

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR JOÃO Paulo DA
..... SILVA E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 24/02/2012 .

.....
ORIENTADOR

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

Autor: João Paulo da Silva

Caracterização da Casca de Café (coffea arábica, L) *in natura*, e de seus Produtos Obtidos pelo Processo de Pirólise em Reator Mecanicamente Agitado

Campinas, 2012.

João Paulo da Silva

Caracterização da Casca de Café (*coffea arábica*,L) *in natura*, e de seus Produtos Obtidos pelo Processo de Pirólise em Reator Mecanicamente Agitado

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Térmica e Fluidos

Orientadora: Araí Augusta Bernárdez Pécora

Campinas
2012

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

Si38c Silva, João Paulo da
Caracterização da casca de café (coffea arábica, L) in natura, e de seus produtos obtidos pelo processo de pirólise em reator mecanicamente agitado / João Paulo da Silva. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Araí Augusta Bernardez Pécora.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Biomassa. 2. Pirólise. 3. Carvão vegetal. 4. Energia. 5. Bio-óleo. I. Pécora, Araí Augusta Bernardez. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Coffee husks characterization and its pyrolysis products obtained in a mechanically agitated bed pyrolysis process

Palavras-chave em Inglês: Biomass , Pyrolysis, Bio-char, Energy, Bio-oil

Área de concentração: Térmicas e Fluidos

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Waldir Antonio Bizzo, Jhon Jairo Ramirez Behainne

Data da defesa: 24-02-2012

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**

Dissertação de Mestrado Acadêmico

**Caracterização da Casca de Café (coffea arábica,L) in
natura e de seus produtos obtidos pelo Processo de
Pirólise em Reator Mecanicamente Agitado.**

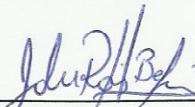
Autor: João Paulo da Silva

Orientador: Arai Augusta Bernárdez Pécora

A banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Profa. Dra. Arai Augusta Bernárdez Pécora , Presidente
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP/FEM/DETF



Prof. Dr. Jhon Jairo Ramirez-Behainne
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – DEM, Ponta Grossa, PR



Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP/FEM/DETF

Campinas, 24 de Fevereiro de 2012

*Dedico este trabalho a minha querida esposa, Kátia
Aos meus pais Antonio e Gabriela
Ao meu irmão e cunhados, Fabiano, Cássia, Junio e Brenda
Aos meus sogros, Donizete e Ossidéia
E a todos os amigos que de forma direta e indireta fizeram parte desta trajetória.*

Agradecimentos

A Deus pela presença constante em minha vida, por estar sempre ao meu lado e por sempre me mostrar o caminho mesmo nas horas mais difíceis.

A minha esposa Kátia, por que ao longo desses 10 anos nunca andei sozinho sempre tive ao meu lado todo carinho, incentivo e compreensão em todos os momentos.

À minha família, que sempre esteve ao meu lado me apoiando em todos as etapas de minha vida.

À Professora Araí, que me deu uma oportunidade, me mostrou um caminho e que por toda dedicação, atenção e orientação que me foi dedicado durante todo o período de preparação do trabalho fez com que eu pudesse realizar um sonho. Pois sem não poderia ter realizado esse mestrado, assim como todas as conquistas que foram alcançadas ao longo da minha caminhada para finalização do trabalho.

Ao Professor Dr. Jhon Jairo Ramirez-Behainne, por ter acreditado em mim ainda na fase da graduação, me orientado e por ter apontado o caminho para que esse sonho pudesse começar a ser lapidado.

Ao Professor Dr. Waldir Antonio Bizzo que muito me honrou com a sua participação na banca examinadora da defesa da dissertação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico de Pessoal de Nível Superior (CNPQ), e ao governo Canadense através do programa MITACS pelo apoio financeiro (fornecimento de bolsa).

Aos professores Dr. Franco Berruti e Cedric Briens do Institute of Chemicals and Fuels From Renewable Source (ICFAR), da Western Ontario University por toda acolhida, atenção e

conhecimento compartilhado fazendo com que não só o mestrado mais a realização do intercâmbio me levassem a realização deste trabalho.

A Professora Dr. Katia Tannous e ao Professor Dr. Caio Glauco Sanches pela participação e pelas sugestões compartilhadas durante a fase de qualificação.

À Professora Dr^a Paula Cristina Garcia Manoel Crnkovic por toda ajuda a mim dedicada nas análises termogravimétricas realizadas para a execução do trabalho.

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

A secretária do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos (DETF), Cleusa de Vasconcelos. Obrigado pela ajuda e amizade.

A todos os colegas do departamento de Engenharia Térmica e Fluidos, João Paulo, João Veiga, Renato, Marco, Yessid, Eugênio, Daniel pelo companheirismo e pelas longas horas que nos proporcionaram boas conversas no decorrer destes dois anos.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho e finalização desse mestrado mesmo quando o futuro parecia incerto.

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

RESUMO

O café é um importante produto na balança comercial brasileira e seu processamento gera a casca como um resíduo. O objetivo deste trabalho foi a caracterização física, termoquímica e fluidodinâmica da casca de café (*coffea arábica*, L) visando sua aplicação em processo de pirólise convencional em reator mecanicamente agitado e posterior caracterização das frações líquida e sólida geradas. O trabalho envolveu as seguintes etapas: (i) caracterização física e termoquímica da casca de café moída; (ii) ensaios fluidodinâmicos no leito contendo mistura binária casca de café-areia (5% de biomassa na mistura); (iii) ensaios de pirólise em reator mecanicamente agitado; e (iv) caracterização das frações sólida e líquida geradas no processo de pirólise. A etapa de caracterização das partículas envolveu a determinação da análise granulométrica, esfericidade, massas específicas, razão de Hausner, análise elementar, análise imediata, poder calorífico, análise termogravimétrica e diferencial térmica, análises da composição das cinzas e análise do teor de hemicelulose, celulose e lignina. Os ensaios de pirólise foram realizados seguindo um planejamento experimental composto central rotacional com objetivo de avaliar a influência da taxa de aquecimento (8 a 22 °C/min) e do tempo de estabilidade entre os estágios de aquecimento (1,2 a 6,8 min) sobre o rendimento da fração líquida. O maior rendimento da fração líquida foi de 56,5 %, obtido em uma taxa de aquecimento de 22°C/min e tempo de estabilidade entre os estágios de aquecimento de 4 min. Na etapa de caracterização do carvão vegetal gerado foram determinadas as massas específicas, análise elementar, análise imediata, poder calorífico, análise termogravimétrica e diferencial térmica, além da determinação da velocidade mínima de fluidização no leito contendo a mistura carvão-areia (5% de biomassa na mistura). A fração líquida foi submetida à análise de umidade, pH, poder calorífico e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. Os resultados dos ensaios fluidodinâmicos mostraram que a presença de 5% (em massa) de casca de café no leito provoca o aumento da velocidade de mínima fluidização em 45%. Foi verificado que a casca de café possui um grande potencial como fonte energética para aplicação em processos de pirólise em função das propriedades do carvão e do líquido gerado em temperaturas superiores a 300°C. A composição e teor de cinzas da casca de café também fazem do carvão uma boa opção como fertilizante em função dos nutrientes presentes. Em todas as frações líquidas geradas foram observados compostos com aplicações

industriais, mostrando que o óleo obtido através da pirólise da casca de café possui potencial não só como combustível, mas também como fonte de componentes para a indústria química.

Palavras chave: Casca de café, Caracterização de biomassas, Pirólise, Carvão vegetal, Bio-óleo.

ABSTRACT

Coffee is an important product in the Brazilian commercial balance and its processing generates husks as waste. In order to increase information available about coffee husks biomass and its energetic potential, this work presents an experimental study including: (i) physical and thermo-chemical characterization of grinded coffee husks; (ii) hydrodynamics tests to minimum fluidization velocity determination of the binary mixture coffee husks-sand (5% weight fraction of biomass); (iii) pyrolysis tests in a mechanically agitated bed; and (iv) characterization of pyrolysis solid and liquid products. The particle characterization step included the determination of particle size distribution, sphericity, densities, Hausner ratio, ultimate and proximate analysis, heating value, thermo-gravimetric analysis, thermo-differential analysis, ash composition, and hemicelluloses, cellulose and lignin content. The pyrolysis tests were carried out following a central composite rotate design of experiments in order to evaluate the heating rate (from 8 to 22°C/min) and the time between the heating stages (from 1.2 to 6.8min) on the bio oil yield. The bio-oil greatest yield was 56.5% that was obtained using a heating rate of 22°C/min and time between the heating stages of 4min. The bio-char characterization involved density, ultimate and proximate analyses, heating value, thermo-gravimetric analysis, differential thermal analyses and determination of the minimum fluidization velocity of the char-sand mixture (5% weight fraction of biomass). The liquid fraction was submitted to moisture, pH, heating value and gas chromatography (using a mass spectrometer) analysis. Results from hydrodynamics studies show that the presence of 5% biomass in the bed material increases the minimum fluidized bed velocity about 45%. Pyrolysis results show that coffee husks presents a good potential as feedstock to the process due to char and bio-oil (fractions obtained at temperatures higher than 300°C) properties. Additionally, results from ash characterization showed that the bio-char produced presents a good potential as fertilizer. High values chemical compounds were identified in the produced liquid fractions, showing that this product presents high potential, not only as a fuel, but also as a source of chemical compounds to the chemical industry.

Key words: Coffee husks, Biomass characterization, Pyrolysis, Bio-char, Bio-oil.

Lista de Figuras

2.1.	Diagrama de Van Krevelen	6
2.2.	Variação das matrizes energética nacional e mundial entre a década de 70 e atual	9
2.3.	Necessidades do decréscimo das emissões de gases do efeito estufa	10
2.4.	Produção em milhões de toneladas no período de 2000 a 2011	11
2.5.	Classificação de Geldart	18
2.6.	Curva fluidodinâmica teórica	22
2.7.	Correlação entre diâmetro médio e velocidade da partícula adimensional	27
2.8.	Principais estruturas de uma biomassa	33
2.9.	Principais etapas do processo de termo-degradação dos compostos da biomassa e suas faixas de temperatura	34
2.10.	Principais famílias de compostos obtidos a partir da pirólise dos principais compostos da biomassa	35
3.1.	Esquema do sistema experimental de leito fluidizado	53
3.2.	Vista interna do reator de pirólise	54
3.3.	Vista geral do agitador	55
3.4.	Sistema de Condensadores	56
3.5.	(A) Vista lateral do reator de Pirólise (B) Vista frontal do reator de Pirólise	57
3.6.	Reator de pirólise de leito mecanicamente agitado	58
3.7.	Perfil de temperatura do processo para taxa de aquecimento de 20 °C/min e 4 minutos para tempo de estabilidade entre os estágios	60
3.8.	Gráfico mostrando pontos codificados para o planejamento experimental	61
3.9.	pHmêtro e soluções tampão utilizadas para calibração do equipamento	63
3.10.	Titulador automático Titrand 890	64
4.1.	Aspecto das amostras in-natura (a) e depois do processo de moagem (b)	65
4.2.	Distribuição granulométrica da casca de café	67
4.3.	Distribuição granulométrica acumulativa da casca de café	67
4.4.	Classificação de Geldart para a casca de café	69

4.5.	Massa específica das misturas de casca de café e areia em função do número de batidas	70
4.6.	Razão de Hausner para as misturas de casca de café e areia em função do número de batidas	71
4.7.	Análise termogravimétrica da casca de café in natura em atmosfera oxidante (ar) e taxa de aquecimento de 20°C/min	74
4.8.	Análise térmica diferencial para casca de café em atmosfera oxidante (ar) e taxa de aquecimento de 20°C/min	74
4.9.	Análise termogravimétrica para casca de café em atmosfera inerte (N ₂) e taxa de aquecimento de 10 °C/min	76
4.10.	Análise termogravimétrica para casca de café em atmosfera inerte (N ₂) e taxa de aquecimento de 15 °C/min	76
4.11.	Análise termogravimétrica para casca de café em atmosfera inerte (N ₂) e taxa de aquecimento de 20 °C/min	77
4.12.	Análise diferencial térmica em atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10°C/min	79
4.13.	Análise diferencial térmica em atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 15°C/min	79
4.14.	Análise diferencial térmica em atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 20°C/min	80
4.15.	Curva fluidodinâmica para a mistura casca de café in natura-areia (5% em massa de biomassa)	84
4.16.	Curva fluidodinâmica para a mistura carvão da casca de café in natura-areia (5% em massa de biomassa)	84
4.17.	Superfície de resposta para o rendimento da fração líquida do processo de pirólise	88
4.18.	Massa específica das misturas de carvão de casca de café e areia em função do número de batidas	92
4.19.	Razão de Hausner para misturas de carvão de casca de café e areia em função do número de batidas	92
4.20.	Análise termogravimétrica do carvão vegetal e sua respectiva derivada em	

atmosfera oxidante (ar) e taxa de aquecimento de 20°C/min	94
4.21. Análise diferencial térmica do carvão vegetal em atmosfera oxidante e taxa de aquecimento de 20°C/min	94

Lista de Tabelas

2.1.	Países que mais produziram energia a partir de fontes renováveis em 200	98
2.2.	Países que mais investiram em energia renovável no mundo em 200	98
2.3.	Distribuição granulométrica do bagaço de cana	15
2.4.	Valores para as constantes k_1 e k_2	23
2.5.	Poder calorífico superior de algumas biomassas, óleo e carvão obtido a partir da pirólise	29
2.6.	Análise imediata (base seca) de algumas biomassas	30
2.7.	Valores típicos para análise imediata para algumas biomassas	32
2.8.	Teores percentuais (em massa) de componentes estruturais de biomassas	36
2.9.	Análise de fluorescência de raios X do bagaço de cana-de-açúcar e da palha da cana-de-açúcar	37
2.10.	Classificação do processo de pirólise	40
2.11.	Teores de umidade da fração líquida obtidas a partir de ensaios de pirólise	44
2.12.	Resultados de pH das frações líquidas obtidas a partir da pirólise de biomassas	45
3.1.	Faixa de operação dos condensadores em função da temperatura do reator	59
3.2.	Valores codificados e reais para as variáveis estudadas	61
3.3.	Condições do cromatógrafo utilizado para as análises	64
4.1.	Fração mássica retida em cada peneira e seu respectivo desvio padrão	66
4.2.	Massa específica real e aparente da partícula, massa específica do leito e porosidade (ou fração volumétrica de poros) da partícula e do leito de partículas de casca de café in natura	68
4.3.	Poder calorífico e análise imediata da casca de café in natura e do carvão obtido no processo de pirólise	72
4.4.	Parâmetros obtidos a partir da análise térmica da casca de café in natura em atmosfera oxidante	75
4.5.	Parâmetros obtidos a partir da análise térmica da casca de café in natura em atmosfera inerte e taxas de aquecimento entre 10 e 20°C/min	78
4.6.	Análise elementar da casca de café in natura	81

4.7.	Composição química das cinzas da casca de café	82
4.8.	Principais compostos da casca de café in natura	82
4.9.	Propriedades da areia utilizada nos testes fluidodinâmicos	83
4.10.	Velocidade terminal das diferentes frações granulométrica da casca de café	86
4.11.	Valores codificados, reais e resposta para o planejamento experimental além dos rendimentos para carvão e gás produzidos no processo de pirólise	87
4.12.	ANOVA para o rendimento da fração líquida	88
4.13.	Tabela ANOVA para análise do erro puro	90
4.14.	Massa específica real(ρ_r), aparente (ρ_s), do leite livremente empacotado (ρ_b) e porosidade do carvão de casca de café (ϵ_s) e do leite de carvão vegetal(ϵ_b)	91
4.15.	Poder calorífico e análise imediata do carvão obtido no processo de pirólise	93
4.16.	Parâmetros obtidos a partir da análise térmica do carvão em atmosfera Oxidante	95
4.17.	Análise elementar da casca de café	95
4.18.	Propriedades das frações líquidas coletadas (pH, umidade e poder calorífico em diferentes faixas de temperatura	97

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras Latinas

D_{cc} - Diâmetro do círculo circunscrito	[μm]
D_{ci} - Diâmetro do círculo inscrito	[μm]
\bar{d}_p - diâmetro médio de Sauter	[μm]
d_{pi} - diâmetro médio da partícula retida na peneira i	[μm]
$M_{amostra}$ - massa da amostra	[kg]
M_{pic} - massa do picnômetro seco	[kg]
M_1 - massa do picnômetro contendo o fluido utilizado na análise	[kg]
M_2 - massa do picnômetro contendo o fluido e a amostra de partículas sólidas	[kg]
PCI - Poder Calorífico Inferio	r[kJ/kg]
PCS - Poder Calorífico Superior	[kJ/kg]
P_1 - pressão na célula onde está contida amostra após ser introduzido gás He	[kg/m ²]
P_2 - pressão após a conexão entre a célula	[kg/m ²]
RH- Razão de Hausner	[-]
$R_{máx.}$ - Maior taxa de degradação	[%/s]
$T_{máx.}$ - Temperatura na qual ocorre a maior taxa de degradação	[°C]
V_c - volume da célula onde está contida a amostra	[m ³]
V_b - Volume do leito livremente empacotado	[m ³]
V_{bb} - Volume do leito batido	[m ³]
V_p - volume da partícula	[m ³]
V_r - volume da célula de referência	[m ³]
V_r - volume da célula de referência	[m ³]
x_i - fração mássica retida na peneira de abertura i	[-]
x_i - fração mássica retida na peneira de abertura i	[-]

.....

Letras Gregas

ΔT_e - Faixa de temperatura onde ocorre a degradação da biomassa	[°C]
ϕ - Esfericidade	[-]
ρ - Massa específica do n-heptano, a uma dada temperatura	[kg/m ³]
ρ_b - Massa específica do leito livremente empacotado	[kg/m ³]
ρ_{bb} - Massa específica do leito batido	[kg/m ³]
ρ_r - Massa específica real	[kg/m ³]
ρ_s - Massa especifica aparente	[kg/m ³]

.....

Abreviações

BEN- Balanço Energético Nacional

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

DETF - Departamento de Engenharia Térmica e Fluidos

DOE- Design of Experiments

GC-MS- Gas chromatography–mass spectrometry

ICFAR- Institute for fuels and chemicals from alternative resource

IEA- International Energy Agency

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

.....

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos	3
1.2. Justificativas	4
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. Aplicação e importância de biomassas como fonte energética	5
2.2. Casca de café (<i>coffea arábica, L</i>)	11
2.3. Caracterização física de partículas sólidas	13
2.3.1. Tamanho e forma	13
2.3.2. Massa específica aparente, massa específica real e porosidade da partícula	16
2.3.3. Classificação das partículas segundo Geldart	18
2.3.4. Massa específica do leito empacotado naturalmente (<i>bulk density</i>) e porosidade	19
2.3.5. Massa específica do leito batido e Razão de Hausner	20
2.4. Caracterização fluidodinâmica de sistemas gás-sólido	21
2.4.1. Velocidade de mínima fluidização	21
2.4.2. Velocidade terminal	25
2.5. Caracterização termoquímica de biomassas	27
2.5.1. Poder calorífico	27
2.5.2. Análise imediata	29
2.5.3. Análise termogravimétrica e diferencial térmica	30
2.5.4. Análise elementar	31
2.5.5. Análise de celulose, hemicelulose e lignina	32
2.5.6. Análise de fluorescência de raios-X das cinzas	36
2.6. Pirólise de biomassas	37
2.6.1. Pirólise lenta	40
2.6.2. Pirólise intermediária ou convencional	41
2.6.3. Pirólise rápida	41
2.6.4. Produtos obtidos a partir da pirólise de resíduos do grão de café	42

2.7. Caracterização dos produtos obtidos pela pirólise	43
2.7.1. Caracterização da fração sólida	43
2.7.2. Caracterização da fração líquida	44
2.7.3. Caracterização da fração gasosa	46
3. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1. Preparação da casca de café para o processo de pirólise	47
3.2. Caracterização da casca de café	47
3.2.1. Tamanho e esfericidade	47
3.2.2. Massa específica aparente, massa específica real e porosidade da partícula	48
3.2.3. Massa específica e porosidade do leito	49
3.2.4. Massa específica do leito batido e razão de Hausner	49
3.2.5. Poder calorífico	50
3.2.6. Análise Imediata	50
3.2.7. Análise termogravimétrica e diferencial térmica	51
3.2.8. Análise elementar	51
3.2.9. Análise de celulose, hemicelulose e lignina	52
3.2.10. Análise de Fluorescência de raios-X das cinzas	52
3.3. Caracterização Fluidodinâmica – Velocidade de mínima fluidização do leito Contendo mistura binária biomassa-areia	52
3.4. Ensaio de pirólise em reator mecanicamente agitado	54
3.4.1. Condições operacionais e planejamento experimental	58
3.5. Caracterização das frações sólida e líquida	62
3.5.1. Caracterização da fração sólida (carvão vegetal)	62
3.5.2. Caracterização da fração líquida	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
4.1. Acondicionamento inicial da biomassa	65
4.2. Caracterização da casca de café <i>in natura</i> moída	66
4.2.1. Tamanho e esfericidade	66

4.2.2.	Massa específica e porosidade da partícula e do leito	68
4.2.3.	Massa específica batida e Razão de Hausner	70
4.2.4.	Poder calorífico e análise imediata	71
4.2.5.	Termogravimetria e análise térmica diferencial	72
4.2.6.	Análise elementar	81
4.2.7.	Caracterização dos compostos das cinzas da casca de café	81
4.2.8.	Teores de hemicelulose, celulose e lignina	82
4.3.	Caracterização fluidodinâmica	83
4.3.1.	Determinação da velocidade de mínima fluidização no leito contendo mistura binária biomassa-areia	83
4.3.2.	Determinação da velocidade terminal	85
4.4.	Ensaio de pirólise	86
4.5.	Caracterização da fração sólida gerada nos ensaios de pirólise	90
4.5.1.	Massa específica (real, aparente e do leito) e porosidade do carvão vegetal e do leito	90
4.5.2.	Massa específica do leito batido e Razão de Hausner	91
4.5.3.	Poder calorífico e análise imediata do carvão	93
4.5.4.	Análise termogravimétrica e diferencial térmica	93
4.5.5.	Análise elementar	95
4.6.	Caracterização da fração líquida	96
4.6.1.	Análise cromatográfica	96
4.6.2.	Umidade, pH e poder calorífico das diferentes frações do óleo	97

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
APÊNDICE A – Granulometria	109
APÊNDICE B – Esfericidade	110
APÊNDICE C – Cromatogramas	112
ANEXO A – Análise Imediata	115
ANEXO B – Medida de Poder Calorífico	116

1. INTRODUÇÃO

Até meados do século XIX a lenha foi a principal responsável em suprir a maior parte de energia consumida no mundo. No entanto a lenha começou a ser substituída por outras fontes de energia ainda no século XIX, por advento da revolução industrial, primeiramente na Europa, e mais tarde nos Estados Unidos. Devido ao aumento da demanda no consumo de combustíveis deu-se então início a era dos combustíveis fósseis (NOGUEIRA E LORA, 2003).

O uso dos combustíveis fósseis passou a ser questionado a partir da ocorrência de eventos que ficaram conhecidos como choques do petróleo, primeiramente em 1973 e depois em 1979. Segundo Nogueira e Lora (2003), os sucessivos aumentos nos preços do petróleo fizeram com que as biomassas passassem a ser consideradas como alternativas lucrativas para substituição de uma parte do petróleo, que na maioria das vezes era importado. Contudo em 1985, o valor do barril voltou a patamares praticados em 1973, fazendo com que as biomassas deixassem de ser economicamente interessantes.

Já nos anos noventa, com o surgimento de novas tecnologias incorporadas a conversão de biomassas em energia concomitantemente ao apelo ambiental, deu-se então o impulso definitivo para a utilização de fontes de energia renováveis e de baixo impacto ambiental. A diversificação da matriz energética também passou a ser estimulada devido a rumores da exaustão das reservas de petróleo a médio e longo prazo. No entanto com a crescente dificuldade na extração de novas reservas de petróleo, as quais muitas vezes encontram-se em alto mar e a grandes profundidades, aumentaram-se as críticas quanto à exploração de petróleo em alto mar, uma vez que foram responsáveis pela ocorrência de inúmeros acidentes ambientais com o vazamento de milhares de toneladas de petróleo. Esses vazamentos deixaram marcas permanentes no meio ambiente como o acidente no Golfo do México em 2010 (U.S. Department of Health & Human Services, 2011).

As dificuldades, bem como as polêmicas e mesmos as rejeições, que o Brasil vem encontrando, para novos investimentos em geração de energia através da instalação de usinas hidrelétricas de grande porte e/ou de usinas nucleares, levou o país a buscar iniciativas no sentido de aumentar e desenvolver a utilização de outras formas de energia, tais como as que utilizam biomassas como combustíveis.

Hall e House (2005) citam, além do programa de produção do etanol brasileiro, alguns outros exemplos ao redor do mundo, bem sucedidos na utilização de biomassas para geração de energia como:

- Programas para utilização de licor negro, lenha e resíduos de madeira para queima em combustores na Finlândia, Suécia e Áustria;

- Programa de geração de energia elétrica a partir da queima do bagaço de cana nas ilhas Maurício;

- Programas de utilização de biogás na China e Índia.

Existem diversos processos industriais para a termo-conversão de biomassas em energia como a combustão, pirólise e gaseificação. A pirólise, objeto deste trabalho, é o processo onde a biomassa é termicamente degradada em uma atmosfera sem a presença de oxigênio. Para Babu (2008) e Laird *et al.* (2009), a pirólise é uma promissora rota de conversão de biomassa em produtos sólidos (carvão vegetal), líquido (alcatrão, e outros produtos orgânicos como ácido acético, acetona e metanol, etc.) além de produtos gasosos (H_2 , CO_2 , CO , hidrocarbonetos, etc.), pois estes produtos constituem importantes fontes de energia e de compostos químicos com maior valor agregado.

Os principais parâmetros controlados nos processos de pirólise, como a temperatura de operação, a taxa de aquecimento e o tempo de residência dos vapores gerados, podem ser ajustados de forma a maximizar a produção de um determinado produto desejado. Segundo de Wild (2011), dependendo das condições operacionais, o processo de pirólise pode ser classificado em pirólise lenta (carbonização e torrefação), intermediária (convencional) e pirólise rápida. As condições operacionais do processo de pirólise podem ser escolhidas de acordo com o tipo de produto final desejado de tal forma que, se maiores rendimentos da fração líquida são desejados, os processos de pirólise convencional e rápido são indicados. Além disso, esses processos permitem a geração de produtos químicos de elevado valor agregado, como a cafeína, produto gerado na pirólise da casca de café.

A determinação das propriedades de biomassas é fundamental para o entendimento dos processos de conversão que a utilizam, bem como para o desenvolvimento de novas tecnologias capazes de transformar a energia contida na biomassa de maneira eficiente e ambientalmente

amigável. Atualmente, também os resíduos agrícolas são considerados como potenciais fontes de energia, além de poderem contribuir para o desenvolvimento econômico de comunidades rurais.

O aumento da demanda de energia, em função do desenvolvimento econômico e do crescimento populacional observado nas últimas décadas, exige que novas fontes de energia renováveis e econômicas sejam devidamente caracterizadas. Nesse contexto, a casca de café apresenta um grande potencial para aplicações energéticas que utilizam a pirólise, uma vez que anualmente é gerada uma enorme quantidade desse resíduo o qual apresenta propriedades adequadas ao processo. Na visão de Nogueira e Lora (2003), a caracterização das principais propriedades e a definição da origem da biomassa são etapas preliminares para a concepção de sistemas de conversão energética otimizados.

1.1. Objetivos

Constitui o objetivo principal deste trabalho a caracterização física, termoquímica e fluidodinâmica da casca de café (*coffea arábica*) para aplicação desta biomassa em processo de pirólise convencional em reator mecanicamente agitado e posterior caracterização das frações líquida e sólida geradas.

Objetivos Específicos

- Determinar as propriedades da casca de café *in natura* (distribuição granulométrica, massa específica, razão de Hausner, esfericidade, poder calorífico, análise imediata, análise elementar, teores de celulose, hemicelulose, lignina e de compostos minerais presentes nas cinzas, além de parâmetros cinéticos de degradação);
- Submeter a casca de café a ensaios de pirólise em reator de leito agitado mecanicamente, avaliando a influência da taxa de aquecimento do reator e do tempo de residência em diferentes patamares de temperatura sobre os produtos gerados no processo;

- Determinar as propriedades da fração líquida (umidade, poder calorífico, pH e cromatografia) coletada à diferentes temperaturas de operação do reator para o teste de pirólise onde ocorreu o maior rendimento desse produto;
- Determinar as propriedades do carvão (massa específica, razão de Hausner, poder calorífico, análise imediata, análise elementar e parâmetros cinéticos de degradação) gerado no teste onde ocorreu o maior rendimento da fração líquida;
- Levantar a curva fluidodinâmica das misturas binárias: (i) casca de café in natura e areia e (ii) carvão gerado no reator de pirólise e areia visando a determinação da velocidade de mínima fluidização dessas misturas.

1.2. Justificativas

- A casca de café apresenta grande potencial de utilização para fins energéticos devido à quantidade de material disponibilizado no Brasil e características intrínsecas ao processo a que são submetidas antes de serem descartadas, que resulta em uma biomassa com baixo teor de umidade.
- O processo de pirólise oferece, adicionalmente, a oportunidade de produzir produtos químicos de alto valor agregado presentes na fração líquida como compostos fenólicos e ácidos orgânicos. Também o carvão gerado no processo tem aplicação como combustível, como fertilizante para recomposição de minerais do solo e como carvão ativado.
- É grande a quantidade de resíduos provenientes de atividades agroindustriais e sua deposição em aterros gera um problema ambiental que exige solução. Nesse contexto, o estudo do aproveitamento da casca de café como combustível ou como geradora de compostos com elevado valor agregado visa contribuir para o desenvolvimento tecnológico sustentável do País.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura abordando os seguintes tópicos, julgados de interesse para este trabalho: aplicação e importância de biomassas como fonte energética, caracterização de partículas sólidas, caracterização fluidodinâmica de sistemas gás-sólido, caracterização termoquímica de biomassas, pirólise de biomassas e caracterização de seus produtos.

2.1. Aplicação e importância de biomassas como fonte energética

Biomassa é um termo utilizado para designar toda matéria orgânica derivada de plantas e animais. Logo, podemos considerar como biomassas as plantas como a cana de açúcar e árvores como o pinus e o eucalipto, bem como os resíduos do processamento de produtos agrícolas como as cascas de café e arroz, fezes de animais e resíduos orgânicos domiciliares e industriais.

Assim como os combustíveis fósseis, as biomassas possuem carbono e hidrogênio em sua composição, além de uma grande parcela de átomos de oxigênio e outros componentes, como nitrogênio e potássio, o que provoca a redução da quantidade de energia a ser liberada por unidade de massa de biomassa.

Demirbas (2003) comparando o carvão mineral com diversas biomassas afirmam que estas de uma forma geral apresentam menos carbono; mais oxigênio, sílica e potássio; menos alumínio e ferro; menor poder calorífico, densidade e friabilidade e maior teor de umidade. Outra diferença significativa que existe entre os combustíveis de origem fóssil e biomassas é a quantidade de material volátil que pode chegar a ser 85% em biomassas sujeitas a uma temperatura de 500 °C, quando em combustíveis fósseis esse teor é significativamente menor, variando ao redor de 10 a 25%.

O diagrama de Van Krevelen (Fig. 2.1) relaciona a razão entre a concentração molar de hidrogênio e carbono ($[H]/[C]$) e a razão da concentração de oxigênio e carbono ($[O]/[C]$). É

importante ressaltar que o poder calorífico de um combustível aumenta com o decréscimo da razão [O]/[C] e com o aumento da razão [H]/[C].

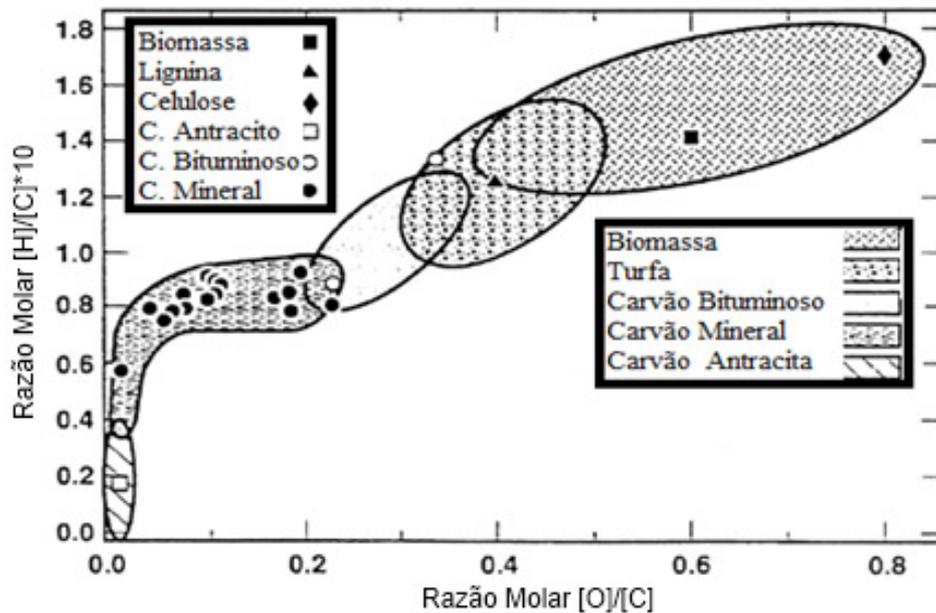
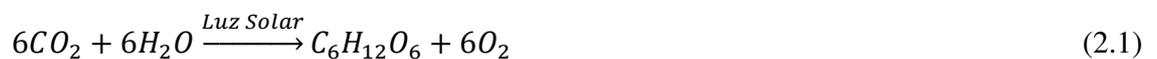


Figura 2.3. Diagrama de Van Krevelen adaptado de Basu (2010)

A fotossíntese é o processo pelo qual as biomassas vegetais se originam. De acordo com Klauss (1998), a fotossíntese é o processo bioquímico no qual o dióxido de carbono, “sequestrado” da atmosfera, reage com a água na presença de luz solar, produzindo um monossacarídeo (hexose) e liberando oxigênio para a atmosfera (Eq. 2.1):



Pode-se dizer que a planta, através do processo de fotossíntese armazena a energia proveniente da luz solar. Segundo Nogueira e Lora (2003), a parcela da luz que é absorvida pelas plantas para fotossíntese tem comprimento de onda variando entre 400 e 700 nm e representa aproximadamente 50% da energia solar disponível na face da Terra. De acordo com Basu

(2010), uma vasta quantidade de biomassa cresce todos os anos sequestrando dióxido de carbono da atmosfera e, quando queimada, ocorre a liberação do dióxido de carbono que havia sido previamente sequestrado. Por esta razão é possível assumir que a biomassa não contribui com o aumento da concentração dos gases do efeito estufa na atmosfera.

Estimativas mundiais sobre a quantidade de energia que poderia ser obtida através do uso de biomassas variam substancialmente de estudo para estudo. Segundo Berndes *et al.* (2003), as expectativas sobre a quantidade de energia à nível mundial, que pode ser fornecida a partir de biomassas varia muito entre os pesquisadores que estudaram esse assunto, encontrando-se previsões, para o ano de 2050, desde cerca de 100 EJ/ano até quase 400 EJ/ano.

No trabalho de Berndes *et al.* (2003) é mostrado que biomassas tem o potencial de se transformar na maior fonte de energia primária no decorrer do século XXI. Nesse sentido, o Brasil assume uma posição de destaque no cenário mundial. Conforme relatório divulgado pela Organização das Nações Unidas, até 2030, o mundo terá oportunidade de passar por uma transformação no seu sistema energético permitindo que países em desenvolvimento aperfeiçoem seus processos atuais visando à obtenção de energia mais limpa, sustentável, acessível e confiável.

Ainda conforme o relatório divulgado pela Organização das Nações Unidas (2010), essa mudança requer ajustes de quase todas as economias mundiais, vasto incremento nos investimentos em estrutura (mais de R\$1trilhão/ano), rápido desenvolvimento de múltiplas tecnologias energéticas e mudanças de comportamento quanto ao consumo energético. Atualmente pode-se citar, como destaques em consumo de energia renovável, países como Estados Unidos, China, Alemanha, Espanha e Índia. O Brasil aparece em décimo lugar entre os países que mais produzem energias denominadas “limpas” (Tab. 2.1).

Tabela 2.1 Países que mais produziram energia a partir de fontes renováveis em 2009
(Organização das Nações Unidas, 2010).

País	Capacidade instalada de energia renovável (GW)
Estados Unidos	53,4
China	52,5
Alemanha	36,2
Índia	16,5
Japão	12,9
Restante da União Européia EU-27	12,3
Itália	9,8
França	9,4
Brasil	9,1

Já na classificação dos países que mais investiram em energia limpa em 2009 (Tab. 2.2) o Brasil aparece em sexto lugar. Essa classificação também é liderada por China e Estados Unidos seguidos por Reino Unido e Espanha.

Tabela 2.2. Países que mais investiram em energia renovável no mundo em 2009
(Organização das Nações Unidas, 2009).

País	Capacidade instalada de energia renovável (Bilhões de U\$)
China	29,8
Estados Unidos	11,2
Reino Unido	10,7
Espanha	10,4
Restante da União Europeia EU-27	9,1
Brasil	6,7
Alemanha	3,7
Itália	2,6
Canadá/México	2,1

O Plano Nacional de Energia 2030 (MME, 2007) mostra que o Brasil reúne características para a geração de energia limpa que o fazem ser destaque em relação a qualquer outro país. Como exemplo destacam-se os itens relativos a: (i) áreas disponíveis para agricultura com impacto ambiental limitado ao socialmente aceitável; (ii) possibilidade de múltiplos cultivos e intensa radiação solar ao longo do ano; (iii) diversidade do clima; (iv) exuberância da biodiversidade; e (v) existência de um desenvolvimento técnico-científico específico da zona tropical, associado a uma agroindústria sólida e produtiva. Essas características já têm refletido na diferenciação da matriz energética nacional em relação à matriz energética mundial durante os últimos 40 anos (Fig. 2.2). Nessa figura é possível verificar a grande dependência de matriz energética nacional em relação a biomassas na década de 70, ao contrário do restante do mundo que na época já era bastante dependente de combustíveis de origem fóssil.

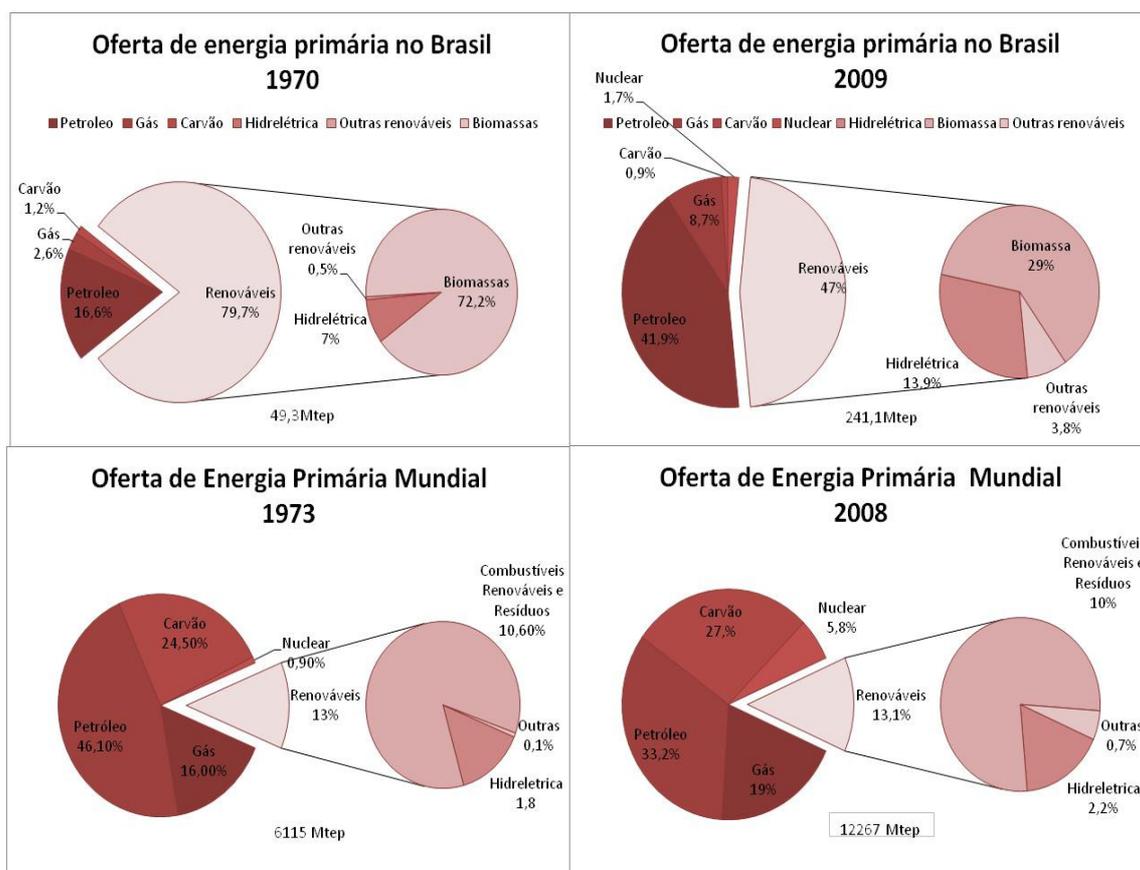


Figura 2.2 - Variação das matrizes energética nacional e mundial entre a década de 70 e atual (MME, 2011/IEA, 2010).

Com o decorrer de 40 anos, a partir de 1970, é possível notar que o Brasil ainda possui uma matriz energética na qual a fonte de energia renovável representa praticamente a metade da oferta total de energia.

Comparando os dados de 1970 e de 2009, verifica-se o aumento da dependência de combustíveis não renováveis, porém o Brasil ainda aparece como um país menos dependente de combustíveis de origem não renovável do que o resto do mundo.

Fischedick *et al.* (2007) apresentaram uma estimativa da necessidade do decréscimo das emissões de gases de efeito estufa (Fig. 2.3), os quais são principalmente provenientes de combustíveis de origens fósseis. Esse decréscimo é importante para que a estimativa do aumento da temperatura global esteja dentro de uma faixa considerada aceitável. O decréscimo de emissões necessário implica em reduzir a quantidade de gases de efeito estufa entre 60 a 80% até 2050. Nesse cenário as biomassas tem importância fundamental.

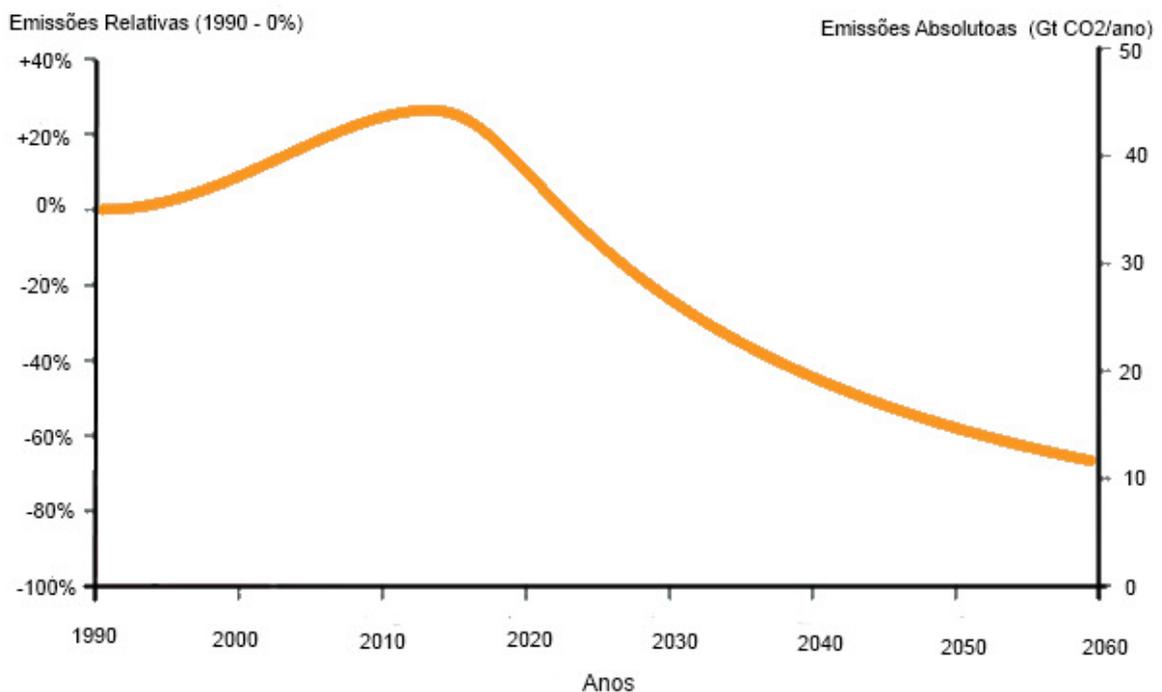


Figura 2.3- Necessidades do decréscimo das emissões de gases do efeito estufa (adaptado de Fischedick *et al.*, 2007).

2.2. Casca de café (*coffea arábica, L*)

O Brasil é o maior produtor mundial de café e segundo estimativa da CONAB (2011) a produção em 2011 pode chegar 2,68 milhões de toneladas. Segundo o mesmo relatório o café arábica representa cerca de 74,6% do total beneficiado, e o estado brasileiro com a maior produção é Minas Gerais com 66,6% do total do café arábica beneficiado.

O café é uma cultura bienal, intercalando ciclos de baixa e alta produtividade. Na figura 2.4 podemos visualizar como a produção cresceu desde o ano 2000, tanto nos ciclos de baixa como de alta produtividade.

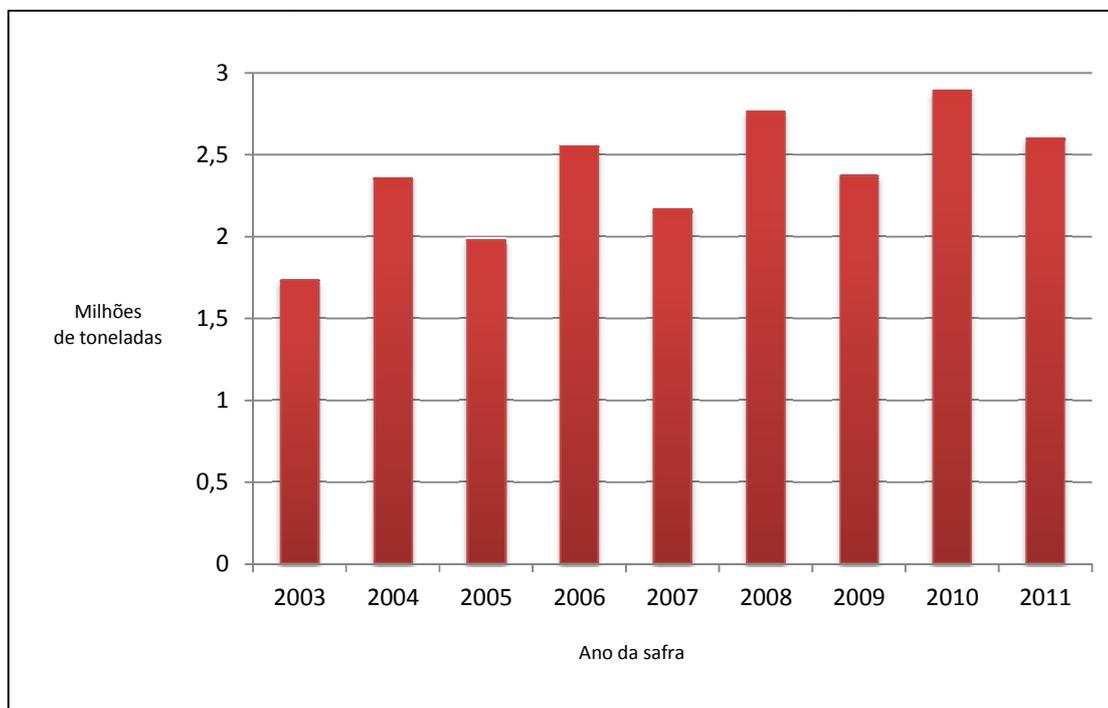


Figura 2.4 - Produção em milhões de toneladas no período de 2000 a 2011.

O beneficiamento do café compreende as etapas nas quais a semente do café é separada das demais partes. O beneficiamento do café pode ser feito por duas maneiras distintas, que são a via seca e a via úmida.

O beneficiamento por via seca é o mais utilizado pelos produtores sendo utilizado no beneficiamento de 75% do café colhido. Neste processo o café colhido pode ou não ser lavado,

para retirada de impurezas como pedriscos e galhos. Depois dessa etapa, o café é espalhado em terreiros para uma secagem natural preliminar. Em seguida o café é levado ao secador rotativo onde ocorre a secagem final. O teor de umidade mínimo para esta etapa é próximo de 12% segundo a Revista Cafeicultura (2011). Depois de seco o café é levado a máquinas de beneficiamento que separam grãos da casca. O café é então torreficado e moído para o consumo.

A casca de café é utilizada tradicionalmente como adubo, alimento para animais e como combustível utilizado no processo de secagem do próprio café. Segundo Vale *et al.* (2007), uma tonelada de grãos e uma tonelada de resíduos são obtidos, a partir do processamento de duas toneladas de café em coco. Isto significa que em 2011 foram gerados aproximadamente 1,34 milhões de toneladas de resíduos da produção de café.

Além de grande volume, a casca de café também apresenta algumas características desejáveis para uma possível aplicação energética. Em seu estudo Saegner *et al.* (2010) levantaram as principais características da casca de café para o processo de combustão. Nele são relatados os resultados da análise imediata indicando teores de umidade (11,4%), voláteis (64,6%), cinzas (4%) e carbono fixo (20%). Saegner *et al.* (2010) observaram que os baixos teores de cinzas e de umidade, são pontos favoráveis para a utilização desse resíduo agrícola em combustores. Além disto, Kumar *et al.* (2002) verificaram que o ponto de fusão das cinzas de casca de café é de 1020°C, valor suficientemente elevado para evitar que ocorra a fusão das cinzas em processos de combustão.

Vale *et al.* (2007) realizaram a caracterização da casca de café para posterior aplicação em processo de torrefação. Nesse estudo foram encontrados valores do poder calorífico superior e inferior iguais a 16,43 MJ/kg e 12,7 MJ/kg, respectivamente. Além da caracterização térmica, Vale *et al.* (2007) também determinaram a massa específica do leito formado pela biomassa, empacotado naturalmente, obtendo um valor de 166,5 kg/m³. A partir desses dados verificaram que a concentração de energia para a casca de café pode ser estimada em 2124 MJ/m³.

Em seu trabalho, Velez *et al.* (2009) apresentaram a caracterização da casca de café colombiano visando aplicá-la em processo de gaseificação. Nesta caracterização foram determinadas as concentrações de carbono (46,51%), hidrogênio (6,77%), oxigênio (46,20%), nitrogênio (0,43%) e enxofre (0,09%). Esses dados forneceram subsídios para a análise do

processo de gaseificação e fornece informações sobre o potencial de liberação de energia desse resíduo durante o processo de queima.

Outra aplicação para a casca de café é a briquetagem, que consiste na compressão da biomassa de modo a formar aglomerados densos de partículas (briquetes). Felfli *et al.* (2011), comentaram que a briquetagem viabiliza, em termos econômicos, o transporte entre o produtor de café e a indústria geradora de energia que pode utilizar o briquete na alimentação de sua caldeira.

2.3. Caracterização física de partículas sólidas

Neste item serão apresentados os principais parâmetros para a caracterização física de partículas sólidas.

2.3.1. Tamanho e forma

A caracterização do tamanho e forma de partículas é muito importante, pois exercem influência sobre propriedades do material como: grau de escoabilidade, massa específica, porosidade do leito fixo, comportamento fluidodinâmico do leito fluidizado, velocidade terminal e taxas de transferência de calor e de massa. Essas características podem ser quantificadas de diversas formas, como relatado por Yang (2003) sendo muito dependente do próprio tamanho de partícula envolvido.

Cortez *et al.* (2008) reportaram três métodos principais para a determinação de tamanhos de biomassas: (i) método que envolve o uso de equipamentos eletrônicos como a Microscopia Eletrônica, (ii) método físico baseado na sedimentação das partículas e (iii) peneiramento utilizando peneiras padronizadas.

O método de determinação de tamanho através de peneiramento consiste na separação mecânica das diferentes frações de tamanho do material através do uso de um conjunto de peneiras padronizadas (série Tyler) de abertura de malha conhecida e empilhadas uma sobre a

outra. O empilhamento é feito da maior até a menor abertura que abrange a faixa de diâmetros da amostra de partículas.

O resultado da análise de distribuição de tamanhos é a determinação da dimensão característica do conjunto de partículas, parâmetro comumente representado pelo diâmetro médio de Sauter (\bar{d}_p), mostrado na Eq. (2.2). Yang (2003) e Foust *et al.* (1982) consideram que o diâmetro médio de Sauter é o que melhor descreve a interação entre gás e partículas em sistema fluidizados, sendo o mais utilizado na área de fluidização por levar em consideração tanto o volume como a área superficial das partículas.

$$\bar{d}_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{pi}}} \quad (2.2)$$

Na equação (2.2), x_i representa a fração mássica retida na peneira de abertura i ; e d_{pi} é o diâmetro da partícula retida na peneira i [μm], que é considerado igual ao valor médio entre os diâmetros das aberturas das peneiras i e $i+1$.

Cortez *et al.* (2008) apresentaram uma distribuição granulométrica de bagaço de cana (Tab. 2.3) aplicado para processos de conversão de energia onde verifica-se a ampla faixa granulométrica do material (12,7 a 0,149 mm), característica usual em reatores que utilizam biomassas. O diâmetro médio de Sauter desse material foi determinado como sendo igual a 0,724 mm.

Tabela 2.3 - Distribuição granulométrica do bagaço de cana (adaptado de Cortez *et al.*, 2008).

Tyler	Abertura em mm	Fração mássica retida
+1/2	+12,7	0,00821
-1/2+3/8	-12,7+9,52	0,01026
-3/8+1/4	-9,52+6,35	0,03508
-1/4+4	-6,35+4,76	0,05345
-4+6	-4,76+3,36	0,09017
-6+8	-3,36+2,38	0,15675
-8+14	-2,38+1,19	0,06812
-14+20	-1,19+0,84	0,09233
-20+35	-0,84+0,42	0,2818
-35+48	-0,42+0,297	0,12697
-48+100	-0,297+0,149	0,05899
-100	-0,149	0,01518

A forma de uma partícula, é comumente quantificada através da propriedade físico-geométrica denominada esfericidade, fator de forma que relaciona a área superficial da partícula com a área superficial de uma esfera que apresenta o mesmo volume que a partícula. Wadell (1933) definiu a esfericidade através da Eq. (2.3):

$$\phi = \frac{\text{Área superficial de uma esfera de volume equivalente ao da partícula}}{\text{Área superficial da partícula}} \quad (2.3)$$

O valor da esfericidade de sólidos particulados está normalmente situado na faixa entre 0,5 e 1,0 onde o limite superior corresponde à esfericidade de uma partícula esférica. Partículas com formas geométricas bem definidas tem sua esfericidade facilmente obtidas a partir de equações que definem a área superficial e o volume da partícula. Dessa forma, algumas biomassas, com formato regular, podem ter sua esfericidade estimada a partir da aproximação de sua geometria à geometria de um cilindro ou de um elipsóide (BAYRAM 2005). Entretanto, uma desvantagem de se determinar a esfericidade pelo método proposto por Wadell é a dificuldade em se determinar a área superficial de partículas irregulares.

Leva (1959) e Subramanian e Arunachalam (1980) sugeriram métodos experimentais usando a equação de Ergun para avaliação da esfericidade, o que envolve a determinação da queda de pressão no regime de leito fixo cuja porosidade do leito, massa específica e tamanho das partículas são conhecidos.

Massarani e Peçanha (1989) propuseram um método simples para a determinação da esfericidade para partículas irregulares isométricas a partir da determinação do diâmetro inscrito e circunscrito da partícula (Eq. 2.4). Estas dimensões podem ser obtidas a partir da área projetada da partícula. Para uma população de partículas com diferentes formatos há a necessidade de se fazer a medida de um grande número de partículas de maneira a reduzir o erro experimental.

$$\phi = \frac{\text{Diâmetro inscrito}}{\text{Diâmetro circunscrito}} \quad (2.4)$$

Yang (2003) faz uma extensa revisão sobre definições de fatores de forma, além de apresentar resultados obtidos por diversos pesquisadores, tanto para partículas regulares como para irregulares. Nesse trabalho é possível verificar que a obtenção do fator de forma para uma partícula irregular não é uma tarefa fácil de ser realizada.

Scala e Chirone (2005) fizeram a caracterização de algumas biomassas utilizadas em processos de combustão em leito fluidizado. Os valores de esfericidade obtidos para a casca de oliva e casca de pinus foram de 0,84 (partículas entre 3,35 e 5 mm) e 0,66 (partículas entre 3,35 e 9,5mm), respectivamente.

2.3.2. Massa específica aparente, massa específica real e porosidade da partícula

A massa específica aparente de uma partícula (ρ_s) é definida como a razão entre a massa de sólido (M_s) e o volume ocupado pelas partículas (V_s), incluindo o volume de poros presentes (V_{poros}), como indicado na Eq. (2.5).

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (2.5)$$

A massa específica real da partícula (ρ_r) representa a razão entre a massa de sólido (M_s) e o volume ocupado pelas partículas excluindo o volume de poros ($V_s - V_{\text{poros}}$), como indicado na Eq. (2.6). Logo, para uma partícula que apresenta volume de poros desprezível as massas específicas real e aparente são praticamente iguais ($\rho_s \approx \rho_r$).

$$\rho_r = \frac{M_s}{V_s - V_{\text{poros}}} \quad (2.6)$$

A fração volumétrica de poros da partícula pode ser determinada a partir dos valores de ρ_s e ρ_r , conforme Eq. (2.7).

$$\varepsilon_s = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_r} \quad (2.7)$$

Existem vários métodos experimentais para a determinação do volume das partículas, incluindo, ou não, seus poros, conforme apresentado por Yang (2003). O volume de sólidos na Eq. (2.5) pode ser substituído pelo volume das partículas envoltas por um envelope, o qual pode ser obtido utilizando a técnica de picnometria. Essa técnica utiliza um recipiente com volume conhecido (picnômetro) e utiliza um fluido não miscível com a partícula (ou mesmo partículas sólidas muito finas), que permitem a determinação do volume deslocado pelas partículas sendo analisadas, quando introduzidas no picnômetro.

O volume de poros da partícula pode ser obtido por métodos de adsorção física em gás (BET: Brunauer-Emmett-Teller), picnometria à gás hélio ou porosimetria de mercúrio. Poros internos não são acessíveis aos gases e, portanto seus volumes não podem ser medidos. Na presença desse tipo de poros, a massa específica real inclui o volume de poros internos.

É importante ressaltar que, para uma partícula porosa, a redução de seu tamanho através de um processo de moagem, por exemplo, ocasiona o aumento de sua massa específica aparente, uma vez que o volume de poros é reduzido.

2.3.3. Classificação das partículas segundo Geldart

Tendo em vista as diversas propriedades das partículas, sabe-se que nem todas podem ser fluidizadas de forma eficiente. Muitas características como o diâmetro médio, esfericidade e massa específica tendem a influenciar nas características do processo de fluidização.

Geldart (1973) identificou quatro comportamentos diferentes de partículas sujeitas ao processo de fluidização, definindo quatro grupos a partir dos valores de: massa específica das partículas (ρ_s), massa específica do fluido (ρ), e diâmetro da partícula (d_p). A Fig. 2.5 apresenta o diagrama de Geldart, o qual é amplamente difundido entre os pesquisadores que trabalham com sólidos particulados.

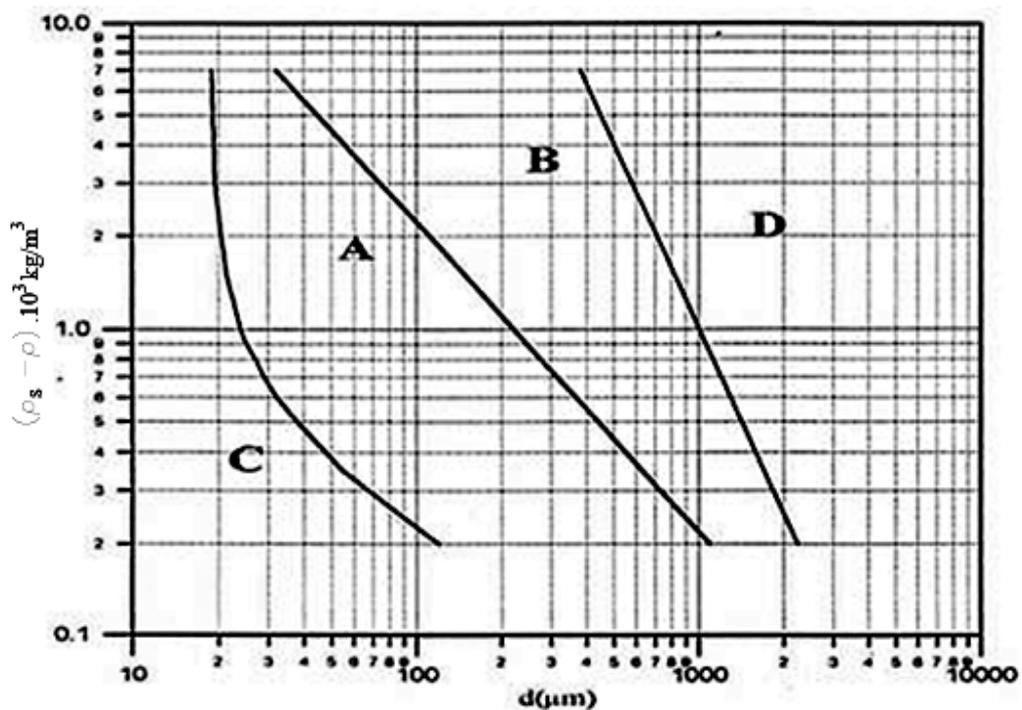


Figura 2.5 - Classificação de Geldart (adaptado de Geldart,1973).

Rodhes (1998) afirmou que o padrão de fluidização de um material particulado em um sistema gás-sólido pode ser predito estabelecendo-se em qual grupo se encontra.

As principais características de cada grupo da classificação de Geldart são:

Grupo A – Material fino, facilmente fluidizável, normalmente apresentando diâmetro entre 30 e 100 μm . Quando fluidizados por um gás em condições ambientes observa-se um regime de fluidização homogênea antes do aparecimento do regime borbulhante.

Grupo B – Formado por partículas de tamanho intermediário (normalmente entre 100 e 800 μm) que quando fluidizadas por um gás apresenta a formação de bolhas assim que é atingida a velocidade mínima de fluidização.

Grupo C – São partículas muito finas (menores que 20 μm) e coesivas que não são capazes de fluidizar. Quando sujeitas a um fluxo de ar observa-se a formação de canais preferenciais entre as partículas.

Grupo D – Grupo composto por partículas grandes (diâmetro maior do que 1mm), que possuem habilidade para produzir leitos de jorro quando submetidas à um fluxo de gás.

Processos de termoconversão como a combustão, pirólise e gaseificação operam normalmente com areia como material inerte, partícula com comportamento característico do grupo B de Geldart.

2.3.4. Massa específica do leito empacotado naturalmente (*bulk density*) e porosidade

A massa específica do leito (ρ_b) é definida como a razão entre a massa de sólidos (M_s) e o volume do leito (V_b), conforme mostrado na Eq. (2.8), e depende do grau de compactação do leito, do tamanho, esfericidade e massa específica da partícula.

$$\rho_b = \frac{M_b}{V_b} \quad (2.8)$$

A partir dessa propriedade, Oka (2004) classificou as partículas em partículas leves ($\rho_b < 600 \text{kg/m}^3$), partículas de densidade intermediária ($600 \text{kg/m}^3 < \rho_b < 2000 \text{kg/m}^3$) e partículas pesadas ($\rho_b > 2000 \text{kg/m}^3$)

A fração de vazios ou porosidade de um leito pode ser expressa a partir da massa específica do leito e da massa específica da partícula, através da Eq. (2.9).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (2.9)$$

Oka (2004) apresenta valores entre 0,40 e 0,45 para a porosidade do leito fixo empacotado naturalmente como sendo valores usuais para materiais particulados utilizados em combustores.

2.3.5. Massa específica do leito batido e Razão de Hausner

A massa específica do leito batido (ρ_{bb}) é um parâmetro necessário para se determinar a Razão de Hausner (RH), índice bastante utilizado para indicar a facilidade de escoamento (escoabilidade) de um material. É determinada submetendo o recipiente contendo a amostra a uma vibração mecânica ou mesmo manual até que o volume da amostra atinja um valor constante. A razão de Hausner conforme proposto pelo trabalho de Grey e Beddow (1969) pode ser obtida através da Eq. (2.10).

$$HR = \frac{\rho_{bb}}{\rho_b} \quad (2.10)$$

Segundo Wells (1988), valores de razão de Hausner inferiores a 1,25 são indícios de boa escoabilidade, enquanto valores acima de 1,5 indicam uma escoabilidade deficiente. Lam *et al.* (2008), apresentaram uma avaliação da razão de Hausner em função da granulometria. Neste estudo foram apresentados valores de RH para partículas de sabugo de milho com diferentes

diâmetros, na faixa de 0,25 a 0,7mm. Os valores desse índice variaram entre 1,26 e 1,35 sendo verificado que o valor de RH é inversamente proporcional ao tamanho da partícula.

2.4. Caracterização fluidodinâmica de sistemas gás-sólido

Neste item serão abordados parâmetros relativos a caracterização fluidodinâmica de sistemas fluidizados como a determinação da velocidade de mínima fluidização e velocidade terminal.

2.4.1. Velocidade de mínima fluidização

O fenômeno da fluidização é um processo que pode ser descrito pelo gráfico que mostra a perda de carga no leito (ΔP) em função da velocidade superficial do gás (U_0). O leito inicialmente fixo é submetido a uma corrente de gás ascendente. A perda de carga no leito aumenta a medida que o aumenta-se o fluxo de gás que passa através do leito. No momento em que o gás consegue movimentar as partículas, fazendo com que elas se afastem umas das outras, adquirindo movimento vibratório, é iniciado o processo de fluidização. A velocidade do gás nessa condição é denominada velocidade de mínima fluidização (U_{mf}). No regime de leito fluidizado a perda de carga no leito torna-se praticamente constante com aumento do fluxo de gás sendo igual ao peso das partículas por unidade de área transversal da coluna (A). A Fig. 2.6 mostra uma curva fluidodinâmica da queda de pressão no leito em função da velocidade superficial do gás, onde verifica-se que a intersecção das retas características das regiões de leito fixo e de leito fluidizado definem o valor de U_{mf} experimentalmente.

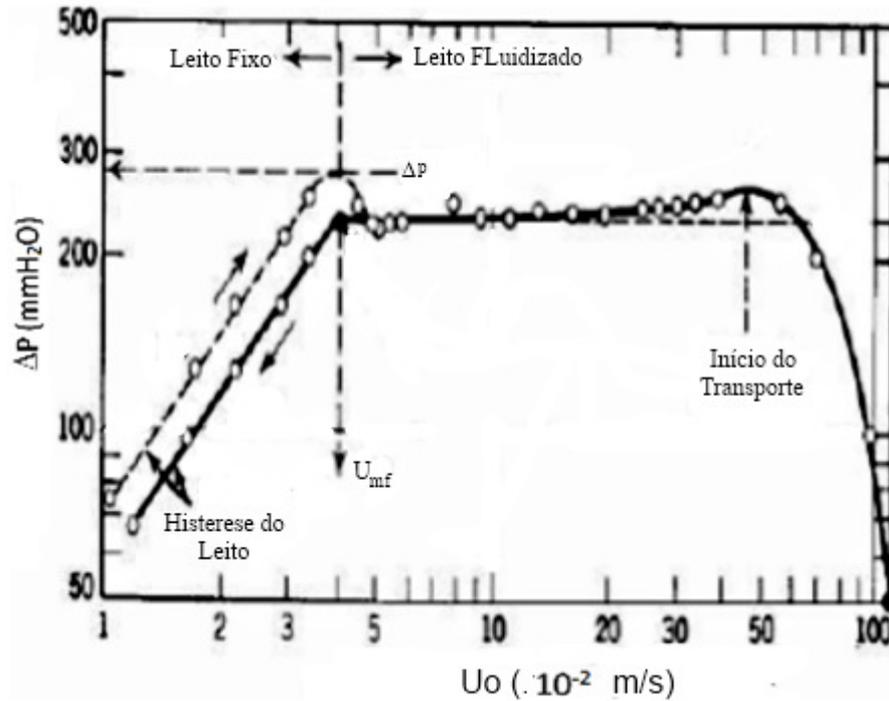


Figura 2.6 - Curva fluidodinâmica teórica (adaptado de Kunni e Levenspiel, 1991).

Uma importante correlação utilizada para prever a velocidade de mínima fluidização é a que aplica a combinação da equação de Ergun para leitos fixos, e a equação de perda de carga nas condições mínimas de fluidização conforme Eq. (2.11), definida em termos dos números adimensionais: Reynolds da partícula ($Re_{p,mf}$) e números de Arquimedes (Ar).

$$Ar = \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\underbrace{\phi^2 \varepsilon_{mf}^3}_{k_2}} Re_{p,mf} + \frac{1,75}{\underbrace{\phi \varepsilon_{mf}^3}_{k_1}} Re_{p,mf}^2 \quad (2.11)$$

Onde:

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho (\rho_s - \rho) g}{\mu^2} \quad (2.11a)$$

$$Re_{p,mf} = \frac{d_p U_{mf} \rho}{\mu} \quad (2.11b)$$

Quando a porosidade do leito na condição de mínima fluidização (ϵ_{mf}) e/ou a esfericidade não estão disponíveis, é possível estimar U_{mf} utilizando aproximações para estimativa dos parâmetros k_1 e k_2 mostrados na Eq. (2.12):

$$k_1 Re_{p,mf}^2 + k_2 Re_{p,mf} = Ar \quad (2.12)$$

Wen e Yu (1966) foram os primeiros a perceber que os parâmetros k_1 e k_2 permanecem praticamente constantes para diferentes tipos de partículas em uma ampla faixa de Reynolds da partícula ($0,001 < Re_{p,mf} < 4000$), proporcionando estimativas de U_{mf} com desvio relativos da ordem de 34%. Tomando por base o trabalho pioneiro de Wen e Yu (1966), outros pesquisadores publicaram valores para k_1 e k_2 que podem ser extraídos da Tab. 2.4.

Tabela 2.4 - Valores para as constantes k_1 e k_2 (adaptado de Kunni e Levenspiel, 1991).

Trabalho	$k_2/2k_1$	$1/k_1$
Wen e Yu (1966)	33,7	0,0408
Richardson (1971)	25,7	0,0365
Saxena e Vogel (1977)	25,3	0,0571
Babu <i>et al.</i> (1978)	25,3	0,0651
Grace (1982)	27,1	0,0408
Chitester <i>et al.</i> (1984)	28,7	0,0494

Kunni e Levenspiel (1991) chamam a atenção para o fato de que a obtenção da velocidade de mínima fluidização utilizando os coeficientes k_1 e k_2 apenas fornecem estimativas iniciais e que é importante a determinação experimental desse parâmetro.

Rasul e Rudolph (2000) estudaram a fluidização de misturas de bagaço de cana de açúcar Australiano e material inerte. Nesse trabalho é apresentada uma correlação para se determinar a

velocidade de mínima fluidização (U_{mf}) de misturas binárias, baseada no modelo para a queda de pressão (ΔP_l) no leito expandido de Gibilaro *et al.* (1988), conforme mostrado na Eq. (2.13)

$$\begin{aligned} \frac{\Delta P}{L} &= \alpha_1(\rho_1 - \rho)g + \alpha_2(\rho_2 + \rho)g = \\ &= \left[\left(\frac{17,3}{Re_p} \right)^n + 0,336n \right]^{\frac{1}{n}} \frac{\rho U_{mf}^2}{d_{avg}} (\alpha_1 + \alpha_2)(1 - \alpha_1 - \alpha_2)^{-4,8} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Onde

$$n = 2,55 - 2,1[\tanh(20\varepsilon_{mf} - 8)^{0,33}]^3 \quad (2.13a)$$

$$d_{avg} = \frac{d_1 d_2 (\alpha_1 + \alpha_2)}{\alpha_1 d_2 + \alpha_2 d_1} \quad (2.13b)$$

Onde α_1 , d_1 e α_2 , d_2 são as frações volumétricas e os diâmetros do material inerte e da biomassa, respectivamente.

$$Re_p = \frac{\rho U_{mf} d_{avg}}{\mu} \quad (2.13c)$$

Onde ρ e μ são a massa específica e a viscosidade dinâmica do gás, respectivamente.

Zhang *et al.* (2009) fizeram a caracterização fluidodinâmica de misturas contendo teores (em massa) entre 1,8 e 30,5% de talos de algodão em areia (que corresponde a 16,7 a 83,3% em volume) a partir do levantamento da curva fluidodinâmica. A velocidade de mínima fluidização obtida para as misturas mostraram que o aumento do teor de biomassa na mistura ocasionou o aumento da velocidade mínima de fluidização. Os autores também verificaram a existência de uma faixa de velocidade entre a condição de fluidização incipiente e a condição de fluidização completa.

A revisão da literatura mostra que o estudo do comportamento de misturas binárias é importante para evitar a segregação de partículas no leito levando à otimização de processos que envolvam partículas sólidas com tamanho e/ou densidade diferentes. Logo, a escolha de condições operacionais que promovam a mistura eficiente entre os componentes de uma mistura é desejável em sistemas de combustão, pirólise ou gaseificação de biomassas, uma vez que normalmente utilizam areia como material inerte.

2.4.2 Velocidade terminal

A velocidade terminal da partícula sólida define a condição operacional onde ocorre o equilíbrio de forças sobre a partícula submetida a um fluxo de gás ou líquido. Esta é uma característica intrínseca da partícula e sua determinação é tão importante quanto outras propriedades do material como o tamanho e massa específica pois fornece informação sobre a máxima velocidade de operação para evitar o arraste das partículas do leito.

A velocidade terminal (U_t) de uma partícula esférica pode ser obtida de acordo a Eq. (2.14):

$$U_t = \sqrt{\frac{4 (\rho_s - \rho) g d_p}{3 \rho C_d}} \quad (2.14)$$

O cálculo da velocidade terminal é usualmente um processo iterativo, decorrente do fato do coeficiente de arrasto (C_d) depender da velocidade. Para a avaliação do coeficiente de arrasto pode-se usar a correlação proposta por Haider e Levenspiel (1989), expressa na Eq. (2.15).

$$C_d = \frac{24}{Re_p} \left[1 + (8,1716 e^{-4,0655\phi}) Re_p^{0,0964+0,5565\phi} \right] + \frac{73,69(e^{-5,0748\phi}) Re_p}{Re_p + 5,378 e^{6,2122\phi}} \quad (2.15)$$

Haider e Levenspiel (1989) propuseram também outro método para avaliar de maneira direta a velocidade terminal de uma partícula pela definição de diâmetro da partícula adimensional (d_p^*) e velocidade terminal da partícula adimensional (U_t^*) calculados através das Eq. 2.16 e 2.17.

$$d_p^* = d_p \left[\frac{\rho(\rho_s - \rho)g}{\mu^2} \right]^{1/3} \quad (2.16)$$

$$U_t^* = U_t \left[\frac{\rho^2}{\mu(\rho_p - \rho)g} \right]^{1/3} \quad (2.17)$$

Baseados no diâmetro e velocidade terminal adimensional, Haider e Levenspiel (1989), propuseram a Eq. 2.18 para estimar a velocidade terminal de uma partícula com esfericidade 0,5 e 1.

$$U_t^* = \left[\frac{18}{d_p^{*2}} + \frac{2,355 - 1,744\phi_s}{d_p^{*0,5}} \right]^{-1} \quad (2.18)$$

A Figura 2.7 mostra o gráfico que correlaciona o diâmetro e a velocidade da partícula adimensionais, visando obter a estimativa da U_t graficamente.

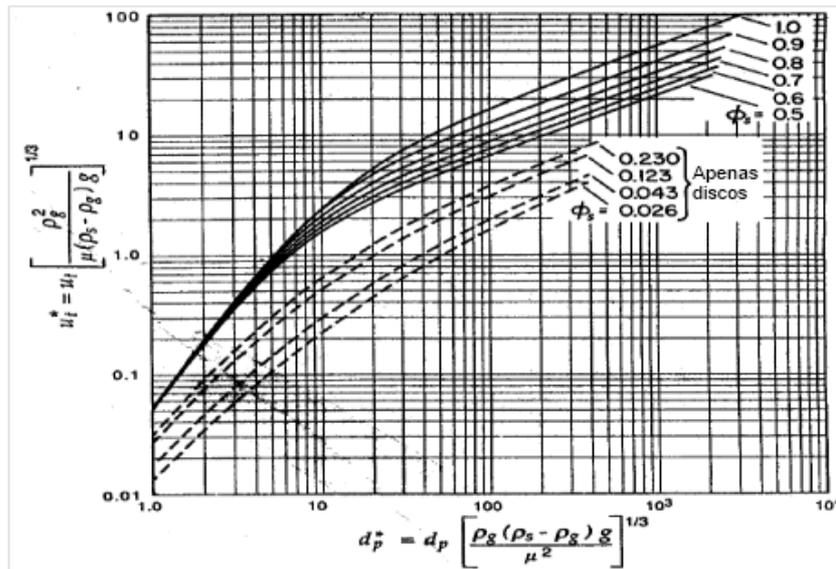


Figura 2.7 - Correlação entre diâmetro médio e velocidade da partícula adimensional (adaptado de Haider e Levenspiel, 1989).

2.5. Caracterização termoquímica de biomassas

Neste item serão apresentados os dados mais importantes relativos à caracterização termoquímica de biomassas.

2.5.1. Poder calorífico

O poder calorífico do combustível é a indicação da quantidade de energia nele contido. Para biomassas é um demonstrativo da quantidade de energia química, que ao ser submetida ao processo termoquímico pode ser convertida em calor. Erol *et al.* (2010) afirmaram que o poder calorífico é a mais importante propriedade de um combustível pois o projeto e controle de um combustor de biomassa são profundamente dependentes do poder calorífico da mesma.

O poder calorífico de uma biomassa pode ser calculado por meio experimental ou calculado a partir de correlações que utilizam valores das análises elementares e imediata.

No método experimental baseado na norma ASTM E711 – 87, a amostra é colocada dentro de um recipiente de aço (chamado de bomba) que após ser vedado, é pressurizado com oxigênio. A atmosfera rica em oxigênio procura garantir a combustão completa do combustível. A ignição é dada por uma corrente elétrica. A bomba é posicionada dentro de um recipiente de parede dupla contendo água em seu interior e na camisa. Um agitador no tanque de água ajuda a distribuir de maneira uniforme a energia liberada pela combustão da amostra. O poder calorífico é então calculado a partir da variação da temperatura da água que envolve o recipiente de aço e da massa inicial da amostra.

Erol *et al.* (2010), apresentam diversas correlações desenvolvidas para estimar o poder calorífico superior de 20 biomassas diferentes. Dentre as correlações obtidas a de maior coeficiente de correlação ($R^2 = 0,8980$) é mostrada na Eq. 2.19.

$$PCS = -5,9 + 0,83[CF] - 0,0116[CF]^2 + 0,00209[V]^2 + 0,0325[Cz]^2 \quad (2.19)$$

Onde, [CF], [V] e [Cz] representam os teores percentuais (em massa) de carbono fixo, voláteis e cinzas, respectivamente.

Já para o cálculo de poder calorífico inferior (PCI), Jen (1987) apresenta a Eq. (2.20):

$$PCI = (1 - [a]).PCS - 9.(1 - [a]).[h].h_{lv(25^\circ C)} - [a].h_{lv(25^\circ C)} \quad (2.20)$$

Onde, [a], [h] representam os teores de umidade em base úmida e de hidrogênio em base seca; $h_{lv(25^\circ C)}$ é a entalpia de vaporização da água a 25°C [J/kg]

Na Tabela 2.5 podemos observar alguns valores de poder calorífico para biomassas, carvão e óleo obtidos a partir do processo de pirólise obtidos a partir do método de bomba calorimétrica e o respectivo poder calorífico inferior calculado a partir da Eq. (2.20).

Tabela 2.5 - Poder calorífico superior de algumas biomassas, óleo e carvão obtido a partir da pirólise (adaptado de *Yin, 2005; **Tsai *et al.*, 2011;***Ozcimeden e Karaosmanoglu, 2004)

Material	PCS [MJ/kg]	PCI [MJ/kg]▪
Casca de arroz*	14,7	13,3
Bagaço da cana de açúcar*	18,7	17,1
Casca de café*	19,8	18,1
Caule do algodão*	17,4	16,1
Pinus*	19,8	18,2
Carvão de resíduos de café [400°C]**	31,9	31,1
Bio-óleo da semente de canola [500°C]***	36,9	34,5
Carvão da semente de canola [500°C]***	25,3	24,8

▪Valores calculados segundo correlação apresentada na Eq. 2.20

2.5.2. Análise imediata

A análise imediata é a análise onde são obtidos os teores de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas do material. É um importante parâmetro no que diz respeito ao dimensionamento de caldeiras e trocadores de calor que envolvem processos de oxidação.

A metodologia é baseada nas normas ASTM D3173-11 a D3175-11 desenvolvidas para carvão e coque. O teor de carbono fixo é obtido por diferença.

Os voláteis apresentam importante papel na ignição e nas etapas iniciais da combustão. Yin (2010) apresenta valores típicos da análise imediata de algumas biomassas (Tab. 2.6).

Tabela 2.6 - Análise imediata (base seca) de algumas biomassas (adaptado de Yin, 2010).

Biomassa	Voláteis [%]	Carbono fixo [%]	Cinzas [%]
Bagaço de cana	83,65	13,15	3,2
Casca de arroz	61,81	16,95	21,24
Caule de algodão	76,1	18,8	5,1
Palha de milho	66,58	26,69	6,73

2.5.3. Análise termogravimétrica e diferencial térmica

Análise termogravimétrica ou termogravimetria (TGA) é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma variação de temperatura controlada. São dois os modos comumente usados (CAVALHEIRO *et al.*, 1995):

- TGA isométrica, na qual a massa da amostra é medida em função do tempo mantendo-se a temperatura constante;
- TGA dinâmica, na qual a massa de amostra é submetida a uma taxa de variação constante de temperatura, enquanto uma balança monitora sua massa.

A análise térmica pode ter sua atmosfera controlada. Wendlant (1986) apresenta diversas opções de atmosfera que podem ser estudadas: Oxidativa (ar ou oxigênio); inerte (nitrogênio ou argônio); corrosiva (dióxido de enxofre) e pressão reduzida.

Estudos da pirólise, gaseificação ou combustão de um material pode ser realizado em função da atmosfera escolhida na análise termogravimétrica.

Ghette *et al.* (1996) estudaram resultados de testes termogravimétricos realizados em ambientes inertes e oxidantes. Concluíram que biomassas com pequena quantidade de lignina produz um bio óleo mais leve, o qual pode ser considerado melhor para uso como combustível.

Verificaram ainda que os produtos de pirólise devem ser retirados o mais rápido possível de zonas de altas temperaturas a fim de prevenir a continuação do processo de degradação nos quais podem gerar produtos de maior peso molecular e, portanto diminuindo a qualidade do alcatrão. Resultados das características de degradação térmica a partir da termogravimetria a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min mostraram que o estágio mais importante é o de liberação dos voláteis, que representa em média 53% da perda de massa obtida no teste.

Abdullah *et al.* (2010) estudaram a liberação de hidrogênio em testes termogravimétricos com diversas biomassas e verificaram que a biomassas com alto teor de celulose ou hemicelulose tendem a liberar hidrogênio em um curto período de tempo, enquanto biomassas que possuem maior teor de lignina tendem a liberar mais hidrogênio e durante um período de tempo maior.

Já a análise diferencial térmica (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma variação controlada da temperatura. Esta análise fornece informações referentes energia liberada ou absorvida em cada etapa registrada.

Segundo Figueiredo (2011), 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.

2.5.4. Análise elementar

A composição elementar de uma amostra traz dados sobre a composição química do material, ou seja, fornece o teor de carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio, nitrogênio, etc. A análise elementar fornece subsídios para estudos teóricos de processos de combustão, tais como cálculo dos volumes de ar estequiométrico, volume de gases gerados e entalpia dos produtos, o que permite a determinação do poder calorífico do combustível. A Tab. 2.7 mostra valores típicos de análise elementar para algumas biomassas.

Tabela 2.7 - Valores típicos para análise imediata para algumas biomassas (adaptado de Cortez *et al.*, 2008)

Biomassa	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Oxigênio (%)	Enxofre (%)	Cinzas (%)
Bagaço de cana	44,80	5,35	0,38	39,55	0,01	9,79
Casca de arroz	40,96	4,30	0,40	35,86	0,02	18,34
Caulo de algodão	47,05	5,35	0,65	40,77	0,21	5,89
Palha de milho	46,58	5,87	0,47	45,46	0,01	1,40

2.5.5. Análise de celulose, hemicelulose e lignina

A biomassa vegetal é composta majoritariamente por três compostos principais com estruturas características: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é o principal componente da parede celular vegetal e pode ser considerado um polímero de alto peso molecular formado basicamente por moléculas de glicose. A hemicelulose (fórmula molecular $C_5H_{10}O_5$) é um polissacarídeo ramificado de baixo peso molecular que acompanha a celulose (fórmula molecular $C_5H_8O_4$) na parede celular, dando origem a uma estrutura chamada de holocelulose.

Ao contrário da celulose, a hemicelulose pode ser dissolvida em água. A lignina (fórmula molecular $C_9H_{10}(OH)_{0,9-1,7}$) é um polímero aromático de um sistema heterogêneo e ramificado, sem nenhuma unidade repetidora definida. É o elemento responsável por dar resistência à planta. A lignina é diretamente responsável pela geração de carvão vegetal a partir da pirólise de biomassas (MOK, 1992).

Existe ainda um quarto grupo chamado de extrativos, que é um grupo de menor expressão, composto por substâncias aromáticas, alifáticas nitrogenadas, glicosídeos, terpenos, carboidratos e esteroides. São responsáveis, por exemplo, pelo cheiro, cor e resistência natural ao apodrecimento. A Fig. 2.8 mostra as principais estruturas de uma biomassa.

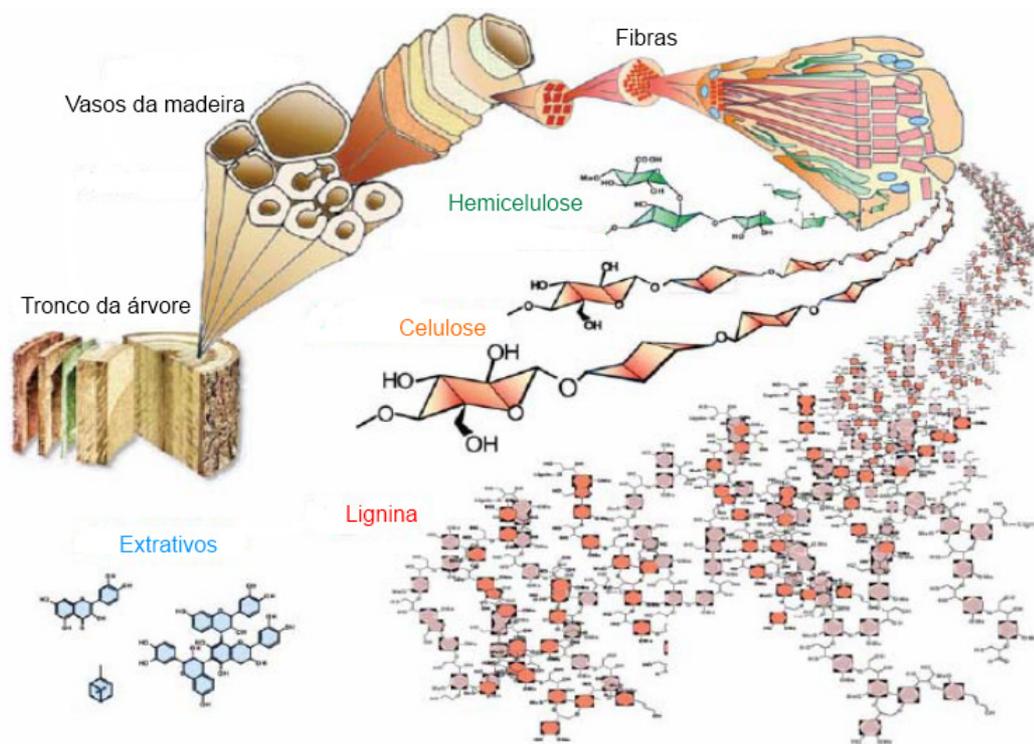


Figura 4.8 - Principais estruturas de uma biomassa (De Wild, 2011)

De Wild (2011) apresentou para cada uma das principais estruturas da biomassa, as fases que compreendem o processo de degradação, bem como a faixa de temperatura correspondente (Fig. 2.9). Esta figura apresenta o potencial do termo fracionamento da biomassa volatilizada em cada faixa de temperatura. Nela são mostradas cinco etapas: A (secagem), B (transição vítrea/amolecimento), C (depolimerização e recondensação), D (devolatilização limitada e carbonização) e E (devolatilização extensiva e carbonização). Podemos observar que a termodegradação dos principais compostos da biomassa tem comportamentos distintos. Nele a hemicelulose mostra-se mais instável começando o processo de depolimerização (etapa C) ao redor de 125 °C.

Já a lignina passa por uma fase chamada de transição vítrea (etapa B), onde verifica-se o amolecimento de sua estrutura, processo que ocorre em torno de 110 a 150 °C. A lignina também apresenta uma ampla faixa de decomposição térmica (220 a 400 °C) conforme mostrado na

Fig. 2.9. Já a celulose apresenta o início da decomposição de sua estrutura a partir de 200 °C e ocorre até em torno dos 350°C.

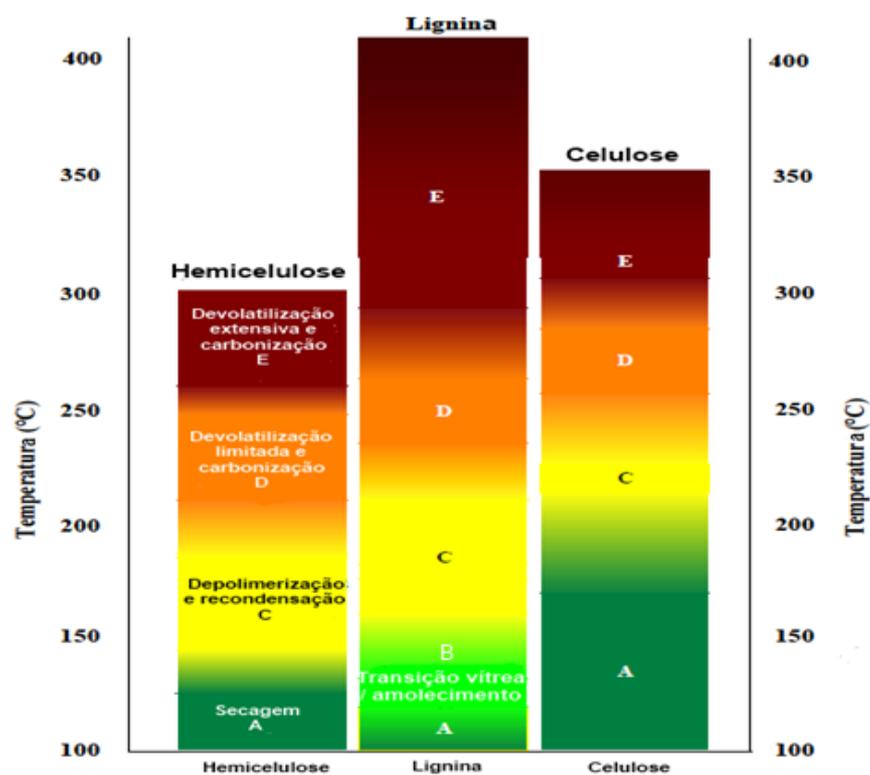


Figura 2.9 - Principais etapas do processo de termo-degradação dos compostos da biomassa e suas faixas de temperatura (adaptado de De Wild, 2011).

A figura 2.10 resume os grupos de compostos formados durante o processo de pirólise dos principais componentes de biomassas (ROCHA *et al.*, 2003).

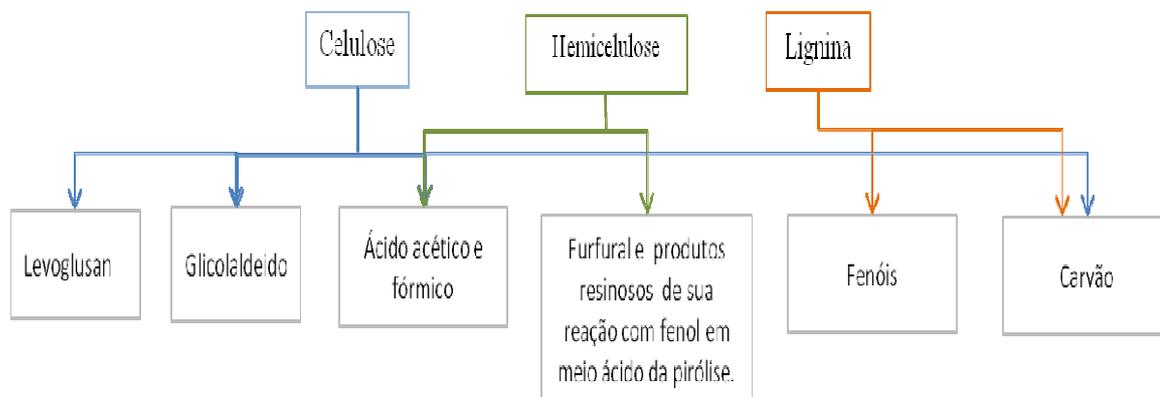


Figura 2.10 - Principais famílias de compostos obtidos a partir da pirólise dos principais compostos da biomassa (ROCHA *et al.*, 2003).

O método termogravimétrico pode ser empregado para estimar a teor de hemicelulose e celulose de uma biomassa, apresentando valores próximos aos apresentados por métodos convencionais (extrações utilizando solventes e hidrólise ácida), no entanto o método termogravimétrico não pode ser aplicado para lignina por apresentar importantes desvios em relação aos métodos convencionais (CARRIER *et al.*, 2011).

Os métodos convencionais de determinação de celulose, hemicelulose e lignina envolvem procedimentos de séries de extrações. O procedimento inicia-se pela retirada dos componentes extrativos, que são os componentes não estruturais, utilizando água e metanol como solventes em um conjunto extrator. Continuando o processo para extração de componentes estruturais submete-se o resíduo da extração dos extrativos a dois estágios de hidrólise ácida. Para análise de lignina insolúvel em ácido e cinzas utiliza-se um forno do tipo mufla. A quantificação dos compostos estruturais é feita pela análise em cromatografia líquida de alta eficiência (PASANGULAPATI *et al.*, 2012). Na Tab. 2.8 são mostrados alguns resultados de análise para do conteúdo de componentes estruturais de biomassas obtidos em diversos trabalhos.

Tabela 2.8 - Teores percentuais (em massa) de componentes estruturais de biomassas.

Trabalho	Biomassa	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos
Naik <i>et al.</i> (2010)	Farelo de trigo	34,6	29,3	21,3	14,8
Naik <i>et al.</i> (2010)	Farelo de cevada	32,5	25,7	23	18,8
Naik <i>et al.</i> (2010)	Serragem de pinus	39	34	12	15
Demirbas (2004)	Semente de girassol	45,7	34,6	17	2,7
Demirbas (2004)	Sabugo de milho	31	50,5	15	3,5

2.5.6 Análise de fluorescência de raios-X das cinzas

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X é realizada com o intuito de identificação dos elementos presentes na amostra, sobretudo com relação aos compostos inorgânicos presentes nas cinzas. Neste tipo de análise o analisador irradia raios sobre a amostra e o sistema detecta os sinais de fluorescência gerados. A utilização da técnica de fluorescência de raios-X para determinação multielementar tem sido bastante desenvolvida nos últimos anos devido ao aumento do número de análises químicas para diferentes aplicações. Em função disto, a fluorescência de raios-X mostra-se como uma técnica muito versátil, podendo ser aplicada a diversas tipos de amostras.

Em um experimento de fluorescência de raios-X, a amostra é excitada por um feixe primário de raios-X e os elementos químicos nela presentes absorvem os fótons de raios-X, emitem a fluorescência característica. A fluorescência emitida pela amostra, a qual é chamada de feixe secundário, é detectada e classificada de acordo com sua energia. O sistema de aquisição de

dados converte os pulsos elétricos provenientes da etapa de detecção em um espectro de fluorescência, onde são obtidas informações sobre concentração de elementos da amostra e presença ou não de determinados elementos (MOTA, 2008). Miranda (2009) utilizou esta técnica para determinação das espécies inorgânicas presentes nas cinzas do bagaço da cana-de-açúcar e da palha de cana-de-açúcar (Tab. 2.9).

Tabela 2.9 - Análise de fluorescência de raios X do bagaço de cana-de-açúcar e da palha da cana-de-açúcar (adaptado de Miranda, 2009).

Elementos	Bagaço [%]	Palha [%]
K ₂ O	23,8	29,6
CaO	7,9	10,9
SiO ₂	5,8	5,5
MgO	3,6	1,2
P ₂ O ₅	2,3	0,6
SO ₃	0,7	0,6
Cl ₂ O	0,4	5,6
MnO ₂	0,3	-
Fe ₂ O ₃	0,2	0,4

2.6. Pirólise de biomassas

Para Laird *et al.* (2009) a pirólise é o processo pelo qual a biomassa é degradada termicamente em atmosfera inerte convertendo a biomassa de baixa densidade energética (~1,5 GJ/m³) e outros materiais orgânicos em uma fração líquida (líquido pirolenhoso ou bio-óleo) com alta densidade energética (~22 GJ/m³ ou ~17MJ/kg), uma fração sólida (carvão vegetal) com um alto conteúdo energético (~18 MJ/kg) e uma fração gasosa que possui um conteúdo relativamente baixo de energia (~6 MJ/kg).

O carvão vegetal, segundo Becidan *et al.* (2006), é um resíduo sólido rico em carbono e pode ser processado para ser utilizado como carvão ativado na indústria química, farmacêutica e de alimentos além de ser facilmente utilizado para gerar energia através da combustão apresentando, adicionalmente, a vantagem de possuir baixo teor de enxofre. O carvão gerado no processo de pirólise pode apresentar grande valor como fertilizante devido ao alto teor de minerais presentes, especialmente para biomassas que apresentam alto teor de cinzas e, portanto sendo necessários cuidados adicionais em processos de geração de energia.

Conforme Neves *et al.* (2011) a fração gasosa gerada é composta por uma mistura de monóxido e dióxido de carbono, metano, etano e hidrogênio, e pode ser utilizado para a manutenção do processo de pirólise ou secagem da biomassa. Já o bio-óleo, obtido a partir de materiais lignocelulósicos, pode apresentar composição muito variável dependendo da origem da matéria utilizada.

Laird *et al.* (2009) verificaram que o bio-óleo obtido de biomassas de origem celulósica é uma emulsão composta por água e compostos orgânicos oxigenados incluindo ácidos orgânicos, aldeídos, alcoóis, fenóis e oligômeros derivados da lignina. O bio-óleo tem propriedades que possibilitam sua utilização em caldeiras, porém com algumas adaptações por se tratar de material corrosivo e de baixa estabilidade, ou também podem ser utilizados na síntese de combustíveis via Fisher-Tropsch.

No trabalho de Becidan *et al.* (2006) são apresentados alguns fatores que podem influenciar o processo de pirólise como: tipo do combustível, temperatura, taxa de aquecimento, umidade e quantidade inicial da amostra. Dentre eles, a temperatura e a taxa de aquecimento foram considerados os mais importantes, segundo os autores. Tais aspectos influenciam no rendimento final de cada um dos produtos.

Wang *et al.* (2009) relataram que a maximização da produção de carvão (*bio-char*) é esperada quando a operação ocorre em temperaturas inferiores a 450 °C. Entretanto, o maior rendimento de bio-óleo ocorre na faixa entre 500 e 550 °C. O craqueamento das frações sólida e líquida (reações que geram o líquido primeiramente e depois o gás) é profundamente dependente da temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência.

Dependendo do produto desejado no processo de pirólise, o sub-produto da reação da pirólise é utilizado para fornecer a energia necessária ao processo. Uma alternativa à pirólise que

utiliza eletricidade, ou calor de combustão para fornecer energia ao processo refere-se à utilização de micro-ondas para fornecer a energia necessária ao processo. O princípio básico do aquecimento via micro-ondas, segundo Wang *et al.* (2009), é que moléculas polares na presença de materiais dielétricos movimentam-se rapidamente e colidem intensamente entre si, no campo eletromagnético do micro-ondas.

Com o desenvolvimento da produção de combustíveis de segunda geração, é esperado que o uso de biomassas em complexos de bio-refinarias garanta benefícios adicionais ao meio ambiente bem como aumente a capacidade energética nacional graças a produção de bio-energia. Adicionalmente é esperado o desenvolvimento de processos para a geração de compostos químicos de alto valor agregado (CHERUBINI, 2010).

O carvão vegetal (bio-char) obtido pelo processo de pirólise também pode ser aproveitado de diversas maneiras. Laird *et al.* (2009) citam a indústria metalúrgica e a produção de carbono ativado como possíveis formas de utilização do carvão proveniente da pirólise de biomassas. O carbono ativado apresenta diversas aplicações como a produção de adsorventes para retirar aromas do ar e contaminantes orgânicos e inorgânicos da água.

Outra possibilidade de uso para o carvão vegetal proveniente da pirólise de biomassas é o seu uso como fertilizante, conforme discutido em Laird *et al.* (2009) e Anex (2008) que verificaram ser possível a recuperação de parte dos nutrientes retirados da terra pela planta, propiciando a reciclagem dos nutrientes.

O processo de pirólise pode ser classificado em função de condições operacionais no reator, o que implica em diferentes proporções entre os produtos gerados no processo. Bridgwater *et al.* (2011) apresentaram uma classificação dos processos de pirólise (Tab. 2.10) em função da temperatura do reator, tempo de residência e taxa de aquecimento.

Tabela 2.10 - Classificação do processo de pirólise segundo Bridgwater (2011).

Modo	Condição	Produtos		
		Líquido	Sólido	Gás
Rápida	Temperatura do reator de 500°C Alta taxa de aquecimento >1000°C Tempo de residência do vapor ~1s	75%	12%	13%
Intermediária ou convencional	Temperatura do reator entre 400 - 500°C Taxa de aquecimento entre 1 - 1000°C Tempo de residência do vapor 10 e 30s	50%	25%	25%
Lenta (Torrefação)	Temperatura do reator ~290°C Taxa de aquecimento maior d que 1°C/s Tempo de residência do sólido ~30min.	0-5%	77%	23%
Lenta (Carbonização)	Temperatura do reator entre 400 - 500°C Taxa de aquecimento maior que 1°C/min. Tempo de residência dos sólidos de dias	30%	33%	35%

2.6.1. Pirólise lenta

Um dos processos mais antigos de pirólise são a torrefação e a carbonização, caracterizados por baixas taxas de aquecimento. Atualmente o interesse pela torrefação tem se intensificado pela necessidade de se obter combustíveis de origem vegetal (DE WILD, 2011). A utilização da pirólise lenta está relacionada a formação de carvão vegetal (BALAT *et al.* 2009).

Algumas das principais indústrias siderúrgicas brasileiras (ACESITA, Belgo Mineira e Mannesmann) realizam a redução do minério de ferro e ainda geram energia utilizando-se do carvão vegetal. Tipicamente uma unidade de produção de carvão vegetal produz aproximadamente 6000 ton/ano de carvão (CORTEZ *et al.*, 2008).

Constituem reatores típicos de pirólise lenta “fornos de carvão” ou mesmo sistemas contínuos que aquecem a biomassa a temperaturas inferiores a 400oC na ausência de oxigênio (LAIRD *et al.*, 2009). Umidade e tamanho das partículas não são problemas na operação dos “fornos de carvão”, no entanto sistemas contínuos exigem uma secagem prévia e redução do tamanho das partículas (LAIRD *et al.*, 2009).

2.6.2. Pirólise intermediária ou convencional

Pirólise convencional é definida como a pirólise que ocorre sob taxas de aquecimento pequenas (DEMIRBAS, 2009). Esta condição permite a produção dos produtos líquidos em proporções significativas (KATYAL, 2007). Segundo esses autores, a temperatura utilizada durante a pirólise convencional é de até 600 °C e o tempo de residência variando de 5 a 30 minutos. A biomassa pode ser mantida em temperatura constante ou aquecida lentamente, e a retirada dos vapores pode ser feita continuamente (DEMIRBAS, 2009). A faixa de diâmetro das partículas utilizadas neste processo é de 5 a 50 mm, enquanto a taxa de aquecimento fica na faixa de 0,1 a 1°C/s (KOUFOPANOS e LUCCHESI, 1992). Devido ao tamanho das partículas, é recomendado o uso de um reator rotativo ou de leito móvel para a pirólise convencional. Estudos realizados por Koufopanos e Lucchesi (1992) para testes de pirólise convencional de madeira a 500 °C mostram rendimentos para a fração sólida de 22,9%, para a fração líquida de 44,4% e para a fração gasosa de 32,7%.

2.6.3 Pirólise rápida

Pirólise rápida é o processo de pirólise onde a taxa de aquecimento é da ordem de centenas de graus por segundo e o tempo de residência dos vapores gerados é da ordem de 1s. Nessas condições é favorecida a formação da fração líquida e inibida a formação do carvão vegetal (ZHANG, 2010).

Bridgwater (2011) confirmou que para o aumento do rendimento da fração líquida é essencial que os seguintes aspectos sejam verificados:

- Alta taxa de aquecimento e altas taxas de transferência de calor que podem ser asseguradas com a diminuição das dimensões das partículas (abaixo de 2 mm);
- Controle da temperatura do processo em torno de 500 °C para a maioria das biomassas;
- Curto tempo de residência dos vapores no reator minimizando reações secundárias;

- Remover rapidamente o carvão do reator minimizando o craqueamento dos vapores.

O rendimento da fração líquida ou bio-óleo na pirólise rápida pode ser de até 75%, e as frações sólida e gasosa podem ser utilizadas para suprir energeticamente o processo.

Existem várias configurações possíveis de reatores para pirólise rápida, conforme citado em Zhang (2010) e Bridgwater (2011) como as que usam leito fluidizado (regime borbulhante, pistonado ou circulante), vórtex centrífugo, cone rotativo, parafuso, microondas, leito movente, leito fixo e reatores que operam à vácuo. Bridgwater (2011) observou o aumento recente de atividades envolvendo reatores de leito fixo e sistemas relacionados cujo objetivo é preponderantemente gerar diferentes frações líquidas para a separação dos componentes gerados no processo.

2.6.4 Produtos obtidos a partir da pirólise de resíduos do grão de café

Domínguez *et al.* (2006) relataram que os principais componentes gasosos obtidos pela pirólise da casca de café a 500°C foram o CO₂, CO, CH₄ e H₂ além de C₂H₄ e C₂H₆. Os autores ainda mostraram que na temperatura de 1000 °C a produção de compostos com maior potencial energético agregado como H₂ e C₂H₄ e C₂H₆ é maximizada.

A fração líquida obtida pela pirólise da casca de café também pode ser uma opção para geração de energia. Contudo Agbevor e Besler-Guran (1996) apresentaram o bio-óleo como um líquido ácido, corrosivo e com um alto teor de umidade, o que exige um processo adicional de tratamento para posterior utilização em sistemas convencionais.

Bedmutha *et al.* (2010) investigaram a obtenção de inseticidas utilizando a fração líquida obtida pela pirólise de grãos de café. Neste estudo foi concluído que o rendimento de cada uma das frações é fortemente influenciado pela temperatura. Observou-se que a 500 °C houve a maior produção da fração líquida. Ainda notou-se que os compostos ativos que atuam contra duas bactérias (*S. scabies* e *C. michiganensis*) estavam mais concentrados nas amostras produzidas entre 500 e 550 °C.

Tsai *et al.* (2011) determinaram o valor de 31,75 MJ/kg para o poder calorífico superior do carvão proveniente do processo de pirólise de resíduos da indústria de café solúvel (pó de café).

Este valor pode ser satisfatório se comparado com outros carvões como o carvão mineral de Cambuí e de Charqueada que apresentam respectivamente valores de 25,92 e 12,96MJ/kg.

Vale et al. (2007) apresentaram resultados da pirólise da casca de café feita em um forno do tipo mufla a uma temperatura de 450 °C. A amostra foi colocada dentro de um cadinho de porcelana adaptado com um duto de saída para que a fração líquida gerada pudesse ser coletada. Os rendimentos obtidos foram para as frações sólida (40,64%), líquida (34,81%) e gasosa (24,55%).

A revisão da literatura mostra que ainda são necessários estudos relacionados à obtenção de compostos químicos de alto valor agregado a partir da casca de café, ou mesmo à obtenção de combustíveis a partir de resíduos agrícolas submetidos à processos de termoconversão. Nesse cenário, a pirólise apresenta-se como uma tecnologia promissora onde governos, empresas privadas e órgãos de pesquisa buscam alternativas para uma sociedade mais sustentável.

2.7. Caracterização dos produtos obtidos pela pirólise

2.7.1. Caracterização da fração sólida

A quantidade e a composição do carvão são diretamente relacionados à natureza e composição da biomassa empregada no processo de pirólise, bem como as condições utilizada no processo (FIGUEIREDO, 2010). O carvão vegetal proveniente do processo de pirólise de biomassas tem na maioria dos casos características apropriadas para aproveitamento energético graças ao alto teor de carbono presente. O carvão vegetal também pode aumentar a disponibilidade de nutrientes para o crescimento de plantas e diminuir a necessidade de utilizar fertilizantes retornando, ao solo, minerais utilizado durante o crescimento das plantas.

Para a caracterização dos principais potencialidades do carvão vegetal podem ser utilizados as mesmas técnicas descritas para a caracterização de partículas sólidas, citadas nos itens 2.3, 2.4 e 2.5, excetuando-se o item 2.5.5 referente a análise dos teores de hemicelulose, celulose e lignina.

2.7.2. Caracterização da fração líquida

A fração líquida tem é composta por uma complexa mistura de hidrocarbonetos e ácidos orgânicos. Dependendo de suas características, pode ser utilizada como combustível adicionada ao insumo de refinarias de petróleo, ou melhorada através de catalisadores visando a produção de combustíveis refinados de grau superior, ou ainda pode ser potencialmente usado como produto químico (FIGUEIREDO, 2010). Dentre as frações obtidas através da pirólise a fração líquida é normalmente a preferida devido ao seu poder calorífico, facilidade na logística, baixo conteúdo de nitrogênio e enxofre e pela alternativa de ser convertido em produtos químicos (APAYADIN-VAROL et al., 2007).

Dentre as propriedades consideradas importantes para a caracterização da fração líquida estão:

Determinação de umidade

Água é o maior constituinte da fração líquida representando de 15 a 35% em massa (POLLARD et al., 2012). Durante o processo de pirólise, além da umidade inicial da biomassa, ocorre ainda a formação de água por desidratação do ácido acético, que é o principal produto da degradação térmica da biomassa (GUEDES et al., 2010). O método mais utilizado para avaliar a umidade de uma amostra no estado líquido é baseado na redução do iodo pelo dióxido de enxofre em presença de água (método Karl Fisher). Alguns teores de umidade na fração líquida obtida a partir de um teste de pirólise são apresentados na Tab. 2.11

Tabela 2.11 - Teores de umidade da fração líquida obtidas a partir de ensaios de pirólise.

Referência	Biomassa	Temperatura Final (°C)	Umidade (%)
Xiujuan <i>et al.</i> (2011)	Casca de arroz	520	33,8
Polard <i>et al.</i> (2012)	Serragem	500	28,3

Determinação de pH

O pH representa a medida da concentração de íons H⁺ em uma solução aquosa. Os íons H⁺ são provenientes de substâncias ácidas, presentes em grande quantidade na fração líquida do bio-óleo. Em função da presença destas substâncias na fração líquida, na maioria das vezes o pH fica entre 2 e 3 (POLLARD et al., 2012). Em seu trabalho esse pesquisadores comentaram que o baixo valor do pH de bio-óleos é na maioria das vezes um empecilho ao seu emprego devido a possibilidade de corrosão dos sistemas em que são utilizados. O pH é verificado através da utilização do eletrodo de pHmêtro de forma direta. Alguns resultados para análise de pH da fração líquida obtida a partir da pirólise de biomassas são mostrados na Tabela 2.12.

Tabela 2.12 - Resultados de pH das frações líquidas obtidas a partir da pirólise de biomassas.

Referência	Biomassa	Temperatura final [°C]	pH
XiuJuan <i>et al.</i> (2011)	casca de arroz	480	3,36
Agblevor <i>et al.</i> (2010)	serragem de madeira	500	3,45

Determinação do poder calorífico

Fornece o potencial de liberação de energia do bio-óleo durante a queima em atmosfera oxidante. É obtido em bomba calorimétrica conforme relatado no item 2.5.1.

Análise cromatográfica da fração líquida

A completa caracterização dos componentes da fração líquida é muito difícil ou mesmo impossível (MOHAN et al., 2006). A fração líquida contém espécies de alto peso molecular que não são totalmente detectáveis em cromatografia gasosa mesmo com o uso de colunas robustas e alta temperatura (MOHAN et al., 2006). Além disto a fração líquida possui componentes polares não voláteis que são detectáveis apenas por HPLC (High Performance Liquid Chromatography) ou GPC (Gel Permeation Chromatography). Toda a amostra da fração líquida pode ser analisada

utilizando-se a associação das técnicas de GC-MS (voláteis) e HPLC (não voláteis) (MOHAN et al. 2006).

2.7.3 Caracterização da fração gasosa

A mistura de gases obtido pelo processo de pirólise contém principalmente CO₂, CO, CH₄, H₂ e hidrocarbonetos de cadeia curta (até 2 carbonos), e podem ser utilizados para a produção de calor e geração de energia. Entretanto, é frequentemente usado para sustentar o processo de pirólise ou secar a matéria prima do processo (BECIDAN et al., 2007).

A metodologia mais usada para esta análise é a que utiliza cromatógrafo a gás (GC-MS).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritas as metodologias adotadas para: preparação e caracterização da casca de café para os testes de pirólise; determinação da velocidade de mínima fluidização em leito contendo a biomassa e material inerte; realização de testes de pirólise em reator agitado mecanicamente; e caracterização das frações líquida e sólida geradas no processo de pirólise.

3.1. Preparação da casca de café para o processo de pirólise

A biomassa escolhida para este estudo é a casca de café, um resíduo agroindustrial proveniente do beneficiamento do café arábica (*coffea arábica*, L), na cidade de Poços de Caldas. A casca de café utilizada neste estudo é proveniente de um processo de beneficiamento por via seca. Portanto não foi necessário nenhum processo complementar de secagem. Assim sendo, o único processo ao qual a casca de café foi submetida, antes da realização dos experimentos, foi o de moagem em um moinho de facas. A amostra de casca de café foi submetida ao processo de moagem por duas vezes visando à obtenção de um produto mais homogêneo.

3.2. Caracterização da casca de café

3.2.1. Tamanho e esfericidade

A análise granulométrica da casca de café moída foi realizada utilizando a técnica de peneiramento.

Os ensaios foram realizados no Laboratório do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos. As peneiras da marca Granutest selecionadas foram posicionadas no vibrador de marca Produtest, e submetida à vibração na intensidade 9 durante 15 minutos. Uma balança analítica

digital com resolução de 0,0001g (marca OHAUSS modelo GE200) foi utilizada na pesagem das amostras.

Os ensaios foram repetidos por 5 vezes obtendo-se a fração mássica de material retido em cada peneira para cada teste realizado. O diâmetro médio (\bar{d}_p) foi calculado para cada um dos testes conforme a Eq. (2.2), calculando-se o desvio padrão das medidas. A esfericidade da casca de café foi estimada a partir da metodologia proposta por Peçanha e Massarani (1989), utilizando a Eq. 2.3. As imagens foram obtidas por um scanner e a imagem aumentada 4 vezes para facilitar a medida das dimensões das partículas. Após impressa a imagem, com o auxílio de um paquímetro, determinou-se os diâmetros inscritos e circunscritos, utilizados para a determinação da esfericidade. A medição foi realizada para 300 partículas de uma amostra do material, calculando-se a média e desvio padrão das medidas.

Os resultados de cada análise granulométrica e esfericidade estão apresentados nos apêndices A e B respectivamente.

3.2.2. Massa específica aparente, massa específica real e porosidade da partícula

A massa específica aparente das partículas de casca de café foi obtida através da técnica de picnometria, utilizando n-heptano como fluido de trabalho, para determinação do volume ocupado pelas partículas. A técnica aplicada faz uso de um recipiente de vidro, conhecido como picnômetro (volume de 25 ml), onde é introduzida uma massa conhecida de partículas. Uma balança analítica digital com resolução de 0,0001g (marca OHAUSS modelo GE200) foi utilizada na pesagem das amostras

Os ensaios foram realizados no laboratório didático do Departamento de Engenharia Térmica e Fluidos. Foram repetidos por cinco vezes cada teste e o resultado final expresso por meio de média aritmética. A massa específica aparente foi calculada a partir da Eq. 2.5.

A massa específica real da casca de café foi determinada pela Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp, em picnômetro a gás Hélio marca Micromeritics, modelo Multivolume 1305. O equipamento foi programado para realizar 10 medidas de cada amostra e o valor médio das medidas foi fornecido como resultado da análise.

A fração volumétrica de poros da partícula foi obtida através da Eq. (2.7). Foram utilizados os valores médios da massa específica aparente e real para este cálculo.

3.2.3. Massa específica e porosidade do leito

A massa específica do leito fixo constituído pelas partículas de casca de café (ρ_b) foi calculada através da Eq. (2.8).

Para este experimento foi utilizada uma proveta graduada de vidro com capacidade para 100 ml. A proveta foi posicionada em uma balança analítica, marca OHAUS e modelo GA200, com resolução de 0,0001g.

Já a porosidade do leito de partículas livremente empacotadas (bulk density) foi calculada a partir dos resultados obtidos para a massa específica do leito (ρ_b) e do sólido (ρ_s) através da Eq. (2.9).

3.2.4. Massa específica do leito batido e razão de Hausner

A massa específica do leito batido (ρ_{bb}) é obtida de maneira similar ao procedimento utilizado na análise da massa específica do leito. Porém após preencher a proveta, o leito é compactado através de sucessivas séries de 10 batidas contra uma superfície plana, tomando-se o cuidado para que a altura máxima levantada da proveta seja de 0,02 m acima da superfície, conforme metodologia apresentada em Santomaso (2003). Após cada série foi anotado o volume ocupado pela amostra. Este processo foi repetido até que o volume da amostra atingisse um valor constante (volume do leito compactado). A massa específica do leito compactado pode ser obtida pela Eq.2.8.

A Razão de Hausner, índice utilizado como indicador de fluidez em sistemas gás-sólido, foi calculada a partir da Eq. (2.10).

3.2.5. Poder calorífico

O poder calorífico superior foi determinado em bomba calorimétrica (ASTM E711 descrito anexo A). Esta técnica mede o calor liberado no processo de combustão completa de uma determinada quantidade de combustível introduzida em recipiente submerso em banho de água.

Nesse método, a amostra é colocada dentro de um recipiente de aço (bomba) que após ser vedado, é pressurizado com oxigênio. A atmosfera rica em oxigênio procura garantir a combustão completa do combustível. A ignição é dada por uma corrente elétrica. A bomba é posicionada dentro de um recipiente de parede dupla contendo água em seu interior e na camisa. O volume de água utilizado no sistema foi de 2,7 litros. Um agitador no tanque de água ajuda a distribuir de maneira uniforme a energia liberada. A temperatura é medida em um intervalo de 60 segundos para os primeiros 300 segundos, e a cada 30 segundos até que 10 medições consecutivas sejam iguais.

Para os ensaios de PCS foi utilizada a bomba calorimétrica de modelo ANALYSIS 36862 construída segundo a norma ASTM D240. O equipamento localiza-se no laboratório didático do Departamento de Engenharia Térmica e Fluidos. Para o cálculo de poder calorífico inferior (PCI), utilizou-se a Eq. (2.21), proposta por Jen (1987).

3.2.6. Análise Imediata

A análise imediata fornece através de método gravimétrico as frações mássicas referentes a umidade, teor de voláteis e cinzas. O carbono fixo é obtido por diferença. Os procedimentos de análise foram realizados de acordo com as normas ASTM E871-82, E872-82 e D1102 – 84 (Anexo B).

3.2.7. Análise termogravimétrica e diferencial térmica

Para essas análises, foram realizados experimentos em atmosfera inerte e em atmosfera oxidante. Para o estudo termogravimétrico em atmosfera oxidante foi utilizado taxa de aquecimento de 20 °C/min e temperatura final de 950°C para a casca de café e para o carvão gerado na pirólise. Para a atmosfera inerte foram consideradas as taxas de aquecimento de 10, 15 e 20 °C/min e temperatura final de 800°C utilizando apenas para a casca de café. As taxas de aquecimento estudadas foram definidas baseadas nas taxas de aquecimento utilizadas no experimento de pirólise, fornecendo assim informações adicionais para o entendimento da cinética de degradação térmica do processo.

Três indicadores, R_{\max} , T_{\max} e T_e , foram utilizados para uma avaliação mais profunda dos dados coletados. R_{\max} representa a maior taxa na qual a biomassa está sendo consumida a biomassa (expressa em %/s), T_{\max} representa a temperatura neste mesmo ponto e ΔT_e representa a faixa de temperatura onde ocorre a degradação de parte significativa da biomassa. Também coletou-se a temperatura inicial e final de cada pico, a fim de se determinar a faixa de temperatura em que ocorre cada evento.

3.2.8. Análise elementar

A análise elementar é o procedimento utilizado para a determinação das frações mássicas de carbono, hidrogênio e nitrogênio em uma amostra. O oxigênio pode ser obtido por diferença. O analisador elementar é na verdade um cromatógrafo acoplado a um forno capaz de transformar a amostra analisada em gás. O gás é então separado em função da condutividade térmica na coluna cromatográfica e quantificado no detector. As colunas de combustão e redução operam a 900 e 640 °C. Os testes foram realizados utilizando um equipamento da marca Perkin Elmer – Series II 2400, na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp.

3.2.9. Análise de celulose, hemicelulose e lignina

Hemicelulose, celulose e lignina são os compostos majoritários na maioria das biomassas de origem vegetal, daí a importância de sua quantificação. Todos os processos são baseados na extração por ácidos ou bases, e procedimentos gravimétricos. Os testes foram realizados no Laboratório de Conversão Vegetal da Escola de Engenharia de Lorena.

3.2.10. Análise de Fluorescência de raios-X das cinzas

A análise de fluorescência de raios-X foi realizada visando a determinação dos elementos presentes nas cinzas da casca de café. A análise foi realizada pelo equipamento da marca Shimadzu e modelo XRF-1800 na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp.

3.3. Caracterização Fluidodinâmica – Velocidade de mínima fluidização do leito contendo mistura binária biomassa-areia

Para a determinação da velocidade mínima de fluidização foram utilizadas misturas de areia e casca de café na concentração de 5% (em massa). Os experimentos foram realizados no leito fluidizado (Fig. 3.1), localizado no Laboratório de Processos Térmicos do Departamento de Engenharia Térmica e Fluidos. A areia foi caracterizada seguindo os mesmos procedimentos indicados nos itens 3.2.1 e 3.2.2.

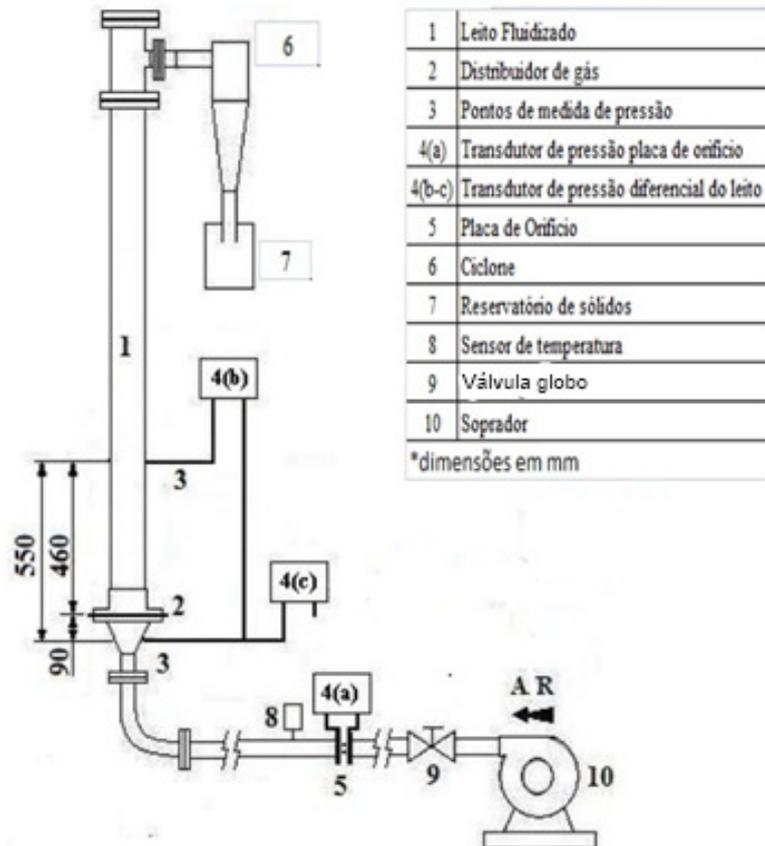


Figura 3.5 – Esquema do sistema experimental de leito fluidizado.

Utilizou-se uma placa distribuidora perfurada de arranjo quadrado, com orifícios de 1,5 mm de diâmetro, passo entre os orifícios de 7,5 mm e 1,37 % de fração de área aberta. O diâmetro do leito circular é de 0,10 m. Os ensaios foram realizados mantendo-se a altura do leito fixo constante, igual a 0,10 m, altura que permitia a visualização das partículas no interior da coluna e perda de carga adequada para os testes fluidodinâmicos.

A vazão de ar alimentada no leito foi medida através de uma placa de orifício construída segundo a norma ASME MFC-14M-2003. A pressão diferencial do leito foi obtida subtraindo-se a perda de carga na placa perfurada, da perda de carga no conjunto placa perfurada e leito de partículas. A leitura das pressões foi realizada utilizando transdutores de pressão Smar modelo LD301 com faixa de medição de 0 a 50 kPa.

A velocidade mínima de fluidização foi determinada graficamente traçando-se a perda de carga no leito em função da velocidade do escoamento de ar. A velocidade de mínima fluidização foi obtida a partir da intersecção das retas ajustadas aos pontos experimentais para as regiões de leito fixo e de leito fluidizado, conforme procedimento recomendado em Kunii e Levenspiel (1991). A velocidade de mínima fluidização foi considerada igual à média de 5 repetições. O procedimento completo é apresentado no apêndice D.

3.4. Ensaios de pirólise em reator mecanicamente agitado

O processo de pirólise foi realizado em um reator de leito mecanicamente agitado que opera em esquema de batelada. O sistema experimental está instalado no Institute of Chemicals and Fuel from Alternative Resources (ICFAR) pertencente à Universidade de Western Ontario (UWO) em London no Canadá. O reator é constituído de um cilindro de aço inox com 10,5 cm de diâmetro externo, 7,7 cm de diâmetro interno e 15,6 cm de altura. A Fig. 3.2 mostra a vista interna do reator.

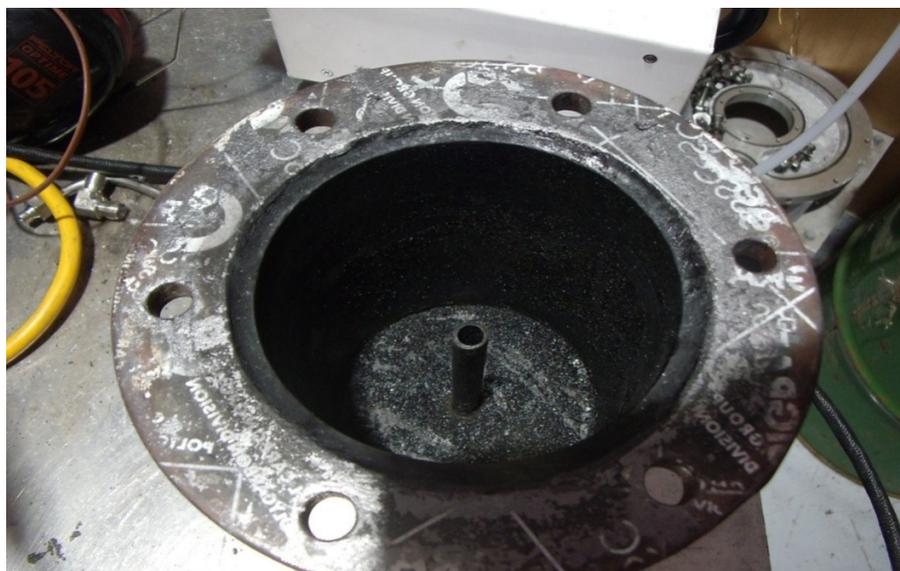


Figura 3.6 - Vista interna do reator de pirólise.

A movimentação das partículas é propiciada por um agitador mecânico que possui dois conjuntos de hastes (Fig. 3.3). Em um dos lados há um par de hastes paralelas entre si, de 1,5 cm de comprimento por 13,5 cm de altura. No lado oposto às hastes paralelas há apenas uma haste com as mesmas dimensões (1,5 cm de comprimento por 13,5 cm de altura) porém em um ângulo de 45° em relação às outras hastes.

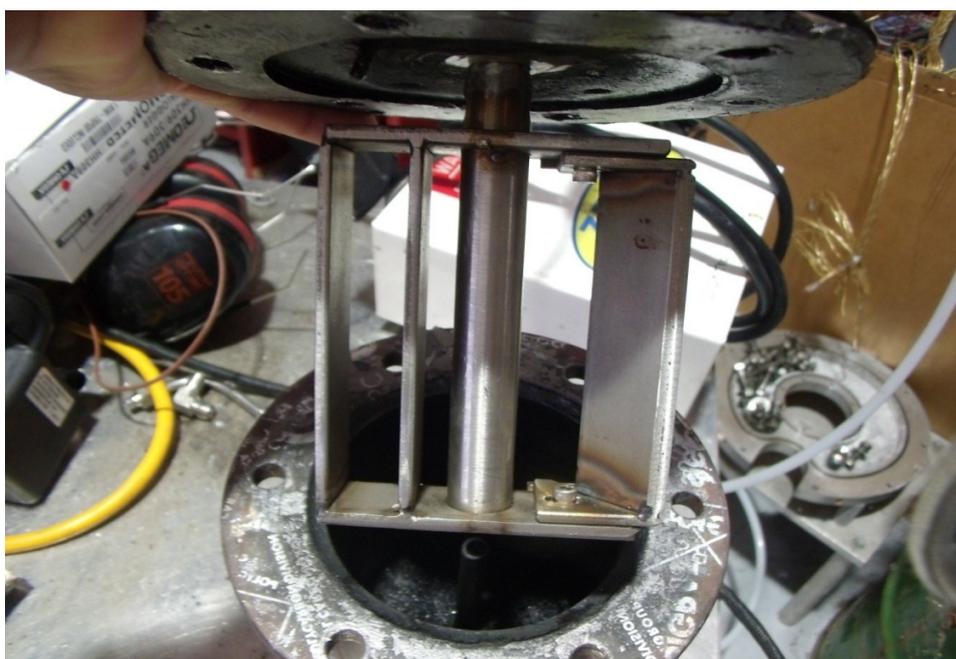


Figura 3.7 - Vista geral do agitador.

O reator opera sem a adição de gases ou materiais inertes, como nitrogênio e areia. São utilizados selos de vedação entre a tampa e o corpo do reator evitando possíveis saídas ou entradas de gases do reator (em especial oxigênio), de forma que as reações de oxidação limitam-se aos instantes iniciais do teste, período em que é consumido o oxigênio presente no interior do reator no momento em que ele foi fechado.

A energia para o aquecimento do sistema é proveniente de um aquecedor elétrico externo, com potência máxima de 1500 W, controlado através de um regulador de voltagem. O aquecedor é isolado com uma camada de cerâmica e duas camadas de fibra de vidro de dois centímetros

cada com o objetivo de evitar a perda de calor para o ambiente. A temperatura do sistema é medida por um termopar tipo K com resolução de 0,1 °C localizado na tampa do reator.

Os vapores produzidos saem do reator através de dois orifícios, localizados na parte superior do eixo de rotação, no qual estão fixados os agitadores. Em seguida são conduzidos ao sistema de condensadores onde são coletados. A linha que interliga os condensadores é aquecida por uma serpentina de tubo de cobre que envolve toda a tubulação e conduz ar pré aquecido a uma temperatura de aproximadamente 250 °C, fornecendo calor necessário para que não ocorra condensação ao longo da tubulação que conecta os condensadores. A serpentina ainda recebe uma camada de dois centímetros de fibra de vidro como isolante, com o objetivo de evitar a perda de calor para o ambiente.

O sistema de condensação é composto por seis condensadores que operam separadamente (Fig. 3.4). A sequencia de uso de cada um dos condensadores é definida em função da temperatura do reator, visando a condensação fracionada dos vapores produzidos. Esse procedimento permite a coleta das diferentes frações líquidas produzidas variando-se as condições operacionais. Todo o conjunto de condensadores é colocado em um reservatório de água resfriada e mantida a 10 °C.



Figura 3.8 - Sistema de Condensadores.

A fração de gases não condensáveis gerada no reator deixa o sistema de condensadores e é levada à linha principal de exaustão, em direção ao filtro de ar, para que haja a limpeza dos gases passantes antes de serem liberado para a atmosfera. Na Fig. 3.5 podemos observar uma foto do sistema utilizado.

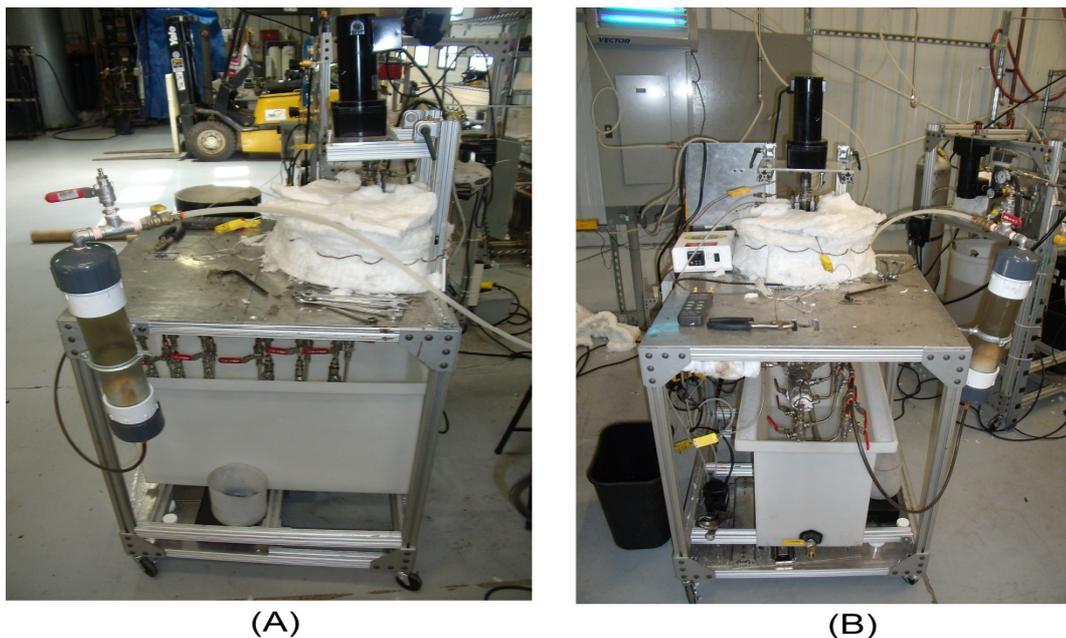


Figura 3.9 - (A) Vista lateral do reator de Pirólise (B) Vista frontal do reator de Pirólise.

No início de cada teste, os seguintes componentes do sistema (secos e limpos) eram pesados: (i) reator, (ii) cada condensador separadamente e (iii) filtro de gases. Após os testes, o reator, o sistema de condensadores e o filtro de gases eram pesados novamente com o intuito de quantificar os produtos gerados durante o processo de pirólise. A quantificação do carvão vegetal e da fração líquida resultantes da pirólise da casca de café foram obtidas pela diferença entre a massa inicial e final do reator, dos condensadores e do filtro de gases. A massa dos gases gerados foi obtida por diferença entre a massa da casca de café inicial e os produtos gerados (carvão vegetal e fração líquida). Uma visão do sistema e seus componentes é mostrada na Fig. 3.6.

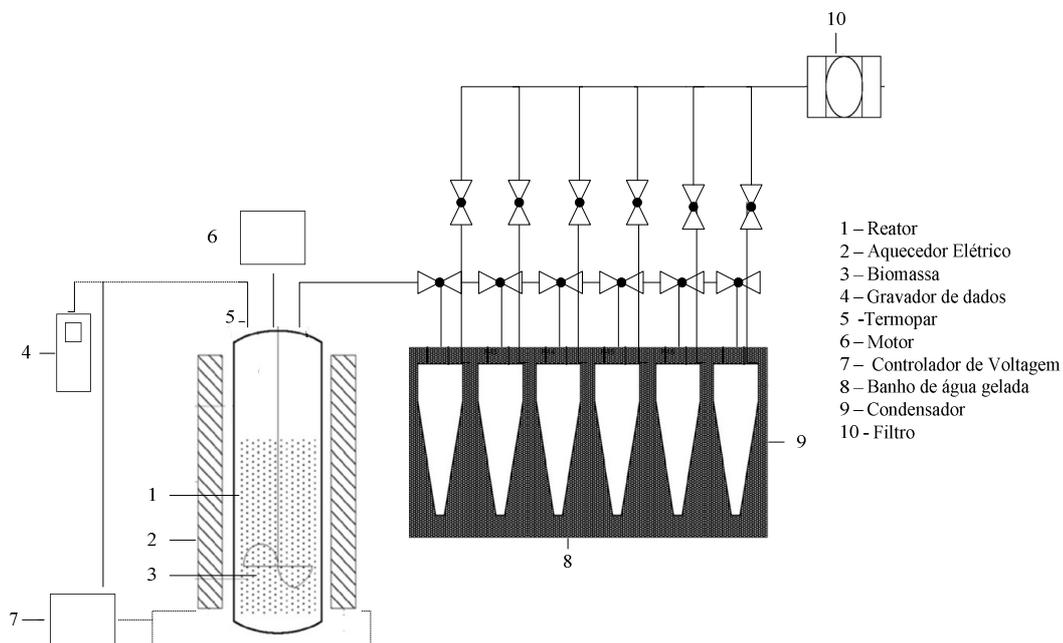


Figura 3.10 - Reator de pirólise de leito mecanicamente agitado.

O sistema permite a regulação de uma taxa de aquecimento máxima de 25 °C/min. Adicionalmente, permite o controle automático do aquecimento do reator de modo a manter a temperatura estável por um determinado período de tempo quando desejado.

3.4.1. Condições operacionais e planejamento experimental

Os testes experimentais no reator de pirólise foram realizados utilizando 100g de casca de café e velocidade de agitação igual a 64 rpm. Esta é a velocidade máxima utilizada para prevenir a elutriação de material particulado, e conseqüentemente problemas de entupimento na linha de saída dos vapores. A faixa de temperatura escolhida para operação de cada um dos condensadores, baseou-se na análise termogravimétrica da casca de café em atmosfera inerte, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. O intuito era fracionar os vapores, de maneira que a água presente inicialmente na casca de café ficasse retida no primeiro condensador. A coleta das demais frações líquidas formadas em função da temperatura do reator (da segunda até a sexta fração) ocorre de forma a propiciar a obtenção de diferentes composições de cada uma das

frações líquidas coletadas. A faixa de operação de cada um dos condensadores pode ser observada na Tab. 3.1.

Tabela 3.1 - Faixa de operação dos condensadores em função da temperatura do reator.

Condensador	Faixa de Temperatura do Reator durante operação (°C)
1	20 – 200
2	200 – 250
3	250 – 300
4	300 – 350
5	350 – 400
6	400 – 500

A temperatura final para os ensaios foi determinada visando maximizar a produção da fração líquida gerada no processo. Foram realizados três testes utilizando como parâmetros a mesma taxa de aquecimento e o mesmo período em que a temperatura permanece estável entre os estágios de aquecimento. Os testes foram realizados para avaliar qual seria o rendimento da fração de vapores condensados, quando houvesse a variação da temperatura final de operação de 450, 500 e 550 °C.

Observou-se que um rendimento de 48 % foi obtido para o teste de temperatura final de 450 °C. Para 500 °C o rendimento foi de 53 % e para o teste de 550 °C, 51 %. Becidan, Screiberg e Hustad (2006) fizeram uma avaliação do rendimento da fração líquida em um intervalo entre 600 e 900 °C e obtiveram valores entre 42 e 17 %.

Durantes os ensaios preliminares foram realizados testes nos quais notou-se que a variação no tempo de estabilidade da temperatura entre os estágios de aquecimento afetava a quantidade de óleo coletada. Como os compostos obtidos em cada fração (condensador) é uma função dos componentes degradados no reator, este tempo de estabilidade faz com que um determinado composto, gerado na degradação de um componente específico da biomassa, seja coletado em um único condensador.

O controlador de voltagem do aquecedor é capaz de parar o aquecimento do sistema controlando a voltagem que é fornecida ao sistema. Quando a temperatura do sistema chega a 85% do que foi previamente estabelecido o controlador começa a enviar energia de maneira intercalada fazendo com que a taxa de aquecimento decaia. Decorridos 95% do processo de aquecimento o controlador deixa de alimentar energia elétrica aos aquecedores até que a temperatura se estabilize. Decorrido o tempo estabelecido sem mudança na temperatura, o controlador começa a alimentar novamente os aquecedores. Um perfil de temperatura do processo (Taxa de aquecimento 20 °C/min e tempo de estabilidade entre os estágios 4 min) é mostrado para exemplificar o processo (Fig. 3.7).

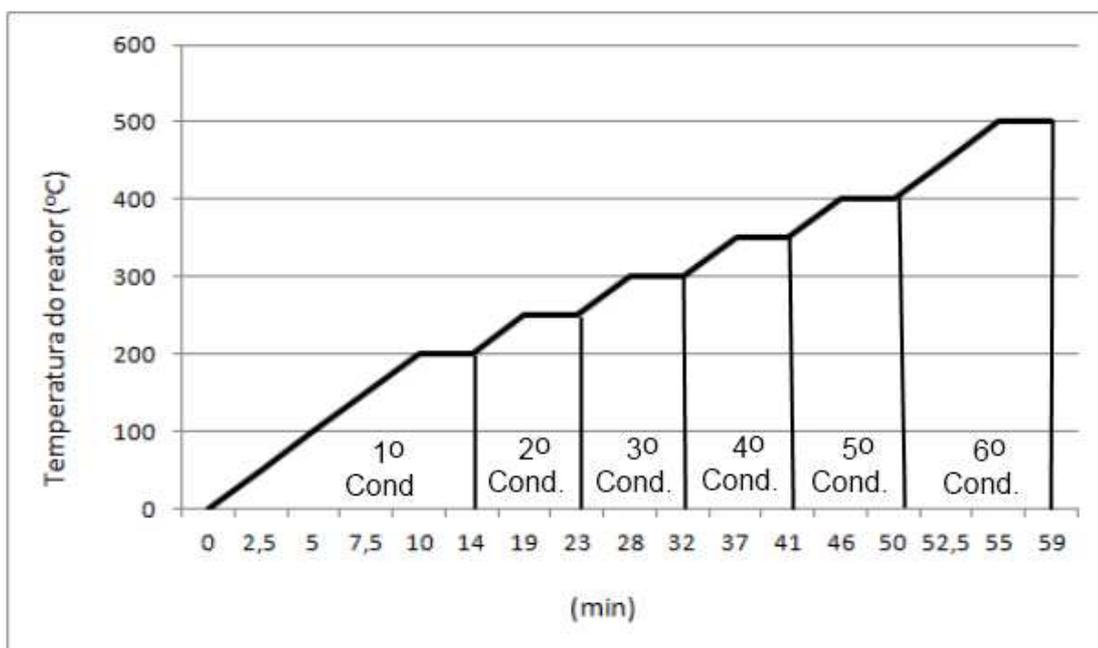


Figura 3.7 - Perfil de temperatura do processo para taxa de aquecimento de 20 °C/min e 4 minutos para tempo de estabilidade entre os estágios.

Para o estudo da maximização no rendimento da fração líquida, fez-se uso de um planejamento experimental (Planejamento Experimental Composto Rotacional), avaliando a taxa de aquecimento e o tempo em que a temperatura fica estável entre os estágios de elevação da temperatura (Fig. 3.8).

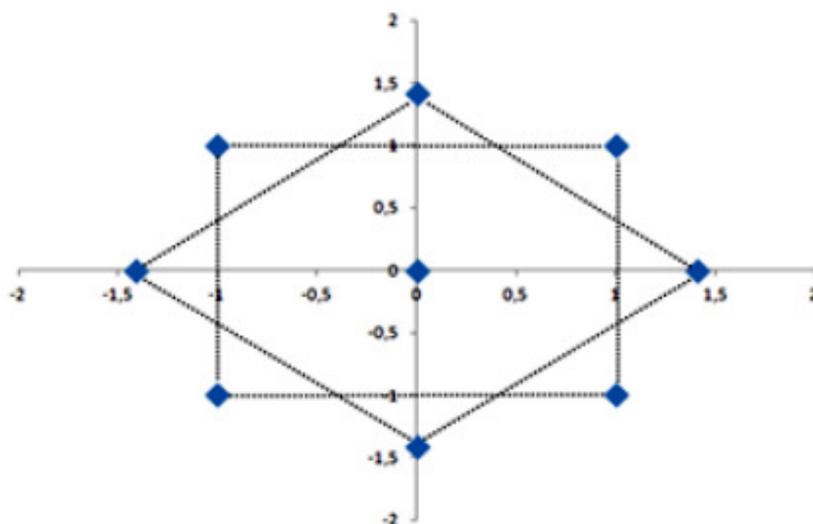


Figura 3.8 - Gráfico mostrando pontos codificados para o planejamento experimental.

As variáveis estudadas foram analisadas em três níveis codificados (-1, 0 e +1) além dos pontos axiais (-1,41 e +1,41). Os valores reais e codificados utilizados para os ensaios podem ser visualizados na Tab. 3.2.

Tabela 3.2 - Valores codificados e reais para as variáveis estudadas.

Nível codificado da variável	Taxa de aquecimento (°C/min)	Período em que a temperatura permanece estável em cada patamar (min)
-1,41	8	1,2
-1	10	2
0	15	4
1	20	6
1,41	22	6,8

Os dados obtidos foram analisados através de uma ANOVA, e uma superfície de resposta mostrou o comportamento do rendimento da fração líquida obtida para o intervalo estudado.

O intervalo da taxa de aquecimento abrange valores que são caracterizados entre pirólise lenta (abaixo de 10 °C/min) em que o principal produto é o carvão, e pirólise convencional (acima de 10 °C/min) em que o principal produto é o bio-óleo. O valor máximo da taxa de aquecimento (22 °C/min) é um valor já próximo ao máximo possível para o equipamento utilizado.

3.5. Caracterização das frações sólida e líquida.

Neste item é descrito a metodologia empregada para a caracterização dos produtos líquido e sólido obtidos no processo de pirólise.

3.5.1. Caracterização da fração sólida (carvão vegetal)

As metodologias empregadas para a caracterização física do carvão vegetal gerado no processo de pirólise foram as mesmas adotadas para a casca de café *in natura*, já descritas nos itens 3.2.1 a 3.2.8, além da caracterização fluidodinâmica conforme item 3.3.1.

3.5.2. Caracterização da fração líquida

Para a caracterização da fração líquida obtida, foi determinado o poder calorífico de cada fração utilizando a metodologia já descrita para a casca de café "*in natura*" (item 3.2.8). Além disso foram realizadas análises de pH, umidade, cromatografia líquida e espectrofotometria de massa.

pH do óleo

As análises de pH foram realizadas com o pHmêtro da marca *Termo Scientific*, modelo Termo Orion 2, com resolução de 0,01 (Fig. 3.9). Antes da sequencia de análises foram utilizadas soluções tampão pH 2, 4 e 7 para calibração do equipamento. A análise foi feita mergulhando o eletrodo diretamente na fração líquida em análise.



Figura 3.9 - pHmêtro e soluções tampão utilizadas para calibração do equipamento.

Cromatografia líquida e espectrofotometria de massa (GC-MS)

Para a análise de GC-MS, selecionou-se as amostras da fração líquida onde o maior rendimento foi obtido. Preparou-se duas amostras diluídas com metanol, com a concentração de 10 mg/ml e em seguida, a partir da primeira solução, preparou-se a segunda diluição de 1mg/ml. As amostras foram injetadas em um cromatografo a gás acoplado a um espectrômetro de massa. A Tab. 3.3 mostra as condições do equipamento para o teste.

Tabela 3.3 - Condições do cromatógrafo utilizado para as análises.

Coluna	HP-5
Temperatura inicial (°C)	40
Velocidade de aquecimento (°C/min)	10
Temperatura final (°C)	300
Biblioteca	Nist 98

Umidade

A umidade da fração líquida coletada em cada um dos condensadores para o teste onde houve o maior rendimento desse produto foi determinada utilizando um titulador automático tipo Titrando 890 da marca Metrohm, conforme figura 3.10. Este método é baseado essencialmente na redução do iodo através do dióxido de enxofre na presença de água e fornece resultados com precisão de duas casas decimais. Foram realizados 3 testes de cada amostra e o resultado final é o valor médio dos ensaios.



Figura 3.10 - Titulador automático Titrando 890.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados relativos ao acondicionamento inicial da biomassa, do planejamento experimental, bem como resultados da caracterização da casca de café *in natura* e das frações sólida e líquida obtidas durante o processo de pirólise em que houve o maior rendimento da fração líquida.

4.1. Acondicionamento inicial da biomassa

Testes fluidodinâmicos e testes de pirólise, bem como determinadas análises químicas necessitam que a biomassa tenha seu diâmetro reduzido, em relação ao material disponível nos locais de sua origem. Determinadas análises químicas que utilizam uma quantidade muito pequena de amostra de material exigem diâmetros de partículas muito pequenos para assegurar maiores representatividade e repetibilidade dos testes.

Conforme apresentado no capítulo 3, a casca de café foi submetida a um processo de moagem inicialmente, antes que as análises fossem realizadas. A figura 4.1 mostra como era a amostra antes e depois do processo de moagem.

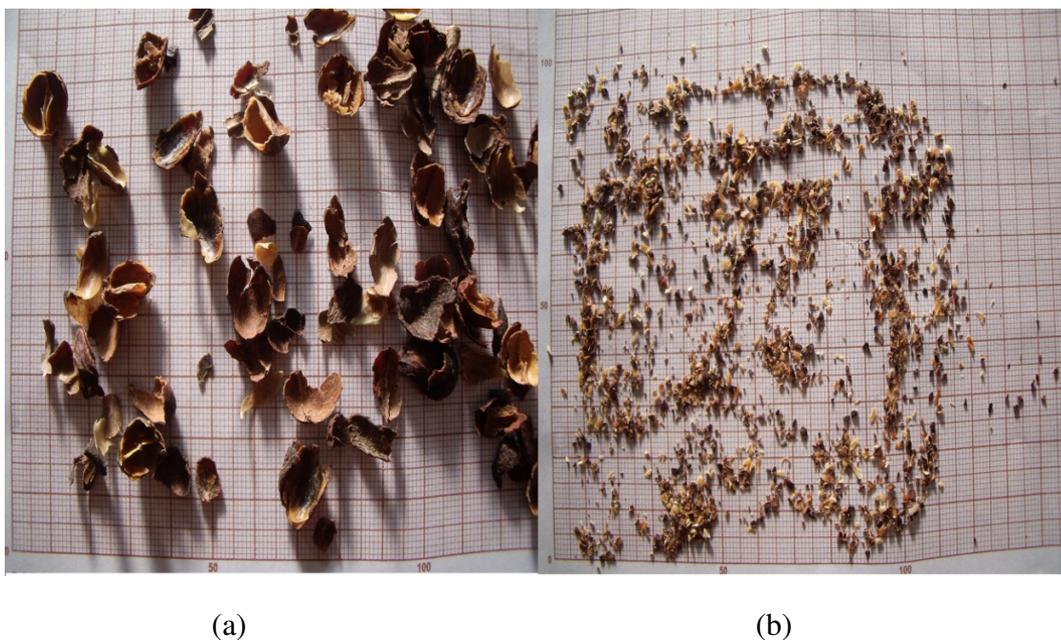


Figura 4.1 - Aspecto das amostras *in-natura* (a) e depois do processo de moagem (b).

4.2. Caracterização da casca de café *in natura* moída

4.2.1. Tamanho e esfericidade

O intervalo granulométrico foi definido escolhendo a maior população após uma análise granulométrica preliminar. As partículas de casca de café analisadas pertencem, majoritariamente, ao intervalo granulométrico compreendido entre as peneiras de 10 e 150 mesh.

A tabela 4.1 mostra as peneiras utilizadas nos ensaios, o diâmetro da partícula em cada peneira e os valores médios das frações mássicas retidas em cada peneira.

Tabela 4.1 - Fração mássica retida em cada peneira e seu respectivo desvio padrão.

Faixa granulométrica Tyler (mesh)	$d_{p,i}$ (mm)	Fração mássica retida x_i (%)
+10	1,68	1,98±0,19
-10+14	1,43	11,73±0,47
-14+20	1,00	15,53±1,36
-20+28	0,72	20,68±0,97
-28+35	0,51	19,20±0,74
-35+48	0,36	13,83±0,95
-48+65	0,26	10,06±1,38
-65+100	0,18	5,31±0,97
-100+150	0,13	0,98±0,07
-150	0,053	0,70±0,18

O diâmetro médio de Sauter obtido para o intervalo em estudo foi de (0,570±0,010) mm, considerando a média de 5 repetições.

As figuras 4.2 e 4.3 mostram a distribuição granulométrica e a distribuição granulométrica acumulativa, respectivamente, para um dos testes realizados.

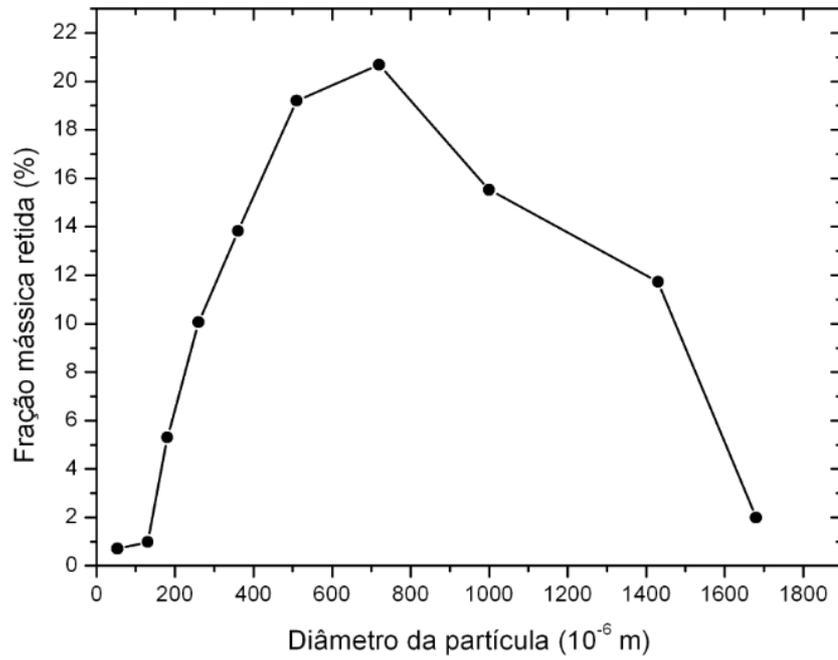


Figura 4.2 - Distribuição granulométrica da casca de café.

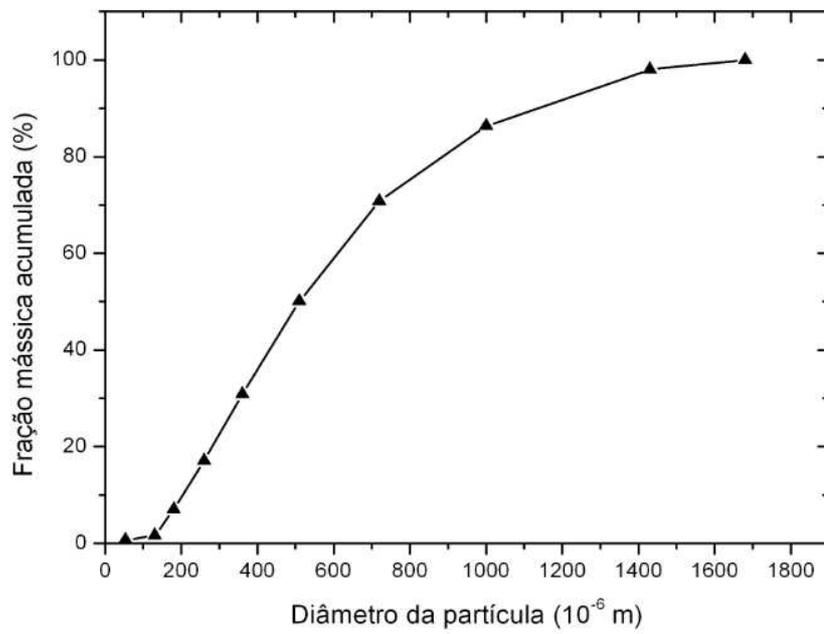


Figura 4.3 - Distribuição granulométrica acumulativa da casca de café.

A esfericidade da casca de café foi determinada com base no valor médio de 300 medidas resultando no valor de $0,63 \pm 0,08$. Não foram encontrados valores de análise de esfericidade para a casca de café na literatura, o que impediu a comparação dos resultados obtidos para esta biomassa. Contudo é válido ressaltar que a esfericidade depende da dureza da amostra e do próprio processo de moagem a que se submeteu a biomassa.

O valor obtido representa o valor médio encontrado para as diversas formas de partículas na faixa entre -10+150 mesh.

4.2.2. Massa específica e porosidade da partícula e do leito

Os valores médios das análises e os respectivos desvios padrão de massa específica real (ρ_r), massa específica aparente (ρ_s), massa específica do leito empacotado livremente (ρ_b) e porosidade da casca de café moída (ϵ_s) e do leito empacotado livremente (ϵ_b) aparecem na Tab. 4.2.

Tabela 4.2 - Massa específica real e aparente da partícula, massa específica do leito e porosidade (ou fração volumétrica de poros) da partícula e do leito de partículas de casca de café *in natura*.

Material	ρ_r (kg/m ³)	ρ_s (kg/m ³)	ρ_b (kg/m ³)	ϵ_s	ϵ_b
Casca de café <i>in-natura</i>	1395,7±0,2	1329±23	468,7±7,4	0,05	0,65

De posse dos valores fornecidos pela análise da distribuição granulométrica e pela picnometria verificou-se que a casca de café utilizada neste estudo apresenta partículas pertencentes aos grupos A, B e D da classificação Geldart (Fig. 4.4), sendo que 79,3% das partículas pertencem ao grupo B. A caracterização usando o valor do diâmetro médio de Sauter obtido ($570 \pm 10 \mu\text{m}$) confirma que a casca de café analisada pertence ao grupo B de Geldart, conforme indicado na Fig. 4.4.

A porosidade de um leito composto apenas por casca de café é bastante alto (65% dos espaços são vazios), porém em um estudo fluidodinâmico deve-se levar em consideração a presença do material inerte.

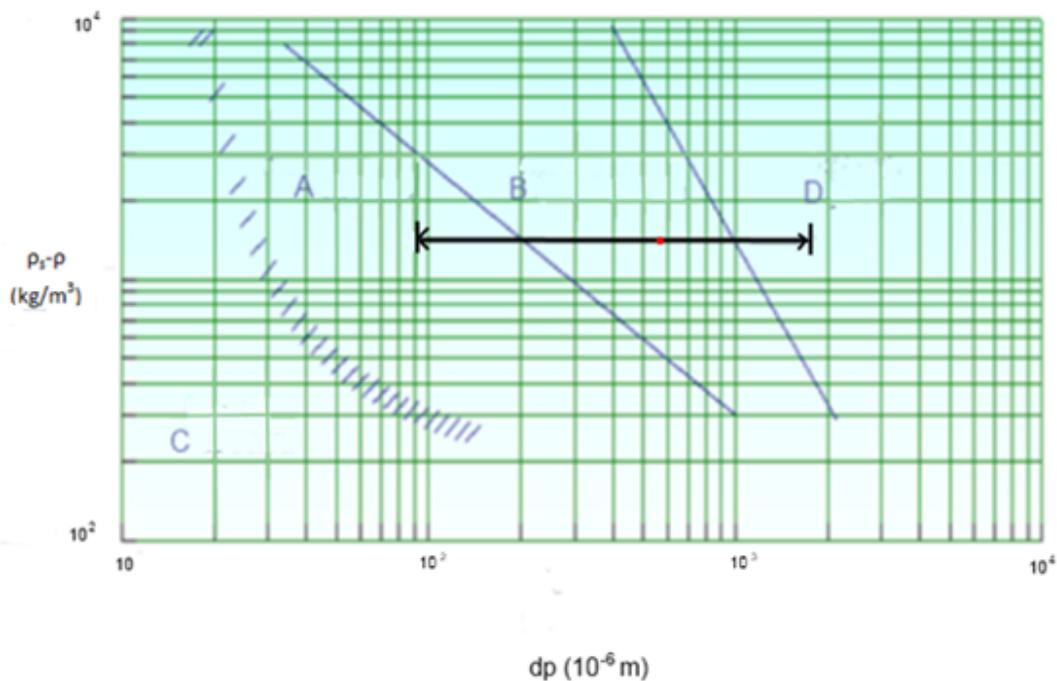


Figura 4.4 - Classificação de Geldart para a casca de café

Apesar do valor relativamente pequeno da densidade do leito, isso não traz grandes problemas em relação aos custos de transporte e armazenamento uma vez que a produção de café localiza-se próxima aos maiores centros consumidores de energia (região sudeste) encurtando as distâncias entre o local onde a casca de café é obtida e onde é utilizada como fonte geradora de energia. Em extenso trabalho de caracterização de biomassas da região amazônica, Rendeiro e Nogueira (2008) apresentam valores de massa específica do leito empacotado livremente onde os valores variam entre 200 e 373 kg/m³. Uma vez que o diâmetro médio e a esfericidade das partículas afetam diretamente o valor desse parâmetro, era esperado que ele apresentasse uma grande faixa de variação inclusive para uma mesma biomassa.

4.2.3. Massa específica batida e Razão de Hausner

Os valores da massa específica do leito em função do número de batidas, conforme procedimento relatado no item 3.2.4, são mostrados na Fig. 4.5. Foram avaliadas diferentes composições de misturas casca de café-areia e carvão da casca de café-areia com o intuito de se avaliar as características fluidodinâmicas de reatores de leito fluidizado, que usualmente utilizam areia como material inerte.

A areia utilizada para os testes é constituída por partículas com diâmetro entre 0,032 e 1,41mm, apresentando diâmetro médio de Sauter igual a 0,293 mm. A massa específica, determinada por picnometria usando água como fluido de deslocamento, foi de 2622 kg/m³, sendo assim também é classificada como pertencente ao grupo B de Geldart.

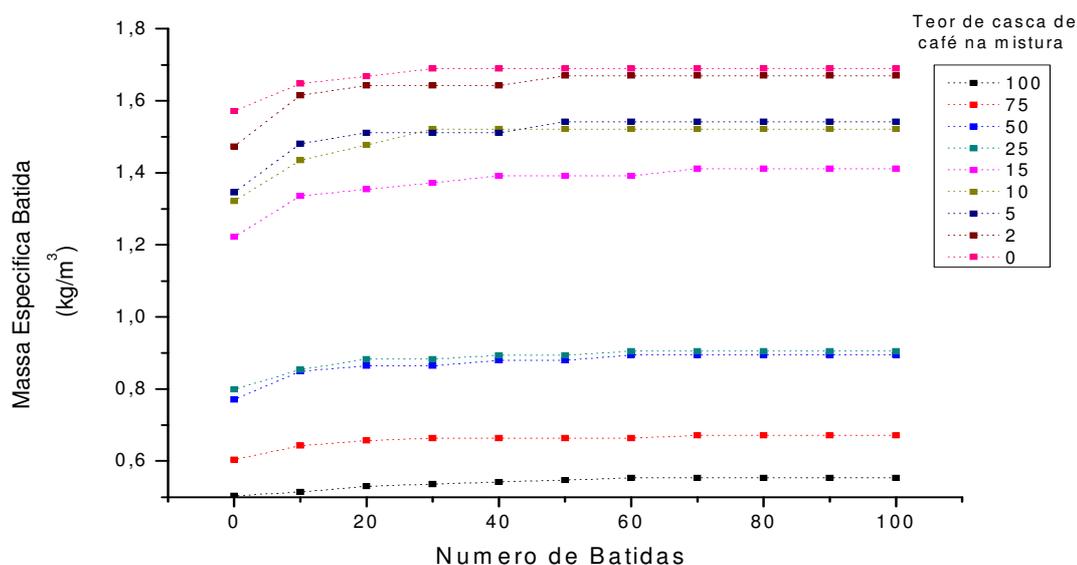


Figura 4.5 - Massa específica das misturas de casca de café e areia em função do número de batidas.

A figura 4.5 mostra como era esperado, que a massa específica da mistura aumenta em função do aumento da concentração de areia da amostra e com o número de batidas.

A figura 4.6 mostra os valores obtidos para a razão de Hausner para as misturas utilizando casca de café.

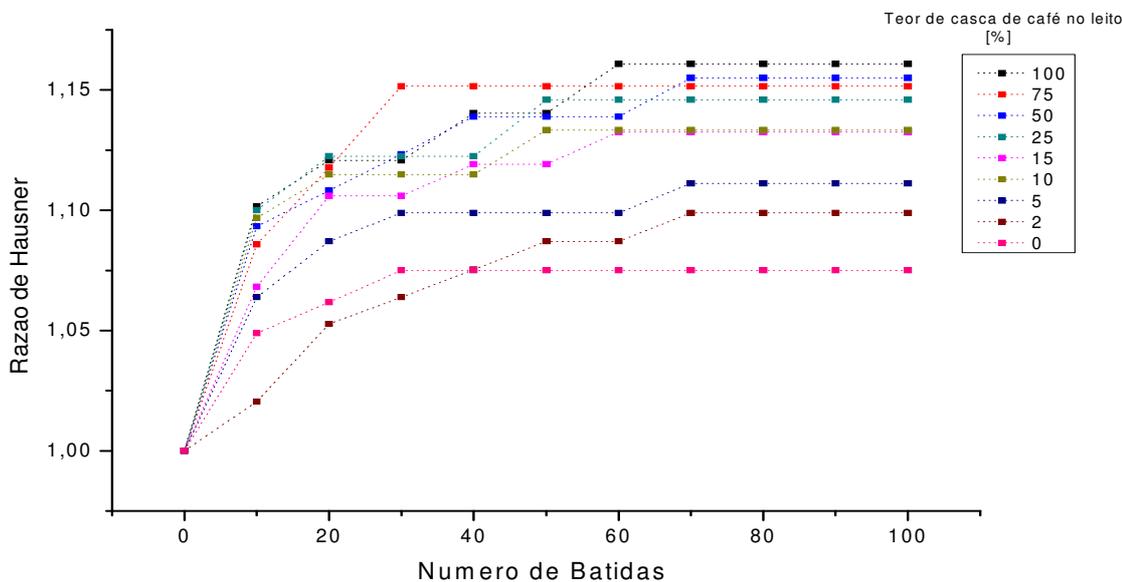


Figura 4.6 - Razão de Hausner para as misturas de casca de café e areia em função do número de batidas.

Os resultados indicam que a areia é importante para a escoabilidade de material do reator, pois à medida que se aumenta a proporção de areia na mistura, tem-se um decréscimo do valor da razão de Hausner. Assim, mesmo para a análise da amostra de casca de café pura, obteve-se um valor para este indicador inferior a 1,25, o que indica uma boa escoabilidade mesmo para a amostra onde só se utiliza a casca de café *in natura* pura.

4.2.4. Poder calorífico e análise imediata

Os valores médios e os respectivos desvios padrão da análise de poder calorífico superior e inferior para a casca de café são apresentados na Tab. 4.3, assim como os resultados da análise imediata da casca de café.

Tabela 4.3 - Poder calorífico e análise imediata da casca de café *in natura* e do carvão obtido no processo de pirólise.

Material	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)	Umidade (% b.u.)	Voláteis (% b.s.)	Carbono Fixo (% b.s.)	Cinzas (% b.s.)
Casca de café <i>in natura</i>	16,67±0,35	13,06±0,22	14,10±0,26	73,07±0,44	21,67±0,36	5,10±0,16

Comparando-se os dados obtidos com os disponíveis na literatura (Tab. 2.5) podemos ver que o poder calorífico superior da casca de café obtido experimentalmente foi inferior ao relatado por Yin (2005). Esse fato poderia ser explicado em função da variedade da planta e das características do solo que afetam a composição da biomassa. O resultado obtido comprova que o poder calorífico da casca de café é da mesma ordem de grandeza que o de muitas biomassas, como as apresentadas na Tab. 2.5.

Observa-se que o teor de cinzas da casca de café é baixo comparando com o de outras biomassas como a casca de arroz, o que é uma vantagem para aplicações energéticas.

Com relação a análise imediata, os resultados obtidos são compatíveis com biomassas como bagaço de cana-de-açúcar e caule de algodão conforme pode ser verificado comparando-se com os valores mostrados na Tab. 2.6.

4.2.5. Termogravimetria e análise térmica diferencial

Os resultados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) e da análise térmica diferencial (DTA) permitem obter informações sobre a faixa de temperatura onde ocorre a decomposição da maior parte da biomassa bem como sobre o valor da taxa de decomposição máxima e temperatura onde ela ocorre. Também permite avaliar a temperatura final de degradação térmica (*burnout*) e fornece um indicativo sobre a reatividade do casca de café quando comparada com outra biomassa.

A figura 4.7 apresenta a análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) para a casca de café em atmosfera oxidante a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. A análise dessa figura permite verificar a existência de 4 regiões distintas atribuídas à predominância das etapas de: (a) desidratação e liberação de material orgânico volátil ($T < 200$ °C); (b) decomposição térmica da hemicelulose e celulose ($200 < T < 400$ °C), responsáveis pela etapa onde ocorre a maior perda de massa (~42%); (c) decomposição térmica da lignina ($400 < T < 500$ °C); e (d) decomposição térmica praticamente desprezível, onde a massa da amostra sofre apenas pequenas alterações ($T > 500$ °C).

Essas regiões foram melhor identificadas com base na curva DTG, notando-se um pico em 100 °C, referente à perda de umidade da amostra. A etapa com maior perda de massa (~42%) é a região entre 200 e 350 °C, atribuída à degradação da hemicelulose e celulose, identificadas por um “ombro” na curva DTG em 260 °C e um pico em 320 °C, respectivamente. Em relação à terceira etapa de perda de massa, ou seja, entre 400 e 500 °C, ela pode ser atribuída à degradação da lignina. É possível notar um pico intenso nesta região com taxa de degradação de 0,27%/s.

A curva DTA, mostrada na Fig. 4.8 também mostra cada uma das etapas citadas anteriormente, os quais correspondem a um processo endotérmico (primeira região) e dois processos exotérmicos (segunda e terceira regiões). Verifica-se que a degradação da lignina é a que apresenta o processo exotérmico mais intenso, podendo-se atribuir a maior concentração de energia da biomassa à este componente.

O resíduo final indicado na curva de TGA (9,34%) indica o teor de cinzas presente na amostra. Verifica-se que esse valor é cerca de 80% superior ao fornecido pela análise imediata (5,10%). A diferença observada pode ser relacionada à heterogeneidade da biomassa e à diferença de tempo em que a amostra foi submetida à temperatura máxima (2 horas à 900 °C no caso da análise imediata).

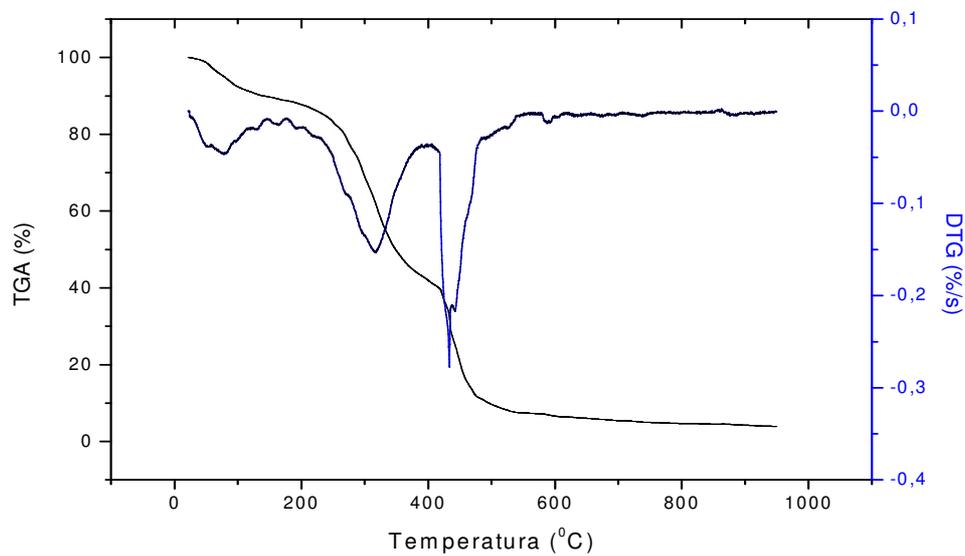


Figura 4.7 - Análise termogravimétrica da casca de café *in natura* em atmosfera oxidante (ar) e taxa de aquecimento de 20°C/min.

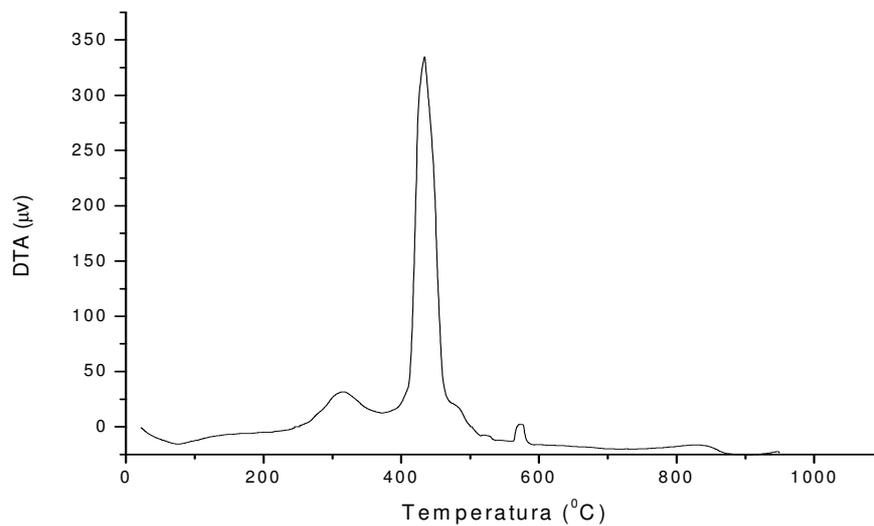


Figura 4.8 - Análise térmica diferencial para casca de café em atmosfera oxidante (ar) e taxa de aquecimento de 20°C/min.

A análise das Figs. 4.7 e 4.8 permitem a obtenção de parâmetros importantes em relação à reatividade de um material como: (i) temperatura onde ocorre a maior parte da devolatilização da

biomassa (ΔT_e), (ii) temperatura onde ocorre a máxima taxa de decomposição ($T_{m\acute{a}x}$), (iii) taxa de decomposição máxima ($R_{m\acute{a}x}$), (iv) temperatura final de queima ou *burnout* (T_f).

Tabela 4.4 - Parâmetros obtidos a partir da análise térmica da casca de café *in natura* em atmosfera oxidante.

Material e condições operacionais da análise	ΔT_e (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$R_{m\acute{a}x}$ (%/s)	T_f (°C)
Casca de café em atmosfera oxidante e taxa de aquecimento 20°C/min	208 a 507	445	-0,278	560

Mansaray e Ghaly (1998) fizeram um estudo termogravimétrico da casca de arroz em atmosfera oxidante com taxa de aquecimento de 20 °C/min. Os valores obtidos por Mansaray e Ghaly (1998) para ΔT_e , $T_{m\acute{a}x}$, $R_{m\acute{a}x}$ e T_f foram respectivamente 230 a 540 °C, 330 °C, -0,23 %/s e 510°C. Os valores de ΔT_e e $R_{m\acute{a}x}$ são compatíveis com os obtidos para a casca de café. Contudo o valor de $T_{m\acute{a}x}$ é bastante inferior ao que foi obtido na casca de café, o que indica que a casca de café possui um teor mais elevado de lignina que a casca de arroz.

Orsini *et al.* (2011) apresentaram um estudo termogravimétrico da casca de café em atmosfera oxidante e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os autores encontraram que a maior taxa de degradação ocorreu na temperatura de 494 °C. Este valor é cerca de 11% superior ao obtido neste trabalho, possivelmente devido a influência de fatores como taxa de aquecimento, massa de amostra e equipamento utilizado e à própria variedade do grão.

As figuras 4.9 a 4.11 mostram os resultados obtidos na análise termogravimétrica da casca de café *in natura*, em atmosfera inerte, para taxas de aquecimento de 10, 15 e 20 °C/min. Observa-se a perda de massa gradativa nessa atmosfera, sem a ocorrência de perdas abruptas, como as que ocorrem quando a atmosfera é oxidante.

Comparando-se as três atmosferas inertes estudadas, a principal variação observada foi a temperatura onde a degradação do material é iniciada. No teste onde se utilizou taxa de aquecimento de 10 e 15 °C/min, o início da degradação ocorreu em torno de 400 °C. Já para o

teste em que foi utilizado 20 °C/min, o início da degradação do material foi observado em torno dos 300°C. Esse fato ocorre devido ao fenômeno de transferência de calor dentro do forno da balança termogravimétrica que sofre influência da taxa de aquecimento.

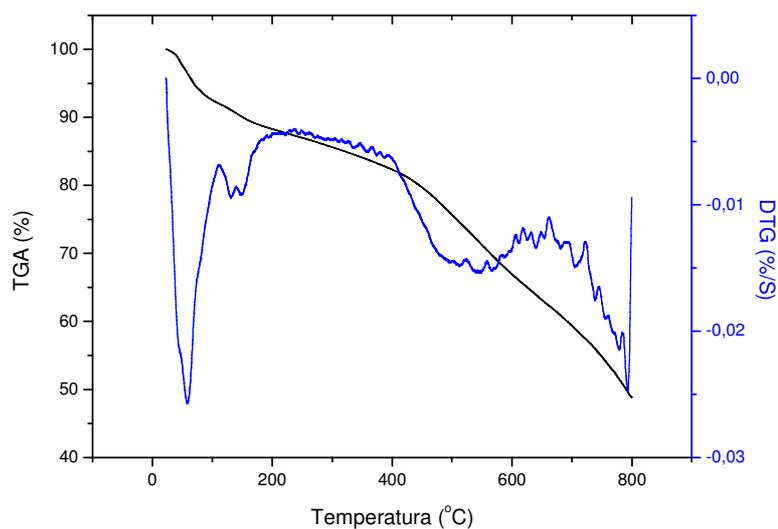


Figura 4.9 - Análise termogravimétrica para casca de café em atmosfera inerte (N₂) e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

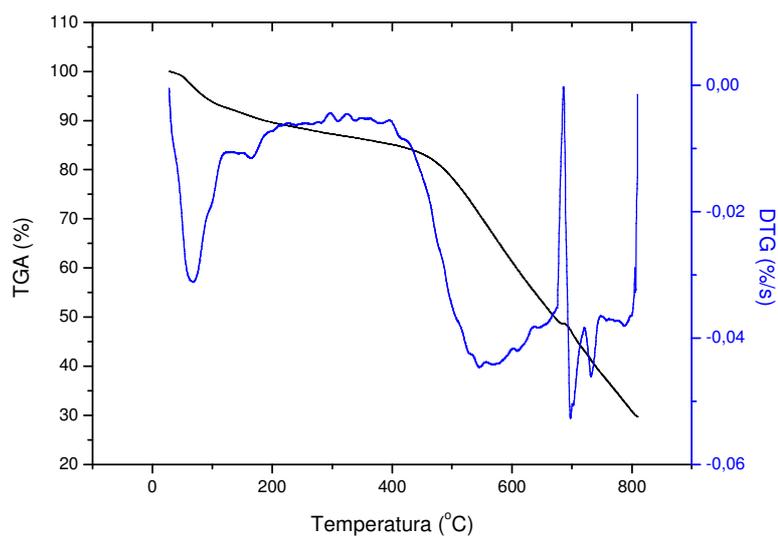


Figura 4.10 - Análise termogravimétrica para casca de café em atmosfera inerte (N₂) e taxa de aquecimento de 15 °C/min.

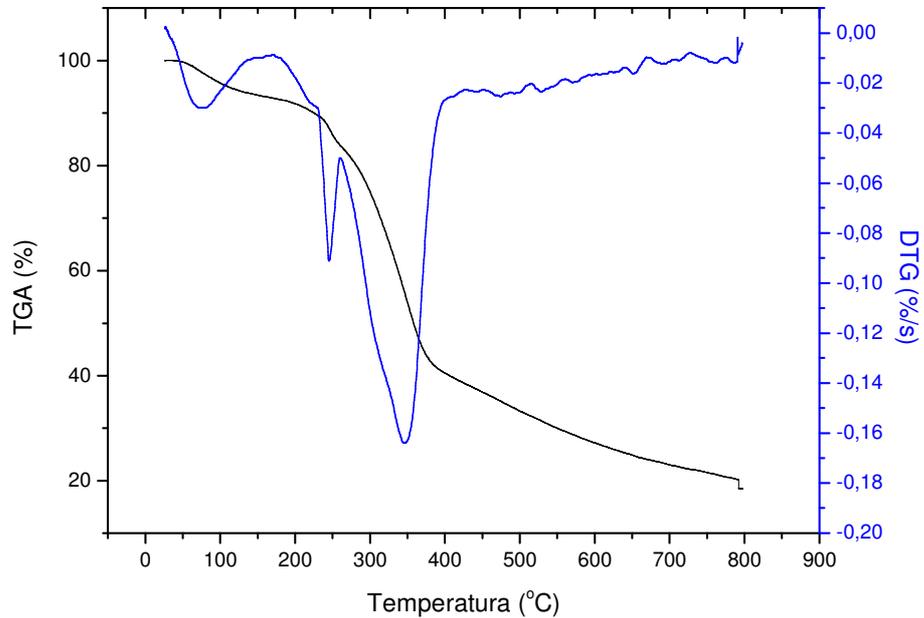


Figura 4.11 - Análise termogravimétrica para casca de café em atmosfera inerte (N₂) e taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Comparando as curvas obtidas em atmosfera oxidante e em atmosfera inerte para 20 °C/min de taxa de aquecimento (Fig. 4.7 e 4.11), verifica-se que a massa final da amostra é pouco acima de zero em atmosfera oxidante enquanto que em atmosfera inerte ela é cerca de 40%, o que é um indicativo da presença de carbono fixo do material no final do teste.

Os valores de parâmetros analisados nas curvas de TGA/DTG para os testes em atmosfera inerte foram compilados na Tab. 4.5.

Tabela 4.5 - Parâmetros obtidos a partir da análise térmica da casca de café *in natura* em atmosfera inerte e taxas de aquecimento entre 10 e 20°C/min.

Material e condições operacionais da análise	ΔT_e (°C)	$T_{m\acute{a}x.}$ (°C)	$R_{m\acute{a}x.}$ (%/s)	T_f (°C)
Casca de café em atmosfera inerte e taxa de aquecimento 10°C/min	400 a 799	60	-0,025	N.D.*
Casca de café em atmosfera inerte e taxa de aquecimento 15°C/min	412 a 814	598	-0,05	N.D.*
Casca de café em atmosfera inerte e taxa de aquecimento 20°C/min	230 a 400	346	-0,16	423

* N.D. = não determinada

As taxas de degradação também aumentaram de acordo com a taxa de aquecimento estudada. Para os testes com taxa de aquecimento de 10, 15 e 20 °C/min tivemos taxas de degradação de 0,025%, 0,05% e 0,16 %/s respectivamente.

Especialmente no teste em que a taxa de aquecimento era de 10 °C/min o período em que houve a maior taxa de aquecimento foi relacionada à evaporação da água mostrando que a esta taxa de aquecimento a degradação ocorre de maneira bastante lenta. Em função da baixa reatividade da biomassa em atmosfera inerte e baixas taxas de aquecimento, não foi determinada a temperatura final da reação em taxas de aquecimento de 10 e 15 °C/min.

Munir *et al.* (2009) apresentaram resultados de análises termogravimétricas em atmosfera inerte e oxidante de talos de algodão, bagaço de cana-de-açúcar e semente de Karité a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. Os valores obtidos para ΔT_e , $T_{m\acute{a}x}$ e $R_{m\acute{a}x}$ para o bagaço de cana com 11% de umidade foram 216 a 445 °C, 335 °C e 0,16 %/s, respectivamente, valores que podem ser considerados bastante próximos aos obtidos para a casca de café.

As Figuras 4.12 a 4.14 mostram as análises diferenciais térmica da casca de café em atmosfera inerte e taxas de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min respectivamente.

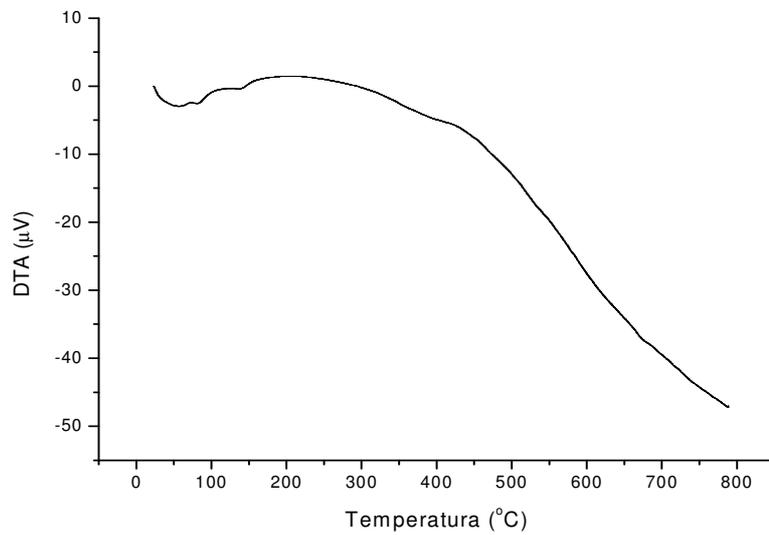


Figura 4.112 – Análise diferencial térmica em atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10°C/min.

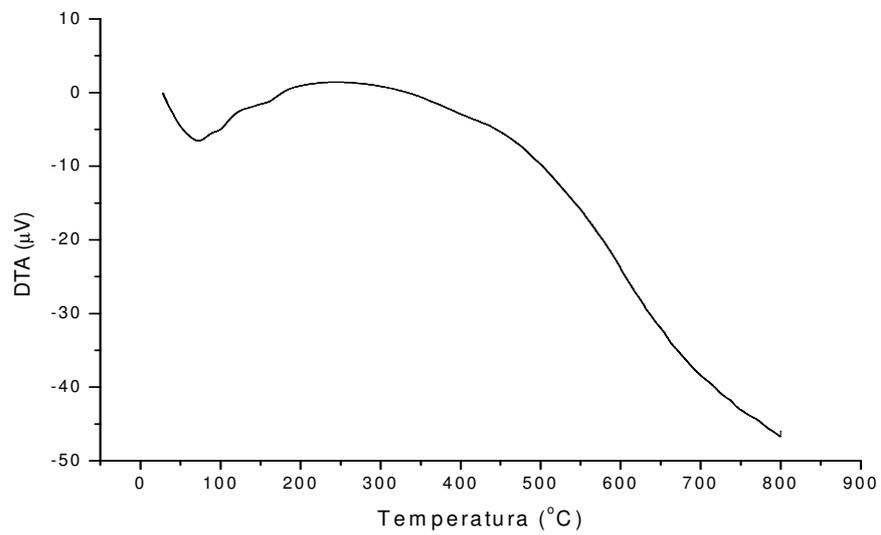


Figura 4.13 – Análise diferencial térmica em atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 15°C/min.

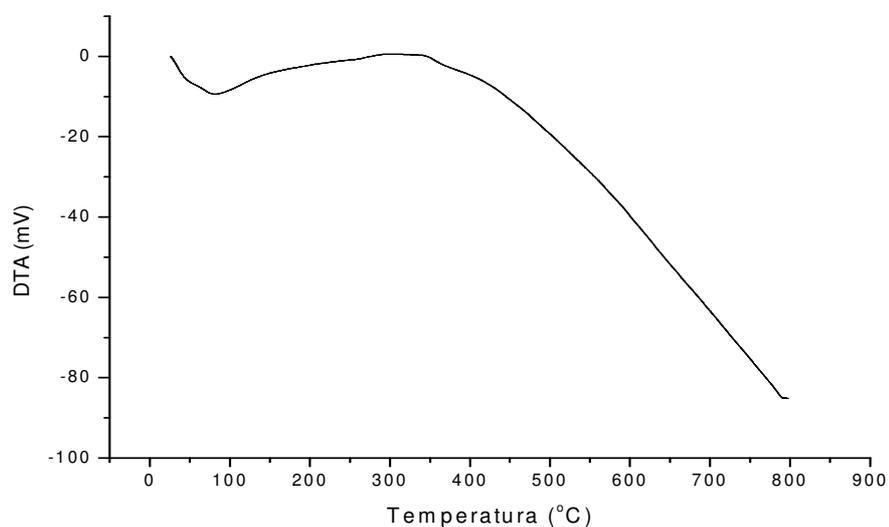


Figura 4.14 - Análise diferencial térmica em atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 20°C/min.

Pode-se notar que não foram observados picos exotérmicos nessa atmosfera pois não houve reação entre o material orgânico (hemicelulose, celulose e lignina) com o oxigênio, uma vez que o mesmo não estava presente na atmosfera. Esse fato ocorre, pois a perda de massa foi gradativa, conforme já comentado anteriormente.

As análises diferenciais térmica da casca de café em atmosfera inerte mostram comportamento semelhante, apresentando duas regiões endotérmicas, uma referente à evaporação da água e a segunda devido a absorção da energia requerida para a degradação da amostra sem a interferência do oxigênio, diferenciando-se uma da outra apenas pela amplitude do pico registrado. Pode-se dizer que a quantidade de oxigênio presente na amostra não interfere na degradação térmica de modo a provocar a auto-ignição uma vez que picos exotérmicos não foram observados.

4.2.6. Análise elementar

Os valores médios das repetições e os respectivos desvios padrão da análise elementar da casca de café são apresentados na Tab. 4.6.

Tabela 4.6 - Análise elementar da casca de café *in natura*.

	Carbono (% b.s.)	Hidrogênio (% b.s.)	Nitrogênio (% b.s.)	Oxigênio (% b.s.)	Cinzas (%b.s.)
Casca de café	43,50±0,4	5,30±0,1	2,00±0,1	44,10±0,2	5,10±0,16

Os resultados da análise elementar mostram que a casca de café apresenta teor de oxigênio, equivalente a outras biomassas, entretanto o conteúdo de nitrogênio é cerca de 5 vezes maior que o apresentado pelas biomassas listadas na Tab. 2.7. Este valor pode ser explicado pelo tipo de fertilizante utilizado na lavoura de café que são constituídos por compostos nitrogenados.

4.2.7. Caracterização dos compostos das cinzas da casca de café

A caracterização dos compostos presentes nas cinzas permitiu a identificação de três dos quatro compostos importantes para o desenvolvimento das plantas que possuem em sua estrutura algum elemento químico conhecidos como macronutrientes, que são: K_2O , P_2O_5 e CaO . Ao passo que esses elementos são importantes em uma possível aplicação das cinzas como fertilizantes, sua utilização em sistemas de combustão precisa ser feita com ressalvas. Isto porque os compostos com os macronutrientes apresentam baixo ponto de fusão e podem causar problemas de incrustação no equipamento.

A tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos por fluorescência de raios-X bem como a incerteza da análise fornecida pela Central Analítica da Química da Unicamp.

Tabela 4.7 - Composição química das cinzas da casca de café.

Composto	Concentração (b.s.) (% em massa)
K ₂ O	45,82±0,1
P ₂ O ₅	3,92±0,1
CaO	3,59±0,1
MgO	2,44±0,1
SO ₃	1,77±0,1
Cl	1,65±0,1
SiO ₂	0,47±0,1
Al ₂ O ₃	0,26±0,1
MnO	0,11±0,1
FeO ₃	0,10±0,1
SrO	0,04±0,1
Rb ₂ O	0,03±0,1
Outros	39,80±0,1

4.2.8. Teores de hemicelulose, celulose e lignina

Na Tab. 4.8 são apresentados os resultados para a composição das principais estruturas da casca de café bem como a incerteza da análise fornecida pelo laboratório de conversão de biomassa vegetal da Escola de Engenharia de Lorena.

Tabelas 4.8 - Principais compostos da casca de café *in natura*.

Componentes da biomassa (% b.s. em massa)	
Hemicelulose	31,51 ± 0,5
Celulose	43,80 ± 0,5
Lignina	24,35 ± 0,5
Cinzas	0,34 ± 0,5

A composição inicial da biomassa é um indicativo dos produtos que serão obtidos. A lignina é o composto mais estável que basicamente se transforma na estrutura que é o carvão (Rocha *et al.*, 2003). Os rendimentos para a fração sólida durante os experimentos reforçam esta afirmação. O rendimento de carvão girou em torno de 27 %, o que podemos considerar como um valor bastante próximo do teor inicial da lignina na casca de café.

Por sua vez, devido à sua instabilidade, a degradação da fração carboidrato da casca de café (hemicelulose e celulose) é responsável pela maior parte do material volatilizado.

4.3. Caracterização fluidodinâmica

4.3.1. Determinação da velocidade de mínima fluidização no leito contendo mistura binária biomassa-areia

As propriedades da areia utilizada nesses testes foram reunidas na Tab. 4.9, onde são mostrados: faixa granulométrica, diâmetro médio de Sauter, massa específica aparente e do leito, esfericidade, porosidade do leito empacotado naturalmente e velocidade de mínima fluidização.

Tabela 4.9 – Propriedades da areia utilizada nos testes fluidodinâmicos.

Faixa granulométrica Tyler (mesh)	\bar{d}_p ($\cdot 10^{-6}$ m)	ρ_s (kg/m^3)	ρ_b (kg/m^3)	ϕ_s	ε	U_{mf} (m/s)
-14+150	293±7	2622±16	1573±25	0,81±0,05	0,40±0,05	0,069±0,002

O valor médio obtido para a velocidade de mínima fluidização da mistura binária casca de café *in natura*-areia (contendo 5% de biomassa) foi de (0,126 ± 0,003) m/s.

A figura 4.15 mostra um exemplo da curva fluidodinâmica obtida para um dos testes realizados com essa mistura.

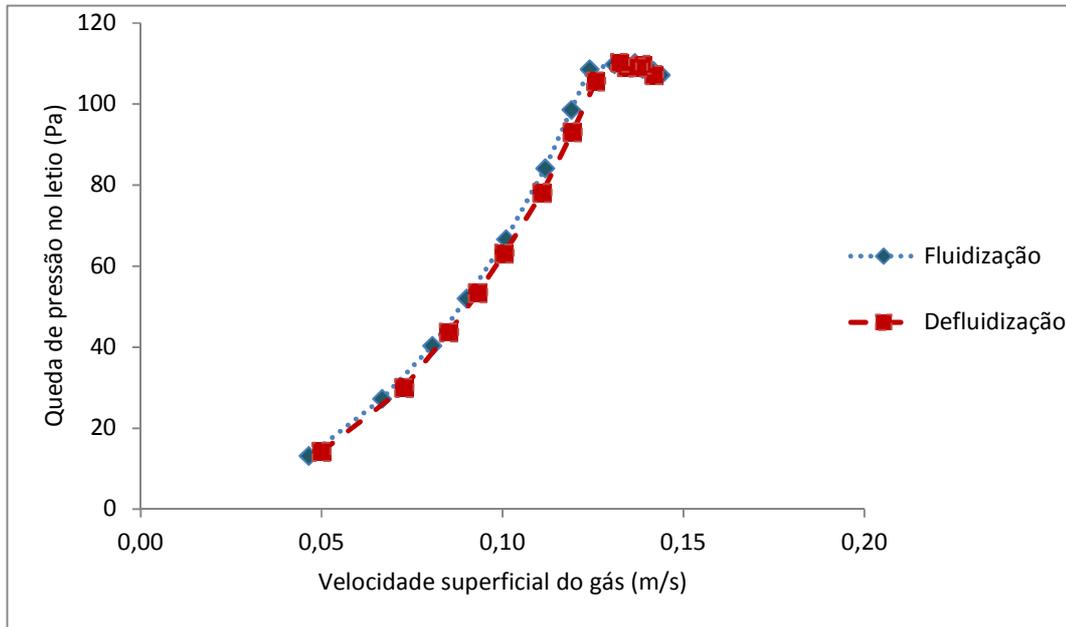


Figura 4.15 - Curva fluidodinâmica para a mistura casca de café *in natura*-areia (5% em massa de biomassa).

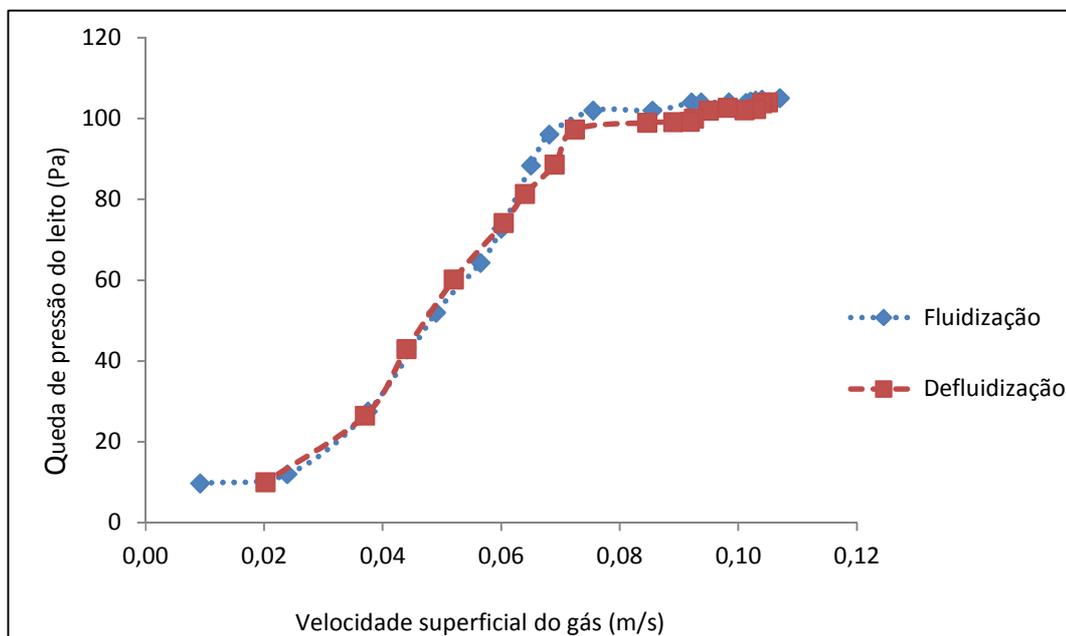


Figura 4.16 - Curva fluidodinâmica para a mistura carvão da casca de café *in natura*-areia (5% em massa de biomassa).

Não foram encontrados dados relativos a velocidade de mínima fluidização para leitos contendo casca de café. Verifica-se que o valor obtido é 45% superior ao obtido para o leito contendo apenas areia mostrando que a presença da biomassa no leito deve ser considerada no projeto de sistemas fluidizados.

A utilização da equação proposta em Rao e Bheemarasetti (2001) resultou no valor de U_{mf} igual a 0,0701 m/s para a mistura do leito estudado. Comparando o resultado experimental com o obtido através da correlação proposta pelos citados autores, verifica-se que a correlação não é adequada para prever a velocidade de mínima fluidização para o leito estudado. Em contrapartida utilizando a correlação apresentada Rasul e Rudolph (2000) obtem-se um valor para a velocidade mínima de fluidização de 0,10m/s oferecendo uma previsão de resultado mais apurado.

Rao e Reddy (2010) apresentaram resultados para a análise de velocidade mínima de fluidização da casca de arroz de diâmetro igual a 2,094mm, em proporção de 1:12 (aproximadamente 8% em massa de biomassa no leito) em um leito contendo areia com diâmetro de 0,4 mm. Foi encontrado um valor de 0,48 m/s para a velocidade de mínima fluidização. Neste mesmo estudo Rao e Reddy (2010) apresentaram justificativas para a grande variação de resultados apresentados por trabalhos anteriores, como sendo diferenças entre a razão mássica entre biomassa e areia, distribuição do tamanho das partículas, tipo do distribuidor e altura do leito na condição de leito estático.

O valor da velocidade de mínima fluidização obtido, bem como seu desvio padrão, foi de $(0,07 \pm 0,02)$ m/s. Esse resultado mostra que houve uma redução de 44,4 % no valor de U_{mf} , comparando com o leito contendo a biomassa in natura. Adicionalmente, indica que o valor é muito próximo ao valor da U_{mf} obtida para o leito contendo apenas areia.

4.3.2. Determinação da velocidade terminal

Baseado na correlação proposta por Haider e Levenspiel (1989), expressa pelas equações 2.16 e 2.17 foi determinada a velocidade terminal das diferentes frações granulométricas da casca de café. A Tab. 4.10 mostra os resultados obtidos.

Tabela 4.10 - Velocidade terminal das diferentes frações granulométrica da casca de café.

d_{pi} ($10^{-3}m$)	d_{pi}^*	U_t^*	U_t (m/s)
1,68	62,19	6,55	3,58
1,43	52,93	5,99	3,27
1,00	37,02	4,88	2,66
0,72	26,65	3,98	2,17
0,51	18,88	3,13	1,71
0,36	13,33	2,37	1,29
0,26	9,62	1,75	0,96
0,18	6,66	1,16	0,63
0,13	4,81	0,76	0,41
0,05	1,96	0,19	0,10

A velocidade terminal de todas as faixas foram superiores às obtidas pela velocidade de mínima fluidização, com exceção da faixa granulométrica mais fina, cuja velocidade terminal é inferior à U_{mf} apresentada pela mistura, mostrando que há a necessidade da adaptação de um ciclone em um sistema para coleta e retorno deste material para o leito.

Analisando as partículas de areia presentes no leito, verifica-se que a velocidade máxima que o sistema poderia operar sem o arraste da fração mais fina da areia seria 0,38m/s.

4.4 Ensaios de pirólise

Conforme citado no item 3.4.1, o planejamento experimental foi utilizado visando encontrar a condição operacional onde ocorre a máxima produção de óleo no processo de pirólise, em relação a dois fatores: taxa de aquecimento do reator e tempo no qual a temperatura fica estabilizada entre cada estágio. Os resultados obtidos nos experimentos são mostrados na Tab. 4.11.

Tabela 4.11- Valores codificados, reais e resposta para o planejamento experimental além dos rendimentos para carvão e gás produzidos no processo de pirólise.

Valores codificados		Valores reais		Resposta	Outros rendimentos	
T _{aquecimento}	t _{estabilidade}	T _{aquecimento} [°C/min]	t _{estabilidade} [min.]	□ líquido [%b.u]	□ sólida [%b.u]	□ gás [%b.u]
-1	-1	10	2	50,0	28,7	21,3
+1	-1	20	2	52,5	27,6	19,9
-1	+1	10	6	47,5	27,7	24,8
+1	+1	20	6	52,5	28,5	19,0
0	-1,41	15	1,2	49,5	27,2	23,3
0	1,41	15	6,8	50,0	27,2	22,8
-1,41	0	8	4	49,5	28,3	22,2
1,41	0	22	4	56,5	26,2	17,3
0	0	15	4	54,0	26,2	19,8
0	0	15	4	53,0	27,0	20,0
0	0	15	4	54,0	27,4	18,6

A tabela 4.11 mostra valores de rendimento para a fração líquida variando entre 47,5 e 56,5 %. Observa-se que os rendimentos apresentados para a geração de gás e de carvão vegetal são adequados para a faixa de temperatura estudada. Cascarosa *et al.* (2011) obtiveram rendimentos das frações líquida, sólida e gasosa de 52,8%, 36,9% e 10,3%, respectivamente, durante teste de pirólise de resíduos de frigorífico em reator de leito agitado a 500 °C, em que a taxa de aquecimento foi de 19,9 °C/min.

O maior rendimento obtido ocorreu no teste onde a taxa de aquecimento foi de 22 °C/min (valor máximo testado) e o tempo de estabilidade da temperatura entre os estágios de aquecimento foi de 4 min. A fração líquida e o carvão vegetal obtidos durante este experimento, onde houve a maior produção de líquido, foram separados para posterior caracterização física, térmica e química.

A ANOVA para o referido estudo é mostrada na Tab.4.12.

Tabela 4.12 – ANOVA para o rendimento da fração líquida.

Parâmetros	SS	df	MS	F _{CALC.}	p
Taxa de aquecimento (°Cmin ⁻¹) (L)	37,8271	1	37,827	51,07333	0,000031
Tempo de estabilidade(min) (Q)	29,7664	1	29,766	40,18992	0,000085
Erro	7,4064	10	0,741		
SS Total	75,0000	12			
F _{TAB. 2,10;0,05=4,26}					

As variáveis apresentadas na ANOVA foram escolhidas por serem estatisticamente significativas, o valor “p” apresentado na tabela tem que ser menor que 0,05, que é o intervalo de confiança. O valor de F_{calculado} apresentado na tabela também foi maior do que o valor do F_{tabelado}, o que é um fator limitante quando se deseja gerar a superfície de resposta (Rodrigues e Iemma, 2009).

A superfície de resposta obtida para o experimento é apresentada na Fig. 4.17.

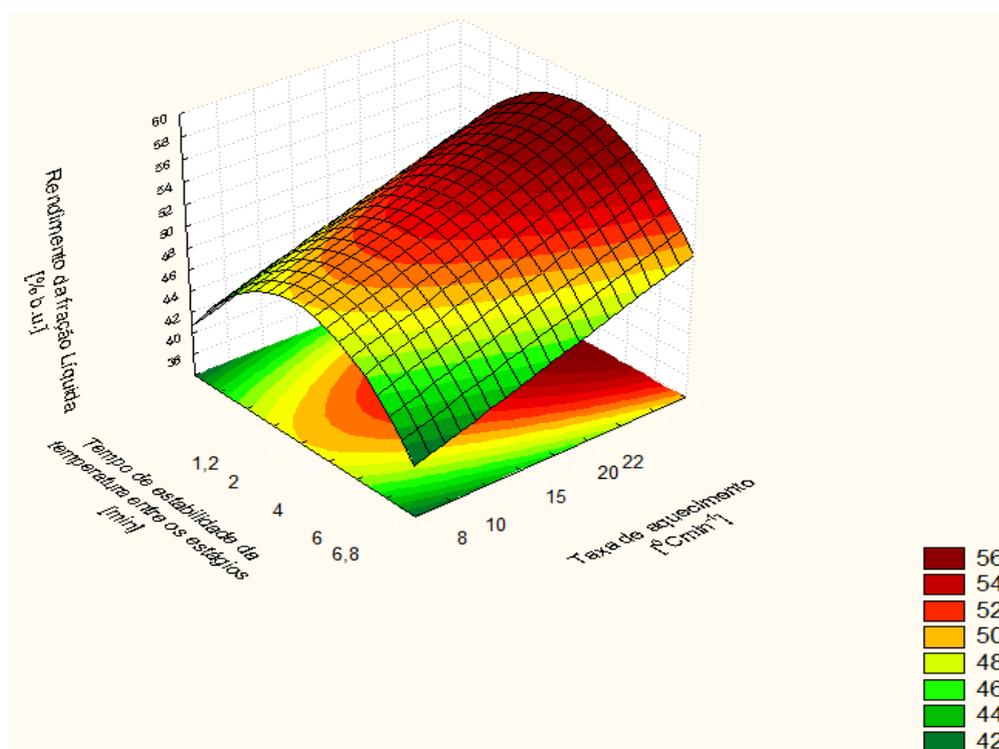


Figura 4.17- Superfície de resposta para o rendimento da fração líquida do processo de pirólise.

A análise estatística da superfície de resposta utilizando apenas os fatores estatisticamente significativos apresentou coeficiente de regressão igual a 0,901. O modelo que representa o comportamento do rendimento da fração líquida gerada no processo em função dos fatores analisados é expresso através da Eq. (4.1).

$$\eta_{\text{líquido}} = 53,26 + 2,18x - 2,06y^2 \quad (4.1)$$

Onde $\eta_{\text{líquido}}$ é o rendimento da produção de líquido (% b.u.), x é a taxa de aquecimento na forma codificada e y é o tempo de estabilidade da temperatura entre os estágios de aquecimento, também na forma codificada. A validade da Eq. (4.1) está restrita à faixa estudada neste trabalho, ou seja: x e y entre -1,41 e +1,41.

Considerando a forma da Eq. (4.1) para os valores reais dos fatores estudados obtém-se a Eq. (4.2), válida para taxa de aquecimento (T_{aq}) entre 8 e 22 °C/min e tempo de estabilidade (t_{est}) entre 1,2 e 6,8 min.

$$\eta_{\text{líquido}} = 2,18 * \left(\frac{T_{\text{aq}} - 15}{5} \right) - 2,06 * \left(\frac{t_{\text{est}} - 4}{2} \right)^2 \quad (4.2)$$

Uma análise da superfície de resposta mostrou que quanto maior a taxa de aquecimento, menor a influência do tempo de estabilidade da temperatura entre os estágios. Isto ocorre devido ao fato de que para taxas de aquecimento elevadas, a quantidade de energia fornecida ao sistema é suficiente para que as reações ocorram instantaneamente. Em taxas de aquecimento menores (inferiores a 10 °C/min), os valores intermediários para o tempo de estabilidade da temperatura entre os estágios, em torno de 4 minutos podem produzir maiores rendimentos para o bio-óleo. Este tempo de intervalo entre os estágios permite que as reações ocorram, mesmo que a taxa de aquecimento não seja tão alta. Contudo, tempos de intervalo entre os estágios de aquecimento elevados podem levar à formação de maior quantidade de gás.

O rendimento da fração líquida passa a ser menos influenciado pelo tempo de estabilidade da temperatura entre os estágios à medida que aumenta a taxa de aquecimento, para todo o intervalo estudado (8 a 22 °C/min).

As limitações do sistema de aquecimento do reator estudado não permitiram a determinação de um ponto que pudesse ser considerado ótimo em relação à produção de líquido, uma vez que a máxima taxa de aquecimento permitida pelo equipamento foi de 22 °C/min.

Já o erro para o experimento pode ser discutido em função do erro puro dos experimentos realizados no ponto central com o uso da ANOVA. O erro puro é o erro associado aos experimentos e é calculado com base nas repetições realizadas no ponto central e permite avaliar a repetibilidade do experimento. Na Tab. 4.13 podemos ver que o erro puro representa apenas uma pequena fração quando comparado ao efeito das variáveis estatisticamente significativas.

Tabela 4.13 - Tabela ANOVA para análise do erro puro.

Parâmetros	Efeito	Erro Puro
Interação	53,26	0,31
Taxa de aquecimento (°C/min)	4,36	0,61
Tempo de residência (min)	-4,12	0,65

4.5. Caracterização da fração sólida gerada nos ensaios de pirólise

Neste item são apresentados os resultados das caracterizações feitas para o carvão obtido através do processo de pirólise da casca de café.

4.5.1. Massa específica (real, aparente e do leito) e porosidade do carvão vegetal e do leito

A média dos resultados obtidos nos ensaios de determinação de massa específica e porosidade do carvão vegetal e do leito de partículas são apresentados na Tab. 4.14.

Tabela 4.44 - Massa específica real(ρ_r), aparente (ρ_s), do leito livremente empacotado (ρ_b) e porosidade do carvão de casca de café (ϵ_s) e do leito de carvão vegetal(ϵ_b).

Material	ρ_r (kg/m ³)	ρ_s (kg/m ³)	ρ_b (kg/m ³)	ϵ_s	ϵ_b
Carvão vegetal	770±10	401±6	218±6	0,48	0,72

O valor da massa específica do carvão pode ser explicado pela presença de poros, deixados pela água e compostos volatilizados. Segundo Benites *et al.*(2009) entre 70 e 80 % do volume do carvão é formado por poros, e os valores médios encontrados para a massa específica do carvão variam entre 300 e 400 kg/m³.

A análise dos resultados indica que a porosidade do leito contendo carvão também é bastante elevada, indicando um elevado grau de aeração no interior do leito.

4.5.2. Massa específica do leito batido e Razão de Hausner

As figuras 4.18 e 4.19 mostram como se comportaram a massa específica do leito e a razão de Hausner de varias misturas entre areia e carvão em função do número de batidas. Conforme era de se esperar também para a mistura de areia e carvão, a massa específica do leito cresce conforme aumenta o número de batidas.

Contudo a razão de Hausner para o teste em que se utilizou apenas carvão apresentou valor um pouco superior ao considerado como bom índice de escoabilidade (1,25). As demais misturas entre areia e carvão, de maneira análoga aos testes realizados com misturas entre areia e casca de café *in natura* obtiveram um valor inferior a 1,25, sendo assim consideradas misturas com bom índice de escoabilidade. Isto indica que para a aplicação tanto da casca de café como do carvão, a areia apresenta papel importante no que diz respeito ao comportamento fluidodinâmico do sistema, auxiliando em um processo de fluidização mais homogêneo.

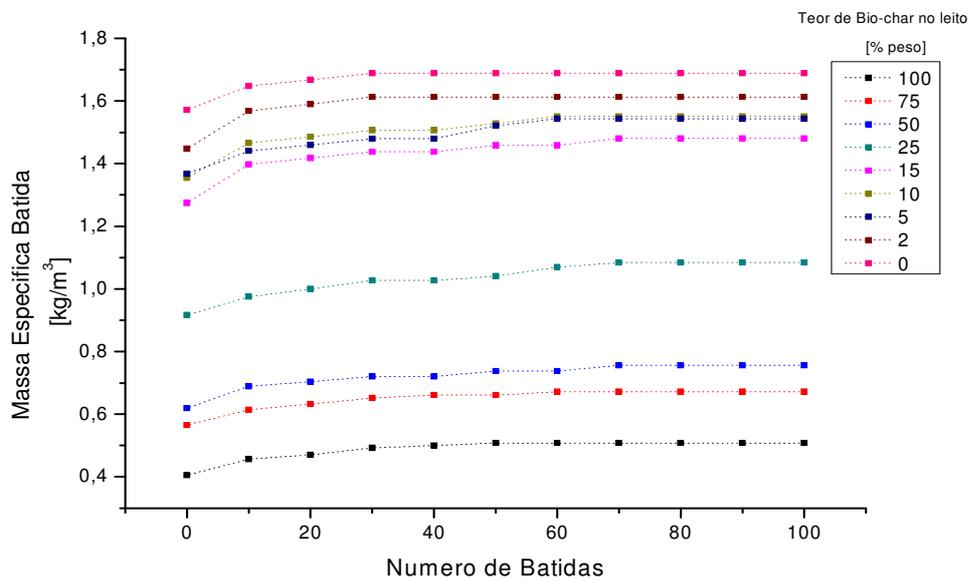


Figura 4.18 - Massa específica das misturas de carvão de casca de café e areia em função do número de batidas.

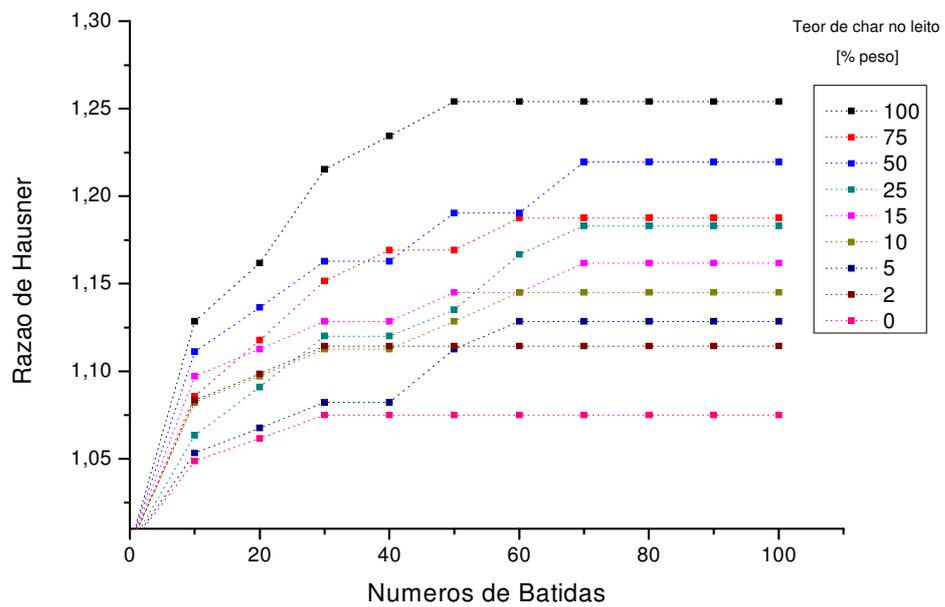


Figura 4.19 - Razão de Hausner para misturas de carvão de casca de café e areia em função do número de batidas.

4.5.3. Poder calorífico e análise imediata do carvão

As análises de poder calorífico e análise imediata do carvão vegetal obtido a partir do processo de pirólise são apresentados na Tab. 4.15.

Tabela 4.15 - Poder calorífico e análise imediata do carvão obtido no processo de pirólise.

Material	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)	Umidade (% b.u.)	Voláteis (%b.s.)	Carbono Fixo (%b.s.)	Cinzas (% b.s.)
Carvão (Bio-char)	24,60±0,28	23,16±0,26	1,89±0,14	9,5±1,18	73,49±1,48	17,01±0,63

O carvão vegetal obtido do processo de pirólise é um material com alto valor de poder calorífico em relação à biomassa *in natura*. O valor apresentado na Tab. 2.6 para o carvão vegetal proveniente dos resíduos de café é significativamente maior em decorrência das condições de processamento a que as amostras foram submetidas. Além da aplicação energética, possibilitada pelo alto poder calorífico, alto teor de carbono e baixo teor de umidade, o carvão obtido pelo processo de pirólise pode ser utilizado como fertilizante, uma vez que irá retornar parte importante dos minerais retirados do solo durante o processo de desenvolvimento da planta. Adicionalmente, o carvão adicionado ao solo deixa de liberar o carbono que foi sequestrado durante a fotossíntese sob a forma de gases que provoquem o efeito estufa.

4.5.4. Análise termogravimétrica e diferencial térmica

A análise termogravimétrica do carvão e sua respectiva derivada em atmosfera oxidante e taxa de aquecimento de 20 °C/min bem como a análise diferencial térmica são mostradas na Fig. 4.20 e 4.21.

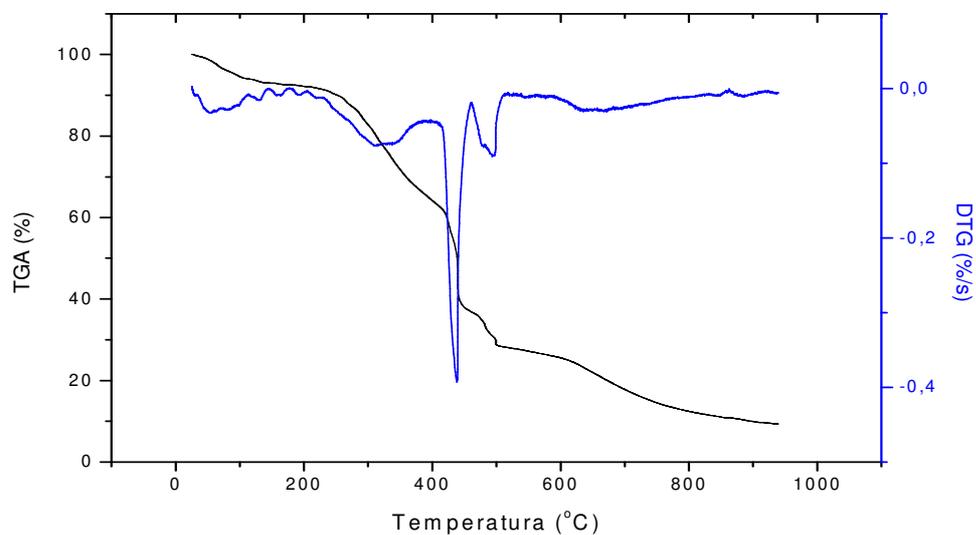


Figura 4.20 - Análise termogravimétrica do carvão vegetal e sua respectiva derivada em atmosfera oxidante (ar) e taxa de aquecimento de 20°C/min.

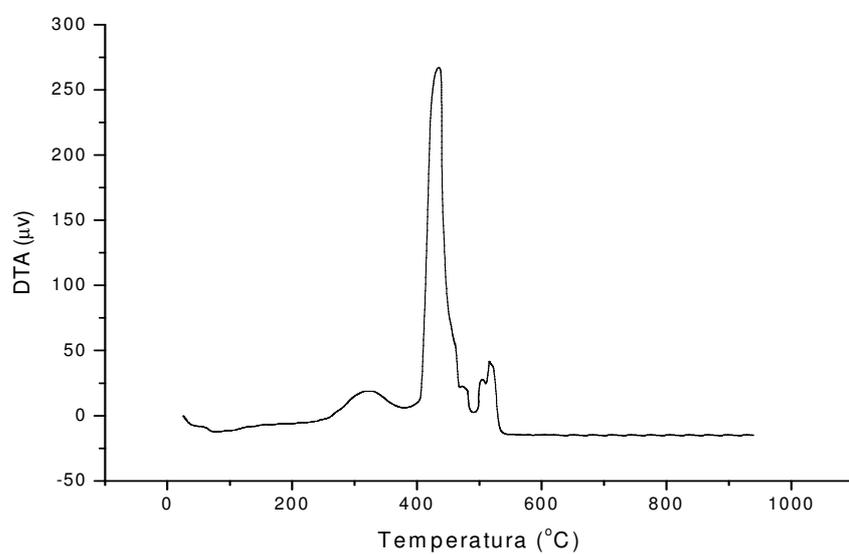


Figura 4.21 - Análise diferencial térmica do carvão vegetal em atmosfera oxidante e taxa de aquecimento de 20°C/min.

A análise termogravimétrica e diferencial térmica do carvão vegetal mostra um pico ao redor de 450 °C, que representa o consumo do principal componente do carvão vegetal, o carbono que é predominante na amostra. Um segundo pico pode ser algum resíduo de lignina, uma vez que os experimentos foram desenvolvidos até a temperatura de 500 °C, podendo haver alguma lignina remanescente. Associado ao principal pico de degradação ainda é possível verificar um grande pico exotérmico na curva de DTA. A Tab. 4.16 mostra os principais parâmetros obtidos da análise das curvas de degradação do carvão em atmosfera oxidante e taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Tabela 4.16 - Parâmetros obtidos a partir da análise térmica do carvão em atmosfera oxidante.

Material e condições operacionais da análise	ΔT_e (°C)	$T_{m\acute{a}x.}$ (°C)	$R_{m\acute{a}x.}$ (%/s)	T_f (°C)
Carvão vegetal em atmosfera oxidante e taxa de aquecimento 20 °C/min.	390 a 540	437	-0,38	761

4.5.5 Análise elementar

A Tab. 4.17 apresenta os valores da análise elementar do carvão vegetal obtido através do processo de pirólise.

Tabela 4.17 - Análise elementar da casca de café.

Material	Carbono (% b.s.)	Hidrogênio (% b.s.)	Nitrogênio (% b.s.)	Oxigênio (% b.s.)
Carvão	73,75±0,5	1,99±0,1	1,90±0,2	6,00±0,3

No carvão proveniente do processo de pirólise, verificou-se um teor de carbono fixo superior ao obtido para biomassas *in natura* (Tab. 2.8). O processo de pirólise de torta de canola, resíduo da biomassa utilizada na produção de óleo vegetal, reportado por Özçimen e

Karasmanoglu (2004), mostra um carvão vegetal com 54,90% de carbono, 2,14% de hidrogênio, 20,04% de oxigênio, além de 4,97% de nitrogênio e 0,35% de enxofre. A grande diferença apresentada para os teores de carbono, bem como a alta concentração de oxigênio, podem ser resultantes não somente de propriedades intrínsecas da biomassa como também consequência do tipo de leito utilizado (leito fixo)

Apesar de não ter sido analisado, o teor de enxofre em biomassas é normalmente desprezível. Esta então pode ser considerada outra vantagem frente à utilização do carvão mineral uma vez que o enxofre é o precursor de gases ácidos formados durante o processo de combustão podendo tanto danificar o equipamento (corrosão), quanto causar problemas ambientais (chuvas ácidas).

4.6 Caracterização da fração líquida

Neste tópico serão apresentados os resultados das análises da fração líquida obtida durante o processo de pirólise.

4.6.1 Análise cromatográfica

Nas tabelas no apêndice C são apresentados os resultados da análise cromatográfica das três primeiras frações e das três últimas frações, respectivamente. Cada amostra foi injetada três vezes seguidas no cromatógrafo (Hewlett Packard modelo 5972 Series Mass Selective Detector), de forma a garantir que todos os compostos fossem detectados.

Nas três frações iniciais obtidas em temperaturas inferiores a 300°C é possível verificar a presença de um grande número de compostos detectados. Também é possível verificar a presença de uma grande diversidade de ácidos carboxílicos, o que justifica o caráter ácido dos três condensadores iniciais.

Em contrapartida nos três últimos condensadores, obtidos em uma faixa de temperatura entre 300°C e 500°C, verifica-se a presença de compostos nitrogenados da família das aminas e amidas, que conferem a estas amostras um caráter alcalino.

O fracionamento mostrou-se eficiente para separar os compostos produzidos durante a pirólise mostrando-se eficiente para separar os compostos produzidos em diferentes etapas do processo de pirólise.

4.6.2 Umidade, pH e poder calorífico das diferentes frações do óleo

A umidade, pH e poder calorífico superior e inferior de cada uma das frações do óleo coletado na melhor condição de formação da fração líquida (taxa de aquecimento de 22 °C/min e 4 min de estabilidade da temperatura entre os estágios de aquecimento) é apresentada na Tab. 4.18.

Tabela 4.18 – Propriedades das frações líquidas coletadas (pH, umidade e poder calorífico) em diferentes faixas de temperatura.

Condensador	Faixa de temperatura (°C)	pH	Umidade (% b.u.)	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
1	25 - 200	3,63±0,01	82,05±0,24	16,77±0,45	0,95±0,39
2	200 - 250	4,12±0,01	77,22±0,22	17,17±0,40	3,42±0,41
3	250 - 300	4,74±0,01	61,09±0,29	21,75±0,33	6,85±0,32
4	300 - 350	6,44±0,01	55,31±0,37	27,87±0,38	11,01±0,23
5	350 - 400	7,87±0,01	29,55±0,23	30,63±0,42	20,41±0,45
6	400 - 500	8,19±0,01	22,76±0,22	33,51±0,29	24,91±0,32

O pH das diferentes frações apresentam um comportamento onde o valor obtido em cada uma das frações coletadas tendem a ser alcalinos a medida que a temperatura é aumentada. Este fato está intimamente relacionado ao composto sendo degradado, e conseqüentemente ao composto que está sendo formado. O pH baixo das três primeiras frações justifica-se pela presença de compostos ácidos presentes nessas frações.

O pH é um parâmetro importante no que diz respeito a viabilidade do aproveitamento de um combustível líquido para geração de energia. Isto porque combustíveis com pH ácido exigem equipamentos que sejam produzidos com materiais mais nobres a fim de suportar a corrosão.

O teor de umidade tende a diminuir a medida que a temperatura é elevada. A umidade presente no primeiro condensador é devida à evaporação da água inicialmente presente na biomassa. Contudo, com o decorrer do aquecimento verificou-se que houve formação de água no processo aumentando o teor de umidade em todas as frações, principalmente nas três primeiras, forçando a utilização de algum processo de beneficiamento, caso utilizadas para aplicação energética.

Analisando os valores de poder calorífico superior e inferior fica mais fácil ainda observar a influência da umidade no que diz respeito ao potencial energético da amostra. O poder calorífico inferior sobe de um valor de 1MJ/kg no primeiro condensador (~ 82 % de umidade) para um valor de aproximadamente 25MJ/kg no sexto condensador, onde a umidade é inferior a 23%.

As três últimas frações são mais adequadas para aplicação energética, uma vez que possuem pH com uma tendência alcalina além de poder calorífico adequado para este fim.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

A caracterização da casca de café *in natura* permitiu o levantamento de informações importantes para a análise do processo de pirólise desse material. As partículas de casca de café utilizadas neste estudo foram classificadas como pertencentes ao grupo B de Geldart, apresentando diâmetro médio de Sauter igual a 570.10^{-6} m; esfericidade de 0,63; massa específica real, aparente e do leito iguais a 1600, 1329 e 469 kg/m³, respectivamente. Adicionalmente a razão de Hausner mostrou que a casca de café apresenta boa escoabilidade.

Testes a frio realizados em um leito contendo uma mistura binária biomassa-areia com 5% (em massa) de casca de café *in natura* mostraram que a velocidade de mínima fluidização encontrada (0,126 m/s) é 45% superior ao obtido para a areia pura, mostrando que a presença da biomassa afeta a fluidodinâmica do leito e deve ser considerada no projeto de sistemas fluidizados onde é utilizada.

A análise elementar da casca de café mostrou que seu teor de nitrogênio é maior do que valores relatados para outras biomassas como o bagaço de cana, casca de arroz, caule de algodão e palha de milho, o que pode ser explicado pela presença de adubos nitrogenados utilizados no processo de fertilização.

Os teores de hemicelulose, celulose e lignina detectados na casca de café foram de 31,51; 43,58 e 23,45 %, respectivamente. O teor de lignina presente na casca de café é compatível com o de carvão vegetal gerado uma vez que a lignina é a estrutura precursora do carvão no processo de pirólise.

A análise termogravimétrica e diferencial térmica, considerando taxa de aquecimento de 20 °C/min, evidenciou que a faixa de temperatura onde ocorre a maior parte da degradação térmica da casca de café, e por consequência, onde ocorre a maior liberação de energia, está entre 208 a 507 °C para atmosfera oxidante e entre 230 e 400 °C para atmosfera inerte. Testes em atmosfera inerte com menores taxas de aquecimento mostraram a redução da taxa de degradação e o aumento da faixa de degradação com a redução da taxa de aquecimento.

O poder calorífico superior da casca de café *in natura* ($16,67 \pm 0,35$ MJ/kg) apresentou a mesma ordem de grandeza que a de outras biomassas com teor de umidade semelhante e que são utilizadas para geração de energia.

Os compostos minerais presentes nas cinzas da casca de café mostraram que o carvão obtido através do processo de pirólise tem potencial para ser utilizado como fertilizante.

O planejamento experimental foi utilizado com sucesso para definir a influência da taxa de aquecimento (8 a 22 °C/min) e do tempo de estabilização da temperatura entre os estágios de aquecimento (1,2 a 6,8 min) sobre o rendimento da fração líquida do processo de pirólise em reator de leito mecanicamente agitado. Verificou-se que o máximo rendimento da fração líquida (56,5%) foi obtido para 22 °C/min de taxa de aquecimento e 4 min de tempo de estabilidade. Esse resultado pode ser utilizado para a escolha das condições operacionais de um reator de pirólise semelhante ao estudado e que utiliza casca de café como combustível.

O carvão obtido pelo processo de pirólise apresentou grande potencial energético apresentando PCS igual a 24,6MJ/kg e PCI de 23,16MJ/kg. O teor de cinzas final pode ser um empecilho no que diz respeito à sua aplicação como combustível em caldeiras, pois as cinzas podem danificar as estruturas internas do equipamento, caso a temperatura ultrapassar a temperatura de fusão desse material.

A análise elementar pode ser usada para justificar o alto poder calorífico do carvão vegetal produzido no processo de pirólise já que o mesmo apresentou concentração de carbono bem superior ao da biomassa *in natura*.

A massa específica real, aparente e do leito (livremente empacotado) do carvão obtido através do processo de pirólise possui valor inferior ao apresentado pela casca de café *in natura*. Isto porque voláteis ao deixarem a casca de café ocasionam o aparecimento de poros no interior da partícula.

A análise termogravimétrica da amostra de carvão em atmosfera oxidante a 20 °C/min. mostrou uma taxa de degradação mais lenta do que a apresentada pela casca de café *in natura*. A maior taxa de degradação obtida foi de 0,025%/s.

Assim como a casca de café, o carvão também apresentou em todas as misturas estudadas um índice satisfatório de escoamento (razão de Hausner).

Resultados dos ensaios fluidodinâmicos em leito fluidizado utilizando uma mistura de areia e carvão mostraram que a presença de 5% (em massa) de carvão no leito não afeta o comportamento fluidodinâmico da mistura.

As análises realizadas no bio-óleo permitiram concluir que as frações produzidas até a temperatura de 300 °C não são próprias para a aplicação energética direta uma vez que possuem

alto teor de umidade (entre 61% e 82%) e pH ácido (entre 3,63 e 4,73) necessitando de um beneficiamento prévio antes de seu uso. Já as frações coletadas em temperaturas superiores a 300 °C podem ser indicadas para uso como combustível, pois apresentaram poder calorífico superior a 27,87 MJ/kg e pH acima de 6,44.

A análise cromatográfica das frações mostrou uma grande quantidade de compostos, com alto valor agregado, que possuem potencial para serem utilizados para diversas finalidades pela indústria química.

Como sugestões para trabalhos futuros seguem os seguintes itens:

- Montagem de um sistema de pirólise na Faculdade de Engenharia Mecânica, com sistema de condensação fracionada em escala de bancada, para dar continuidade aos trabalhos desenvolvidos no ICFAR;

- Estudo do fracionamento da fração líquida possibilitando o aproveitamento dos compostos identificados;

- Avaliar a viabilidade econômica da pirólise da casca de café e seus produtos;

- Identificar e estudar biomassas com potencial de aplicação em pirólise em comunidades rurais;

- Avaliação da quantidade do gás produzido na pirólise para possível uso no próprio processo de pirólise;

Referências Bibliográficas

- ABDULLAH, S., S.; YUSUP, S.; AHMAD, M, M.; RAMLI, A.; ISMAIL, L. **Thermogravimetry study on pyrolysis of various lignocellulosic biomass for potential hydrogen production.** Engineering and Technology, v.72, n.25, p. 129-133, 2010.
- AGBLEVOR, F. A.; BESLER-GURAN, S. **Inorganic compounds in biomass feedstocks. Effect on the quality of fast pyrolysis.** Energy Fuels, v.10, n.2, p. 293-298, 1996.
- ALVES, S.S.; FIGUEIREDO, J.L. **Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials by Multistage Isothermal Thermogravimetry.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Elsevier App.Sc.Pub., Amsterda, v.13, n. 1, p.123-134, 1988.
- ANEX, R. P. **Potential for enhanced nutrient cycling through coupling of agricultural and bioenergy systems.** Crop Science, v.47, n.4, p. 1327-1335, 2007.
- BAYRAM, M. **Determination of the sphericity of granular food materials.** Journal of food engineering, v.68, n.3, p. 385-390, 2005.
- BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis.** Burlington: Elsevier Inc., 2010. 364 p.
- BASU, P. **Biomass pyrolysis: a state-of-the-art.** Biofuels, Bioproducts and Biorefining, v. 2, p. 393-414, 2010.
- BECIDAN, M.; SKREIBERG, Ø.; HUSTAD, J., E. **Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis , v.78, n.1, p. 207-213, 2006.
- BEDMUTHA, R., B.; FERRANTE, L.; BRIENS, C.; BERRUTI, F.; YEUNG, K., K.C.; SCOTT, Y. **Insecticidal and bactericidal characteristics of the bio-oil from the fast pyrolysis of coffee grounds.** Journal of analytical and applied pyrolysis, v.90, n.2, p. 224-231, 2010.
- BENITES, V. M.; TEIXEIRA, W. G.; REZENDE, M.; PIMENTA, A., S. **Utilização de carvão e subprodutos da carbonização vegetal na agricultura: Aprendendo com as terras pretas dos Índios. As terras pretas de Índio da Amazônia: Sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas,** p. 285-296. Manaus: Embrapa Amazônica Ocidental, 2009.
- BERGMAN, P., C.; BOERSMA, A.; ZWART, R.; KIEL, J., H.; **Torrefaction of biomass co-firing in existing coal-fired station "biocoal".** Energy research centre of Netherland, p. 71, 2010.

- BERNDES, G.; HOOGWJIK, M.; BROEK, R., V. **The Contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies.** *Biomass and Bioenergy*, v.25, n.1, p. 1-28, 2003.
- BRIDGWATER, A., V. **Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading** *Biomass and Bioenergy*, v.38, n.1, p. 1-27, 2011
- CARRIER, M.; LOPPINET-SERANI, A.; DENUX, D.; LASNIER J., M. **Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass.** *Biomass and Bioenergy*, v.35, n.1, p. 298-307, 2011.
- CASCAROSA, E.; BECKER, J.; FERRANTE, L.; BRIENS, C.; BERRUTI, F.; ARAUZO, J. **Pyrolysis of meat-meal and bone-meal blends in a mechanically fluidized reactor.** *Journal of analytical and applied pyrolysis*, v.91, n.2, p. 359-367, 2011.
- CHERUBINI, F. **The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals.** *Energy conversion and management*, v. 51, n.7, p. 1412–1421, 2010.
- COCERO, M. J.; ALONSO, E. **Supercritical oxidation process under energetically self sufficient operation.** *Journal of supercritical fluids*, v. 24, n.1, p. 37- 46, 2002.
- CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira.** Brasilia, 2011
- DEMIRBAS, A. **Biorefineries: current activities and future developments;** *Energy Conversion and Management*, v.56, n.11, p. 2782-2801, 2009.
- DEMIRBAS, A., **Combustion characteristics of diferents biomass fuel.** *Progress in energy combustion science*, v.30, n.2, p. 219-230, 2003.
- ÖZCIMEN, D.; KARAOSMANOGLU, F. **Production and characterization of bio-oil and bio-char from rapeseed cake.** *Renewable Energy*, v.29,n.5, p. 779-787, 2004.
- DOMÍNGUES, A., MENÉNDEZ, J., FERNÁNDEZ, Y., PIS, J., J., NABAIS, J., M. **Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas.** *Journal of analytical and applied pyrolysis*, v.79, n.1, p. 128 - 135; 2006.
- EROL, M.; HAYKIRI-ACIMA, H.; KÜCÜKBAYRAK, S. **Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses.** *Renewable Energy*, v.35, n.1, 2009.
- FAGERNÄS, L.; BRAMMER, J.; WILEN, C.; VERHOEFF, V. **Drying of biomass for second generation synfuel production.** *Biomass & Bioenergy*, v.34, n. 9, p. 1267-1277, 2010.

FELFLI, F., F.; MESA, J.; ROCHA, J., D.; FEILIPETO, D.; LUENGO, C., A.; PIPPO, W., A. **Biomass briquetting and its perspective in Brazil**. Biomass and Bioenergy, v.34, p. 236 – 242, 2011.

FISHEDICK, M., ESKEN, A., LUHMANN, H.-J., SHÜWER, D. **CO₂ - Capture and geological storage as a climate policy option**, Wuppertal Institute for Climate, Environment and Energy, 2007.

FOUST, A.; S., WENZEL, L., A.; CLUMP, C., W.; MAUS, L.; ANDERSEN, B., L. **Princípios das operações unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro- RJ: Editora LTC, 1982.

GALENO, G.; MINUTILLO, M.; PERNA, A. **From waste to electricity through integrated plasma gasification fuel cell (IPGFC) system**. International Journal of hydrogen energy, v.36, n.2, p.1692 – 1701, 2010.

GELDART, D. **Types of gas fluidization**. Powder Technology, v.7, n.5, p. 285 - 292; 1973.

GOMES, E., O. **Projeto, construção e avaliação preliminar de um reator de leito fluidizado para gaseificação de bagaço de cana de açúcar**. Dissertação de Mestrado, UNICAMP; 1996.

GREY, R., O. **On the hausner ratio and its relationship to some properties of metal powders**. Powder Technology, v.2, n.6, p. 323-326, 1969.

HALL, D., O.; HOUSE, J., I. **Biomass energy development and carbon dioxide mitigation option**; 2005. Acessado em Setembro 05, 2011, from in the International Conference on National Action to Mitigate Global Climate Change: <http://www.unepriao.org/CopenhagenConf/hall.htm>.

HAIDER, A.; LEVENSPIEL, O. **Drag coefficient and terminal velocity of spherical and non-spherical particle**. Powder Technology, v.58, n.2, p.63 - 70; 1989.

IGATHINATHANE, C., TUMULURU, J. S., SOKHANSANJ, S., BI, X., LIM, C. J., MELIN, S. **Simple and inexpensive method of wood pellets macro-porosity measurement**. Bioresource Technology , v.101, n.16, p. 6528-6537, 2010.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Bioenergy project development and Biomass supply**. Paris, 2007.

ROCHA, J. M.; CORTEZ, L. **Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa**. Energia na Indústria do açúcar e álcool, 2003.

JEN, L. C. **Curso de combustão industrial**. São Paulo: AET IPT, 1987.

JENKINS, B.; BAXTER, L. L.; MILES JR., T.; MILES, T. R. **Combustion properties of biomass**. Fuel Processing Technology , v. 54, n. 1, p. 17-46, 1998.

- KLASS, D. L. **Biomass for renewable energy, fuel and chemicals**. San Diego: Elsevier, 1998.
- KOUFOPANOS, C.; LUCCHESI, A. **Pyrolysis, a Promising Route for Biomass Utilization**. *Bioresource and technology*, v.42, n.3, p. 219-231 . 1992.
- KOZANOGLU, B., U.; CHANES, J., W.; CUAUTLE, D., G.; JEAN, J., P., S. **Hydrodynamics of large particles fluidization in reduced pressure operations: an experimental study**. *Powder technology*, v.125, n.1, p.55-60, 2002.
- KUMARA, A. W. **Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock**. *Biomass and Bioenergy* , v.32, n.5, p. 460-467, 2007.
- KUMAR, A.; PUROLITY, P.; RANA, S.; KANDPAL, T., C. **An approach to the estimation of the value of agricultural residues used as biofuels**. *Biomass and Bioenergy*, v.22, n.3, p. 195 - 203; 2002.
- KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**. 2^o ed. USA: Butterworth-Heinemann, 1991 p.491.
- LAIRD, D. A.; BROWN, R. C.; AMONETTE, J. E.; LEHMANN, J. **Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar**. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* , v.3, n.5, p. 547-562; 2009.
- LINGHONG, Z.; XU, C.; CHAMPAGNE, P. **Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass**. *Energy Conversion and Management*, v.51, n.5, p. 969-982, 2010.
- MANSARAY, K., G.; GHALY, A., E. **Thermogravimetric analisis of rice husk in air atmosphere**. *Energy Source*, v.20, n.7, p. 653-663; 1998.
- MOK, W., S., L.; ANTAL, M., J., SZALO, P.; VÂRHEGYI, G., ZELEI, B. **Formation of charcoal from biomass in a sealed reactor**. *Industrial and engineering chemistry research*, v.31, n.4, p. 1162- 1166, 1992.
- MUNIR, S.; DAOOD, S. S.; NIMMO, W.; CUNLIFFE, A. M.; GIBBS, B. M. **Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres**. *Bioresource Technology*, v.100, n.3, p.1413-1418, 2009 .
- NEVES, D.; THUNMAN, H.; MATOS, A.; TARELHO, L.; GOMES-BAREA, A. **Characterization and prediction of biomass pyrolysis products**. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.37, n.5, p. 611-630, 2011.
- NOGUEIRA, L., A.; LORA, E., E. **Dendro energia: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

OKA, S., N.; **Fluidized Bed Combustion**. 1º Ed. Nova York-NY: Marcel Dekker inc. 2004, p.600.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS, **Energy for a Sustainable Future**. New York, 2010.

ORSINI, R., R.; FILHO, E., M.; MATOS, J., R.; CARVALHO, J., M.; **Thermoanalytical study of inner and outer residue of coffee harvest**. Journal of Thermal Analysis Calometric, v.106, n.3, p. 741-745, 2011.

PATTIAYA, A. **Thermochemical characterization of agricultural Wastes from Thai Cassava plantations**. Energy Sources, v.33, n.8, p. 691-701, 2011.

PEÇANHA, R., P.; MASSARANI, G. **Dimensão característica e forma de partículas**. Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, p. 302-312. Campinas, 1986.

PETERSON, A., A. **Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub and supercritical water technologies**. Energy and Environmental Science, v. 1 , p. 32 - 65, 2005.

RAO, K., V.; REDDY, G., V. **Cold flow studies of rice husk, saw dust, and groundnut shell fuels in a fluidized bed**. Energy Sources, v.32, n.8, p. 1701-1711, 2010.

RAO, T., R.; BHEEMARASETTI, J., V., R. **Minimum fluidization velocities of mixtures of biomass and sands**. Energy, v.26, n.6, p. 633-644,2001.

RAUL, M., G.; RUDOLPH, V. **Fluidised bed combustion of Australian bagasse**. Fuel, v.79, n.2, p. 123 – 130. 2000.

RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M. **Combustão e gasificação de biomassas sólidas: solução energética para a Amazônia**. Brasília: Ministério das Minas e Energia, 2008.

REVISTA CAFEICULTURA. Acesso em 25 de maio de 2011, disponível em <http://www.revistacafeicultura.com.br/index.php?tipo=ler&mat=3160>.

RODHES, M. **Introduction to the Particle Technology**, 1998.

RODRIGUES, M., I.; LEMMA, A., F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

SAENGER, M.; HARTGE, U., E.; WERTHER, J.; OGADA, T.; SIAGI, Z. **Combustion of Coffee Husks**. Renewable Energy , v. 23, n.1, p. 103-121, 2000.

SANTOMASO, A.; LAZZARO, P.; CANU, P. **Powder flowability and density ratios: the impact of granules packing**. Chemical Engineering Science, v. 58, n.13, p. 2857-2874, 2003.

- SCALA, F.; CHIRONE, R. **Combustion and attrition of biomass chair in a fluidized bed.** Energy and Fuel; p. 91 - 102, 2005.
- SERRA, L., M.; LOZANO, M., A.; RAMOS, J.; ENSINAS, A., V. **Polygeneration and efficient use of natural resources.** Energy, v.34, n.5, p. 575-586, 2008.
- SFREDO, M., A. **Beneficiamento do café para obtenção de bebida fina.** Defesa de tese . Uberlândia: Universidade federal de Uberlândia, 2002.
- SILVA, M., B.; MORAIS, A., S. **Avaliação energética do bagaço de cana em diferentes níveis de umidade e graus de compactação.** XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Rio de Janeiro, 2008.
- STELTE, W.; HOLM, J., K.; SANADI, A., R.; BARSBERG, S.; AHRENFELDT, J. **A study of bonding and failure mechanisms in fuel pellets from different biomass resources.** Biomass and Bioenergy, v. 35, n.2, p. 910-918, 2011.
- SUAREZ, J., A.; BEATON, P., A. **Physical properties of cuban coffee husk for use as an energy source.** Energy Sources, v.25, n.10, p. 953-959, 2003.
- SUBRAMANIAM, P.; ARUNACHALAN, V., R. **A simple device for the determination of sphericity.** Chemical engineering Fundamental, v.21, n, 1, p. 436-437, 1982.
- TOOR, S., S.; **Hydrothermal liquefaction of biomass : A review of subcritical water technologies.** Energy, v.36, n.5, p. 2328; 2011.
- TSAI, W., T.; LIU, S., C.; HSIEH, C., H. **Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue.** Journal of analytical and applied pyrolysis, v. 93, n. 2010, p. 63 - 67, 2011.
- VALE, A., T.; GENTIL, L., V.; GONÇALEZ, J., C.; COSTA, A., F. **Caracterização energética e rendimento de carbonização e resíduos de grãos de café (coffea arábica,L) e de madeira (Cedrelinga catenaeformis), DUKE.** Revista Cerne, p. 416-420, 2007.
- VAN DER SELT, M., J.; GERHAUSER, H., K.; PTASINSK, K., J. **Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review.** Biomass and Bioenergy, v.35, n.9, p. 3748-3762, 2011.
- VELEZ, J., F.; CHEJNE, F.; VALDEZ, C.; EMERY, E., J.; LONDOÑO, C., A.; **Co-gasification of colombian coal and biomass in fluidized bed: an experimental study.** Fuel, v.88, n.3, p. 424-430; 2009.

VILELA, F., G.; PEREZ, J., R.; TEIXEIRA, J., C.; REIS, S., T. **Uso da casca de café melosa em diferentes níveis na alimentação de novilhos confinados.** Ciência e Agrotecnologia, p. 198-205, 2001.

VUTHALURU, H., B. **Investigations into the pyrolytic behaviour of coal/biomass blends using thermogravimetric analysis.** Bioresource Technology, v.92, n.2, p. 187-195, 2003.

WANG, X., H.; CHEN, H., P.; DING, X., J.; YANG, H., P.; ZHANG, S., H.; SHEN, Y., Q. **Properties of gas and char from microwave pyrolysis of pine sawdust.** Bioresources, v.4, n.3, p. 946-959, 2009.

WILD, P., J. **Biomass pyrolysis for chemicals.** Groningen: Rijksuniversiteit Groningen, Tese de mestrado, 2011.

YANG, W. C. **Handbook of fluidization and fluid particle systems.** Pittsburgh: Marcell Dekker, Inc., 2003.

YIN, C., Y. **Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses.** Fuel, v.90, n.3, p.1128 – 1132, 2011.

ZHANG, Y.; JIN, B.; ZHONG, N. **Experimental investigation on mixing and segregation behavior of biomass particle in fluidized bed.** Chemical Engineering and Process Intensification, v.48, n.3, p. 745 - 754, 2009.

APÊNDICE A – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Análise granulométrica										
Tyler*	d abertura (mm)	dpi (mm)	[%]Ti	[%]Tii	[%]Tiii	[%]Tiv	[%]Tv	média	acumulativa	média [xi]
10	1,68	1,68	2,14	1,72	1,97	2,19	1,89	1,98	1,98	0,02
14	1,19	1,44	11,50	11,51	12,57	11,44	11,65	11,73	13,72	0,12
20	0,841	1,02	14,17	13,98	16,63	16,84	16,02	15,53	29,24	0,16
28	0,695	0,77	20,89	21,51	21,51	20,30	19,19	20,68	49,92	0,21
35	0,42	0,56	19,66	19,71	18,39	18,39	19,84	19,20	69,12	0,19
48	0,297	0,36	14,08	14,09	12,53	13,38	15,09	13,83	82,95	0,14
65	0,21	0,25	10,95	10,97	9,90	10,74	7,72	10,06	93,01	0,10
100	0,149	0,18	4,98	4,49	4,89	5,18	6,98	5,31	98,32	0,05
150	0,105	0,13	1,03	1,03	0,87	1,00	0,98	0,98	99,30	0,01
Fundo	0	0,05	0,61	1,00	0,74	0,53	0,64	0,70	100,00	0,01
		sauter [mm]	0,567	0,559	0,585	0,576	0,565	0,570		

APÊNDICE B – ESFERICIDADE

Dci	Din	θ
1,27	0,81	0,64
1,43	0,89	0,62
0,99	0,60	0,61
0,93	0,60	0,64
1,09	0,66	0,61
0,88	0,54	0,61
1,11	0,71	0,64
1,13	0,71	0,63
0,93	0,60	0,65
1	0,63	0,63
0,88	0,55	0,62
0,43	0,30	0,7
0,22	0,13	0,57
0,147	0,09	0,59
0,65	0,40	0,62
0,11	0,07	0,61
0,09	0,06	0,64
0,18	0,11	0,61
0,32	0,18	0,57
0,45	0,30	0,66
0,76	0,51	0,67
0,29	0,18	0,63
0,98	0,56	0,57
0,66	0,42	0,63
0,54	0,35	0,65
0,49	0,32	0,65
0,21	0,13	0,6
0,87	0,55	0,63
1,03	0,60	0,58
0,44	0,28	0,63
0,72	0,45	0,62
0,81	0,53	0,65
0,12	0,08	0,66
0,29	0,17	0,6
0,99	0,60	0,61
1,14	0,72	0,63
0,58	0,38	0,66
0,33	0,21	0,65
0,77	0,53	0,69
0,13	0,08	0,63
0,34	0,22	0,66
0,34	0,23	0,67
0,71	0,46	0,65
0,99	0,63	0,64
0,48	0,33	0,68
0,63	0,38	0,61
1,01	0,61	0,6
0,12	0,08	0,63
0,09	0,06	0,66
0,98	0,62	0,63

Dci	Din	θ
1,14	0,70	0,61
0,99	0,62	0,63
0,17	0,11	0,67
0,88	0,57	0,65
0,44	0,27	0,62
0,23	0,14	0,61
0,19	0,12	0,63
0,78	0,46	0,59
0,43	0,26	0,61
0,44	0,28	0,64
0,72	0,48	0,66
0,11	0,07	0,63
0,41	0,26	0,63
0,32	0,21	0,65
0,25	0,16	0,65
0,61	0,37	0,6
0,83	0,52	0,63
0,94	0,55	0,58
0,17	0,11	0,63
0,15	0,09	0,62
0,23	0,15	0,65
0,47	0,31	0,66
0,33	0,20	0,6
0,29	0,18	0,61
0,21	0,13	0,63
1,09	0,72	0,66
0,54	0,35	0,65
0,41	0,24	0,59
1,27	0,79	0,62
1,43	0,87	0,61
0,99	0,63	0,64
0,93	0,57	0,61
1,09	0,62	0,57
0,88	0,58	0,66
1,11	0,72	0,65
1,13	0,71	0,63
0,93	0,62	0,67
1	0,65	0,65
0,88	0,58	0,66
0,43	0,26	0,6
0,22	0,13	0,61
0,147	0,09	0,63
0,65	0,43	0,66
0,11	0,07	0,65
0,09	0,06	0,63
0,18	0,12	0,66
0,32	0,20	0,61
0,1	0,06	0,59
0,74	0,47	0,63
0,41	0,27	0,65

Dci	Din	θ
0,87	0,5394	0,62
1,03	0,6695	0,65
0,44	0,2904	0,66
0,72	0,432	0,6
0,81	0,4941	0,61
0,12	0,0756	0,63
0,29	0,1914	0,66
0,99	0,6435	0,65
1,14	0,7866	0,69
0,58	0,3654	0,63
0,33	0,2178	0,66
0,77	0,5159	0,67
0,13	0,0845	0,65
0,34	0,2176	0,64
0,34	0,2312	0,68
0,71	0,4331	0,61
0,99	0,594	0,6
0,48	0,3024	0,63
0,63	0,4158	0,66
1,01	0,6363	0,63
0,12	0,0792	0,66
0,09	0,0603	0,67
0,88	0,5544	0,63
0,81	0,4779	0,59
0,34	0,2346	0,69
0,44	0,2772	0,63
0,27	0,1701	0,63
0,45	0,2745	0,61
0,65	0,403	0,62
0,88	0,5632	0,64
0,44	0,286	0,65
0,23	0,1495	0,65
0,19	0,1197	0,63
0,78	0,4914	0,63
0,43	0,2666	0,62
0,44	0,2684	0,61
0,72	0,432	0,6
0,11	0,0704	0,64
0,41	0,2747	0,67
0,32	0,2016	0,63
0,71	0,4473	0,63
0,77	0,4851	0,63
0,64	0,4224	0,66
0,34	0,221	0,65
0,48	0,2832	0,59
0,45	0,279	0,62
0,65	0,3965	0,61
0,13	0,0832	0,64
0,19	0,1159	0,61
0,85	0,4845	0,57

Dci	Din	θ
1,54	0,83	0,54
1,44	0,91	0,63
1,29	0,80	0,62
0,97	0,57	0,59
0,88	0,59	0,67
1,09	0,72	0,66
0,56	0,36	0,65
0,33	0,21	0,63
0,29	0,19	0,65
0,12	0,08	0,65
0,45	0,27	0,6
0,32	0,20	0,63
0,55	0,32	0,58
0,68	0,43	0,63
0,47	0,29	0,62
0,32	0,21	0,65
0,29	0,19	0,66
0,19	0,11	0,6
0,14	0,09	0,61
0,29	0,18	0,63
0,65	0,43	0,66
0,99	0,64	0,65
0,37	0,22	0,59
0,18	0,11	0,62
0,22	0,13	0,61
0,44	0,28	0,64
0,1	0,06	0,61
0,29	0,17	0,57
0,31	0,19	0,61
0,55	0,35	0,64
0,61	0,37	0,61
0,44	0,27	0,61
0,11	0,07	0,64
0,41	0,26	0,63
0,32	0,21	0,65
0,25	0,16	0,63
0,61	0,38	0,62
0,83	0,58	0,7
0,94	0,54	0,57
0,17	0,10	0,59
0,15	0,09	0,62
0,23	0,14	0,61
0,47	0,30	0,64
0,33	0,22	0,67
0,29	0,19	0,67
0,21	0,14	0,69
1,09	0,69	0,63
0,54	0,34	0,63
0,41	0,25	0,62
1,27	0,77	0,61
1,43	0,86	0,6

Dci	Din	θ
0,17	0,1054	0,62
0,22	0,154	0,7
0,11	0,0627	0,57
0,34	0,2006	0,59
0,87	0,5394	0,62
0,44	0,2684	0,61
0,65	0,416	0,64
0,12	0,0732	0,61
0,59	0,3363	0,57
0,47	0,3102	0,66
0,32	0,2144	0,67
0,54	0,3402	0,63
0,67	0,3819	0,57
0,88	0,5544	0,63
0,38	0,247	0,65
0,32	0,208	0,65
0,21	0,126	0,6
0,47	0,2961	0,63
0,75	0,435	0,58
0,21	0,1323	0,63
0,12	0,0744	0,62
0,29	0,1885	0,65
0,99	0,6039	0,61
1,14	0,684	0,6
0,58	0,3654	0,63
0,33	0,2178	0,66
0,77	0,4851	0,63
0,13	0,0858	0,66
0,34	0,2278	0,67
0,34	0,2142	0,63
0,71	0,4189	0,59
0,99	0,6831	0,69
0,93	0,5859	0,63
1,09	0,6867	0,63
0,88	0,5368	0,61
1,11	0,6882	0,62
1,13	0,7232	0,64
0,93	0,6045	0,65
1	0,65	0,65
0,88	0,5544	0,63
0,43	0,2709	0,63
0,22	0,1364	0,62
0,15	0,0915	0,61
0,65	0,39	0,6
0,11	0,0704	0,64
0,1	0,068	0,68
0,18	0,1134	0,63
0,32	0,2016	0,63
0,1	0,065	0,65
0,74	0,4588	0,62
0,41	0,2501	0,61

Dci	Din	θ
0,11	0,0682	0,62
0,41	0,287	0,7
0,32	0,1824	0,57
0,25	0,1475	0,59
0,61	0,3782	0,62
0,83	0,5063	0,61
0,94	0,6016	0,64
0,17	0,1139	0,67
0,15	0,1005	0,67
0,23	0,1587	0,69
0,47	0,2961	0,63
0,33	0,2079	0,63
0,29	0,1798	0,62
0,21	0,1281	0,61
1,09	0,654	0,6
0,54	0,3132	0,58
0,41	0,2419	0,59
1,27	0,7874	0,62
1,43	0,8723	0,61
0,99	0,594	0,6
0,99	0,6336	0,64
0,37	0,2479	0,67
0,18	0,1134	0,63
0,22	0,1386	0,63
0,44	0,2772	0,63
0,1	0,066	0,66
0,29	0,1885	0,65
0,31	0,1829	0,59
0,55	0,341	0,62
0,61	0,3721	0,61
0,44	0,2816	0,64
0,11	0,0671	0,61
0,41	0,2337	0,57
0,32	0,208	0,65
0,25	0,1475	0,59
0,61	0,3782	0,62
0,83	0,5063	0,61
0,94	0,6016	0,64
0,17	0,1037	0,61
0,43	0,2451	0,57
0,22	0,1452	0,66
0,44	0,286	0,65
0,65	0,4095	0,63
0,11	0,0737	0,67
0,09	0,0585	0,65
0,18	0,1188	0,66
0,32	0,192	0,6
0,1	0,061	0,61
0,74	0,4662	0,63
0,41	0,2706	0,66
0,99	0,6237	0,63

APÊNDICE C – CROMATOGRAMAS

Primeira fração (de 25°C a 200°C)				Segunda fração (de 200°C a 250°C)			
Picos	Composto	Área do pico	Tempo de Retenção	Picos	Composto	Área do pico	Tempo de Retenção
1	Etanol	0,46	7,65	1	3,4-Dimetoxitolueno	0,55	7,13
2	Ácido dodecanoico	0,46	7,65	2	Ácido 4 Aminohidroxibenzóico	0,54	12,02
3	Dextroamfetamina	0,71	7,73	3	2,3-Dimetiltiofano	0,35	12,49
4	Octodrine	0,25	7,95	4	2-Ciclopenteno	0,31	14,04
5	1,2 Propanodiamina	0,55	8,04	5	2-Fenil 2 Nonanol	11,82	16,67
6	Benzenometanol	4,58	8,48	6	Oxazole	0,45	16,84
7	N,3 dimetil1 butanoamina	2,09	9,3	7	Indazol	2,31	17,6
8	Hidrazinacarboxamida	0,5	9,76	8	Etanona	2,84	17,73
9	N-Butilamina	1,78	11,07	9	Silane	0,37	18,04
10	Hidrazinacarboxamida	0,74	11,72	10	Benzeno	0,34	19,62
11	2, Fluoracetamida	0,63	11,81	11	Benzotiazol	7,69	19,96
12	2, Cianoacetamida	0,49	12,12	12	Silane	0,3	20,14
13	Ciclopentanol	1,56	13,08	13	Etoximetilsilane	0,62	21,52
14	Hidrazinacaroxamida	0,49	13,13	14	Dibenzociclohexano	0,44	22,1
15	Hidrazinacaroxamida	0,62	13,52	15	Silane	0,63	22,35
16	3,4 Dioximetileno-anfetamina	0,32	17,55	16	2,3 Dimetiltiofano	1,31	22,86
17	Ácido Propanóico	0,32	17,72	17	Ácido 2 Propanóico	4,06	23,02
18	4,Fenol - Acridine	0,36	19,92	18	Isolongifoleno	4,29	23,3
19	Imidazol	0,98	27,36	19	Benzeno	0,31	24,4
20	Ácido cinamico	0,51	35,56	20	Propanodiol	0,31	25,53
21	Ácido octadecanóico	0,43	38,33	21	Lixofuranoside	0,34	27,83
22	2,4,6 trifluorfenol piridina	67,41	44,17	22	Glucofuranose	0,37	28,97
				23	Ácido hidroxihexanóico	0,55	29,17
				24	Mannofuranose	0,9	29,37
				25	Arabinofuranose	0,44	29,48
				26	Pentaleno	2,91	30,9
				27	Ácido Benzacético	0,3	33,09
				28	Tribenzotieno	0,35	33,86
				29	Arabinofuranose	0,49	34,32
				30	Oxirano	0,36	35,69
				31	Ácido octadecanóico	0,34	38,29
				32	Heptabarbitol	0,41	40,22
				33	2-Etilacridine	0,33	42,85
				34	Butano	0,36	43,56
				35	1,2,3,4-Tetrametoxibutano	0,36	43,56
				36	Pentasiloxano	0,5	43,74
				37	1,3-Propanodiol	0,3	44,26
				38	Karbutilato	0,66	45,76
				39	Silane	0,53	47,5
				40	Ciclotrisiloxano	0,86	47,96
				41	2-Etilacridine	0,43	48,67
				42	Ácido nonenóico	0,4	51,11
				43	Silane	0,57	51,38
				44	Ciclotrisiloxano	0,38	51,97
				45	Heptametiltrisiloxano	0,38	52,68
				46	Ácido tridecanóico	0,46	54,36
				47	1,3 Propanodiol	0,56	54,45

Terceira fração (250°C a 300°C)				Quarta fração (300°C a 350°C)			
Picos	Composto	Área do pico	de Re	Picos	Composto	Área do pico	Tempo de Retenção
1	Etanol	1,14	7,14	1	Trimetil Benzeno	0,65	16,58
2	2,3-Dimetiltiofano	0,98	7,98	2	Feniletanamida	0,32	19,32
3	Octodrine	0,35	8,43	3	Benzenodiamina	0,3	19,84
4	1,2 Propanodiamina	0,3	9,21	4	Etanona	0,3	20,41
5	Oxazole	0,44	9,43	5	Ácido Tridecanóico	0,3	21,35
6	N-Butilamina	0,77	9,55	6	Pentasiloxano	0,35	22,34
7	Hidrazinacarboxamida	1,04	10,18	7	Isolongifolenona	0,36	23,35
8	Indazol	2,68	10,99	8	Fenantreno	0,3	23,53
9	Etanona	0,3	11,27	9	Pirazina	0,31	26,35
10	Silane	0,3	11,79	10	Ciclopentasiloxano	0,31	26,51
11	Silane	1,76	13,08	11	Acetamida	0,53	27,34
12	3,4 Dioximetileno-anfetamina	2,11	13,17	12	1,4 Naftoquinona	0,3	27,83
13	Ácido Propanóico	0,45	14,56	13	1,4 Naftoquinona	0,34	27,83
14	4,Fenol - Acridine	0,39	15,88	14	Coumarin	0,4	28,62
15	Benzeno	0,33	16,11	15	4 Metil, Benzonitrilo	0,34	28,93
16	Propanodiol	0,69	16,62	16	Benzofenona	0,35	29,43
17	Lixofuranoside	0,81	17,88	17	2, 5, 8 Trifenil Benzotriazazole	0,4	30,12
18	Glucofuranose	0,31	19,19	18	2 Fenil 4 Metil tiazolidina	0,39	30,57
19	Pentaleno	1,75	21,65	19	Pentaleno	0,61	30,75
20	Ácido Benzoacético	1,14	29,15	20	Piridina	0,43	31,01
21	Tribenzotieno	0,98	39,67	21	Naftaleno	0,32	31,65
22	Arabinofuranose	0,48	42,9	22	Isoquinolinona	0,41	32,25
23	Oxirano	0,3	44,56	23	Benzaldeido	0,67	32,62
				24	Ácido octanóico	0,59	33,11
				25	3,6-Dioxa-2,4,5,7-tetrasilaoctano	0,5	33,23
				26	Benzopirona	0,34	33,8
				27	1,2 Dimetoxi - 3,5 Dicloro Benzeno	0,32	34,21
				28	Trietilsilanol	0,58	34,58
				29	Ácido acético	0,5	34,61
				30	Ciclododecano	0,67	35,76
				31	Benzotriazepin	0,7	37,07
				32	Tetrametoxiflavona	0,57	38,31
				33	Isoquinolina	0,36	38,62
				34	Ciclohexadecano	0,67	39,61
				35	Diclorofenil	0,44	39,85
				36	Flunixin metil ester	0,79	40,22
				37	Diclorofluormetil	0,59	40,57
				38	Hexadeceno	0,44	40,94
				39	Isoquinolina	0,52	41,1
				40	2,4,5,7 tetrasilaoctano	0,76	41,43
				41	Ácido nonadecanóico	0,62	43,11
				42	Benzonitrilo	0,9	43,56
				43	Ácido Benzoacético	0,77	43,75
				44	Ácido hexadecanóico	0,49	44,26
				45	Ácido Tiocarbamico	0,63	46,45
				46	1,Bromo-11 iodoundecano	1,07	47,19
				47	Fenilcianeto	0,97	47,5
				48	1,2 Benzenodiol	1,3	47,95
				49	4 Ciclohexene	0,9	49,11
				50	Etilacridine	0,64	49,31
				51	Ácido etanodióico	0,55	50
				52	Ciclotrisiloxano	0,77	50,83
				53	Benzotriazol	1,14	51,67
				54	Ácido Dimetilcarbomoditioico	1,81	52,28
				55	1,1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloxa	1,01	52,82
				56	2 Etilacridine	0,72	53,73
				57	1,2 Propadiol	0,93	54,26
				58	Ciclotrisiloxano	1,12	54,8
				59	Ácido Tridecanóico	2,3	55,27

Quinta fração (350°C a 400°C)				Sexta fração (400°C a 500°C)				
Picos	Composto	Área do pico	Tempo de Retenção	Picos	Picos	Composto	Área do pico	Tempo de retenção
1	3-Metil, 2-Butanoamina	0,38	11,97	1	1	Etanol	3,58	12,23
2	Hidroxiuréia	0,3	12,28	2	2	Ácido dodecanoico	4,91	14,33
3	Thebacon	0,39	19,64	3	3	Dextroamfetamina	6,10	15,11
4	Trimetilsilane	0,3	19,74	4	4	Octodrine	7,82	15,78
5	Pentasiloxane	0,44	22,34	5	5	1,2 Propanodiamina	8,98	16,44
6	Benzenoetanoamina	0,52	26,51	6	6	Benzenometanol	7,77	18,03
7	Androstanodiól	0,68	27,34	7	7	N,3 dimetil1 butanoamina	11,04	20,65
8	Dimetil Aminoacetaldeído	0,3	28,18	8	8	Hidrazinacarboxamida	13,59	21,45
9	Etanol	0,3	28,73	9	9	N-Butilamina	14,50	21,66
10	2-Metil Benzonitrilo	0,38	28,93	10	10	Hidrazinacarboxamida	16,75	23,65
11	Ácido 1,2- Hidrazinecarboxílico	0,78	29,62	11	11	2, Fluoracetamida	18,18	24,22
12	Trimetilsiloxano	0,69	30,11	12	12	2, Cianoacetamida	19,71	26,59
13	Etanol	0,35	30,57	13	13	Ciclopentanol	20,65	27,17
14	Ácido Butanodióico	0,38	31,07	14	14	Hidrazinacaroxamida	22,72	30,09
15	Ácido Benzoacético	0,31	31,13	15	15	Hidrazinacaroxamida	24,09	32,19
16	Pentasiloxane	0,68	33,32	16	16	3,4 Dioximetileno-anfetamina	26,97	35,89
17	Ácido Butanóico	0,52	34,38	17	17	Ácido Propanóico	28,36	38,23
18	2-Cloro 2-Metil Butano	0,52	35,55	18	18	4,Fenol - Acridine	30,40	39,98
19	2-Fluor Acetamida	0,65	35,68	19	19	Imidazol	33,80	41,11
20	Propanotiol	0,43	36,02	20	20	Ácido cinamico	38,18	42,76
21	Octamina	0,45	36,63	21	21	Ácido octadecanóico	40,49	44,02
22	Ácido Fórmico	0,33	36,98	22	22	2,4,6 trifluorfenol piridina	41,33	45,09
23	Ácido Benzoacético	0,6	37,09					
24	Benzeno	1,27	38,29					
25	Hidrazina	0,92	39,21					
26	Oxazole	0,49	40,22					
27	Indolizine	0,44	40,42					
28	1,3 Dioxalane	0,73	40,59					
29	Ácido succióico	1,15	41,72					
30	Benzeno	1,62	42,68					
31	Ciclotrisiloxano	1,11	43,84					
32	Ácido Undecanóico	1,02	47,5					
33	2,4,5,7 Tetrasiloxano	1,49	47,95					
34	Ciclotrisiloxano	0,42	48,67					
35	2-Etilacridina	0,62	49,12					
36	4,7- Dimetil Fenantrolina	1,19	54,86					

ANEXO A – ANÁLISE IMEDIATA

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

Etapa 1

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

Etapa 2

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

Etapa 3

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

ANEXO B - MEDIDA DE PODER CALORÍFICO

O método descrito a seguir baseia-se na norma ASTM E711 – 87. Os equipamentos e materiais necessários para determinar o poder calorífico são: bomba calorimétrica, recipiente da bomba, banho externo, termômetros, fio de algodão, fio de ferro ou cromel, cronometro, solução padrão de álcali 0,0725 N, padrão de ácido benzóico, indicador alaranjado ou vermelho de metila e oxigênio.

Padronização

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

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

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

Onde:

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

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

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

t = elevação de temperatura corrigida

e₁ = correção para o calor de formação de ácido nítrico, em calorias.

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

Procedimento

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

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

Onde:

P = peso da amostra, em gramas.

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

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

Remove-se a bomba, despressuriza-se a velocidade uniforme de modo que a operação requiera tempo nunca inferior a 1 minuto. Examina-se o interior da bomba para verificar se houve combustão incompleta. Lava-se o interior da bomba, incluindo os eletrodos e o suporte da amostra, com um jato fino de água e recolha-se quantitativamente as águas de lavagem num

béquer. Usa-se um mínimo de água de lavagem, de preferência menos de 350 ml. Titule-se as águas de lavagem com solução de álcali padrão, usando vermelho ou alaranjado de metila como indicador.

Cálculo

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

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

Onde:

t = elevação de temperatura corrigida

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

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

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

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

t_c = temperatura no tempo c .

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

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

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

$$H_s = t.A - e_1 - e_2 - e_3$$

Onde:

H_s = poder calorífico superior, em calorias por grama.

T = elevação de temperatura corrigida calculada

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

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

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

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

p = peso da amostra.

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

$$H_i = H_s - (50,68 \times H)$$

Onde:

H_i = poder calorífico inferior

H_s = poder calorífico superior

H = porcentagem de hidrogênio