entalpia de formação do combustível nem sempre é conhecida, em muitos casos de interesse prático a entalpia de combustão, determinada experimentalmente, é utilizada. A entalpia de combustão é definida como a diferença entre a entalpia dos produtos e a entalpia dos reagentes (Moran e Shapiro, 2002).

Nesta pesquisa optou-se por utilizar a própria entalpia de combustão obtida experimentalmente em bomba calorimétrica que foi de 1013,8 kJ/kg

Pelas análises realizadas com o inventário do leito ao final de alguns testes experimentais verificou-se que havia a presença de carvão no meio, numa proporção média de 0,56 % em massa do leito original, o que é equivalente a aproximadamente 10 g de biomassa alimentada num período de 30 min. Como na maioria dos experimentos foi alimentada uma quantidade de 500 g de bagaço, em 30 minutos de operação, a conversão média adotada para os cálculos foi de 98 %.

Em alguns testes houve a necessidade do aquecimento da água injetada no processo numa quantidade de 0,4 kg/h, com exceção do teste número 9 que foi injetada uma quantidade de 0,2 kg/h.

A seguir é apresentado na Tabela 4.3 o balanço de energia realizado para os nove testes experimentais da Tabela 3.6. As temperaturas de entrada da biomassa e da água foram adotadas como sendo de 25 °C e a temperatura de saída medida do processo foi de 400 °C.

**Tabela 4.3: Balanços de energia globais de nove testes experimentais**

N <sup>o</sup>	V <sub>ar</sub> m <sup>3</sup> /h	V <sub>GLP</sub> L/min	T <sub>op</sub> °C	m <sub>b</sub> kg/h	Q̇ W	Q̇ <sub>b</sub> W	Q̇ <sub>HR</sub> W	Q̇ <sub>água</sub> W	ΔQ̇ W	PCI <sub>gás</sub> kJ/m <sup>3</sup>
1	1,7	1,0	450	1,00	1758	235,31	275,98	0,00	1246,71	26,78
2	1,7	1,0	550	0,76	1758	221,12	209,74	117,61	1209,53	27,66
3	1,7	1,0	450	1,12	1758	263,55	309,10	93,45	1091,90	15,85
4	1,7	1,0	550	1,24	1758	360,77	342,21	0,00	1055,02	21,92
5	1,7	1,0	450	1,00	1758	235,31	275,98	93,45	1153,26	24,44
6	1,7	1,0	550	1,08	1758	314,22	298,06	0,00	1145,72	30,36
7	1,7	1,0	450	1,08	1758	254,14	298,06	0,00	1205,80	21,92
8	1,7	1,0	550	1,08	1758	314,22	298,06	117,61	1028,11	21,74
9	1,7	1,0	500	1,04	1758	273,66	287,02	52,72	1144,60	21,92

Como pode ser verificado na Tabela 4.3, na penúltima coluna ( $\Delta Q$ ), a energia resultante é devido à energia fornecida pelas resistências auxiliares para manter o freeboard aquecido na mesma temperatura de estudo, até o ponto de coleta dos gases gerados na pirólise pela sonda isocinética.

O poder calorífico inferior do gás gerado foi calculado através da equação (Vlassov, 2001):

$$PCI_{gás} = 108 \cdot [H_2] + 126 \cdot [CO] + 358 \cdot [CH_4] \quad (4.8)$$

As variáveis consideradas no cálculo do PCI (kJ/m<sup>3</sup>) foram apenas os gases combustíveis gerados pela volatilização do bagaço de cana utilizado no processo.

A energia fornecida ao sistema experimental atendeu com folga a energia requerida para o processo de pirólise rápida de bagaço de cana nas condições pesquisadas (Tabela 4.3).

## 4.2 – Balanço de massa global da pirólise em leito fluidizado

Para avaliar os resultados obtidos na sonda isocinética um balanço de massa global (Equação 4.9) foi realizado para nove experimentos, baseado no balanço de carbono elementar, e os resultados são apresentados na Tabela 4.4. As condições operacionais dos testes realizados encontram-se detalhadas na Tabela 3.6. A coleta das partículas elutriadas do leito foi prejudicada pela baixa vazão volumétrica no sistema prejudicando a separação do material particulado no ciclone, sendo este dado obtido pela subtração da taxa de biomassa alimentada volatilizada e as partículas volatilizadas que permaneceram como inventário do leito (Pillai, 1981). O fechamento do balanço não contou com os dados do alcatrão uma vez que este não foi medido na saída do sistema, sendo neste caso o fator em evidência para o fechamento do balanço.

$$\dot{m}_{m,b} c_{c,b} + \sum \dot{m}_{v,ag} c_{c,ag} = \dot{m}_{v,gás} (c_{c,gás} + C_{tar} c_{c,tar} + C_p c_{c,p}) + \dot{m}_{m,cin} c_{c,cin} \quad (4.9)$$

onde

$\dot{m}_{m,b}$ : taxa de alimentação da biomassa (kg/h);

$c_{c,b}$ : conteúdo de carbono na biomassa (kg<sub>C</sub>/kg<sub>b</sub>);

$\dot{m}_{v,ag}$ : taxa de alimentação do agente da gaseificação (m<sup>3</sup>/h);

$c_{c,ag}$ : conteúdo de carbono no agente da gaseificação (kg<sub>C</sub>/m<sup>3</sup>);

$\dot{m}_{v,gás}$ : taxa de geração de gás (m<sup>3</sup>/h);

$c_{c,gás}$ : conteúdo de carbono nos gases não condensáveis (CO, CO<sub>2</sub>,CH<sub>4</sub>) no gás produzido (kg<sub>C</sub>/m<sup>3</sup>);

$C_{tar}$ : conteúdo de alcatrão no gás produzido (kg/m<sup>3</sup>)

$c_{c,tar}$ : conteúdo de carbono no alcatrão produzido (kg<sub>C</sub>/kg<sub>tar</sub>)

$C_p$ : concentração de partículas no gás produzido (kg/m<sup>3</sup>)

$c_{c,p}$ : concentração de carbono nas partículas (kg<sub>C</sub>/kg<sub>p</sub>)

$\dot{m}_{m,cin}$ : taxa de cinzas (kg<sub>cin</sub>/h)

$c_{c,cin}$ : conteúdo de carbono nas cinzas (kg<sub>C</sub>/kg<sub>cin</sub>)

**Tabela 4.4: Balanços de massa globais de nove testes experimentais**

<b>Nº</b>	<b>Gás (%)</b> <b>(Medido)</b>	<b>Líquido (%)</b> <b>(Calculado)</b>	<b>Sólido (%)</b> <b>(Medido)</b>
<b>1</b>	42,69 ± 0,07	45,46 ± 1,70	11,85 ± 1,10
<b>2</b>	47,95 ± 0,05	41,18 ± 2,20	10,88 ± 1,40
<b>3</b>	33,36 ± 0,05	54,48 ± 1,50	12,16 ± 0,94
<b>4</b>	32,58 ± 0,05	55,05 ± 1,40	12,37 ± 0,85
<b>5</b>	40,67 ± 0,06	47,44 ± 1,70	11,89 ± 1,10
<b>6</b>	36,62 ± 0,04	51,98 ± 1,60	11,40 ± 0,98
<b>7</b>	35,37 ± 0,06	52,56 ± 1,40	12,07 ± 0,85
<b>8</b>	36,24 ± 0,05	51,88 ± 1,70	11,88 ± 1,10
<b>9</b>	33,19 ± 0,06	54,43 ± 1,50	12,38 ± 0,82

Como comparativo, são apresentados na Tabela 4.5 os balanços de massa e algumas condições experimentais de algumas instituições de pesquisa que trabalham nesta área.

**Tabela 4.5: Instituições de pesquisa que desenvolvem trabalhos em pirólise rápida.**

<b>Instituição</b>	<b>GIT</b>	<b>Ensyn</b>	<b>Laval</b>	<b>SERI</b>	<b>Twente</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	500	550	450	625	600
<b>Pressão (bar)</b>	1,0	1,0	0,01	1,0	1,0
<b>Fluxo más. (kg/h)</b>	50	50	30	30	12
<b>Diâm.part. (mm)</b>	0,5	0,2	10	5	0,2
<b>Tempo res. gás (s)</b>	1,0	0,4	3	1	0,5
<b>Tempo res. part. (s)</b>	1,0	0,4	100	-	0,5
<b>Produção gás (%)</b>	30	25	14	35	20
<b>Produção “tar” (%)</b>	60	65	65	55	20
<b>Produção “char” (%)</b>	10	10	21	10	10

Como pôde ser verificado na Tabela 4.5, os balanços de massa obtidos nos testes realizados em laboratório apresentam resultados semelhantes com processos realizados em instituições de renome internacional.

Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados obtidos na sonda isocinética.

**Tabela 4.6:** Balanços de massa realizados pela coleta de amostras na sonda isocinética.

<b>Nº</b>	<b>Gás (%)</b> <b>(Medido)</b>	<b>Líquido (%)</b> <b>(Medido)</b>	<b>Sólido (%)</b> <b>(Medido)</b>
<b>1</b>	40,98 ± 0,05	48,7102 ± 0,0001	3,4496 ± 0,0001
<b>2</b>	43,25 ± 0,05	30,3232 ± 0,0001	2,5441 ± 0,0001
<b>3</b>	26,61 ± 0,05	65,3213 ± 0,0001	7,8132 ± 0,0001
<b>4</b>	27,72 ± 0,05	43,2215 ± 0,0001	4,7977 ± 0,0001
<b>5</b>	38,60 ± 0,05	47,6899 ± 0,0001	5,0982 ± 0,0001
<b>6</b>	36,24 ± 0,05	45,5260 ± 0,0001	4,3017 ± 0,0001
<b>7</b>	26,70 ± 0,05	47,0290 ± 0,0001	10,4093 ± 0,0001
<b>8</b>	26,35 ± 0,05	47,2701 ± 0,0001	7,1724 ± 0,0001
<b>9</b>	31,65 ± 0,05	45,0073 ± 0,0001	3,8988 ± 0,0001
<b>10</b>	31,62 ± 0,05	46,8351 ± 0,0001	3,9424 ± 0,0001
<b>11</b>	27,69 ± 0,05	48,9833 ± 0,0001	11,6856 ± 0,0001

Por meio dos balanços de massa apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6, onde identificam-se as frações sólida (constituída por carvão), líquida (água e alcatrão) e gasosa, foram realizadas análises estatísticas em duas formas de análise:

1º caso: Análise estatística do balanço de massa global sem réplicas;

2º caso: Análise estatística do balanço de massa na sonda com três repetições no ponto central.

## 1º CASO: Análise estatística do balanço de massa da pirólise em leito fluidizado

O planejamento experimental para o primeiro caso foi realizado sem réplicas. Como o planejamento era do tipo fatorial fracionário de resolução IV, os efeitos principais não se misturam com as interações de dois fatores mas estas interações misturam entre si.

Como o objetivo desta pesquisa foi o de avaliar somente os efeitos principais para o conhecimento e a seleção das variáveis de maior efeito optou-se por não otimizar qualquer produto gerado nas condições estudadas.

No primeiro caso todos os efeitos foram avaliados com base no efeito mais relevante, ou seja, aquele que mais se destacou entre os efeitos estudados. A mesma metodologia foi aplicada no segundo caso estudado, porém, houve réplicas no ponto central e pode-se calcular o desvio-padrão e construir os intervalos de confiança associados a variância dos efeitos.

As análises referentes a produção de gás, produção de sólidos, produção de líquidos, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e poder calorífico inferior (PCI) dos gases gerados foram analisados utilizando o software Statistica. Os resultados foram apresentados em forma de gráficos e diagramas de acordo com as figuras (4.5) à (4.76). Muitos fatores estudados não foram significativos no processo estatístico; porém, todos eles foram analisados de formas a compreender melhor o papel de cada um no processo de pirólise rápida estudado. As condições de operação de todos os testes estão descritas na Tabela 3.6.

### PRODUÇÃO DE GÁS:

O critério de análise para a produção de gás foi baseado no balanço de massa global das frações sólida, líquida e gasosa geradas no processo.

Na figura 4.5 é apresentado o diagrama de Pareto onde se verifica os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de gás. Este diagrama apresenta de forma rápida e clara os efeitos estatisticamente importantes. O valor de  $p$ ,  $p = 1 - \Phi(z_0)$  onde  $z_0$  é determinado de uma distribuição normal e  $\Phi$  é a função de distribuição cumulativa, é o menor nível de significância que levaria a rejeição da hipótese nula  $H_0$  com os dados fornecidos; ou seja, o valor de  $p$  é o menor valor de  $\alpha$  (nível de significância, no caso, 5 %) em que os dados são significantes (Montgomery e Runger, 2003; Calado e Montgomey, 2003). O valor  $p$  ajuda a entender a força

da decisão, pois apresenta o resultado com o nível de significância observado e deixa por conta do analista a decisão de escolher o máximo nível de significância tolerado. Ocorre um erro do tipo I quando a hipótese nula ( $H_0$ ) for rejeitada sendo realmente verdadeira. O risco de se cometer um erro do tipo I pode ser reduzido diminuindo o nível de significância  $\alpha$  e sua probabilidade é o próprio nível de significância  $\alpha$ , valor controlado pelo analista (Lapponi, 2000).

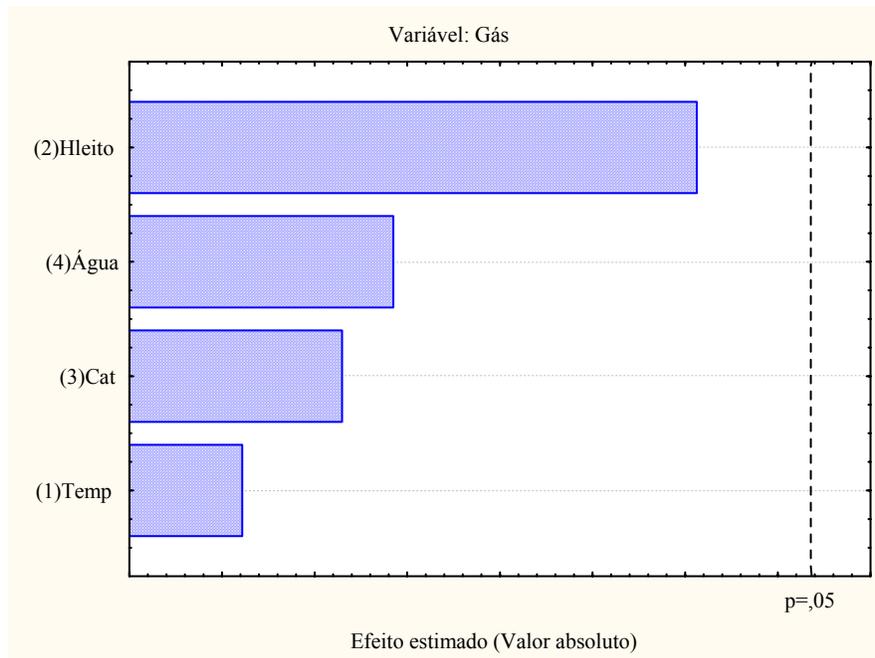
Portanto, os efeitos que estiverem à direita do valor de  $p$  (Figura 4.5) devem ser considerados no modelo estatístico. Porém nenhum deles apresentou-se estatisticamente como o mais significativo para o processo. Não sendo significantes não poderei estimar os efeitos com segurança.

O modelo estatístico proposto para a produção de gás, que servirá apenas para acompanhar as tendências na resposta devido aos fatores não serem significativos no nível de significância de 5 %, é:

$$Y_{\text{GÁS}} = 38,19 + 0,17 \cdot T - 3,80 \cdot H_{\text{leito}} - 0,96 \cdot \text{Cat} + 1,37 \cdot H_2O \quad (4.10)$$

Como pode ser observado na figura 4.5 os fatores mais relevantes na produção de gás no processo foram, em ordem decrescente, a altura estática do leito, a quantidade de água injetada no processo, a quantidade de catalisador e a temperatura, sendo que nenhum fator é significativo não havendo a possibilidade de obtenção de um modelo empírico. Para haver a possibilidade de significância em alguns fatores necessita-se de um planejamento fatorial completo de forma que o modelo estatístico sem interações possa ser ampliado para um modelo com interações, descrevendo melhor o resultado.

Nos testes experimentais realizados a produção máxima de gás ocorreu na corrida de número 2 e foi de 47,95 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 550 °C, altura de leito de 0,1 m e quantidade de água injetada de 0,4 L/h. A produção mínima de gás ocorreu na corrida de número 4 e foi de 32,58 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 550 °C e altura de leito de 0,2 m.

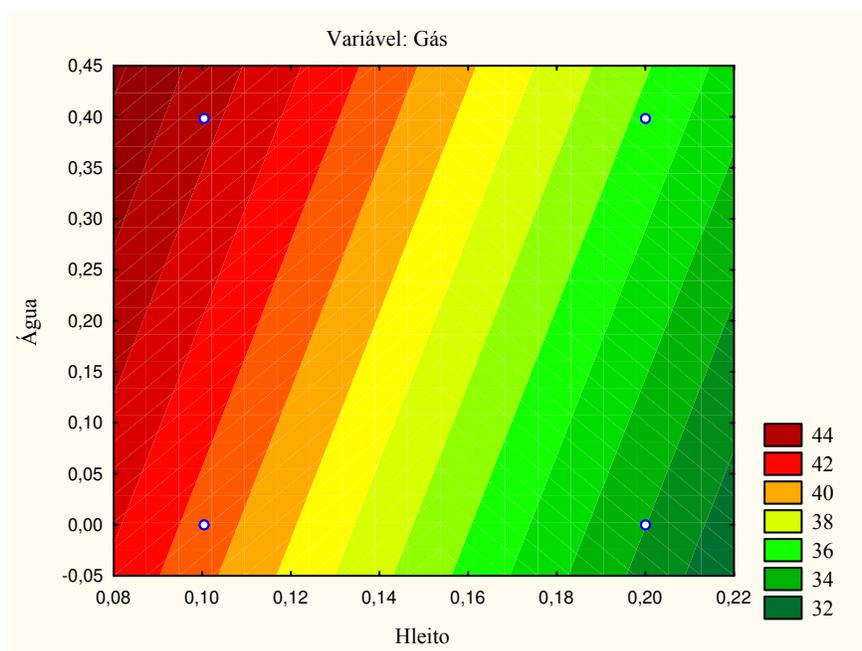


**Figura 4.5** – No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de gás.

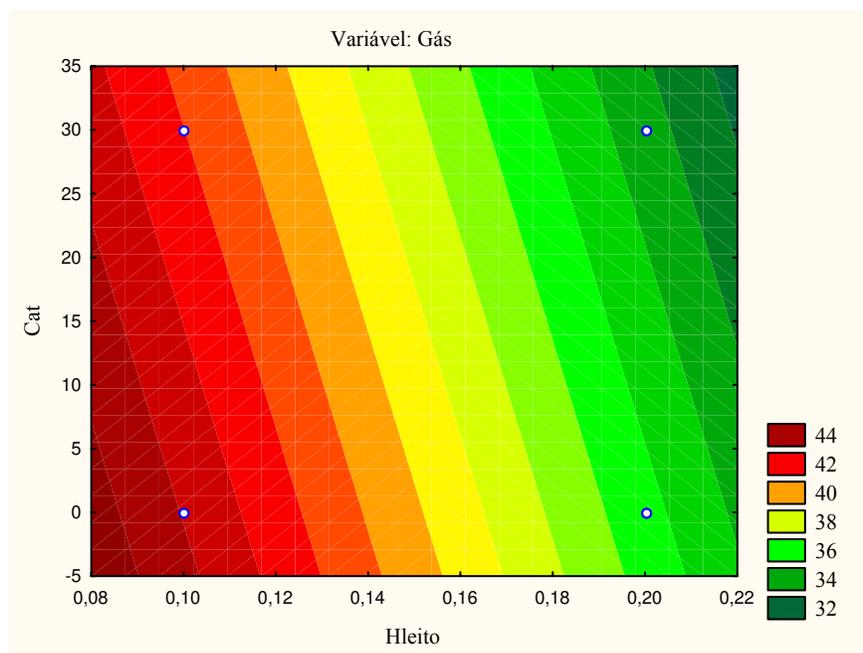
Nas figuras 4.6 à 4.8 são apresentadas as curvas de nível fornecendo a tendência de maior produção de gás no processo. Apenas as comparações mais evidentes foram analisadas. Como o planejamento é de resolução IV, estas análises foram realizadas somente para identificar os efeitos mais relevantes que necessitarão de estudos mais apurados no futuro.

Comparando a altura estática do leito e a quantidade de água utilizada no processo (Fig. 4.6) verifica-se que a tendência para produzir mais gás situa-se em alturas de leito menores e na presença de água. Com o aumento da altura estática do leito há uma diminuição na produção de gás e, na presença de água, esta diminuição é retardada, ou seja, menos acentuada.

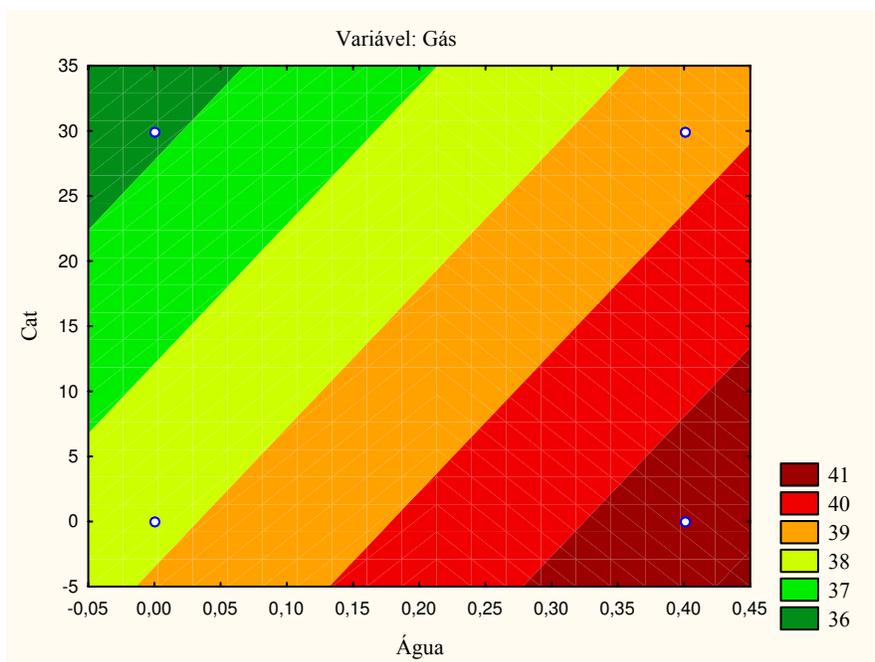
Na figura 4.7 verifica-se que a tendência para produzir mais gás situa-se em alturas de leito menores e na ausência de catalisadores. Com o aumento na altura estática do leito há uma diminuição na produção de gás e esta diminuição é acentuada na presença do catalisador no processo.



**Figura 4.6** – Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Quantidade de água injetada no processo (Água) na produção de gás na temperatura de 500 °C e 15 % de catalisador no inventário do leito.



**Figura 4.7** – Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Quantidade de catalisador (Cat) na produção de gás no processo na temperatura de 500 °C e 0,2 L/h de água injetada no processo.



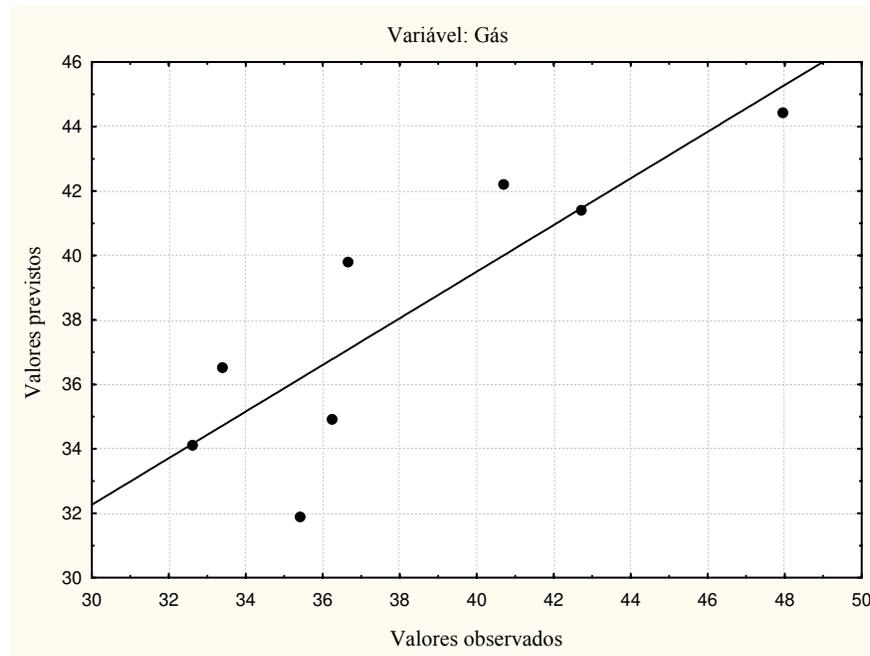
**Figura 4.8** – Curvas de nível entre a Quantidade de água (Água) vs Quantidade de catalisador (Cat) na produção de gás no processo na temperatura de 500 °C e numa altura estática do leito de 0,15 m.

Quanto maior a quantidade de água e menor a quantidade de catalisador maior será a produção de gás de acordo com a Fig. 4.8. Quanto menor a presença de água e maior a presença de catalisador, menor será a geração de gás.

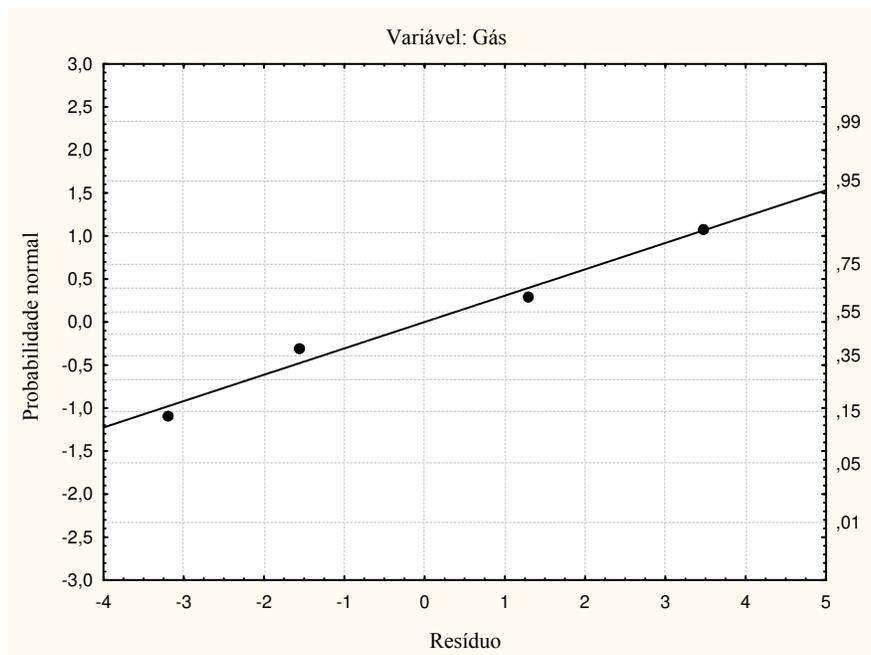
Para checar o ajuste do modelo estatístico dois gráficos foram construídos sendo o primeiro (Fig. 4.9) da probabilidade normal versus resíduo e o segundo (Fig. 4.10) dos resíduos vs valores previstos na produção de gás no processo.

No gráfico dos valores previstos versus os valores observados (Fig. 4.9) pode-se verificar a qualidade dos ajustes no modelo e, no caso, os dados experimentais apresentam-se homogeneamente próximos da linha diagonal indicando um ajuste satisfatório do modelo estatístico proposto, que prevê 72,36 % dos valores observados, havendo a necessidade de mais experimentos para torná-lo mais apurado ou ajustar o modelo por meio da realização de um planejamento fatorial completo utilizando a metodologia de superfícies de resposta. No gráfico da probabilidade normal (Fig. 4.10) pode-se afirmar que os resíduos estão ao longo de uma linha reta e obedecem a uma distribuição normal evidenciando um ajuste satisfatório do modelo

estatístico proposto, pois quanto mais próximos os pontos experimentais estiverem da linha contínua mais será válida a suposição de normalidade dos resíduos.

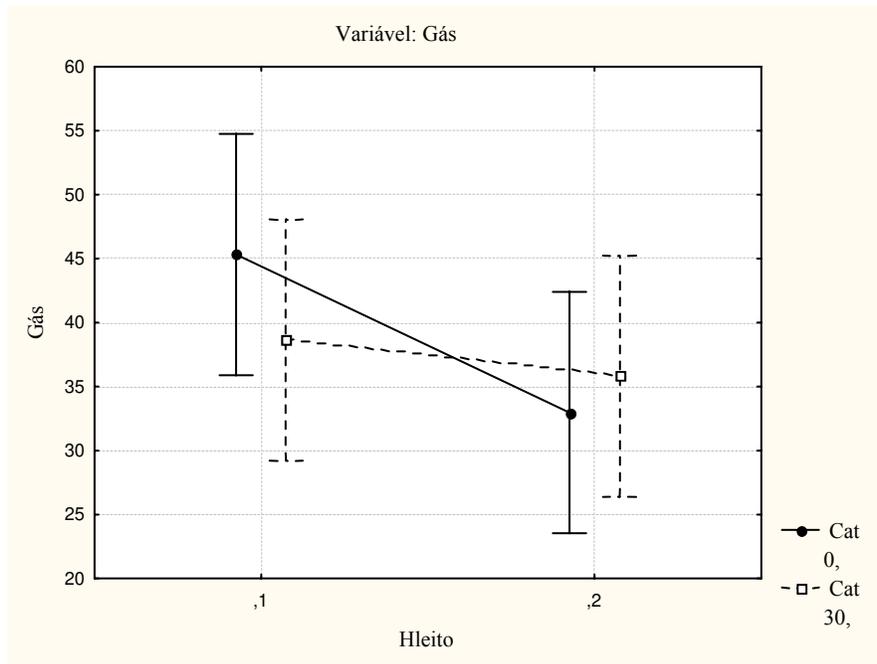


**Figura 4.9** – Gráfico dos valores previstos vs valores observados na produção de gás no processo.



**Figura 4.10** – Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na produção de gás no processo.

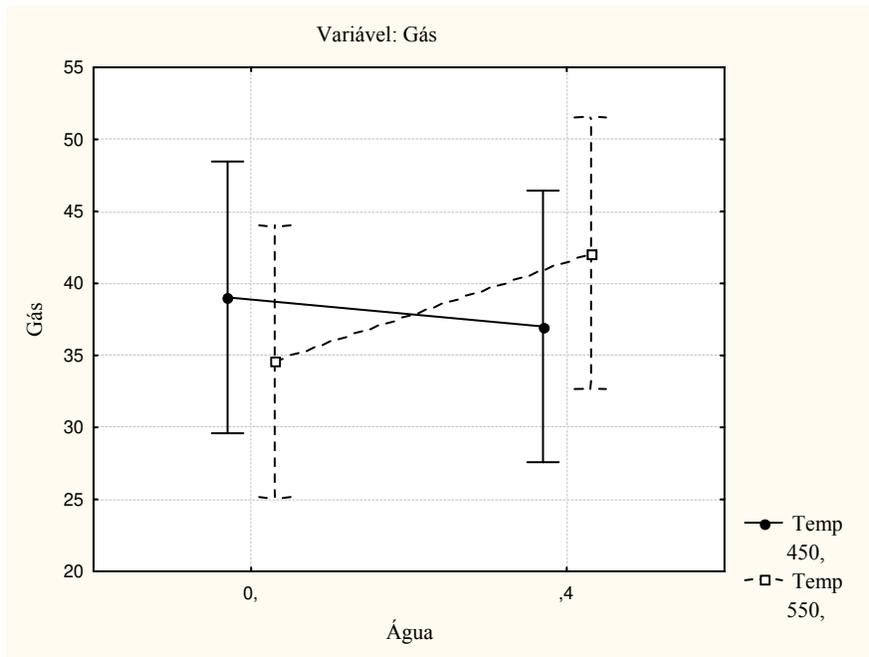
Nas figuras 4.11 a 4.13 são apresentadas as médias marginais para a verificação do efeito de interação dos fatores nos parâmetros de estudo, sendo relatados apenas as interações existentes, necessitando, porém, de estudos mais apurados como um planejamento fatorial completo para a obtenção de um modelo mais preciso, levando em consideração as interações observadas nesta análise.



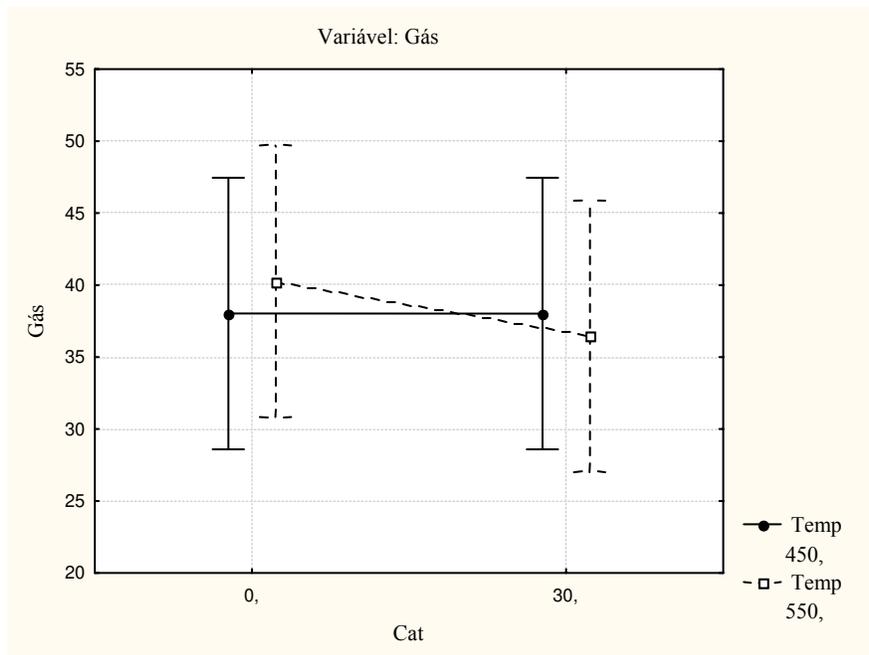
**Figura 4.11** – Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a quantidade de catalisador (Cat) na produção de gás no processo.

Houve interação entre a altura estática do leito e a quantidade de catalisador (Fig. 4.11). A análise foi realizada tendo como parâmetro o aumento da altura estática do leito e foi verificado que na ausência de catalisador houve um decréscimo na geração de gás e na presença deste fator o decréscimo foi retardado. Porém, a diminuição da produção de gás no processo ocorreu nos dois casos.

Outra interação foi verificada entre a quantidade de água e a temperatura de operação (Fig. 4.12). A análise foi realizada tendo como parâmetro a presença de água no processo. Na temperatura de 450 °C houve um decréscimo na geração de gás e o contrário foi verificado quando a temperatura foi alterada para 550 °C.



**Figura 4.12** – Gráfico das médias entre a quantidade de água (Água) e a temperatura (Temp) na produção de gás no processo.



**Figura 4.13** – Gráfico das médias entre a quantidade de catalisador (Cat) e a temperatura (Temp) na produção de gás no processo.

Uma terceira interação foi verificada entre a quantidade de catalisador e a temperatura de operação (Fig. 4.13). A análise foi realizada tendo como parâmetro a presença de catalisador no processo. Na temperatura de 450 °C praticamente nada foi verificado e na mudança da temperatura de operação para 550 °C houve um decréscimo na geração de gás.

Na tabela 4.7 são apresentados o valor dos efeitos principais na produção de gás do balanço global. Por meio das interações entre dois fatores houve a possibilidade do cálculo da estimativa da variância das observações e pela raiz quadrada deste valor obteve-se o erro padrão das respostas (Barros Neto et al. 2001). O erro-padrão obtido é muito grande, no valor de 2,96, devido à falta de ajuste do modelo e pelo fato dos fatores não serem estatisticamente significativos.

**Tabela 4.7: Produção de gás (Balanço global)**

<b>Tratamento</b>	<b>Valor do efeito estimado (%)</b>
Temperatura	0,33
Altura de leito	- 7,60
Catalisador	-1,92
Água	2,74

Com o valor dos efeitos das variáveis estudadas com relação a produção de gás no balanço global do processo (Tabela 4.7) as seguintes avaliações foram feitas:

- Com o aumento da temperatura há uma tendência no aumento da produção de gás de 0,33 %. Com o aumento da temperatura do leito gera-se mais gás devido aos efeitos das reações secundárias que influenciam na reação de pirólise craqueando o alcatrão em frações sólida e gasosa (Horne e Williams, 1996; Schmal et al., 1983; Boateng et al., 1992);
- Com o aumento da altura estática do leito houve uma tendência no decréscimo da produção de gás de 7,6 %. Com o aumento da altura estática do leito as partículas permaneceram por mais tempo numa temperatura homogênea, favorecendo a volatilização da partícula. Fato que deveria auxiliar no craqueamento dos voláteis não

condensáveis para gás, não sendo verificado nos dados obtidos, necessitando de mais testes para interpretá-lo ou corrigi-lo;

- Com o aumento da quantidade de catalisador no leito há uma tendência no decréscimo da produção de gás de 1,9 % . O catalisador pode agir como material inerte do leito embora algumas reações possam ocorrer (Radlein et al, 1991). Uma outra explicação para o fato é relatada por Williams e Nugrand (2000) de que a influência do catalisador converte o oxigênio dos alcatrões para H<sub>2</sub>O em temperaturas menores e para CO e CO<sub>2</sub> em altas temperaturas de pirólise, sendo a primeira hipótese adotada como verdadeira, necessitando de mais informações para a afirmação deste resultado;
- Com o aumento da quantidade injetada de água no processo há uma tendência no aumento da produção de gases de 2,74 %. Segundo Minkova et al. (1999), Zanzi et al (2001) e Williams et al. (1997) o vapor d'água favorece a remoção rápida de voláteis das partículas favorecendo a geração de gás por exporem os vapores do processo por um período maior na zona de reação havendo a possibilidade de ocorrer reações de segunda ordem, como o craqueamento do alcatrão para gases e carvão volatilizado (Antal et al, 1980; Graham et al, 1994).

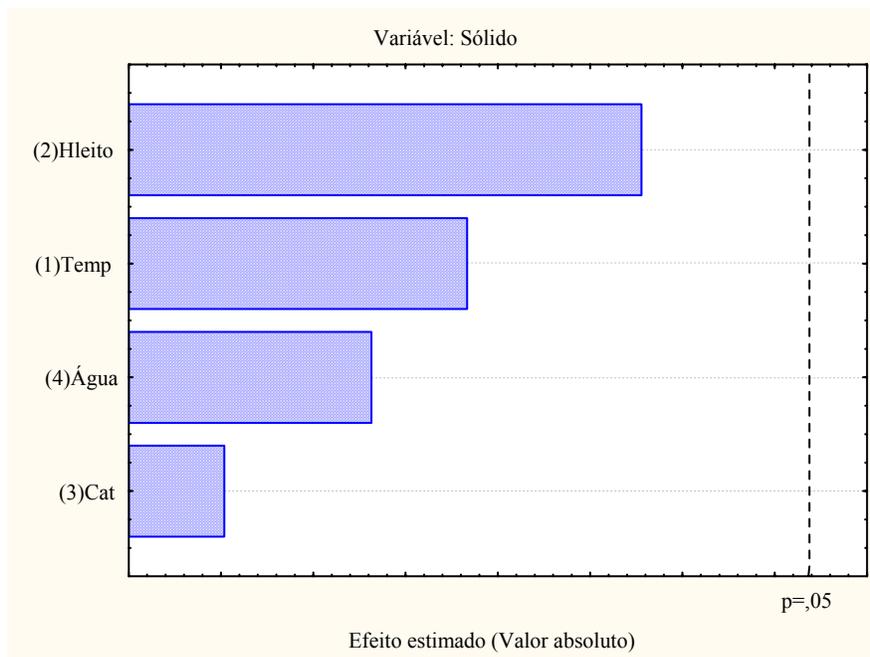
#### PRODUÇÃO DE SÓLIDOS:

O critério de análise para a produção de sólidos (carvões) foi baseado no balanço de massa global das frações sólida, líquida e gasosa geradas no processo.

Na figura 4.14 é apresentado o diagrama de Pareto onde se verifica os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de sólidos. Porém nenhum deles apresentou-se estatisticamente como o mais significativo para o processo. Não sendo significantes não poderei estimar os efeitos com segurança.

O modelo estatístico proposto para a produção de sólidos, que servirá apenas para acompanhar as tendências na resposta devido aos fatores analisados não serem significativos no nível de significância de 5 %, é:

$$Y_{\text{SÓLIDO}} = 11,81 - 0,18 \cdot T + 0,31 \cdot H_{\text{leito}} - 0,01 \cdot \text{Cat} - 0,11 \cdot H_2O \quad (4.11)$$



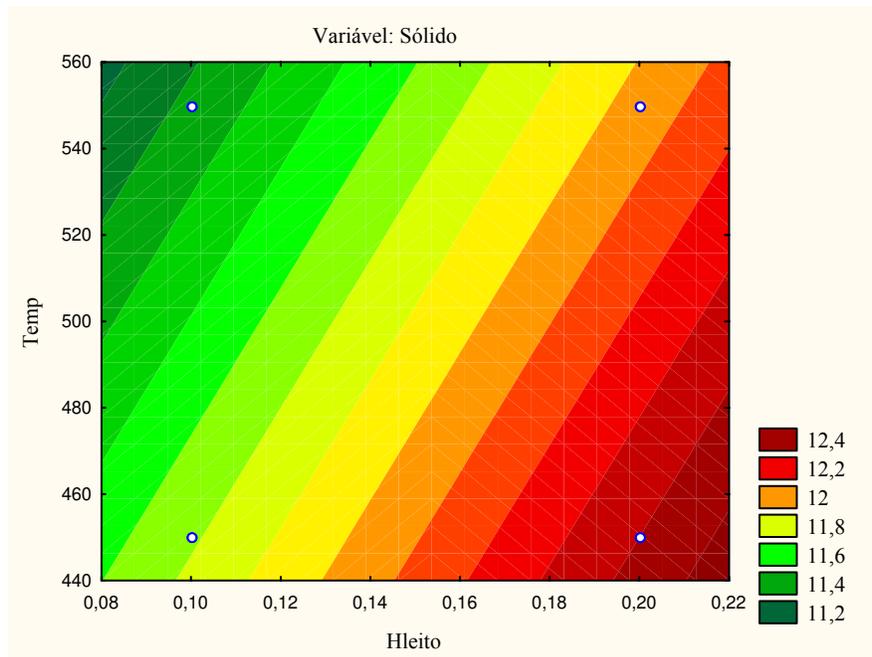
**Figura 4.14** – No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de sólidos.

Como observado na figura 4.14 os fatores mais relevantes na produção de sólido (carvão) no processo foram, em ordem decrescente, a altura estática do leito, a temperatura, a quantidade de água e a quantidade de catalisador, sendo que nenhum fator é significativo não havendo a possibilidade de obtenção de um modelo empírico. Para haver a possibilidade de significância em alguns fatores necessita-se de um planejamento fatorial completo de forma que o modelo estatístico sem interações possa ser ampliado para um modelo com interações, descrevendo melhor o resultado.

Nos testes experimentais realizados a produção máxima de sólidos ocorreu na corrida de número 4 e foi de 12,37 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 550 °C e altura de leito de 0,2 m. A produção mínima de sólido ocorreu na corrida de número 2 e foi de 10,88 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 550 °C, altura de leito de 0,1 m e quantidade de água de 0,4 L/h.

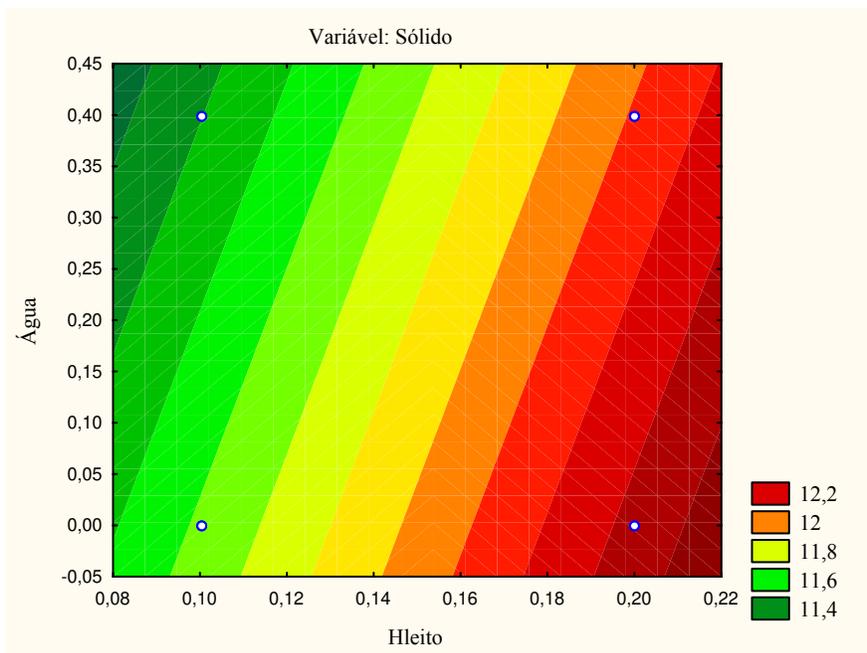
Nas figuras 4.15 à 4.17 são apresentadas as curvas de nível fornecendo a tendência de maior produção de sólidos no processo. Apenas as comparações mais evidentes foram

analisadas. Como o planejamento é de resolução IV, estas análises foram realizadas somente para identificar os efeitos mais relevantes que necessitarão de estudos mais apurados no futuro.

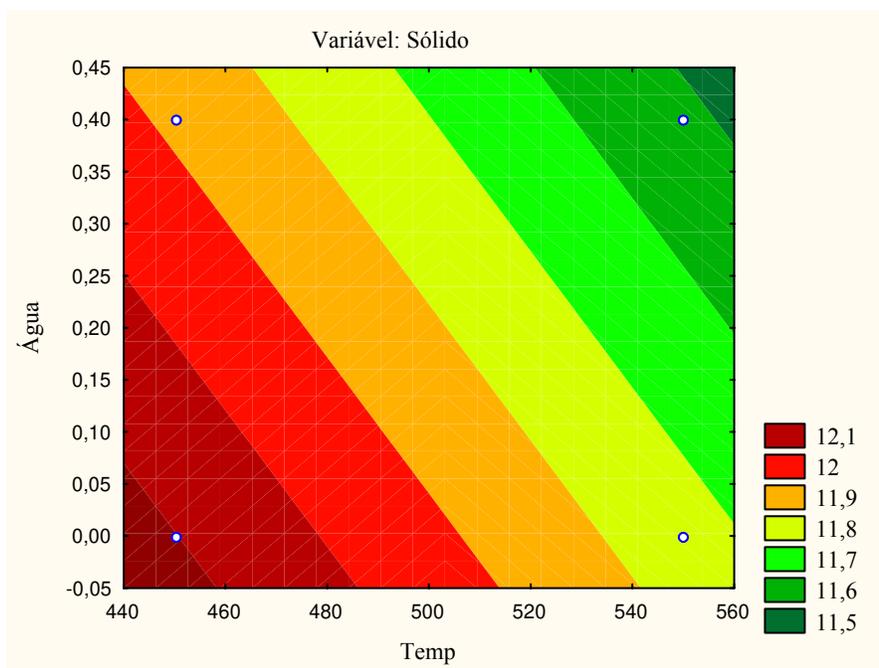


**Figura 4.15** – Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Temperatura (Temp) na produção de sólido no processo com 0,2 L/h de água injetada no processo e 15 % de catalisador no inventário do leito.

Comparando a altura estática do leito e a temperatura do processo (Fig. 4.15) verifica-se que a tendência para produzir mais sólido situa-se em alturas de leito maiores e em temperaturas de operação menores. Com a diminuição da altura estática do leito há uma diminuição na produção de sólidos e, com o aumento da temperatura, esta diminuição é agravada, ou seja, acentuada.



**Figura 4.16** – Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Quantidade de água (Água) na produção de sólido no processo na temperatura de 500 °C e com 15 % de catalisador no inventário do leito.

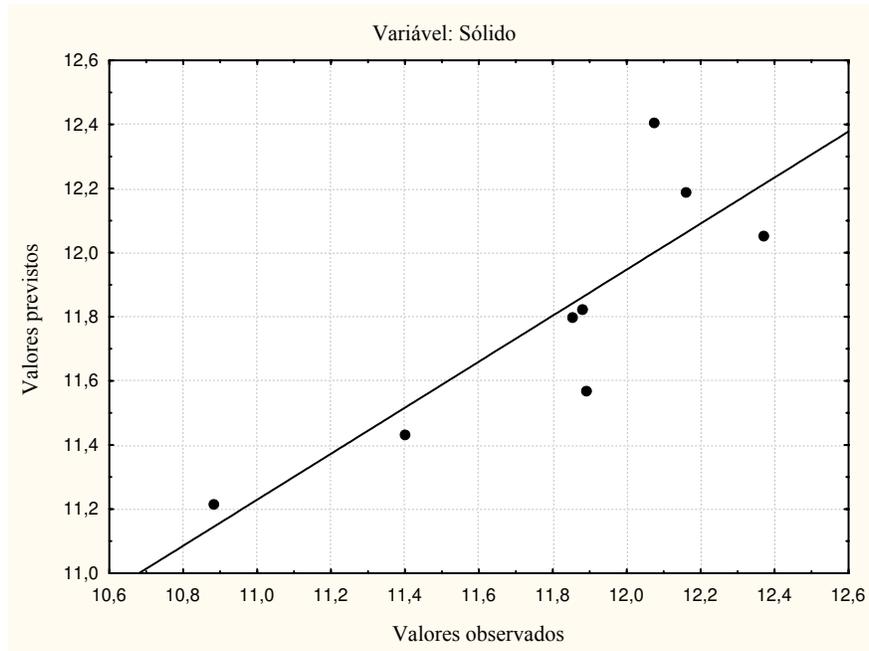


**Figura 4.17** – Curvas de nível entre a Temperatura (Temp) vs Quantidade de água (Água) na produção de sólido no processo na altura estática do leito de 0,15 m e 15 % de catalisador no inventário do leito.

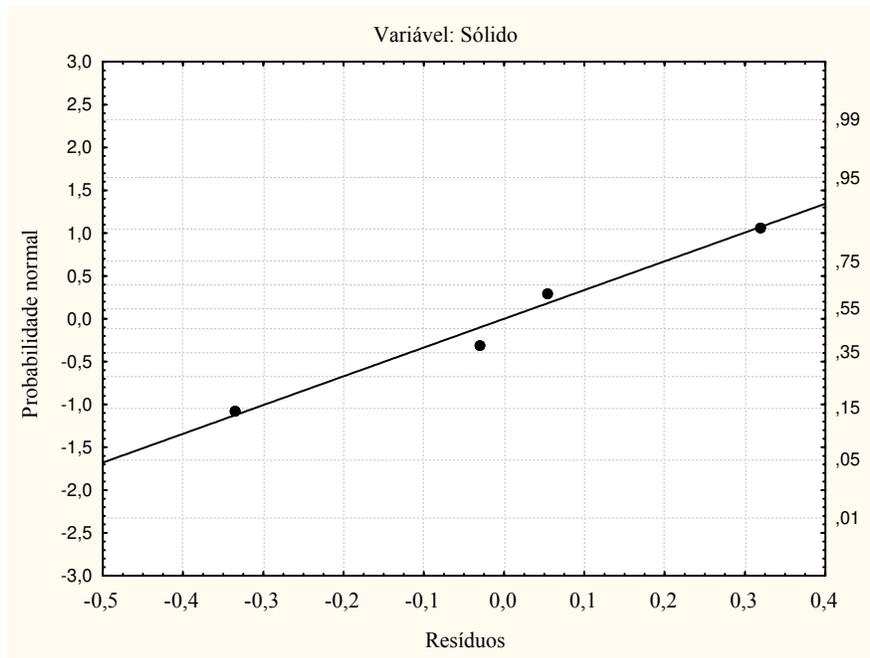
Na figura 4.16 verifica-se que a tendência para produzir mais sólidos situa-se em alturas de leito maiores e na ausência de água. Com a diminuição da altura estática do leito há uma diminuição na produção de sólido e esta diminuição é acentuada na presença da água no processo.

Quanto menor a temperatura do processo e menor a quantidade de água no processo maior será a produção de sólidos de acordo com a Fig. 4.17. A situação é negativa na maior temperatura do processo e na quantidade máxima de água empregada no estudo.

Para checar o ajuste do modelo estatístico dois gráficos foram construídos sendo o primeiro (Fig. 4.18) da probabilidade normal versus resíduo e o segundo (Fig. 4.19) dos resíduos vs valores previstos na produção de sólido no processo.



**Figura 4.18** – Gráfico dos valores previstos vs valores observados na produção de sólido no processo.

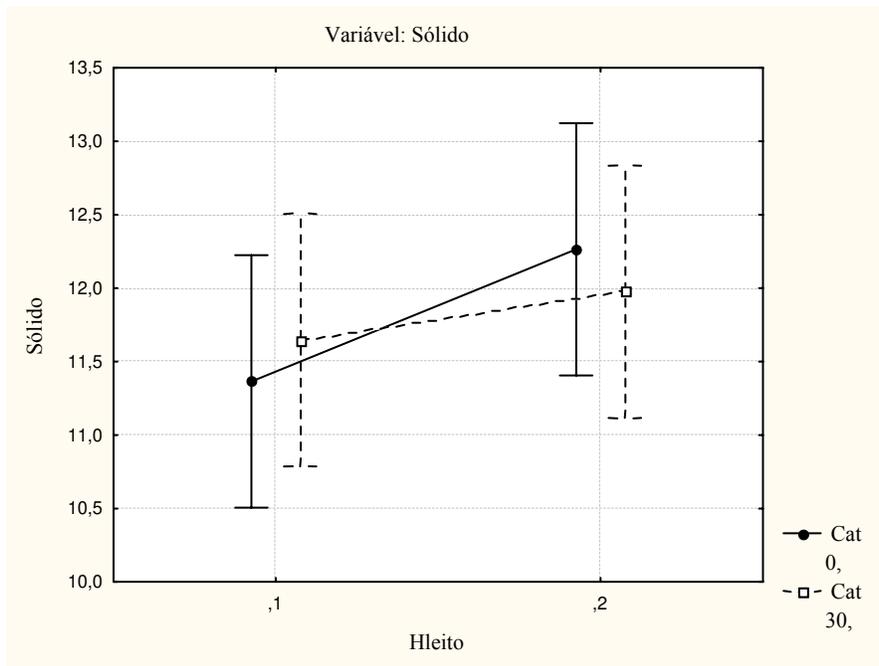


**Figura 4.19** – Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na produção de sólido no processo.

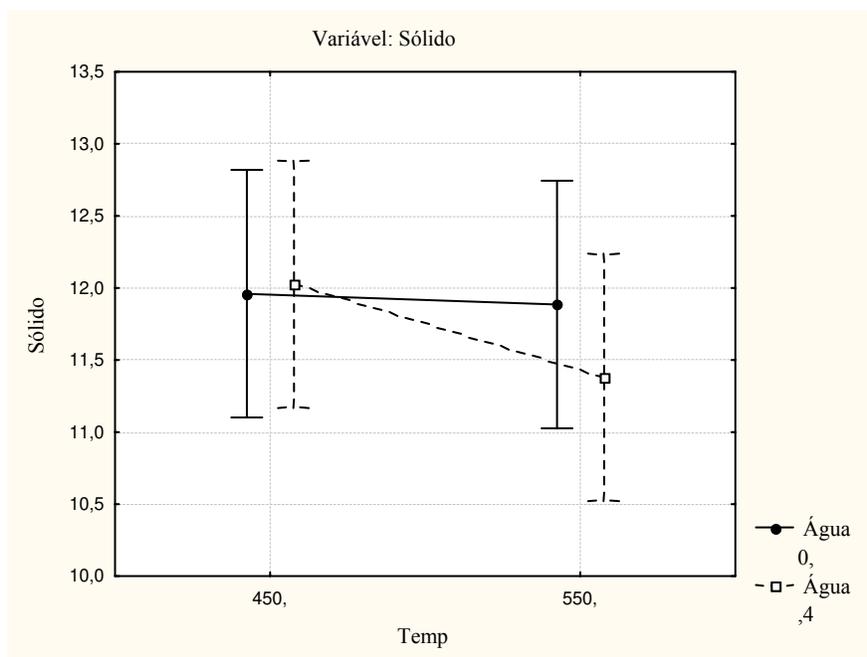
No gráfico dos valores previstos versus os valores observados (Fig. 4.18) pode-se verificar que os dados experimentais apresentam-se homogeneamente próximos da linha diagonal indicando um ajuste satisfatório do modelo estatístico proposto, que prevê 71,80 % dos valores observados, havendo a necessidade de mais experimentos para torná-lo mais apurado. No gráfico da probabilidade normal (Fig. 4.19) pode-se afirmar que os resíduos obedecem a uma distribuição normal evidenciando um bom ajuste do modelo estatístico proposto.

Nas figuras 4.20 a 4.22 são apresentadas as médias marginais para a verificação do efeito de interação dos fatores nos parâmetros de estudo, sendo relatados apenas as interações existentes, necessitando, porém, de estudos mais apurados como um planejamento fatorial completo para a obtenção de um modelo mais preciso, levando em consideração as interações observadas nesta análise.

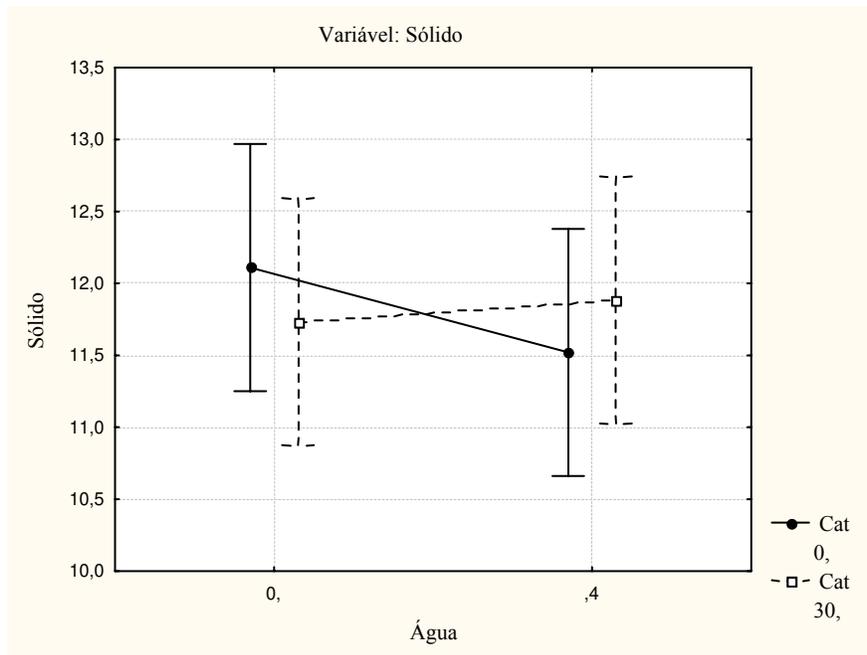
Houve interação entre a altura estática do leito e a quantidade de catalisador (Fig. 4.20). A análise foi realizada tendo como parâmetro o aumento da altura estática do leito e foi verificado que na ausência de catalisador houve um aumento na geração de sólido e na presença deste fator o aumento foi retardado. Porém, o aumento na produção de sólidos no processo ocorreu nos dois casos.



**Figura 4.20** – Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a quantidade de catalisador (Cat) na produção de sólido no processo.



**Figura 4.21** – Gráfico das médias entre a temperatura (Temp) e a quantidade de água (Água) na produção de sólido no processo.



**Figura 4.22** – Gráfico das médias entre a quantidade de água (Água) e a quantidade de catalisador (Cat) na produção de sólido no processo.

Outra interação foi verificada entre a temperatura de operação e a quantidade de água utilizada (Fig. 4.21). A análise foi realizada tendo como parâmetro a temperatura de operação do processo. Na ausência de água não houve praticamente mudanças na geração de sólido em ambas as temperaturas do processo e o contrário foi verificado quando a quantidade de água estava presente, provocando um decréscimo na produção de sólidos em temperaturas maiores.

Uma terceira interação foi verificada entre a quantidade de água e a quantidade de catalisador (Fig. 4.22). A análise foi realizada tendo como parâmetro a presença de água no processo. Enquanto na presença do catalisador há um aumento na geração de sólidos, na sua ausência ocorre o contrário, ou seja, decréscimo na geração de sólidos.

Na tabela 4.8 são apresentados o valor dos efeitos principais na produção de sólido do balanço global. O erro-padrão obtido é muito grande, no valor de 0,27, devido à falta de ajuste do modelo e pelo fato dos fatores não serem estatisticamente significativos.

**Tabela 4.8:** Produção de sólidos (Balanço global).

<b>Tratamento</b>	<b>Valor do efeito estimado (%)</b>
Temperatura	- 0,36
Altura de leito	0,62
Catalisador	- 0,01
Água	- 0,22

Com o valor dos efeitos das variáveis estudadas com relação à produção de sólidos no balanço global do processo (Tabela 4.8) as seguintes avaliações foram feitas:

- Com o aumento da temperatura do leito há uma tendência no decréscimo da produção de sólidos de 0,36 %. Quanto maior a temperatura de operação maior é a tendência das partículas pirolisarem e a geração de sólidos, como consequência, tende a diminuir (Horne e Williams, 1996);
- Com o aumento da altura estática do leito há uma tendência no aumento da produção de sólidos de 0,62 %. Uma possibilidade desta ocorrência é a de haver aglomeração por parte do material alimentado e prejudicado a volatilização das partículas no leito (Salour et al, 1989), necessitando assim de mais estudos para a avaliação deste resultado;
- Com o aumento da quantidade injetada de água no processo há uma tendência no decréscimo de 0,22 % na produção de sólidos. A injeção de água sendo favorável à produção de gases, portanto favorável à volatilização da partícula, produzirá menos sólidos (Minkova, 1991).

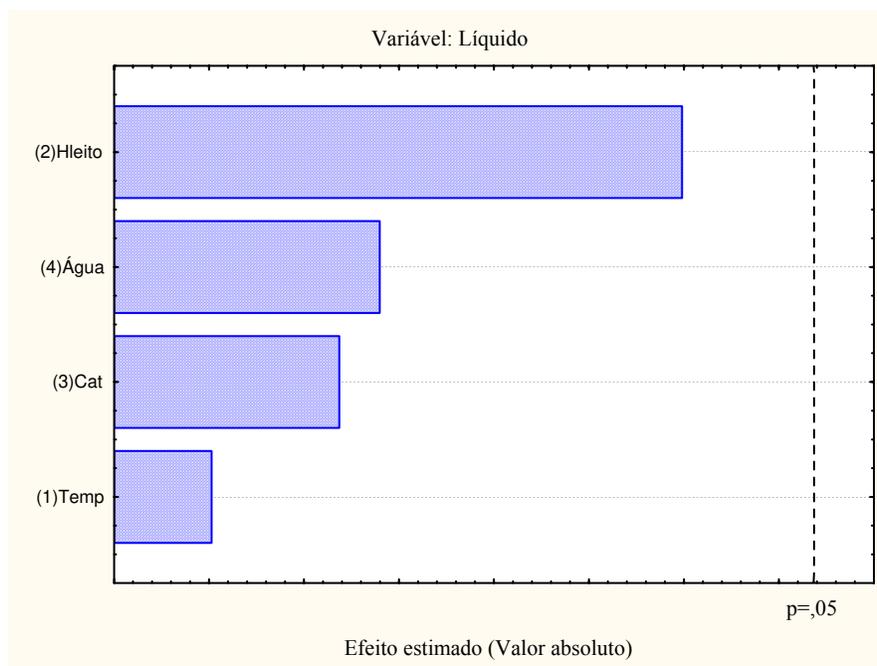
#### PRODUÇÃO DE LÍQUIDO:

O critério de análise para a produção de líquidos (água e alcatrões) foi baseado no balanço de massa global das frações sólida, líquida e gasosa geradas no processo.

Na figura 4.23 é apresentado o diagrama de Pareto onde se verifica os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de líquidos. Porém nenhum deles apresentou-se estatisticamente como o mais significativo para o processo. Como os efeitos não são significantes não é possível estimá-los com segurança.

O modelo estatístico proposto para a produção de líquidos, que servirá apenas para acompanhar as tendências na resposta devido aos fatores analisados não serem significativos no nível de significância de 5 %, é:

$$Y_{\text{LÍQUIDO}} = 50,00 + 0,02 \cdot T + 3,49 \cdot H_{\text{leito}} + 0,96 \cdot \text{Cat} - 1,26 \cdot H_2O \quad (4.12)$$



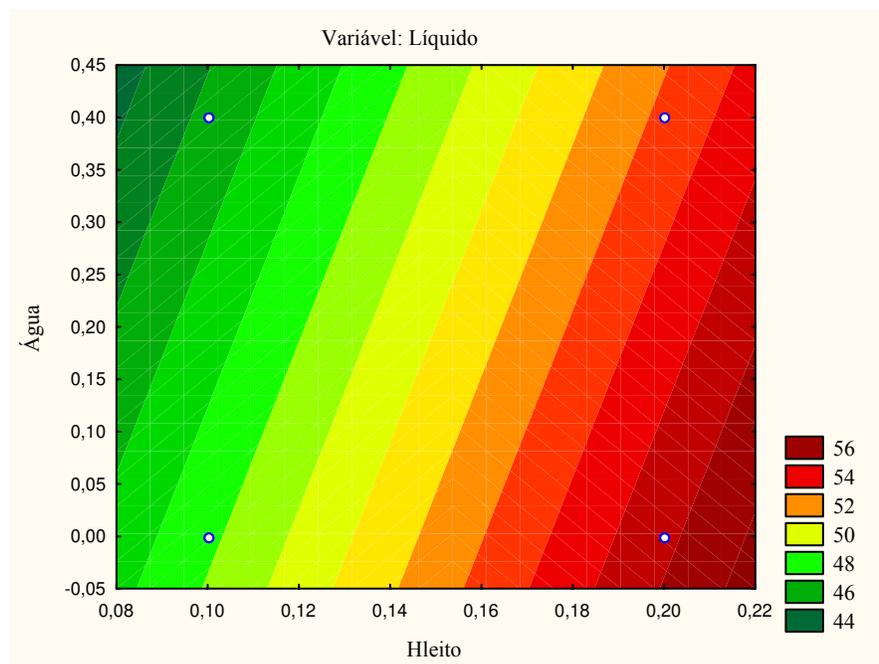
**Figura 4.23** – No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de líquido.

Como observado na figura 4.23 os fatores mais relevantes na produção de líquido no processo foram, em ordem decrescente, a altura estática do leite, a quantidade de água, a quantidade de catalisador e a temperatura, sendo que nenhum fator é significativo não havendo a possibilidade de obtenção de um modelo empírico. Para haver a possibilidade de significância em alguns fatores necessita-se de um planejamento fatorial completo de forma que o modelo

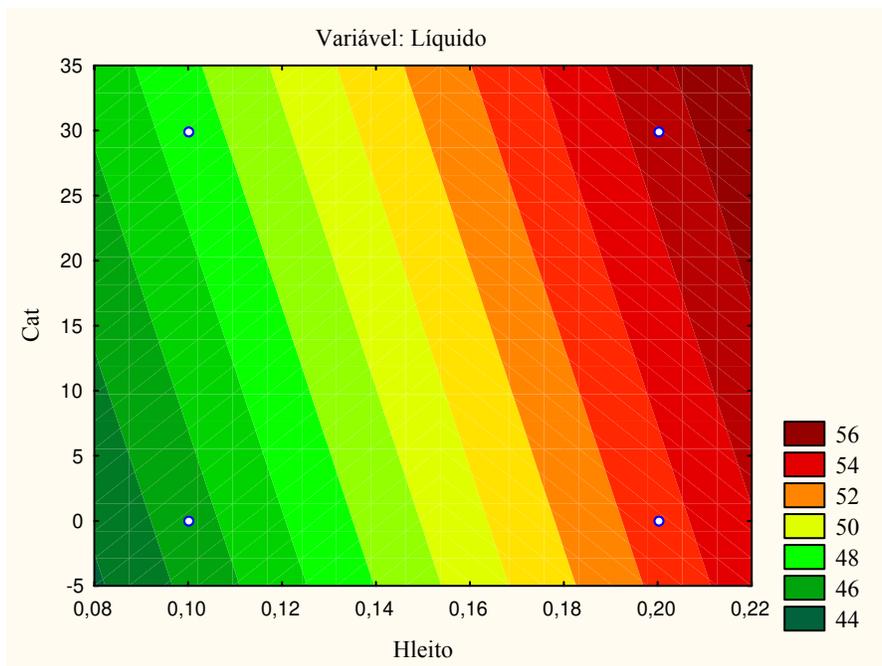
estatístico sem interações possa ser ampliado para um modelo com interações, descrevendo melhor o resultado.

Nos testes experimentais realizados a produção máxima de líquido ocorreu na corrida de número 4 e foi de 55,05 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 550 °C e altura de leito de 0,2 m. A produção mínima de líquido ocorreu na corrida de número 2 e foi de 41,18 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 550 °C, altura de leito de 0,1 m e quantidade de água de 0,4 L/h.

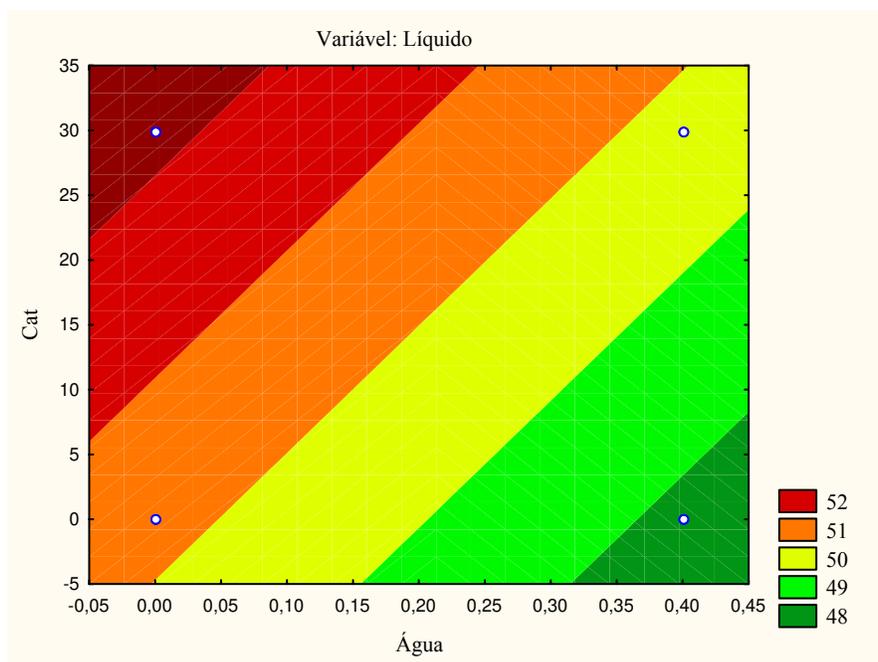
Nas figuras 4.24 à 4.26 são apresentadas as curvas de nível fornecendo a tendência de maior produção de líquido no processo. Apenas as comparações mais evidentes foram analisadas. Como o planejamento é de resolução IV, estas análises foram realizadas somente para identificar os efeitos mais relevantes que necessitarão de estudos mais apurados no futuro.



**Figura 4.24** – Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Quantidade de água (Água) na produção de líquido no processo na temperatura de 500 °C e com 15 % de catalisador no inventário do leito.



**Figura 4.25** – Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Quantidade de catalisador (Cat) na produção de líquido no processo na temperatura de 500 °C e com 0,2 L/h de água injetada no processo.



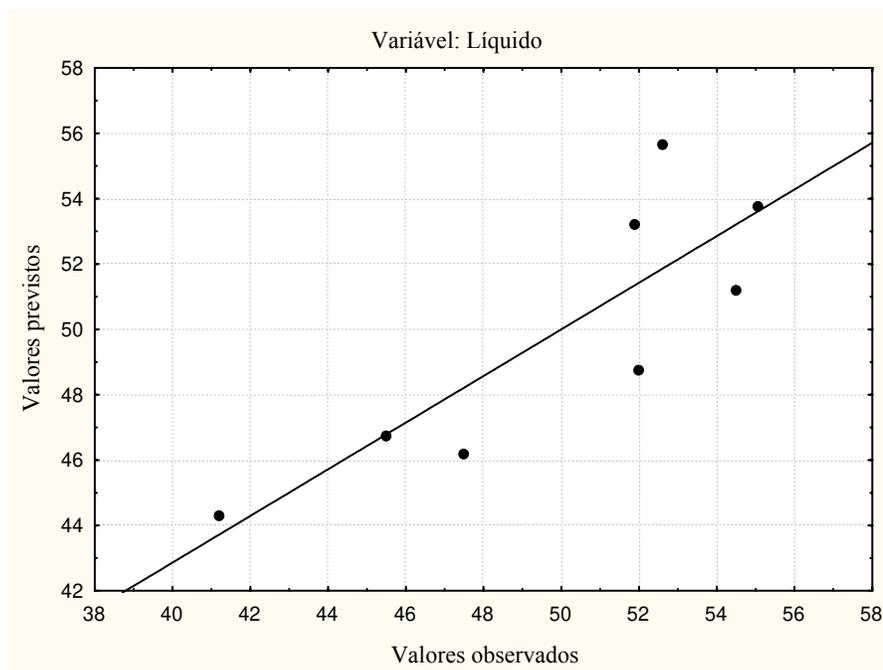
**Figura 4.26** – Curvas de nível entre a Quantidade de água (Água) vs Quantidade de catalisador (Cat) na produção de líquido no processo na temperatura de 500 °C e numa altura estática do leito de 0,15 m.

Comparando a altura estática do leito e a quantidade de água (Fig. 4.24) verifica-se que a tendência para produzir mais líquido situa-se em alturas de leito maiores e na ausência de água. Com a diminuição da altura estática do leito há uma diminuição na produção de líquido e, na presença de água, esta diminuição é agravada, ou seja, mais acentuada.

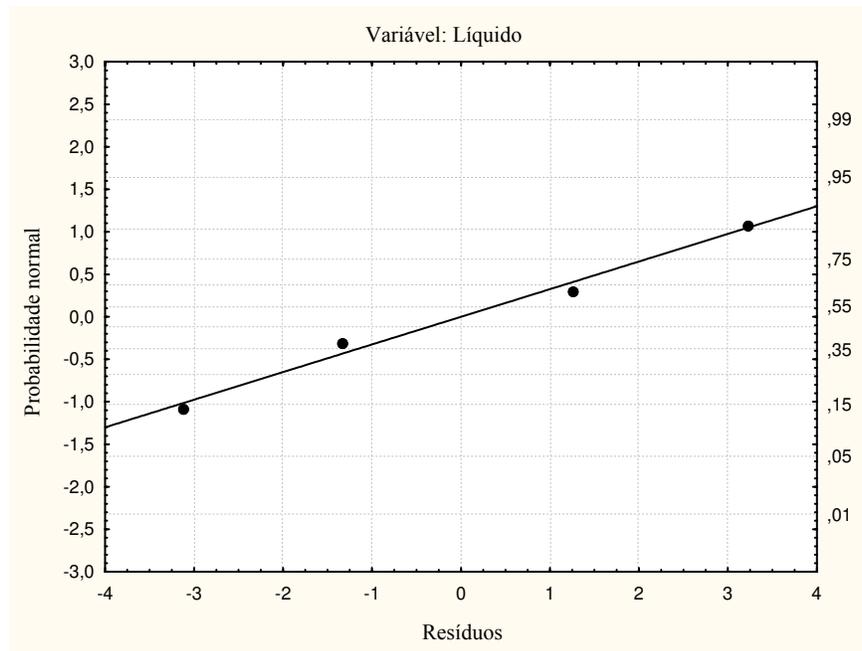
Na figura 4.25 verifica-se que a tendência para produzir mais líquido situa-se em alturas de leito maiores e na presença do catalisador. Com a diminuição da altura estática do leito há uma diminuição na produção de líquido e esta diminuição é acentuada na ausência do catalisador no processo.

Na ausência de água e presença do catalisador no processo maior será a produção de líquido de acordo com a Fig. 4.26. A situação será contrária, ou seja, menor quantidade de líquido será gerada na ausência de catalisador e na presença de água.

Para checar o ajuste do modelo estatístico dois gráficos foram construídos sendo o primeiro (Fig. 4.27) da probabilidade normal versus resíduo e o segundo (Fig. 4.28) dos resíduos vs valores previstos na produção de líquido no processo.



**Figura 4.27** – Gráfico dos valores previstos vs valores observados na produção de líquido no processo.

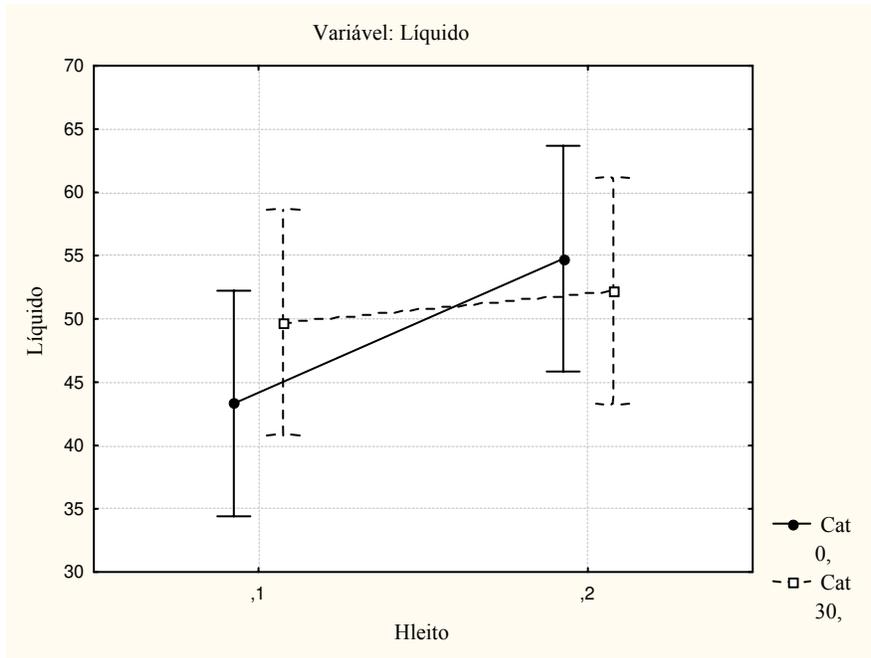


**Figura 4.28** – Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na produção de líquido no processo.

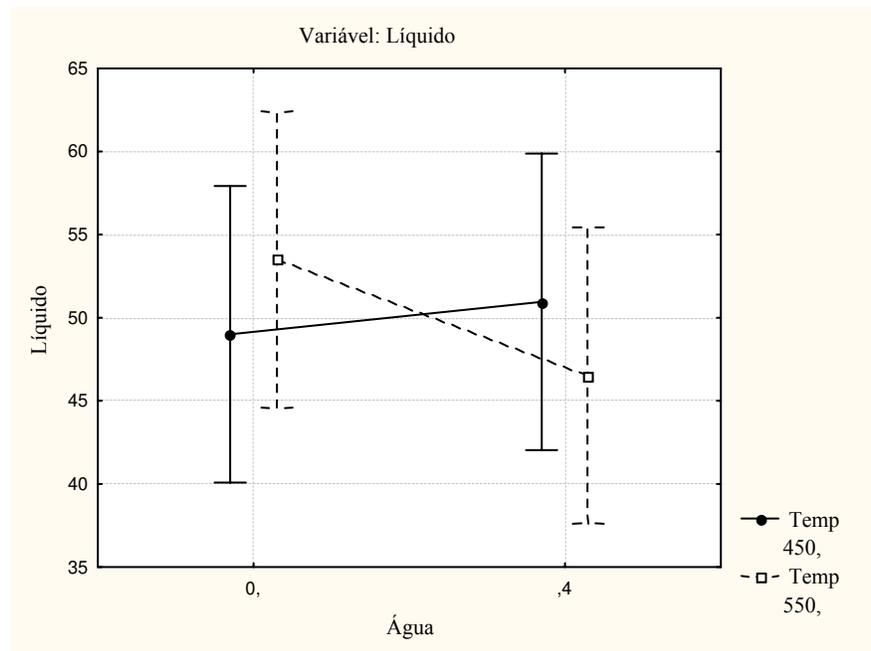
No gráfico dos valores previstos versus os valores observados (Fig. 4.27) pode-se verificar que os dados experimentais apresentam-se homogeneamente próximos da linha diagonal indicando um ajuste satisfatório do modelo estatístico proposto, que prevê 71,38 % dos valores observados, havendo a necessidade de mais experimentos para torná-lo mais apurado. No gráfico da probabilidade normal (Fig. 4.28) pode-se afirmar que os resíduos obedecem a uma distribuição normal evidenciando um bom ajuste do modelo estatístico proposto.

Nas figuras 4.29 a 4.31 são apresentadas as médias marginais para a verificação do efeito de interação dos fatores nos parâmetros de estudo, sendo relatados apenas as interações existentes, necessitando, porém, de estudos mais apurados como um planejamento fatorial completo para a obtenção de um modelo mais preciso, levando em consideração as interações observadas nesta análise.

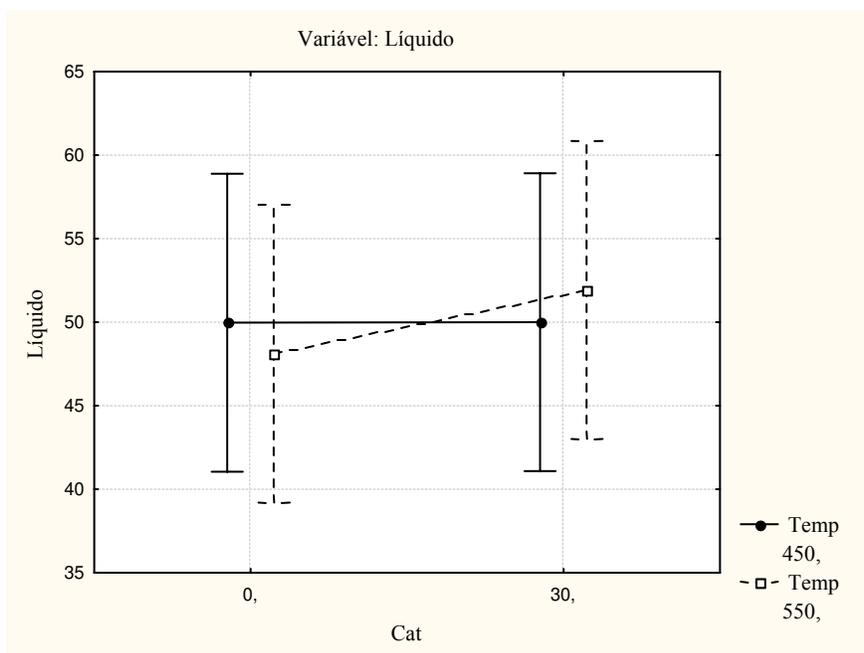
Houve interação entre a altura estática do leito e a quantidade de catalisador (Fig. 4.29). A análise foi realizada tendo como parâmetro o aumento da altura estática do leito e foi verificado que na ausência de catalisador houve um aumento na geração de líquido e na presença deste fator o aumento foi retardado. Porém, o aumento na produção de líquido no processo ocorreu nos dois casos.



**Figura 4.29** – Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a quantidade de catalisador (Cat) na produção de líquido no processo.



**Figura 4.30** – Gráfico das médias entre a quantidade de água (Água) e a temperatura (Temp) na produção de líquido no processo.



**Figura 4.31** – Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a temperatura (Temp) na produção de líquido no processo.

Outra interação foi verificada entre a quantidade de água e a temperatura de operação (Fig. 4.30). A análise foi realizada tendo como parâmetro a quantidade de água utilizada processo. Em temperaturas menores de operação houve um aumento na geração de líquido na presença de água e o contrário foi verificado, ou seja, em temperaturas maiores e na presença de água houve um decréscimo na geração de líquido.

Uma terceira interação foi verificada entre a quantidade de catalisador e a temperatura de operação (Fig. 4.31). A análise foi realizada tendo como parâmetro a presença de catalisador no processo. Enquanto na presença do catalisador não há mudanças na geração de líquido na temperatura de 450 °C, um aumento desta fração ocorre quando a temperatura é aumentada para 550 °C.

Na Tabela 4.9 são apresentados o valor dos efeitos principais na produção de líquido do balanço global. O erro-padrão obtido é muito grande, no valor de 2,80, devido à falta de ajuste do modelo e pelo fato dos fatores não serem estatisticamente significativos.

**Tabela 4.9:** Produção de líquidos (Balanço global).

<b>Tratamento</b>	<b>Valor do efeito estimado (%)</b>
Temperatura	0,04
Altura de leito	6,98
Catalisador	1,92
Água	-2,52

Com o valor dos efeitos das variáveis estudadas com relação a produção de líquidos no balanço global do processo (Tabela 4.9) as seguintes avaliações foram feitas:

- Com o aumento da altura estática do leito há uma tendência no aumento da produção de líquidos de 6,98 %. Com o aumento da altura estática do leito as partículas permaneceram por mais tempo numa temperatura homogênea, favorecendo a volatilização da partícula, porém, não havendo o craqueamento dos voláteis não condensáveis para gás, uma vez que a temperatura não foi um efeito predominante. O processo RTI (Scott et al, 1999) utiliza destes benefícios como partículas finas e leitos com uma relação da altura estática do leito pelo diâmetro do reator maior do que um para a geração de líquidos;
- Com o aumento da quantidade de catalisador no leito há uma tendência no aumento da produção de líquidos de 1,92 %. Os líquidos gerados podem incluir a formação de água (Williams e Nugrand, 2000), uma vez que não é definida neste estudo a quantidade de alcatrão gerada no processo;
- Com o aumento da quantidade injetada de água no processo há uma tendência no decréscimo da produção de líquidos de 2,52 %. A injeção de água pode estar atuando no meio de forma a craquear os gases condensáveis para gases não condensáveis (Horne et al, 1997; Williams et al, 1997), promovendo o craqueamento dos vapores de pirólise por

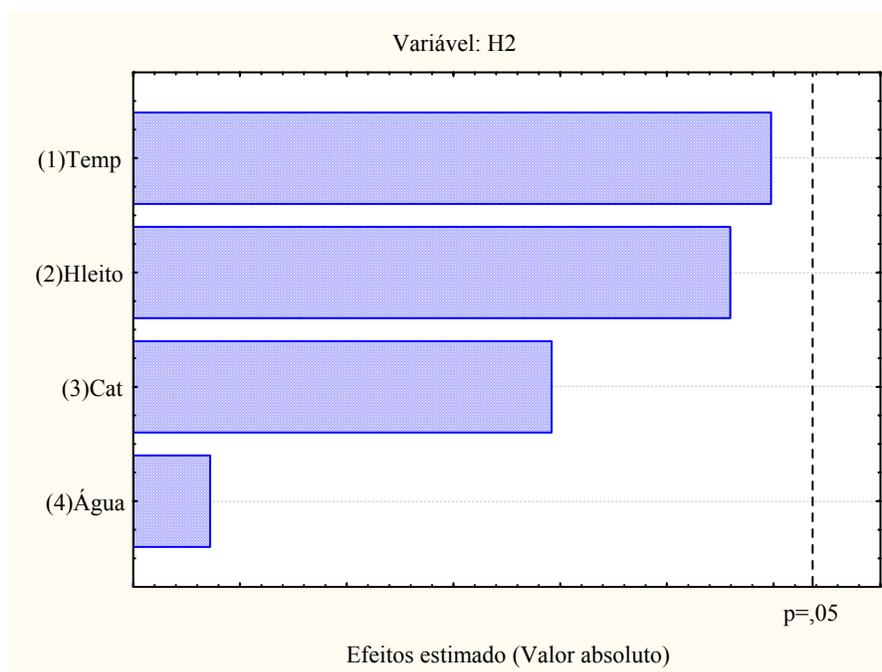
permanecerem por mais tempo na zona de reação (Antal et al, 1980; Graham et al, 1994).

### PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub>:

Na figura 4.32 é apresentado o diagrama de Pareto onde se verificam os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de H<sub>2</sub>. Porém nenhum deles apresentou-se estatisticamente como o mais significativo para o processo. Como os efeitos não são significantes não é possível estimá-los com segurança.

O modelo estatístico proposto para a produção de H<sub>2</sub>, que servirá apenas para acompanhar as tendências na resposta devido aos fatores analisados não serem significantes no nível de significância de 5 %, é:

$$Y_{H_2} = 1,38 + 0,51 \cdot T - 0,48 \cdot H_{\text{leito}} - 0,34 \cdot \text{Cat} + 0,06 \cdot H_2O \quad (4.13)$$

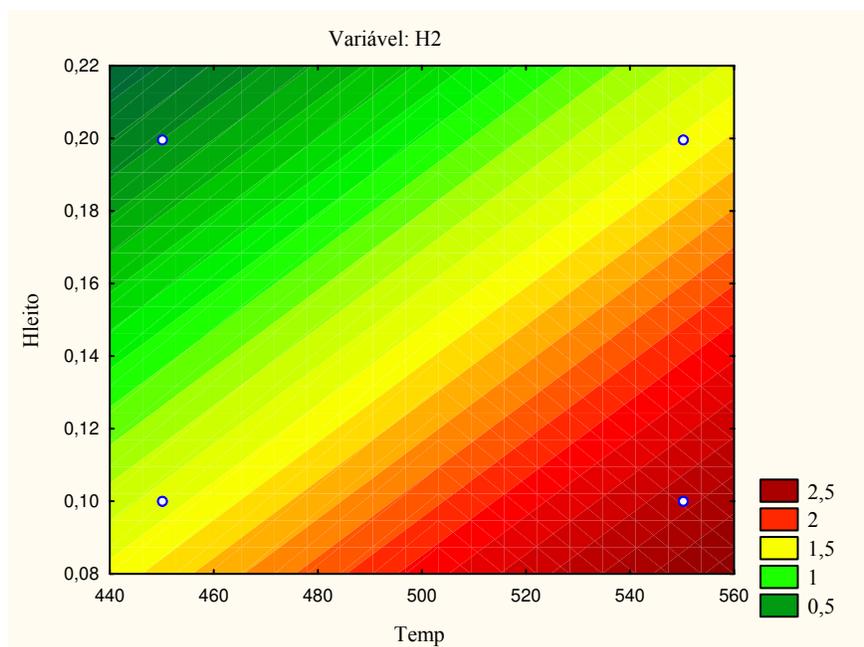


**Figura 4.32** – No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de H<sub>2</sub>.

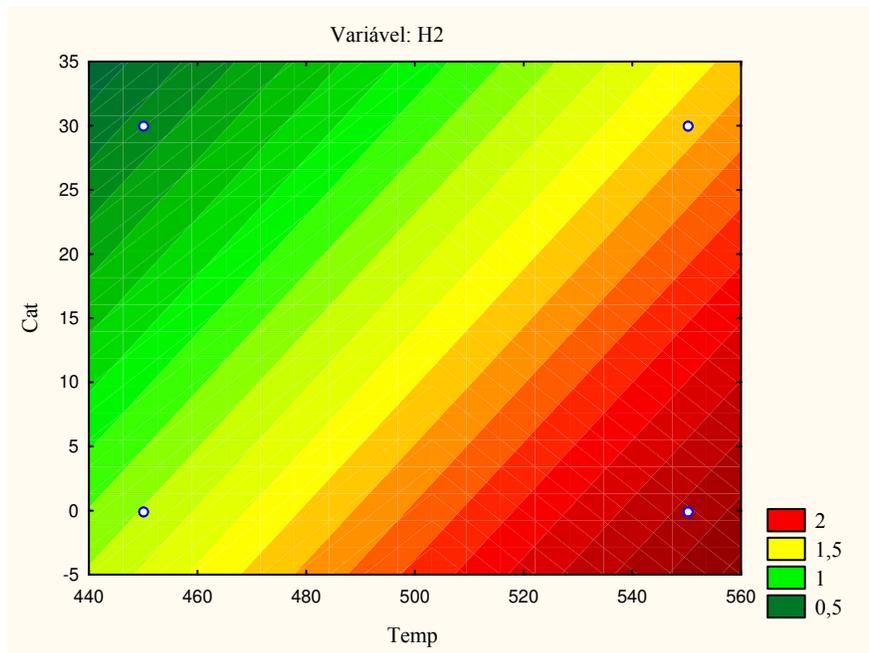
Como observado na figura 4.32 os fatores mais relevantes na produção de  $H_2$  no processo foram, em ordem decrescente, a temperatura, a altura estática do leito, a quantidade de catalisador e a quantidade de água, sendo que nenhum fator é significativo não havendo a possibilidade de obtenção de um modelo empírico. Para haver a possibilidade de significância em alguns fatores necessita-se de um planejamento fatorial completo de forma que o modelo estatístico sem interações possa ser ampliado para um modelo com interações, descrevendo melhor o resultado.

Nos testes experimentais realizados a produção máxima de  $H_2$  ocorreu na corrida de número 2 e foi de 3,14 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 550 °C, altura de leito de 0,1 m e quantidade de água de 0,4 L/h. A produção mínima de líquido ocorreu na corrida de número 3 e foi de 0,36 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 450 °C, altura de leito de 0,2 m e quantidade de água de 0,4 L/h.

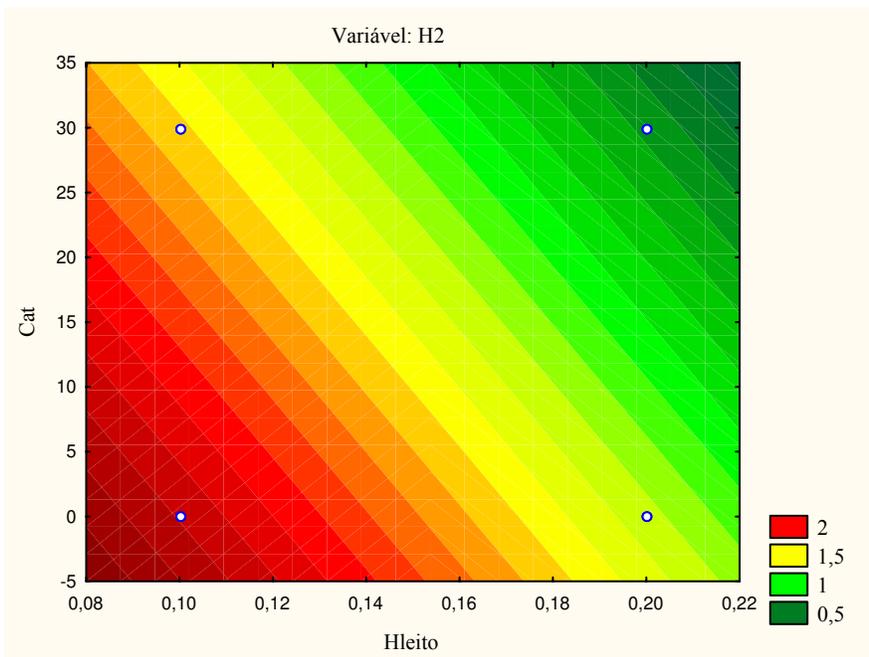
Nas figuras 4.33 à 4.35 são apresentadas as curvas de nível fornecendo a tendência de maior produção de  $H_2$  no processo. Apenas as comparações mais evidentes foram analisadas. Como o planejamento é de resolução IV, estas análises foram realizadas somente para identificar os efeitos mais relevantes que necessitarão de estudos mais apurados no futuro.



**Figura 4.33** – Curvas de nível entre a Temperatura (Temp) vs Altura de leito (Hleito) na produção de  $H_2$  no processo com 15 % de catalisador no inventário do leito e com 0,2 L/h de água injetada no processo.



**Figura 4.34** – Curvas de nível entre a Temperatura (Temp) vs Quantidade de catalisador (Cat) na produção de H<sub>2</sub> no processo numa altura estática do leito de 0,15 m e com 0,2 L/h de água injetada no processo.



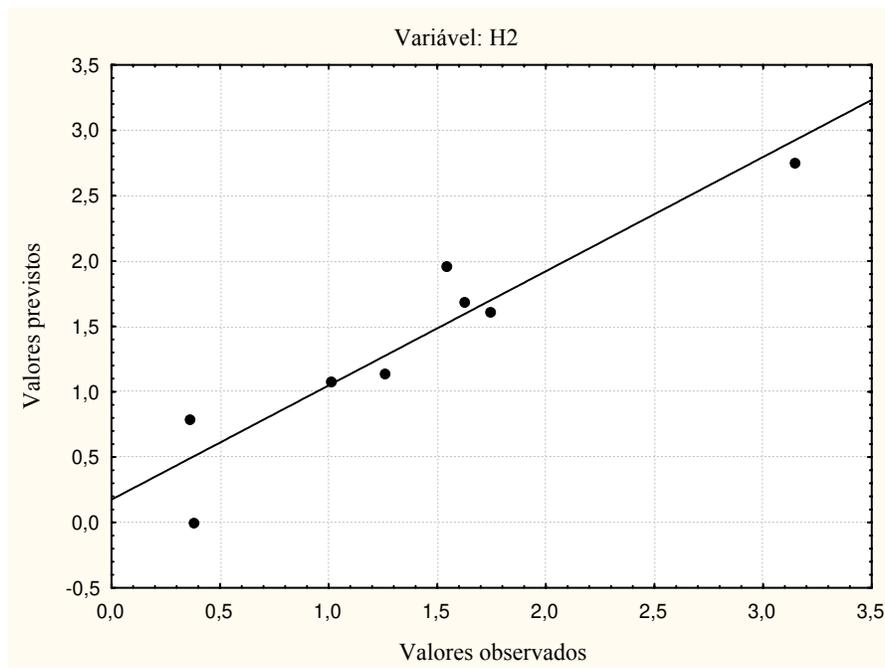
**Figura 4.35** – Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Quantidade de catalisador (Cat) na produção de H<sub>2</sub> no processo numa temperatura de 500 °C e com 0,2 L/h de água injetada no processo.

Comparando a temperatura de operação e a altura estática do leito (Fig. 4.33) verifica-se que a tendência para produzir mais  $H_2$  situa-se em temperaturas de operação maiores e em alturas de leito menores. Com a diminuição da temperatura de operação há uma redução na produção de  $H_2$  e ela é agravada com o aumento da altura estática do leito.

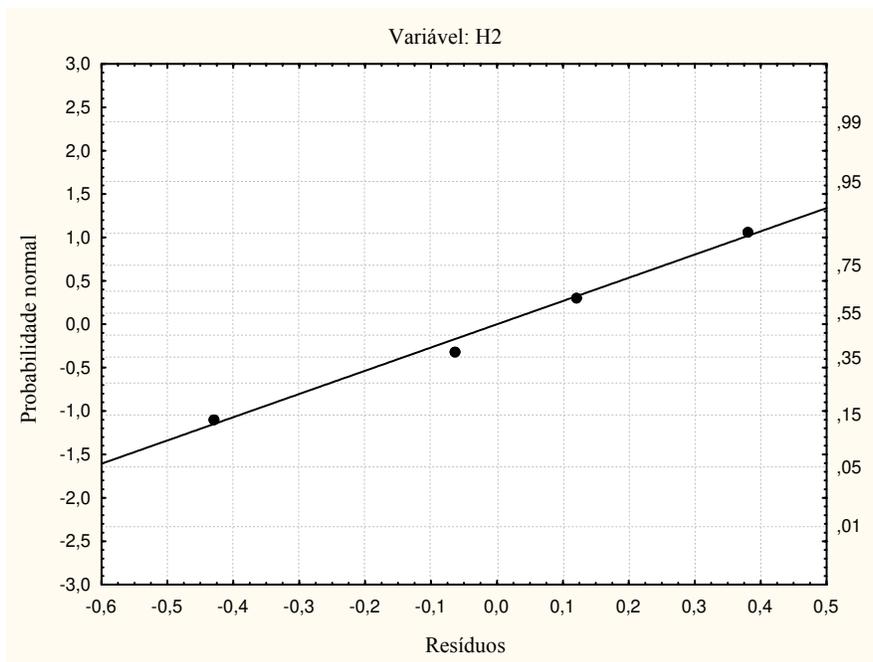
Na figura 4.34 verifica-se que a tendência para produzir mais  $H_2$  situa-se em temperaturas de processo maiores e na ausência de catalisador. Com a diminuição da temperatura há uma diminuição na produção de  $H_2$  e esta diminuição é acentuada na presença de catalisador no processo.

Na ausência de catalisador e em alturas de leito menores maior será a produção de  $H_2$  de acordo com a Fig. 4.35. A situação será contrária, ou seja, maiores alturas de leito e na presença de catalisador.

Para checar o ajuste do modelo estatístico dois gráficos foram construídos sendo o primeiro (Fig. 4.36) da probabilidade normal versus resíduo e o segundo (Fig. 4.37) dos resíduos vs valores previstos na produção de  $H_2$  no processo.



**Figura 4.36** – Gráfico dos valores previstos vs valores observados na produção de  $H_2$  no processo.

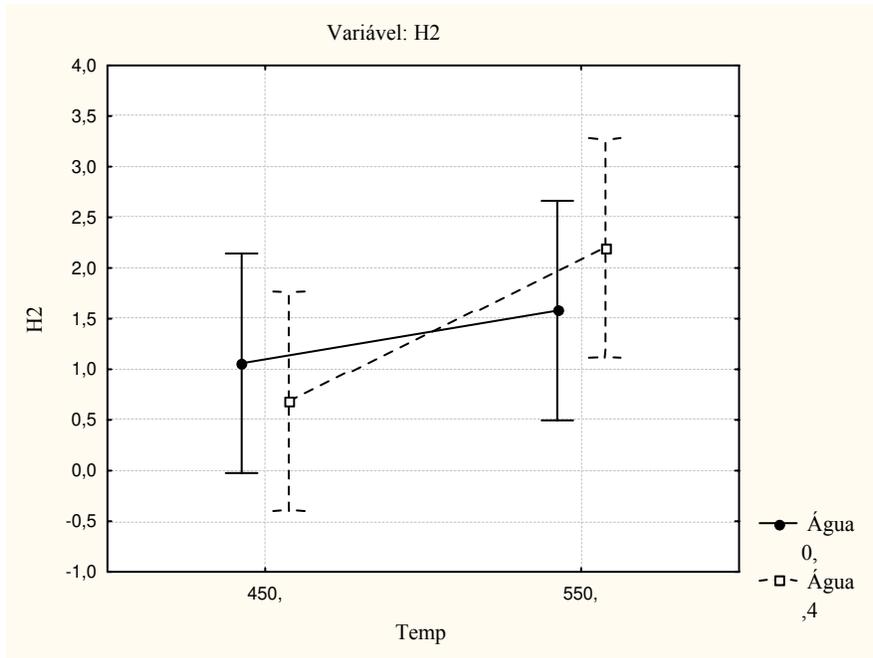


**Figura 4.37** – Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na produção de H<sub>2</sub> no processo.

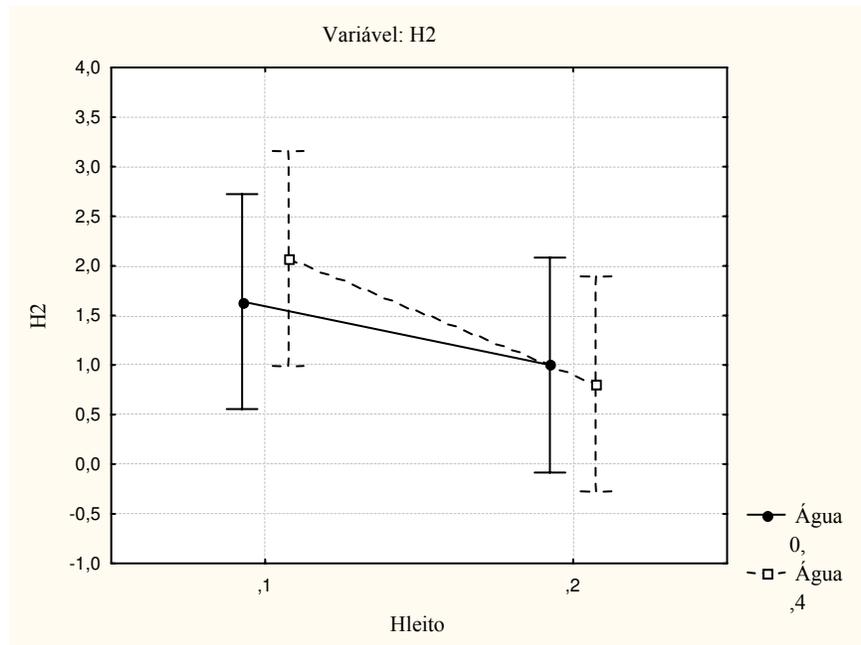
No gráfico dos valores previstos versus os valores observados (Fig. 4.36) pode-se verificar que os dados experimentais apresentam-se homogeneamente próximos da linha diagonal indicando um ajuste satisfatório do modelo estatístico proposto, que prevê 87,35 % dos valores observados, havendo a necessidade de mais experimentos para torná-lo mais apurado. No gráfico da probabilidade normal (Fig. 4.37) pode-se afirmar que os resíduos obedecem a uma distribuição normal evidenciando um bom ajuste do modelo estatístico proposto.

Nas figuras 4.38 a 4.39 são apresentadas as médias marginais para a verificação do efeito de interação dos fatores nos parâmetros de estudo, sendo relatados apenas as interações existentes, necessitando, porém, de estudos mais apurados como um planejamento fatorial completo para a obtenção de um modelo mais preciso, levando em consideração as interações observadas nesta análise.

Houve interação entre a temperatura do processo e a quantidade de água (Fig. 4.38). A análise foi realizada tendo como parâmetro o aumento da temperatura e foi verificado que na ausência de água houve um aumento na geração de H<sub>2</sub> e na presença deste fator o aumento foi acentuado. Verifica-se que o aumento na produção de H<sub>2</sub> no processo ocorreu em ambos os casos, sendo vantajosa a presença de água principalmente em maiores temperaturas do processo.



**Figura 4.38** – Gráfico das médias entre a temperatura (Temp) e a quantidade de água (Água) na produção de H<sub>2</sub> no processo.



**Figura 4.39** – Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a quantidade de água (Água) na produção de H<sub>2</sub> no processo.

Outra interação foi verificada entre a altura estática do leito e a quantidade de água utilizada no processo (Fig. 4.39). A análise foi realizada tendo como parâmetro a altura estática do leito. Na ausência de água e em alturas de leito maiores houve uma redução na geração de H<sub>2</sub> e na presença deste fator esta redução foi acentuada. É válida a verificação de que em alturas de leito menores e na comparação entre a presença e a ausência de água, a geração de H<sub>2</sub> aumentou na presença deste fator.

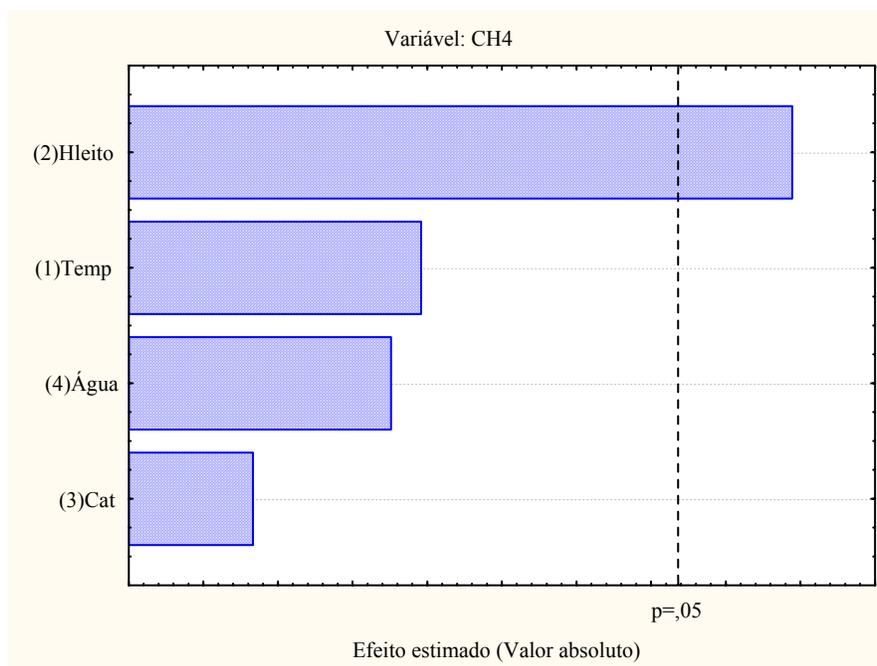
#### PRODUÇÃO DE CH<sub>4</sub>:

Na figura 4.40 é apresentado o diagrama de Pareto onde se verifica os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de CH<sub>4</sub>. A altura estática do leito apresentou-se estatisticamente como o mais significativo para o processo. Os demais efeitos não são significantes e, portanto, não é possível estimá-los com segurança. Mesmo com poucos dados pode-se verificar a importância da altura do leito na produção de CH<sub>4</sub> e com a realização de mais experimentos a relevância deste fator poderá ser confirmada.

O modelo estatístico proposto para a produção de CH<sub>4</sub>, que servirá apenas para acompanhar as tendências na resposta devido aos demais fatores analisados (temperatura, quantidade de água injetada e concentração de catalisador) não serem significativos no nível de significância de 5 %, é:

$$Y_{\text{CH}_4} = 1,45 + 0,13 \cdot T - 0,34 \cdot H_{\text{leito}} - 0,03 \cdot \text{Cat} - 0,11 \cdot H_2\text{O} \quad (4.14)$$

Nos testes experimentais realizados a produção máxima de CH<sub>4</sub> ocorreu na corrida de número 6 e foi de 1,96 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 550 °C, altura de leito de 0,1 m e 30 % do inventário do leito constituído de catalisador. A produção mínima de líquido ocorreu na corrida de número 3 e foi de 0,75 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 450 °C, altura de leito de 0,2 m e quantidade de água de 0,4 L/h.



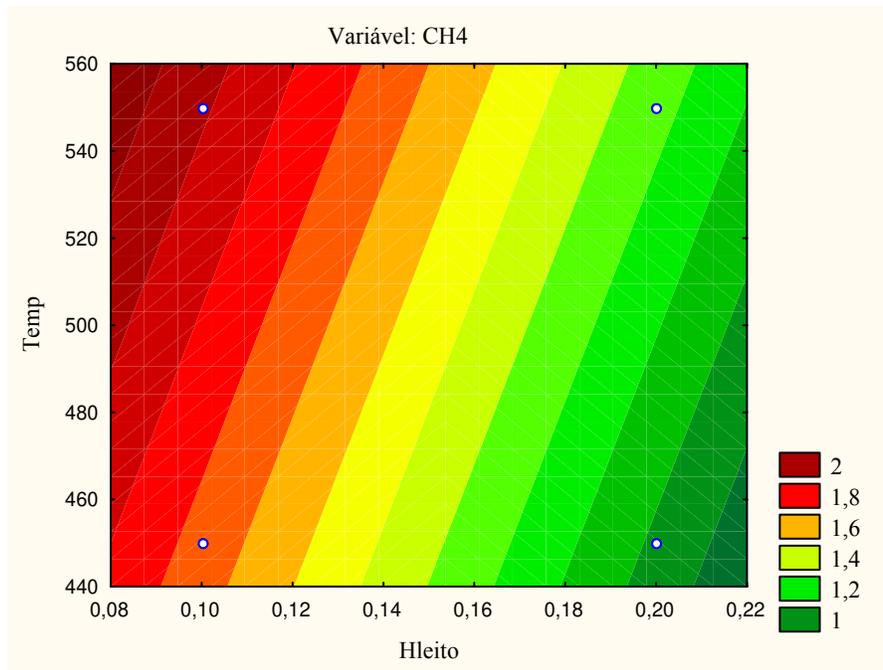
**Figura 4.40** – No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de CH<sub>4</sub>.

Como observado na figura 4.40 os fatores mais relevantes na produção de CH<sub>4</sub> no processo foram, em ordem decrescente, a altura estática do leito, a temperatura, a quantidade de água e a quantidade de catalisador, sendo que apenas a altura estática do leito foi o único fator significativo nesta análise.

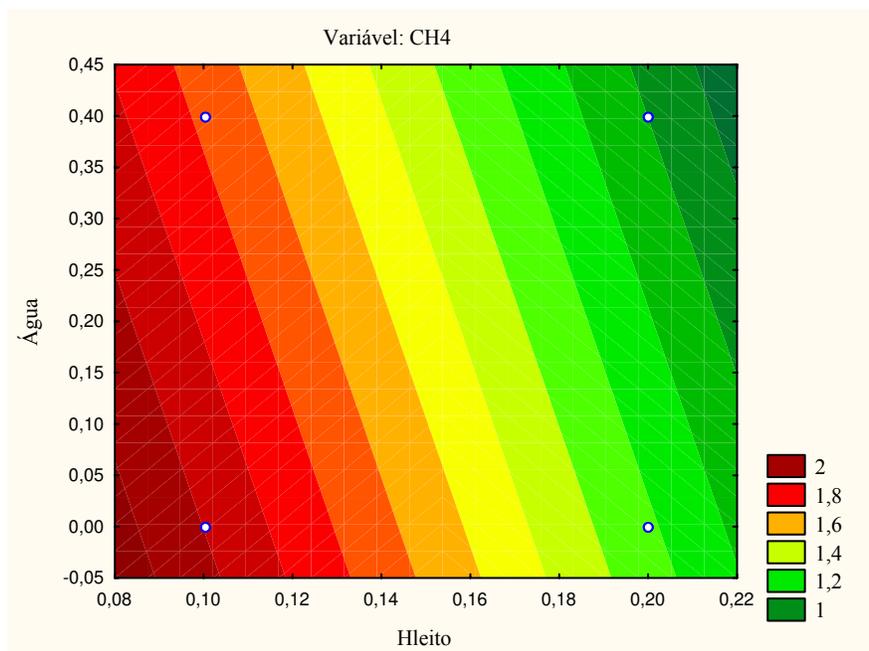
Nas figuras 4.41 à 4.43 são apresentadas as curvas de nível fornecendo a tendência de maior produção de CH<sub>4</sub> no processo. Apenas as comparações mais evidentes foram analisadas. Como o planejamento é de resolução IV, estas análises foram realizadas somente para identificar os efeitos mais relevantes que necessitarão de estudos mais apurados no futuro.

Comparando a altura estática do leito e a temperatura de operação (Fig. 4.41) verifica-se que a tendência para produzir mais CH<sub>4</sub> situa-se em alturas de leito menores e em temperaturas de operação maiores. Com o aumento da altura estática do leito há uma diminuição na produção de CH<sub>4</sub> e esta diminuição é agravada em menores temperaturas de operação.

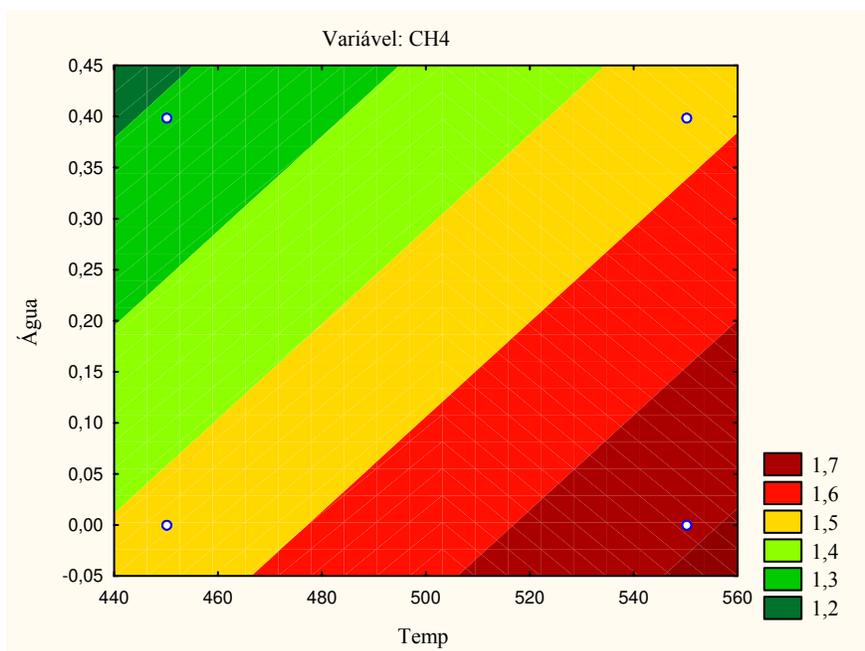
Na figura 4.42 verifica-se que a tendência para produzir mais CH<sub>4</sub> situa-se em alturas de leito menores e na ausência de água. Com o aumento da altura estática do leito há uma diminuição na produção de CH<sub>4</sub> e esta diminuição é acentuada na presença de água.



**Figura 4.41** – Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Temperatura (Temp) na produção de CH<sub>4</sub> no processo com 15 % de catalisador no inventário do leito e com 0,2 L/h de água injetada no processo.



**Figura 4.42** – Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Quantidade de água (Água) na produção de CH<sub>4</sub> no processo na temperatura de 500 °C e com 15 % de catalisador no inventário do leito.



**Figura 4.43** – Curvas de nível entre a Temperatura (Temp) vs Quantidade de água (Água) na produção de CH<sub>4</sub> no processo com 15 % de catalisador no inventário do leito e numa altura estática de 0,15 m.

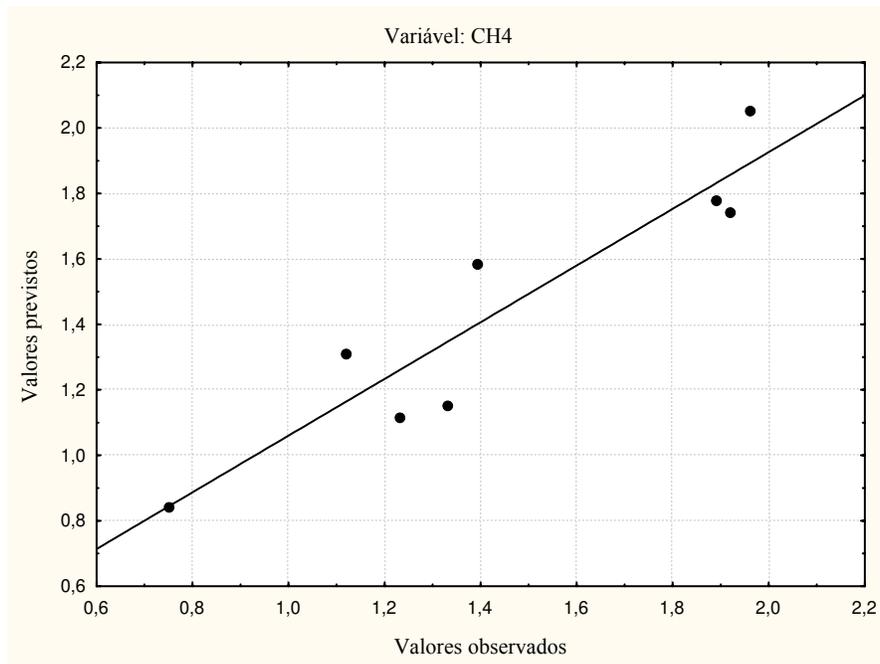
Na ausência de água e em temperaturas de operação maiores a produção de CH<sub>4</sub> será maior de acordo com a Fig. 4.43. Uma produção menor de CH<sub>4</sub> será obtida em temperaturas menores e na presença de água.

Para checar o ajuste do modelo estatístico dois gráficos foram construídos sendo o primeiro (Fig. 4.44) da probabilidade normal versus resíduo e o segundo (Fig. 4.45) dos resíduos vs valores previstos na produção de CH<sub>4</sub> no processo.

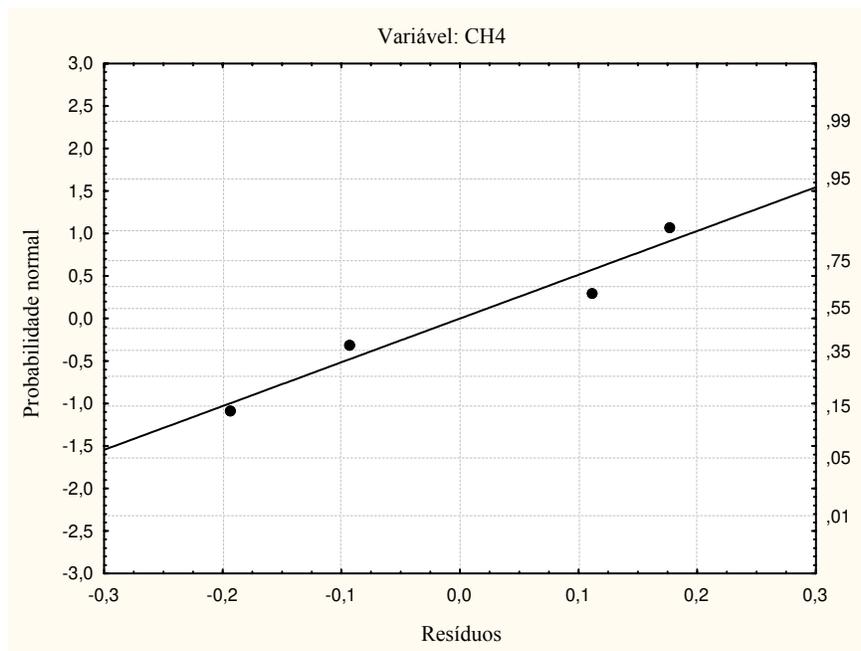
No gráfico dos valores previstos versus os valores observados (Fig. 4.44) pode-se verificar que os dados experimentais apresentam-se homogeneamente próximos da linha diagonal indicando um ajuste satisfatório do modelo estatístico proposto, que prevê 86,60 % dos valores observados, havendo a necessidade de mais experimentos para torná-lo mais apurado. No gráfico da probabilidade normal (Fig. 4.45) pode-se afirmar que os resíduos obedecem a uma distribuição normal evidenciando um bom ajuste do modelo estatístico proposto.

Nas figuras 4.46 a 4.48 são apresentadas as médias marginais para a verificação do efeito de interação dos fatores nos parâmetros de estudo, sendo relatados apenas as interações existentes, necessitando, porém, de estudos mais apurados como um planejamento fatorial

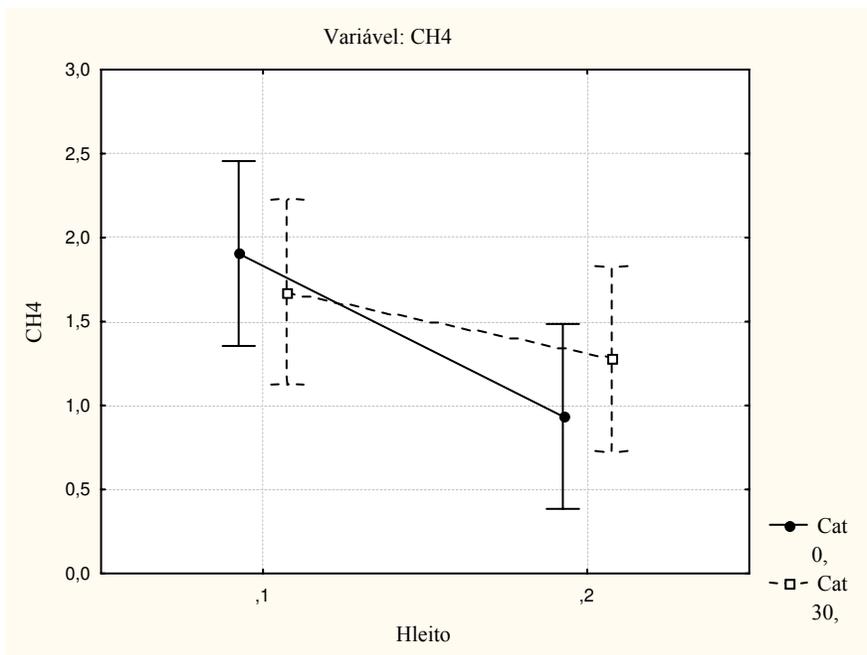
completo para a obtenção de um modelo mais preciso, levando em consideração as interações observadas nesta análise.



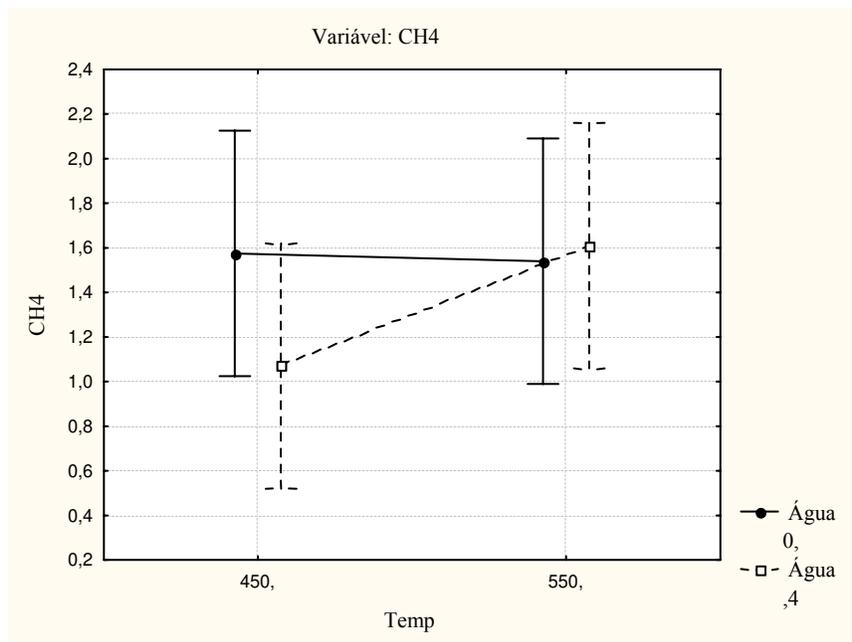
**Figura 4.44** – Gráfico dos valores previstos vs valores observados na produção de CH<sub>4</sub> no processo.



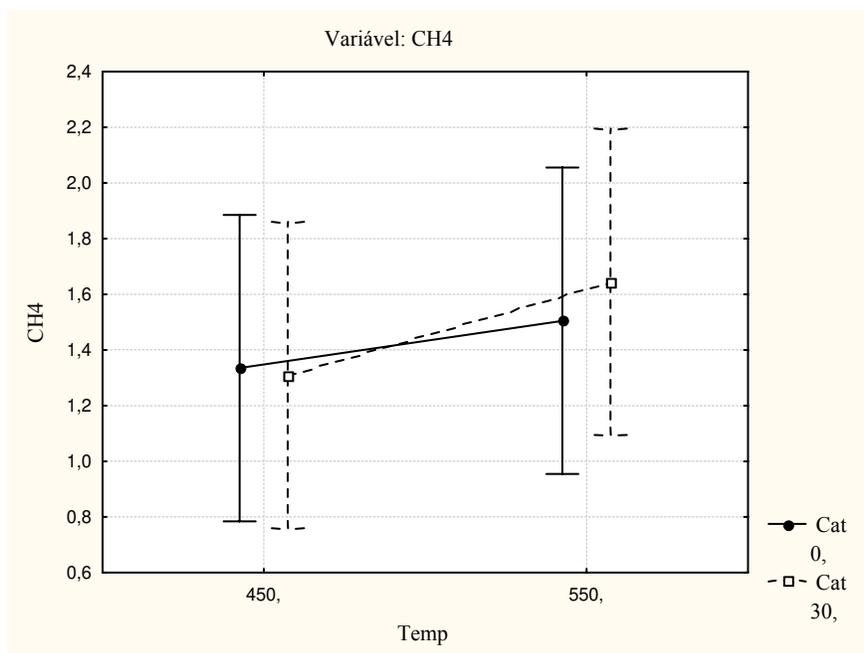
**Figura 4.45** – Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na produção de CH<sub>4</sub> no processo.



**Figura 4.46** – Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a quantidade de catalisador (Cat) na produção de CH<sub>4</sub> no processo.



**Figura 4.47** – Gráfico das médias entre a temperatura (Temp) e a quantidade de água (Água) na produção de CH<sub>4</sub> no processo.



**Figura 4.48** – Gráfico das médias entre a temperatura (Temp) e a quantidade de catalisador (Cat) na produção de CH<sub>4</sub> no processo.

Houve interação entre a altura estática do leito e a quantidade de catalisador (Fig. 4.46). A análise foi realizada tendo como parâmetro o aumento da altura estática do leito e foi verificado que na ausência de catalisador houve um decréscimo na geração de CH<sub>4</sub> e na presença deste fator o decréscimo foi retardado, ou seja, amenizado. Verifica-se que o decréscimo na produção de CH<sub>4</sub> no processo ocorreu em ambos os casos.

Outra interação foi verificada entre a temperatura de operação e a quantidade de água utilizada no processo (Fig. 4.47). Na ausência de água e nos dois níveis de temperatura estudados praticamente não houve mudanças na geração de CH<sub>4</sub>. A presença de água no processo afetou negativamente a geração de metano na menor temperatura de operação; em temperaturas maiores não houve mudança se comparada com a mesma situação na ausência de água.

Uma terceira interação foi verificada entre a quantidade de catalisador e a temperatura de operação (Fig. 4.48). Na ausência do catalisador há uma ligeira mudança na geração de CH<sub>4</sub> apresentando um aumento na concentração quando a temperatura de operação é aumentada. Este fato também é verificado na presença do catalisador, apresentando, porém, uma geração de metano maior que a condição anterior.

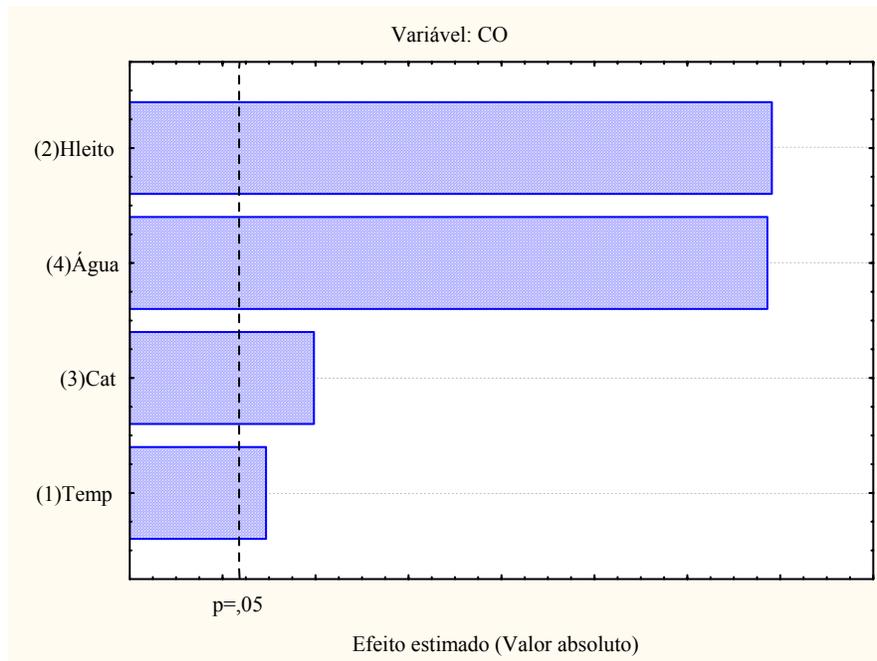
## PRODUÇÃO DE CO:

Na figura 4.49 é apresentado o diagrama de Pareto onde se verifica os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de CO. Todos eles foram estatisticamente significativos. Com poucos dados já se verificou a importância destes fatores e com a realização de mais experimentos a relevância destes fatores poderão ser confirmadas.

O modelo estatístico proposto para a produção de CO, que servirá apenas para acompanhar as tendências na resposta no nível de significância de 5 %, é:

$$Y_{CO} = 7,79 - 0,36 \cdot T + 0,91 \cdot H_{leito} + 0,41 \cdot Cat - 0,91 \cdot H_2O \quad (4.15)$$

Nos testes experimentais realizados a geração máxima de CO ocorreu na corrida de número 1 e foi de 9,73 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 450 °C e altura de leito de 0,1 m. A geração mínima de CO ocorreu na corrida de número 3 e foi de 5,81 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 450 °C, altura de leito de 0,2 m e quantidade de água de 0,4 L/h.



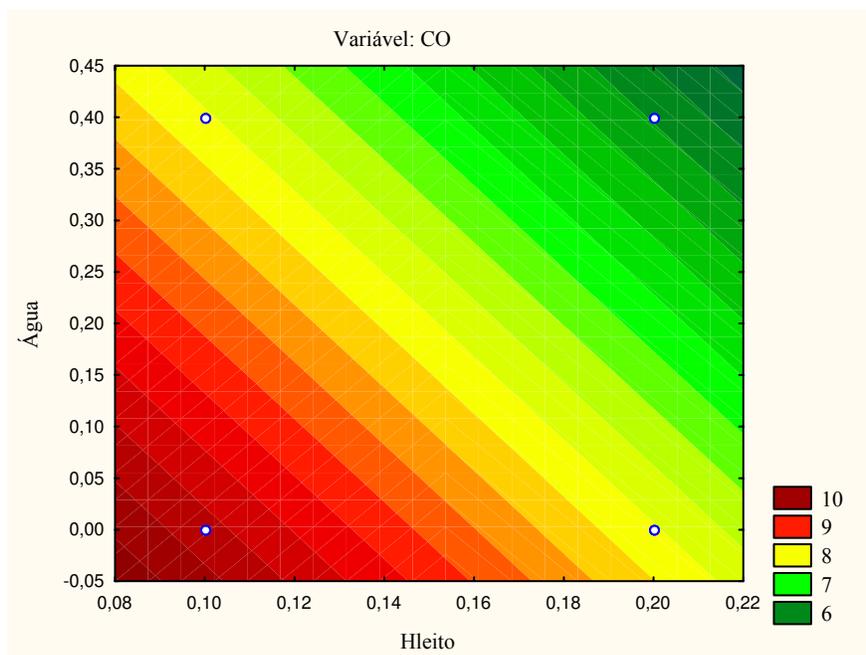
**Figura 4.49** – No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de CO.

Como observado na figura 4.49 os fatores mais significantes na geração de CO no processo foram, em ordem decrescente, a altura estática do leito, a quantidade de água, a quantidade de catalisador e a temperatura.

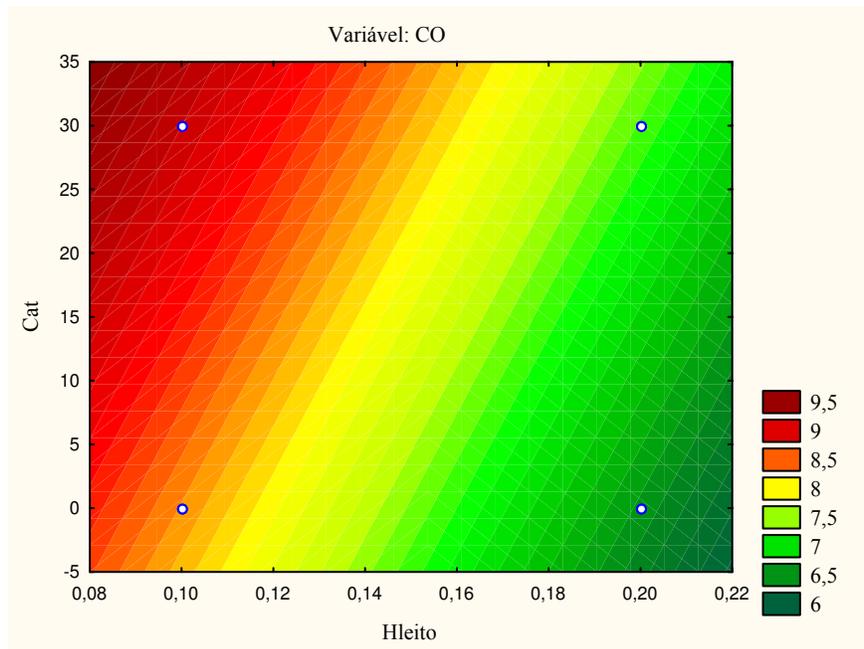
Nas figuras 4.50 à 4.55 são apresentadas as curvas de nível fornecendo a tendência de maior produção de CH<sub>4</sub> no processo. Apenas as comparações mais evidentes foram analisadas. Como o planejamento é de resolução IV, estas análises foram realizadas somente para identificar os efeitos mais relevantes que necessitarão de estudos mais apurados no futuro.

Na figura 4.50 verifica-se que a tendência para produzir mais CO situa-se em alturas de leito menores e na ausência de água. Com o aumento da altura estática do leito ocorreu uma diminuição na produção de CO e esta diminuição é acentuada na presença de água.

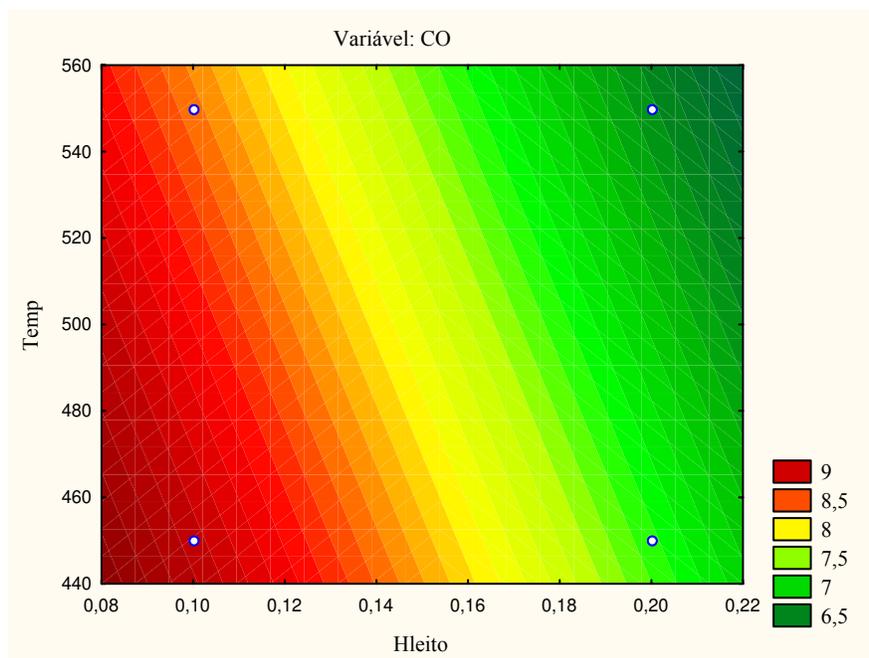
Na presença de catalisador e em alturas de leito menores a produção de CO será maior de acordo com a Fig. 4.51. Uma produção menor de CO será obtida em alturas de leito maiores e na ausência de catalisador.



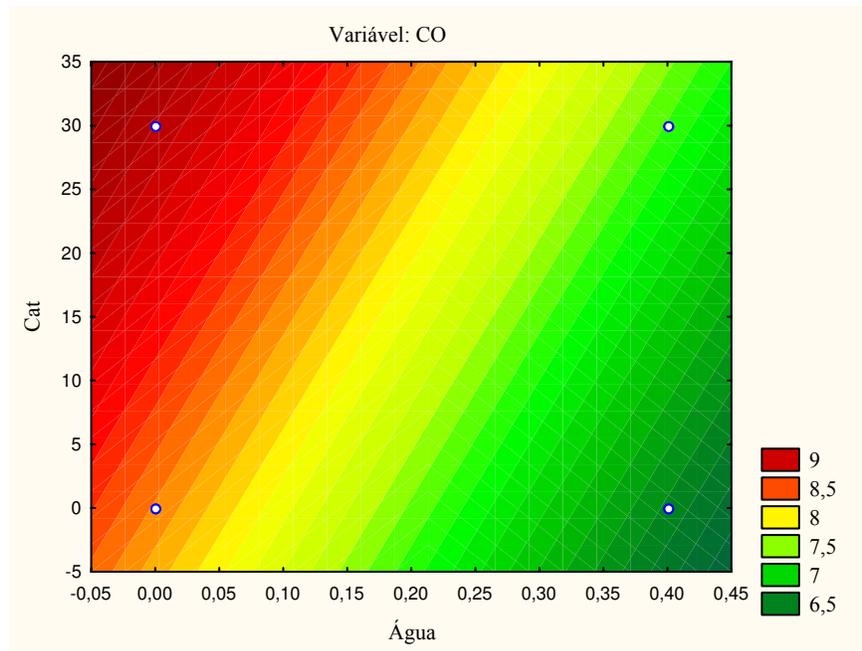
**Figura 4.50** – Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Quantidade de água (Água) na produção de CO no processo na temperatura de 500 °C e com 15 % de catalisador no inventário do leito.



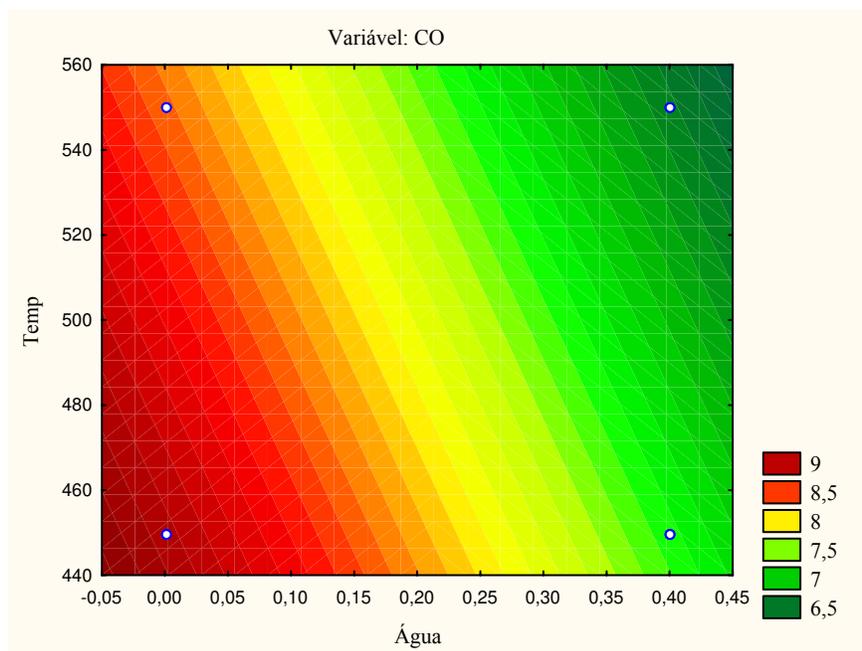
**Figura 4.51** – Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Quantidade de catalisador (Cat) na produção de CO no processo na temperatura de 500 °C e com 0,2 L/h de água injetada no processo.



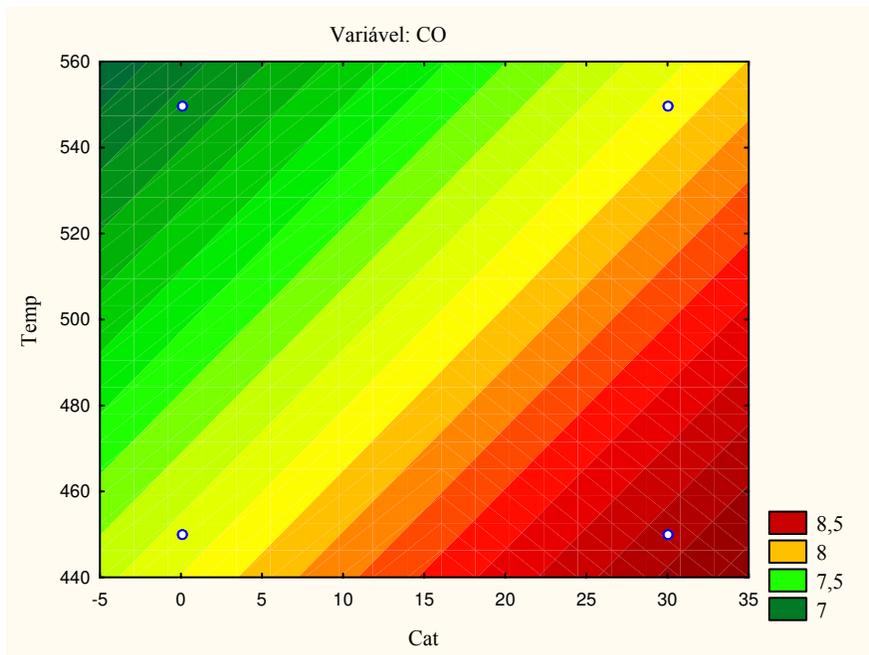
**Figura 4.52** – Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Temperatura (Temp) na produção de CO no processo com 15 % de catalisador no inventário do leito e com 0,2 L/h de água injetada no processo.



**Figura 4.53** – Curvas de nível entre a Quantidade de água (Água) vs Quantidade de catalisador (Cat) na produção de CO no processo na temperatura de 500 °C e numa altura estática do leito de 0,15 m.



**Figura 4.54** – Curvas de nível entre a Quantidade de água (Água) vs Temperatura (Temp) na produção de CO no processo numa altura estática do leito de 0,15 m e com 15 % de catalisador no inventário do leito.



**Figura 4.55** – Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Temperatura (Temp) na

produção de CO no processo numa altura estática do leito de 0,15 m e com 0,2 L/h de água injetada no processo.

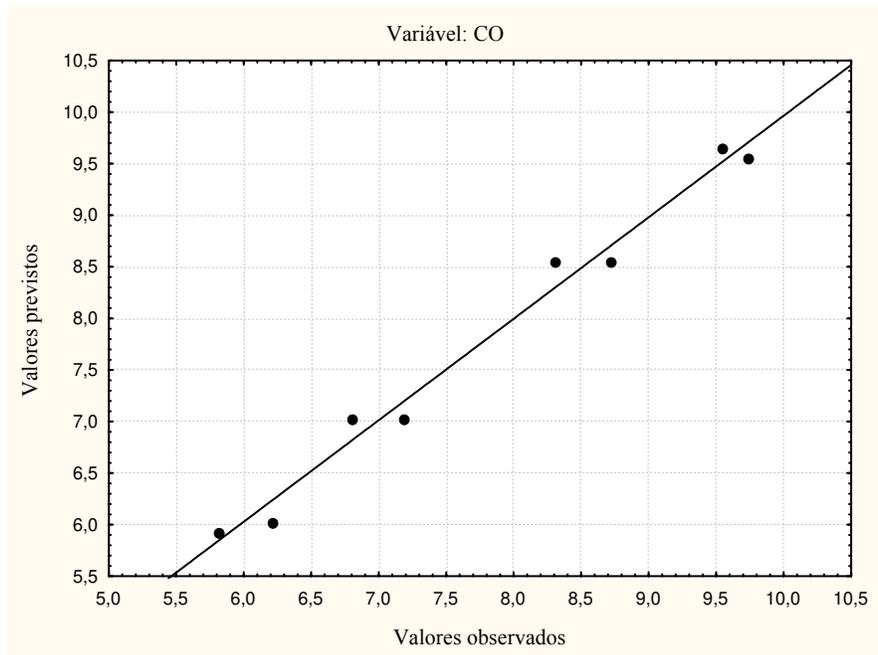
A geração de CO será maior em menores temperaturas de operação e em menores alturas do leito. A geração de CO diminuirá na situação inversa, ou seja, em maiores temperaturas e alturas de leito, de acordo com a Fig. 4.52.

Comparando a quantidade de catalisador e a quantidade de água empregada no processo, verifica-se pela Fig. 4.53 que a maior geração de CO é obtida na presença de catalisador e na ausência de água. A geração de CO é minimizada na presença de água e ausência do catalisador.

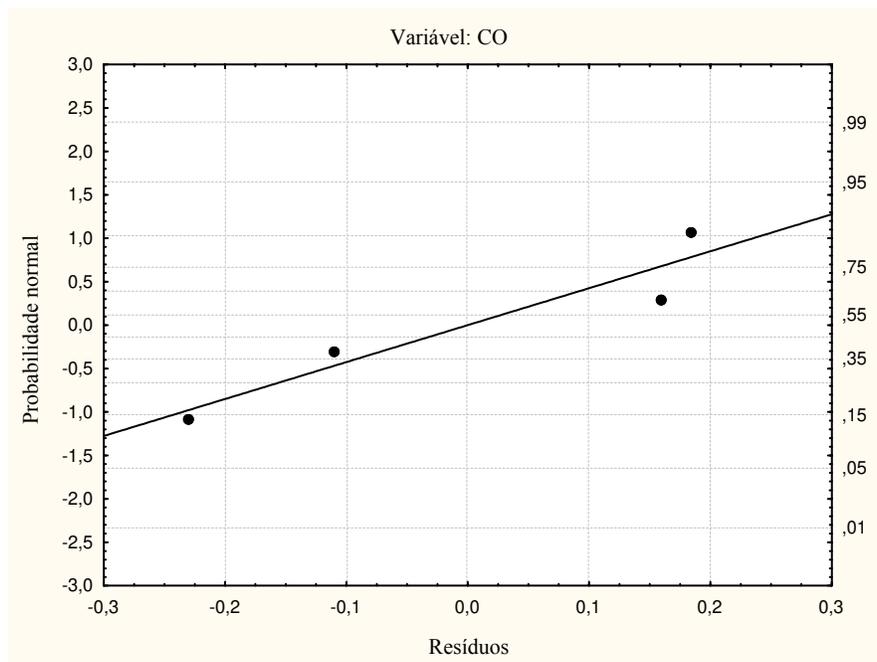
Em menores temperaturas de operação e na ausência de água, obtém-se uma maior geração de CO (Fig. 4.54). Esta geração decresce em situações de temperaturas maiores e na presença de água.

Na presença de catalisador e em temperaturas de operação menores gera-se mais CO (Fig. 4.55). Em temperaturas de operação maiores e na ausência de catalisador esta geração é minimizada.

Para checar o ajuste do modelo estatístico dois gráficos foram construídos sendo o primeiro (Fig. 4.56) da probabilidade normal versus resíduo e o segundo (Fig. 4.57) dos resíduos vs valores previstos na produção de CO no processo.



**Figura 4.56** – Gráfico dos valores previstos vs valores observados na produção de CO no processo.



**Figura 4.57** – Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na produção de CO no processo.

No gráfico dos valores previstos versus os valores observados (Fig. 4.56) pode-se verificar que os dados experimentais apresentam-se homogeneamente próximos da linha diagonal indicando um ajuste satisfatório do modelo estatístico proposto, que prevê 98,41 % dos valores observados. No gráfico da probabilidade normal (Fig. 4.57) pode-se afirmar que os resíduos obedecem a uma distribuição normal evidenciando um bom ajuste do modelo estatístico proposto.

Não foram observadas interações dos fatores significativas.

#### PRODUÇÃO DE CO<sub>2</sub>:

Na figura 4.58 é apresentado o diagrama de Pareto onde se verificam os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de CO<sub>2</sub>. Porém nenhum deles apresentou-se estatisticamente como o mais significativo para o processo. Como os efeitos não são significantes não é possível estimá-los com segurança.

O modelo estatístico proposto para a produção de CO<sub>2</sub>, que servirá apenas para acompanhar as tendências na resposta devido aos fatores analisados não serem significativos no nível de significância de 5 %, é:

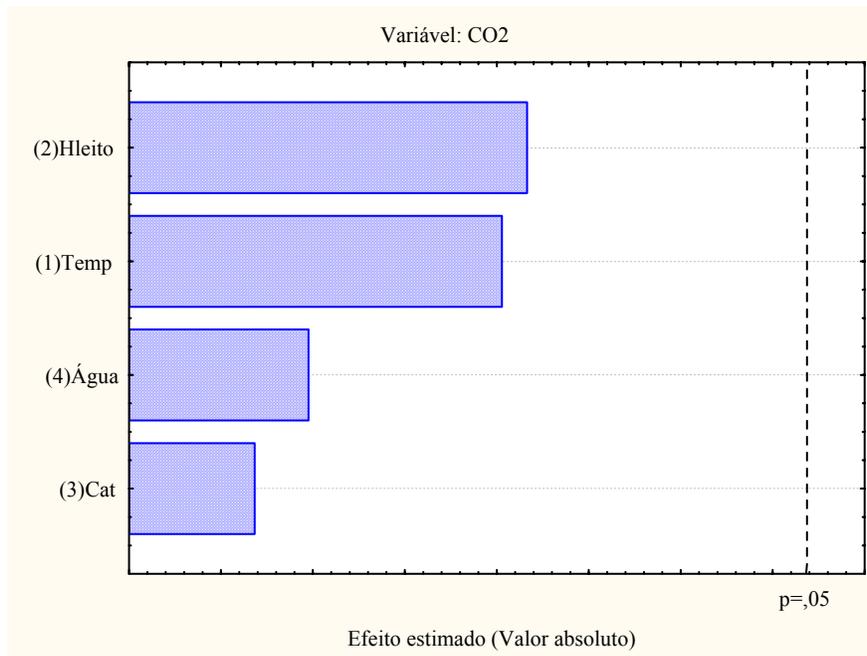
$$Y_{CO_2} = 14,02 - 0,76 \cdot T + 0,83 \cdot H_{leito} - 0,09 \cdot Cat - 0,24 \cdot H_2O \quad (4.16)$$

Nos testes experimentais realizados a geração máxima de CO<sub>2</sub> ocorreu na corrida de número 7 e foi de 17,54 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 450 °C e altura de leito de 0,2 m e 30 % do inventário do leito constituído de catalisador. A geração mínima de CO<sub>2</sub> ocorreu na corrida de número 6 e foi de 5,81 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 550 °C, altura de leito de 0,1 m e 30 % do inventário do leito constituído de catalisador.

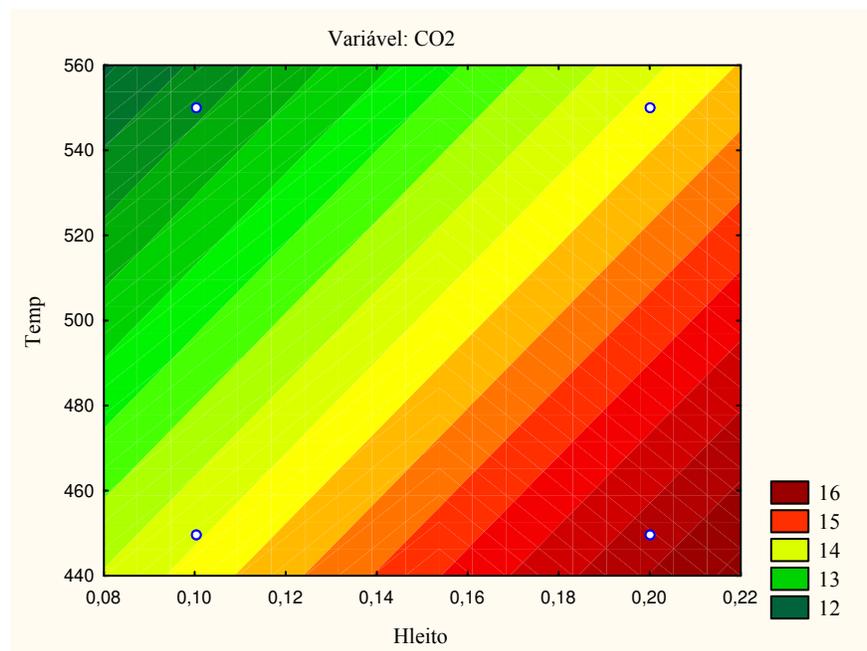
Como observado na figura 4.58 os fatores mais relevantes na geração de CO<sub>2</sub> no processo foram, em ordem decrescente, a altura estática do leito, a temperatura, a quantidade de água e a quantidade de catalisador.

Nas figuras 4.59 à 4.61 são apresentadas as curvas de nível fornecendo a tendência de maior produção de CO<sub>2</sub> no processo. Apenas as comparações mais evidentes foram analisadas.

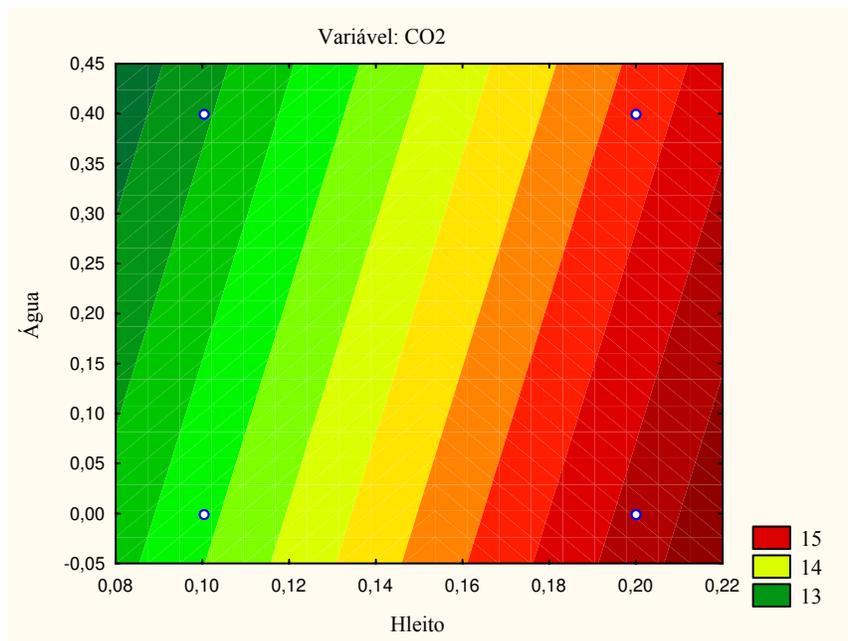
Como o planejamento é de resolução IV, estas análises foram realizadas somente para identificar os efeitos mais relevantes que necessitarão de estudos mais apurados no futuro.



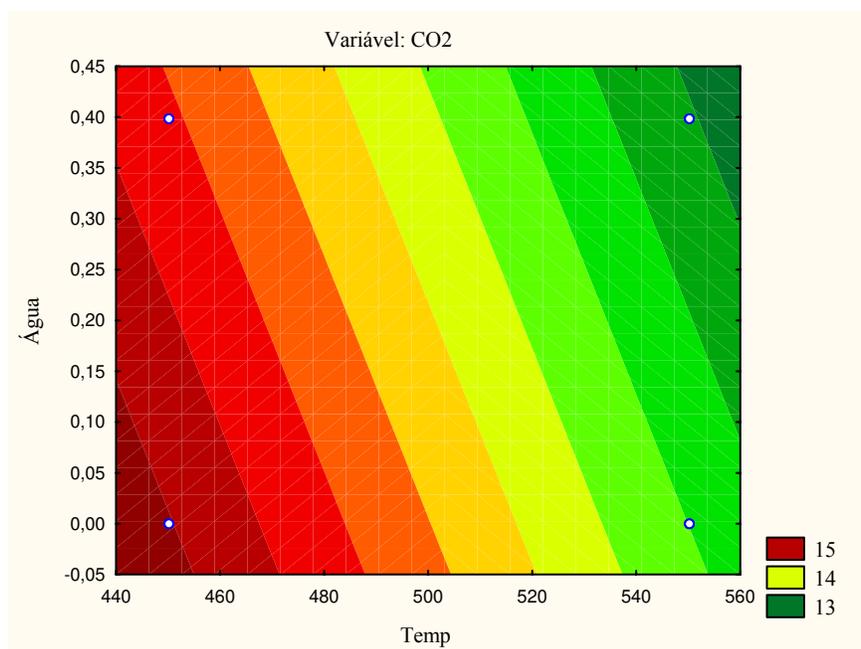
**Figura 4.58** – No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de CO<sub>2</sub>.



**Figura 4.59** – Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Temperatura (Temp) na produção de CO<sub>2</sub> no processo com 15 % de catalisador no inventário do leito e com 0,2 L/h de água injetada no processo.



**Figura 4.60** – Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Quantidade de água (Água) na produção de CO<sub>2</sub> no processo na temperatura de 500 °C e com 15 % de catalisador no inventário do leito.



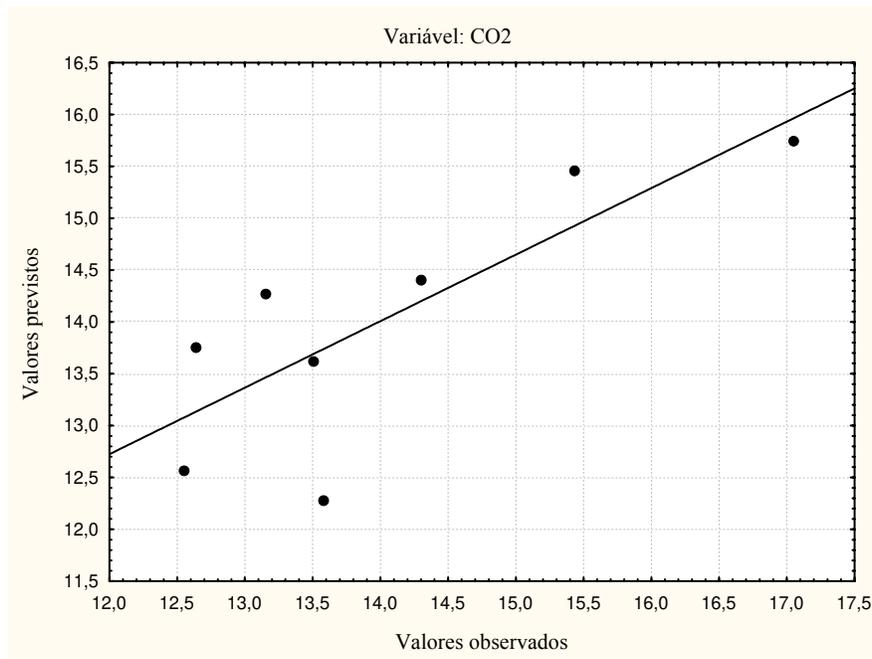
**Figura 4.61** – Curvas de nível entre a Temperatura (Temp) vs Quantidade de água (Água) na produção de CO<sub>2</sub> no processo numa altura estática do leito de 0,15 m e com 15 % de catalisador no inventário do leito.

Comparando a altura estática do leito e a temperatura de operação (Fig. 4.59) verifica-se que a tendência para produzir mais CO<sub>2</sub> situa-se em alturas de leito maiores e em temperaturas de operação menores. Com a diminuição da altura estática do leito há uma diminuição significativa na produção de CO<sub>2</sub> e esta diminuição é acentuada em alturas de operação maiores.

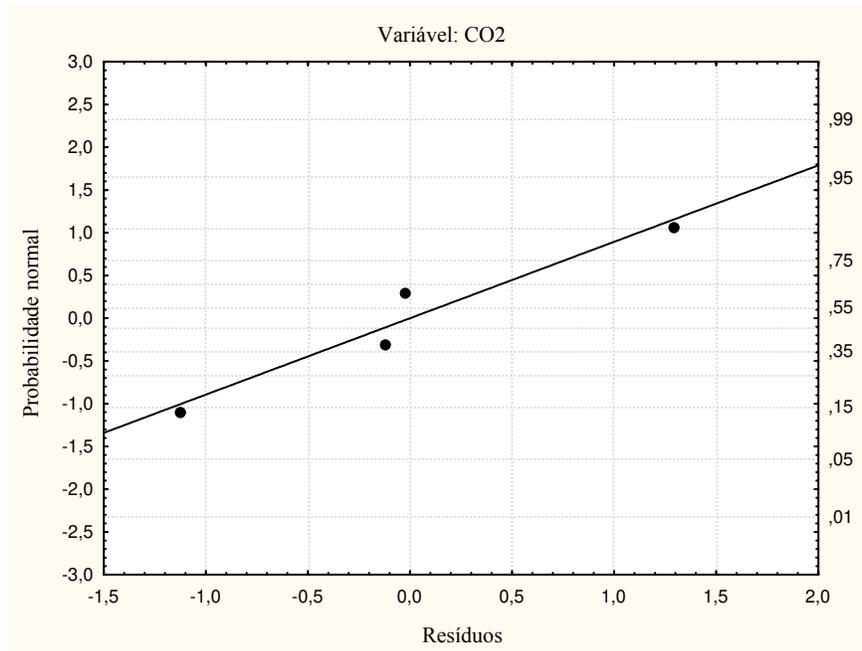
Na figura 4.60 verifica-se que a tendência para produzir mais CO<sub>2</sub> situa-se em alturas de leito maiores e na ausência de água. Com a diminuição da altura estática do leito há uma diminuição na produção de CO<sub>2</sub> e esta diminuição é acentuada na presença de água.

Em temperaturas de operação menores e na ausência de água a tendência para produzir mais CO<sub>2</sub> é maior segundo a figura 4.61. Com o aumento da temperatura há uma diminuição na produção de CO<sub>2</sub> e esta diminuição é acentuada na presença de água.

Para checar o ajuste do modelo estatístico dois gráficos foram construídos sendo o primeiro (Fig. 4.62) da probabilidade normal versus resíduo e o segundo (Fig. 4.63) dos resíduos vs valores previstos na produção de CO<sub>2</sub> no processo.



**Figura 4.62** – Gráfico dos valores previstos vs valores observados na produção de CO<sub>2</sub> no processo.

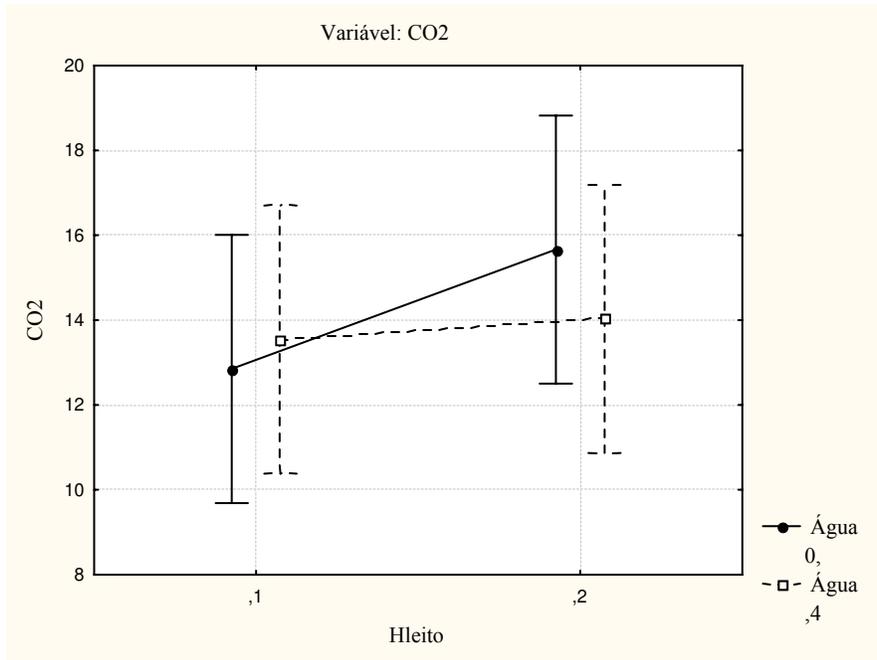


**Figura 4.63** – Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na produção de CO<sub>2</sub> no processo.

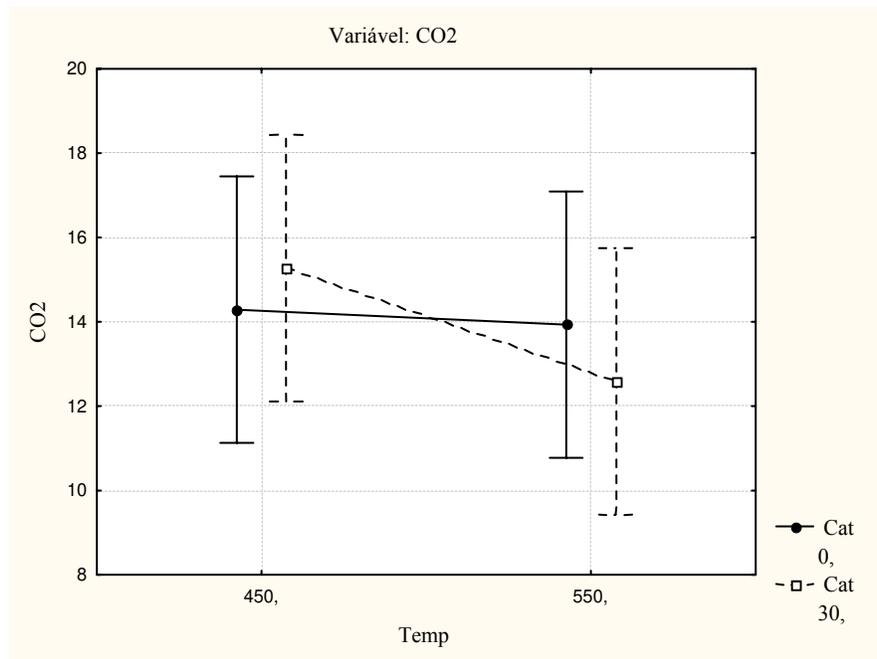
No gráfico dos valores previstos versus os valores observados (Fig. 4.62) pode-se verificar que os dados experimentais apresentam-se homogeneamente próximos da linha diagonal indicando um ajuste regular do modelo estatístico proposto, que prevê 64,14 % dos valores observados, havendo a necessidade de mais experimentos para torná-lo mais apurado. No gráfico da probabilidade normal (Fig. 4.63) pode-se afirmar que os resíduos obedecem a uma distribuição normal evidenciando um bom ajuste do modelo estatístico proposto.

Nas figuras 4.64 a 4.66 são apresentadas as médias marginais para a verificação do efeito de interação dos fatores nos parâmetros de estudo, sendo relatados apenas as interações existentes, necessitando, porém, de estudos mais apurados como um planejamento fatorial completo para a obtenção de um modelo mais preciso, levando em consideração as interações observadas nesta análise.

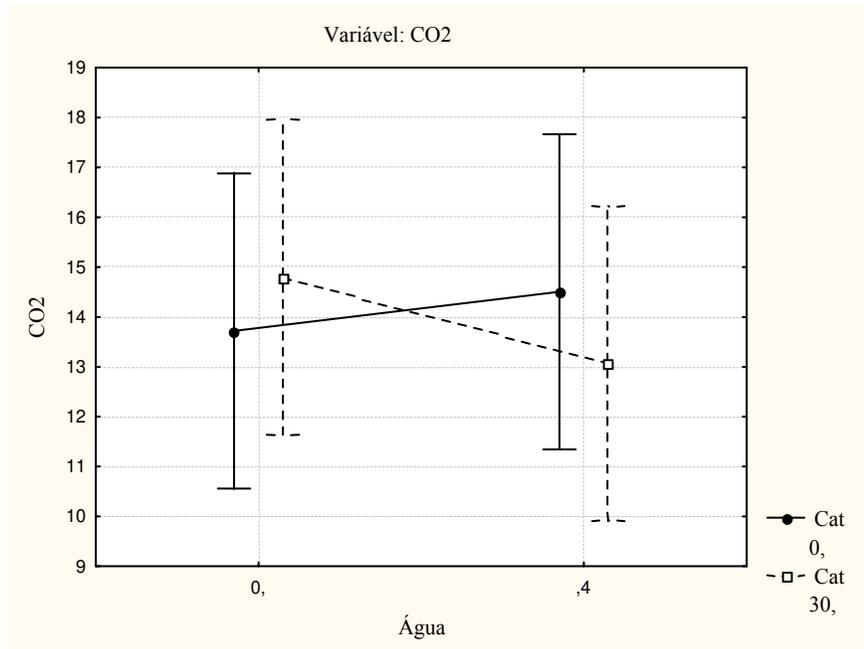
Houve interação entre a altura estática do leito e a quantidade de água (Fig. 4.64). A análise foi realizada tendo como parâmetro o aumento da altura estática do leito e foi verificado que na ausência de água houve um aumento na geração de CO<sub>2</sub> e na presença deste fator o aumento foi retardado, ou seja, amenizado.



**Figura 4.64** – Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a quantidade de água (Água) na produção de CO<sub>2</sub> no processo.



**Figura 4.65** – Gráfico das médias entre a temperatura (Temp) e a quantidade de catalisador (Cat) na produção de CO<sub>2</sub> no processo.



**Figura 4.66** – Gráfico das médias entre a quantidade de água (Água) e a quantidade de catalisador (Cat) na produção de CO<sub>2</sub> no processo.

Outra interação foi verificada entre a temperatura de operação e a quantidade de catalisador utilizada no processo (Fig. 4.65). Na ausência de catalisador e nos dois níveis de temperatura estudados praticamente não houve mudanças na geração de CO<sub>2</sub>. A presença de catalisador no processo afetou negativamente a geração de dióxido de carbono na maior temperatura de operação.

Uma terceira interação foi verificada entre a quantidade de água e a quantidade de catalisador (Fig. 4.66). Na ausência do catalisador e na presença de água houve um aumento na geração de CO<sub>2</sub>. Na presença do catalisador e da água houve um decréscimo na geração de dióxido de carbono, contribuindo negativamente para a geração deste gás.

#### PODER CALORÍFICO INFERIOR DOS GASES GERADOS (PCI)

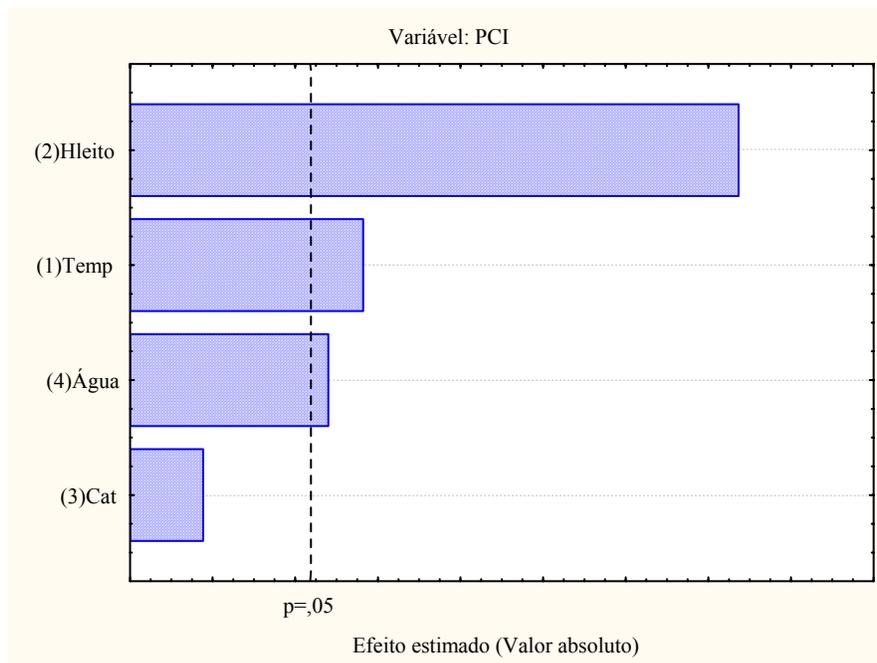
Na figura 4.67 é apresentado o diagrama de Pareto onde se verificam os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na obtenção do PCI. Os fatores que apresentaram-se estatisticamente como os mais significantes foram a altura estática do leito, a temperatura e a

quantidade de água. Com poucos dados pode-se verificar a importância destes fatores que se destacaram como os mais significativos e com a realização de mais experimentos a relevância destes fatores poderá ser confirmada.

O modelo estatístico proposto para a obtenção do PCI, que servirá apenas para acompanhar as tendências na resposta no nível de significância de 5 %, é:

$$Y_{\text{PCI}} = 23,83 + 1,59 \cdot T - 3,48 \cdot H_{\text{leito}} - 1,42 \cdot H_2\text{O} \quad (4.17)$$

Nos testes experimentais realizados a obtenção do máximo valor do PCI ocorreu na corrida de número 6 e foi de 30,36 kJ/m<sup>3</sup>, cujas características operacionais foram: temperatura de 550 °C e altura de leito de 0,1 m e 30 % do inventário do leito constituído de catalisador. A obtenção do mínimo valor de PCI ocorreu na corrida de número 3 e foi de 15,82 kJ/m<sup>3</sup>, cujas características operacionais foram: temperatura de 450 °C, altura de leito de 0,2 m e 0,4 L/h da água utilizada no processo.



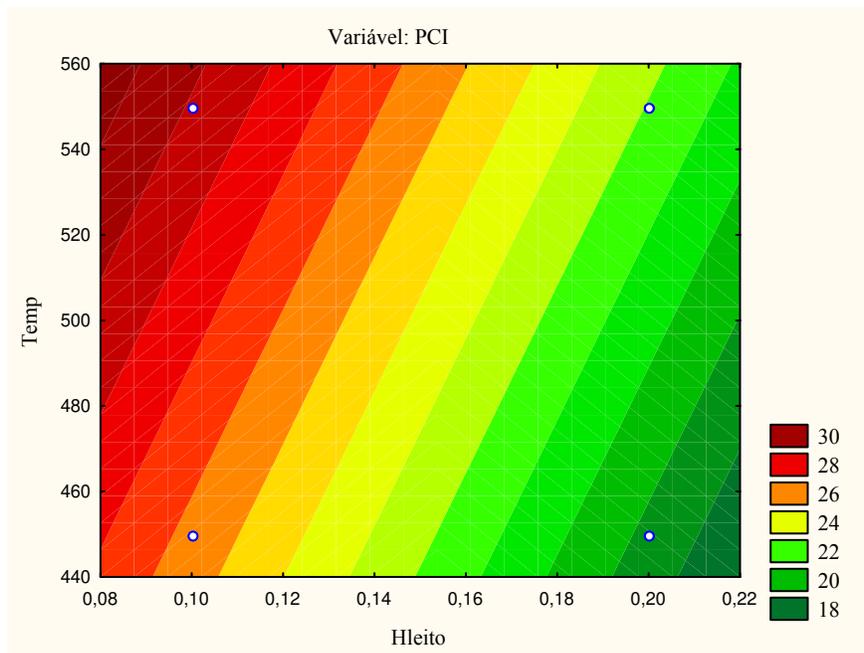
**Figura 4.67** – No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na produção de PCI.

Como observado na figura 4.67 os fatores mais relevantes na geração de PCI no processo foram, em ordem decrescente, a altura estática do leito, a temperatura, a quantidade de água e a quantidade de catalisador, sendo os três primeiros parâmetros também indicados estatisticamente como os mais significativos.

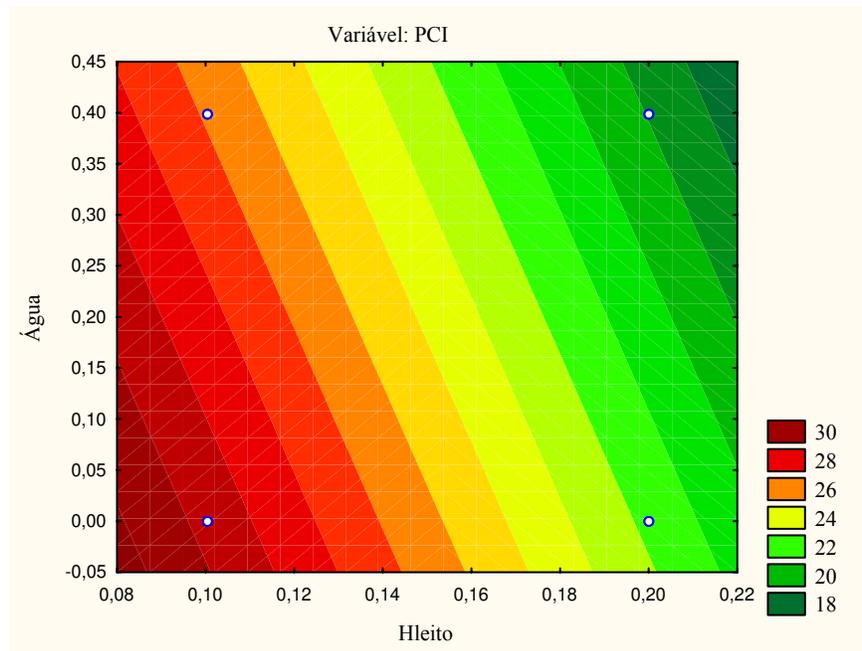
Nas figuras 4.68 à 4.73 são apresentadas as curvas de nível fornecendo a tendência de maior produção de  $\text{CH}_4$  no processo. Apenas as comparações mais evidentes foram analisadas. Como o planejamento é de resolução IV, estas análises foram realizadas somente para identificar os efeitos mais relevantes que necessitarão de estudos mais apurados no futuro.

Comparando a altura estática do leito e a temperatura de operação (Fig. 4.68) verifica-se que a tendência para a obtenção de um PCI maior situa-se em alturas de leito menores e em temperaturas de operação maiores. Com o aumento da altura estática do leito há uma diminuição significativa no PCI obtido e esta diminuição é acentuada em temperaturas de operação menores.

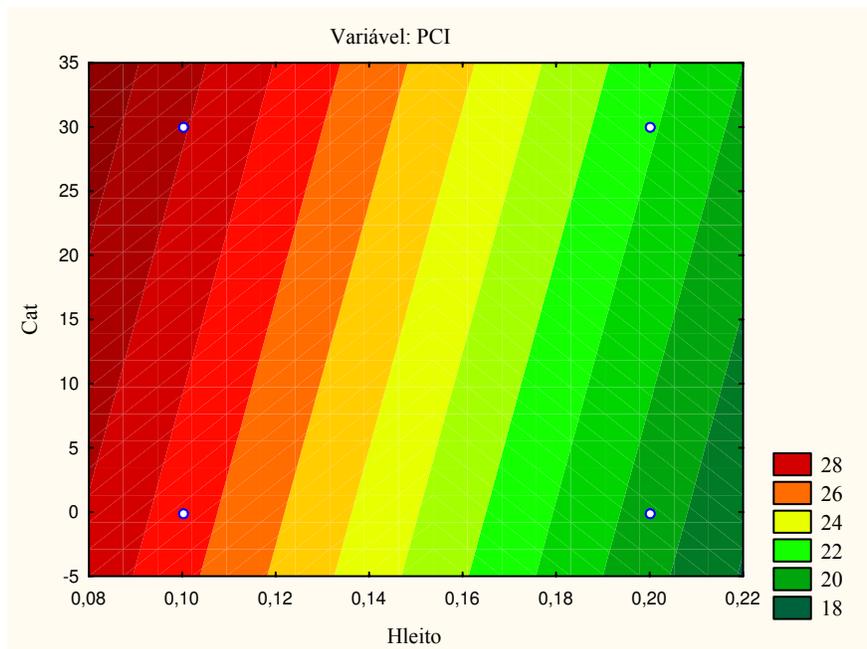
Na figura 4.69 verifica-se que a tendência para obter um PCI maior situa-se em alturas de leito menores e na ausência de água. Com o aumento da altura estática do leito há uma diminuição no PCI obtido e esta diminuição é acentuada na presença de água.



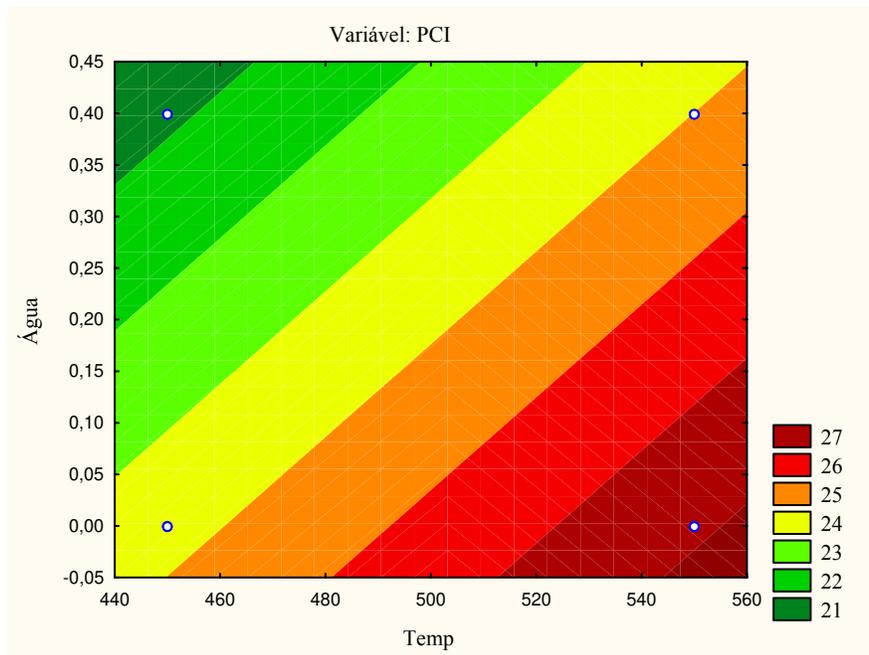
**Figura 4.68** – Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Temperatura (Temp) no PCI do processo com 15 % de catalisador no inventário do leito e com 0,2 L/h de água injetada no processo.



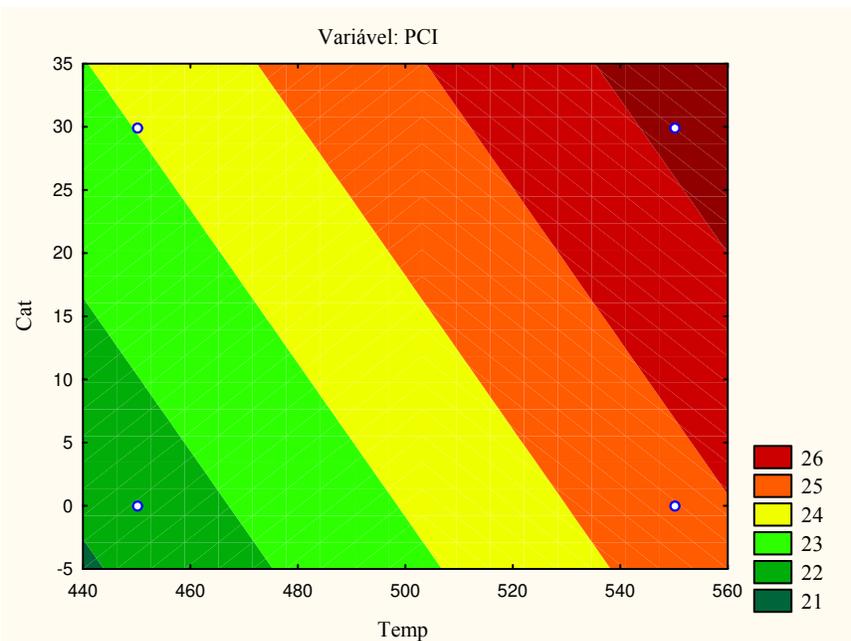
**Figura 4.69** – Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Quantidade de água (Água) no PCI do processo na temperatura de 500 °C e com 15 % de catalisador no inventário do processo.



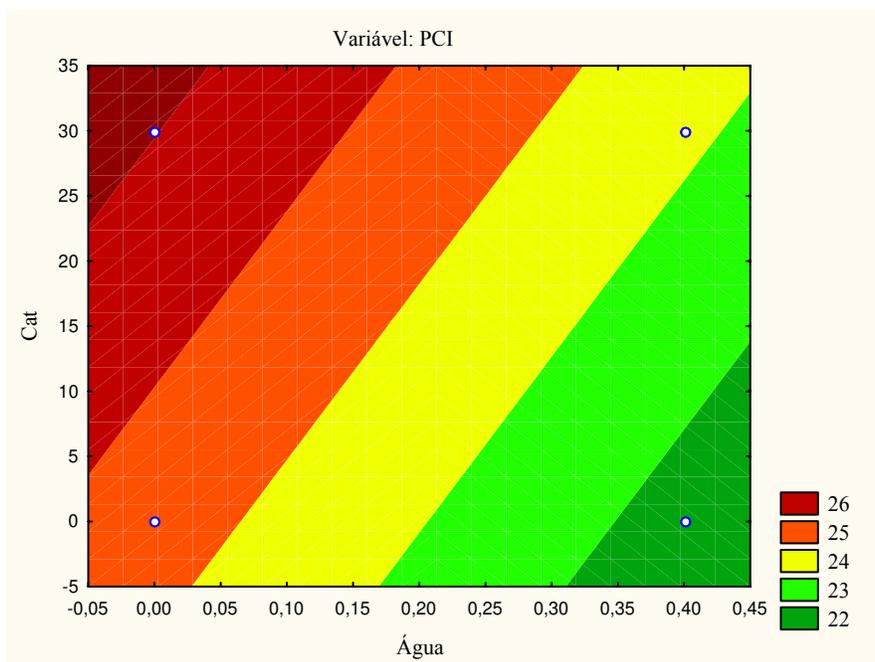
**Figura 4.70** – Curvas de nível entre a Altura de leito (Hleito) vs Quantidade de catalisador (Cat) no PCI do processo na temperatura de 500 °C e com 0,2 L/h de água injetada no processo.



**Figura 4.71** – Curvas de nível entre a Temperatura (Temp) vs Quantidade de água (Água) no PCI do processo numa altura estática do leito de 0,15 m e com 15 % de catalisador no inventário do leito.



**Figura 4.72** – Curvas de nível entre a Temperatura (Temp) vs Quantidade de catalisador (Cat) no PCI do processo numa altura estática do leito de 0,15 m e com 0,2 L/h de água injetada no processo.



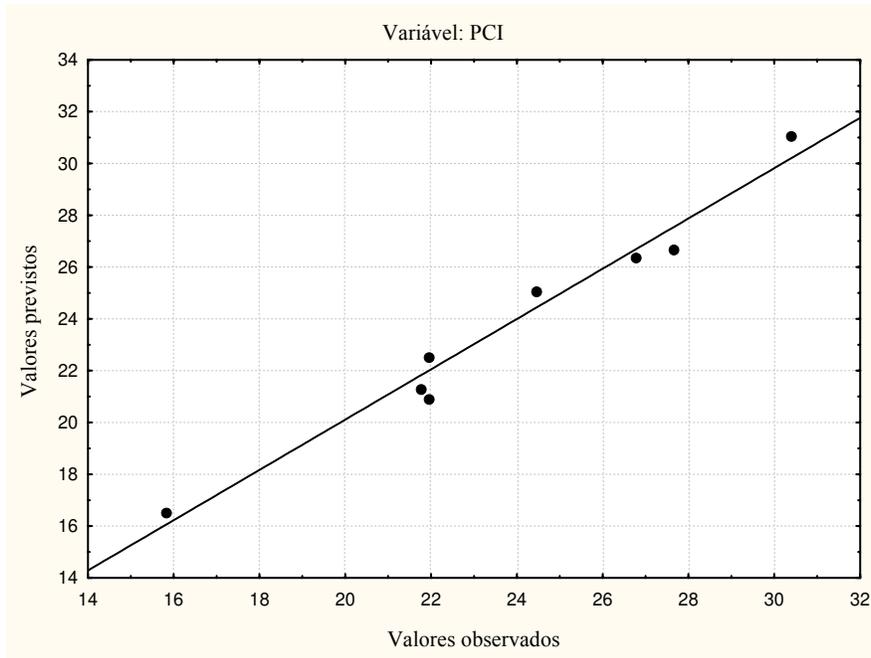
**Figura 4.73** – Curvas de nível entre a Quantidade de água (Água) vs Quantidade de catalisador (Cat) no PCI do processo na temperatura de 500 °C e numa altura estática do leito de 0,15 m.

Comparando a altura estática do leito e a quantidade de catalisador (Fig. 4.70) verifica-se que a tendência para obter um PCI maior situa-se em alturas de leito menores e na presença do catalisador. Com o aumento da altura estática do leito há uma diminuição significativa do PCI e esta diminuição é acentuada na ausência do catalisador.

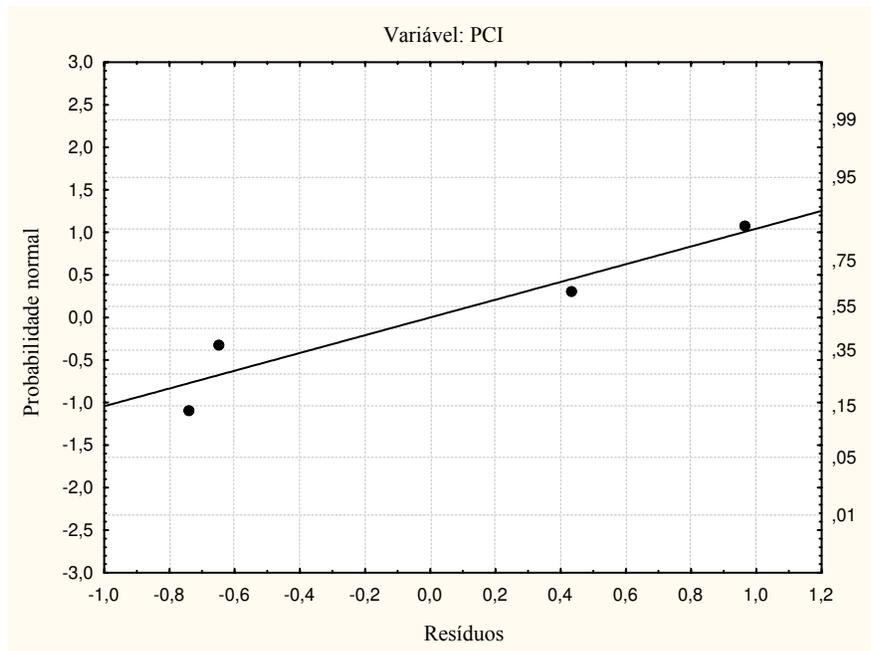
Na figura 4.71 verifica-se que a tendência para a obtenção de um PCI maior situa-se em temperaturas de operação maiores e na ausência de água. Com a diminuição da temperatura há uma diminuição do PCI obtido e esta diminuição é acentuada na presença de água.

Em temperaturas de operação maiores e na presença de catalisador a tendência para a obtenção de um PCI maior é positiva segundo a figura 4.72. Com a diminuição da temperatura de operação há uma diminuição do PCI obtido e esta diminuição é acentuada na ausência de catalisador.

Para checar o ajuste do modelo estatístico dois gráficos foram construídos sendo o primeiro (Fig. 4.74) da probabilidade normal versus resíduo e o segundo (Fig. 4.75) dos resíduos vs valores previstos do PCI obtido no processo.



**Figura 4.74** – Gráfico dos valores previstos vs valores observados no PCI do processo.



**Figura 4.75** – Gráfico da probabilidade normal dos resíduos no PCI do processo.

No gráfico dos valores previstos versus os valores observados (Fig. 4.74) pode-se verificar que os dados experimentais apresentam-se homogeneamente próximos da linha diagonal indicando um ajuste bastante satisfatório do modelo estatístico proposto, que prevê 97,08 % dos valores observados. No gráfico da probabilidade normal (Fig. 4.75) pode-se afirmar que os resíduos obedecem a uma distribuição normal evidenciando um bom ajuste do modelo estatístico proposto.

Não foram observadas interações dos fatores significativas.

Na Tabela 4.10 são apresentados o valor dos efeitos principais na obtenção do poder calorífico inferior (PCI) do balanço global. O erro-padrão obtido na análise estatística foi de 0,83.

**Tabela 4.10:** Poder calorífico dos gases gerados (Balanço global)

<b>Tratamento</b>	<b>Valor do efeito estimado (%)</b>
Temperatura	3,81
Altura de leito	-6,96
Catalisador	1,57
Água	-2,83

Com o valor dos efeitos das variáveis estudadas com relação ao poder calorífico dos gases gerados no balanço global do processo (Tabela 4.10) as seguintes avaliações foram feitas:

- Com o aumento da temperatura há uma tendência no aumento de 3,18 % no valor do PCI dos gases gerados devido à degradação do material, podendo haver o craqueamento dos gases condensáveis (Sanchez, 1994);
- Com o aumento da altura estática do leito há uma tendência no decréscimo do PCI dos gases gerados, uma vez que a relação entre a altura estática do leito pelo diâmetro do reator maior do que um favorece a geração de gases condensáveis (Scott et al, 1999);

- Com o aumento da quantidade de catalisador no leito há uma tendência no aumento do PCI dos gases gerados de 1,57 %. De acordo com Williams e Nugrand (2000) há a possibilidade do catalisador converter o oxigênio presente nos alcatrões em CO e CO<sub>2</sub> mesmo em temperaturas mais brandas;
- Com o aumento da quantidade injetada de água no processo há uma tendência no decréscimo do PCI dos gases gerados de 2,83 %. O vapor de água inibe as reações secundárias de craqueamento dos produtos da pirólise (Ozbay et al, 2001) e segundo Zanzi et al (2001) a produção de gás decresce quando há aumento da quantidade de vapor desfavorecendo, portanto, o aumento do PCI.

## **2º CASO: Análise estatística dos resultados obtidos na sonda isocinética**

A utilização da sonda isocinética tem como objetivo torná-la uma ferramenta de análise do processo de produção de reatores de pirólise e gaseificação. Por este motivo realizou-se um balanço de massa global para comparar com os dados levantados na sonda isocinética. Esta foi uma alternativa criada para avaliar o funcionamento da sonda no sistema e a possibilidade de calibração da mesma utilizando esta metodologia. Ressalta-se que houve problemas na coleta de material particulado prejudicando a normalização dos resultados do balanço mássico.

Nas Tabelas 4.10 à 4.12 são apresentados os resultados dos efeitos e os erros-padrão da produção de sólidos, da produção de gases e da produção de líquidos, respectivamente, da análise estatística  $2^{k-1}$  com três repetições no ponto central. Como houve repetições no ponto central houve a possibilidade do cálculo da estimativa da variância das observações e pela raiz quadrada deste valor obtém-se o erro padrão das respostas (Barros Neto et al. 2001).

### **FRAÇÃO SÓLIDA**

Devido aos problemas encontrados na coleta da fração sólida no sistema isocinético optou-se por não quantificar as produções máxima e mínima obtidas nos experimentos realizados.

Na Tabela 4.11 é apresentado o valor dos efeitos estimados (%) na produção de sólidos. O erro-padrão obtido, no valor de 1,93, é muito grande devido a falta de ajuste do modelo e pelo fato dos fatores não serem estatisticamente significativos.

**Tabela 4.11:** Produção de Sólidos (Sonda)

<b>Tratamento</b>	<b>Valor do efeito estimado (%)</b>
Temperatura	- 1,99
Altura estática do leito	3,70
Catalisador	2,09
Água	-0,08

Com o valor dos efeitos das variáveis estudadas com relação a produção de sólidos no balanço global do processo (Tabela 4.11) as seguintes avaliações foram feitas:

- Com o aumento da temperatura do leito há uma tendência no decréscimo da produção de sólidos de 1,99 %. Com o aumento da temperatura e em altas taxas de aquecimento, as partículas tendem a pirolisar e a geração de sólidos tende a diminuir (Horne e Williams, 1996);
- Com o aumento da altura estática do leito há uma tendência no aumento da produção de sólidos de 3,70 %. Uma probabilidade deste efeito foi a de haver aglomeração por parte do material alimentado e devido a este fator ter prejudicado a volatilização das partículas no leito (Salour et al, 1989);
- Com o aumento da quantidade de catalisador no processo há uma tendência no aumento de 2,09 % na produção de sólidos. O catalisador teve o mesmo efeito da altura estática do leito descrito acima; havendo a possibilidade de aglomeração das partículas não houve a possibilidade de volatilização dos sólidos alimentados, contribuindo assim para uma maior geração de sólidos (Radlein et al, 1991).

Os fatores mais relevantes para a geração de sólidos são: em ordem decrescente, a altura estática do leite, a quantidade de catalisador, a temperatura e a quantidade de água. Nenhum fator estudado foi identificado estatisticamente como mais significativo. Como os efeitos não são significativos não é possível estimá-los com segurança.

Um modelo estatístico proposto, que prevê 49,74 % dos valores observados, que servirá apenas para acompanhar as tendências na resposta devido aos fatores analisados não serem significativos no nível de significância de 5 %, é dado por:

$$Y_{\text{SÓLIDO}} = 5,92 - 1,00 \cdot T + 1,85 \cdot H_{\text{leito}} + 1,05 \cdot \text{Cat} - 0,04 \cdot H_2O \quad (4.18)$$

## FRAÇÃO GASOSA

Com relação a fração de gasosa gerada, tanto no balanço global quanto no balanço da sonda a maior fração gerada foi obtida na corrida de número 2 com 47,95 % e 43,25 %, respectivamente. A fração mínima no balanço global foi obtida na corrida de número 4 com 32,58 % de gases gerados e no balanço da sonda foi obtida na corrida de número 8 com 26,35 % de gases gerados.

Na Tabela 4.12 é apresentado o valor dos efeitos estimados (%) na produção de gases. O erro-padrão obtido, no valor de 1,61, é muito grande devido a falta de ajuste do modelo e pelo fato dos fatores não serem estatisticamente significativos, exceto a altura do leite.

**Tabela 4.12:** Produção de Gases (Sonda)

<b>Tratamento</b>	<b>Valor do efeito estimado (%)</b>
Temperatura	0,17
Altura estática do leite	-12,92
Catalisador	-2,67
Água	0,79

Com o valor dos efeitos das variáveis estudadas com relação a produção de gás no balanço global do processo (Tabela 4.12) as seguintes avaliações foram feitas:

- Com o aumento da temperatura há uma tendência no aumento da produção de gás de 0,2 %. Com o aumento da temperatura do leito gera-se mais gás devido aos efeitos das reações secundárias que influenciam na reação de pirólise craqueando o alcatrão em frações sólida e gasosa (Horne e Williams, 1996);
- Com o aumento da altura estática do leito há uma tendência no decréscimo da produção de gás de 12,9 %. Com o aumento da altura estática do leito as partículas permaneceram por mais tempo numa temperatura homogênea, favorecendo a volatilização da partícula, porém, não havendo o craqueamento dos voláteis não condensáveis para gás devido as características do leito fluidizado e também pelo fato da temperatura não ter um efeito relevante (Scott et al., 1999; Schmal et al., 1983);
- Com o aumento da quantidade de catalisador no leito há uma tendência no decréscimo da produção de gás de 2,67 %. O catalisador pode agir como material inerte do leito embora algumas reações possam ocorrer (Radlein et al, 1991), sendo a explicação da mudança da altura do leito feita no parágrafo anterior válida também para este caso. Uma outra explicação para o fato, relatada por Williams e Nugrand (2000), é a conversão catalítica do  $O_2$  dos alcatrões para  $H_2O$  em temperaturas menores e para  $CO$  e  $CO_2$  em altas temperaturas de pirólise, sendo a primeira hipótese adotada como verdadeira, necessitando de mais informações para a afirmação deste resultado;
- Na presença da quantidade injetada de água no processo há uma tendência no aumento da produção de gases de 2,74 %. Segundo Minkova et al. (1999), Zanzi et al (2001) e Williams et al. (1997) o vapor d'água favorece a remoção rápida de voláteis das partículas favorecendo a geração de gás por exporem os vapores do processo por um período maior na zona de reação havendo a possibilidade de ocorrer reações de segunda ordem, como o craqueamento do alcatrão para gases e carvão volatilizado (Antal et al, 1980; Graham et al, 1994).

Os fatores mais relevantes para a geração de sólidos são: em ordem decrescente, a altura estática do leite, a quantidade de catalisador, a quantidade de água e a temperatura de operação. A altura estática do leite foi identificada como o fator estatisticamente mais significativo e com a realização de mais experimentos a relevância deste fator poderá ser confirmada.

Um modelo estatístico proposto, que prevê 89,10 % dos valores observados, que servirá apenas para acompanhar as tendências na resposta devido aos fatores analisados não serem significativos no nível de significância de 5 % com exceção da altura do leite, é dado por:

$$Y_{GÁS} = 32,49 + 0,09 \cdot T - 6,46 \cdot H_{leito} - 1,34 \cdot Cat + 0,40 \cdot H_2O \quad (4.19)$$

## FRAÇÃO LÍQUIDA

Como comparativo, no balanço global a maior fração de líquido gerado foi obtida na corrida de número 4, apresentando uma concentração de 54,48 %, e no balanço da sonda foi obtida na corrida de número 3, apresentando uma concentração de 65,32 %. As frações mínimas foram obtidas na corrida de número 2 em ambos os balanços, apresentando 41,18 % no global e 30,32 % na sonda.

Na Tabela 4.13 é apresentado o valor dos efeitos estimados (%) na produção de líquidos. O erro-padrão obtido, 4,96, é muito grande devido a falta de ajuste do modelo e pelo fato dos fatores não serem estatisticamente significativos.

**Tabela 4.13:** Produção de Líquidos (Sonda)

<b>Tratamento</b>	<b>Valor do efeito estimado (%)</b>
Temperatura	-10,60
Altura estática do leite	7,65
Catalisador	-0,02
Água	1,53

Com o valor dos efeitos das variáveis estudadas com relação a produção de líquidos no balanço global do processo (Tabela 4.13) as seguintes avaliações foram feitas:

- Com o aumento da temperatura de operação há uma tendência no decréscimo da produção de líquidos de 10,6 %. Com o aumento da temperatura há o craqueamento dos gases condensáveis para gases não condensáveis, em sua maioria, e para frações sólidas (reações secundárias);
- Com o aumento da altura estática do leito há uma tendência no aumento da produção de líquidos de 7,7 %. Com o aumento da altura estática do leito as partículas permaneceram por mais tempo numa temperatura homogênea, favorecendo a volatilização da partícula, porém, não havendo o craqueamento dos voláteis não condensáveis para gás, uma vez que a temperatura não foi um efeito predominante. O processo RTI (Scott et al, 1999) utiliza destes benefícios como partículas finas e leitos profundos para a geração de líquidos;
- Com o aumento da quantidade injetada de água no processo há uma tendência no aumento da produção de líquidos de 1,53 %. A água atuou como um diluente inerte e colaborou para a geração de gases condensáveis devido a possíveis interações com a altura estática do leito e a temperatura do processo (Minkova et al, 1999; Graham et al, 1984).

Os fatores mais relevantes para a geração de sólidos são: em ordem decrescente, a temperatura de operação, a altura estática do leito, a quantidade de água e a quantidade de catalisador. Nenhum fator estudado foi identificado como estatisticamente mais significativo. Como os efeitos não são significativos não é possível estimá-los com segurança.

Um modelo estatístico que pode prever com uma precisão de 54,01 % a geração de sólidos através da relevância dos efeitos de cada fator estudado, sem a pretensão de propor um modelo estatístico com a devida significância, é dado por:

$$Y_{\text{LÍQUIDO}} = 46,90 - 5,30 \cdot T + 3,83 \cdot H_{\text{leito}} - 0,01 \cdot \text{Cat} + 0,77 \cdot H_2O \quad (4.20)$$

### 4.3 Análise da fração líquida

Todas as frações líquidas coletadas foram submetidas à análise para a quantificação de sua composição referente a carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (por diferença) e são apresentadas na Tabela 4.14. As mesmas amostras foram submetidas à análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa (CG-MS) e os resultados foram submetidos a análise estatística pelo software Statistica para identificar as melhores condições de operação para a obtenção dos compostos de interesse, detectados nas análises CG-MS.

**Tabela 4.14:** Análise elementar CHN dos alcatrões.

Denominação	Catalisador	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
Alcatrão 1	sem	57,19 ± 0,17	12,90 ± 0,13	29,62 ± 0,09	0,29 ± 0,04
Alcatrão 2	sem	58,19 ± 0,19	12,80 ± 0,49	28,91 ± 0,42	0,10 ± 0,13
Alcatrão 3	sem	54,21 ± 0,32	12,29 ± 0,09	33,30 ± 0,15	0,21 ± 0,25
Alcatrão 4	sem	55,56 ± 0,34	13,20 ± 0,06	31,04 ± 0,45	0,21 ± 0,17
Alcatrão 5	com	48,51 ± 0,06	12,75 ± 0,15	38,61 ± 0,15	0,19 ± 0,23
Alcatrão 6	com	50,23 ± 0,36	11,81 ± 0,36	37,70 ± 0,11	0,28 ± 0,11
Alcatrão 7	com	50,78 ± 0,15	12,17 ± 0,17	36,94 ± 0,30	0,12 ± 0,28
Alcatrão 8	com	51,51 ± 0,34	12,19 ± 0,09	36,06 ± 0,51	0,24 ± 0,25
Alcatrão 9	com	50,55 ± 0,28	12,50 ± 0,06	36,69 ± 0,36	0,26 ± 0,15

Pelas análises elementares apresentadas na Tabela 4.14 observa-se que o catalisador alterou a composição do alcatrão gerado. Numa análise comparativa, os alcatrões 5 – 9 contêm menos carbono em sua composição. Assim como nos testes realizados por Horne e Williams (1996), o líquido da pirólise de madeira continha menos carbono do que a biomassa original antes da remoção da água. Nos testes realizados por Williams e Nugranad (2000) após o processo catalítico do alcatrão a quantidade de oxigênio é reduzida, mas não é totalmente eliminada. Segundo os pesquisadores, o sistema experimental utilizado de leito fluidizado com leito fixo de catalisadores pode não ser apropriado para a reação adequada de vapores de pirólise e catálise. Na indústria do petróleo onde o craqueamento catalítico acontece, a reação catalítica ocorre num reator de leito fluidizado de craqueamento catalítico para garantir a eficiência na reação catalítica.

Porém deve-se primeiro gerar os vapores da pirólise e em seguida craqueá-los, resultando, portanto, em duas fases distintas utilizando em ambas o processo de leite fluidizado.

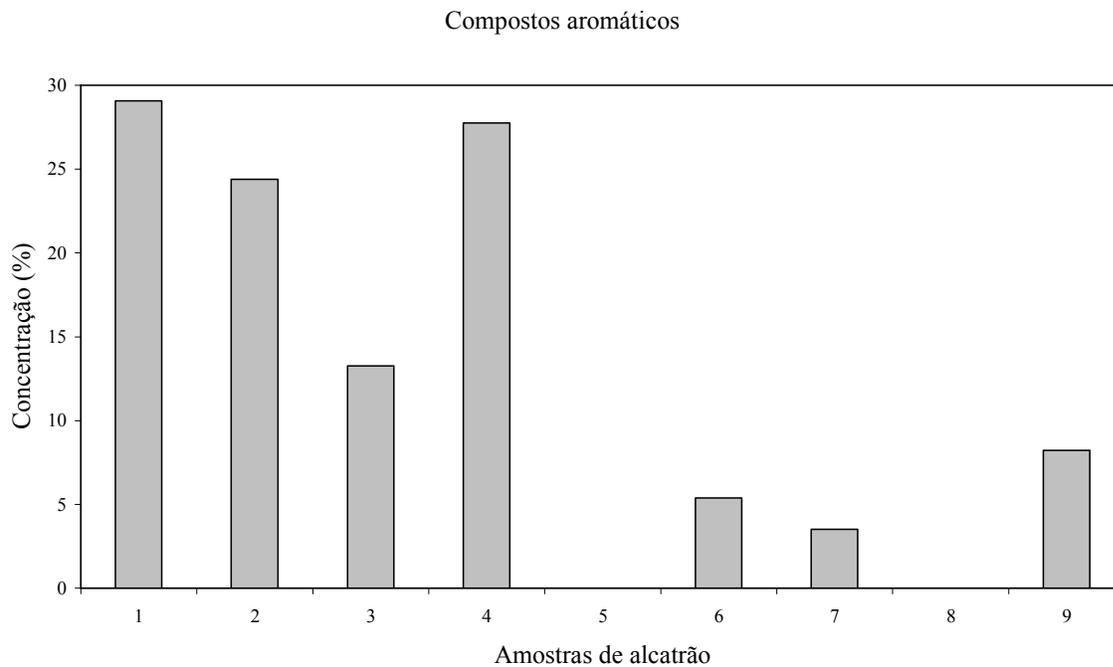
A análise CG-MS de baixa resolução identificou de 47,22 % à 90,72 % dos compostos que fazem parte da composição dos alcatrões obtidos nos testes experimentais. Os compostos classificados como aromáticos foram: o tolueno, o estireno e o etilbenzeno; como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's) foram: o naftaleno e seus derivados; como fenóis foram: o fenol e seus derivados e como furanos foram: o furfural, o benzofurano, 2,3-desidro- e seus derivados.

As condições de operação sem a presença do catalisador foram as primeiras quatro corridas, conforme Tabela 3.6. Na amostra 1 foram identificados 62,48 % dos compostos e deles 38,01 % foram classificados aqui como aromáticos, fenóis, furanos e PAH's. Na amostra 2 foram identificados 56,63 % dos compostos e deles 30,52 % foram classificados aqui como aromáticos, fenóis, furanos e PAH's. Na amostra 3 foram identificados 90,72 % dos compostos e deles 59,57 % foram classificados aqui como aromáticos, fenóis, furanos e PAH's. Na amostra 4 foram identificados 77,50 % dos compostos e deles 54,91 % foram classificados aqui como aromáticos, fenóis, furanos e PAH's.

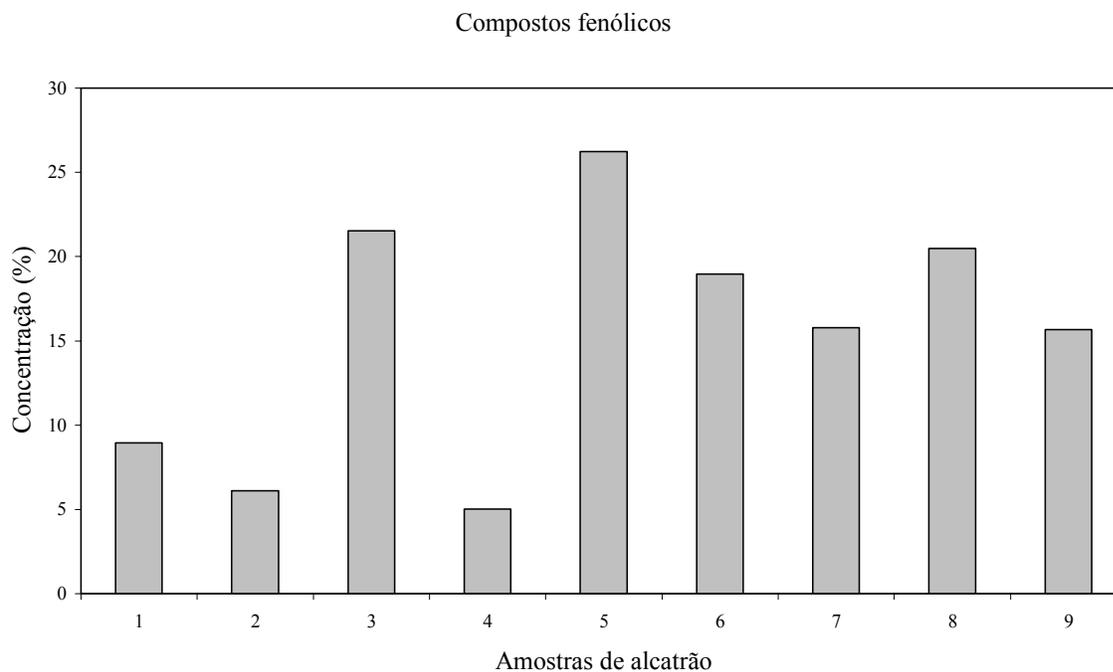
As condições de operação com a presença do catalisador foram as cinco últimas corridas, conforme Tabela 3.6. Na amostra 5 foram identificados 77,13 % dos compostos e deles 56,69 % foram classificados aqui como aromáticos, fenóis, furanos e PAH's. Na amostra 6 foram identificados 47,22 % dos compostos e deles 40,47 % foram classificados aqui como aromáticos, fenóis, furanos e PAH's. Na amostra 7 foram identificados 75,80 % dos compostos e deles 46,19 % foram classificados aqui como aromáticos, fenóis, furanos e PAH's. Na amostra 8 foram identificados 51,97 % dos compostos e deles 36,83 % foram classificados aqui como aromáticos, fenóis, furanos e PAH's. Na amostra 9 foram identificados 96,32 % dos compostos e deles 47,22 % foram classificados aqui como aromáticos, fenóis, furanos e PAH's.

Segundo Yaman (2004) o alcatrão, após o processo de catálise, aumenta a sua concentração de compostos poliaromáticos (PAH's) e, de acordo com a figura 4.79, é suposto que o catalisador agiu como material inerte do leite (Radlein et al, 1991).

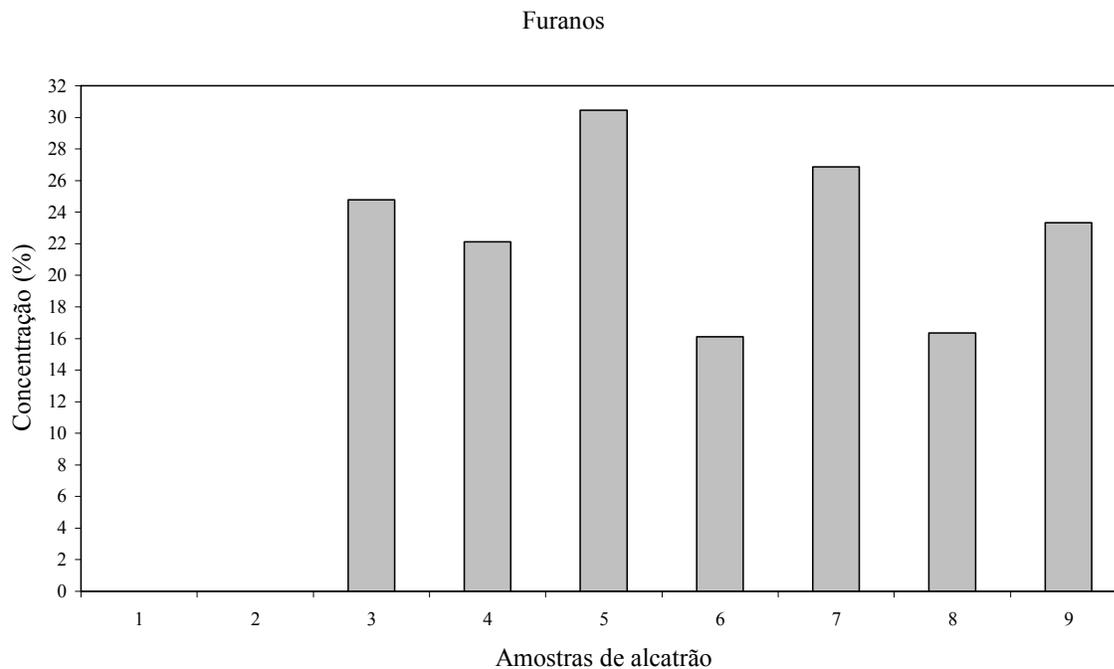
A seguir são apresentados nas figuras 4.76 à 4.79 os histograma dos componentes encontrados nos alcatrões obtidos mediante análise CG-MS. Na Tabela 4.15 são apresentados alguns compostos que apresentaram altas concentrações nos alcatrões analisados.



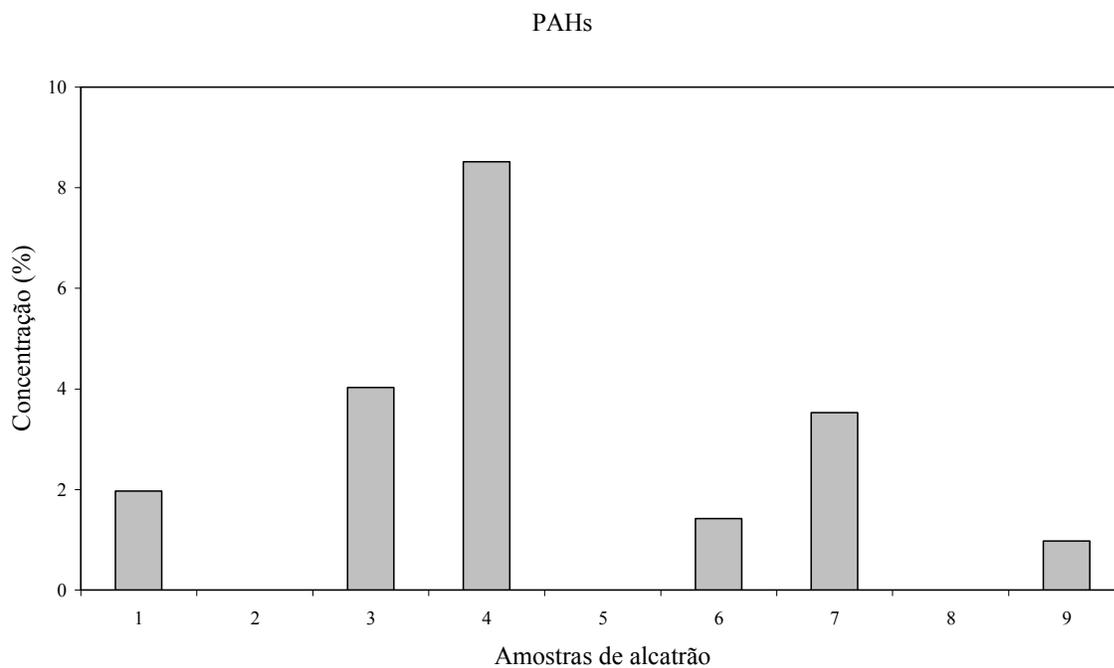
**Figura 4.76** – Histograma dos compostos aromáticos obtidos mediante análise CG-MS dos alcatrões gerados no processo.



**Figura 4.77** – Histograma dos compostos fenólicos obtidos mediante análise CG-MS dos alcatrões gerados no processo.



**Figura 4.78** – Histograma dos furanos obtidos mediante análise CG-MS dos alcatrões gerados no processo.



**Figura 4.79** – Histograma dos PAH's obtidos mediante análise CG-MS dos alcatrões gerados no processo.

**Tabela 4.15:** Compostos identificados na composição das amostras de alcatrão analisadas que se destacaram pela alta concentração de acordo com as respectivas corridas realizadas.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Fórmula</b>	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
<b>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b>	-	-	6,89	6,67	15,03	4,35	8,46	4,42	16,08
<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O</b>	2,60	4,59	4,99	5,03	10,35	5,56	2,78	3,89	4,51
<b>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub></b>	7,68	6,18	2,78	4,96	-	-	-	-	-
<b>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub></b>	19,42	18,22	3,23	9,99	-	3,97	-	-	7,23
<b>C<sub>10</sub>H<sub>8</sub></b>	0,93	-	1,19	-	-	1,10	-	-	0,98
<b>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O</b>	-	-	16,23	15,45	15,43	11,76	16,23	11,93	7,25
<b>C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub></b>	0,71	6,54	3,73	14,06	3,93	-	-	-	-
<b>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O</b>	4,88	-	5,29	-	5,41	5,37	3,82	7,18	4,90
<b>C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O</b>	-	-	8,65	-	-	8,04	4,33	9,41	6,27

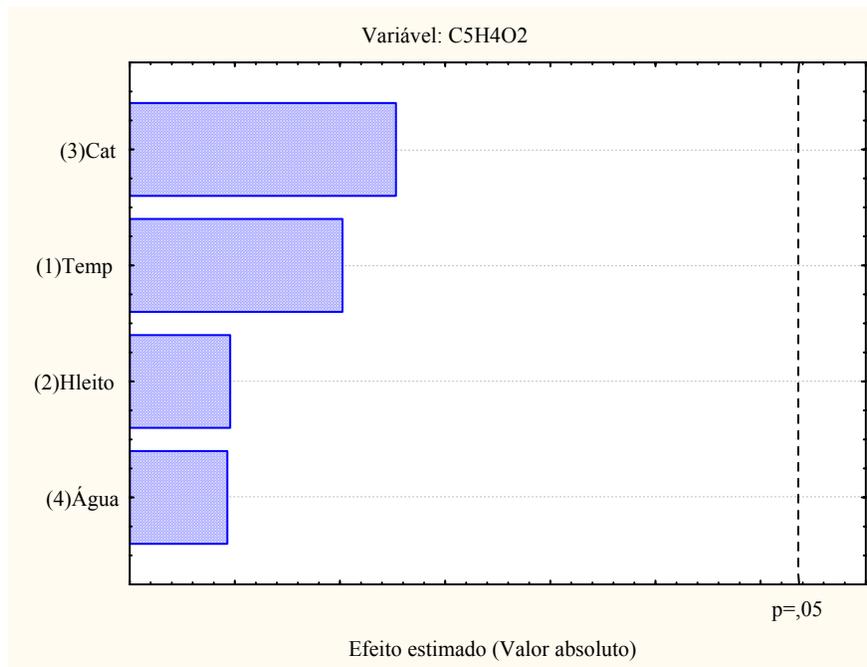
Alguns compostos presentes nas análises da composição dos alcatrões foram selecionados devido a alta concentração apresentada em certas corridas e por ser de interesse na obtenção ou rejeição destes compostos no produto final. São eles: furfural (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>), fenol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O), estireno (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>), tolueno (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), benzofurano, 2,3-desidro- (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O) e fenol,4-metil- / fenol, 2-metil- (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O). Estes componentes com as respectivas concentrações foram submetidos a análise estatística para a identificação das condições de operação que foram obtidos.

#### FURFURAL (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) – (Família dos furanos)

Na figura 4.80 é apresentado o diagrama de Pareto onde se verificam os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na obtenção do C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Os fatores que apresentaram-se estatisticamente como os mais relevantes foram o catalisador, a temperatura, a altura estática do leito e a quantidade de água. Porém, nenhum destes fatores apresentou-se estatisticamente como significativos. Como os efeitos não são significantes não é possível estimá-los com segurança.

Nos testes experimentais realizados a obtenção do máximo valor do C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> ocorreu na corrida de número 5 e foi de 15,03 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 450 °C e altura de leito de 0,1 m, 30 % do inventário do leito constituído de catalisador e 0,4 L/h

de água. A obtenção do mínimo valor de  $C_5H_4O_2$  ocorreu na corrida de número 6 e foi de 4,35 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 550 °C, altura de leito de 0,1 m e 30 % do inventário do leito constituído de catalisador.



**Figura 4.80** – No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na obtenção de  $C_5H_4O_2$ .

Como observado na figura 4.80 os fatores mais relevantes na obtenção de  $C_5H_4O_2$  no processo foram, em ordem decrescente, a quantidade de catalisador, a temperatura, altura estática do leito e a quantidade de água empregada no processo.

O modelo estatístico proposto para a obtenção do  $C_5H_4O_2$ , que servirá apenas para acompanhar as tendências na resposta devido aos fatores analisados não serem significativos no nível de significância de 5 %, é:

$$Y_{C_5H_4O_2} = 5,73 - 1,87 \cdot T + 0,89 \cdot H_{\text{leito}} + 2,34 \cdot \text{Cat} + 0,86 \cdot H_2O \quad (4.21)$$

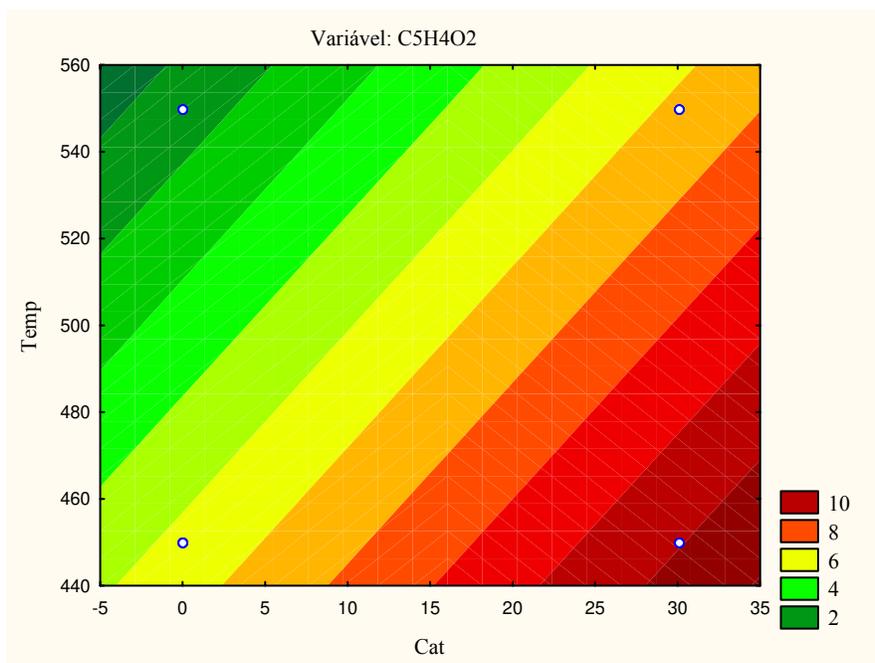
Nas figuras 4.81 à 4.86 são apresentadas as curvas de nível fornecendo a tendência de maior obtenção de  $C_5H_4O_2$  no processo. Apenas as comparações mais evidentes foram

analisadas. Como o planejamento é de resolução IV, estas análises foram realizadas somente para identificar os efeitos mais relevantes que necessitarão de estudos mais apurados no futuro.

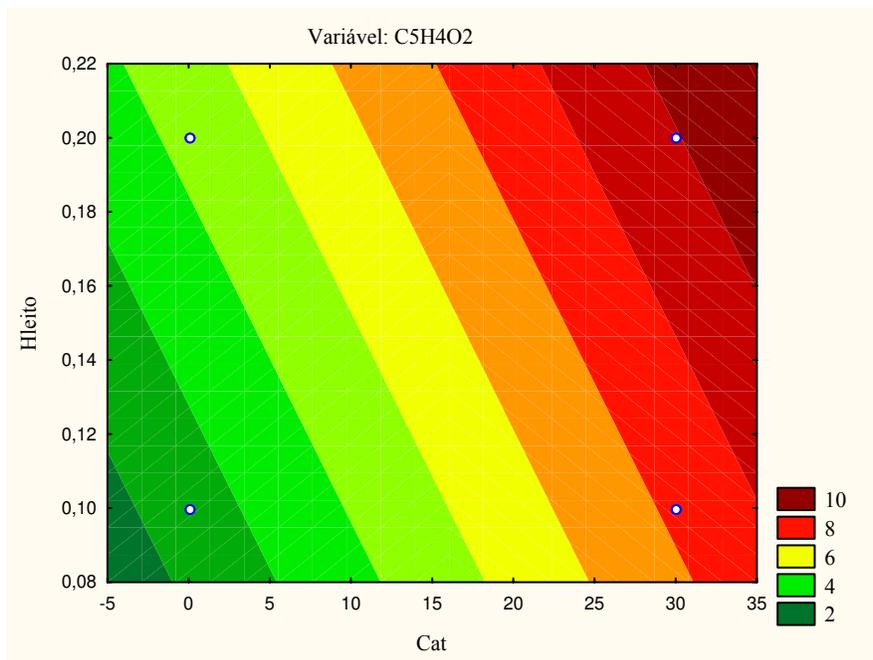
Comparando a quantidade de catalisador e a temperatura de operação (Fig. 4.81) verifica-se que a tendência para a maior obtenção de  $C_5H_4O_2$  situa-se na presença de catalisador e em temperaturas de operação menores. Na ausência de catalisador há uma diminuição significativa no  $C_5H_4O_2$  obtido e esta diminuição é acentuada em temperaturas de operação maiores.

Na figura 4.82 verifica-se que a tendência para obter uma quantidade maior de  $C_5H_4O_2$  situa-se na presença de catalisador e em alturas de leito maiores. Com a diminuição da altura estática do leito ocorreu uma diminuição no  $C_5H_4O_2$  obtido e esta diminuição é acentuada na ausência de catalisador.

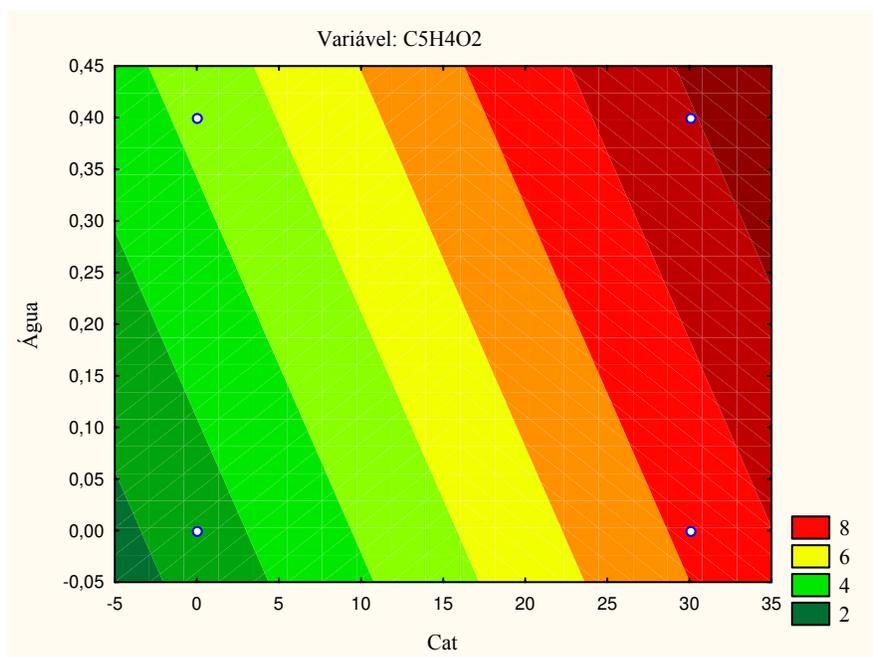
Comparando a altura estática do leito e a quantidade de catalisador (Fig. 4.83) verifica-se que a tendência para obter mais  $C_5H_4O_2$  situa-se na presença de catalisador e na presença da água. Na ausência de água há uma diminuição significativa do  $C_5H_4O_2$  e esta diminuição é acentuada na ausência do catalisador.



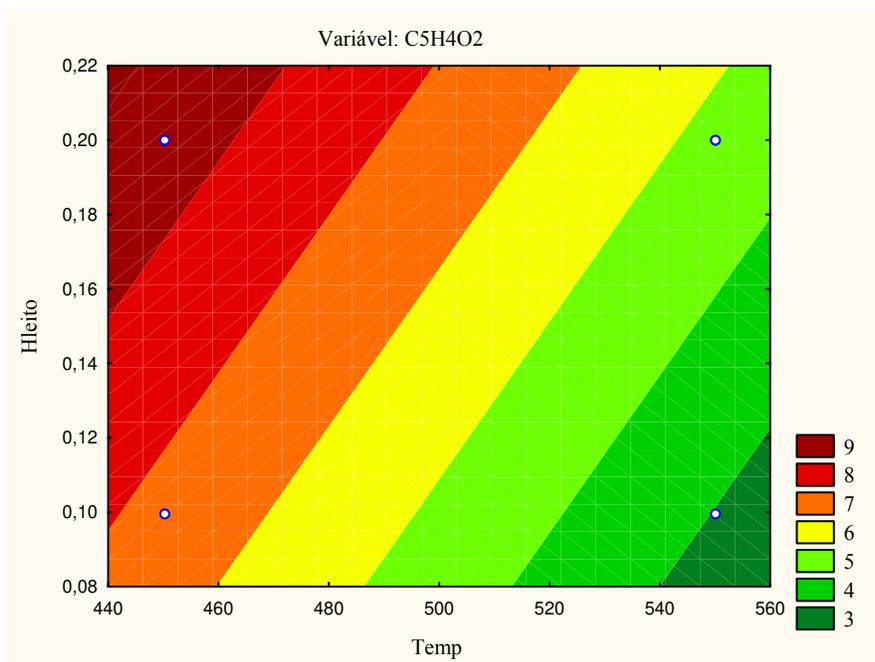
**Figura 4.81** – Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Temperatura do processo (Temp) na obtenção de  $C_5H_4O_2$  numa altura estática do leito de 0,15 m e com 0,2 L/h de água injetada no processo.



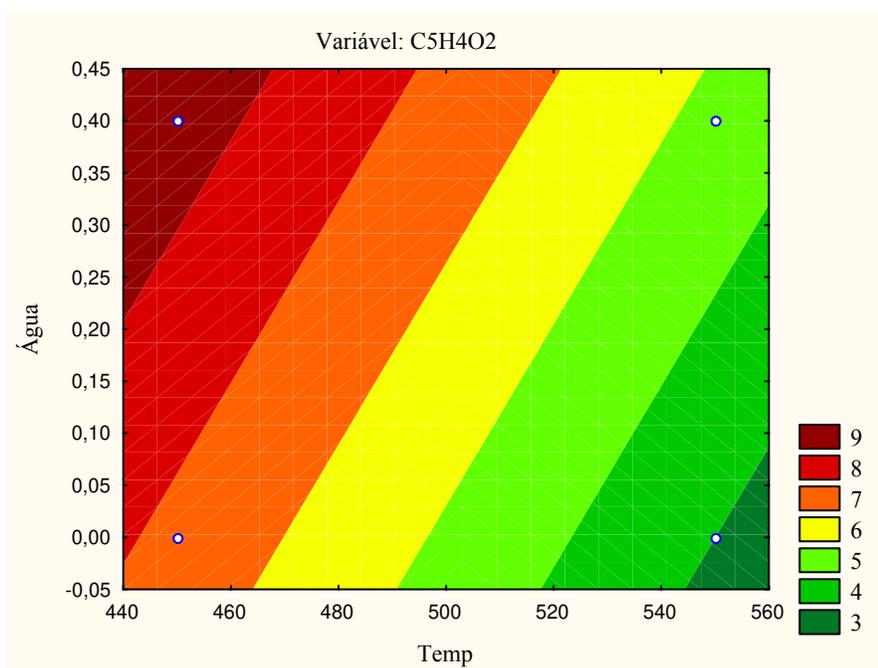
**Figura 4.82** – Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Altura estática do leito (Hleito) na obtenção de C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> numa temperatura de 500 °C e com 0,2 L/h de água injetada no processo.



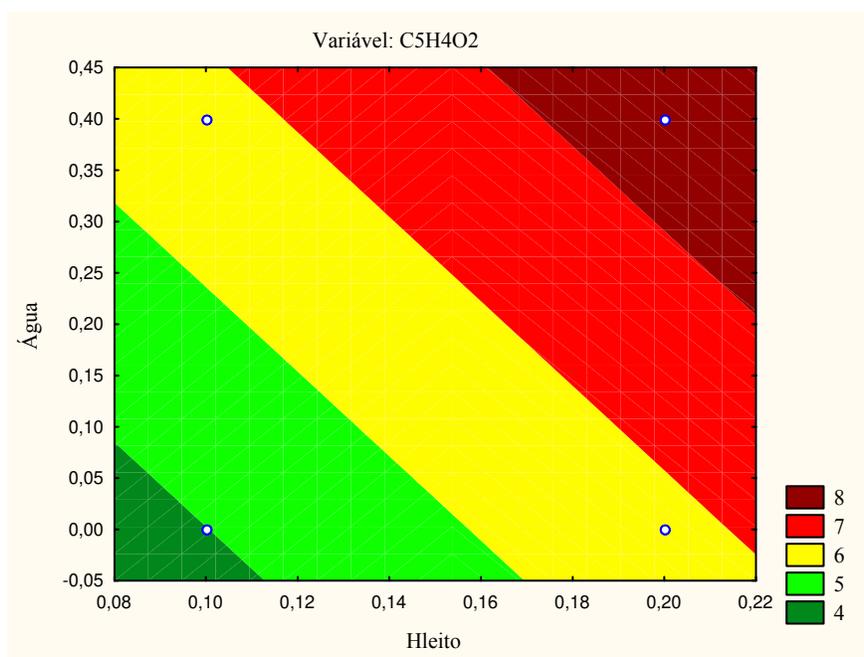
**Figura 4.83** – Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Quantidade de água (Água) na obtenção de C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> numa temperatura de 500 °C e numa altura estática do leito de 0,15 m.



**Figura 4.84** – Curvas de nível entre a Temperatura do processo (Temp) vs Altura estática do Leito (Hleito) na obtenção de C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> com 15 % de catalisador no inventário do leito e com 0,2 L/h de água injetada no processo.



**Figura 4.85** – Curvas de nível entre a Temperatura (Temp) vs Quantidade de água (Água) na obtenção de C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> numa altura estática do leito de 0,15 m e com 15 % de catalisador no inventário do leito.



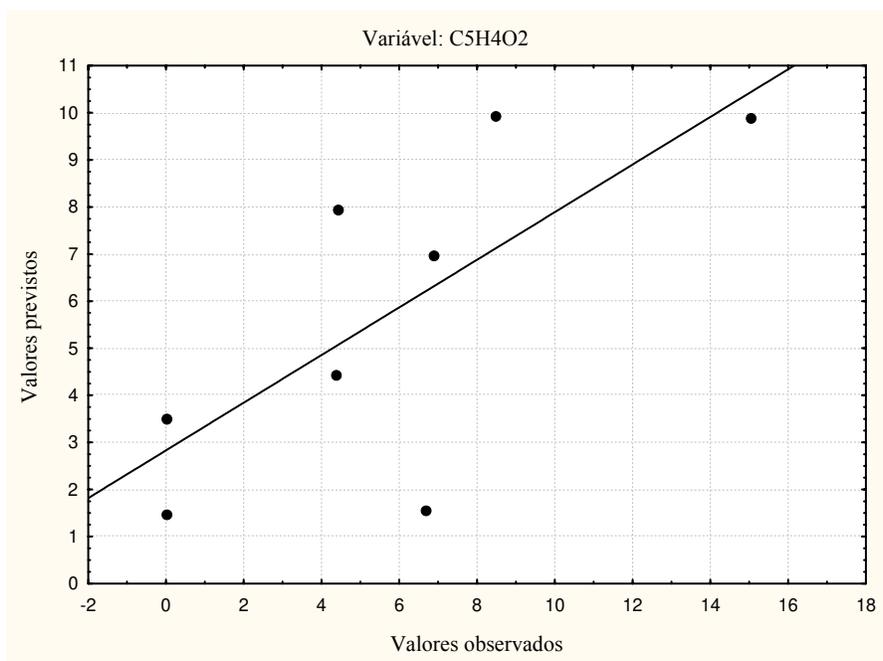
**Figura 4.86** – Curvas de nível entre a Altura estática do leito (Hleito) vs Quantidade de água (Água) na obtenção de  $C_5H_4O_2$  numa temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e com 15 % de catalisador no inventário do leito.

Na figura 4.84 verifica-se que a tendência para a obtenção de uma quantidade maior de  $C_5H_4O_2$  situa-se em temperaturas de operação menores e em alturas de leito maiores. Com o aumento da temperatura há uma diminuição do  $C_5H_4O_2$  obtido e esta diminuição é acentuada quando houve também a diminuição da altura estática do leito.

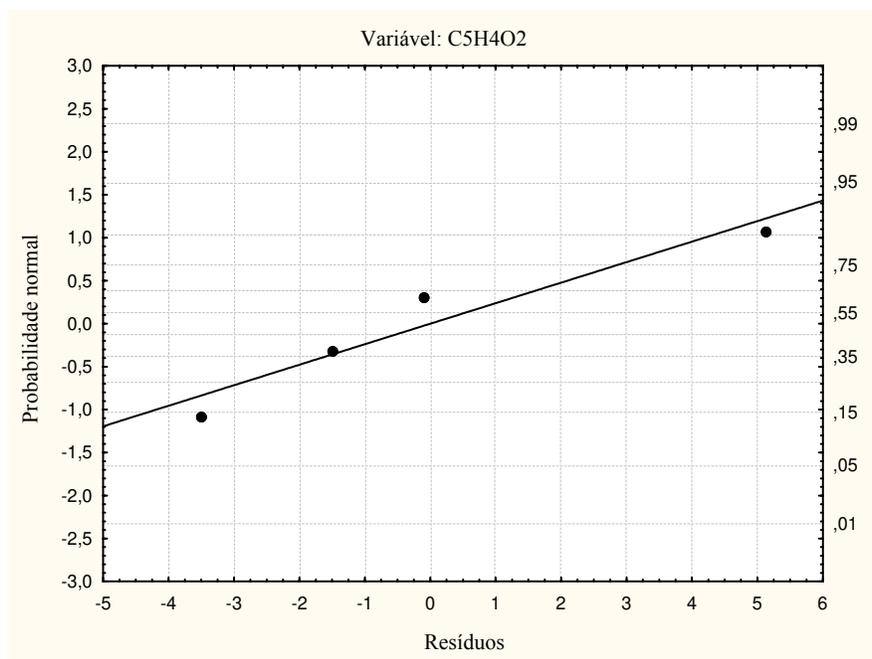
Em temperaturas de operação menores e na presença de água a tendência para a obtenção de mais  $C_5H_4O_2$  é positiva segundo a figura 4.85. Com o aumento da temperatura de operação há uma diminuição do  $C_5H_4O_2$  obtido e esta diminuição é acentuada na ausência de água.

Comparando a altura estática do leito e a quantidade de água (Fig. 4.86) verifica-se que a tendência para obter mais  $C_5H_4O_2$  situa-se em maiores alturas de leito e na presença da água. Na ausência de água há uma diminuição significativa do  $C_5H_4O_2$  e esta diminuição é acentuada em alturas de leito menores.

Para checar o ajuste do modelo estatístico dois gráficos foram construídos sendo o primeiro (Fig. 4.87) da probabilidade normal versus resíduo e o segundo (Fig. 4.88) dos resíduos vs valores previstos na produção de  $C_5H_4O_2$  no processo.



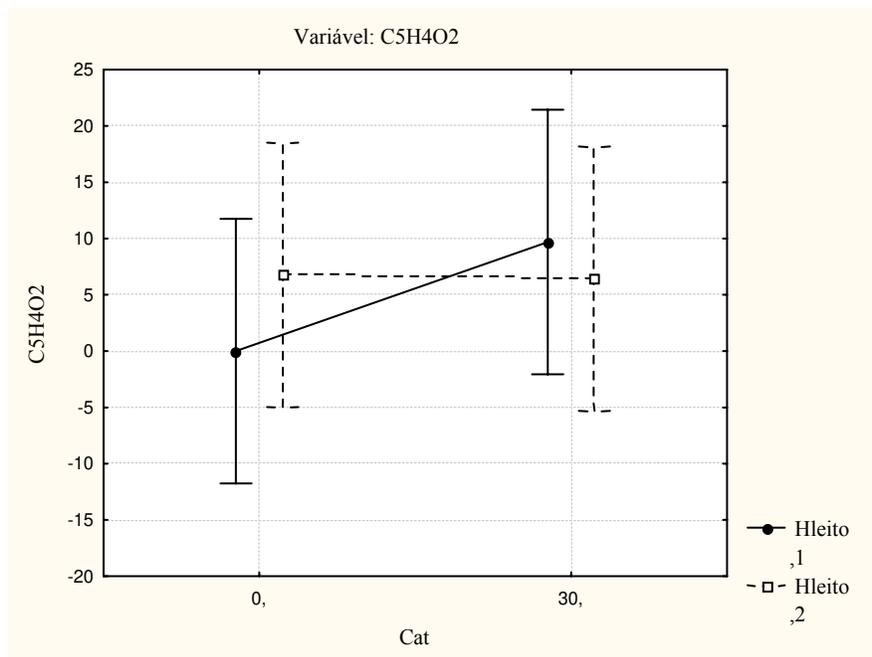
**Figura 4.87** – Gráfico dos valores previstos vs valores observados na obtenção de  $C_5H_4O_2$ .



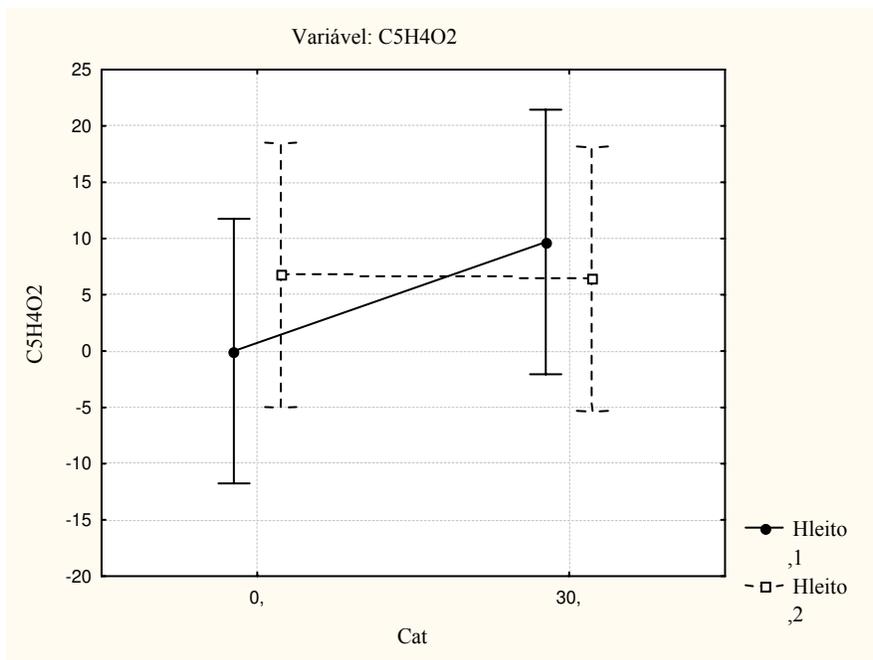
**Figura 4.88** – Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na obtenção de  $C_5H_4O_2$ .

No gráfico dos valores previstos versus os valores observados (Fig. 4.87) pode-se verificar que os dados experimentais não apresentam-se homogeneamente próximos da linha diagonal indicando um ajuste insatisfatório do modelo estatístico proposto, que prevê 50,60 % dos valores observados. Um planejamento fatorial completo aplicando-se as interações aqui indicadas pode tornar o modelo estatístico mais apurado para prever a maximização deste composto nas condições operacionais estudadas. Porém, no gráfico da probabilidade normal (Fig. 4.88) pode-se afirmar que os resíduos obedecem a uma distribuição normal evidenciando um ajuste razoável do modelo estatístico proposto.

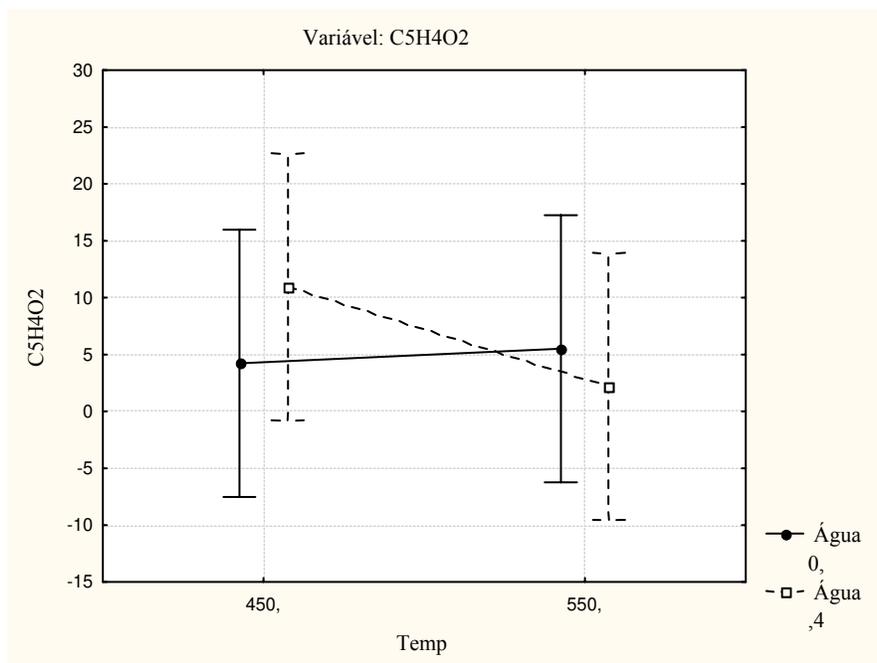
Nas figuras 4.89 a 4.91 são apresentadas as médias marginais para a verificação do efeito de interação dos fatores nos parâmetros de estudo, sendo relatados apenas as interações existentes, necessitando, porém, de estudos mais apurados como um planejamento fatorial completo para a obtenção de um modelo mais preciso, levando em consideração as interações observadas nesta análise.



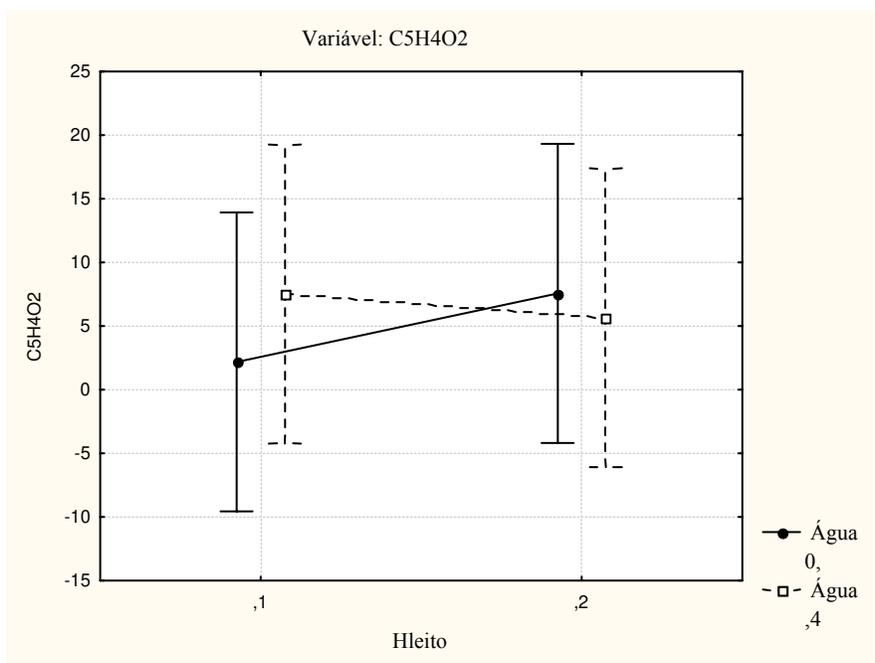
**Figura 4.89** – Gráfico das médias entre a quantidade de catalisador (Cat) e a altura estática do leito (Hleito) na obtenção C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 4.89** – Gráfico das médias entre a quantidade de catalisador (Cat) e a altura estática do leito (Hleito) na obtenção C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 4.90** – Gráfico das médias entre a temperatura (Temp) e a quantidade de água (Água) na obtenção C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 4.91** – Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a quantidade de água (Água) na obtenção  $C_5H_4O_2$ .

Houve interação entre a quantidade de catalisador e a altura estática do leito (Fig. 4.89). A análise foi realizada tendo como parâmetro a presença do catalisador e foi verificado que houve um aumento na geração de  $C_5H_4O_2$  em alturas de leito menores. Não foi observado nenhuma mudança na geração de  $C_5H_4O_2$  em alturas de leito maiores tanto na ausência quanto na presença do catalisador.

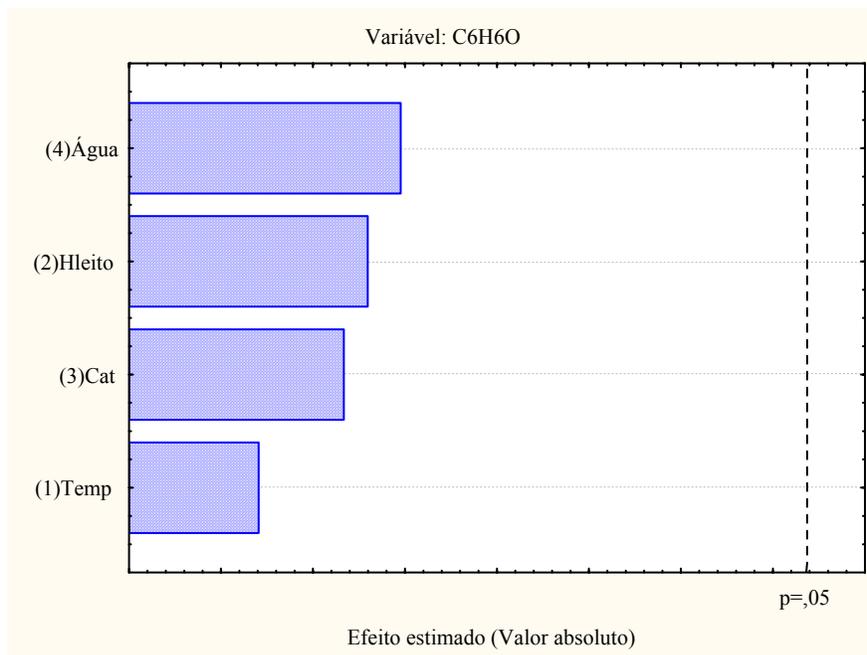
Outra interação foi verificada entre a temperatura de operação e a quantidade de água utilizada no processo (Fig. 4.90). Na ausência água e nos dois níveis de temperatura estudados praticamente não houve mudanças na geração de  $C_5H_4O_2$ . A presença de água no processo afetou negativamente a geração  $C_5H_4O_2$  na maior temperatura de operação, sendo que a maior geração deste composto foi obtido na maior temperatura do processo e na presença de água.

Uma terceira interação foi verificada entre a altura estática do leito e a quantidade de água (Fig. 4.91). Na ausência de água e na mudança da menor para a maior altura estática do leito empregada no processo houve um aumento na geração de  $C_5H_4O_2$ . Na presença de água esta

mudança provocou uma diminuição do  $C_5H_4O_2$  gerado, contribuindo negativamente para a geração deste composto.

#### FENOL ( $C_6H_6O$ ) – (Família dos fenóis)

Na figura 4.92 é apresentado o diagrama de Pareto onde se verificam os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na obtenção do  $C_6H_6O$ . Nenhum dos fatores estudados apresentou-se estatisticamente como sendo o mais significativo. Como os efeitos não são significantes não é possível estima-los com segurança.



**Figura 4.92** – No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na obtenção de  $C_6H_6O$ .

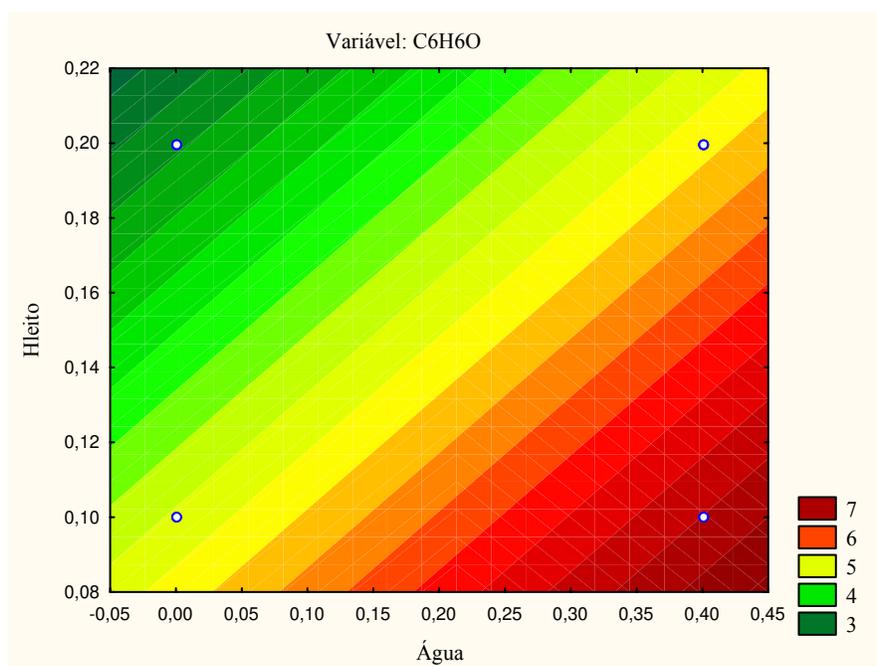
Como observado na figura 4.92 os fatores mais relevantes na obtenção de  $C_6H_6O$  no processo foram, em ordem decrescente, a quantidade de água, a altura estática do leito, a quantidade de catalisador e a temperatura, sendo que nenhum destes fatores foi indicado como sendo estatisticamente significativo.

O modelo estatístico proposto para a obtenção do  $C_6H_6O$ , que servirá apenas para acompanhar as tendências na resposta devido aos fatores analisados não serem significativos no nível de significância de 5 %, é:

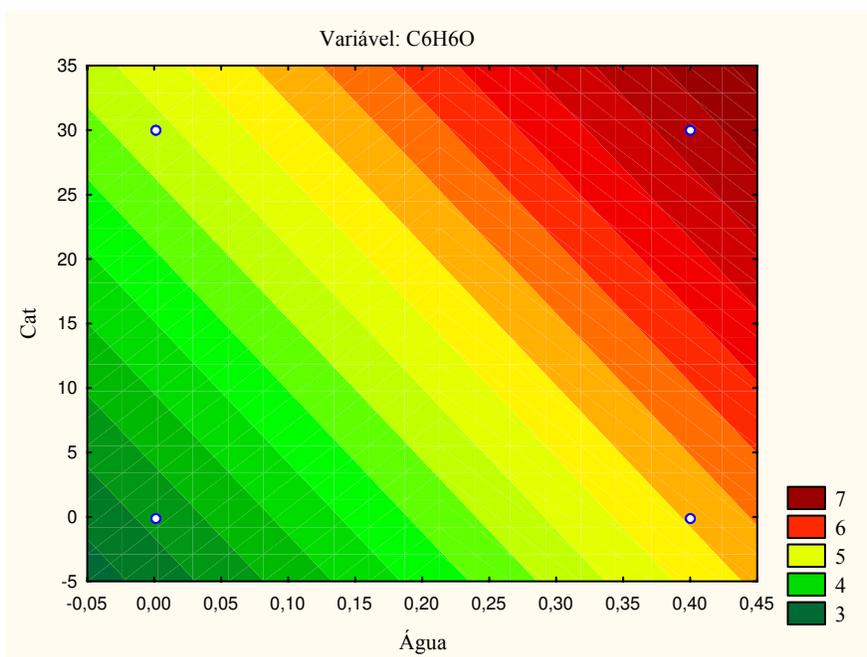
$$Y_{C_6H_6O} = 4,97 - 0,21 \cdot T - 0,80 \cdot H_{\text{leito}} + 0,67 \cdot \text{Cat} + 0,98 \cdot H_2O \quad (4.22)$$

Nos testes experimentais realizados a obtenção do máximo valor do  $C_6H_6O$  ocorreu na corrida de número 5 e foi de 10,35 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 450 °C e altura de leito de 0,1 m, 30 % do inventário do leito constituído de catalisador e 0,4 L/h da água utilizada no processo. A obtenção do mínimo valor de  $C_6H_6O$  ocorreu na corrida de número 1 e foi de 2,60 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 450 °C e altura de leito de 0,1 m.

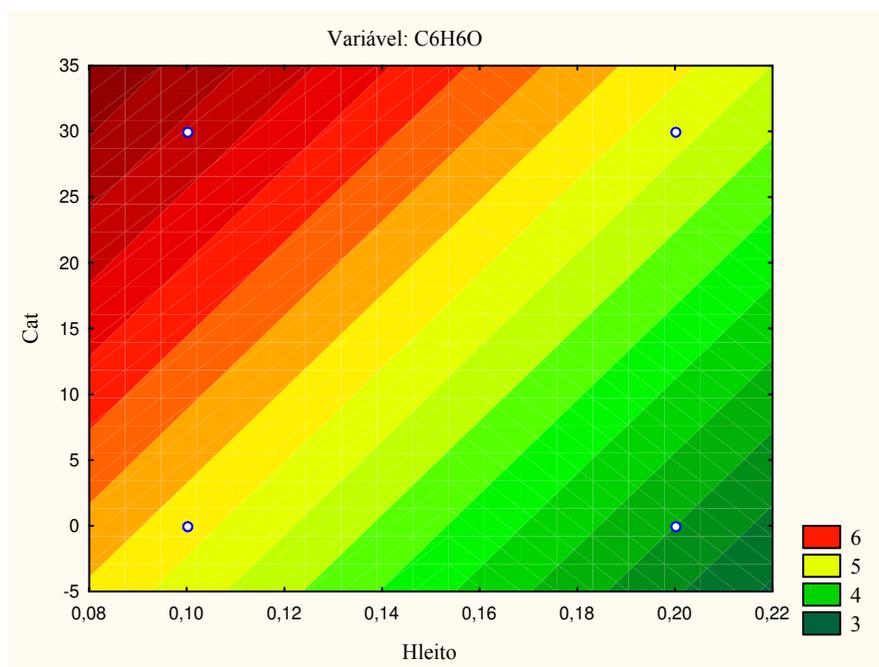
Nas figuras 4.93 à 4.95 são apresentadas as curvas de nível fornecendo a tendência de maior produção de  $C_6H_6O$  no processo. Apenas as comparações mais evidentes foram analisadas. Como o planejamento é de resolução IV, estas análises foram realizadas somente para identificar os efeitos mais relevantes que necessitarão de estudos mais apurados no futuro.



**Figura 4.93** – Curvas de nível entre a Quantidade de água (Água) vs Altura estática do leito (Hleito) na obtenção de  $C_6H_6O$  numa temperatura de 500 °C e com 15 % de catalisador no inventário do leito.



**Figura 4.94** – Curvas de nível entre a Quantidade de água (Água) vs Quantidade de catalisador (Cat) na obtenção de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O numa temperatura de 500 °C e numa altura estática do leito de 0,15 m.



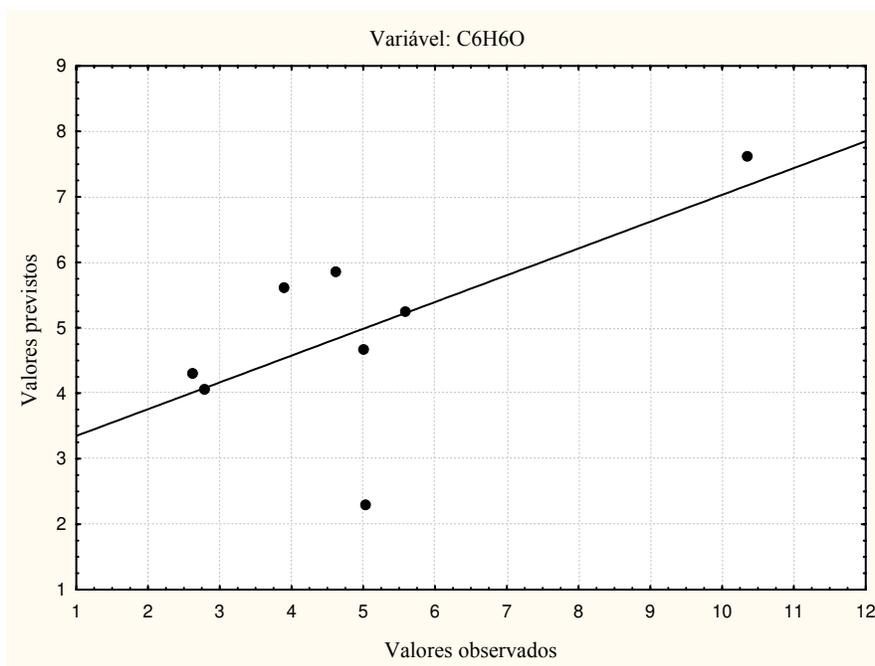
**Figura 4.95** – Curvas de nível entre a Altura estática do leito (Hleito) vs Quantidade de catalisador (Cat) na obtenção de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O numa temperatura de 500 °C e com 0,2 L/h de água injetada no processo.

Comparando a quantidade de água e a altura estática do leito (Fig. 4.93) verifica-se que a tendência para a obtenção de uma quantidade maior de  $C_6H_6O$  situa-se na presença de água e em alturas de leito menores. Na ausência de água há uma diminuição significativa no  $C_6H_6O$  obtido e esta diminuição é acentuada em alturas de leito maiores.

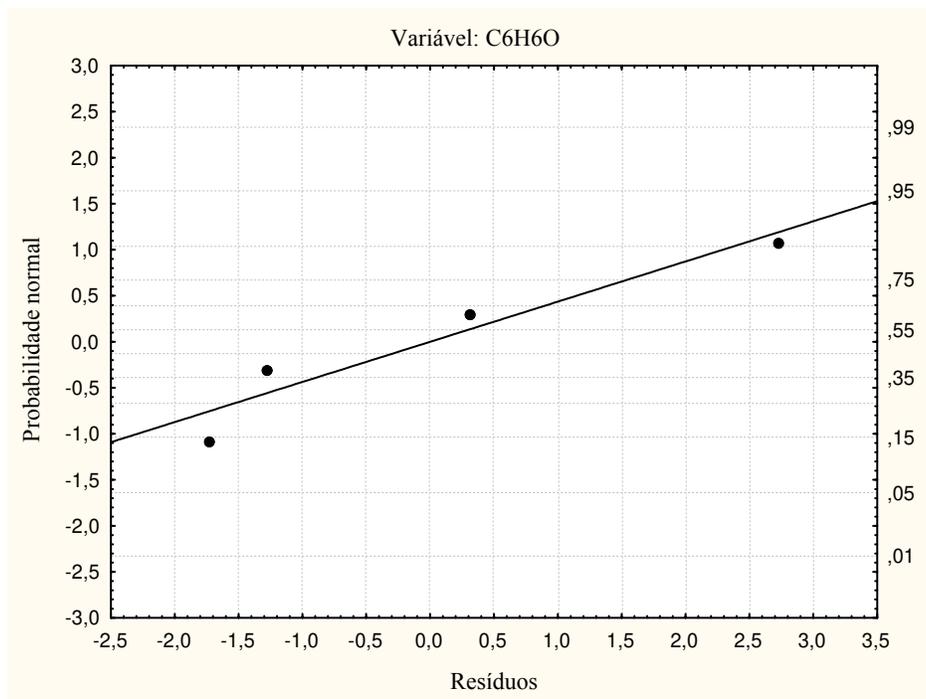
Na figura 4.94 verifica-se que a tendência para obter uma quantidade maior de  $C_6H_6O$  situa-se na presença de água e na presença de catalisador. Na ausência de água há uma diminuição no  $C_6H_6O$  obtido e esta diminuição é acentuada na ausência do catalisador.

Comparando a altura estática do leito e a quantidade de catalisador (Fig. 4.95) verifica-se que a tendência para obter uma quantidade maior de  $C_6H_6O$  situa-se em alturas de leito menores e na presença do catalisador. Com o aumento da altura estática do leito há uma diminuição significativa na concentração de  $C_6H_6O$  e esta diminuição é acentuada na ausência do catalisador.

Para checar o ajuste do modelo estatístico dois gráficos foram construídos sendo o primeiro (Fig. 4.96) da probabilidade normal versus resíduo e o segundo (Fig. 4.97) dos resíduos vs valores previstos na produção de  $C_6H_6O$  no processo.



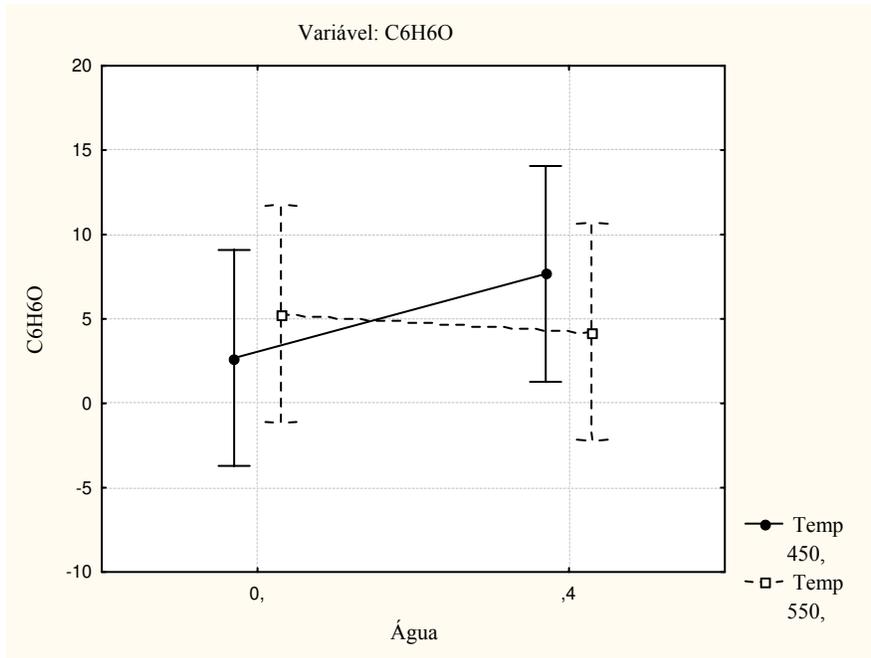
**Figura 4.96** – Gráfico dos valores previstos vs valores observados na obtenção de  $C_6H_6O$ .



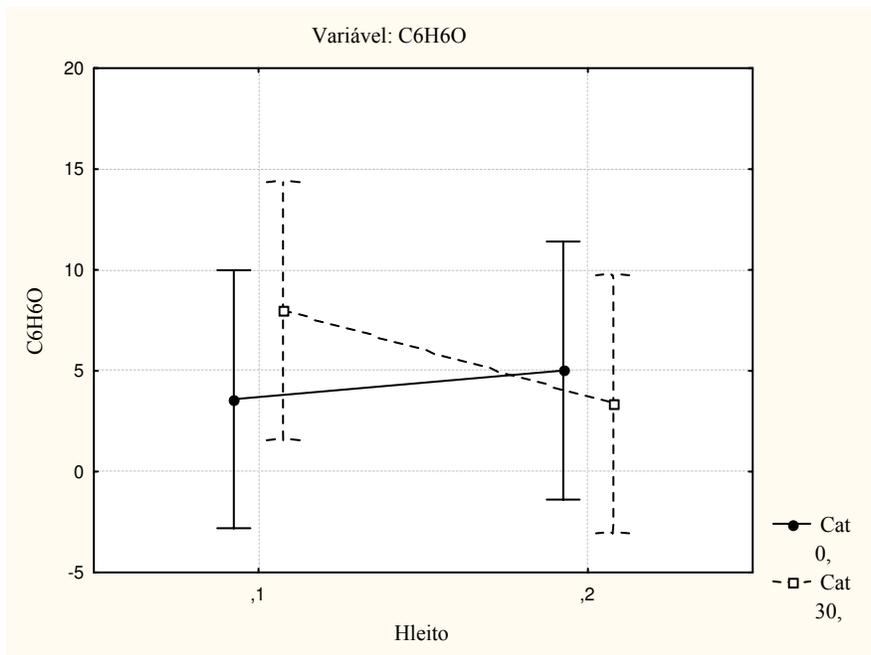
**Figura 4.97** – Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na obtenção de  $C_6H_6O$ .

No gráfico dos valores previstos versus os valores observados (Fig. 4.96) pode-se verificar que os dados experimentais não apresentam-se homogeneamente próximos da linha diagonal indicando um ajuste insatisfatório do modelo estatístico proposto, que prevê 40,92 % dos valores observados. Um planejamento fatorial completo aplicando-se as interações aqui indicadas pode tornar o modelo estatístico mais apurado para prever a maximização deste composto nas condições operacionais estudadas. Porém, no gráfico da probabilidade normal (Fig. 4.97) pode-se afirmar que os resíduos obedecem a uma distribuição normal evidenciando um bom razoável do modelo estatístico proposto.

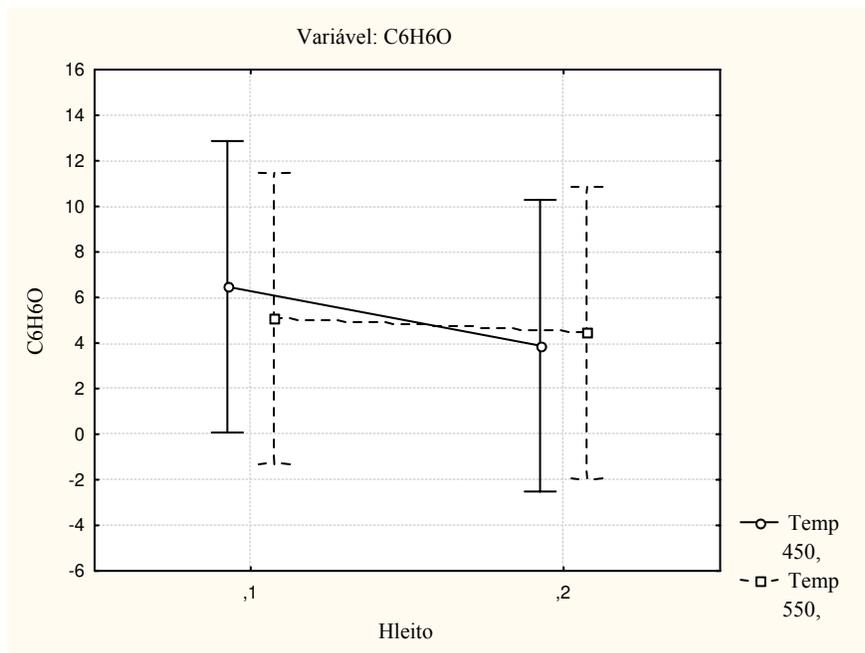
Nas figuras 4.98 a 4.101 são apresentadas as médias marginais para a verificação do efeito de interação dos fatores nos parâmetros de estudo, sendo relatados apenas as interações existentes, necessitando, porém, de estudos mais apurados como um planejamento fatorial completo para a obtenção de um modelo mais preciso, levando em consideração as interações observadas nesta análise.



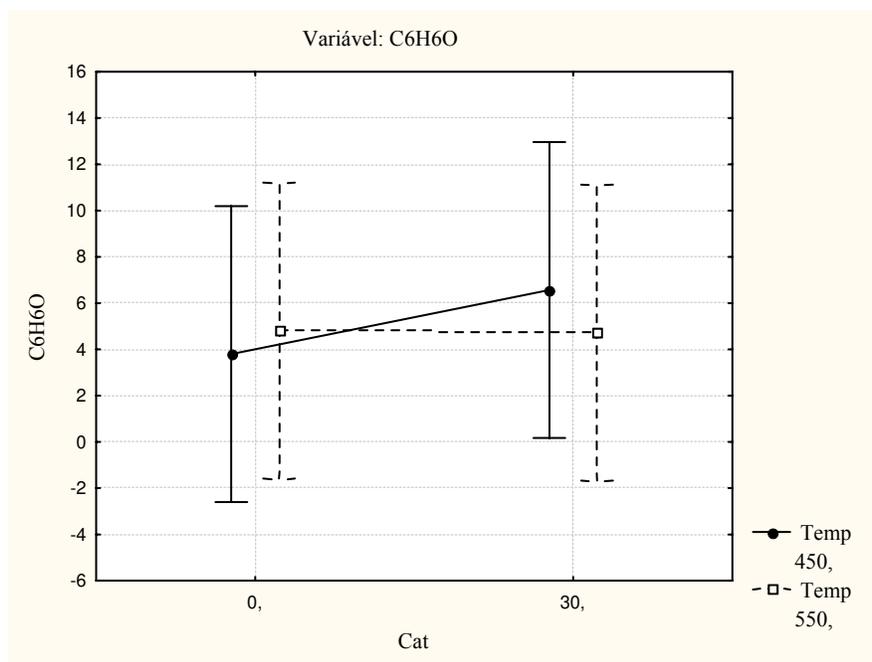
**Figura 4.98** – Gráfico das médias entre a quantidade de água (Água) e a temperatura do processo (Temp) na obtenção  $C_6H_6O$ .



**Figura 4.99** – Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a quantidade de catalisador (Cat) na obtenção  $C_6H_6O$ .



**Figura 4.100** – Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a temperatura do processo (Temp) na obtenção C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O.



**Figura 4.101** – Gráfico das médias entre a quantidade de catalisador (Cat) e a temperatura do processo (Temp) na obtenção C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O.

Houve interação entre a quantidade de água e a temperatura do processo (Fig. 4.98). A análise foi realizada tendo como parâmetro a presença de água e foi verificado que em temperaturas menores houve um aumento na geração de  $C_6H_6O$  e em temperaturas maiores e na presença de água houve uma redução deste composto.

Outra interação foi verificada entre a altura estática do leito e a quantidade de catalisador utilizada no processo (Fig. 4.99). Na mudança da menor para a maior altura estática do leito e sem a presença de catalisador houve um aumento na geração de  $C_6H_6O$ . Na presença do catalisador no processo afetou negativamente no processo reduzindo a geração de  $C_6H_6O$  quando houve a mudança nas alturas do leito.

Uma terceira interação foi verificada entre a altura estática do leito e a temperatura do processo (Fig. 4.100). Em temperaturas menores e quando muda-se da menor para a maior altura estática do leito houve um decréscimo na geração de  $C_6H_6O$ . Em temperaturas maiores e na mesma mudança efetuada na altura estática do leito verifica-se também este mesmo efeito, porém, mais ameno que o anterior.

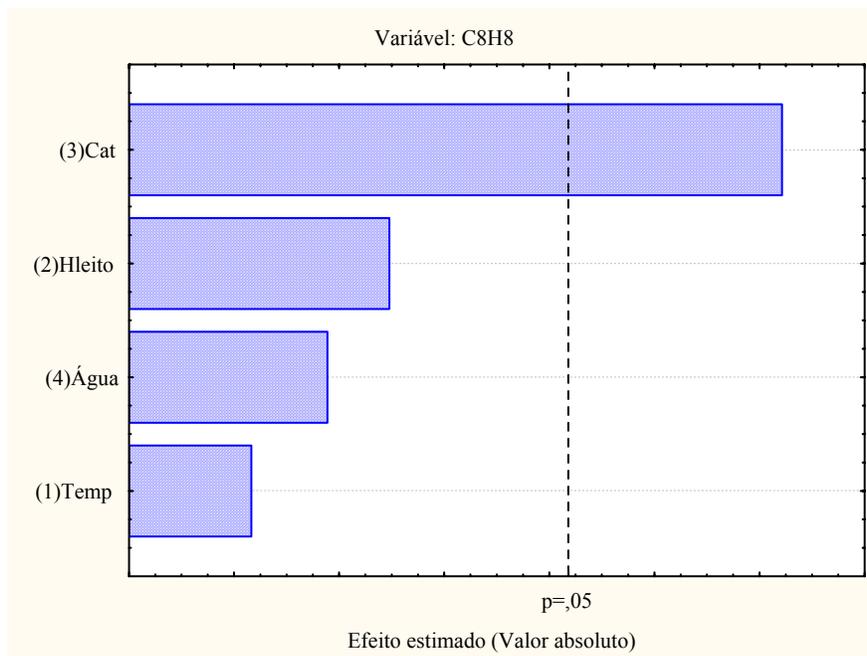
Uma quarta interação foi verificada entre a quantidade de catalisador e a temperatura do processo (Fig. 4.101). Em temperaturas menores e quando muda-se da ausência para a presença do catalisador no leito houve um aumento na geração de  $C_6H_6O$ . Em temperaturas maiores e na mesma mudança efetuada anteriormente verifica-se que não houve mudanças na geração deste composto, amenizando o efeito da presença do catalisador no processo.

#### ESTIRENO ( $C_8H_8$ ) – (Família dos aromáticos)

Na figura 4.102 é apresentado o diagrama de Pareto onde se verificam os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na obtenção do  $C_8H_8$ . O fator que apresentou-se estatisticamente como o mais significativo foi a quantidade de catalisador e com poucos dados já se verificou a sua importância e com a realização de mais experimentos a relevância deste fator poderá ser confirmada. Os demais fatores não são significantes e, portanto, impossível de estimá-los com segurança.

Nos testes experimentais realizados a obtenção do máximo valor do  $C_8H_8$  ocorreu na corrida de número 1 e foi de 7,68 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 450 °C e altura de leito de 0,1 m. A obtenção do mínimo valor de  $C_8H_8$  ocorreu na corrida de

número 3 e foi de 2,78 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 450 °C, altura de leito de 0,2 m e 0,4 L/h da água utilizada no processo.



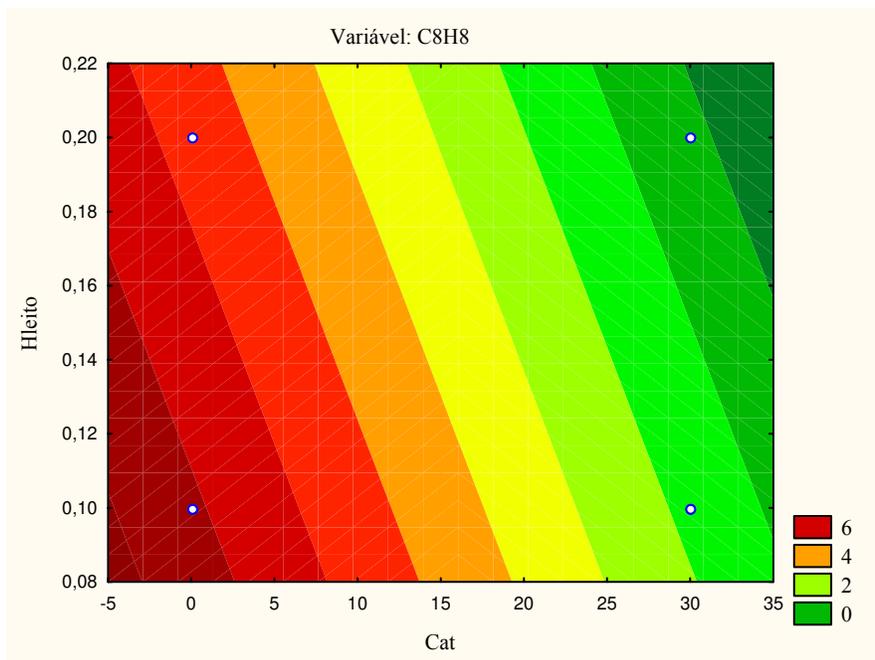
**Figura 4.102** – No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na obtenção de C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>.

Como observado na figura 4.102 os fatores mais relevantes na geração de C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> no processo foram, em ordem decrescente, a quantidade de catalisador, a altura estática do leito, a quantidade de água e a temperatura, sendo somente a quantidade de água o único parâmetro estatisticamente significativo.

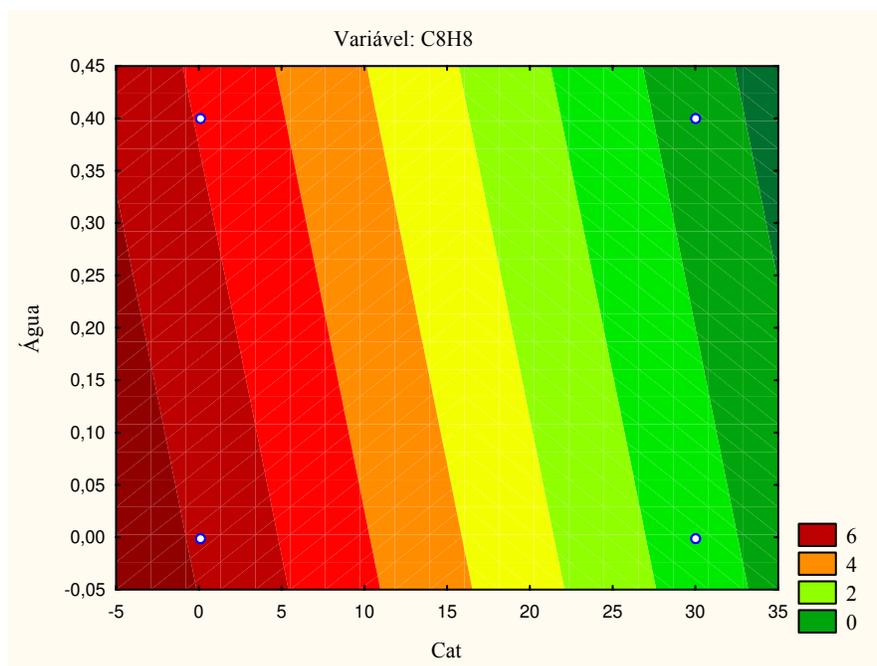
O modelo estatístico proposto para a obtenção do C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, que servirá apenas para acompanhar as tendências na resposta devido aos fatores analisados não serem significativos no nível de significância de 5 %, exceto a quantidade de catalisador, é:

$$Y_{C_8H_8} = 2,70 + 0,09 \cdot T - 0,77 \cdot H_{leito} - 2,70 \cdot Cat - 0,46 \cdot H_2O \quad (4.23)$$

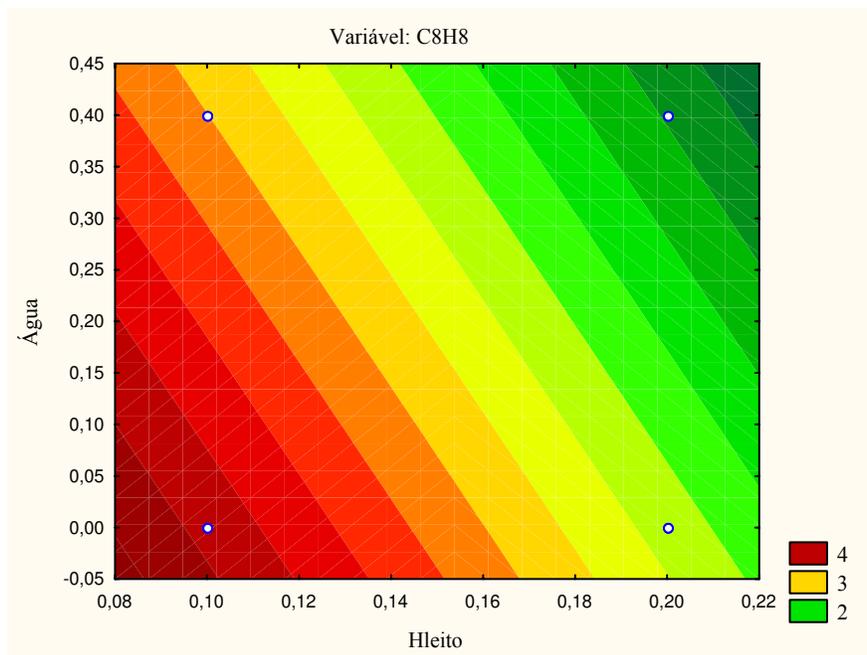
Nas figuras 4.103 à 4.105 são apresentadas as curvas de nível fornecendo a tendência de maior produção de C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> no processo. Apenas as comparações mais evidentes foram analisadas. Como o planejamento é de resolução IV, estas análises foram realizadas somente para identificar os efeitos mais relevantes que necessitarão de estudos mais apurados no futuro.



**Figura 4.103** – Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Altura estática do leito (Hleito) na obtenção de  $C_8H_8$  numa temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e com  $0,2\text{ L/h}$  de água injetada no processo.



**Figura 4.104** – Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Quantidade de água (Água) na obtenção de  $C_8H_8$  numa temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e numa altura estática do leito de  $0,15\text{ m}$ .

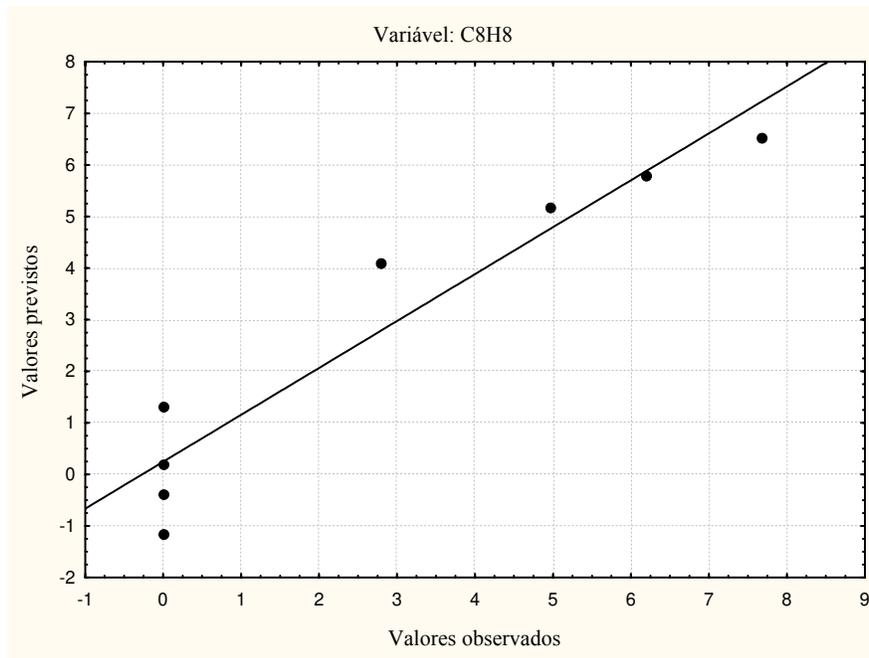


**Figura 4.105** – Curvas de nível entre a Altura estática do leito (Hleito) vs Quantidade de água (Água) na obtenção de  $C_8H_8$  numa temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e com 15 % de catalisador no inventário do leito.

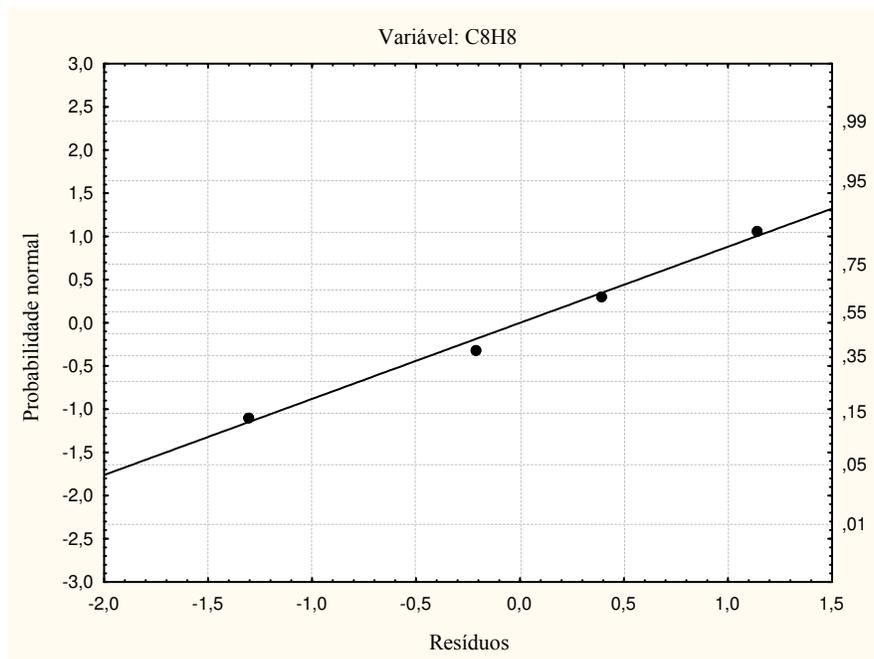
Comparando a quantidade de catalisador e a altura estática do leito (Fig. 4.103) verifica-se que a tendência para a obtenção de uma quantidade maior de  $C_8H_8$  situa-se em alturas de leito menores e na ausência de catalisador. Na presença de catalisador há uma diminuição significativa no  $C_8H_8$  obtido e esta diminuição é acentuada em alturas de leito maiores.

Na figura 4.104 verifica-se que a tendência para obter uma concentração maior de  $C_8H_8$  situa-se na ausência de catalisador e na ausência de água. Na presença de catalisador ocorreu uma diminuição no  $C_8H_8$  obtido e esta diminuição é acentuada na presença de água.

Comparando a altura estática do leito e a quantidade de água (Fig. 4.105) verifica-se que a tendência para obter uma maior concentração de  $C_8H_8$  situa-se em alturas de leito menores e na ausência de água. Com o aumento da altura estática do leito há uma diminuição significativa do  $C_8H_8$  obtido e esta diminuição é acentuada na presença da água empregada no processo.



**Figura 4.106** – Gráfico dos valores previstos vs valores observados na obtenção de  $C_8H_8$ .

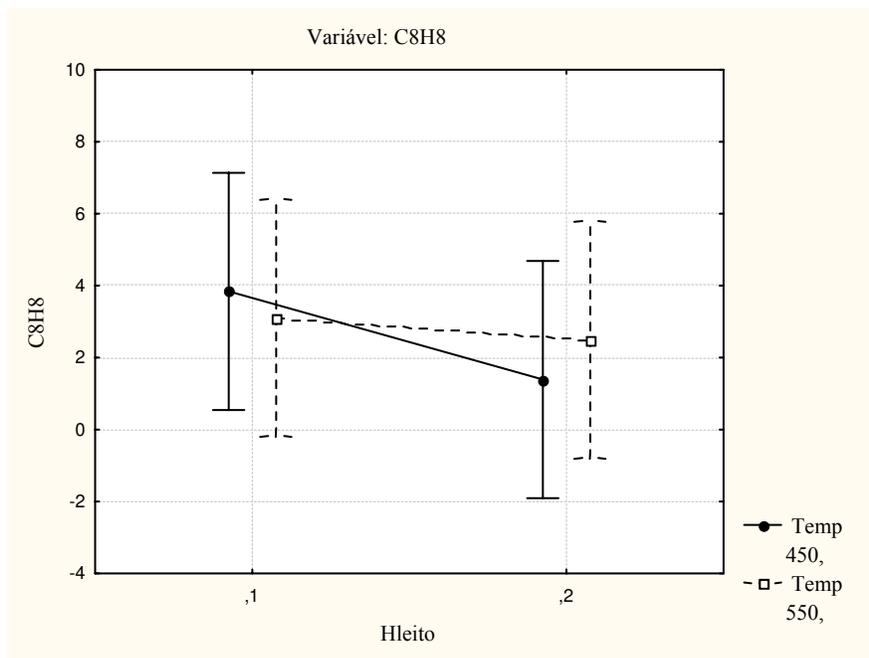


**Figura 4.107** – Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na obtenção de  $C_8H_8$ .

Para checar o ajuste do modelo estatístico dois gráficos foram construídos sendo o primeiro (Fig. 4.106) da probabilidade normal versus resíduo e o segundo (Fig. 4.107) dos resíduos vs valores previstos na produção de  $C_8H_8$  no processo.

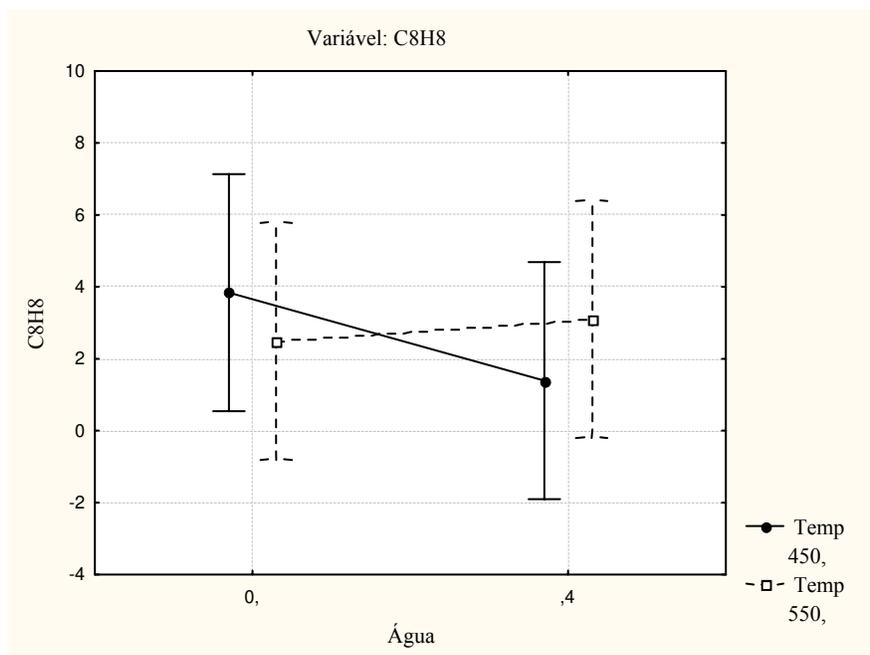
No gráfico dos valores previstos versus os valores observados (Fig. 4.106) pode-se verificar que os dados experimentais apresentam-se homogeneamente próximos da linha diagonal indicando um ajuste satisfatório do modelo estatístico proposto, que prevê 90,96 % dos valores observados. No gráfico da probabilidade normal (Fig. 4.107) pode-se afirmar que os resíduos obedecem a uma distribuição normal evidenciando um bom ajuste do modelo estatístico proposto.

Nas figuras 4.108 a 4.109 são apresentadas as médias marginais para a verificação do efeito de interação dos fatores nos parâmetros de estudo, sendo relatados apenas as interações existentes, necessitando, porém, de estudos mais apurados como um planejamento fatorial completo para a obtenção de um modelo mais preciso, levando em consideração as interações observadas nesta análise.



**Figura 4.108** – Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a temperatura de operação (Temp) na obtenção  $C_8H_8$ .

Uma interação foi verificada entre a altura estática do leito e a temperatura de operação (Fig. 4.108). Na mudança da menor para a maior altura estática do leito e em temperaturas menores houve um decréscimo na geração de  $C_8H_8$ . Em temperaturas maiores mantendo-se a mesma mudança na altura estática do leito a geração de  $C_8H_8$  permaneceu praticamente constante.



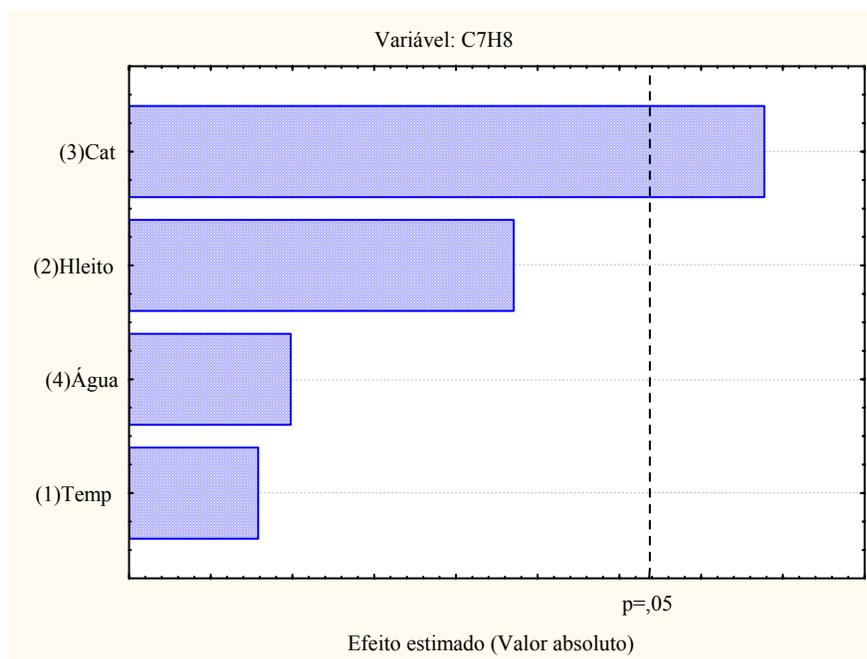
**Figura 4.109** – Gráfico das médias entre a quantidade de água (Água) e a temperatura de operação (Temp) na obtenção  $C_8H_8$ .

Houve interação entre a quantidade de água e a temperatura de operação (Fig. 4.109). A análise foi realizada tendo como parâmetro a mudança da ausência para a presença de água no processo e foi verificado que em temperaturas menores houve um decréscimo na geração de  $C_8H_8$  e em temperaturas superiores houve um aumento na geração de  $C_8H_8$ .

TOLUENO ( $C_7H_8$ ) – (Família dos aromáticos)

Na figura 4.110 é apresentado o diagrama de Pareto onde se verificam os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na obtenção do  $C_7H_8$ . O catalisador apresentou-se como

o fator estatisticamente mais significativo e com poucos dados já se verificou a sua importância e com a realização de mais experimentos esta relevância poderá ser confirmada.



**Figura 4.110** – No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na obtenção de  $C_7H_8$ .

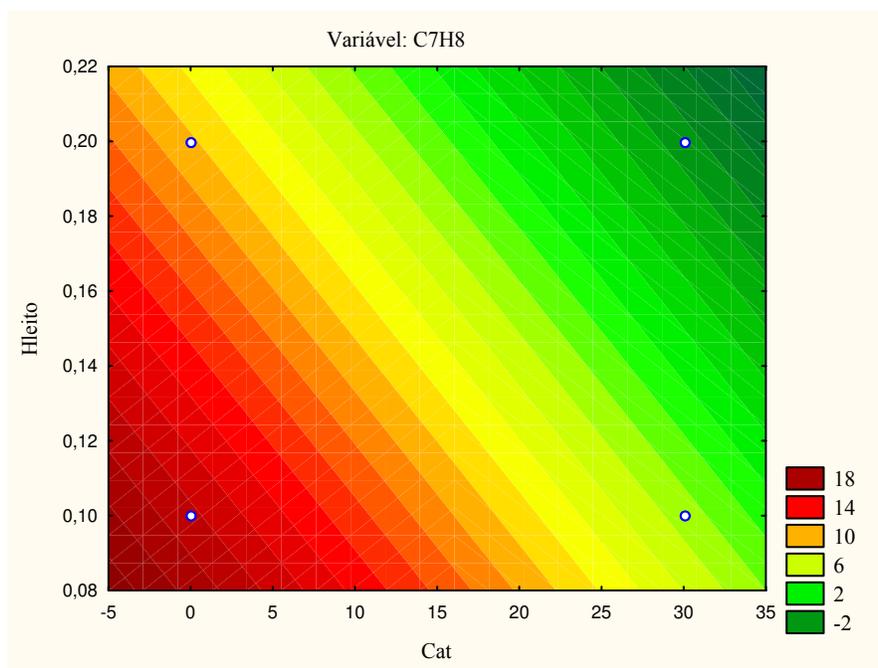
Como observado na figura 4.110 os fatores mais relevantes na geração de  $C_7H_8$  no processo foram, em ordem decrescente, a quantidade de catalisador, a altura estática do leito, a quantidade de água e a temperatura, sendo que somente a quantidade de catalisador apresentou-se como o fator estatisticamente mais significativo. Como os efeitos não são significantes, exceto a quantidade de catalisador, não é possível estima-los com segurança.

O modelo estatístico proposto para a obtenção do  $C_7H_8$ , que servirá apenas para acompanhar as tendências na resposta devido aos fatores analisados não serem significantes no nível de significância de 5 %, exceto a quantidade de catalisador, é:

$$Y_{C_7H_8} = 6,85 + 1,19 \cdot T - 3,55 \cdot H_{leito} - 5,86 \cdot Cat - 1,49 \cdot H_2O \quad (4.24)$$

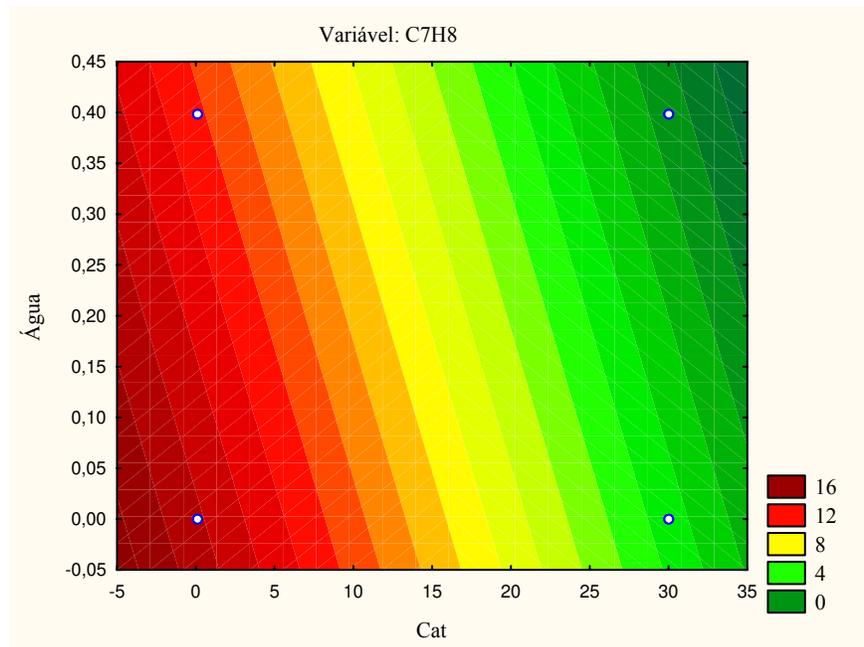
Nos testes experimentais realizados a obtenção do máximo valor do  $C_7H_8$  ocorreu na corrida de número 1 e foi de 19,42 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 450 °C e altura de leito de 0,1 m. A obtenção do mínimo valor de  $C_7H_8$  ocorreu na corrida de número 3 e foi de 3,23 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 450 °C, altura de leito de 0,2 m e 0,4 L/h da água utilizada no processo.

Nas figuras 4.111 à 4.116 são apresentadas as curvas de nível fornecendo a tendência de maior produção de  $C_7H_8$  no processo. Apenas as comparações mais evidentes foram analisadas. Como o planejamento é de resolução IV, estas análises foram realizadas somente para identificar os efeitos mais relevantes que necessitarão de estudos mais apurados no futuro.

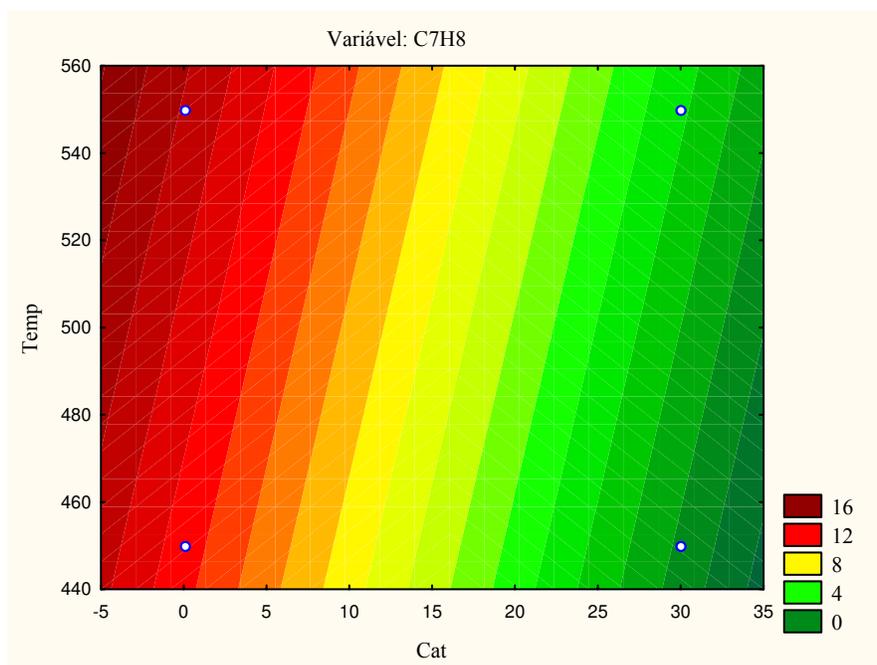


**Figura 4.111** – Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Altura estática do leito (Hleito) na obtenção de  $C_7H_8$  numa temperatura de 500 °C e com 0,2 L/h de água injetada no processo.

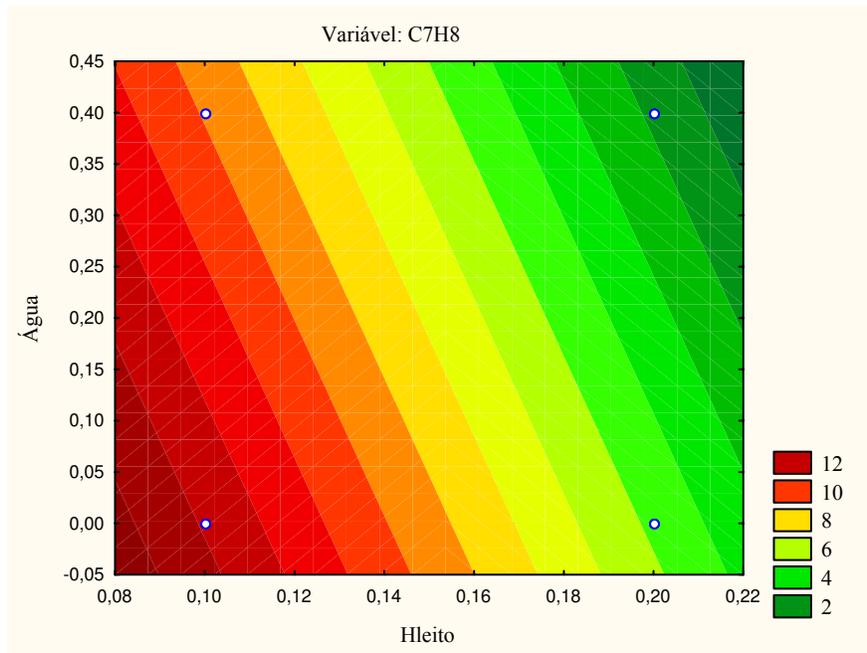
Comparando a quantidade de catalisador e a altura estática do leito (Fig. 4.111) verifica-se que a tendência para a obtenção de uma concentração maior de  $C_7H_8$  situa-se na ausência de catalisador e em alturas de leito menores. Na presença de catalisador há uma diminuição significativa no  $C_7H_8$  obtido e esta diminuição é acentuada em alturas de leito maiores.



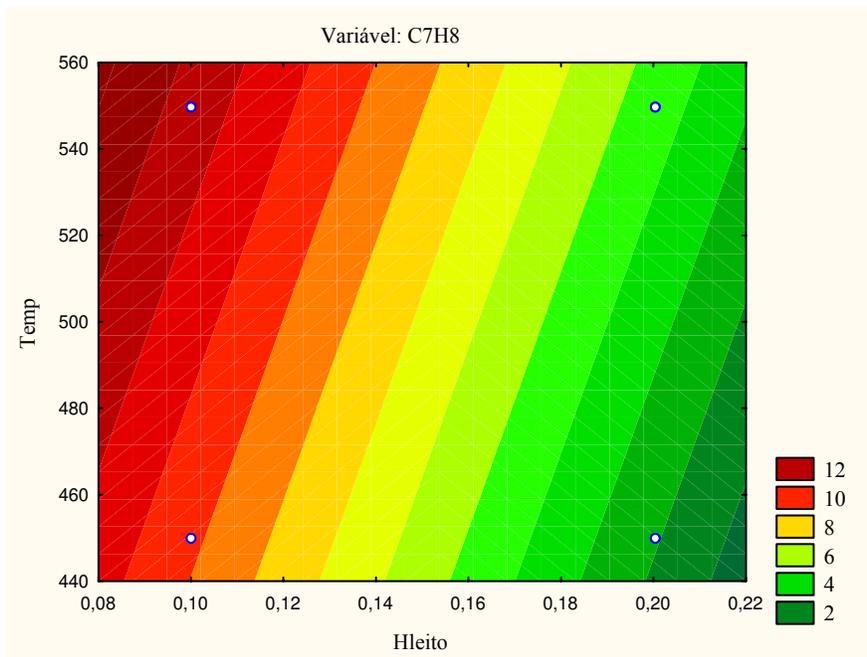
**Figura 4.112** – Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Quantidade de água (Água) na obtenção de  $C_7H_8$  numa temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e numa altura estática de leito de  $0,15\text{ m}$ .



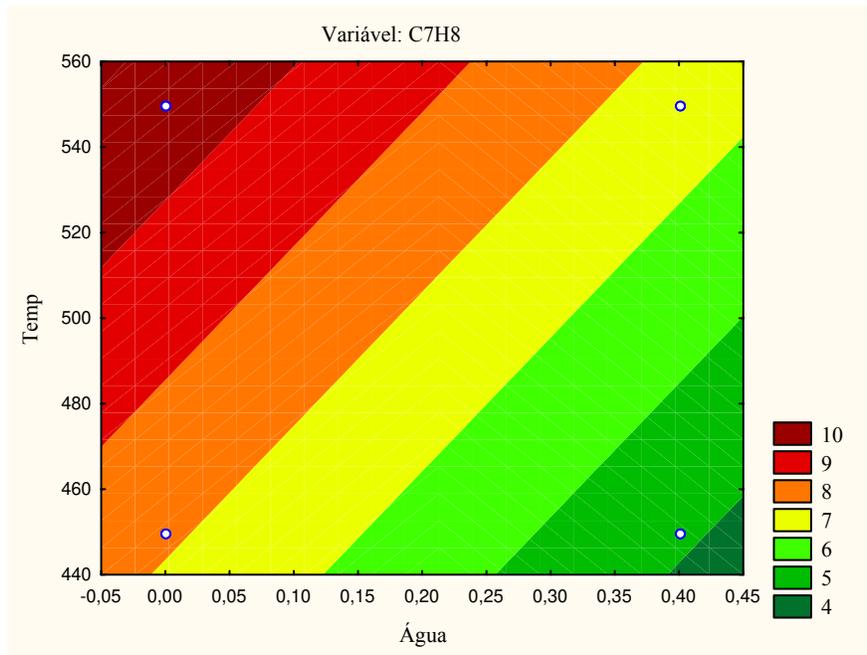
**Figura 4.113** – Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Temperatura de operação (Temp) na obtenção de  $C_7H_8$  numa altura estática de leito de  $0,15\text{ m}$  e com  $0,2\text{ L/h}$  de água injetada no processo.



**Figura 4.114** – Curvas de nível entre a Altura estática do leito (Hleito) vs Quantidade de água (Água) na obtenção de  $C_7H_8$  numa temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e com 15 % de catalisador no inventário do leito.



**Figura 4.115** – Curvas de nível entre a Altura estática do leito (Hleito) vs Temperatura de operação (Temp) na obtenção de  $C_7H_8$  com 15 % de catalisador no inventário do leito e com 0,2 L/h de água injetada no processo.



**Figura 4.116** – Curvas de nível entre a Quantidade de água (Água) vs Temperatura de operação (Temp) na obtenção de  $C_7H_8$  numa altura estática do leito de 0,15 m e com 15 % de catalisador no inventário do leito.

Na figura 4.112 verifica-se que a tendência para obter uma concentração maior de  $C_7H_8$  situa-se na ausência de catalisador e na ausência de água. Na presença de catalisador há uma diminuição no  $C_7H_8$  obtido e esta diminuição é acentuada na presença de água.

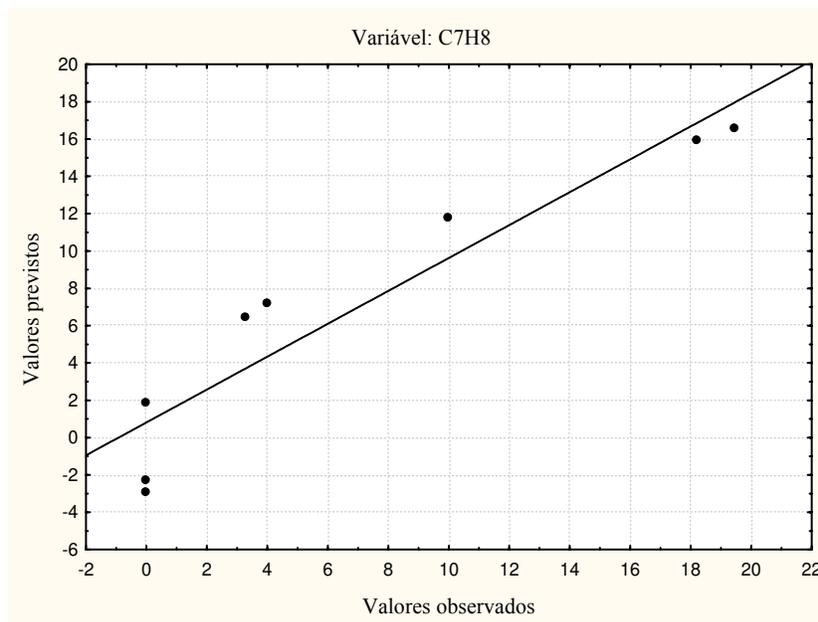
Comparando a quantidade de catalisador e a temperatura de operação (Fig. 4.113) verifica-se que a tendência para obter uma maior concentração de  $C_7H_8$  situa-se na ausência do catalisador e em maiores temperaturas de operação. Com a diminuição da temperatura há uma diminuição da concentração de  $C_7H_8$  gerada e esta diminuição é acentuada na presença do catalisador.

Na figura 4.114 verifica-se que a tendência para a obtenção de uma concentração maior de  $C_7H_8$  situa-se em menores alturas do leito e na ausência de água. Com o aumento da altura estática do leito há uma diminuição do  $C_7H_8$  obtido e esta diminuição é acentuada na presença de água.

Em alturas de leito menores e em temperaturas de operação maiores a tendência para o aumento da concentração de  $C_7H_8$  é positiva segundo a figura 4.115. Com a diminuição da temperatura de operação há uma diminuição do  $C_7H_8$  obtido e esta diminuição é acentuada em maiores alturas do leito.

Na ausência de água e em temperaturas maiores de operação obtém-se maiores concentrações de  $C_7H_8$ , segundo a tendência apresentada na figura 4.116. Com a redução da temperatura há a redução da geração de  $C_7H_8$  e esta redução é acentuada na presença de água.

Para checar o ajuste do modelo estatístico dois gráficos foram construídos sendo o primeiro (Fig. 4.117) da probabilidade normal versus resíduo e o segundo (Fig. 4.118) dos resíduos vs valores previstos na produção de  $C_7H_8$  no processo.



**Figura 4.117** – Gráfico dos valores previstos vs valores observados na obtenção de  $C_7H_8$ .

No gráfico dos valores previstos versus os valores observados (Fig. 4.117) pode-se verificar que os dados experimentais apresentam-se homogeneamente próximos da linha diagonal indicando um ajuste satisfatório do modelo estatístico proposto, que prevê 88,12 % dos valores observados, havendo a necessidade de mais experimentos para torná-lo mais apurado. No gráfico da probabilidade normal (Fig. 4.118) pode-se afirmar que os resíduos obedecem a uma distribuição normal evidenciando um bom ajuste do modelo estatístico proposto.

Na figura 4.119 é apresentada as médias marginais para a verificação do efeito de interação dos fatores nos parâmetros de estudo, sendo relatados apenas as interações existentes,

necessitando, porém, de estudos mais apurados como um planejamento fatorial completo para a obtenção de um modelo mais preciso, levando em consideração as interações observadas nesta análise.

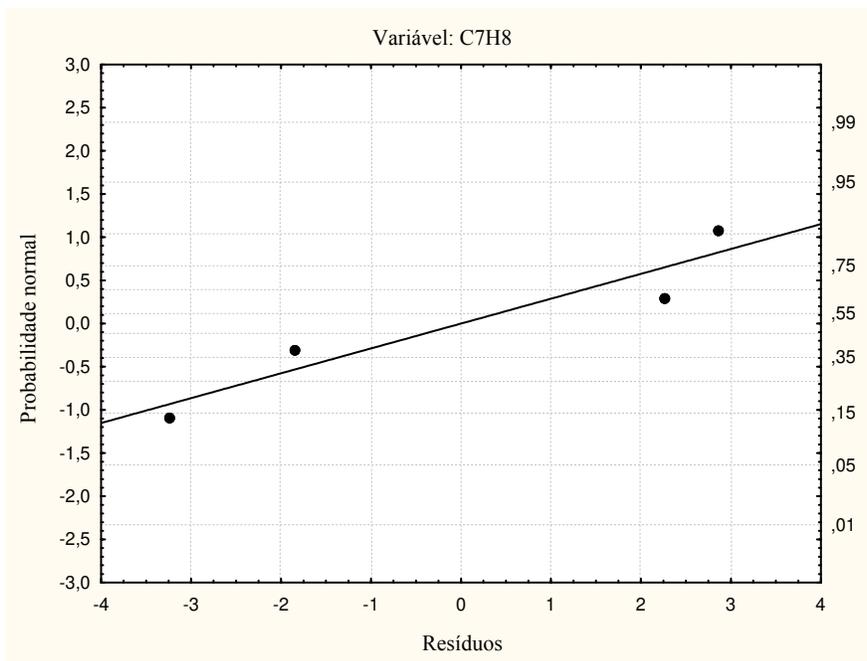


Figura 4.118 – Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na obtenção de C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>.

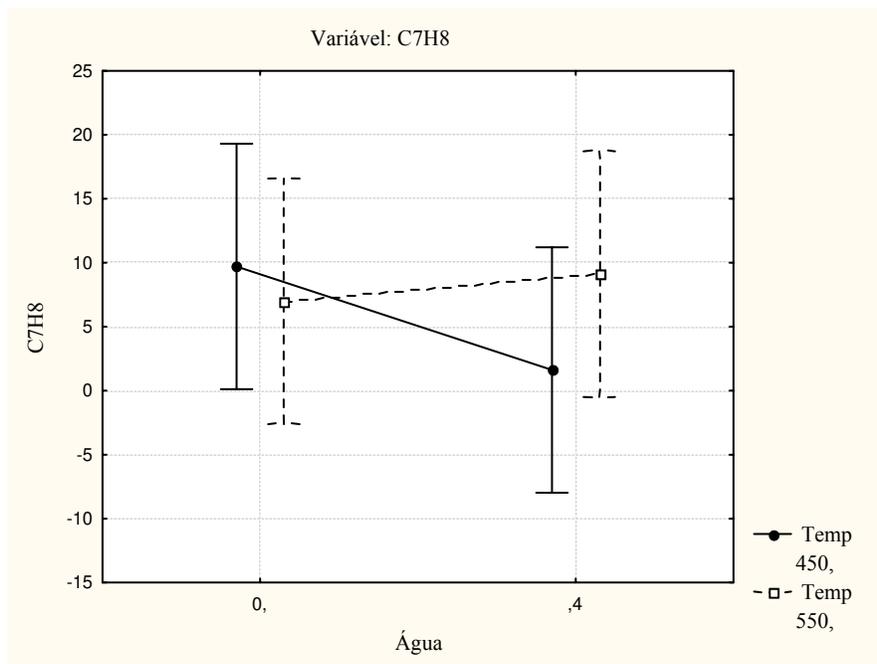
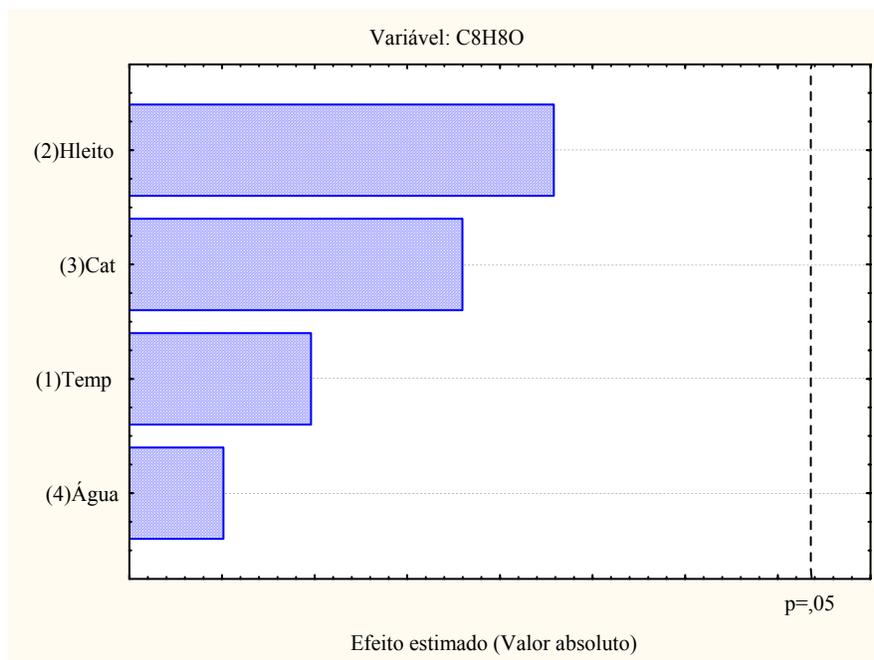


Figura 4.119 – Gráfico das médias entre a quantidade de água (Água) e a temperatura de operação (Temp) na obtenção C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>.

Houve interação entre a quantidade de água empregada no processo e a temperatura de operação (Fig. 4.119). A análise foi realizada tendo como parâmetro a presença de água e foi verificado que houve um decréscimo na geração de  $C_7H_8$  em temperaturas menores e um aumento na geração de  $C_7H_8$  no processo foi empregado maiores temperaturas de operação.

#### BENZOFURANO, 2,3-DESIDRO- ( $C_8H_8O$ ) – (Família dos furanos)

Na figura 4.120 é apresentado o diagrama de Pareto onde se verificam os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na obtenção do  $C_8H_8O$ .



**Figura 4.120** – No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na obtenção de  $C_8H_8O$ .

Como observado na figura 4.120 os fatores mais relevantes na geração de  $C_8H_8O$  no processo foram, em ordem decrescente, a altura estática do leito, a quantidade de catalisador, a temperatura e a quantidade de água, e nenhum deles foi identificado como estatisticamente mais significativo. Como os efeitos não são significativos não é possível estima-los com segurança.

O modelo estatístico proposto para a obtenção do  $C_8H_8O$ , que servirá apenas para acompanhar as tendências na resposta devido aos fatores analisados não serem significativos no nível de significância de 5 %, é:

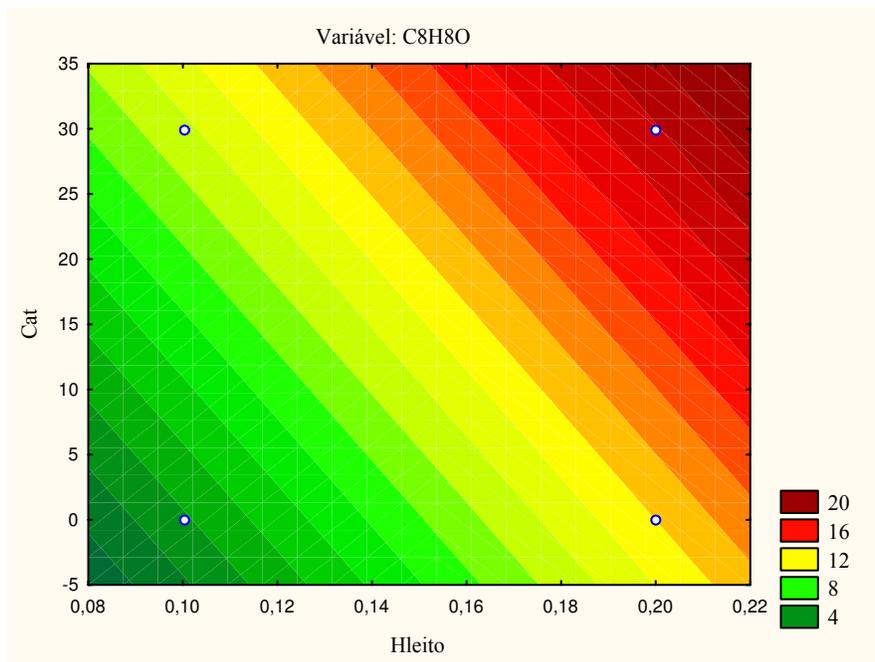
$$Y_{C_8H_8O} = 10,88 - 1,10 \cdot T + 4,08 \cdot H_{\text{leito}} + 2,96 \cdot \text{Cat} + 0,02 \cdot H_2O \quad (4.25)$$

Nos testes experimentais realizados a obtenção do máximo valor do  $C_8H_8O$  ocorreu nas corridas de número 3, cujas características operacionais foram: temperatura de 450 °C, altura de leito de 0,2 m e 0,4 L/h da água utilizada no processo e de número 7, cujas características operacionais foram: temperatura de 450 °C e altura de leito de 0,2 m e 30 % do inventário do leito constituído de catalisador e a concentração obtida em ambos foi de 16,23 %. A obtenção do mínimo valor de  $C_8H_8O$  ocorreu na corrida de número 6 e foi de 11,76 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 550 °C e altura de leito de 0,1 m e 30 % do inventário do leito constituído de catalisador.

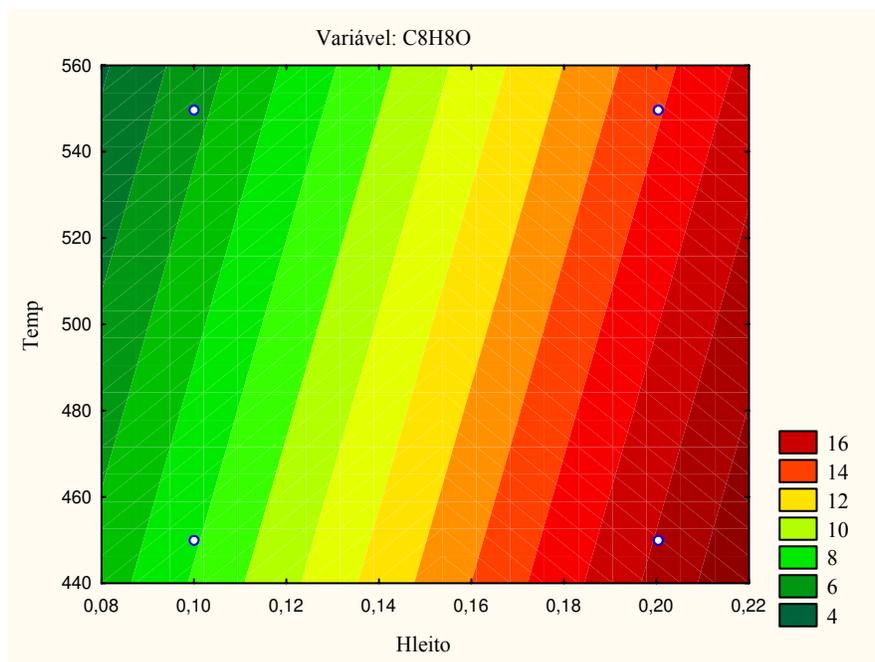
Nas figuras 4.121 à 4.123 são apresentadas as curvas de nível fornecendo a tendência de maior produção de  $C_8H_8O$  no processo. Apenas as comparações mais evidentes foram analisadas. Como o planejamento é de resolução IV, estas análises foram realizadas somente para identificar os efeitos mais relevantes que necessitarão de estudos mais apurados no futuro.

Comparando a altura estática do leito e a quantidade de catalisador (Fig. 4.121) verifica-se que a tendência para a obtenção de uma concentração maior de  $C_8H_8O$  situa-se em alturas de leito maiores e na presença do catalisador. Com a diminuição da altura estática do leito há uma diminuição significativa no  $C_8H_8O$  obtido e esta diminuição é acentuada na ausência do catalisador.

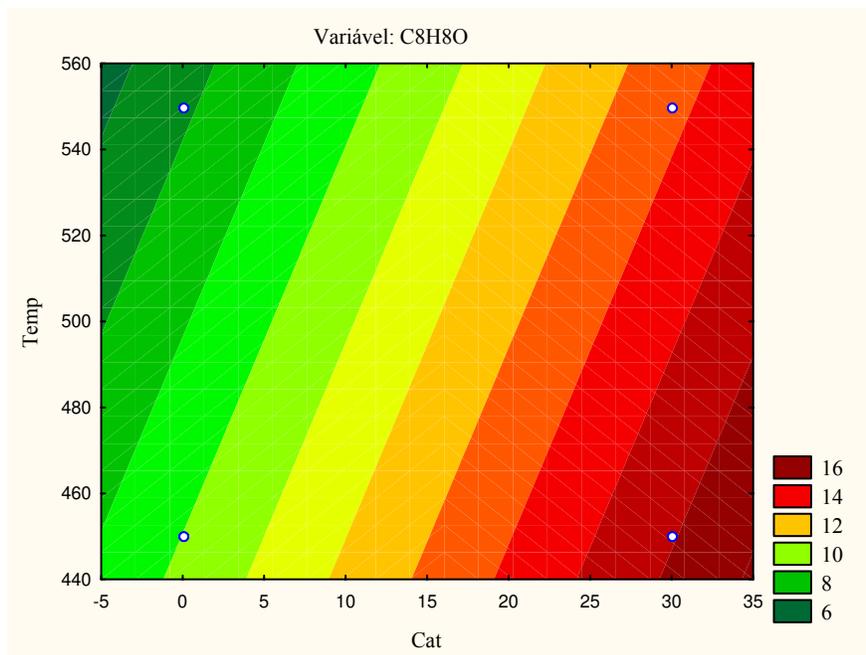
Na figura 4.122 verifica-se que a tendência para obter uma concentração maior de  $C_8H_8O$  situa-se em alturas de leito maiores e em temperaturas de operação menores. Com a diminuição da altura estática do leito há uma diminuição no  $C_8H_8O$  obtido e esta diminuição é acentuada em temperaturas de operação maiores.



**Figura 4.121** – Curvas de nível entre a Altura estática do leito (Hleito) vs Quantidade de Catalisador (Cat) na obtenção de  $C_8H_8O$  numa temperatura de 500 oC e com 0,2 L/h de água injetada no processo.



**Figura 4.122** – Curvas de nível entre a Altura estática do leito (Hleito) vs Temperatura de operação (Temp) na obtenção de  $C_8H_8O$  com 15 % de catalisador no inventário do leito e com 0,2 L/h de água injetada no processo.



**Figura 4.123** – Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Temperatura de operação (Temp) na obtenção de  $C_8H_8O$  com 0,2 L/h de água injetada no processo e numa altura estática do leito de 0,15 m.

Comparando a quantidade de catalisador e a temperatura de operação (Fig. 4.123) verifica-se que a tendência para obter uma concentração maior de  $C_8H_8O$  situa-se em alturas de na presença do catalisador e em temperaturas de operação menores. Na ausência de catalisador há uma diminuição significativa do  $C_8H_8O$  e esta diminuição é acentuada em temperaturas de operação maiores.

Para checar o ajuste do modelo estatístico dois gráficos foram construídos sendo o primeiro (Fig. 4.124) da probabilidade normal versus resíduo e o segundo (Fig. 4.125) dos resíduos vs valores previstos na produção de gás no processo.

No gráfico dos valores previstos versus os valores observados (Fig. 4.124) pode-se verificar que os dados experimentais apresentam-se homogeneamente próximos da linha diagonal indicando um ajuste razoável do modelo estatístico proposto, que prevê 63,08 % dos valores observados. Há, porém, a necessidade de experimentos melhor planejados para a previsão mais apurada da obtenção deste composto. No gráfico da probabilidade normal (Fig.

4.125) pode-se afirmar que os resíduos obedecem a uma distribuição normal evidenciando um ajuste satisfatório do modelo proposto.

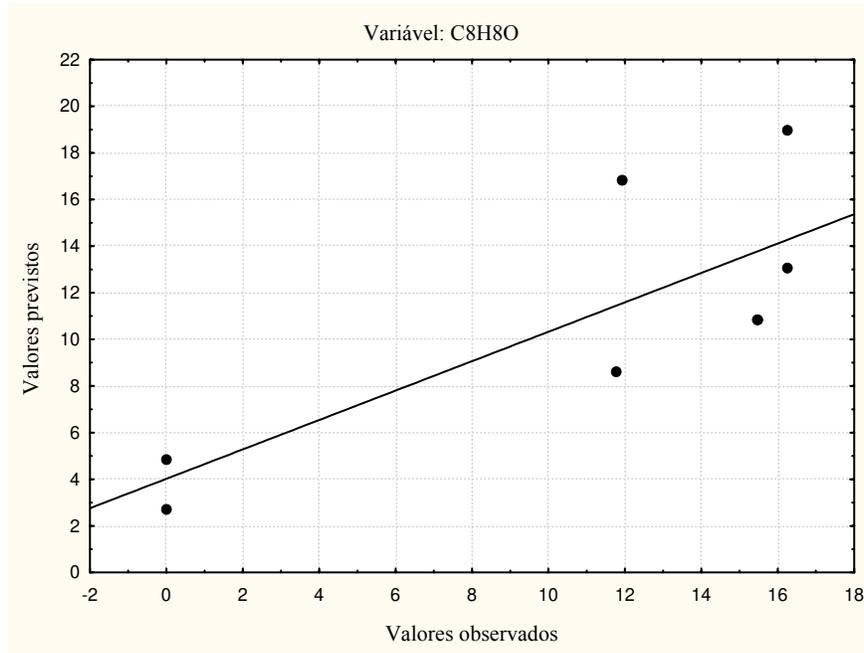


Figura 4.124 – Gráfico dos valores previstos vs valores observados na obtenção de  $C_8H_8O$ .

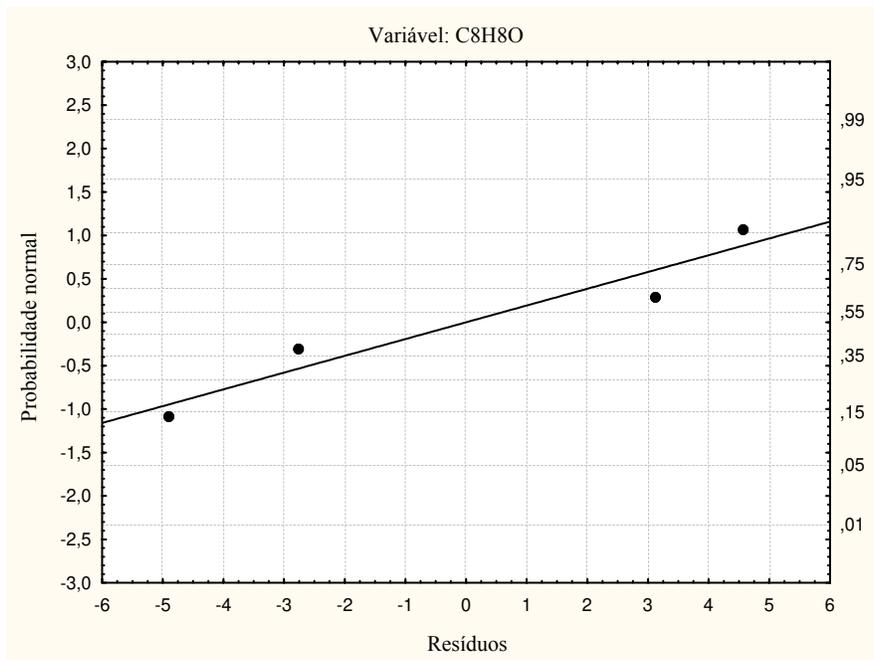
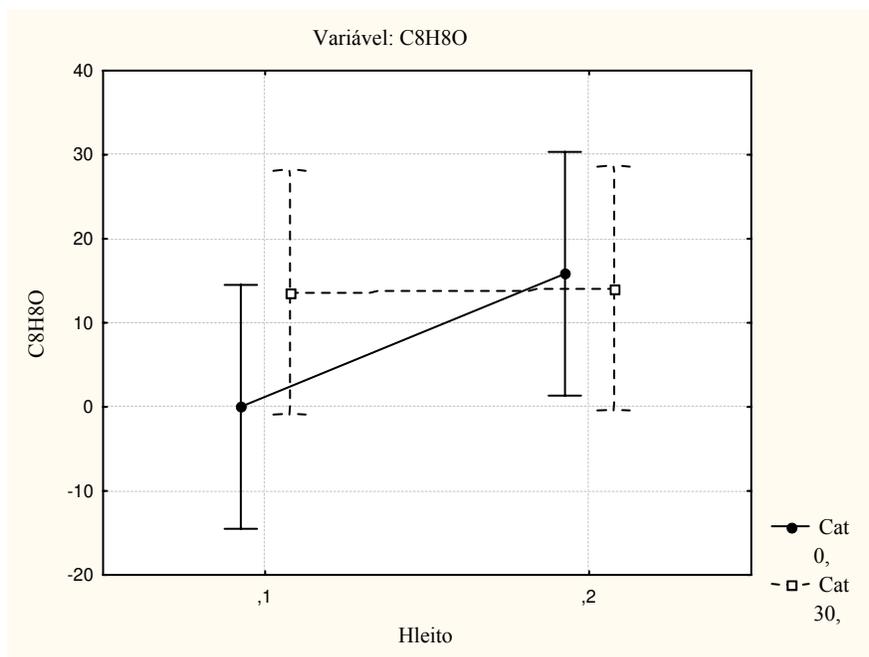


Figura 4.125 – Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na obtenção de  $C_8H_8O$ .

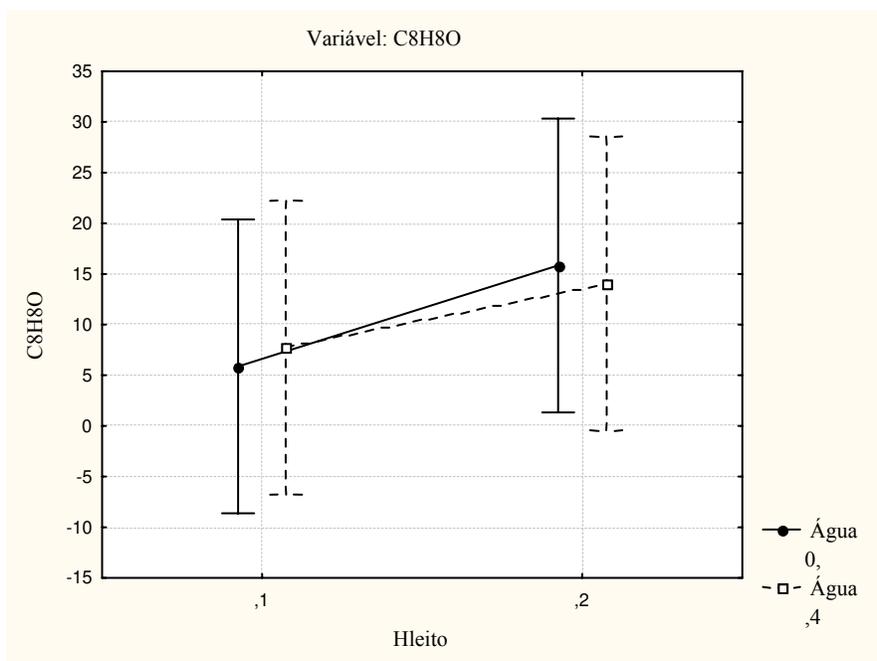
Nas figuras 4.126 a 4.128 são apresentadas as médias marginais para a verificação do efeito de interação dos fatores nos parâmetros de estudo, sendo relatados apenas as interações existentes, necessitando, porém, de estudos mais apurados como um planejamento fatorial completo para a obtenção de um modelo mais preciso, levando em consideração as interações observadas nesta análise.



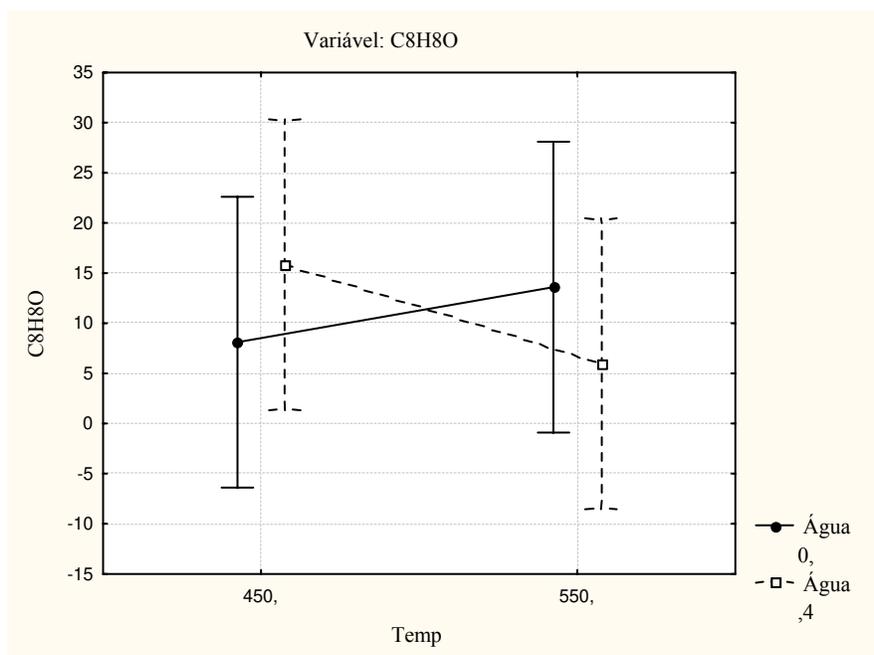
**Figura 4.126** – Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a quantidade de Catalisador (Cat) na obtenção C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O.

Houve interação entre a altura estática do leito e a quantidade de catalisador (Fig. 4.126). A análise foi realizada tendo como parâmetro o aumento da altura estática do leito e foi verificado que na ausência de catalisador houve um aumento na geração de C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O e na presença deste fator a produção deste composto foi estabilizada num certo patamar.

Outra interação foi verificada entre a altura estática do leito e a quantidade de água utilizada no processo (Fig. 4.127). Na ausência de água e aumentando-se a altura estática do leito houve aumento na concentração de C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O. Na presença de água no processo houve apenas uma diminuição da intensidade da produção de C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O. Porém, ambos provocam o aumento da produção de C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O quando aumenta-se o nível destes fatores.



**Figura 4.127** – Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a quantidade de água (Água) na obtenção  $C_8H_8O$ .



**Figura 4.128** – Gráfico das médias entre a temperatura de operação (Temp) e a quantidade de catalisador (Cat) na obtenção  $C_8H_8O$ .

Uma terceira interação foi verificada entre a temperatura de operação e a quantidade de água (Fig. 4.128). Na ausência da água e na mudança de 450 para 550 °C houve um aumento na produção de C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O. Na presença de água e efetuando-se a mesma mudança houve um decréscimo na geração de C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O, contribuindo negativamente para a geração deste composto.

#### FENOL,4-METIL- / FENOL, 2-METIL- (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O) – (Família dos fenóis)

Na figura 4.129 é apresentado o diagrama de Pareto onde se verificam os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na obtenção do C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O. Nenhum fator estudado foi identificado como estatisticamente significativo. Como os efeitos não são significativos não é possível estima-los com segurança.

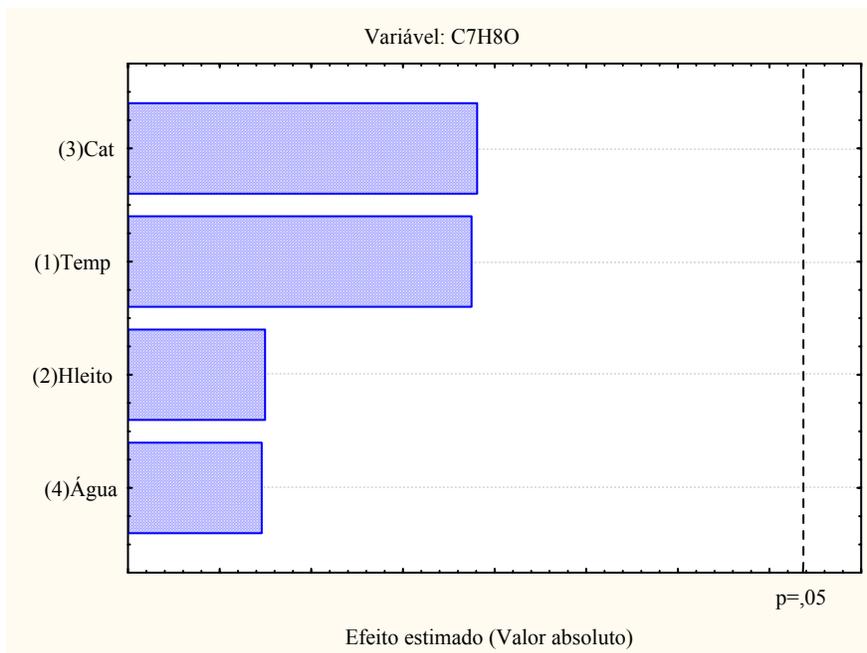
O modelo estatístico proposto para a obtenção do C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O, que servirá apenas para acompanhar as tendências na resposta devido aos fatores analisados não serem significativos no nível de significância de 5 %, é:

$$Y_{C_7H_8O} = 3,71 - 1,14 \cdot T - 0,21 \cdot H_{\text{leito}} + 1,17 \cdot \text{Cat} + 0,19 \cdot H_2O \quad (4.26)$$

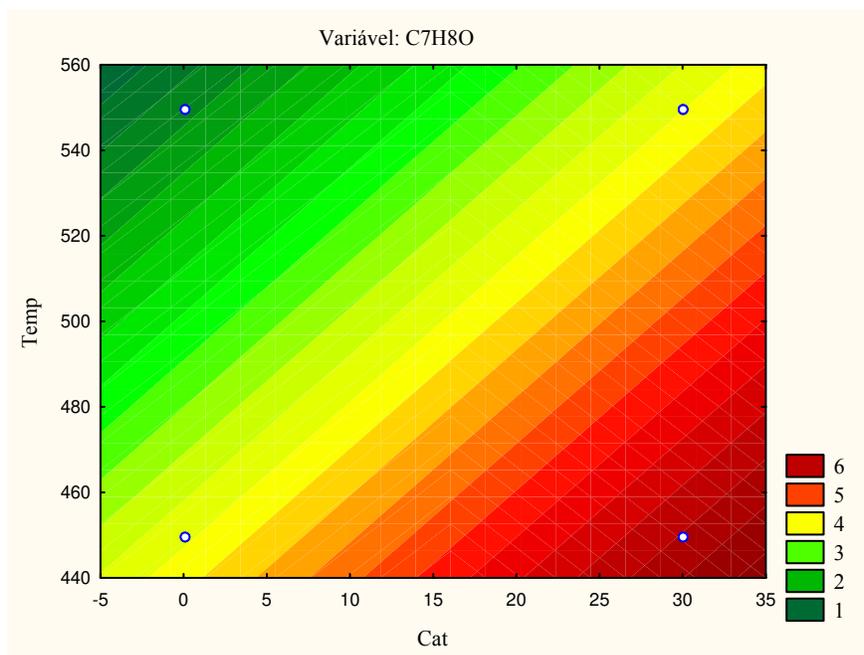
Nos testes experimentais realizados a obtenção do máximo valor do C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O ocorreu na corrida de número 8 e foi de 7,18 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 550 °C, altura de leito de 0,2 m, 30 % do inventário do leito constituído de catalisador e 0,4 L/h da água utilizada no processo. A obtenção do mínimo valor de C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O ocorreu na corrida de número 7 e foi de 3,82 %, cujas características operacionais foram: temperatura de 450 °C, altura de leito de 0,2 m e 30 % do inventário do leito constituído de catalisador.

Como observado na figura 4.129 os fatores mais relevantes na produção de C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O no processo foram, em ordem decrescente, a quantidade de catalisador, a temperatura, a altura estática do leito e a quantidade de água. Nenhum dos parâmetros foi indicado estatisticamente como significativo.

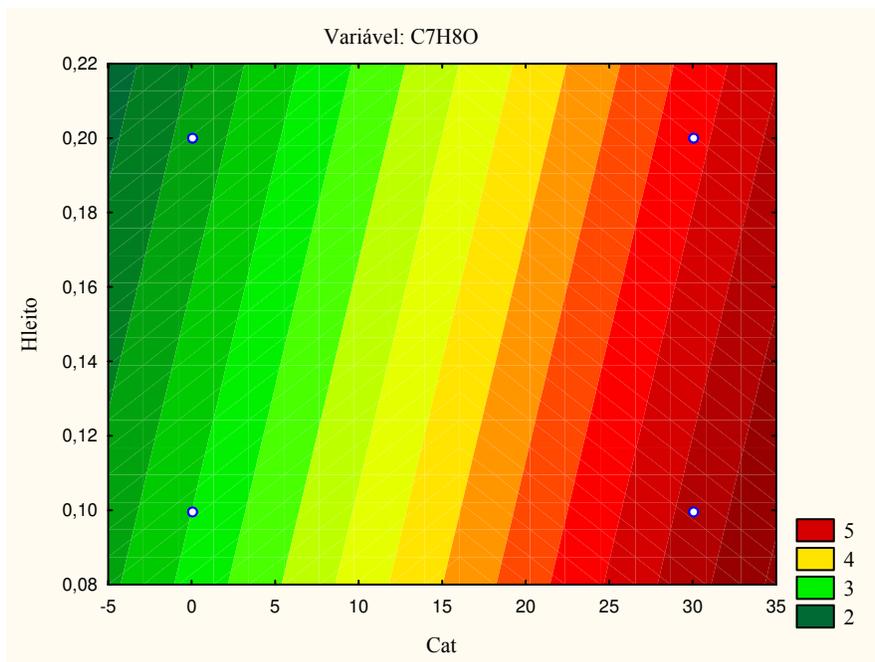
Nas figuras 4.130 à 4.134 são apresentadas as curvas de nível fornecendo a tendência de maior produção de C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O no processo. Apenas as comparações mais evidentes foram analisadas. Como o planejamento é de resolução IV, estas análises foram realizadas somente para identificar os efeitos mais relevantes que necessitarão de estudos mais apurados no futuro.



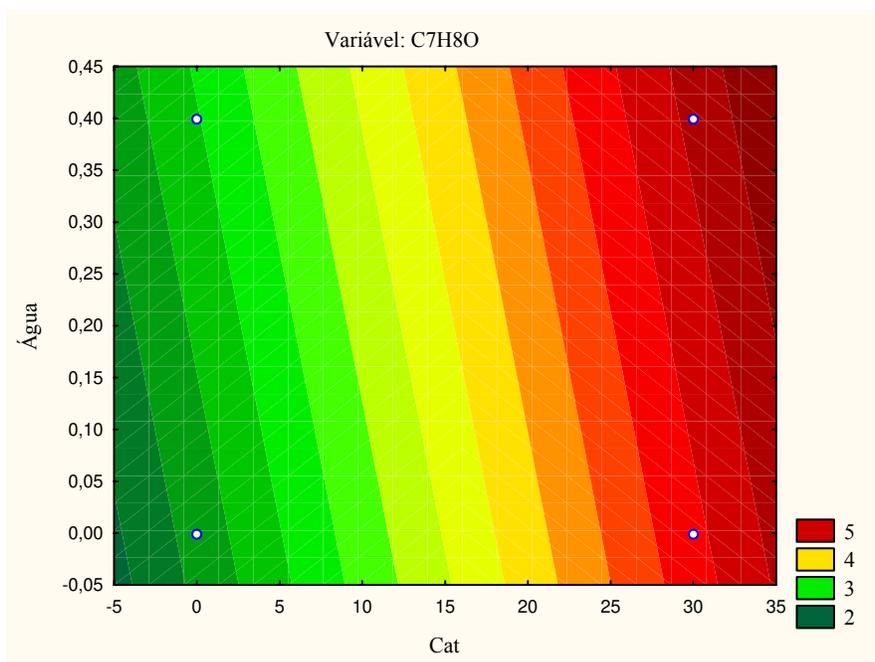
**Figura 4.129** – No diagrama de Pareto verificam-se os efeitos que foram estatisticamente mais importantes na obtenção de  $C_7H_8O$ .



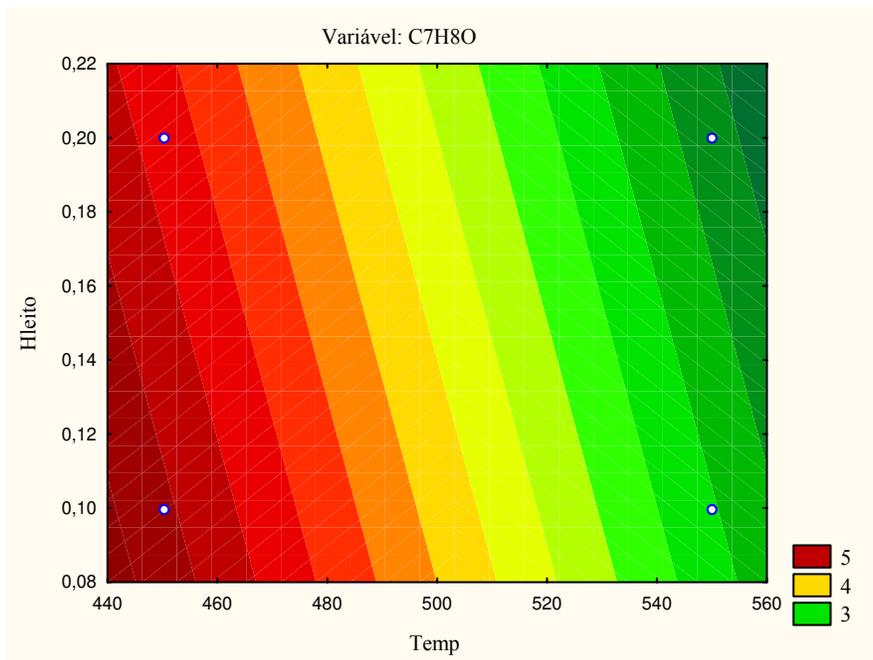
**Figura 4.130** – Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Temperatura de operação (Temp) na obtenção de  $C_7H_8O$  numa altura estática de leito de 0,15 m e com 0,2 L/h de água injetada no processo.



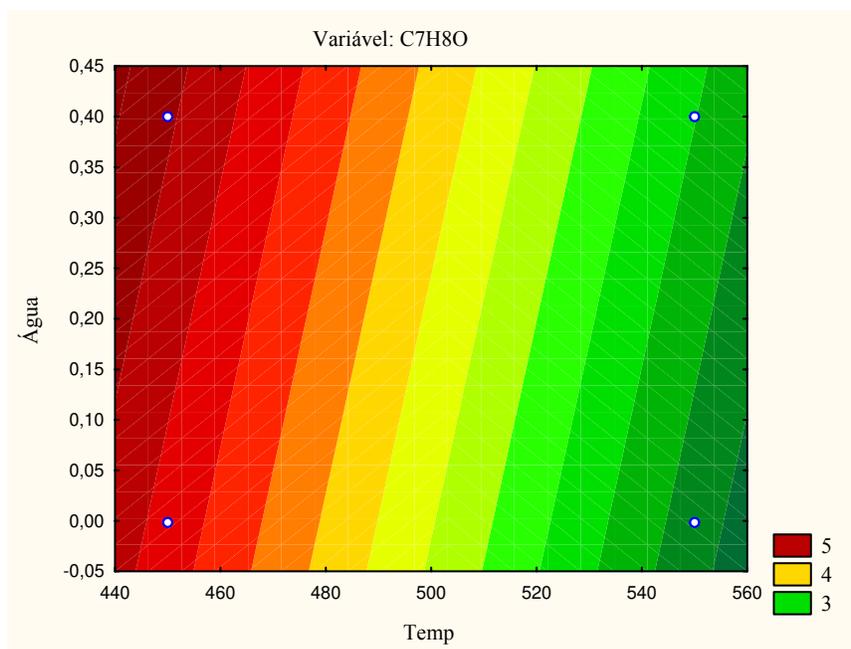
**Figura 4.131** – Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Altura estática do leito (Hleito) na obtenção de  $C_7H_8O$  numa temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e com  $0,2\text{ L/h}$  de água injetada no processo.



**Figura 4.132** – Curvas de nível entre a Quantidade de catalisador (Cat) vs Quantidade de água (Água) na obtenção de  $C_7H_8O$  numa temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e numa altura estática do leito de  $0,15\text{ m}$ .



**Figura 4.133** – Curvas de nível entre a Temperatura de operação (Temp) vs Altura estática do leito (Hleito) na obtenção de  $C_7H_8O$  com 15 % de catalisador no inventário do leito e com 0,2 L/h de água injetada no processo.



**Figura 4.134** – Curvas de nível entre a Temperatura de operação (Temp) vs Quantidade de água (Água) na obtenção de  $C_7H_8O$  numa altura estática do leito de 0,15 m e com 15 % de catalisador no inventário do leito.

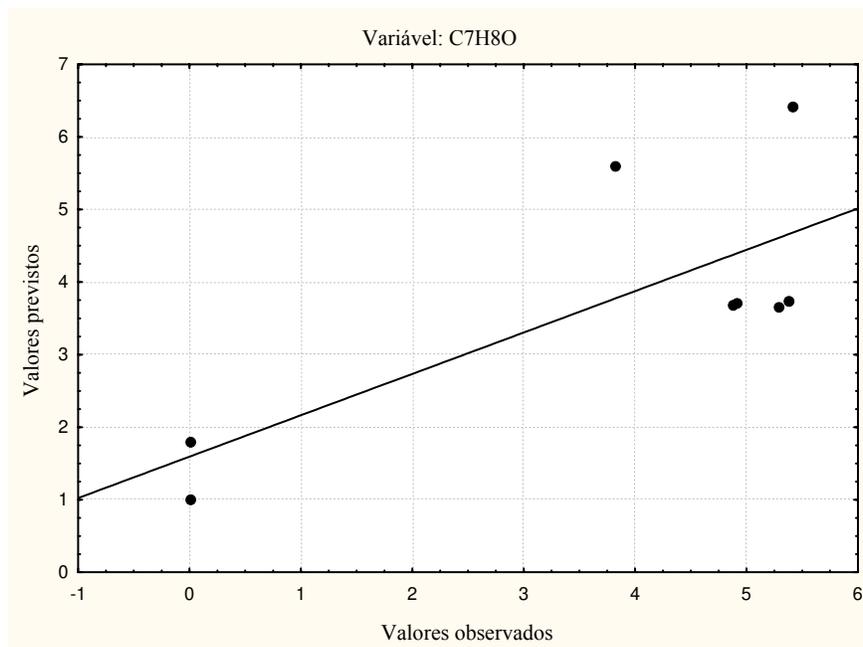
Comparando a quantidade de catalisador e a temperatura de operação (Fig. 4.130) verifica-se que a tendência para a obtenção de uma maior concentração de  $C_7H_8O$  situa-se na presença do catalisador e em temperaturas de operação menores. Na ausência do catalisador há uma diminuição significativa do  $C_7H_8O$  obtido e esta diminuição é acentuada em temperaturas de operação maiores.

Na figura 4.131 verifica-se que a tendência para obter uma maior concentração de  $C_7H_8O$  situa-se na presença de catalisador e em alturas de leito menores. Na ausência do catalisador há uma diminuição no  $C_7H_8O$  obtido e esta diminuição é acentuada em alturas de leito maiores.

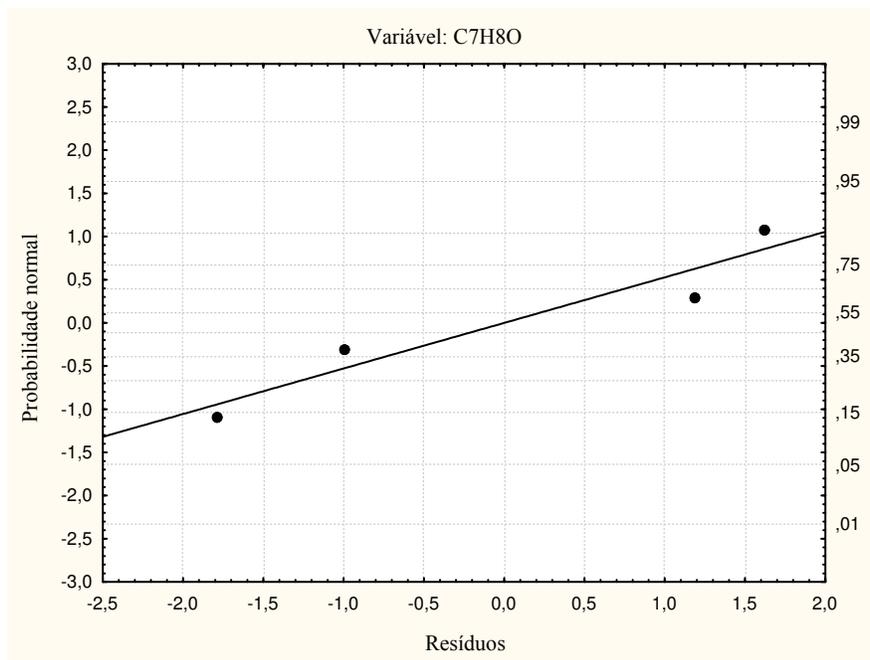
Comparando a quantidade de catalisador e a quantidade de água (Fig. 4.132) verifica-se que a tendência para obter uma concentração maior de  $C_7H_8O$  situa-se nas presenças do catalisador e da água. Na ausência de ambos há um decréscimo na obtenção deste composto.

Na figura 4.133 verifica-se que a tendência para a obtenção de  $C_7H_8O$  situa-se em temperaturas de operação menores e em menores alturas de leito. Com o aumento da temperatura há uma diminuição do  $C_7H_8O$  obtido e esta diminuição é acentuada em maiores alturas de leito.

Em temperaturas de operação menores e na presença de água a tendência para a obtenção de  $C_7H_8O$  é positiva segundo a figura 4.134. Com a diminuição da temperatura de operação há uma diminuição das chances de obtenção de  $C_7H_8O$  e esta diminuição é acentuada na ausência de água.



**Figura 4.135** – Gráfico dos valores previstos vs valores observados na obtenção de  $C_7H_8O$ .

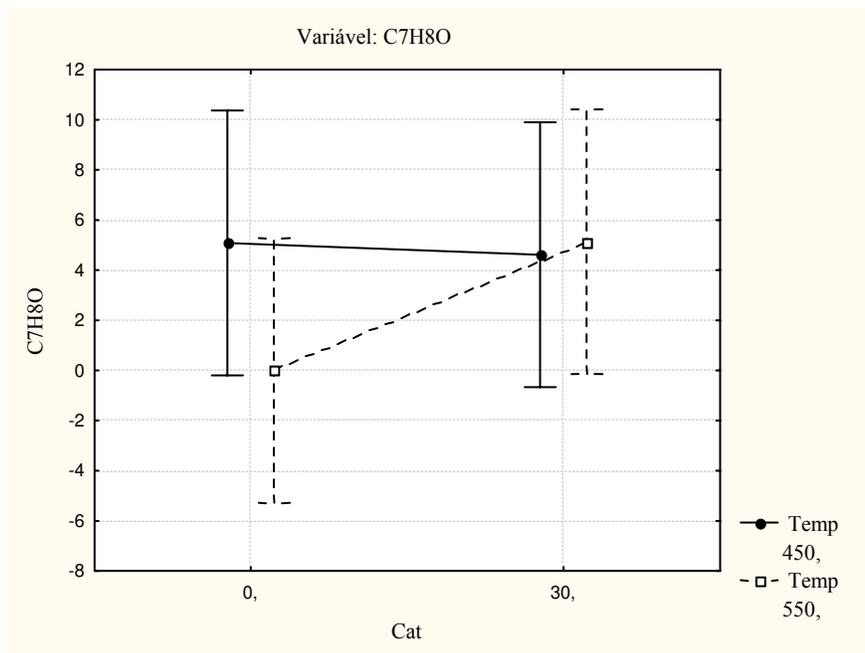


**Figura 4.136** – Gráfico da probabilidade normal dos resíduos na obtenção de  $C_7H_8O$ .

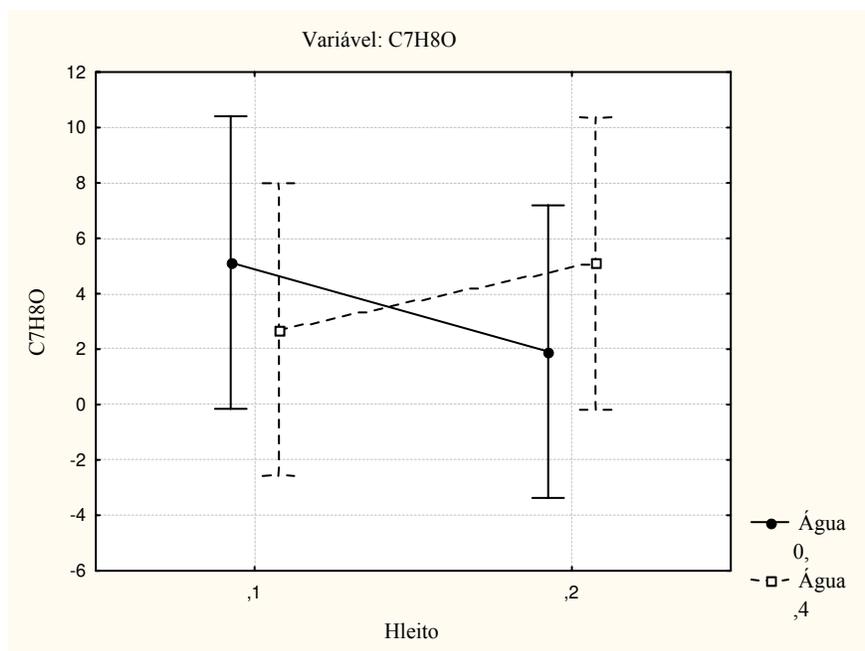
Para checar o ajuste do modelo estatístico dois gráficos foram construídos sendo o primeiro (Fig. 4.135) da probabilidade normal versus resíduo e o segundo (Fig. 4.136) dos resíduos vs valores previstos na produção de gás no processo.

No gráfico dos valores previstos versus os valores observados (Fig. 4.135) pode-se verificar que os dados experimentais apresentam-se homogeneamente próximos da linha diagonal indicando um ajuste satisfatório do modelo estatístico proposto, que prevê 57,02 % dos valores observados. Necessita-se de um planejamento fatorial completo para melhorar a precisão do modelo proposto. No gráfico da probabilidade normal (Fig. 4.136) pode-se afirmar que os resíduos obedecem a uma distribuição normal evidenciando um ajuste satisfatório do modelo estatístico proposto.

Nas figuras 4.137 a 4.138 são apresentadas as médias marginais para a verificação do efeito de interação dos fatores nos parâmetros de estudo, sendo relatados apenas as interações existentes, necessitando, porém, de estudos mais apurados como um planejamento fatorial completo para a obtenção de um modelo mais preciso, levando em consideração as interações observadas nesta análise.



**Figura 4.137** – Gráfico das médias entre a quantidade de catalisador (Cat) e a temperatura de operação (Temp) na obtenção C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O.



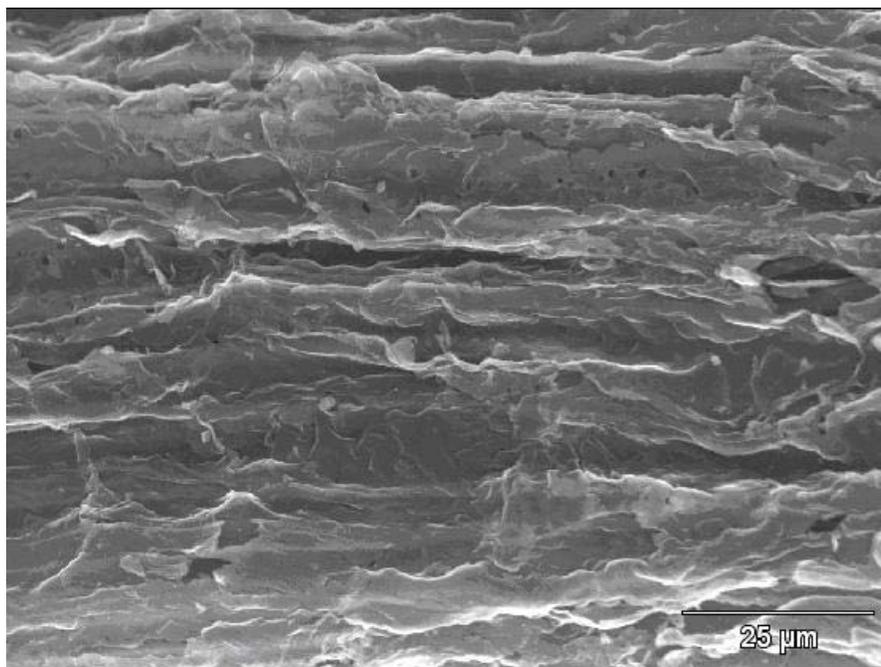
**Figura 4.138** – Gráfico das médias entre a altura estática do leito (Hleito) e a quantidade de água (Água) na obtenção C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O.

Houve interação entre a quantidade de catalisador e a temperatura de operação (Fig. 4.137). A análise foi realizada tendo como parâmetro a presença de catalisador e em temperaturas menores a obtenção de  $C_7H_8O$  manteve-se praticamente constante e com o aumento da temperatura houve um aumento na obtenção deste composto.

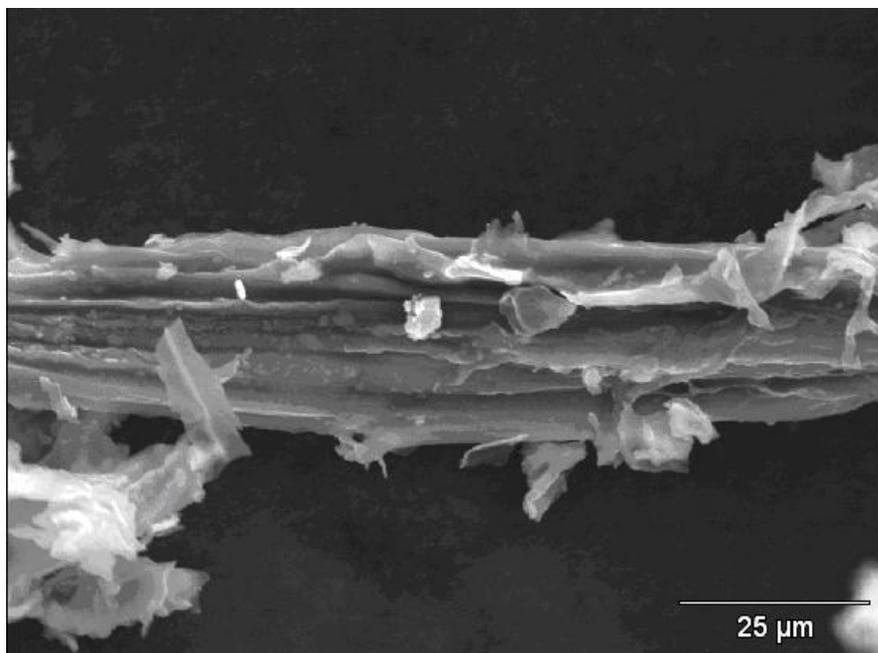
Outra interação foi verificada entre a altura estática do leito e a quantidade de água utilizada no processo (Fig. 4.138). Na ausência de água e na mudança de 450 para 550 °C houve um decréscimo na obtenção de  $C_7H_8O$ . A presença de água colaborou positivamente na obtenção deste composto, aumentando a concentração na mudança de temperatura.

#### 4.4 Análise da fração sólida

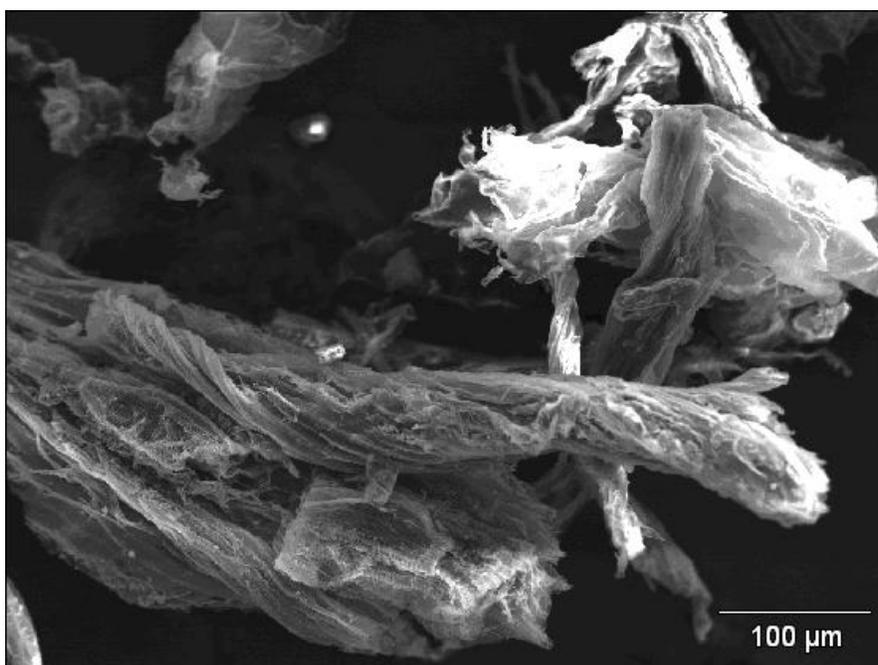
A análise das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura pode ser uma ferramenta auxiliadora na avaliação do processo de pirólise. Uma inspeção visual ajuda na verificação da volatilização das partículas sólidas. São apresentadas nas Figuras (4.139 à 4.146) as micrografias dos componentes do bagaço capturados no coletor de partículas da sonda isocinética.



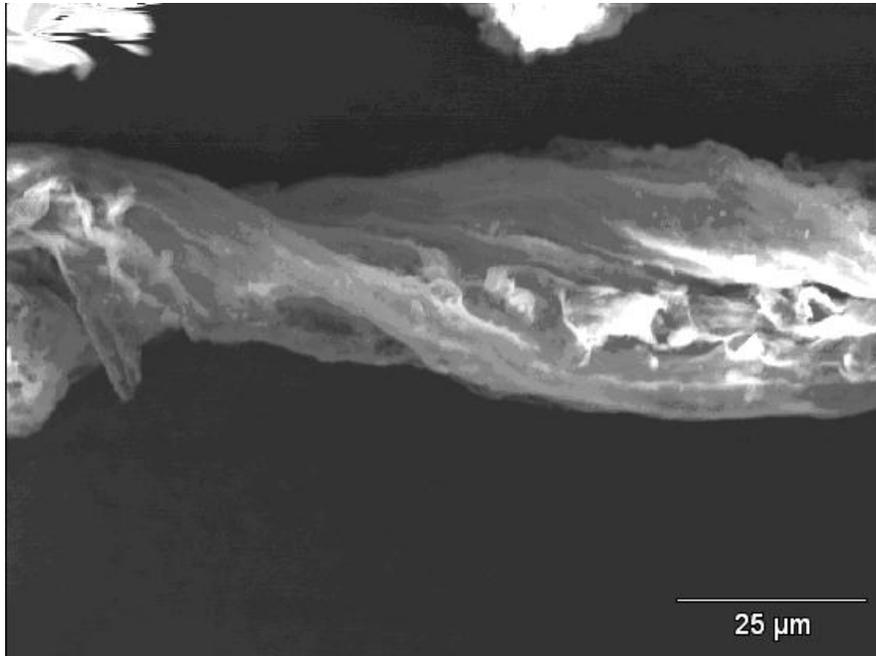
**Figura 4.139** – Carvão volatilizado 1 (Fibra pirolisada; T = 450 °C; H = 0,1 m)



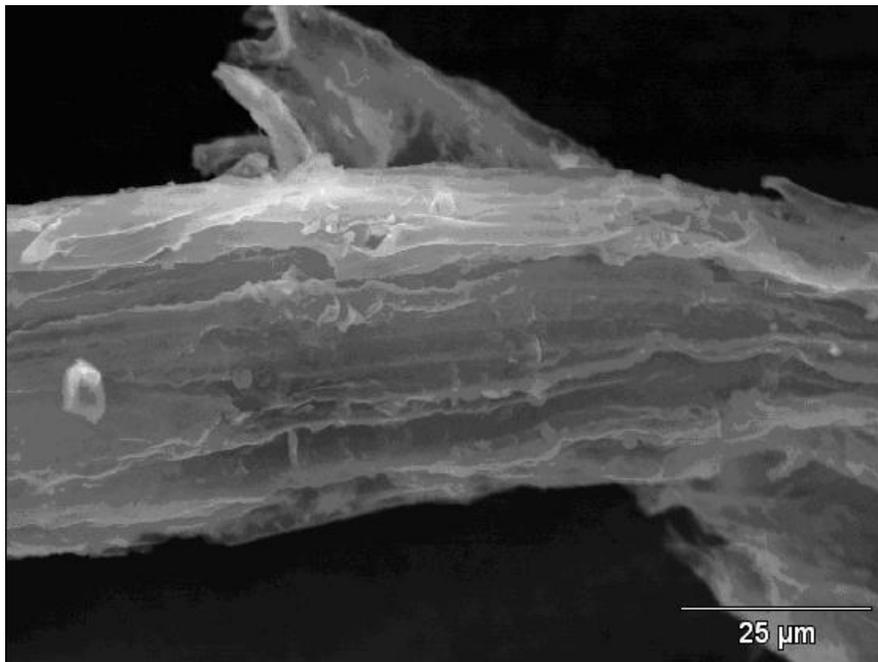
**Figura 4.140** – Carvão volatilizado 2 (Fibra pirolisada; T = 550 °C; H = 0,1 m; Água)



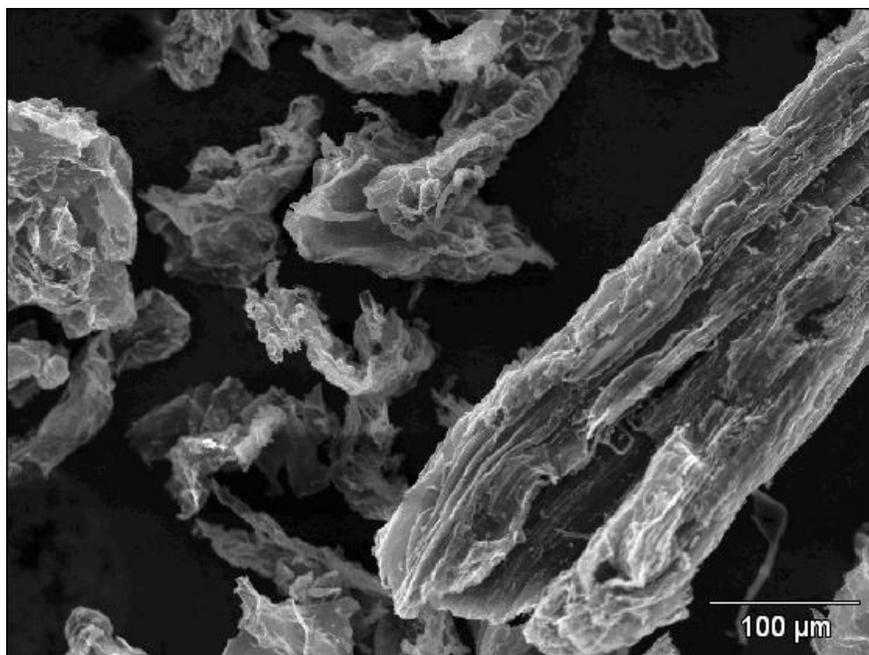
**Figura 4.141** – Carvão volatilizado 3 (Fibra pirolisada; T = 450 °C; H = 0,2 m; Água)



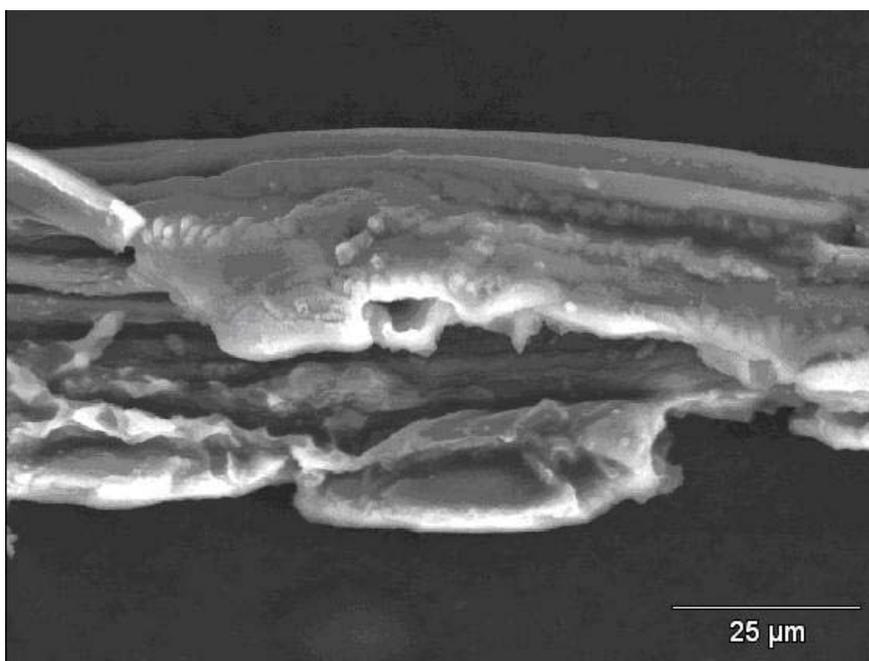
**Figura 4.142** – Carvão volatilizado 4 (Fibra pirolisada; T = 550 °C; H = 0,2 m)



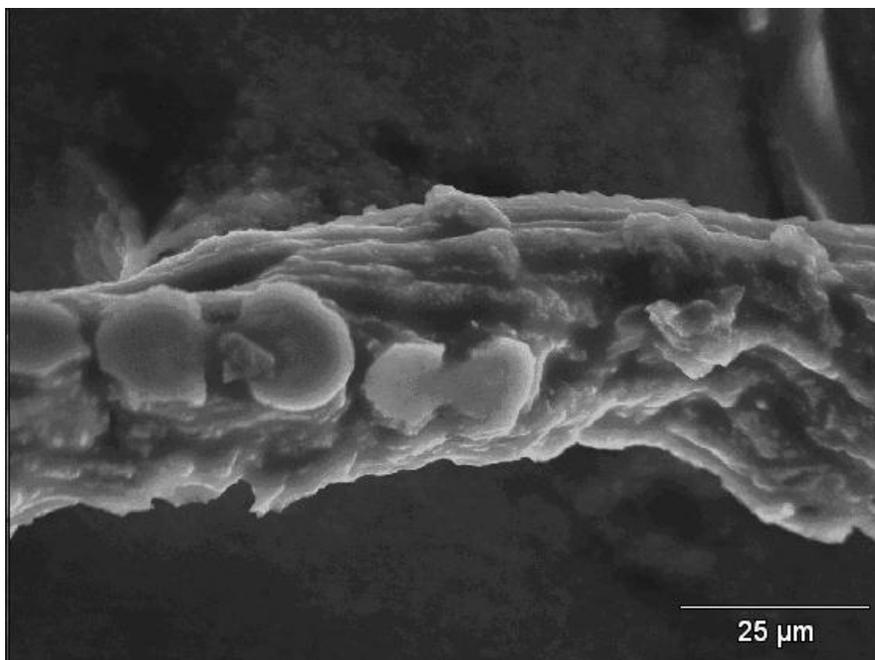
**Figura 4. 143** – Carvão volatilizado 5 (Fibra pirolisada; T = 450 °C; H = 0,1 m; Água; Catalisador).



**Figura 4.144** – Carvão volatilizado 6 (Fibra pirolisada; T = 550 °C; H = 0,1 m; Catalisador)



**Figura 4.145** – Carvão volatilizado 7 (Fibra pirolisada; T = 450 °C; H = 0,2 m; Catalisador)



**Figura 4.146** – Carvão volatilizado 8 (Fibra pirolisada; T = 550 °C; H = 0,2 m; Água; Catalisador).

Um parâmetro escolhido para a análise das micrografias foi o de comparar duas micrografias que tenham alguma relação em comum e a partir deste critério levantar algumas hipóteses, particulares ao experimento em questão. As micrografias analisadas que mais apresentaram mudanças foram das fibras e por meio delas é que foram feitas as comparações. As observações são descritas a seguir:

- Comparando as figuras (4.139) e (4.145) cuja característica em comum é a variação da temperatura e da altura estática do leito, na ausência de água no meio, sendo a temperatura de 450 °C e altura de leito de 0,1 m em comparação com a temperatura de 450 °C e altura de leito de 0,2 m na presença de catalisador, respectivamente, verificou-se que nesta temperatura de processo e no maior tempo de residência houve maior volatilização do sólido comprovado pelo grande afastamento das fibras;
- Comparando as figuras (4.143) e (4.145) cuja característica em comum é a variação da temperatura e da altura estática do leito, sendo a temperatura de 450 °C e altura de leito

de 0,1 m na presença de catalisador e de água em comparação com a temperatura de 450 °C e altura de leito de 0,2 m na presença de catalisador e ausência de água, respectivamente, verificou-se que nesta temperatura de processo e no maior tempo de residência houve maior volatilização do sólido, sendo mais efetivo que a presença de água, comprovado pelo maior afastamento das fibras;

- Comparando as figuras (4.142) e (4.144) cuja característica em comum é a variação da temperatura e da altura estática do leito, na ausência de água no meio, sendo a temperatura de 550 °C e altura de leito de 0,2 m em comparação com a temperatura de 550 °C e altura de leito de 0,1 m na presença de catalisador, respectivamente, verificou-se que nesta temperatura de processo e no maior tempo de residência houve maior volatilização do sólido comprovado pela redução do tamanho das partículas;
- Comparando as figuras (4.144) e (4.146) cuja característica em comum é a variação da temperatura e da altura estática do leito, sendo a temperatura de 550 °C e altura de leito de 0,1 m na presença de catalisador e ausência de água em comparação com a temperatura de 550 °C e altura de leito de 0,2 m na presença de catalisador e de água, respectivamente, verificou-se que nesta temperatura de processo e no menor tempo de residência houve maior volatilização do sólido, sendo mais efetivo que a presença de água, comprovado pelo afastamento das fibras e surgimento de poros.
- Comparando as figuras (4.139) e (4.142) cuja característica em comum é a variação da temperatura e da altura estática do leito, sem a presença de água e catalisador no meio, sendo a temperatura de 450 °C e altura de leito de 0,1 m em comparação com a temperatura de 550 °C e altura de leito de 0,2 m, respectivamente, verificou-se que na maior temperatura de processo e no maior tempo de residência houve maior volatilização do sólido, comprovado pelo afastamento das fibras;
- Comparando as figuras (4.144) e (4.145) cuja característica em comum é a variação da temperatura e da altura estática do leito, na presença de catalisador e ausência de água no meio, sendo a temperatura de 550 °C e altura de leito de 0,1 m em comparação com a

temperatura de 450 °C e altura de leito de 0,2 m, respectivamente, verificou-se que na maior temperatura de processo e no menor tempo de residência houve maior volatilização do sólido comprovado pelo maior afastamento das fibras e pela abertura de poros nas partículas (Zanzi, 2001);

- Comparando as figuras (4.140) e (4.141) cuja característica em comum é a variação da temperatura e da altura estática do leito, na presença de água e ausência de catalisador no meio, sendo a temperatura de 550 °C e altura de leito de 0,1 m em comparação com a temperatura de 450 °C e altura de leito de 0,2 m, respectivamente, verificou-se que na presença de água não houve diferenças no grau de volatilização de ambos por apresentarem semelhanças no afastamento das fibras, tornando portanto a água uma variável independente destes fatores e auxiliadora na volatilização do material alimentado;
- Comparando as figuras (4.143) e (4.146) cuja característica em comum é a variação da temperatura e da altura estática do leito, na presença de catalisador e de água no meio, sendo a temperatura de 450 °C e altura de leito de 0,1 m em comparação com a temperatura de 550 °C e altura de leito de 0,2 m, respectivamente, a mesma verificação foi feita conforme o parágrafo anterior, ou seja, apresentaram semelhanças como pouco afastamento das fibras nas amostras;

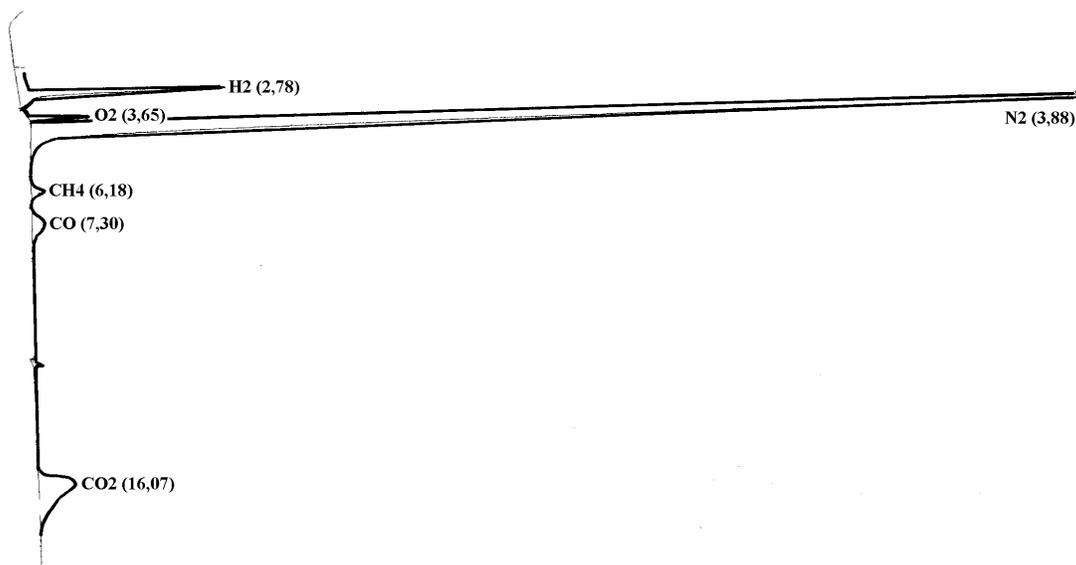
A partir das verificações das análises micrográficas pode-se concluir que:

- e. na temperatura de 550 °C e na maior altura de leito (maior tempo de residência) obteve-se uma maior volatilização do material alimentado;
- f. na temperatura de 450 °C e na maior altura de leito (maior tempo de residência) obteve-se uma maior volatilização do material alimentado;
- g. a presença de água auxiliou na volatilização do material alimentado mas foi menos efetivo que nos itens (a) e (b) citados acima.

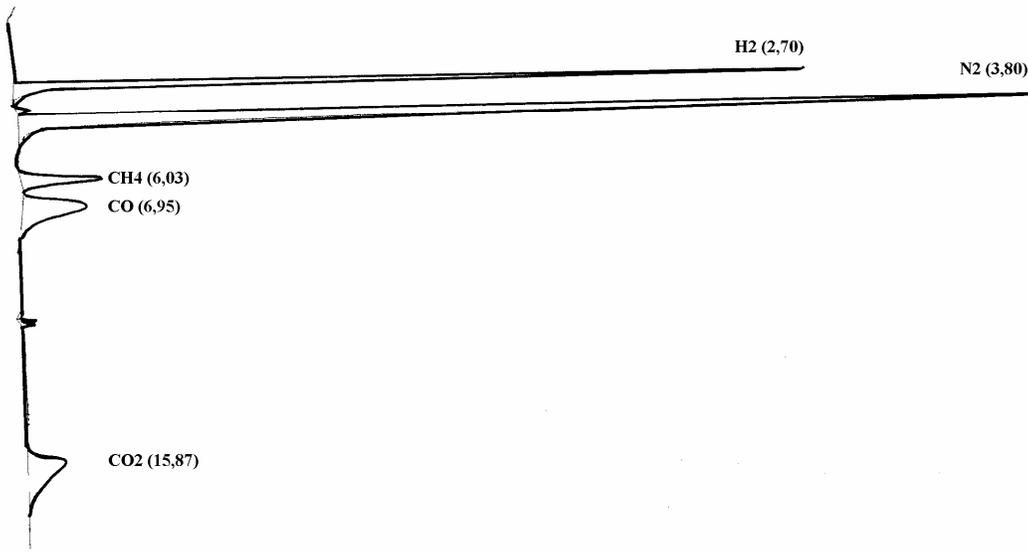
O catalisador é uma variável do experimento que influi apenas na composição final dos voláteis gerados no processo de pirólise rápida não sendo, portanto, um fator de análise deste tópico e admitido como material inerte na interpretação da fração sólida.

#### 4.4 Análise da fração gasosa

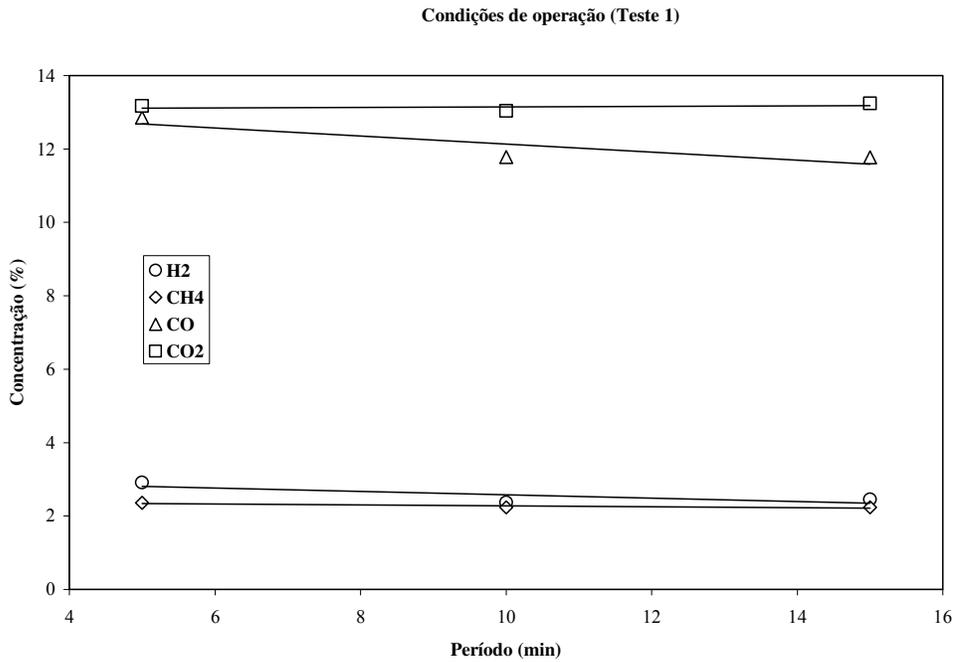
Os gases gerados no processo de pirólise foram os fatores de certificação de que o processo estava funcionando corretamente, dentro das expectativas esperadas. Os gases gerados eram coletados em intervalos de 5 minutos ao longo da duração do teste experimental. Foram realizadas de duas a três coletas, apresentadas nas Figuras (4.158) à (4.159). Antes da realização dos experimentos foram efetuados testes em “branco” para certificar-se de que o meio estava com baixa concentração de oxigênio. Os testes só eram realizados quando a concentração de  $O_2$  era  $\leq 1\%$ . Um cromatograma de um teste em branco é apresentado na Figura (4.157).



**Figura 4.147:** Teste em branco realizado sempre antes do início dos testes experimentais.



**Figura 4.148:** Cromatograma do Teste 1 na temperatura de 450 °C e numa altura estática de leito de 0,1 m.



**Figura 4.149:** Gases gerados ao longo do experimento (Teste 1) na temperatura de 450 °C e numa altura estática de leito de 0,1 m.

Em todos os testes realizados, a variação de CO foi sensível na maioria deles. Estando o processo em regime permanente estas variações de concentração de CO podem ser interpretadas, além das possíveis interações com os fatores em estudo, como má fluidização das partículas no meio e má distribuição de material alimentado no leito, ocorrendo até aglomeração entre as partículas como observado na retirada do inventário do leito (Rasul e Rudolph, 2000).

Este é um fator a ser levado em consideração quando se deseja alimentar maiores quantidades de biomassa em sistemas com demanda de energia, como foi o caso em particular.

No novo sistema de alimentação foi levado em consideração a contra pressão que o leito provoca no sistema para haver o total preenchimento da rosca transportadora. Esta contra pressão foi obtida em regimes mais brandos de fluidização, ou seja, em sistemas de fluidização borbulhante. Foi verificado experimentalmente que em regimes com altas velocidades superficiais o sistema não funcionava a contento, pois a perda de carga diminuía prejudicando o preenchimento da rosca, havendo até o desvio de gases quentes para o silo. Em pesquisas anteriores realizadas no Laboratório de Combustíveis e Combustão do DETF, houve casos semelhantes.

Uma outra observação é o monitoramento do monóxido de carbono como índice de boa fluidização das partículas alimentadas no leito e homogeneidade destes sistemas.

## Capítulo 5

### Conclusões e sugestões

De acordo com as análises apresentadas nesta pesquisa as seguintes conclusões foram obtidas:

1. O aumento da temperatura de operação do sistema, de acordo com a análise estatística do balanço de massa global, contribuiu de forma predominante na relevância dos seguintes efeitos analisados: aumento de hidrogênio e metano e no aumento do poder calorífico inferior do gás gerado e também nas reduções da fração sólida, do dióxido de carbono, do furfural e do fenol. Atuou de forma satisfatória ou razoável, dentro das condições limítrofes estudadas, na contribuição dos seguintes efeitos: obtenção das frações líquida e gasosa, obtenção de estireno e tolueno e também nas reduções do monóxido de carbono e do benzofurano.
2. O aumento da altura do leito no sistema, de acordo com a análise estatística do balanço de massa global, contribuiu de forma predominante na relevância dos seguintes efeitos analisados: aumento das frações sólida e líquida, obtenção de monóxido de carbono, dióxido de carbono e benzofurano e também nas reduções da fração gasosa, do hidrogênio, do metano, do poder calorífico inferior dos gases gerados, do fenol e do estireno do tolueno. Atuou de forma satisfatória ou razoável, dentro das condições limítrofes estudadas, na contribuição dos seguintes efeitos: obtenção de furfural e redução do fenol, 4-metil-. Foi o efeito mais importante neste estudo, prevalecendo nas análises.

3. A presença do catalisador, de acordo com a análise estatística do balanço de massa global, contribuiu de forma predominante na significância dos seguintes efeitos analisados: obtenção de furfural, benzofurano e fenol, 4-metil- e também nas reduções de estireno e tolueno. Atuou de forma satisfatória ou razoável, dentro das condições limítrofes estudadas, na contribuição dos seguintes efeitos: obtenção da fração líquida, do monóxido de carbono, do poder calorífico inferior dos gases gerados e do fenol e também nas reduções das frações sólida e gasosa, do hidrogênio, metano e dióxido de carbono. Este fator não correspondeu às expectativas esperadas, que era a de catalisar os vapores gerados no processo de pirólise rápida, mesmo influenciando na composição química do produto final.
4. A presença da água, de acordo com a análise estatística do balanço de massa global, contribuiu de forma predominante na relevância dos seguintes efeitos analisados: obtenção da fração gasosa e do fenol e também da redução da fração líquida e do monóxido de carbono. Atuou de forma satisfatória ou razoável, dentro das condições limítrofes estudadas, na contribuição dos seguintes efeitos: obtenção do hidrogênio, furfural e fenol, 4-metil- e também na redução da fração sólida, do metano, do dióxido de carbono, do poder calorífico do gás gerado, do estireno e do tolueno.
5. Alguns modelos estatísticos propostos, elaborados apenas para a verificação da relevância dos efeitos estudados, mostraram-se imprecisos. Por meio desta análise pode-se verificar a necessidade de melhoria da sonda isocinética uma vez que não houve a possibilidade de comparar com precisão satisfatória os resultados do sistema isocinético com o balanço global calculado. A precisão do modelo proposto para descrever a quantidade de sólidos gerada foi de 49,79 % e a de líquidos 54,01 %. Necessita-se, portanto, trocar o coletor de partículas por uma forma mais simples de coleta e aumentar o tempo de amostragem para a obtenção de uma maior quantidade de material e assim minimizar a imprecisão dos dispositivos utilizados no sistema de coleta.
6. O sistema de alimentação atendeu as necessidades de fornecimento de bagaço de cana para o processo, mesmo havendo a dificuldade de injeção deste material num leito

fluidizado sem a utilização de qualquer gás de arraste, funcionando apenas com dispositivos mecânicos. Houve a necessidade de adaptação de um segundo dispositivo para quebrar os arcos mecânicos nas regiões do silo onde a esteira não atuava. A rosca transportadora, refrigerada com água por meio de um dispositivo desenvolvido no laboratório de combustíveis e combustão do DETF, evitou que o bagaço pirolisasse antes mesmo de ser introduzido no reator.

7. A metodologia experimental escrita, que atendeu as necessidades deste estudo, pode ser empregada para a realização de pesquisas com outros tipos de biomassa ou quaisquer resíduos que necessitem de estudos experimentais em reatores de leito fluidizado com alimentação contínua.
8. O emprego da análise estatística como ferramenta de avaliação das variáveis estudadas frente aos resultados obtidos e dos caminhos a serem seguidos, visa favorecer estudos mais específicos, principalmente se o objetivo for obter um determinado componente gerado na pirólise de bagaço de cana, identificando as variáveis que mais influenciaram no processo para a geração do composto requerido.
9. O emprego da microscopia eletrônica de varredura serviu apenas como uma ferramenta auxiliar na avaliação do processo de pirólise rápida de bagaço de cana, pela observação dos carvões capturados no coletor de particulados do sistema isocinético.
10. As frações sólida e gasosa obtidas na balança termogravimétrica, avaliadas em determinadas temperaturas de operação, auxiliaram na avaliação destes resultados, obtidos no reator de leito fluidizado.

### **Sugestões para trabalhos futuros**

1. Através das interações indicadas em cada tópico estudado realizar um planejamento fatorial completo com réplicas, utilizando num primeiro momento os seguintes fatores: temperatura, altura do leito e quantidade de água. Caso haja o interesse de se estudar a

catálise dos voláteis obtidos no processo, sugere-se a montagem de um leito fixo após o ciclone, estando ambos os componentes do processo na temperatura de estudo.

2. Automatizar o reator de forma a obter um funcionamento mais estável do processo. Sugere-se utilizar um dos termopares localizados no interior do leito para o controle do fornecimento de energia pelas resistências elétricas.
3. Melhoria da sonda de coleta de amostras que atenda as especificações da norma.
4. De posse dos resultados analisados nesta pesquisa, otimizar os produtos de maior interesse aplicando ferramentas estatísticas e criando metodologias de operação;
5. Projetar e construir um novo ciclone a partir das condições operacionais agora conhecidas.
6. Realizar uma emulsão com etanol nos alcatrões gerados no processo e estudar as características físico-químicas no que diz respeito a estabilidade deste composto durante seu armazenamento. Acredita-se que esta seja uma das formas mais interessantes de armazenamento deste composto sem afetar suas qualidades, preservando-o como matéria-prima, tanto de combustíveis quanto de fármacos.

## Capítulo 6

### Referências bibliográficas

Adjaye, J. D.; Bakhshi, N. N. Upgrading of a wood-derived oil over various catalysts. *Biomass and Bioenergy*, v. 7, n. 1 – 6, p. 201 – 211, 1994.

Adjaye, J. D.; Bakhshi, N. N. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts. *Fuel Processing Technology*, 45, p. 161 – 183, 1995a.

Adjaye, J. D.; Bakhshi, N. N. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part II: Comparative catalyst performance and reaction pathways. *Fuel Processing Technology*, 45, p. 185 – 202, 1995b.

Adjaye, J. D.; Bakhshi, N. N. Catalytic conversion of biomass – derived oil to fuels and chemicals I: Model compound studies and reactions pathways. *Biomass and Bioenergy*, v. 8, n. 3, p. 131 – 149, 1995c.

Adjaye, J. D.; Bakhshi, N. N. Catalytic conversion of biomass – derived oil to fuels and chemicals II: Chemical kinetics parameter estimation and model predictions. *Biomass and Bioenergy*, v. 8, n. 4, p. 265 – 277, 1995d.

Agarwal, P.K.; Genetti, W.E.; Lee, Y.Y. Model for Devolatilization of Coal Particles in Fluidized Beds. *Fuel*, v. 63, p.1157-1165, 1984.

Agarwal R. K. Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose – i. the three reaction model. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 66, p. 403 – 412, 1988.

Alves, S.S.; Figueiredo, J.L. Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials by Multistage Isothermal Thermogravimetry. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, n. 13, p.123-134, Elsevier App.Sc.Pub., Amsterdã, 1988.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 1983 Annual Book of ASTM Standards, **D-3172**, vol. 05.05, p. 386-394, Philadelphia:, 1983.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 1983 Annual Book of ASTM Standards, **D-3173**, vol. 05.05, p. 395-397, Philadelphia: American Society for Testing Materials, 1983.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 1983 Annual Book of ASTM Standards, **D-3174**, vol. 05.05, p. 398-400, Philadelphia: American Society for Testing Materials, 1983.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 1983 Annual Book of ASTM Standards, **D-3175**, vol. 05.05, p. 401-405, Philadelphia: American Society for Testing Materials, 1983.

Antal Jr., M. J.; Friedman, H. L.; Rogers, F. E. Kinetics of Cellulose Pyrolysis in Nitrogen and Steam. Combustion Science and Technology, v. 21, p. 141 – 152, 1980.

Antal Jr, M. J. Biomass pyrolysis, a review of the literature. Part I: Carbohydrate pyrolysis. Advances in Solar Energy, 1, p. 61 – 113, 1982.

Antal Jr, M. J. Biomass pyrolysis, a review of the literature. Part II: Lignocellulose pyrolysis. Advances in Solar Energy, 2, p. 175 – 257, 1985.

- Antal, J.R., Várhegyi, G.; Jakab, E. Cellulose Pyrolysis Kinetics: Revisited. *Industrial and Engineering Chemistry Resource*, v.37, p. 1267-1275, 1998.
- Arastoopour, H.; Hariri, M. H.; Rehmert, A. Agglomeration in a fluidized bed with a central jet. In: *Fluidization VI* (J.R. Grace, L.W. Shemilt e M.A. Bergougnou, Eds), p. 563 – 570. Engineering Foundation, N.Y., 1989.
- Baker, E. G.; Mudge, L. K. Mechanisms of catalytic biomass gasification. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 6, p. 285 – 297, 1984.
- Baker, E. G.; Elliot, D. C. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis oils in: *Research in Thermochemical Biomass Conversion*. Elsevier Applied Science, 1988.
- Barbooti. M. M. Flash pyrolysis for the continuous conversion of reed into hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 13. p. 233 – 241, 1988.
- Bilodeau, J.F.; Thérien, N.; Proulx, P.; Czernik, S.; Chornet, E. A Mathematical Model of Fluidized Bed Biomass Gasification. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.71, n. 4, p.549-557, 1993.
- Bingyan, X.; Chuangzhi, W.; Zhengfen, L.; Guang, Z.X. Kinetic study on biomass gasification. *Solar Energy*, v. 49, n.3, p. 199-204, 1992.
- Boateng, A. A.; Walawender, W. P.; Fan, L. T.; Chee, C. S. Fluidized bed steam gasification of rice hull. *Bioresource Technology*, 40, p. 235 – 239, 1992.
- Bridgwater, A. V.; Bridge, S. A. A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies in: *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*. Elsevier Applied Science, p. 11 – 92, 1991.
- Bridgwater, A. V. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. *Fuel*, v. 74, n. 5, p. 631 – 653, 1995.

- Bridgwater, A. V., Peacocke, G. V. C. Proc. Conf. Bio-oil Product. Util., NREL, 1995 apud  
Bridgwater, A. V. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of  
biomass. *Catalysis Today*, 29, p. 285 – 295, 1996
- Bridgwater, A. V. Fast pyrolysis of biomass: a handbook. Aston University, Bioenergy research  
group, UK, v. 2, 2002.
- Bridgwater, A. V., Meier, D., Radlein, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic  
Geochemistry*, 30, p. 1479 – 1493, 1999.
- Camargo, F. L. Qualificação de calcários brasileiros quanto a absorção de SO<sub>2</sub> em leito fluidizado  
para condições típicas de combustão de carvão. São Carlos: Escola de Engenharia de São  
Carlos, Universidade de São Paulo, Dissertação (mestrado), 2001.
- Canevarolo Jr., S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber Editora, 2003.
- Carvalho Jr.; J. A.; Lacava, P. T. Emissões em processos de combustão. Editora Unesp, 2003.
- Castillo, S.; Bennini, S.; Gas, G.; Traverse, J.P. Pyrolysis Mechanisms Studied on Labelled  
Lignocellulosic Materials: Methods and Results. *Fuel*, v.68, p.174-177, Feb.1989.
- Czernik, S.; Koeberle, P. G.; Jollez, P.; Bilodeau, J. P.; Chornet, E. Gasification of residual  
biomass via the biosyn fluidized bed technology. In: *Thermochemical Biomass Conversion*,  
Ed. Bridgwater, A., Elsevier, 1992.
- Czernik, S.; Johnson, D. K.; Black, S. Stability of wood fast pyrolysis oil. *Biomass and  
Bioenergy*, v. 7, n. 1 – 6, p. 187 – 192, 1994.
- Chan, J.H.; Balke, S.T. The thermal degradation kinetics of polypropilene: Part III.  
*Thermogravimetric Analyses. Polymer Degradation and Stability*, v. 57, p. 135 - 149, 1997.

- Chan, W.R.; Kelbon, M.; Krieger, B.B. Modelling and Experimental Verification of Physical and Chemical Processes During Pyrolysis of a Large Biomass Particle. *Fuel*, v.64, p. 1505-1513, November 1985.
- Costa, S. R. A., Campos, J. R., Diniz, C. A. R. Adsorção de fenol pelo carvão ativado tipo V 190 – G. Relatório Técnico do Departamento de Estatística, UFSCar, 1995.
- Dermibas, A. Kinetics for non-isothermal flash pyrolysis of hazelnut shell. *Bioresource Technology*, v.66, n.3, pg. 247-252, 1998.
- Demirgas, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, v. 42, p. 1357 – 1378, 2001.
- Di Felice, R.; Coppola, G.; Rapagna, S.; Jand, N. Modeling of Biomass Devolatilization in a Fluidized Bed Reactor. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.77, n.2, p. 325–332, 1999.
- DiPanfilo, R.; Egiebor, N. O. Activated carbon production from synthetic crude coke. *Fuel Processing Technology*, v. 46, n. 157 – 169, 1996.
- Duval, C. *Inorganic Thermogravimetric Analysis*. 2th ed. Elsevier Publishing Company, 1963.
- Ekinci, E.; Yalkin, G.; Atakul, H.; Erdem -Senatalar, A. The Combustion of Volatiles from some Turkish Coals in a Fluidized Bed. *J.Inst. Energy*, v. 155, p. 189-191, 1988.
- Elliott, D. C. Water, alkali and char in flash pyrolysis oils. *Biomass and Bioenergy*, v. 7, n. 1 – 6, p. 179 – 185, 1994.
- Ergudenler, A.; Ghaly, A. E. Agglomeration of silica sand in a fluidized bed gasifier operating on wheat straw. *Biomass and Bioenergy*, v. 4, n. 2, p. 135 – 147, 1993.

Ergundenler, A.E.; Ghaly, A.E. A Comparative-Study on the Thermal-Decomposition of 4 Cereal Straws in a Oxidizing Atmosphere. *Bioresource Technology*, v.50, n. 3, pg.201-208, 1994.

Figueiredo, J.L.; Valenzuela, C.; Bernalt, A.; Encinar, J.M. Pyrolysis of Holmoak Wood: Influence of Temperature and Particle Size. *Fuel*, v. 68, p.174-177, Feb.1989.

Figueiredo, J.L.; Ribeiro, F. R. *Catalise Heterogênea*, 1989.

Garcia, L.; Salvador, M. L.; Arauzo, J.; Bilbao, R. Influence of catalyst weight/biomass flow rate ratio on gas production in the catalytic pyrolysis of pine sawdust at low temperatures. *Industrial and Engineering Chemistry Resource*, v. 37, p. 3812 – 3819, 1998.

Garcia, L.; French, R.; Czernik, S.; Chornet, E. Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalytic composition. *Applied Catalysis A: General*, v. 201, p. 225 – 239, 2000.

Geldart, D. *Gas Fluidization Technology*. John Wiley and Sons, 1986

Gergova, K., Galushko, A.; Petrov, N.; Minkova, V. (1992) Investigation of the porous of activated carbons prepared by pyrolysis of agricultural by products in a stream of water vapour. *Carbon*, 30 (5), p. 721 – 727.

Ghetti, P.; Ricca, L.; Angelini, L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel*, v. 75, n. 5, p. 565 – 573, 1996.

Goldberger, W. M. Collection of fly ash in a self-agglomeration fluidized bed coal burner. *ASME Paper*, n. 67, WA/FU – 3, Pittsburgh, PA, 1967.

Golovina, E. A.; Sheinman, O. K.; Arabadzhiev, V. G.; Kochan, V. M. Macrokinetic laws of gasification of coke by steam. *Thermal Engineering*, 37 (4), p. 181 – 185, 1990.

- Gómez, E. O.; Cortez, L. A. B.; Lora, E. S.; Sanchez, C. G.; Bauen, A. Preliminary tests with a sugarcane bagasse fueled fluidized bed air gasifier. *Energy Conversion e Management*, 40, p. 205 – 214, 1999.
- Graham, R. G.; Bergougnou, M. A. Overend, R. P. Fast pyrolysis of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, n. 6, p. 95 – 135, 1984.
- Gronli, M.; Antal J.R.; Várhegyi, G. A Round-Robin Study of Cellulose Pyrolysis Kinetics by Thermogravimetry, *Industrial and .Engineering Chemistry Resource*, v.38, p. 2238-2244, 1999.
- Guliurtlu, I.; Franco, C.; Mascarenhas, F.; Jogo, M. Pyrolysis of Forestry Waste in a Fluidized Bed Reactor Produce Medium Calorific Gaseous Fuel, *Pyrolysis and Gasification*, ed. Ferrero, G.L., Maniatis, K., Buekens, A. and Bridgwater, A.V., Elsevier App. Sc. Pub., 1989.
- Hall, D. O. Biomass energy. *Energy Policy – Renewables series*, p.711-737, 1991.
- Holman, J. P. *Experimental Methods for Engineers*, 6 ed., McGraw Hill, 1994.
- Horne, P. A.; Williams, P. T. Premium quality fuels and chemicals from the fluidized bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst upgrading. *Renewable Energy*, v. 5, p. 810 –812, 1994.
- Horne, P. A.; Williams, P. T. The influence of catalyst regeneration on the composition of zeolite-upgraded biomass pyrolysis oils. *Fuel*, v. 74, n. 12, p. 1839 –1851, 1995a.
- Horne, P. A.; Williams, P. T. The effect of zeolite ZSM – 5 catalyst deactivation during the upgrading of biomass-derived pyrolysis vapours. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 34, p. 65 – 85, 1995b.

- Horne, P. A.; Nugranad, N.; Williams, P. T. Catalytic coprocessing of biomass-derived pyrolysis vapours and methanol. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 34, p. 87 – 108, 1995.
- Horne, P. A.; Williams, P. T. Upgrading of biomass – derived pyrolytic vapours over zeolite ZSM – 5 catalyst: effect of catalyst dilution on product yields. *Fuel*, v. 75, n. 9, p. 1043 – 1050, 1996a.
- Horne, P. A.; Williams, P. T. The influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. *Fuel*, v. 75, n. 9, p. 1051 – 1059, 1996b.
- Horne, P. A.; Williams, P. T. Reaction of oxygenated biomass pyrolysis model compounds over a ZSM – 5 catalyst. *Renewable Energy*, v. 7, n. 2, p. 131 – 144, 1996c.
- Horne, P. A.; Nugranad, N.; Williams, P. T. The influence of steam on the zeolite catalytic upgrading of biomass pyrolysis oils. In *Developments in thermochemical conversion*. Ed. By Bridgwater, A. V.; Boocock, D. G. B Blackie Academic and Professional, v.1, 1997.
- Horovitz, H.H.; Metzger G. A New Analysis of Thermogravimetric Traces. *Analytical Chemistry*, v. 35, n.10, p. 1464 -1468, 1963.
- Islam, M. N.; Ani, F. N. Techno-economics of rice husk pyrolysis, conversion with catalytic treatment to produce liquid fuel. *Bioresource Technology*, v. 73, p. 67 – 75, 2000.
- Jianzhi, W.; Bingyan, X.; Zhenfang, L.; Xiguang, Z. Performance analysis of a biomass circulating fluidized bed gasifier. *Biomass and Bioenergy*, v. 3, n. 2, p. 105 – 110, 1992.
- Jollez, P.; Czernik, S.; Koeberle, P. G.; Bibdeau, J. F.; Chornet, E. Gasification of lignocellulosics and msw via the biosyn fluidized bed technology: a pilot plant study. 1<sup>st</sup> European Forum on Electricity Production from Biomass and Solid Wastes by Advanced Technologies. Nov. 27 – 29, Firenze (Italy), 1991.

- Karaosmanoglu, F.; Tetik, E.; Gollu, E. Biofuel production using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapeseed plant. *Fuel Processing Technology*, v. 59, p. 1 – 12, 1999.
- Keatch, C.J.; Dollemore, D. *An Introduction to Thermogravimetry*, 2th Edition, Heyden e Son Ltda., 1975.
- Kinoshita, C. M.; Wang, Y.; Zhou, J. Effect of reformer conditions on catalytic reforming of biomass – gasification tars. *Industrial of Engineering Chemistry Resource*, v. 34, n. 9, p. 2949 – 2954, 1995.
- Kosky, P. G.; Floess, J. K. Global model of countercurrent coal gasifiers. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19, p. 586 – 592, 1980.
- Kunni, D.; Lvenspiel, O., *Fluidization engineering*. Jhon Wiley and Sons, 1969.
- 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, p. 1158 - 1167, 1994.
- Lappas, A. A.; Samolada, M. C.; Iatridis, D. K.; Voutetakis, S. S.; Vasalos, I. A. Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals. *Fuel*, 81, p. 2087 – 2095, 2002.
- Lapponi, J. C. *Estatística usando Excel*. Lapponi Treinamento e Editora, 2000.
- Latham, J. L. *Cinética Elementar de Reação*. Edgard Blücher Ltda, 1974.
- Levenspiel, O. *Engenharia das reações químicas*. Edgard Blucher Ltda, 2000.
- Lombardi, G.; Pagliuso, J. D.; Goldstein Jr.; L. Performance of a tuyere gas distributor. *Powder Technology*, n. 94, p. 5 – 14, 1997.

Lora, E. S.; Soler, P. B. Determinación de parámetros cinéticos que rigen el proceso de decomposición térmica y combustión del bagazo, *Ingeniería Energética*, v.9, n.2, 1988.

Luengo, C. A.; Ciampi, G.; Cencig, M. O.; Steckelberg, C.; Laborde, M. A. A novel catalyst system for ethanol gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 17, n. 9, p. 677 – 681, 1992.

Luengo, C. A.; Ciampi, G.; Cencig, M. O.; Steckelberg, C.; Laborde, M. A. A novel catalyst system for ethanol gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 17, n. 9, p. 677 – 681, 1992.

Maggi, R. E.; Elliot, D. C. In: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Bridgwater, A. V.; Boocock, D. G. B. (eds.), Blackie Academic and Professional, p. 575 – 588, 1997.

Maniatis, K. Fluidized bed gasification of agricultural residues. *Proc. International Symposium on Application and Management of Energy in Agriculture – The role of biomass fuels*. New Delhi, may, 1990.

Maniatis, K.; Vassilatos, V.; Kyritsis, S. Design of a pilot plant fluidized bed gasifier. *Advances in Thermochemical Processing at Biomass Interlaken*, may, 1992.

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.

Mansaray, K.G.; Ghaly, A.E. Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis. *Biomass and Bioenergy*, v.17, p. 19-31, 1999c.

Meier, D.; Faix., O. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials – a review. *Bioresource Technology*, v.68, p.71-77, 1997.

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. Balanço Energético Nacional. Brasília,1999.

Maniatis, K.; Bridgwater, A. V.; Buekens, A. Fluidized bed gasification of wood: performance of a demonstration plant. *Research in Thermochemical Biomass Conversion*. Ed. A. V. Bridgwater – Elsevier Applied Science, 1988.

Maniatis, K.; Bridgwater, A. V.; Buekens, A. Fluidized bed gasification of wood. *Pyrolysis and Gasification*. Ed. G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A.V. Bridgwater, Elsevier A. Science, p. 1094 – 1105, 1989.

Minkova, V.; Marinov, S.; Budinova, T.; Stefanova, M.; Zanzi, R.; Björnbom, E.; Lakov, L. Pyrolysis of by-products from biomass in stream of water vapour and carbon dioxide. 2<sup>nd</sup> Olle Lindström Symposium On Renewable Energy Bioenergy, 9 – 11 june, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, Proceedings, p. 51 – 55, 1999.

Minkova, V., Razvigorova, M., Bjornbom, E., Zanzi, R., Budinova, T., Petrov, N. Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass. *Fuel Processing Technology*, 70, p. 53 – 61, 2001.

Montgomery, D. C.; Runger, G. C. *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*. Livros Técnicos e Científicos Editora, 2003.

Mothé, C. G.; Azevedo, A. D. *Análise Térmica de Materiais*. iEditora, 2002.

Neeft, J. P. A.; Knoef, H. A. M.; Zielke, U.; Sjoström, K.; Hasler, P.; Simell, P. A.; Dorrington, M. A.; Abatzoglou, N.; Deutch, S.; Greil, C.; Buffinga, G. J.; Brage, C.; Soumalainen, M. *Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases – version 3.1*. Energy project EEN5 – 1999 – 00507 (Tar protocol), 1999.

- Nokkosmäki, M. I.; Kuoppala, E. T.; Leppämäki, E. A.; Krause, A. O. I. A novel test method for cracking catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 44, p. 193 – 204, 1998a.
- Nokkosmäki, M. I.; Krause, A. O. I.; Leppämäki, E. A.; Kuoppala, E. T. A novel test method for catalysts in the treatment of biomass pyrolysis oil. *Catalysis Today*, 45, p. 405 – 409, 1998b.
- Nokkosmäki, M. I.; Kuoppala, E. T.; Leppämäki, E. A.; Krause, A. O. I. Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 55, p. 119 – 131, 2000.
- Oasmaa, A.; Czernik, S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils - State of the art for the end users. *Energy and Fuels*, 13, p. 914 – 921, 1999.
- Özbay, N.; Pütün, A. E.; Pütün, E. Structural analysis from pyrolysis and steam pyrolysis of cottonseed cake. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 60, p. 89 – 101, 2001.
- Orfão, J.J.M.; Antunes, F.J.A.; Figueiredo, J.L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reaction model. *Fuel*, v.78, n.3, p.349-358, 1999.
- Pillai, K.K. Devolatilization and Combustion of Large Coal Particles in a Fluidized Bed. *Journal of the Institute of Energy*, p.3-7, March 1985.
- Pillai, K.K. The Influence of Coal Type on Devolatilization and Combustion in Fluidized Beds, *Journal of the Institute of Energy*, n. 54, p. 142-150, Sept. 1981.
- Pillai, K.K. A Schematic for Coal Devolatilization in Fluidized Bed Combustors. *Journal of the Institute of Energy*, p.132-133, Sept. 1982.
- Piskorz, J.; Radlein, D. S. A. G.; Scott, D. S.; Czernik, S. Pretreatment of wood and cellulose for production of sugars by fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 16, p. 127 – 142, 1989.

- Probstein, R. F.; Hicks, R. E. Synthetic fuels. McGraw Hill Book Co., New York, 1982, p. 63.
- Rao, T.R.; Sharma, A. Pyrolysis rates of biomass materials, *Energy*, v.23, n.11, p.973-978, 1998.
- Raask, E., 1985. Mineral Impurities in Coal Combustion. Hemisphere, New York, chapter 10.
- Radlein, D. S. A. G.; Piskorz, J.; Scott, D. S. Lignin derived oils from the fast pyrolysis of poplar wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 12, p. 51 – 59, 1987.
- Radlein, D. S. A. G.; Mason, S. L.; Piskorz, J.; Scott, D. S. Hydrocarbons from the catalytic pyrolysis of biomass. *Energy and Fuels*, 5, p. 760 – 763, 1991.
- Rasul, M. G., Rudolph, V. Fluidized bed combustion of australian bagasse. *Fuel*, 79, p. 123 – 130, 2000.
- Razvigorova, M.; Goranova, M.; Minkova, V.; Cerny, J. 1994. On the composition of volatiles evolved during the production of carbon adsorbents from vegetables wastes. *Fuel*, v. 73, p. 1718 – 1722.
- Reed, S.G.T.B. Thermal Data for Natural and Synthetic Fuels. Ed. Marcel Dekker, 1998.
- Reed, T. B., 1981. Biomass Gasification: Principles and Technology. New Jersey, USA.
- Rei, M. H.; Lin, F. S.; Su, T. B. Catalytic gasification of rice hull. The steam reforming reaction. *Applied Catalysis*, v. 26, p. 27 – 37, 1986.
- Reina, J.; Velo, H.; Puigjaner, L. Thermogravimetric Study of the pyrolysis of waste wood. *Thermochimica Acta*, v.320, p.161-167, 1998.
- Resende, F.L.P. Avaliação dos parâmetros cinéticos da biomassa. Relatório Final de Iniciação Científica, Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, FAPESP, 1997.

- Resende, F.L.P. Comparação entre as técnicas de análise termogravimétrica e leito fluidizado para pirólise de biomassa. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Dissertação (mestrado), 2003.
- Roberts, A.F. A Review of Kinetics Data for the Pyrolysis of Wood and Related Substances. *Combustion and Flame*, n.14, p.261-272, 1970.
- Rosillo–Calle, F.; Bajay, S. V.; Rothman, H. Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira. Unicamp, 2000.
- Ruggiero, M.; Lopes, V. L. R. Cálculo Numérico: Aspectos teóricos e computacionais. McGraw-Hill, 1988.
- Salour, D.; Yafaei, M.; Jenkins, B. M.; Kayhanian, M. Combustion of rice straw and straw/wood fuel blends in a fluidized bed reactor. *The American Society of Agricultural Engineers*. Paper nº 89-6574, December 12-15, 1989.
- 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.
- Samolada, M.C.; Vassalos, A. A Kinetic Approach to the Flash Pyrolysis of Biomass in a Fluidized Bed Reactor. *Fuel*, v.70, p. 883-889, July 1991.
- Sánchez, C.G. Estudo da volatilização e da gaseificação de biomassa em leito fluidizado. Tese de Doutorado, FEM-Unicamp, 1994.
- Schmal, M.; Monteiro, J. L. F.; Toscani, H. Gasification of high ash content coals with steam in a semibatch fluidized bed reactor *Industrial of Engineering of Chemical Process of Design and Development*, v. 22, n. 4, p. 563 – 570, 1983.

- Schoeters, J.; Miniatis, K.; Buekens, A. The fluidized bed gasification of biomass: experimental studies on a bench scale reactor. *Biomass*, 19, p. 129 – 143, 1989.
- Scott, D. S.; Majerski, P.; Piskorz, J.; Radlein, D. A second look at fast pyrolysis of biomass – the rti process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, p. 23 – 37, 1999.
- Semino, D.; Tognotti, L. Modelling and sensivity analysis of pyrolysis of biomass particles in a fluidized bed. *Computers e Chemical Engineering*, v.22, p. 699-702, 1998.
- Shafizedeh, F. Introduction do pyrolysis of biomass (Review). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 3, p. 283 – 305, 1982.
- Shamsuddin, A.H.; Williams, P.T. Devolatilization Studies of Oil-Palm Solid Wastes by Thermogravimetric Analysis. *Journal of The Institute of Energy*, n. 65, p.31-34, March 1992.
- Sharma, A.; RAO, T.R. Kinetics of pyrolysis of rice husk, *Bioresource Technology*, v.67, n.1, p.53-59, 1999.
- Shufen, L.; Ruizheng, S. Kinetic studies of a lignite char pressurized gasification with CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and steam. *Fuel*, v. 73, n.3, p. 413 -416, 1994.
- Silva, E.; Beaton, P. Determinacion de Parametros Cinéticos que Rigem el Proceso de Descomposicion Termica y Combustion del Bagazo. *Ingeneria Energetica*, v.IX, n.2, p.164-168, 1988.
- Simmons, G.; Sanchez, M. High Temperature Gasification Kinetics of Biomass Pyrolysis. *Journal of Analytical ad Applied Pyrolysis*, n.3, p.161-171, 1981.
- Sotomayor, J. *Cinética Química*. Lidel Edições Técnicas Lda, 2003.

Souza, M.E.P., Nebra, S.A., Gallo, W.L.R., Análise exergetica comparativa de sistemas de recuperação de energia dos gases efluentes de caldeiras de bagaço de cana, VII ENCIT, Proceedings of the 7<sup>th</sup> Brazilian Congresso f Engineering and Thermal Sciences, November 03 – 06, Rio de Janeiro, Brazil, 1998.

Sousa-Santos, M. L. Modeling and simulation in combustion and gasification of solids fuels. Manuscrito do curso oferecido na disciplina IM-266A, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas, 1996.

Srivastava, V.K.; Sushil; Jalan R.K. Development of mathematical model for prediction of concentration in the pyrolysis of biomass material. Indian Journal of Chemical Technology, v.3, p.71-76, 1996.

Stahlberg, P.; Lappi, M.; Kurkela, E.; Simell, P.; Oesch, P.; Nieminen, M. Sampling of contaminants from product gases of biomass gasifiers. Technical Research Center of Finland, 1998.

Stubington, J.F. The Role of Coal Volatiles in Fluidized Bed Combustion. J.Inst.Energy, v.53, p.191-195, 1980.

Su-Ping, Z.; Yong-Jie, Y.; Zhengwei, R.; Tingchen, Li. Study of Hydrodeoxygenation of bio-oil from the fast pyrolysis of biomass. Energy Sources, v. 25, p. 57 – 65, 2003.

Temkin, M. I., Cherednik, E. M., Apel'baum, L. O. Kinetics of the reactions between carbon and steam. Kinetika I Kataliz, 1968, IX (1).

Van Der Aarsen, F.G.; Beenackers, A.A.C.M.; VAN SWAAIJ, W.P.M. Thermochemical Gaseification in a Pilot Plant Fluidized Bed Wood Gasifier. Proceedings of Energy from Biomass Conference, 2th E. C. Conference, p.425-430, 1983.

- Varhegyi, G.; Szabó, P.; Antal, M.J. Kinetics of the thermal decomposition of cellulose under the experimental conditions of thermal analysis. Theoretical extrapolations to high heating rates. *Biomass and Energy*, v.7, p. 69-74, 1994.
- Vitolo, S.; Seggiani, M.; Frediani, P.; Ambrosini, G.; POLITI, L. Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuel over different zeolites. *Fuel*, 78, p. 1147 – 1159, 1999.
- Walker, P. ET AL. Reactions between carbon and gases. Moscow, Foreign Literature Publishing House, 1963.
- Watkinson, A. P.; Cheng, G.; Lim, C. J. Oxygen-steam gasification of coals in a spouted bed. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 65, p. 791, 1987.
- Wen, C. Y.; Yu, Y. H. A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity. *AIChE Journal*, v. 12, n. 3, p. 610 – 612, 1966.
- Wildegger-Gaissmaier, A.E.; Argawal, P.K. Drying and Devolatilization of Large Coal Particles Under Combustion Conditions. *Fuel*, v.69, p.44-52, Jan. 1990.
- Williams, P. T.; Horne, P. A. The role of metal salts in the pyrolysis of biomass. *Renewable Energy*, v. 4, n. 1, p. 1 – 13, 1994a.
- Williams, P. T.; Horne, P. A. Characterisation of oils from the fluidized bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst upgrading. *Biomass and Bioenergy*, v. 7, n. 1 – 6, p. 223 – 236, 1994b.
- Williams, P. T.; Horne, P. A. The influence of catalyst regeneration on the composition of zeolite – upgraded biomass pyrolysis oils. *Fuel*, v. 74, n. 12, p. 1839 – 1851, 1995.

Williams, P. T.; Besler, S. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy*, v. 7, n. 3, p. 233 – 250, 1996.

Williams, P. T.; Nugranad, N. Comparison from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. *Energy*, 25, p. 493 – 513, 2000.

Williams, P. T.; Nugranad, N.; Horne, P. Influence of steam on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the zeolite catalytic upgrading of biomass pyrolysis oils in: *Handbook of advanced technologies for energy conversion of biomass*. Edited by Sala, R.

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

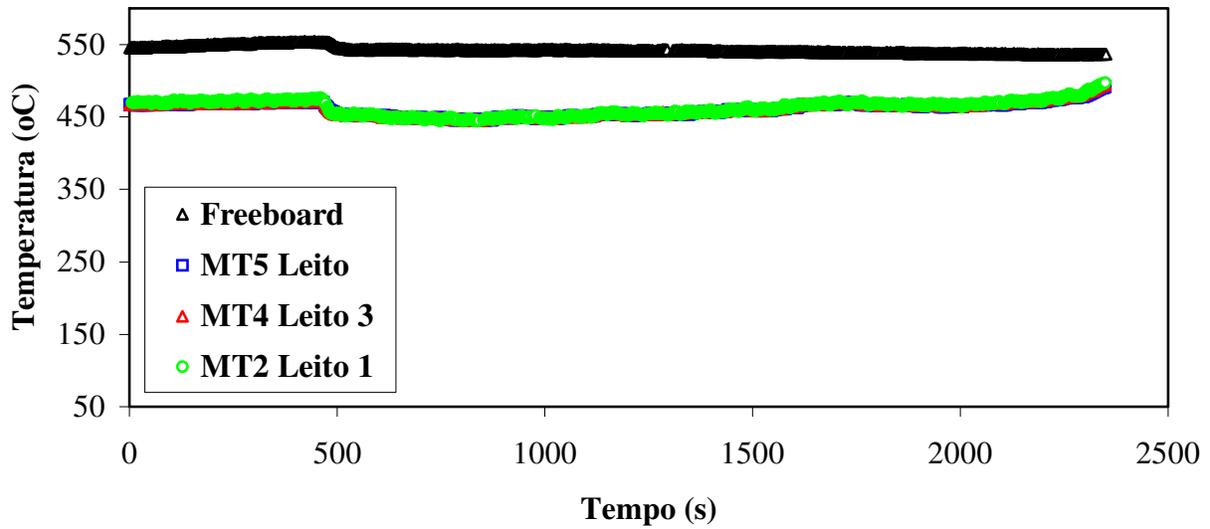
Zanzi, R.; Sjöstrom, K.; Björnbom, E. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperatures. *Biomass for Energy and Industry. Proceedings of the International Conference. Würzburg, Germany, 8 – 11 June*, p. 1581 – 1584, 1998.

Zanzi, R.; Bai, X.; Capdevila, P.; Björnbom, E. Pyrolysis of biomass in presence of steam for preparation of activated carbon, liquid and gaseous products. *6<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering. Melbourne, Austrália, 23 – 27 september*, p. 1 – 8, 2001.

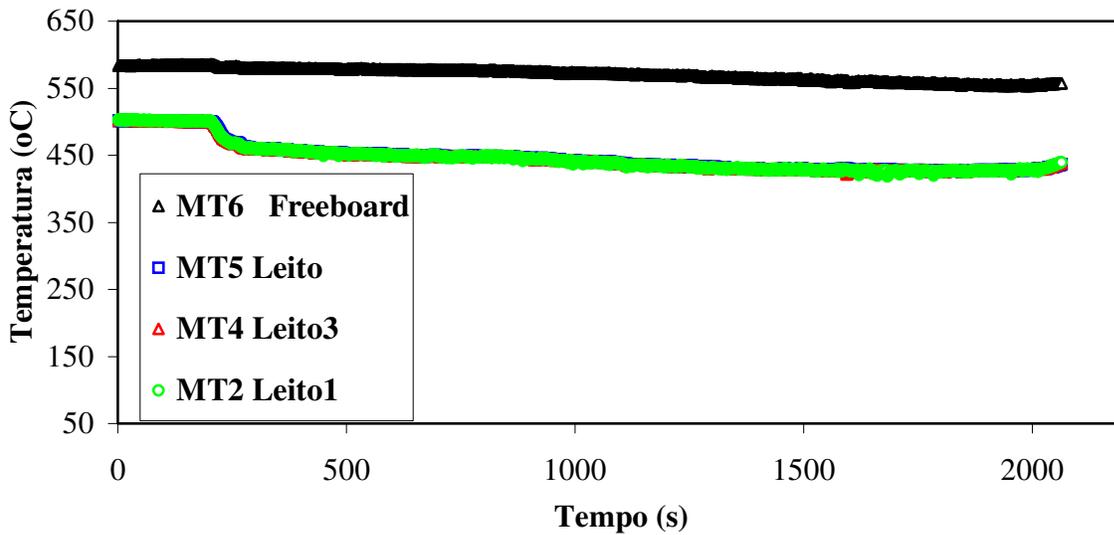
Zsakó, J.; Zsakó, J.Jr. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of thermal analysis*, v. 19, p. 333 - 345, 1980.

## **Apêndice A**

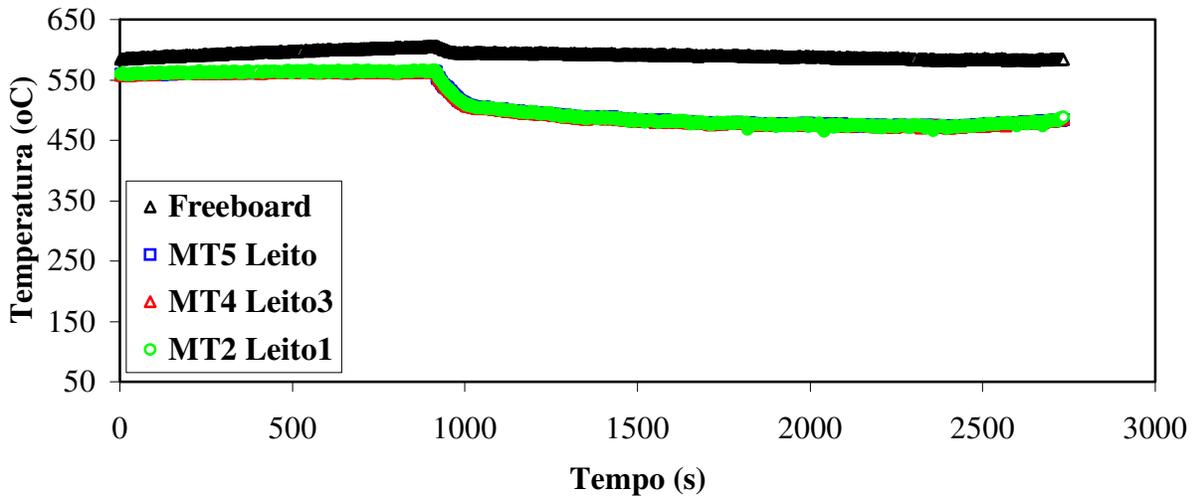
Registro das temperaturas de processo obtido por nove termopares do tipo K alocados ao longo do reator de acordo com a distribuição comentada no capítulo três e as temperaturas foram registradas pelo sistema de aquisição de dados Strawberry Tree.



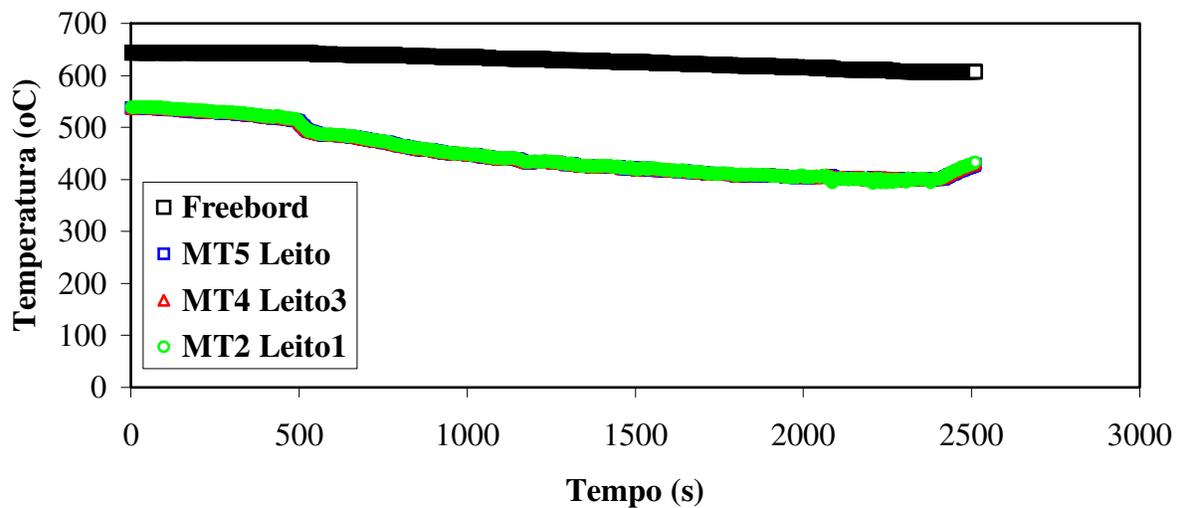
**Figura A.1** – Temperatura do leito em função do tempo do teste n° 1 na temperatura de 450 °C e altura estática do leito de 0,1 m.



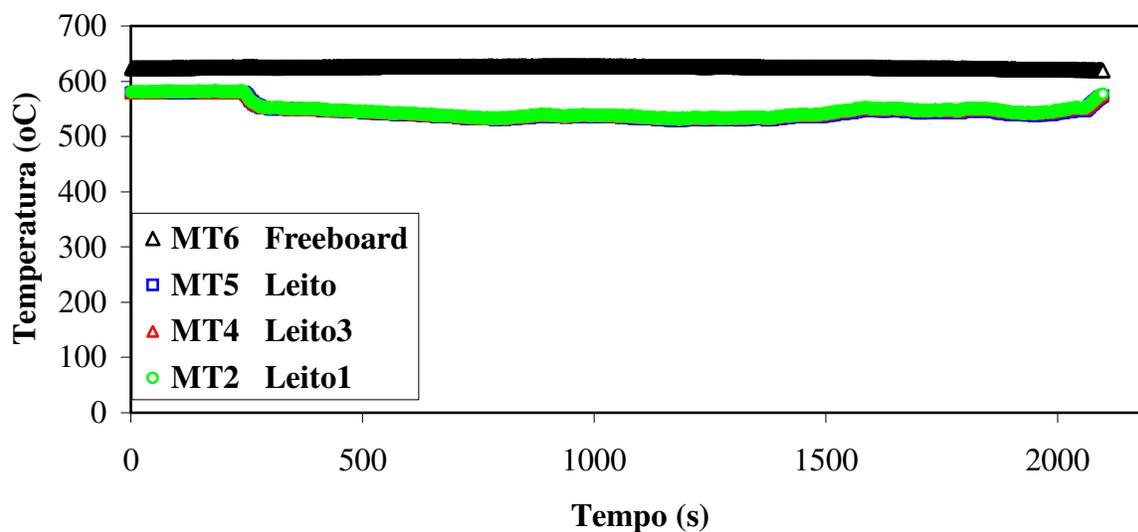
**Figura A.2** – Temperatura do leito em função do tempo do teste n° 3 na temperatura de 450 °C, altura estática do leito de 0,2 m e 0,4 L/h de água injetada no processo.



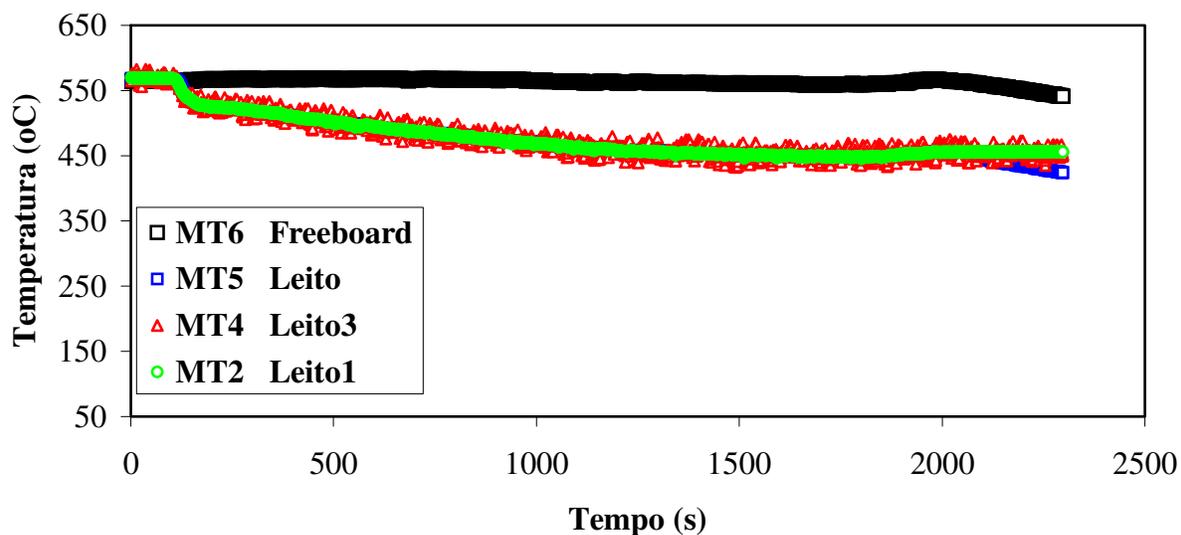
**Figura A.3** – Temperatura do leito em função do tempo do teste nº 4 na temperatura de 550 °C e altura estática do leito de 0,2 m.



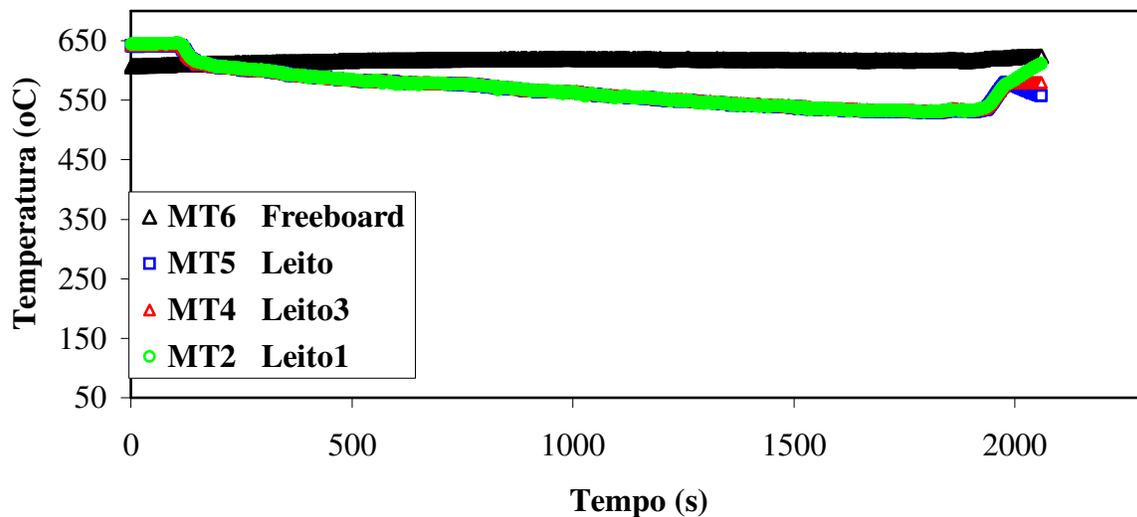
**Figura A.4** – Temperatura do leito em função do tempo do teste nº 5 na temperatura de 450 °C, altura estática do leito de 0,1 m, 0,4 L/h de água injetada no processo e 30 % de catalisador no inventário do leito.



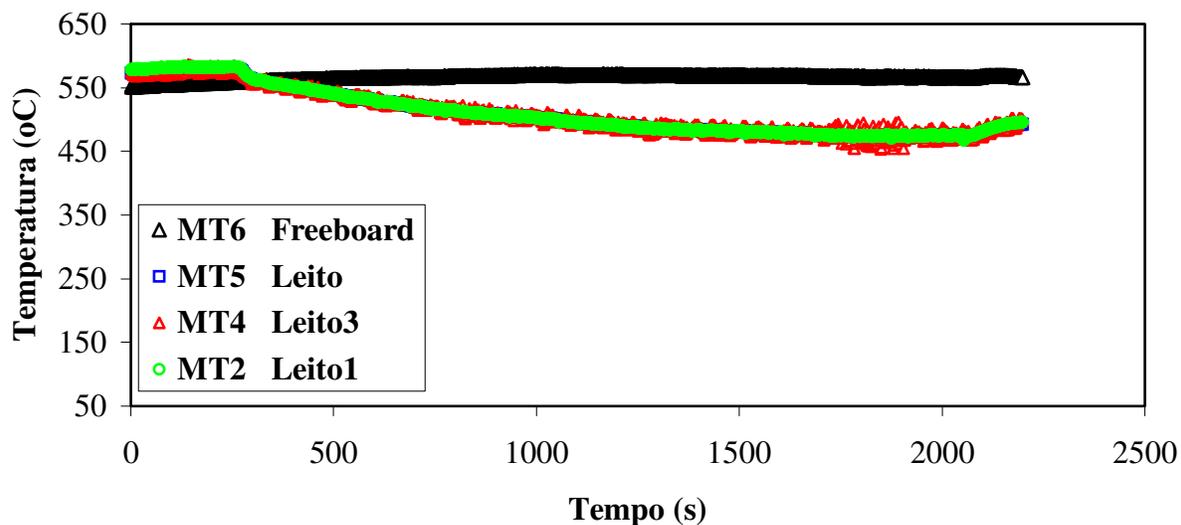
**Figura A.5** – Temperatura do leito em função do tempo do teste n° 6 na temperatura de 550 °C, altura estática do leito de 0,1 m e 30 % de catalisador no inventário do leito.



**Figura A.6** – Temperatura do leito em função do tempo do teste n° 7 na temperatura de 450 °C, altura estática do leito de 0,2 m e 30 % de catalisador no inventário do leito.



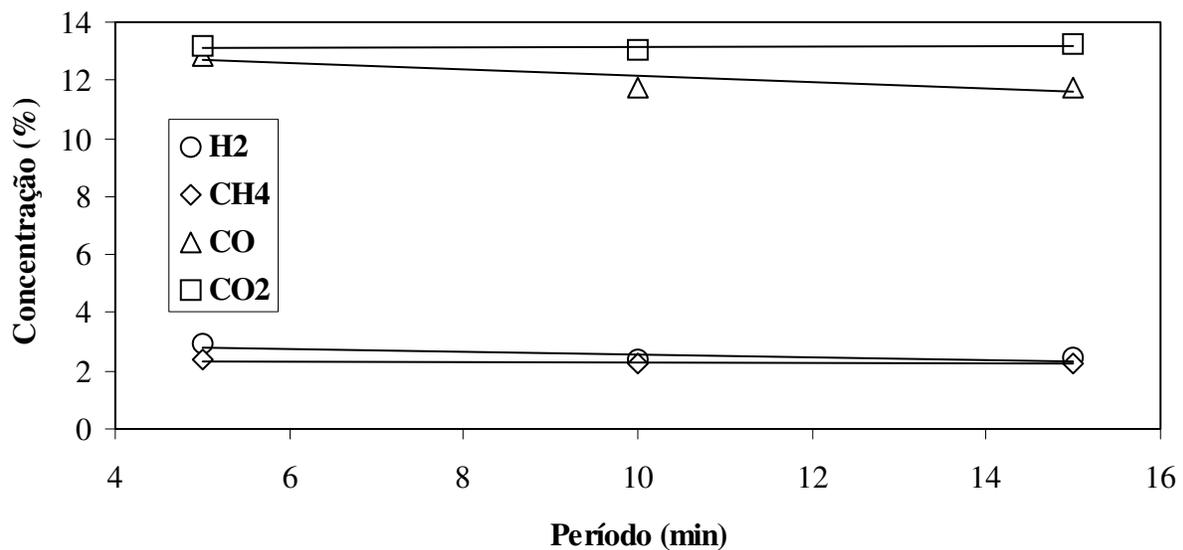
**Figura A.7** – Temperatura do leito em função do tempo do teste nº 8 na temperatura de 550 °C, altura estática do leito de 0,2 m, 30 % de catalisador no inventário do leito e 0,4 L/h de água injetada no processo.



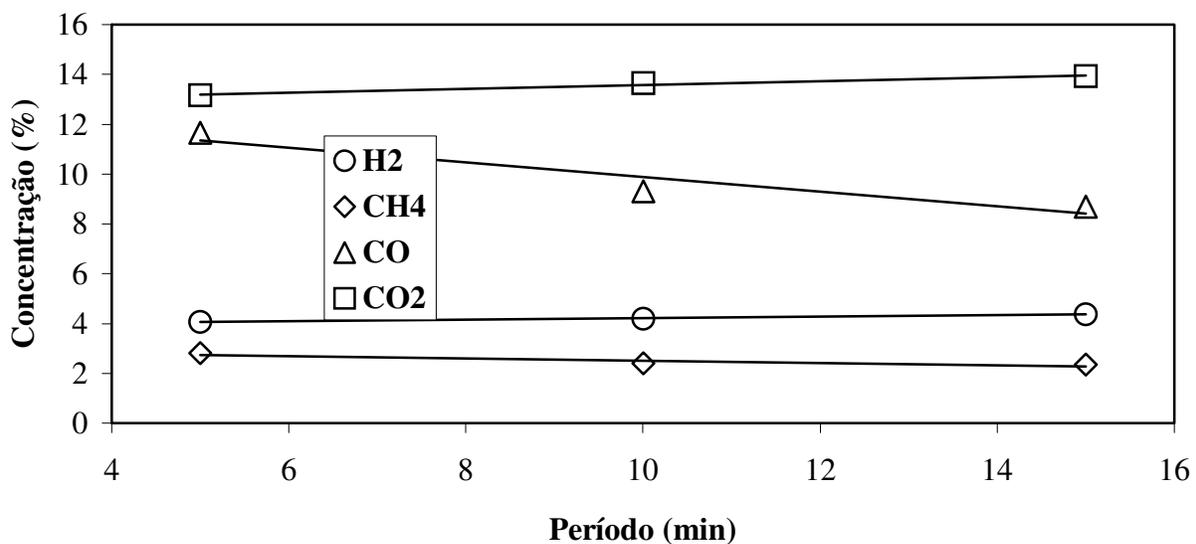
**Figura A.8** – Temperatura do leito em função do tempo do teste nº 9 na temperatura de 500 °C, altura estática do leito de 0,15 m, 15 % de catalisador no inventário do leito e 0,2 L/h de água injetada no processo.

## **Apêndice B**

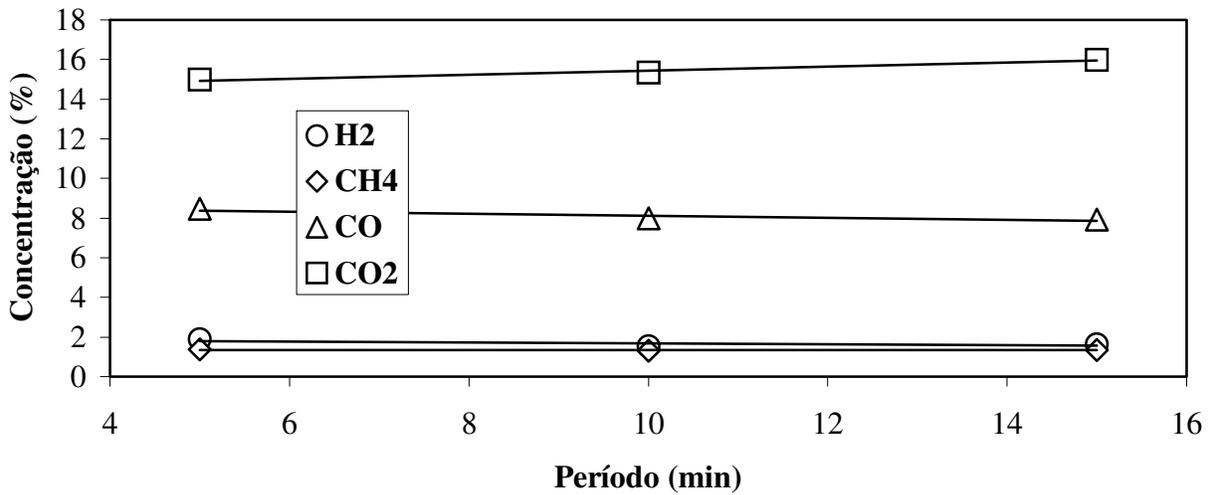
Registro das concentrações dos gases coletados ao longo do período de realização dos experimentos, em intervalos de cinco minutos, e analisados por um cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica.



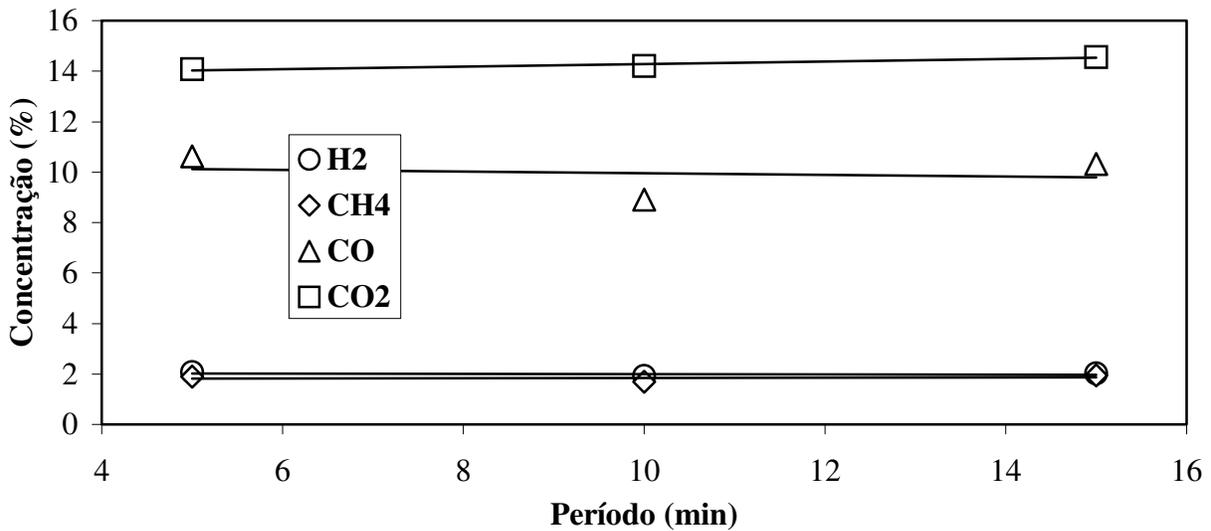
**Figura B.1** – Concentrações dos gases medidos no processo de pirólise em função do tempo do teste n° 1 na temperatura de 450 °C e altura estática do leito de 0,1 m.



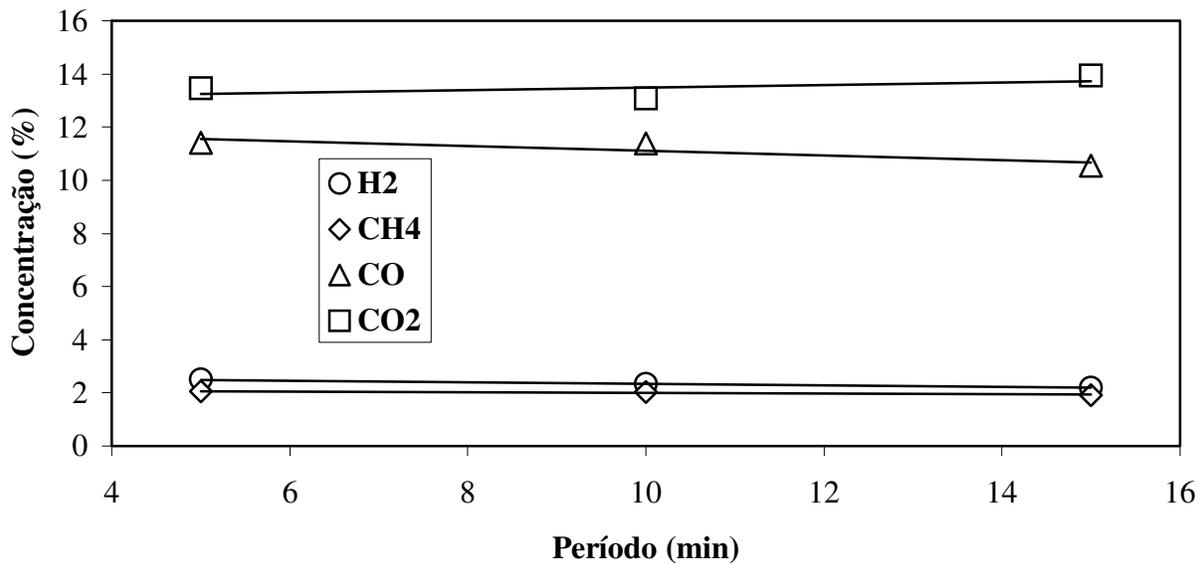
**Figura B.2** – Concentrações dos gases medidos no processo de pirólise em função do tempo do teste n° 2 na temperatura de 550 °C, altura estática do leito de 0,1 m e 0,4 L/h de água injetada no processo.



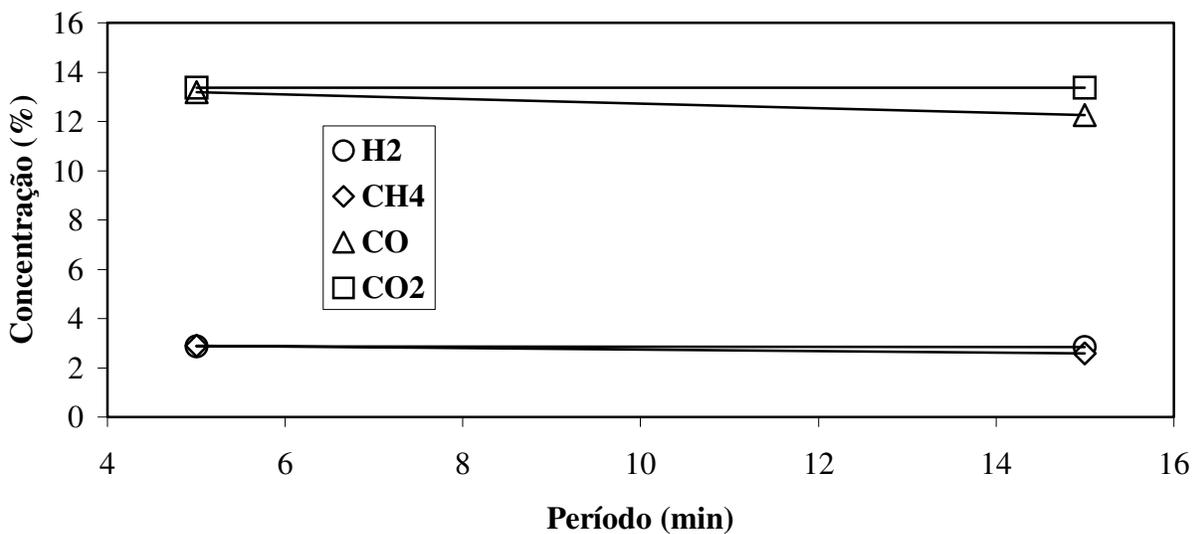
**Figura B.3** – Concentrações dos gases medidos no processo de pirólise em função do tempo do teste n° 3 na temperatura de 450 °C, altura estática do leito de 0,2 m e 0,4 L/h de água injetada no processo.



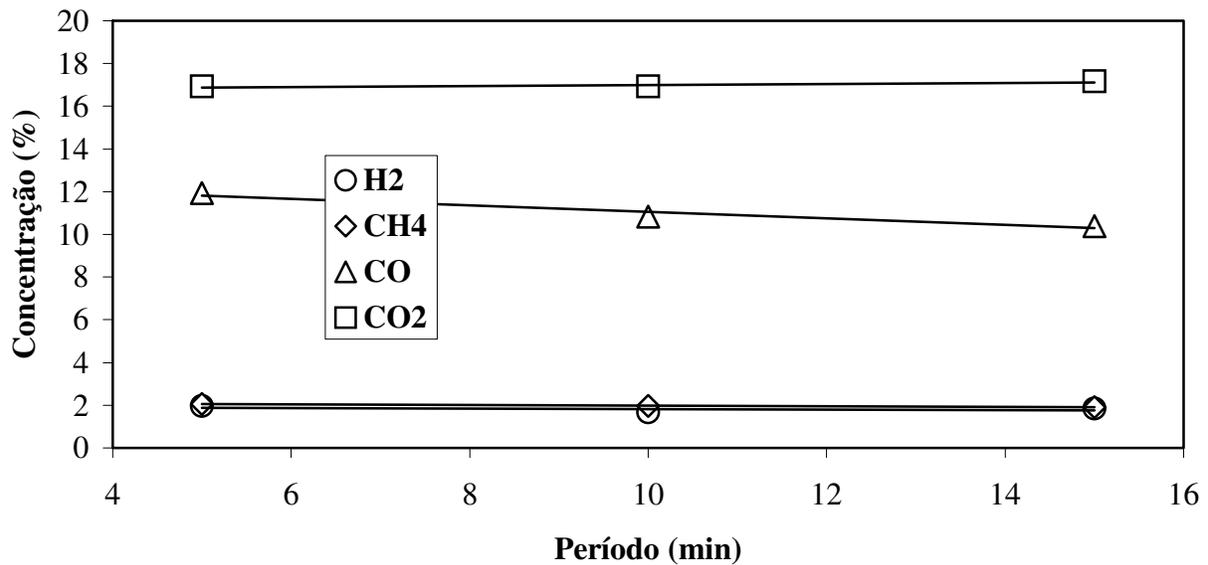
**Figura B.4** – Concentrações dos gases medidos no processo de pirólise em função do tempo do teste n° 4 na temperatura de 550 °C e altura estática do leito de 0,2 m.



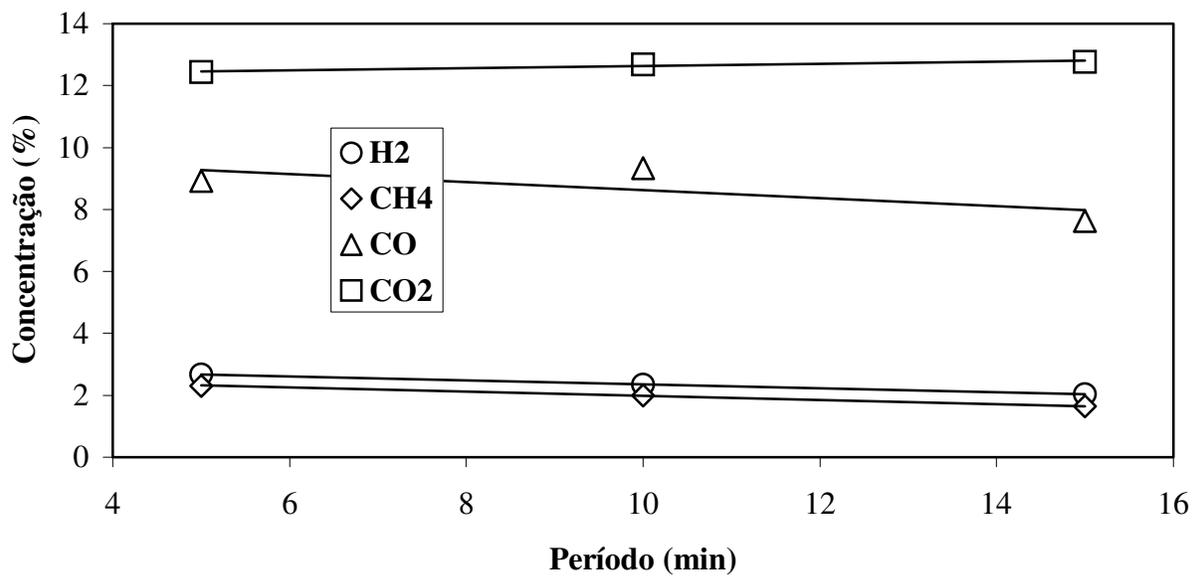
**Figura B.5** – Concentrações dos gases medidos no processo de pirólise em função do tempo do teste n° 5 na temperatura de 450 °C, altura estática do leito de 0,1 m, 30 % de catalisador no inventário do leito e 0,4 L/h de água injetada no processo.



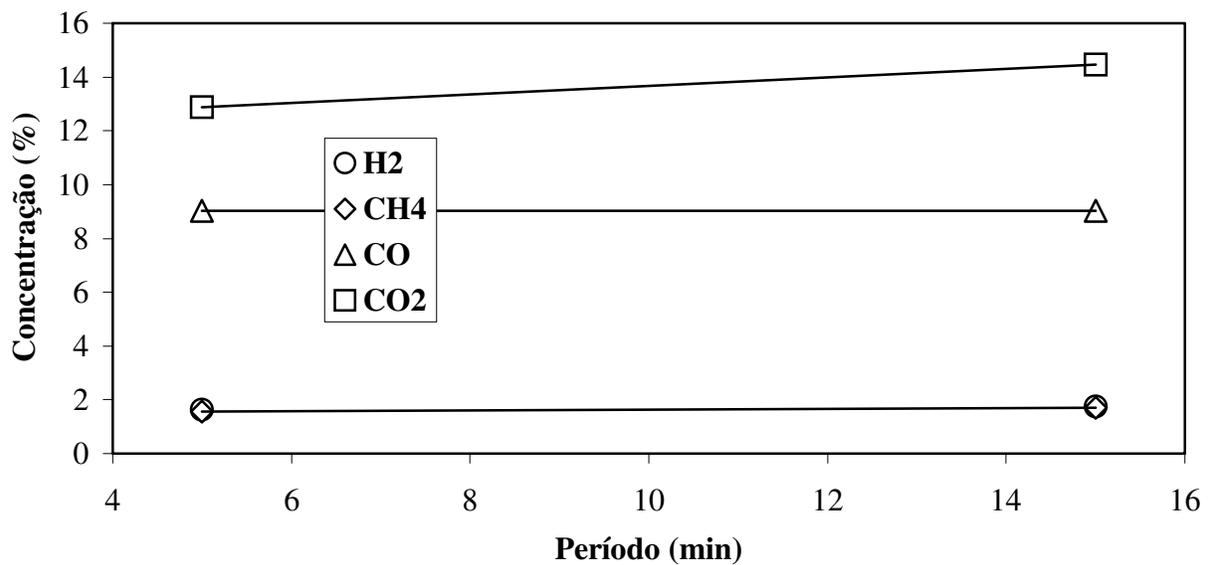
**Figura B.6** – Concentrações dos gases medidos no processo de pirólise em função do tempo do teste n° 6 na temperatura de 550 °C e altura estática do leito de 0,1 m e 30 % de catalisador no inventário do leito.



**Figura B.7** – Concentrações dos gases medidos no processo de pirólise em função do tempo do teste n° 7 na temperatura de 450 °C, altura estática do leito de 0,2 m e 30 % de catalisador no inventário do leito.



**Figura B.8** – Concentrações dos gases medidos no processo de pirólise em função do tempo do teste n° 8 na temperatura de 550 °C, altura estática do leito de 0,2 m e 30 % de catalisador no inventário do leito e 0,4 L/h de água injetada no processo.



**Figura B.9** – Concentrações dos gases medidos no processo de pirólise em função do tempo do teste nº 9 na temperatura de 500 °C e altura estática do leito de 0,15 m e 15 % de catalisador no inventário do leito e 0,2 L/h de água injetada no processo.