



Claudio Silva Lira

**Pirólise rápida da semente de tucumã-do-Amazonas
(*Astrocaryum aculeatum*): caracterização da
biomassa *in-natura* e dos produtos gerados**

91/2012

CAMPINAS

2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Claudio Silva Lira

Pirólise rápida da semente de tucumã-do-Amazonas
(*Astrocaryum aculeatum*): caracterização da biomassa
***in-natura* e dos produtos gerados**

Orientadora: Prof^a. Dr^a Araí Augusta Bernárdez Pécora

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Mecânica da
Universidade Estadual de Campinas para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Mecânica, na Área de Engenharia Térmica e
de Fluidos.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO CLAUDIO SILVA LIRA E ORIENTADA
PELA PROF^a. DR^a ARAÍ AUGUSTA BERNÁRDEZ
PÉCORA.


.....
ASSINATURA DA ORIENTADORA

CAMPINAS, 2012

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

L67p Lira, Claudio Silva
Pirólise rápida da semente de tucumã-do-Amazonas
(Astrocaryum aculeatum): caracterização da biomassa
in-natura e dos produtos gerados / Claudio Silva Lira. --
Campinas, SP: [s.n.], 2012.

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

1. Fluidização. 2. Pirólise - Estudos experimentais.
3. Biocombustível - Estudos experimentais. 4. Biomassa
vegetal. I. Pécora, Araí Augusta Bernardez, 1959. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Fast pyrolysis of Amazon tucuma seed (Astrocaryum
aculeatum): characterization of in natura biomass and of the
generated products.

Palavras-chave em Inglês: Fluidization, Pyrolysis - Experimental studies, Biofuel
- Experimental studies, Plant biomass

Área de concentração: Engenharia Térmica e de Fluidos

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Katia Tannous, Manoel Fernandes Martins Nogueira

Data da defesa: 25-07-2012

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

Pirólise rápida da semente de tucumã-do-Amazonas
(*Astrocaryum aculeatum*): caracterização da biomassa
***in-natura* e dos produtos gerados**

Autor: Claudio Silva Lira

Orientadora: Prof^a Dr^a Arai Augusta Bernárdez Pécora

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou a Dissertação:


Prof^a Dr^a Arai Augusta Bernárdez Pécora, Presidente
Universidade Estadual de Campinas UNICAMP/FEM/DETF


Prof^a Dr^a Katia Tannous
Universidade Estadual de Campinas UNICAMP/FEQ/DDPP


Prof. Dr. Manoel Fernandes Martins Nogueira
Universidade Federal do Pará UFPA/ITEC

Campinas, 25 de julho de 2012

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família e amigos que sempre estiveram comigo em meus momentos difíceis dando-me força para continuar.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não estaria finalizado sem a ajuda de diversas pessoas, às quais presto minha homenagem:

Primeiramente a Deus, por ter me dado a dádiva da vida, e me deu saúde, força, e diversas pessoas que me ajudaram a prosseguir.

Aos meus familiares, que mesmo em Manaus sempre me apoiaram, principalmente para minha amada mãe (Socorro) e meu incansável pai (Luiz Claudio).

À professora Araí Pécora, por ter acreditado no meu trabalho e por ter pacientemente me orientado, incentivado e colaborado.

Ao Prof. Dr. Franco Berruti, do *Institute for Chemicals and Fuels from Alternative Resources – ICFAR*, por ter dado a oportunidade da realização da parte experimental na *University of Western Ontario - UWO*, no Canadá.

Ao Prof. Cedric Briens, Federico Berruti, Pietro Palmisano por terem dividido tanto de seus conhecimentos comigo, assim como a todos os colegas do ICFAR, por não me deixarem sentir-me sozinho quando eu estava tão longe de casa.

Ao Juan Pérez, da Bioware, por mostrar o caminho certo a ser seguido.

Ao querido Marcos Mendes, por ter sempre me ouvido, apoiado e me acompanhado durante esse longo caminho.

Aos colegas Raquel da Cunha, Rúbia Soares, Ed Carlos Rocha, por todos os risos e momentos de descontração.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela bolsa de estudos.

E a todas as pessoas envolvidas direta ou indiretamente, o meu muito obrigado.

*“Andei. Por caminhos difíceis, eu sei.
Mas olhando o chão sob meus pés, vejo a vida correr...
Hoje sinto em mim a emoção da despedida.
Hoje é o momento de chegada,
e ao mesmo tempo, de partida...
De tudo ficarão três coisas:
a certeza de estar sempre começando,
a certeza de que é preciso continuar,
e a certeza de ser interrompido antes de terminar...”*

Fernando Sabino

RESUMO

Os biocombustíveis têm sido utilizados como uma forma de solucionar os problemas relacionados à geração de energia a partir de combustíveis fósseis, por sua contribuição na redução das emissões de gases de efeito estufa e outros poluentes como SO₂. O objetivo desta pesquisa é caracterizar a partícula e estudar o processo de conversão térmica de sementes de tucumã-do-Amazonas (*Astrocaryum aculeatum*) em óleo combustível através da caracterização dos produtos gerados no processo de pirólise rápida em reator de leito fluidizado borbulhante em escala laboratorial. O efeito da temperatura do processo foi analisado, variando-se a temperatura do reator entre 400 e 600°C, mantendo-se constante a velocidade superficial do gás de fluidização e, portanto o tempo de residência dos gases gerados no processo de pirólise. Em todos os testes, areia com diâmetro médio de 180 µm foi o material inerte utilizado. As partículas de biomassa alimentadas no reator possuíam diâmetro inferior a 2 mm e os produtos (sólido, líquido e gás) gerados durante o processo foram quantificados e analisados, obtendo-se seus rendimentos em função da temperatura de operação do reator. Os resultados mostraram que a fração líquida apresentou maior rendimento quando a temperatura do reator foi de 500°C, representando 60% (em massa) dos produtos gerados. Nessa condição, o poder calorífico superior do bio-óleo (livre de umidade) foi de 20,22 MJ/kg, no entanto um valor de 30,48 MJ/kg foi obtido para temperatura do reator igual a 550°C, o que indica ter potencial para ser utilizado como biocombustível. O carvão vegetal produzido apresentou o maior poder calorífico superior a 500°C, com valor médio de aproximadamente 32 MJ/kg. A análise do carvão mostrou que o produto poderia ser aplicado como fonte para melhoria do solo assim como aditivo para fertilizante, devido aos teores obtidos de óxidos de Fe, Mg, Ca, K e Na no material. As análises dos gases produzidos mostraram que houve um crescente aumento no teor de monóxido de carbono com o aumento da temperatura do reator e que os gases gerados tem potencial para posterior queima e utilização como geradores de energia.

Palavras-chave: Fluidização. Pirólise – Estudos experimentais. Biocombustíveis – Estudos experimentais. Biomassa vegetal.

ABSTRACT

Biofuels have been used as a contribution to solve problems related to power generation from fossil fuels, since they contribute to reduce greenhouse gas emissions and other pollutant materials such as SO₂. In addition, the use of biomass and organic wastes as fuel in power plants or small thermochemical processes that generate products with higher added values may encourage the development of remote areas. The purposes of this research were the particle characterization and the study of the thermal conversion process of *Amazon-tucumã* (*Astrocaryum aculeatum*) seeds into fuel oil through the process of fast pyrolysis in a laboratory scale bubbling fluidized bed reactor. The effect of process temperature was analyzed with variation of reactor temperature between 400 and 600°C, the gas superficial velocity was kept constant, therefore, the residence time of the gases produced in the process. In all the tests the sand presenting a Sauter mean diameter equal to 180 µm was used as inert material. The biomass presented particle diameter smaller than 2 mm and the products generated (solid, liquid and gas) during the process were quantified and analyzed, obtaining their yields as a function of the reactor temperature. The results showed that the highest value of the liquid fraction (60%wt) was obtained when the reactor temperature was 500°C. At this condition the high heating value of bio-oil (moisture free) was 20.22 MJ/kg, however a value of 30.48 MJ/kg was obtained for the reactor temperature equal to 550°C, indicating the potential for being utilized as biofuel. Regarding the biochar, the highest value for its heating value was roughly 32 MJ/kg (HHV), obtained at 500°C reactor temperature. Analysis of charcoal showed that the product could be used as a fertilizing to improve soil amendment, because of the high contents of Fe, Mg, Ca, K and Na oxides in the material. Analyses of the gases produced showed that there were an increasing in the content of carbon monoxide at higher temperatures and that the gases produced have potential for burning and utilization for energy generation.

Keywords: Fluidization. Pyrolysis – Experimental studies. Biofuels – Experimental studies. Plant biomass.

Lista de Ilustrações

Figura 1.1 - Oferta interna de energia elétrica por fonte (BEN, 2011).....	2
Figura 1.2 - Configuração SIN (Adaptado de ONS, 2011)	2
Figura 2.1 - Diagrama esquemático dos processos de conversão energética de biomassa (BEN, 1982).....	12
Figura 2.2 - Esquema dos processos termoquímicos de conversão energética, produtos gerados e comercialização.	13
Figura 2.3 - Esquema do processo de degradação térmica de biomassa sólida (NEVES <i>et al.</i> , 2011).	14
Figura 2.4 - Balanço de massa do processo de pirólise rápida de biomassa (NEVES <i>et al.</i> , 2011)	15
Figura 2.5 - Aplicações dos produtos da pirólise rápida.	18
Figura 2.6 - Resumo dos principais métodos utilizados para melhoramento da fração líquida (BRIDGWATER, 2012).....	20
Figura 2.7 - Análise termogravimétrica (TG/DTG) dos principais componentes estruturais de biomassas (Adaptado de YANG <i>et al.</i> , 2007)	38
Figura 2.8 - Análise termogravimétrica (TG / DTG) de bagaço de cana de açúcar em atmosfera inerte (N ₂) e taxa de aquecimento de 10 °C/min (ÁVILA <i>et al.</i> , 2010).....	41
Figura 2.9 - (a) Visualização do fruto; (b) Estrutura da biomassa in-natura.	48
Figura 2.10 - Nomenclaturas e algumas medidas da biomassa in-natura.....	48
Figura 3.1 - (a) Detalhe da parte interna do fruto que foi utilizada nos experimentos; (b) Semente após moagem.	50
Figura 3.2 - Modelos dos analisadores térmicos utilizados: (a) TGA e (b) DTA	56
Figura 3.3 - Diagrama da planta piloto de leito fluidizado.....	57
Figura 3.4 - (a) Reator utilizado nos experimentos, (b) filtro de gás do interior do reator, (c) distribuidor de gás do tipo sparger.	59
Figura 3.5 - Sistema intermitente de alimentação de biomassa. (BERRUTI <i>et al.</i> , 2012).	61

Figura 3.6 - (a) entrada de biomassa para o silo, (b) silo de biomassa, (c) válvula de restrição e câmara de deposição, (d) tubo para envio da biomassa para o reator.	62
Figura 3.7 - Condensador ciclônico.....	63
Figura 3.8 - (a) Componentes do condensador ciclônico, (b) fração líquida gerada pelo precipitados eletrostático, (c) coleta de gases não condensáveis em saco Tedlar.	64
Figura 4.1 - Esquema do reator de pirólise apresentando as medidas utilizadas para a determinação do tempo de residência teórico dos gases.	74
Figura 4.2 - Esquema do reator de pirólise apresentando o balanço energético do processo. .	82
Figura 5.1 - Distribuição granulométrica das sementes de tucumã.	84
Figura 5.2 - Classificação de Geldart para a semente de tucumã.	86
Figura 5.3 - Análise termogravimétrica (TG/DTG) do semente de tucumã in natura em atmosfera inerte (N ₂) e taxa de aquecimento de 10 °C/min	88
Figura 5.4 - Resultado da análise de DTA da semente de tucumã.	90
Figura 5.5 - Temperatura de pirólise vs. rendimentos de cada fração obtida.	92
Figura 5.6 - Temperatura de pirólise vs. teor de umidade da fração líquida.	93
Figura 5.7 - Temperatura de pirólise vs. padrão do PCS e PCS livre de umidade da fração líquida.	94
Figura 5.8 - Temperatura de pirólise vs. composição elementar da fração líquida.	95
Figura 5.9 - Temperatura de pirólise vs. composição dos gases produzidos.....	97
Figura 5.10 - Temperatura de pirólise vs. PCS do carvão.	98
Figura 5.11 - Temperatura de pirólise vs. análise elementar do carvão.	99
Figura 5.12 - Energias específicas das correntes entrando e saindo do reator de pirólise da semente de tucumã.....	100
Figura 5.13 - Temperatura de pirólise vs. rendimento energético dos produtos gerados.	102

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Principais parâmetros operacionais de processos termoquímicos de melhoramento de biomassas (BRIDGWATER, 2012).	11
Tabela 2.2 - Variação da composição celular em diferentes tipos de madeiras (NOGUEIRA e RENDEIRO, 2008).....	14
Tabela 2.3 - Empresas e universidades no ramo de comércio e pesquisa com pirólise rápida (BRIDGWATER, 2012).....	16
Tabela 2.4 - Valores de Fator de Hausner encontrados para biomassas.....	31
Tabela 2.5 - Limites e classificação de escoabilidade baseado no Índice de Compressibilidade (IC) (CARR, 1965).	32
Tabela 2.6 - Resultados análise imediata (JENKINS, 1990).....	33
Tabela 2.7 - Resultados de análise elementar de biomassas.....	34
Tabela 2.8 - Características de algumas biomassas	36
Tabela 2.9 - Faixas de temperaturas características da decomposição de materiais lignocelulósicos (RAVEENDRAN <i>et al.</i> , 1996).....	39
Tabela 2.10 - Característica da taxa de degradação térmica no processo de pirólise de biomassas (RAVEENDRAN <i>et al.</i> , 1996).....	40
Tabela 2.11 - Distribuição dos voláteis liberados durante TGA de biomassas (RAVEENDRAN <i>et al.</i> , 1996).....	40
Tabela 2.12 - Valores de pH e umidade de alguns bio-óleos (SIPILÄ <i>et al.</i> , 1998).	45
Tabela 2.13 - Composição dos elementos existentes nas cinzas do bagaço e palha de cana de açúcar (MIRANDA, 2009).	46
Tabela 3.1 - Caracterização da biomassa in-natura: procedimentos e normas utilizadas.....	56
Tabela 3.2 - Especificações do reator.	65
Tabela 3.3 - Especificações da areia (material inerte).....	65
Tabela 3.4 - Parâmetros operacionais nos testes de pirólise.....	66
Tabela 3.5 - Caracterização da fração líquida: procedimentos e normas utilizadas.	67
Tabela 3.6 - Caracterização do carvão: procedimentos e normas utilizadas.	67

Tabela 3.7 - Características dos gases detectados através da cromatografia.....	68
Tabela 3.8 - Resumo dos procedimentos e normas utilizadas para analisar os produtos da pirólise.	69
Tabela 5.1 - Caracterização física da semente de tucumã.	85
Tabela 5.2 - Resumo dos resultados das análises imediata e elementar da semente de tucumã.	86
Tabela 5.3 - Resultados das análises de poder calorífico da semente de tucumã.	87
Tabela 5.4 - Fases da degradação térmica da semente de tucumã em atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 50 °C/min.	89
Tabela 5.5 - Massa dos produtos gerados em função da temperatura (valor médio).	91
Tabela 5.6 - Análise imediata da fração líquida obtida a 500°C.	96
Tabela 5.7 - Variação do pH com a temperatura.	96
Tabela 5.8 - Determinação do PCS e PCI dos gases não condensáveis.	97
Tabela 5.9 - Análise das cinzas do tucumã in-natura e do carvão gerado a 500°C (% massa).	99

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras Latinas

A	área da seção transversal	[m ²]
Ar	número de Arquimedes	[-]
d	diâmetro	[m]
d [*]	diâmetro da partícula adimensional	[-]
d _p	diâmetro médio de Sauter da partícula	[m]
d _{pi}	fração mássica da partícula com diâmetro i	[m]
E	energia	[J]
<i>E</i>	taxa energética	[J.s ⁻¹]
FH	fator de Hausner	[-]
g	aceleração da gravidade	[m.s ⁻²]
h	altura	[m]
h _{fg}	entalpia de vaporização da água	[J.kg ⁻¹]
IC	índice de Compressibilidade	[-]
n	número de moles	[mol]
<i>n</i>	vazão molar	[mols ⁻¹]
m	massa	[kg]
m'	massa de gás obtido através da cromatografia gasosa	[kg]
P	pressão	[Pa]
PCS	poder calorífico superior	[J.kg ⁻¹]
PCI	poder calorífico inferior	[J.kg ⁻¹]
pH	potencial de hidrogenização	[-]
Q	referente à resistência elétrica	[-]
R	coeficiente universal dos gases	[J.mol ⁻¹ K ⁻¹]
Re _p	número de Reynolds da partícula	[-]
t	tempo	[s]
T	temperatura	[°C]
t _R	tempo de residência teórico dos gases no reator	[s]

u	teor de umidade em base seca	[%]
U_o	velocidade superficial do gás	[m.s ⁻¹]
U_{mf}	velocidade de mínima fluidização	[m.s ⁻¹]
U_t	velocidade terminal da partícula	[m.s ⁻¹]
U_t^*	velocidade terminal adimensional da partícula	[-]
V	volume	[m ³]
$\dot{V}$	vazão volumétrica	[m ³ .s ⁻¹]
x_i	fração mássica retida na peneira	[%]
X_g	gás detectado através da cromatografia	[%]

Letras Gregas

ε_m	porosidade do leito	[-]
ϕ	esfericidade das partículas	[-]
η	rendimento	[%]
η'	rendimento considerando a massa de gás obtida por cromatografia [Eq. (4.20)]	[%]
μ	viscosidade dinâmica	[kg.m ⁻¹ .s ⁻¹]
ρ	massa específica	[kg.m ⁻³]
Σ	somatório	[-]

Subscritos

abs	absoluto
amb	ambiente
ap	característica aparente da partícula
arr	arraste
areia	material inerte utilizado no processo
atm	atmosférica
b	biomassa
car	carvão vegetal (produto da pirólise)
comp	compactado
e	entrada
E	energético

fb	referente à região do reator livre de partículas
fl	fluidização
g	gases não condensáveis (produto da pirólise)
in	entrando no reator
int	interno
L	leito
m	leito empacotado livremente (<i>bulk</i>)
líq	líquido (produto da pirólise)
máx	máxima
mf	mínima fluidização
out	saindo do reator
pic	picnômetro
poros	referente a região sem material sólido
proc	processo
prod	denominação genérica para o produto gerado
pulso	pulso de nitrogênio para alimentação de biomassa
real	referente ao material sólido absoluto
r	residência
R	reator
s	material sólido
t	teórico

Abreviações

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BEN	Balanco Energético Nacional
CA	Central Analítica
COS	Carbono Orgânico no Solo
DTA	Análise Termogravimétrica Diferencial
DTG	Derivada da Análise Termogravimétrica

EPE	Empresa de Pesquisa Energética
ESP	Precipitador Eletrostático
ICFAR	<i>Institute for Chemicals and Fuels from Alternative Resources</i>
IQ	Instituto de Química
LFB	Leito Fluidizado Borbulhante
NBR	Norma Brasileira
SIN	Sistema Interligado Nacional
TEP	Tonelada Equivalente de Petróleo
TGA	Análise Termogravimétrica
UWO	<i>University of Western Ontario</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	MOTIVAÇÃO À PESQUISA	6
1.2	OBJETIVOS	7
1.3	APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	8
2	REVISÃO DA LITERATURA	9
2.1	CONVERSÃO DE BIOMASSAS PARA FINS ENERGÉTICOS	9
2.1.1	Processos termoquímicos para obtenção de recursos energéticos derivados de biomassas.....	10
2.1.2	Estrutura e decomposição da biomassa	13
2.1.3	A fluidização aplicada a processos termoquímicos de conversão energética	16
2.1.4	O processo e aplicações da pirólise rápida	17
2.1.5	Aplicações dos produtos da pirólise rápida de biomassas	17
2.2	A PIRÓLISE RÁPIDA DE BIOMASSAS: PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA NO PROCESSO	23
2.2.1	Temperatura do processo.....	24
2.2.2	Tempo de residência dos gases.....	25
2.2.3	Remoção do carvão	25
2.3	CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSAS.....	26
2.3.1	Tamanho e esfericidade das partículas	26
2.3.2	Massa específica e porosidade.....	28
2.3.3	Fator de Hausner e índice de compressibilidade	30
2.3.4	Análise imediata	32
2.3.5	Análise elementar	33
2.3.6	Poder calorífico.....	35
2.3.7	Análises térmicas (TG/DTG, DTA)	37
2.3.8	Características fluidodinâmicas – Velocidade Terminal (U_t) e de Mínima Fluidização (U_{mf})	42

2.4	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIROLÍSE	44
2.4.1	Fração líquida	44
2.4.2	Fração sólida.....	45
2.4.3	Fração gasosa.....	47
2.5	A BIOMASSA TUCUMÃ-DO-AMAZONAS (<i>ASTROCARYUM ACULEATUM</i>)	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA SEMENTE DO TUCUMÃ <i>IN-NATURA</i>	51
3.1.1	Tamanho e esfericidade das partículas	51
3.1.2	Massa específica real, massa específica aparente e porosidade das partículas	52
3.1.3	Massa específica e porosidade do leito empacotado naturalmente	53
3.1.4	Massa específica de compactação e Fator de Hausner	54
3.1.5	Análise elementar	55
3.1.6	Análise imediata	55
3.1.7	Análises Térmicas (TGA – DTA)	55
3.2	ENSAIOS NO REATOR DE PIROLÍSE RÁPIDA	57
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIROLÍSE	66
3.3.1	Caracterização da fração líquida.....	67
3.3.2	Caracterização do carvão.....	67
3.3.3	.Caracterização dos gases	68
3.3.4	Resumo das análises realizadas para caracterização dos produtos da pirólise	68
4	REDUÇÃO DOS DADOS.....	70
4.1	CÁLCULO DO RENDIMENTO DOS PRODUTOS	70
4.2	VAZÃO MOLAR DE NITROGÊNIO NO REATOR	71
4.3	TEMPO DE RESIDÊNCIA E VELOCIDADE SUPERFICIAL DOS GASES NO REATOR.....	73
4.4	MASSA DE PRODUTOS GERADOS NO PROCESSO	76
4.5	RENDIMENTO ENERGÉTICO E BALANÇO DE ENERGIA	79
4.5.1	Poder calorífico dos produtos gerados	79
4.5.2	Taxa energética total aplicada ao processo.....	79
4.5.3	Taxa de energia total contida nos produtos gerados (carvão, líquido e gás)	80
4.5.4	Balanço de energia no reator	81

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	84
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA <i>IN-NATURA</i>	84
5.1.1	Características físico-químicas	84
5.1.2	Características térmicas	87
5.2	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE PIRÓLISE	90
5.2.1	Efeito da temperatura no rendimento dos produtos	90
5.2.2	Efeito da temperatura nas propriedades da fração líquida.....	93
5.2.3	Efeito da temperatura nas propriedades do gás	97
5.2.4	Efeito da temperatura nas propriedades do carvão	98
5.2.5	Rendimento energético e balanços de energia no reator	100
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	103
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
	APÊNDICE A – ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS	116
	APÊNDICE B – ESFERICIDADE DAS PARTÍCULAS	118
	APÊNDICE C – MASSA ESPECÍFICA REAL	120
	APÊNDICE D – MASSA ESPECÍFICA APARENTE	122
	APÊNDICE E – MASSA ESPECÍFICA E POROSIDADE DO LEITO EMPACOTADO NATURALMENTE.....	123
	APÊNDICE F – MASSA ESPECÍFICA DO LEITO COMPACTADO	124
	APÊNDICE G – ANÁLISE ELEMENTAR.....	125
	APÊNDICE H – ANÁLISE IMEDIATA	126
	APÊNDICE I – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TG/DTG.....	127
	APÊNDICE J – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL – DTA.....	128
	APÊNDICE K – RENDIMENTOS DOS PRODUTOS GERADOS NO PROCESSO DE PIRÓLISE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DO PROCESSO.....	129
	APÊNDICE L – TEOR DE UMIDADE DA FRAÇÃO LÍQUIDA (% BASE SECA)...	130

APÊNDICE M – PODER CALORÍFICO SUPERIOR.....	131
APÊNDICE N – RESULTADOS DA CROMATOGRAFIA GASOSA E PCS DOS GASES	
.....	132
ANEXO A – PROCEDIMENTO DA ANÁLISE IMEDIATA.....	133
ANEXO B – ESPECIFICAÇÕES DO APARELHO DE TG/DTG	134
ANEXO C - ESPECIFICAÇÕES DO APARELHO DE DTA.....	135

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é reconhecido mundialmente por seu pioneirismo na utilização em sua matriz energética de um biocombustível produzido a partir da cana-de-açúcar: o etanol. Desde a década de 1970, quando foi lançado o programa Proálcool, o etanol ganhou impulso e tornou-se uma importante fonte de energia para o país.

Demirbas (2001) definiu biomassa como sendo o nome dado a toda matéria viva existente na Terra. Esse é um termo geral utilizado para materiais derivados de plantas (assim como algas, árvores e resíduos de colheita) ou esterco animal (que muitas vezes é uma forma processada de material vegetal).

A utilização de biocombustíveis tem crescido a cada ano. Desde 2010, todo o diesel comercializado no Brasil contém uma mistura de 5% de biodiesel, que é um combustível produzido a partir de plantas oleaginosas (soja, algodão, palma, mamona, girassol, canola), bem como de gordura animal e óleos residuais de fritura. A partir de 2012 o óleo diesel para transporte hidroviário deverá conter 2% de biocombustível (BEN, 2011).

De acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN) 2011, ano base 2010, o uso de biomassa (incluindo lenha, bagaço de cana e lixo) teve uma participação de 4,7% na Matriz Energética do Brasil, apresentando redução quando comparada com a participação em 2009, que foi de 5,4%, porém a quantidade de energia produzida a partir de biomassa aumentou (de 32,8% em 2009 para 33,9% em 2010), apesar de sua contribuição na matriz ter diminuído.

A oferta interna de energia, a qual compreende a energia que é disponibilizada para ser transformada ou para consumo final (contabilizadas as perdas na distribuição) foi de 122.329.000 toneladas equivalentes de petróleo (tep), indicando que 45,5% da demanda energética no Brasil é suprida por fontes renováveis e 27,5% é oriundo de derivados da cana, lenha e carvão vegetal.

A tonelada equivalente de petróleo é uma unidade de energia de referência, correspondendo à quantidade de energia contida em uma tonelada de petróleo padrão. Equivale a 10.000 Mcal, não sendo equivalente à energia contida no petróleo médio processado no país (BEN, 2011).

A figura 1.1 apresenta a distribuição da oferta interna de energia por fonte.

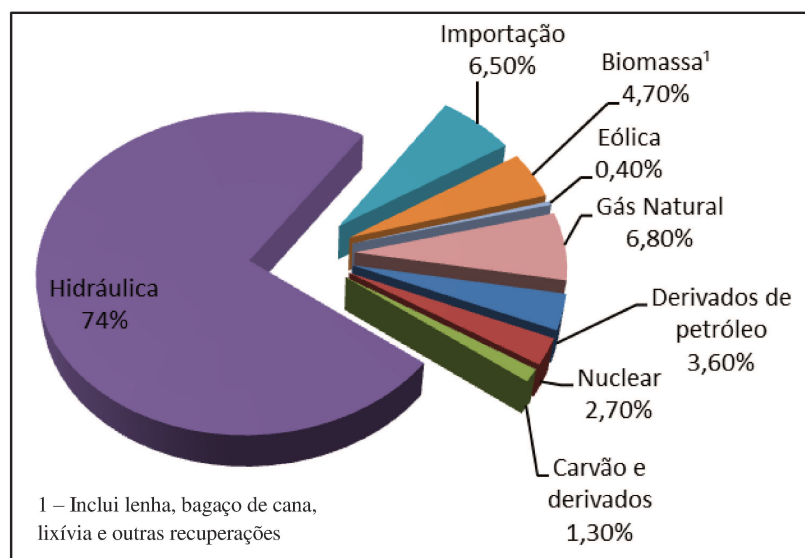


Figura 1.1 - Oferta interna de energia elétrica por fonte (BEN, 2011)

A distribuição de energia elétrica no Brasil é feita predominantemente através do Sistema Interligado Nacional (SIN) conforme mostrado na Fig. 1.2.

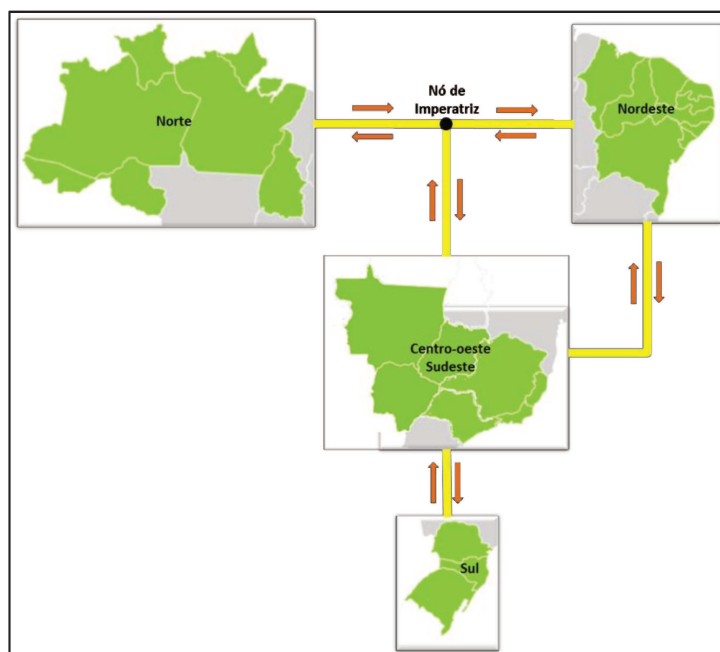


Figura 1.2 - Configuração SIN (Adaptado de ONS, 2011)

Os sistemas isolados são aqueles onde a energia elétrica não é fornecida através do SIN, o que no Norte do Brasil representa aproximadamente 45% da região (aproximadamente 1,3 milhões de consumidores). No sistema isolado a geração de eletricidade é feita através de usinas termelétricas e o combustível utilizado é o óleo diesel (GUERRA e NOGUEIRA, 2008). Nessa situação encontram-se várias comunidades presentes na floresta Amazônica, bem como outras regiões de difícil acesso no Brasil.

A floresta Amazônica, localizada no norte do Brasil, é a maior floresta tropical do planeta, sendo também conhecida por sua rica biodiversidade. O Estado do Amazonas é completamente coberto pela floresta e possui certas peculiaridades que o difere de outras regiões no país. Dentre outras características do Amazonas estão a densidade populacional reduzida e dispersa, as longas distâncias entre os locais de produção e de consumo de energia elétrica e as densas florestas.

As dificuldades de transporte na Amazônia resultam em um contexto geográfico onde problemas energéticos de pequenas comunidades acabam tornando-se complexos. Como resultado, modelos para geração e fornecimento de energia que foram desenvolvidos e implantados com sucesso em outras regiões do país, podem não ser recomendados como uma solução pré-determinada para a região amazônica (BARRETO, 2008).

A logística de distribuição de combustível é ainda mais agravada no período de seca, que ocorre entre os meses de maio e setembro, pois, devido ao fato de todo transporte ser feito exclusivamente por via fluvial, o fornecimento de combustível fica comprometido e muitas vezes não é realizado por não apresentar níveis seguros de navegação.

Outra desvantagem da geração de energia elétrica com combustível fóssil na região Amazônica reside em seu custo, que atinge valores na ordem de R\$ 700,00 / MWh, chegando a R\$ 1300,00 / MWh dependendo da localização. Além disso, devido à natureza do combustível fóssil, esse tipo de geração térmica não contribui para a economia local, pois não utiliza fontes regionais e retira recursos financeiros da comunidade. As termelétricas à diesel produzem poucos empregos e esses empregos exigem pessoal qualificado para sua execução, resultando em contratação de pessoal de fora da localidade (GUERRA e NOGUEIRA, 2008).

Soluções aos problemas energéticos deveriam envolver o uso sustentável de produtos florestais inexplorados ou de resíduos agroindustriais para utilização como biocombustível, garantindo simultaneamente a contínua conservação e reprodução das espécies florestais (CORREIA, 2005).

Segundo Correia (2005), o suprimento de eletricidade para áreas isoladas no Amazonas deve ocorrer através do uso adequado de fontes naturais, treinamento de seus habitantes sobre as tecnologias envolvidas e aplicação do processo de geração de energia nas próprias comunidades de origem das biomassas utilizadas. Dessa forma é esperada a manutenção da biodiversidade do local, reduzindo os efeitos destrutivos do processo de geração de energia sobre os recursos naturais.

A conversão de biomassa sólida em combustível líquido (bio-óleo) simplifica o manuseio com transporte, armazenamento e utilização da biomassa. Além disso, o bio-óleo possui maior densidade energética do que a biomassa *in-natura*. O manuseio simplificado e maior densidade energética reduzem significativamente custos de transporte de biomassa e aumentam a viabilidade de instalações para produção de biocombustível em larga escala (BADGER e FRANSHAM, 2006).

A pirólise é um processo de decomposição térmica que ocorre na ausência de oxigênio. Através desse processo são obtidos três produtos, a fração líquida (bio-óleo), sólida (carvão vegetal) e gasosa. A proporção de cada um desses produtos varia com o ajuste dos parâmetros do processo (BRIDGWATER, 2012).

Dentre as principais características relacionadas ao processo de pirólise estão:

- Altas taxas de aquecimento da biomassa;
- Controle da temperatura de aquecimento em torno de 500°C, com tempos de residência dos gases menores que 2s para pirólise rápida;
- Resfriamento rápido dos gases gerados visando à produção da fração líquida.

Outro fator que se torna positivo em se tratando de reatores de pirólise é a possibilidade de desenvolvimento de reatores pequenos e transportáveis, o que permitiria aos reatores serem movidos para o local de produção da biomassa.

Na literatura não há consenso sobre o significado de bio-óleo, para o qual são encontrados diferentes sinônimos (alcatrão, líquido pirolítico, etc.). A definição mais utilizada para o bio-óleo refere-se a toda a fração líquida, a qual é composta por materiais orgânicos e pela água gerada no processo e proveniente da própria biomassa *in-natura* (NEVES *et al*, 2011).

O bio-óleo é a parte da fração líquida que, formada por compostos orgânicos de alta massa molecular, não são solúveis em água. Partindo desse conceito, seria inadequada a denominação de bio-óleo a todo o produto líquido gerado no processo de pirólise, considerando que este ainda possui uma quantidade de água oriunda da biomassa inicial e do próprio processo de pirólise.

Carvão vegetal é a denominação da massa que permanece sólida após o processo de pirólise ter sido completado em uma determinada temperatura.

Os gases não condensáveis é o terceiro produto gerado na pirólise, e consistem basicamente de CO₂, CO, H₂, CH₄ e outros hidrocarbonetos leves (C_xH_y).

O processo de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante (LFB) possui a vantagem de ser uma tecnologia relativamente compreendida e de simples construção, operação, controle de temperatura e eficiente transferência de calor entre o reator e as partículas de biomassa. A conversão de biomassa em fração líquida através do processo de pirólise rápida em LFB pode atingir rendimentos de até 70% e esse produto pode ser utilizado em motores, caldeiras e turbinas. O carvão e gases gerados podem ser utilizados para gerar o calor requerido para o processo, não havendo resíduos além de cinzas e gases da combustão (BRIDGWATER, 2012; DEMIRBAS, 2001).

Este trabalho apresenta o estudo da utilização da semente (composta da casca do caroço e amêndoa) de tucumã como matéria-prima para conversão termoquímica em reator de pirólise rápida em leito fluidizado de partículas operando em regime borbulhante.

A semente de tucumã foi escolhida devido ao fato de ser um tipo de biomassa de fácil acessibilidade na região amazônica e com produtividade estável. O florescimento do tucumãzeiro (denominação da árvore de tucumã) ocorre entre os meses de março e julho, enquanto a frutificação normalmente ocorre entre janeiro e abril. No entanto, sempre há frutos que podem ser encontrados fora de época, havendo comercialização do fruto durante todo o ano (FAO, 1986).

Neste trabalho, quando os produtos gerados no processo de pirólise estiverem sendo discutidos, o produto líquido será definido como fração líquida. O produto sólido, ou carvão vegetal, e os gases não condensáveis serão denominados como carvão e gases, respectivamente.

Atualmente não existem estudos sobre a utilização de tucumã e seu potencial como matéria-prima em processos de conversão térmica, sendo este o primeiro trabalho que aborda as características dos produtos da pirólise da semente de tucumã. Devido a isso, o foco desta pesquisa será a caracterização da biomassa *in-natura* e dos produtos gerados através do processo de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante visando sua aplicação como fonte energética.

Na literatura não foram encontradas informações relacionadas a fatores econômicos (disponibilidade, custo, produtividade, etc.) acerca de tucumã, portanto análises econômicas e comerciais serão desenvolvidas em trabalhos futuros, não fazendo parte do escopo dessa dissertação.

1.1 Motivação à pesquisa

Além do exposto anteriormente, segundo projeções da Empresa Brasileira de Pesquisa Energética (EPE), consta no plano decenal de energia investimentos que devem atingir R\$ 1 trilhão, no período de 2011 e 2020. Desse montante, aproximadamente R\$ 97 bilhões (9,7%) deverão ser destinados à oferta de bicomcombustíveis.

Com isso, nota-se que há grande interesse por parte do governo brasileiro em ampliar as matrizes energéticas renováveis, e devido a isso este trabalho foi desenvolvido de forma a contribuir para o entendimento dos fenômenos envolvidos na conversão térmica de biomassa sólida através do processo de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante, assim como

levantar dados de interesse a estudos de caracterização de biomassas e dos produtos gerados em tais processos de conversão.

1.2 Objetivos

Esta pesquisa tem como objetivo principal:

- Caracterização físico-química da semente de tucumã *in-natura*;
- Quantificar e caracterizar os produtos da pirólise rápida da semente de tucumã em função da temperatura do reator operando em regime de leito fluidizado borbulhante em escala laboratorial;
- Estudo do potencial de utilização de semente de tucumã como matéria-prima para produção de biocombustível.

Para que esse objetivo fosse alcançado foram traçados alguns objetivos específicos como:

- 1.Revisão do estado da arte sobre pirólise de biomassa em leito fluidizado;
- 2.Participação em disciplinas que abordassem tópicos de interesse como fluidização, combustão e gaseificação;
- 3.Realização do planejamento, com base nos resultados obtidos em processos realizados em leito fluidizado;
- 4.Determinação dos parâmetros operacionais e adequação do sistema operacional;
- 5.Caracterização dos materiais particulados usados nos experimentos;
- 6.Realização dos experimentos, coleta e caracterização dos produtos gerados;
- 7.Análise dos resultados obtidos e comparação com dados publicados na literatura.

1.3 Apresentação do trabalho

Este trabalho foi organizado em 6 capítulos, sendo:

Capítulo 1: Introdução ao tema de estudo e objetivos;

Capítulo 2: Revisão da literatura sobre pirólise de biomassa em leito fluidizado borbulhante, caracterização de biomassas e dos produtos gerados;

Capítulo 3: Descrição dos materiais e métodos com apresentação do sistema experimental e normas utilizadas nas caracterizações;

Capítulo 4: Redução dos dados, onde são apresentados as equações que foram utilizadas para a obtenção dos resultados;

Capítulo 5: Apresentação, interpretação dos resultados experimentais e comparação com dados da literatura;

Capítulo 6: Conclusão e sugestões para trabalhos futuros.

Após esses capítulos estão relacionadas as referências bibliográficas consultadas, os apêndices e anexos referentes às etapas envolvidas no decorrer deste trabalho.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Conversão de biomassas para fins energéticos

A biomassa como matéria-prima para conversão em energia é uma das mais antigas fontes energéticas da humanidade. A biomassa pode ser utilizada para uma variedade de aplicações, incluindo aquecimento domiciliar, combustível para automóveis, fonte de calor em instalações industriais e fonte de eletricidade (DEMIRBAS, 2001).

A energia da biomassa vegetal vem da energia solar, e é obtida através do processo conhecido como fotossíntese. As plantas absorvem energia solar e a utilizam para a fotossíntese, assegurando sua sobrevivência. A energia de biomassa consiste na energia armazenada em plantas e animais ou nos resíduos que esses produzem. Essa energia pode ser recuperada com a queima da biomassa.

Diferentemente dos combustíveis fósseis, a energia obtida da biomassa é uma forma de energia renovável e, a princípio, o uso dessa energia não aumenta os níveis de CO₂ (dióxido de carbono) ao meio ambiente, pois durante a combustão a biomassa libera calor e o CO₂ que foi absorvido durante o crescimento da planta. Devido a isso, a combustão de biomassa pode ser considerada como o processo contrário à fotossíntese (TWIDELL, 1998).

As biomassas podem ser fontes de energia em diversos países, além de poderem contribuir como matéria-prima para a indústria química, evitando o consumo de produtos não-renováveis derivados do petróleo (DEMIRBAS, 2001).

Segundo Demirbas (2001), biomassas podem ser utilizadas tanto diretamente (exemplo: queima de madeira para aquecimento ou cocção) quanto indiretamente através de sua conversão em resíduos líquidos ou gasosos (exemplo: produção de álcool a partir da cana-de-açúcar ou biogás a partir de resíduo animal).

2.1.1 Processos termoquímicos para obtenção de recursos energéticos derivados de biomassas

Existem basicamente cinco processos termoquímicos para obtenção de recursos energéticos a partir de biomassas: torrefação, liquefação, pirólise, combustão e gaseificação (GÓMEZ *et al.*, 2009).

Torrefação: É um processo de pré-pirólise durante o qual são liberados água e componentes químicos com menor peso molecular. É promissora quando se trata do desenvolvimento de novos materiais que possam competir no mercado dos energéticos densos de biomassa, como é o caso da lenha, briquetes e carvão vegetal, sendo considerado um processo termoquímico de melhoramento da biomassa inicial.

Pirólise: caracterizada pela degradação térmica do combustível sólido. Pode ser realizada em ausência completa de agente oxidante ou em quantidade tal que a gaseificação não ocorra extensivamente. É classificada por Bridgwater (2012), de acordo com a taxa de aquecimento do material, em pirólise rápida, intermediária e lenta. Neves *et al.* (2011), no entanto, classificaram o processo de pirólise em apenas dois tipos: pirólise lenta com aquecimento entre 10 e 100°C/s e pirólise rápida com aquecimento entre 100 e 1000°C/s.

Liquefação: é um tipo de hidrogenação no qual a matéria orgânica é misturada com um solvente, em presença de um catalisador (de forma geral) a alta pressão e temperaturas moderadas, obtendo-se um produto líquido com características energéticas.

Gaseificação: processo no qual a biomassa sólida é convertida em uma mistura gasosa por meio da oxidação parcial e elevada temperatura. Essa mistura gasosa pode ter características energéticas e não energéticas (gás de síntese).

Combustão: acontece através de um conjunto de reações de radicais livres mediante as quais o carbono e o hidrogênio do combustível reagem com o oxigênio formando CO₂, água e liberando calor, o qual pode ser utilizado diretamente como energia térmica ou para geração de potência.

A tabela 2.1 apresenta os principais parâmetros relacionados a processos termoquímicos de melhoramento de biomassas.

Tabela 2.1 - Principais parâmetros operacionais de processos termoquímicos de melhoramento de biomassas (BRIDGWATER, 2012).

<i>Processo</i>	<i>Parâmetros operacionais</i>	<i>Rendimento dos Produtos (%)</i>		
		<i>Líquido</i>	<i>Sólido</i>	<i>Gás</i>
Rápida	~ 500 °C, curto tempo de residência ~ 1 s	75	12	13
Pirólise Intermediária	~ 500 °C, tempo de residência ~ 10-30 s	50	25	25
Lenta	~ 400 °C, longos tempos de residência -> dias	30	35	35
Gaseificação	~ 750 - 900 °C	5	10	85
Torrefação	~ 290 °C, tempo de residência dos sólidos ~ 10-60 min	0	80	20

Pirólise é o processo de decomposição térmica que ocorre na ausência de oxigênio. Processos em temperaturas inferiores e longos tempos de residência favorecem a produção de carvão. Altas temperaturas e longos tempos de residência aumentam a conversão de biomassa para gás, e moderadas temperaturas a curtos tempos de residência favorecem a produção de produtos líquidos.

Esses três produtos são sempre produzidos, mas a proporção deles pode variar dependendo dos parâmetros operacionais.

Neste trabalho a metodologia adotada para a conversão das sementes de tucumã será a pirólise rápida.

A figura 2.1 apresenta um diagrama dos processos de conversão, a partir de fontes de biomassa, bem como os produtos gerados em tais processos.

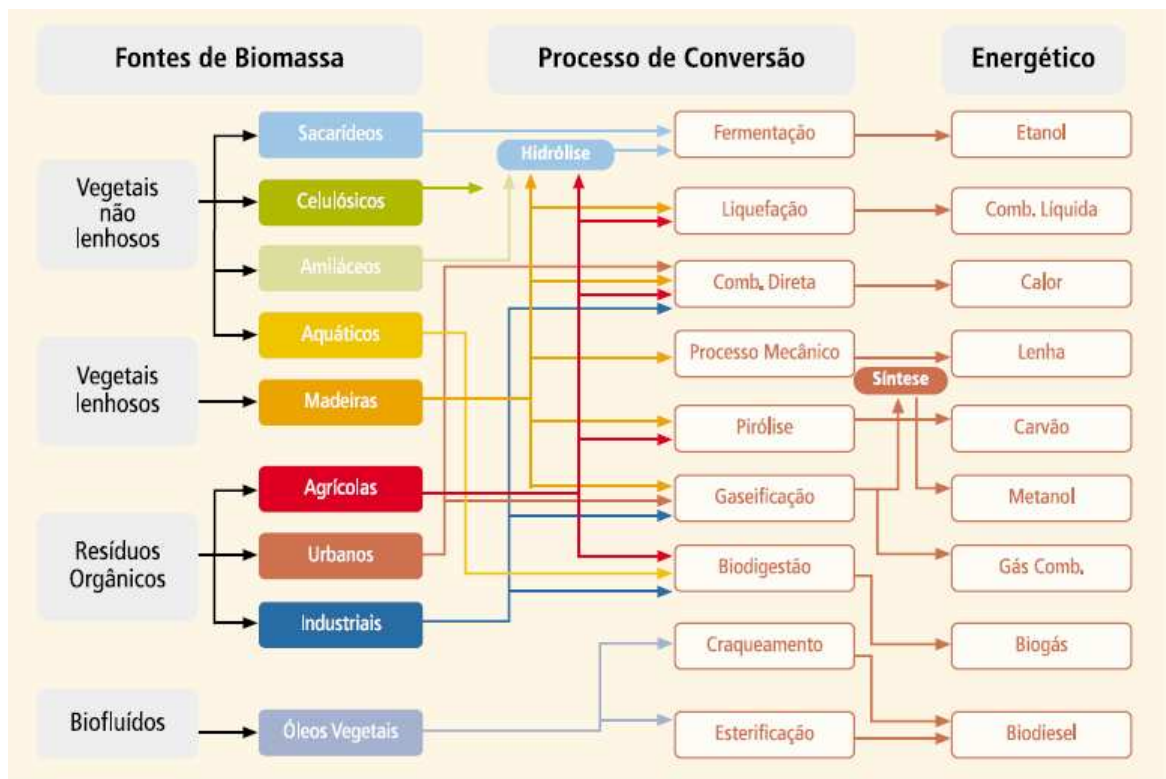


Figura 2.1 - Diagrama esquemático dos processos de conversão energética de biomassa (BEN, 1982)

A figura. 2.2 apresenta um resumo dos mercados para produtos a partir dos processos de gaseificação, pirólise e combustão para conversão de biomassa em formas mais úteis de energia, conforme apresentado por Bridgwater (2012).

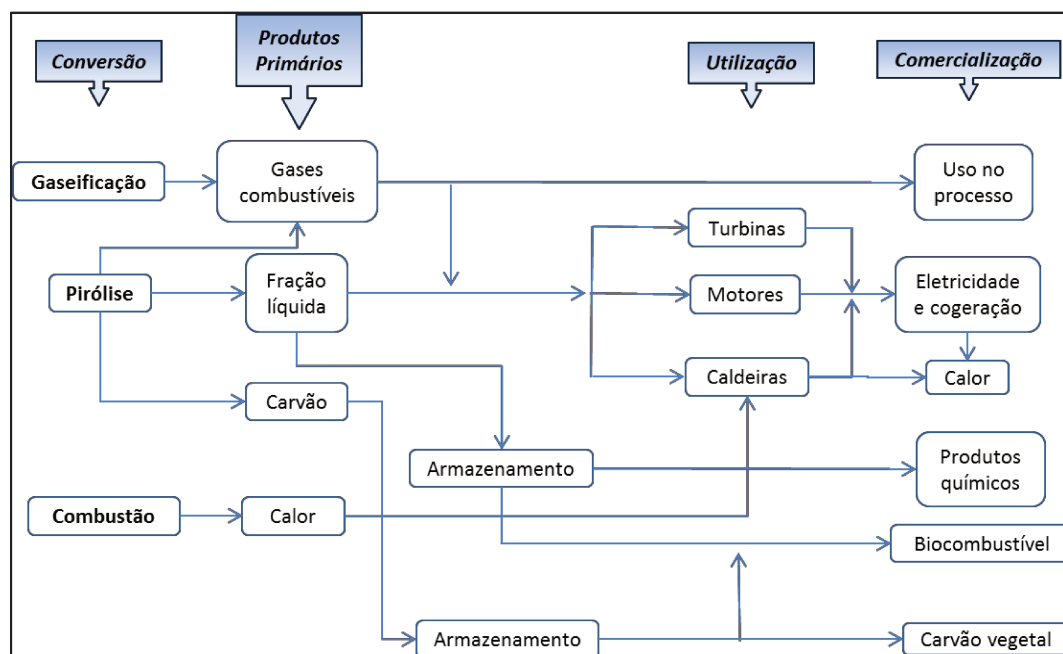
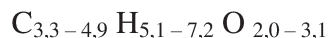


Figura 2.2 - Esquema dos processos termoquímicos de conversão energética, produtos gerados e comercialização.

2.1.2 Estrutura e decomposição da biomassa

A biomassa é um tipo de hidrocarboneto que, diferentemente dos combustíveis fósseis, possui átomos de oxigênio em sua composição química. A madeira, de maneira geral, possui a seguinte fórmula química empírica (NOGUEIRA e RENDEIRO, 2008).



Biomassa vegetal é uma estrutura composta de três macro células: hemicelulose, celulose e lignina, além de outras espécies menores (compostos alifáticos e fenólicos). A holocelulose é o agrupamento da hemicelulose com celulose, que compõe as paredes de fibras das biomassas (celulose é a parede e a hemicelulose ocupa os vazios). A lignina é um polímero tridimensional com a finalidade de manter as fibras juntas. As fórmulas empíricas dessas substâncias são (NOGUEIRA e RENDEIRO, 2008):

Hemicelulose: $C_6 H_{10} O_5$

Celulose: $C_5 H_8 O_4$

Lignina: $C_9 H_{10} (OCH_3)_{0,9-1,7}$

A tabela 2.2 apresenta a variação da composição celular em diferentes tipos de madeiras.

Tabela 2.2 - Variação da composição celular em diferentes tipos de madeiras (NOGUEIRA e RENDEIRO, 2008)

<i>Tipo de madeira</i>	<i>Hemicelulose (%)</i>	<i>Celulose (%)</i>	<i>Lignina (%)</i>
Macia	25 - 35	45 - 50	25 - 35
Dura	25 - 40	40 - 55	18 - 25

A pirólise de biomassa é induzida pelo calor transportado pelos gases nos arredores das partículas, causando sua decomposição térmica e consequente geração de um amplo número de compostos. A figura 2.3 ilustra o processo que ocorre quando se introduz uma partícula úmida de biomassa em um ambiente aquecido.

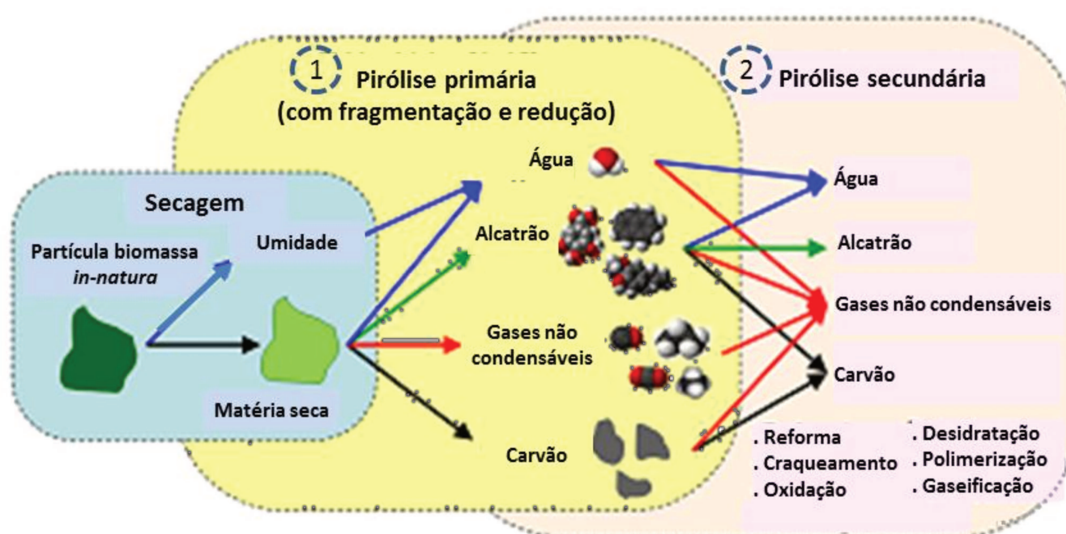


Figura 2.3 - Esquema do processo de degradação térmica de biomassa sólida (NEVES *et al.*, 2011).

Durante o processo de secagem, a partícula é aquecida e ocorre a evaporação da umidade. A liberação dos voláteis pirolíticos ocorre no estágio de pirólise primária, estágio posterior à secagem. Os voláteis primários (denominados pelo número “1” na Fig. 2.3) são produzidos pela cisão térmica das ligações químicas nos constituintes individuais da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina).

Considerando que o objetivo principal da pirólise é a obtenção de produtos líquidos (pirólise primária), cuidados devem ser tomados para evitar que as conversões secundárias ocorram (NEVES *et al.*, 2011).

Em geral três produtos são gerados em processos de pirólise: fração líquida, carvão e gases. A figura 2.4 apresenta um balanço de massa geral dos produtos do processo de pirólise rápida de biomassas.

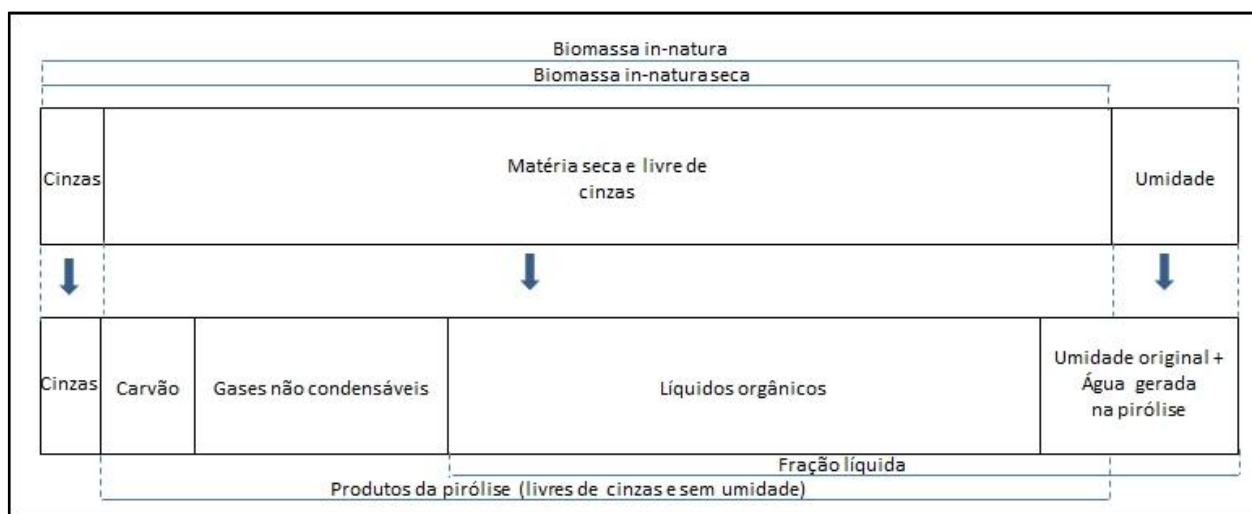


Figura 2.4 - Balanço de massa do processo de pirólise rápida de biomassa (NEVES *et al.*, 2011)

A fração líquida consiste basicamente dos líquidos orgânicos, da umidade presente na biomassa *in-natura* e da água formada durante o processo de pirólise através da combinação de moléculas de hidrogênio e oxigênio presentes na biomassa. Toda a fração líquida, assim como o carvão residual e gases formam os produtos da pirólise.

Os rendimentos dos produtos gerados em processos de pirólise podem ser determinados a partir da razão entre a massa gerada de cada produto e a quantidade de biomassa alimentada no reator.

2.1.3 A fluidização aplicada a processos termoquímicos de conversão energética

Diversos trabalhos sobre leitos fluidizados foram realizados na Universidade de Waterloo, Canadá (SCOTT e PISKORZ, 1982; SCOTT *et al.*, 1985; SCOTT *et al.*, 1997).

Leitos fluidizados borbulhantes têm sido utilizados e desenvolvidos através de parcerias universidade-empresas, incluindo Union Fenosa (CUEVAS *et al.*, 1995), que construiu na Espanha uma unidade de operação com capacidade de 200 kg/h. Dynamotive, que operava uma unidade piloto com capacidades de 75 kg/h e 400 kg/h (ROBSON, 2001), posteriormente construiu unidades de 100 t/d e 200 t/d, ambas no Canadá.

Diversas outras unidades de pesquisa foram construídas em universidades e instituições de pesquisa em todo o mundo, pois esse tipo de reator apresenta relativa facilidade de construção e operação e apresentam características desejáveis como uniformidade de temperatura no leito e elevada taxa de transferência de calor e de massa (KUNII e LEVENSPIEL, 1991). Alguns dados sobre empresas e universidades estão apresentados na Tab. 2.3.

Tabela 2.3 - Empresas e universidades no ramo de comércio e pesquisa com pirólise rápida (BRIDGWATER, 2012).

<i>Tipo</i>	<i>Nome</i>	<i>Capacidade (kg/h)</i>
Industrial	Agritherm, Canada	200
	Biomass Engineering Ltd, UK	200
	Dynamotive, Canada	8000
	RTI, Canada	20
Pesquisas	Cirad, França	2
	Univ. Campinas	100
	Univ. Ciência e Tecnologia da China	650

2.1.4 O processo e aplicações da pirólise rápida

O início do processo de pirólise data dos tempos dos antigos egípcios, onde o alcatrão produzido na pirólise era utilizado para obstruir rupturas em barcos e como agente embalsamador. Desde então o processo tem sido melhorado e amplamente utilizado para a produção de carvão vegetal e coque. A partir da década de 80, cientistas observaram que havia aumento no rendimento de produto líquido quando o processo de aquecimento ocorria de forma rápida (pirólise rápida) e os vapores gerados no processo eram condensados rapidamente (SCOTT e PISKORZ; 1982; LACLAIRE *et al.*, 2002).

A pirólise rápida para produção de líquidos é atualmente de particular interesse em função da facilidade de manuseio e transporte de materiais líquidos em relação ao material sólido original. O líquido gerado pode ser utilizado para produção de energia, produtos químicos ou combinados com derivados de petróleo (BRIDGWATER, 2012).

Tempo de residência de alguns segundos ou menos com controladas temperaturas de reação necessitam de reatores com configurações capazes de promover altas taxas de aquecimento, dentre as quais os reatores de fluxo de arraste (*entrained flow reactor*) e de leito fluidizado (*fluidized bed reactor*) são os mais comumente utilizados (SCOTT e PISKORZ, 1982; BRIDGWATER, 2012).

2.1.5 Aplicações dos produtos da pirólise rápida de biomassas

Diversas universidades têm desenvolvido pesquisas envolvendo a viabilidade econômica, tecnológica e ambiental com a produção e uso de bio-óleo (LACLAIRE *et al.*, 2002).

Segundo Chiaramonti *et al.* (2007) dentre as principais vantagens da utilização da fração líquida de pirólise rápida como combustível estão:

- O líquido de pirólise possui o menor custo dentre os biocombustíveis líquidos, e o seu balanço de CO₂ é claramente positivo;
- Possibilidade de utilização em plantas geradoras de energia em pequena escala;

- Combustíveis líquidos são mais fáceis de transportar e armazenar;
- Possível operação intermitente;
- Potencial de melhoramento e utilização da fração líquida em plantas geradoras de energia já existentes

A seguir são apresentados trabalhos sobre a utilização dos produtos gerados a partir do processamento de biomassa sólida em reatores de pirólise.

• Bio-óleo

O bio-óleo pode substituir óleo combustível ou diesel em diversas aplicações: caldeiras, fornos, motores e turbinas para geração de eletricidade. Bridgwater (2012) fez uma extensa revisão das aplicações do bio-óleo, e um resumo dessas aplicações é apresenta na Fig. 2.5.

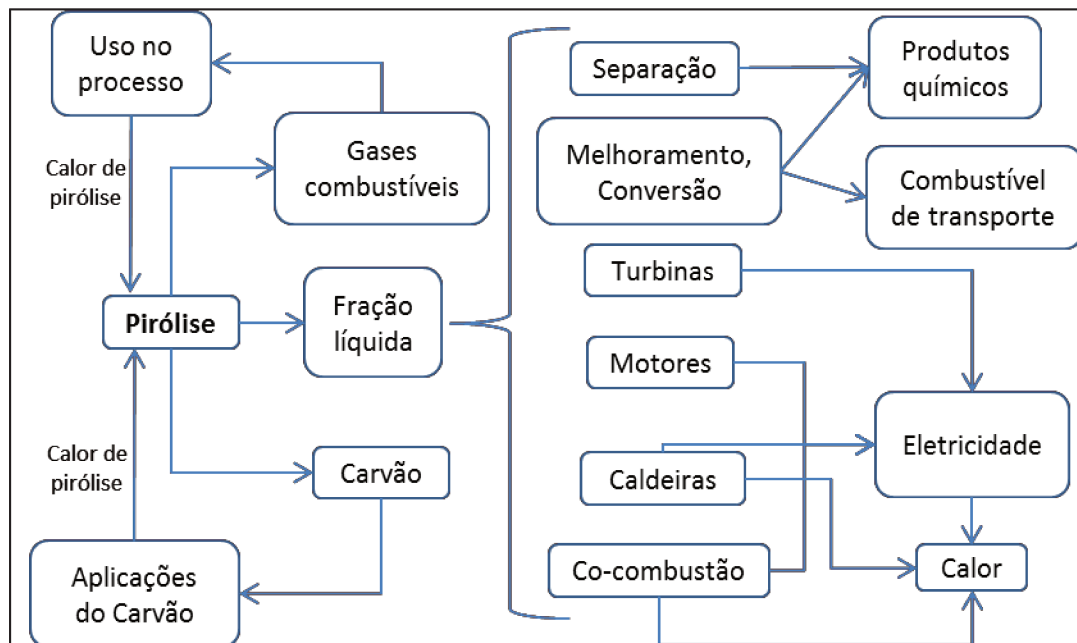


Figura 2.5 - Aplicações dos produtos da pirólise rápida.

De acordo com Bridgwater (2012), atualmente as principais observações com relação a utilização de bio-óleo são:

- Apreciação do potencial para o processo de pirólise rápida ser pré-tratamento, isto é, verificação do potencial do bio-óleo como efetivo portador de energia;
- Interesse crescente no bio-óleo como um precursor para biocombustível de segunda geração para transporte;
- Conscientização do potencial da pirólise rápida na produção de bio-óleo para oferecer rotas mais versáteis de processos visando ampliar a possibilidade de produtos e contribuir para o desenvolvimento do conceito de biorefinaria;
- Aumento do interesse na melhoria da qualidade do bio-óleo para aplicações em processos térmicos, geração de energia e outras aplicações com maior confiança dos usuários.

Devido aos altos teores do oxigênio e à presença de porções significativas de água, o poder calorífico de bio-óleo é muito menor do que dos combustíveis fósseis. Apesar disso, testes de combustão mostram que o bio-óleo obtido através da pirólise rápida pode substituir óleos leves e pesados em aplicações em caldeiras industriais (GÓMEZ *et al.*, 2009).

Os principais problemas relacionados à utilização da fração líquida dizem respeito à alta acidez e à combinação de componentes reativos de carbonilas com fenóis e água. Isso torna a fração líquida corrosiva, de ignição difícil e poluente em sua queima, favorecem reações de formação de resinas e separação de fase aquosa ocasionada por uma produção adicional de água (KARIMI *et al.* 2010b).

Algumas vias para melhoramento da fração líquida estão apresentadas na Fig. 2.6.

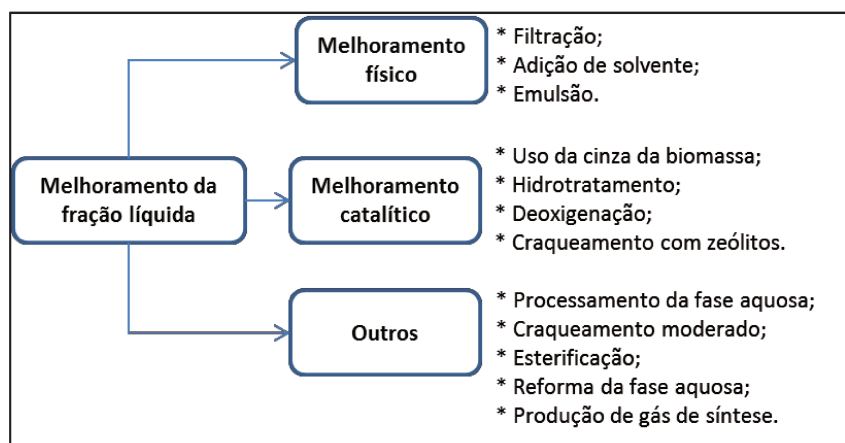


Figura 2.6 - Resumo dos principais métodos utilizados para melhoramento da fração líquida (BRIDGWATER, 2012)

Em geral, todos os processos de melhoramento envolvem a mistura ou emulsificação da fração líquida com componentes como compostos polares, álcoois ou surfactantes, em alguns casos sendo necessário o uso de biorefinaria (BRIDGWATER, 2012) ou uso de destilações secundárias (KARIMI *et al.*, 2010a). Tendo a aplicação da fração líquida para geração de eletricidade, isso acarreta em maior complexidade e custo de conversão, tendo influência significativa nos cálculos de viabilidade do projeto.

KARIMI *et al.* (2010b) estudaram o uso de lava vermelha (*red mud*) como catalisador em pirólise em leito fluidizado borbulhante, e observaram que houve redução da acidez da fração líquida, devido a conversão dos ácidos carboxílicos em produtos não corrosivos, além de reduzir o teor de oxigênio da fração líquida através da eliminação de CO₂ e H₂O.

A lama vermelha é um co-produto do processo Bayer de produção de alumina. É composto por uma mistura de impurezas de óxidos sólidos e metálicos, e se apresentam como um problema para o tratamento de resíduos da indústria de alumina. A cor vermelha é causada pelos óxidos de ferro, que pode corresponder a 60% da massa da lama vermelha (OPENSOURCEECOLOGY.ORG).

O que torna o trabalho desenvolvido por Karimi *et al.* (2010b) relevante para a região amazônica é a possibilidade de utilização da lama-vermelha como material inerte em reator de

leito fluidizado, o que pode efetivamente levar a uma produção simultânea de bio-óleo e melhoramento direto do produto com a redução dos ácidos e do teor de oxigênio da fração líquida.

- **Carvão**

O carvão gerado através do processo de pirólise, composto basicamente de carbono e cinza mineral, pode ser um material com potencial de uso como combustível ou como fonte de co-produtos, conforme mostrado na Fig. 2.5. Boateng *et al.* (2007) estudaram o desenvolvimento de microestruturas do carvão derivado da pirólise rápida de casca de cevada. Os autores observaram que com o aumento da temperatura do processo de pirólise ocorre uma ampliação do tamanho dos poros. Segundo os mesmo autores, esse evento é importante, pois concluiu-se que dependendo da temperatura de processo, a pirólise pode aumentar as áreas interfaciais das superfícies dos produtos sólidos, e com isso pode melhorar a capacidade adsorbtiva do carvão.

Segundo Gaskin *et al.* (2008), o carvão pode ser utilizado para aumentar o teor de carbono orgânico no solo (SOC = *Soil Organic Carbon*), além de retornar ao ciclo de nutrientes para as plantas. Nesse caso, resíduos podem ser utilizados como potencial fonte de energia, assim como promovem o sequestro de carbono e melhoram a qualidade do solo.

Chan *et al.* (2007) realizaram estudos referentes a adição de carvão em vasos de teste para verificar a produtividade de rabanete e a qualidade do solo de um Alfisol (tipo de solo argiloso). Os testes foram feitos variando-se as taxas de aplicação de carvão (10, 15, 100 t/hect) e com e sem aplicação adicional de nitrogênio (100 kg N/hect).

Os resultados apresentados por Chan *et al.* (2007) mostraram que mesmo a uma taxa de aplicação de carvão de 100 t/hect não houve aumento significativo na produtividade de rabanete. Porém foi observada uma interação considerável entre o carvão e o nitrogênio, verificando-se o aumento no rendimento com o aumento da taxa de aplicação de carvão e uso de N fertilizante. Esse resultado mostrou a importância do carvão em melhorar o uso eficiente de fertilizante N da planta, que chegou a ter um aumento de 266% em seu rendimento a uma taxa de 100 t/hect.

O carvão pode ser utilizado como material absorvente para catálise e auxílio a fertilizantes (BOATENG *et al.*, 2007, GASKIN *et al.*, 2008), e devido a sua alta estabilidade, pode ser considerado para sequestro de carbono ou remoção de carbono da atmosfera (LAIRD *et al.*, 2009).

De acordo com Encinar *et al.* (1997), devido a seu baixo teor de enxofre e de fósforo, assim como suas propriedades estruturais e reatividade, o carvão pode ser utilizado na indústria química, farmacêutica e de alimentos.

Conforme mostrado, o carvão pode ser utilizado como fertilizante de campo para melhorar as propriedades físicas e biológicas do solo (CHAN *et al.*, 2007; RONDON *et al.*, 2007). Essa utilização é particularmente útil no caso de aplicação do processo de pirólise rápida em leito fluidizado para obtenção de biocombustível em áreas isoladas no Amazonas, pois poderia contribuir para a qualidade do solo e da produtividade das espécies vegetais (frutas, verduras e legumes) para a região onde o processo possa ser aplicado.

- **Gases**

O gás gerado no processo de pirólise é uma mistura de gases, alguns dos quais são combustíveis, dentre os quais se destacam o CO, H₂ e CH₄. A mistura gasosa da pirólise pode ser levada em conta também como fonte potencial de gás de síntese (GÓMEZ *et al.*, 2009).

Segundo Gómez *et al.* (2009), devido a baixa quantidade produzida, a sua utilização no próprio processo de pirólise apresenta-se como a aplicação mais promissora e viável.

Tipicamente os gases gerados durante o processo de pirólise podem ser utilizados tanto no próprio processo quanto queimado para a secagem da matéria-prima.

2.2 A pirólise rápida de biomassas: parâmetros de influência no processo

Na pirólise rápida ocorre a decomposição dos componentes orgânicos da biomassa em taxas elevadas uma vez que o aquecimento do material ocorre em taxas superiores a 100°C/s (NEVES *et al.*, 2011). No processo são gerados vapores e carvão. Após o resfriamento e condensação desses gases, é obtido um líquido de cor marrom-escura, com aparência homogênea e que possui, de uma maneira geral, a metade do poder calorífico dos combustíveis convencionais (BRIDGWATER, 2012).

O poder calorífico superior de bio-óleo de pirólise é em média 26 MJ/kg (comparado aos 42 a 45 de óleos convencionais derivados de petróleo) e segundo Demirbas (2007) está diretamente relacionado à composição química da fração líquida gerada.

De acordo com Bridgwater (2012), dentre os principais reatores de pirólise rápida pode-se citar os do tipo:

- Leito fluidizado borbulhante;
- Leito fluidizado circulante;
- Cone rotativo;
- Pirólise ablativa.

Segundo o mesmo autor, outras tecnologias não tão desenvolvidas ou estudadas são relacionadas a reatores de:

- Fluxo arrastado;
- Leito fixo
- Micro-ondas;
- Hidropirólise.

Leitos fluidizados borbulhantes possuem a vantagem de serem tecnologias bem compreendidas e de simples construção e operação, fáceis controles de temperatura e eficiente transferência de calor para as partículas (BRIDGWATER, 2012).

As características fundamentais de um processo de pirólise rápida em leito fluidizado são:

- Temperatura controlada na faixa de obtenção de maior rendimento de bio-óleo (normalmente por volta de 500°C);
- Tempo de residência dos gases no reator tipicamente são menores do que 2 s, visando minimizar reações secundárias;
- Rápida remoção do carvão para minimizar o craqueamento dos vapores;
- Rápido resfriamento dos vapores de pirólise, que dará origem ao bio-óleo;
- Eficiente transferência de calor para as partículas sendo alimentadas no reator.

Bridgwater (2012) comentou que processos de transferência de calor entre fases e cinética das reações químicas possuem papéis importantes na produção de produto líquido através do processo de pirólise rápida.

2.2.1 Temperatura do processo

Conti *et al.* (2004) concluíram que reações de craqueamento na fase gasosa são muito rápidas quando a temperatura é superior à temperatura de maior rendimento da fração líquida. No entanto, a decomposição completa da biomassa é impedida quando a temperatura é mais baixa do que este valor. Além disso, temperaturas mais altas resultam em uma diminuição no rendimento de carvão, enquanto o rendimento dos gases tende a aumentar.

Xu *et al.* (2009) realizaram a pirólise de dois resíduos de uva (apenas casca e mistura de casca com semente) em diferentes temperaturas (entre 300 e 600°C) e diferentes tempos de residência dos gases (2,5, 5 e 20s), com o intuito de analisar a influência desses parâmetros sobre o processo e sobre o rendimento dos produtos. No tempo de residência de 5s, os resultados mostraram que o maior rendimento do produto líquido (38,1%) foi obtido na temperatura de 550°C quando apenas casca de uva foi alimentada no reator, enquanto que o rendimento máximo de líquido foi obtido a 500°C (38,7%) quando processado a mistura de casca com semente.

Em geral, em processos de pirólise rápida operando em leito fluidizado, o maior rendimento de produto líquido é obtido por volta dos 500°C, conforme demonstrado por Luo *et al.* (2004), Choi *et al.* (2012); Yoder *et al.* (2011) dentre outros autores.

2.2.2 Tempo de residência dos gases

O tempo de residência em reatores de pirólise é definido como o tempo que o gás permanece no reator e é correspondente ao tempo decorrido entre liberação e condensação dos gases.

Curtos tempos de residência dos gases levam a maiores rendimentos de fração líquida em processos de pirólise, conforme foi observado por Sulaiman e Abdullah (2011) e Islam *et al.*(1999). Isso se deve ao fato de que longos tempos de residência resultam em maior craqueamento e decomposição dos gases, mostrando a necessidade de manter constante o fluxo de gás de fluidização no reator.

De acordo com o trabalho de Xu *et al* (2009) citado no item 2.2.1, o aumento no tempo de residência dos gases resulta em uma redução no rendimento de produto líquido e aumento no rendimento de gases, enquanto que o rendimento de carvão permanece praticamente constante.

2.2.3 Remoção do carvão

Em reatores fluidizados, o tempo de residência de vapores e sólidos é controlado pelo meio de fluidização e é maior para o carvão do que para os vapores. Em função do efeito catalítico do carvão sobre o craqueamento de vapores nas temperaturas utilizadas no processo de pirólise rápida, é importante que exista rápida e efetiva separação das correntes de gás e carvão (BRIDGWATER, 2012).

Como o carvão está supostamente à mesma temperatura do reator, qualquer vapor liberado no reator estará em extensivo contato com o carvão, havendo acúmulo de alcatrões nos poros e aumento da área superficial das partículas, fato que leva a um aumento do rendimento do carvão, uma vez que o rendimento é geralmente medido pela massa do produto (SCOTT e PISKORZ, 1982).

2.3 Caracterização de biomassas

Com base em informações e resultados experimentais sobre características de biomassas e as influências em processos de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante encontrados na literatura (BRIDGWATER, 2012; NIK-AZAR *et al.*, 1996; CHIARAMONTI *et al.*, 2007; FAHMI *et al.*, 2007, dentre outros), pode-se observar que a caracterização físico-química das partículas sólidas possui importância fundamental na escolha da utilização de determinada matéria-prima (VASSILEV *et al.*, 2010). Dentre os principais fatores que devem ser observados e analisados, quanto a características de biomassas, pode-se citar:

- Tamanho das partículas;
- Análise imediata;
- Poder calorífico;
- Análise elementar.

Essas e outras características de biomassas serão vistas a seguir.

2.3.1 Tamanho e esfericidade das partículas

O tamanho das partículas é o fator que mais exerce influência sobre a taxa de aquecimento de combustíveis sólidos, fazendo deste um dos parâmetros passíveis de controle rigoroso.

Devido à baixa condutividade térmica de biomassas e à necessidade de altas taxas de aquecimento e de transferência de calor na superfície das partículas de biomassa, normalmente são utilizados materiais com diâmetro de partícula inferior a 3000 μm (BRIDGWATER, 2012).

Nik-Azar *et al.* (1996) processaram madeira de faia (madeira clara com grande procura para móveis de cozinha devido ao estilo mais moderno) em reator de pirólise rápida e verificaram que o aumento do tamanho das partículas de 53-63 μm para 270-500 μm levou a uma redução do rendimento de bio-óleo de 53 para 38% (em massa). Essa influência também foi observada por Shen *et al.* (2009) trabalhando em reator de leito fluidizado a 500°C, que observaram que com o

aumento do tamanho da partícula de 300 para 1500 μm houve uma redução no rendimento da fração líquida.

Resultados semelhantes também foram encontrados por Wang *et al.* (2005) e Salehi *et al.* (2011) ambos trabalhando com resíduo de madeira em reatores de pirólise rápida em leito fluidizado, que observaram que com o aumento do tamanho das partículas (7 para 17 mm e 0,5 para 1,4mm, respectivamente) houve tanto redução no rendimento de produto líquido quanto aumento do teor de água no bio-óleo.

Outro fator importante relacionado ao aumento do tamanho das partículas é a formação de carvão. Segundo Blasi (2009), a distribuição dos produtos da pirólise depende diretamente da taxa de aquecimento do material. Com isso, taxas de aquecimento mais rápidas levam a um maior rendimento de líquidos e reduzem o rendimento de carvão. Fraga (1991) aumentou a taxa de aquecimento do reator de 1 para 1000K/s em processo com bagaço-de-cana e observou que houve aumento no rendimento de líquidos de 10% para aproximadamente 54% (em massa).

Segundo Shen *et al.* (2009), a taxa de aquecimento que é realizada em partículas de diâmetros menores pode ser o fator determinante para o rendimento de produtos líquidos, pois rápidas taxas de aquecimento (partículas de pequeno diâmetro) favorecem o rompimento de ligações químicas (formação de alcatrão), enquanto que o oposto favorece as reações de recombinação (formação de carvão).

Com isso, pode-se observar que dentre os principais efeitos relacionados ao tamanho das partículas estão o rendimento da fração líquida, a quantidade formada de água durante o processo de pirólise e a formação de carvão.

O diâmetro médio de Sauter das partículas (d_p) pode ser obtido através da Eq. (2.1), a qual é recomendada para aplicações em leitos fluidizados pois leva em consideração tanto a área superficial das partículas quanto o volume de partículas em contato com o fluido. Nessa equação x_i representa a fração mássica da partícula retida na peneira i . O diâmetro da partícula (d_{pi}) é calculado considerando que a partícula apresenta diâmetro igual à média entre as aberturas das peneiras i e a imediatamente superior (KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

$$d_p = \frac{1}{\frac{x_i}{i_{d_{pi}}}} \quad (2.1)$$

A esfericidade da partícula também exerce influência na fluidodinâmica do leito fluidizado e conseqüentemente afeta a taxa de aquecimento. Massarani e Peçanha (1986) propuseram a Eq. (2.2) para determinação da esfericidade de partículas isométricas.

$$\phi = \frac{d_{CI}}{d_{CC}} \quad (2.2)$$

Onde d_{CI} e d_{CC} correspondem, respectivamente, aos diâmetros dos círculos inscritos e circunscritos ao contorno da projeção da partícula sobre um plano de repouso estável.

Scala e Chirone (2006) realizaram trabalhos para verificação da esfericidade de casca de oliva (partículas entre 3,35 e 5 mm) e casca de pinus (partículas entre 3,35 e 9,5 mm) encontrando valores de 0,84 e 0,66, respectivamente.

2.3.2 Massa específica e porosidade

As massas específicas normalmente relacionadas à caracterização das partículas são: real (ρ_{real}); aparente (ρ_{ap}), do leito empacotado naturalmente (ρ_m) conforme pode ser verificado em Cheremisinoff (1986) e Geldart (1986). Também a massa específica do leito compactado (ρ_{comp}) fornece informação importante em relação à facilidade de escoamento do material sólido (ABDULLAH e GELDART, 1999; GREY e BEDDOW, 1969).

- Massa específica real (ρ_{real}): valor da massa específica sem considerar o volume dos poros das partículas, ou seja, é a massa específica absoluta dos materiais de que o sólido é formado conforme Eq. (2.3).

$$\rho_{real} = \frac{m_s}{V_s - V_{poros}} \quad (2.3)$$

- Massa específica aparente (ρ_{ap}): valor da massa específica considerando o volume das partículas incluindo seus poros [Eq. (2.4)]. Em geral, combustíveis com elevada ρ_{ap} têm vantagens porque possuem um alto valor de energia por unidade de volume do material. Por consequência, necessitam de menos espaço para seu armazenamento e são de fácil transporte. Com os combustíveis de baixa ρ_{ap} podem ocorrer problemas durante o processo de alimentação. Segundo Rendeiro *et al.* (2008) deve-se considerar que esta massa específica varia consideravelmente com a umidade e o tamanho da partícula.

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{V_s} \quad (2.4)$$

A fração de poros ou porosidade das partículas (ε_p) foi calculada a partir da Eq. (2.5).

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \quad (2.5)$$

- Massa específica do leito empacotado livremente (ρ_m): valor da massa específica considerando que as partículas são alimentadas de forma natural dentro de um recipiente, sem compactação adicional do material (leito fixo empacotado naturalmente ou, em inglês, *loosely packed bed*), conforme Eq. (2.6).

$$\rho_m = \frac{m_s}{V_m} \quad (2.6)$$

A porosidade do leito (ε_m) representa a fração volumétrica de vazios no leito (ou fração livre de sólidos). Através da razão entre ρ_m e ρ_{ap} é possível determinar a fração do leito que está sendo ocupada pelas partículas sólidas, que corresponde a $(1 - \varepsilon_m)$. Dessa forma, a fração de vazios é determinada por diferença, conforme a Eq. (2.7).

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_{ap}} \quad (2.7)$$

A porosidade do leito de areia na condição de mínima fluidização (ε_{mf}) foi assumida 0,55, conforme proposto por Kunii e Levenspiel (1991) para partículas com d_p igual 180 μm e esfericidade de aproximadamente 0,7.

- Massa específica do leito compactado (ρ_{comp}): É a razão entre a massa de sólidos e o volume do leito compactado [Eq. (2.8)] (GREY e BEDDOW, 1969).

$$\rho_{comp} = \frac{m_s}{V_{comp}} \quad (2.8)$$

2.3.3 Fator de Hausner e índice de compressibilidade

O fator de Hausner (FH) consiste na razão entre a ρ_{comp} e a ρ_m , conforme Eq. (2.9).

$$FH = \frac{\rho_{comp}}{\rho_m} \quad (2.9)$$

Geldart e Wong (1984) relacionaram o número de Hausner com o efeito das forças coesivas de um material sólido particulado, verificando que materiais que possuem valores de FH superiores a 1,5 são classificados como coesivos, enquanto que os que apresentam valores inferiores a 1,25 são classificados como de fácil escoamento.

A informação de FH é útil para verificação da facilidade de escoamento do material, sendo importante, por exemplo, para casos onde há necessidade do escoamento do material em silos ou para o transporte do material em dutos.

Chevanan *et al.* (2010) estudaram as características de escoabilidade de três biomassas (*switchgrass*, palha de trigo e palha de milho). Os resultados são mostrados na Tab. 2.4.

Tabela 2.4 - Valores de Fator de Hausner encontrados para biomassas.

Biomassa	$dp\ 10^{-3}\ (m)$	<i>FH</i> (-)	<i>Referência</i>
<i>Switchgrass</i>	12,5	1,11	1
	50,0	1,32	
<i>Palha de trigo</i>	12,5	1,11	1
	50,0	1,31	
<i>Palha de milho</i>	12,5	1,06	1
	50,0	1,24	
<i>Casca de arroz</i>	1,0	1,16	2
	2,7	1,19	
<i>Bagaço de cana</i>	0,5	1,35	2
	2,0	1,48	
<i>Fibra de côco</i>	0,4	1,66	2
	1,9	1,84	

1 – CHEVANAN *et al.* (2010)

2 – FARIAS (2012)

Os resultados apresentados por Chevanan *et al.* (2010) mostram que as biomassas estudadas possuíam melhor escoabilidade, isto é, possuem capacidade de escoar mais facilmente quando possuíam menores diâmetros de partícula. Resultados semelhantes foram obtidos por Farias (2012) e Wang. *et al.* (2010).

O índice de compressibilidade (IC) é um parâmetro relacionado ao grau de compactação ou compressibilidade de um determinado material. Os valores apresentados de IC foram propostos por Carr (1965), e são apresentados na Tab. 2.5.

Tabela 2.5 - Limites e classificação de escoabilidade baseado no Índice de Compressibilidade (IC) (CARR, 1965).

Faixa de IC (%)	Classificação
5 e 16	Excelente
18 a 21	Boa
23 a 35	Pobre
33 a 38	Muito pobre

A equação (2.10) apresenta a fórmula apresentada por Carr (1965) para a determinação do valor de IC.

$$IC = \frac{\rho_{comp} - \rho_m}{\rho_{comp}} \quad (2.10)$$

2.3.4 Análise imediata

Através da análise imediata são determinados os teores de umidade, materiais voláteis, carbono fixo, e cinzas de uma determinada amostra.

O processo de pirólise rápida requer secagem da matéria-prima até que apresente valores inferiores a 10% de umidade (base úmida) para minimizar a presença de água na fração líquida (BRIDGWATER, 2012).

Embora de uma maneira geral deva ocorrer a secagem da biomassa *in-natura*, sempre haverá a produção de água durante o processo de pirólise, a qual é normalmente denominada

como água de pirólise. Dessa forma, sempre haverá liberação de água proveniente da amostra alimentada em adição à água gerada no processo (CHIARAMONTI *et al.*, 2007), conforme pode ser visto na Fig. 2.4.

Outro exemplo sobre a importância da realização da análise imediata é que o teor de voláteis possui papel importante durante a ignição e as etapas iniciais de combustão da biomassa (CORTEZ *et al.* 2008). Alguns resultados da análise imediata de biomassas são apresentados na Tab. 2.6.

Tabela 2.6 - Resultados análise imediata (JENKINS, 1990)

Análise Imediata (% base seca)			
Biomassa	Carbono Fixo	Voláteis	Cinzas
Bagaço de cana	15,0	73,7	11,3
Serragem	17,3	81,6	1,1
Casca de arroz	17,3	69,3	13,4

2.3.5 Análise elementar

A análise elementar de uma amostra apresenta os teores de carbono (C), hidrogênio (H), Oxigênio (O) e Nitrogênio (N) de uma amostra. Também podem ser detectados teores de cloro (Cl) e Enxofre (S). É uma das características de maior importância no combustível, pois constitui a base para a análise dos processos de combustão, tais como o cálculo do volume de ar necessário ao processo, volume de gás gerado e entalpia de reação (CORTEZ *et al.*, 2008).

Os altos teores de oxigênio na biomassa in-natura, assim como na fração líquida de pirólise, são responsáveis pela baixa densidade energética desses materiais em comparação com combustíveis fósseis em geral, pois se combinam com moléculas de carbono e formam CO e CO₂, que são gases não condensáveis. Também ocasionam uma baixa estabilidade e reduzem a miscibilidade da fração líquida em hidrocarbonetos (DEMIRBAS, 2001).

Segundo Bridgwater (2012), altos níveis de nitrogênio (N) na composição elementar da matéria-prima geram um aroma desagradável da fração líquida. A alimentação de altos teores de N pode gerar emissão de gases poluentes durante a combustão da matéria (como os óxidos de nitrogênio - NO_x), assim como interferir negativamente (envenenamento) em processos de melhoria da fração líquida por ação de catalisadores. Outra influência do alto teor de N na matéria a ser pirolisada é o fato de que sua presença leva a uma tonalidade verde-escura na fração líquida.

O carbono (C) é o principal componente do carvão, que é composto basicamente desse elemento e de cinzas (FAHMI *et al.*, 2007) e deve ser constantemente retirado do reator para que se obtenha maior rendimento de produtos líquidos (SCOTT e PICKORZ, 1982; BRIDGWATER, 2012).

Alguns valores de análise elementar de biomassas são apresentados na Tab. 2.7.

Tabela 2.7 - Resultados de análise elementar de biomassas

Biomassa	Análise Elementar (% massa, base seca)				Referência
	C	H	N	O*	
Bagaço de cana	48,6	5,9	0,2	42,0	1
Serragem	49,9	5,9	0,6	41,8	1
Casca de arroz	38,2	5,2	0,9	36,3	1
Casca de café	43,5	5,3	2	44,1	2

*Determinado por diferença.

1 – JENKINS *et al.* (1998)

2 – SILVA (2012)

2.3.6 Poder calorífico

O poder calorífico é definido como a energia liberada por unidade de massa ou volume de um determinado combustível durante a sua combustão completa. Seu valor varia muito de acordo com teor de umidade da biomassa (CORTEZ *et al.*, 2008).

O conteúdo de energia de diferentes biomassas determina o seu poder calorífico (quantidade de calor liberado no processo de combustão completa). O poder calorífico depende da composição do material, sendo que os compostos que mais contribuem para aumentar o valor da quantidade de calor liberado na queima são o carbono e o hidrogênio (DEMIRBAS, 2001).

O poder calorífico de um combustível pode ser expresso de duas formas diferentes, dependendo do estado da água (líquido ou vapor) ao final do processo. O poder calorífico superior (PCS) refere-se à energia liberada na combustão quando a água gerada no processo está no estado líquido, enquanto o poder calorífico inferior (PCI) refere-se à água gerada no estado vapor, ou seja, energia foi consumida (entalpia de vaporização) no processo de evaporação (BORMAN e RAGLAND, 1998).

O poder calorífico também é diretamente influenciado pelo teor de umidade da biomassa. Reddy (1994) observou que as variações no poder calorífico de lenha indiana decresciam linearmente com o aumento do teor de umidade da biomassa.

Jenkins (1990) observou que o poder calorífico superior do bagaço de cana é na ordem de 19,1 MJ/kg (b.s.). A tabela 2.8 apresenta alguns resultados de análise imediata de biomassas amazônicas.

Tabela 2.8 - Características de algumas biomassas

<i>Nome Comercial</i>	<i>PCS (MJ/kg)</i>	<i>Carbono Fixo (%)</i>	<i>Voláteis (%)</i>	<i>Cinzas (%)</i>	<i>ρ_{ap} (kg/m³)</i>	<i>Densidade Energética (MJ/m³)</i>	<i>Referência</i>
Andiroba	19,76	10,3	78,7	0,4	250	4940	1
Bambu	18,98	17,8	81,3	0,9	267	5068	1
Casca de amêndoa	22,22	20,7	77,7	1,6	220	4889	1
Caroço de açaí	19,16	19,5	79,4	1,1	240	4598	1
Cascas de castanha do Pará	20,28	27,1	71	1,9	240	4867	1
Cedro	20,21	15,3	84,6	0,1	249	5032	1
Fibra de coco	18,67	24,7	70,6	4,7	282	5264	1
Maçaranduba	20,11	17,4	82,4	0,2	373	7503	1
Mandioqueira	19,7	16	83,2	0,7	200	3940	1
Pequiá	19,88	15,6	82,6	1,8	280	5568	1
Casca de arroz	15,24	15,03	68,74	16,32	150,87	2299	2
Bagaço de cana	17,43	11,44	87,30	1,27	58,72	1024	2
Fibra de côco	17,85	20,48	77,13	2,39	19,74	352	2

1 – NOGUEIRA e RENDEIRO, 2008

2 – FARIAS (2012)

Para determinação do poder calorífico superior (PCS) em geral utiliza-se bomba calorimétrica, enquanto que o poder calorífico inferior (PCI) pode ser determinado a partir da determinação da umidade da amostra (u) e da massa de água gerada no processo de combustão (BORMAN e RAGLAND, 1998). A equação (2.11) permite o cálculo do PCI, uma vez que da estequiometria da reação de combustão do hidrogênio, 9 kg de água são gerados para cada kg de hidrogênio presente no combustível.

$$PCI = PCS - h_{fg} \left(\frac{9H + u}{100} \right) \quad (2.11)$$

Onde h_{fg} corresponde à entalpia de vaporização da água ($2,24 \cdot 10^6$ J/kg) à temperatura de 25°C, “H” corresponde ao teor de hidrogênio (em base seca) no combustível.

2.3.7 Análises térmicas (TG/DTG, DTA)

A análise termogravimétrica (TG) é utilizada para determinar as mudanças na massa de biomassa de acordo com o aumento da temperatura, enquanto que sua derivada (DTG) apresenta o teor de perda de massa por unidade de tempo de processo ou de aumento da temperatura. A partir dessa análise é possível prever a temperatura de decomposição da hemicelulose, celulose e lignina, principais componentes estruturais de biomassas, sendo importante para prever o comportamento da decomposição térmica de biomassas em reatores de pirólise, combustores e gaseificadores. Conforme apresentado anteriormente, a fração líquida produzida em processos de pirólise é uma mistura de multicomponentes com diferentes tamanhos de moléculas derivadas primariamente das reações de despolimerização e fragmentação dos três principais blocos constituintes da biomassa: hemicelulose, celulose e lignina (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004).

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência (em geral alumina ou carboneto de silício) é medida enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada da temperatura. Através do DTA é possível determinar as variações de entalpia do material durante o processo de aquecimento, a partir da análise dos picos endotérmicos e exotérmicos obtidos (SCOTT, 1997).

No DTA, a amostra e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento monitorada pelos sensores de temperatura, geralmente termopares. A referência normalmente utilizada consiste na própria cápsula vazia, conforme realizado por Shafizadeh *et al.* (1979) e Li *et al.* (2009).

Ao longo do programa de aquecimento as temperaturas da amostra e da referência são mantidas iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por certo período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência.

A curva DTA é então registrada tendo a temperatura ou o tempo na abscissa, e μV na ordenada. A diferença de temperatura é normalmente dada em μV devido ao uso de termopares para a medida da temperatura nessa análise (SCOTT, 1997).

Yang *et al.* (2007) estudaram as características de degradação térmica dos três principais componentes de biomassas (celulose, hemicelulose e lignina) em atmosfera inerte, visando aplicar a informação adquirida em processos de pirólise. Os experimentos foram realizados com aproximadamente 10 mg de cada amostra que foram aquecidas até 900°C a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Como gás de arraste foi utilizado nitrogênio (atmosfera inerte) com vazão de 120 mL/min. O objetivo do gás de arraste é remover gases e produtos condensáveis e minimizar reações secundárias. Os resultados são mostrados na Fig. 2.7.

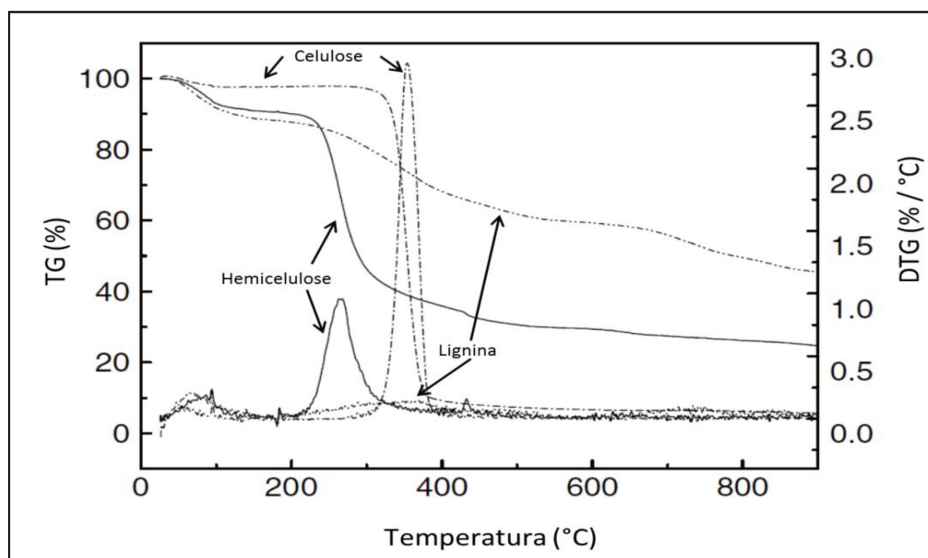


Figura 2.7 - Análise termogravimétrica (TG/DTG) dos principais componentes estruturais de biomassas (Adaptado de YANG *et al.*, 2007)

A análise da Fig. 2.7 mostra que foram detectados notáveis diferenças entre a decomposição dos componentes analisados. Os autores verificaram que grande parte da perda de massa da hemicelulose ocorre entre 220 e 315°C , havendo o ponto de máxima taxa de decomposição ($0,95\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) a 268°C . Observa-se também que ainda há aproximadamente 25% de resíduos sólidos da hemicelulose a 900°C .

A figura 2.7 mostra que a celulose apresenta faixa de temperatura de decomposição entre 315 e 400°C, com uma máxima taxa de perda de massa (2,84 %/°C) ocorrendo a 355°C. Quando a temperatura estava superior a 400°C quase não havia resíduos de celulose (aproximadamente 6,5% massa).

Dentre os três componentes estudados por Yang *et al.* (2007), a lignina foi a que se mostrou mais resistente à decomposição térmica, pois sua decomposição aconteceu morosamente durante toda a faixa de temperatura estudada (desde a temperatura ambiente até 900°C), apresentando baixa taxa de perda de massa (< 0,14 %/°C), e apresentando a maior proporção de resíduo ao final do teste (aproximadamente 45,7% massa).

Na tabela 2.9 faz-se referência às etapas de degradação térmica de biomassas em função de intervalos de temperatura, os quais foram estabelecidos a partir de trabalhos desenvolvidos por Raveendran *et al.* (1996) sobre a decomposição de materiais lignocelulósicos. Segundo os resultados obtidos, a decomposição da biomassa pode ser dividida em cinco intervalos de temperatura, caracterizados pela ocorrência da decomposição de determinados componentes individuais.

Tabela 2.9 - Faixas de temperaturas características da decomposição de materiais lignocelulósicos (RAVEENDRAN *et al.*, 1996).

Zona	Faixa de temperatura (°C)	Característica de decomposição
I	<100	Liberação de voláteis, principalmente, de umidade;
II	100-250	Decomposição de extrativos;
III	250-350	Predomínio da decomposição da hemicelulose e início da decomposição da lignina;
IV	350-500	Decomposição, principalmente, da celulose e parte da lignina;
V	>500	Decomposição, fundamentalmente, da lignina.

Através da análise de gráfico de TGA, Raveendran *et al.* (1996) descreveram as características de pirólise de algumas biomassas, conforme mostrado na Tab. 2.9, obtida em razão de aquecimento de 50 °C/min, com temperatura variando entre a ambiente e 1000°C. O gás de arraste utilizado foi nitrogênio (atmosfera inerte) com vazão de 50 mL/min.

Tabela 2.10 - Característica da taxa de degradação térmica no processo de pirólise de biomassas (RAVEENDRAN *et al.*, 1996).

Biomassa	Taxa máxima de degradação (%massa/°C)	Temperatura de máxima taxa de degradação (°C)	Temperatura da decomposição inicial da hemicelulose (°C)
Bagaço de cana	0,9	404	210
Casca de côco	0,8	342	245
Sabugo de milho	1,1	330	260
Casca de arroz	0,8	393	245
Palha de trigo	0,9	331	220

Raveendran *et al.* (1996) descreveram também as zonas e temperaturas de decomposição para essas biomassas.

Tabela 2.11 - Distribuição dos voláteis liberados durante TGA de biomassas (RAVEENDRAN *et al.*, 1996)

	Zona I	Zona II	Zona III	Zona IV	Zona V
Biomassa	< 100°C	100 e 250°C	250 e 350°C	350 e 500°C	> 500°C
Bagaço de cana	5,6	3,2	27,2	41,8	4,5
Casca de côco	7,4	2,8	30,3	33,1	4,4
Sabugo de milho	5,4	2,3	27,2	30,4	11
Casca de arroz	9,7	5,1	24,1	40,3	5,2
Palha de trigo	6,5	3,2	36	24,3	6,3

Ávila *et al.* (2010) realizaram estudo sobre a cinética da decomposição térmica de bagaço de cana em atmosfera inerte (N_2) com vazão de 100 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min. As curvas de TG/DTG são apresentadas na Fig. 2.8 em termos de massa da amostra (M) e da variação da massa da amostra por unidade de tempo (dM/dt) em função da temperatura (T).

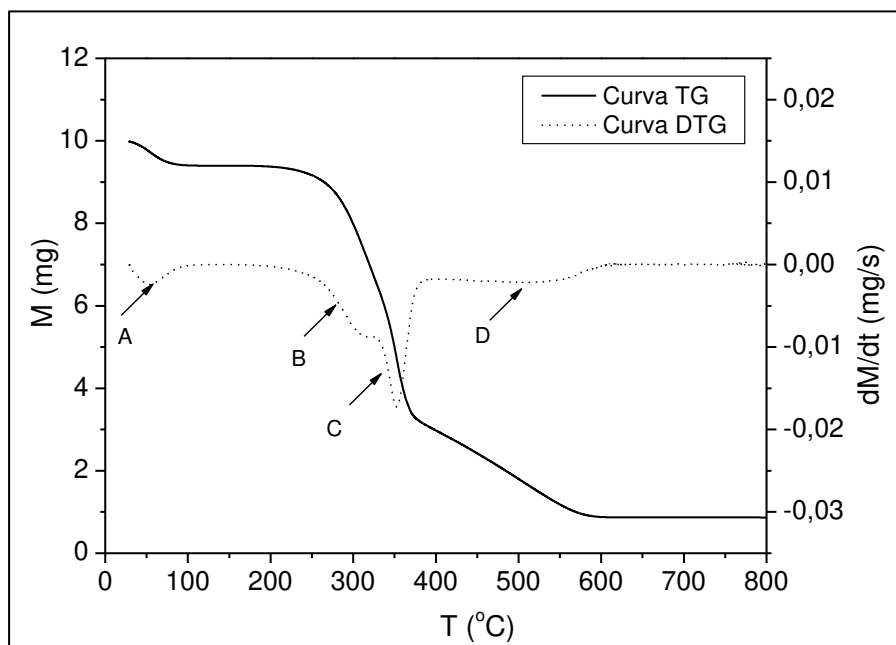


Figura 2.8 - Análise termogravimétrica (TG / DTG) de bagaço de cana de açúcar em atmosfera inerte (N_2) e taxa de aquecimento de 10 °C/min (ÁVILA *et al.*, 2010)

Segundo Ávila *et al.* (2010), o evento (A) é associado à perda de umidade do material. No evento (B) ocorre o início da decomposição da hemicelulose e lignina. A hemicelulose se decompõe primeiro porque é menos estável termicamente. No evento (C) há um domínio de perda de massa devido à decomposição da celulose e lignina e o evento (D) é referente à decomposição da lignina, uma vez que os demais compostos orgânicos já foram liberados quando a temperatura é superior a 400°C.

Os resultados apresentados por Ávila *et al.* (2010) também estão de acordo com o proposto por Yang *et al.* (2007) e Raveendran *et al.* (1996).

Como biomassas possuem hemicelulose, celulose e lignina em sua composição, os produtos da pirólise de biomassas dependem da forma de degradação desses três componentes, além da composição dos extrativos e das cinzas. Com isso, pode ser possível a previsão da distribuição dos produtos da pirólise de acordo com a proporção de cada componente na biomassa utilizada como matéria-prima (QU *et al.*, 2011). Um exemplo disso é que os resultados apresentados por Raveendran *et al.* (1996) possibilitam concluir que os materiais lignocelulósicos com maior teor de celulose em sua composição apresentam volatilização mais acentuada e rápida, gerando maior teor de produto líquido, assim como altos teores de lignina favorecem a produção de carvão.

2.3.8 Características fluidodinâmicas – Velocidade Terminal (U_t) e de Mínima Fluidização (U_{mf})

Devido a alta taxa de conversão da biomassa no interior de reatores de pirólise rápida, a caracterização fluidodinâmica de leitos fluidizados é normalmente baseada nas características do material inerte adicionado ao processo. No entanto, a caracterização da fluidodinâmica das partículas de biomassa é necessária para aplicação dessa matéria-prima em processos de alimentação, secagem ou transporte pneumático.

A velocidade de mínima fluidização (U_{mf}) é a velocidade mínima necessária para que as partículas, presentes em um leito fixo de partículas submetido a uma corrente de gás ascendente, comecem a movimentar-se, afastando-se umas das outras, de tal forma que a queda de pressão através do leito iguale-se à razão entre o peso das partículas presentes no leito e a área transversal da coluna.

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. (2.12), definida em termos dos números adimensionais: Reynolds da partícula ($Re_{p,mf}$) e números de Arquimedes (Ar) (KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

$$Ar = \frac{150(1-\varepsilon_m)}{\phi^2 \varepsilon_m^3} Re_{p,mf} + \frac{175}{\phi \varepsilon_m^3} Re_{p,mf}^2 \quad (2.12)$$

Onde:

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_s - \rho}{\mu^2} g \quad (2.13)$$

$$Re_{p,mf} = \frac{d_p U_{mf} \rho}{\mu} \quad (2.14)$$

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.

Haider e Levenspiel (1989) propuseram um método para avaliar a velocidade terminal de uma partícula a partir de parâmetros como diâmetro da partícula adimensional (d_p^*) e velocidade terminal da partícula adimensional (U_t^*) calculados através das Eqs. (2.15) e (2.16).

$$d_p^* = d_p \left(\frac{\rho_s - \rho}{\mu^2} g \right)^{1/3} \quad (2.15)$$

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

Considerando partículas com esfericidade entre 0,5 e 1, Haider e Levenspiel (1989) propuseram a Eq. (2.17), que permite o cálculo da velocidade terminal a partir da determinação de d_p^* e da esfericidade da partícula (ϕ).

$$U_t^* = \frac{18}{d_p^{*2}} + \frac{2,355 - 1,744\phi}{d_p^{*0,5}} \quad (2.17)$$

2.4 Caracterização dos produtos da pirólise

2.4.1 Fração líquida

O teor de água da fração líquida gerada em processos de pirólise normalmente varia entre 15 e 30 % (em massa). Ele contribui para reduzir a densidade energética e a temperatura da chama do óleo, além de dificultar os processos de injeção e ignição (DEMIRBAS, 2007).

Segundo Gómez *et al.* (2009), características como teor de umidade e acidez (pH) são importantes para a análise das taxas de corrosão e erosão das superfícies de contato, e são fatores que possuem grande influência na análise da viabilidade de aplicação desse produto em processos onde ocorre a combustão, além de sua influência com relação ao local onde o material será armazenado.

Elevado teor de água diminui o poder calorífico do óleo, além de atuar como um catalisador das reações secundárias de pirólise. Pode resultar também na redução da viscosidade e no aumento da fluidez do óleo, porém essas características são consideradas vantajosas para a aplicação da fração líquida em motores de combustão (BRIDGWATER, 2012; VAMVUKA, 2011).

Outro efeito da umidade é que esta aumenta o pH (potencial de hidrogenização) da fração líquida. O pH fornece informação sobre o nível de acidez da fração líquida, pois indica seu nível de corrosividade (KARIMI *et al.*, 2010a).

Segundo Oasmaa *et al.* (2010), a acidez da fração líquida é originada principalmente pela degradação térmica da hemicelulose da matéria-prima. No entanto, Karimi *et al.* (2010a) atribuem a causa da acidez aos ácidos carboxílicos (principalmente ácidos fórmicos e acéticos) assim como fenois e catecois originados da lignina existente na biomassa utilizada.

O pH do líquido produzido no processo de pirólise geralmente variam entre 2 e 3 (OASMAA *et al.*, 2010; KARIMI *et al.*, 2010a), indicando o caráter ácido desse produto. Segundo Karimi *et al.* (2010b), dentre os principais problemas relacionado a acidez da fração líquida estão a corrosividade, dificuldade de ignição e instabilidade química.

A utilização do bio-óleo em motores de combustão interna, câmaras de combustão, caldeiras, fornos, dentre outros sistemas de queima, dependem da solução de problemas relacionados principalmente com o processo conhecido como o envelhecimento do bio-óleo. Esse envelhecimento representa a tendência de alteração de suas propriedades físicas (viscosidade, tensão superficial, etc.) com o tempo e a temperatura de armazenamento. Aditivos têm sido desenvolvidos visando evitar esse fenômeno (GÓMEZ *et al.*, 2009).

Sipilä *et al.* (1998) realizaram a pirólise de madeira de pinheiro silvestre, palha de trigo e madeira rígida (mistura de madeira de carvalho e bordo), e os resultados são mostrados na Tab. 2.12.

Tabela 2.12 - Valores de pH e umidade de alguns bio-óleos (SIPILÄ *et al.*, 1998).

Origem do bio-óleo	pH	Umidade (%)
Palha	3,7	19,9
Pinheiro	2,6	11,1
Madeira rígida	2,8	23,3

2.4.2 Fração sólida

O teor de cinzas na biomassa é outro fator de interesse que deve ser levado em consideração na escolha de uma matéria-prima para processos de pirólise. As cinzas catalizam reações que induzem ao aumento na formação de água e gases ao invés de líquidos orgânicos (CHIARAMONTI *et al.*, 2007; FAHMI *et al.*, 2008; PATWARDHAN *et al.*, 2010), conforme já comentado no item 2.2.3.

Abdullah e Gerhauser (2008) observaram que biomassas com teores de cinzas menores do que 3% (em massa) produzem líquidos mais homogêneos, o que reduz a separação de fase da fração líquida e Fahmi *et al.* (2008) observaram que o rendimento total de produto líquido é maior em biomassas com baixos teores de cinzas.

Fahmi *et al.* (2007) realizaram testes de pirólise de gramas do tipo *lolium* e *festuca*, e observaram que houve um maior rendimento de carvão nas amostras onde havia alto teor de sódio (Na) e potássio (K).

A tabela 2.13 apresenta os valores de alguns componentes existentes nas cinzas do bagaço e palha da cana-de-açúcar.

Tabela 2.13 - Composição dos elementos existentes nas cinzas do bagaço e palha de cana de açúcar (MIRANDA, 2009).

<i>Origem das cinzas</i>	<i>K₂O</i>	<i>CaO</i>	<i>SiO₂</i>	<i>MgO</i>	<i>P₂O₅</i>	<i>SO₃</i>	<i>Cl₂O</i>	<i>MnO₂</i>	<i>Fe₂O₃</i>
Bagaço (%)	23,8	7,9	5,8	3,6	2,3	0,7	0,4	0,3	0,2
Palha (%)	29,6	10,9	5,5	1,2	0,6	0,6	5,6	-	0,4

As características das cinzas existentes no carvão também são importantes, pois demonstram o potencial de utilização desse material.

Para a utilização do carvão na região amazônica, sua utilização como adubo ajudaria a melhorar a fertilidade do solo. O óxido de magnésio é utilizado como fonte de nutrientes para o crescimento de plantas (MIKKELSEN, 2010). Fósforo e potássio também são utilizados em fertilizantes para plantas (HODGES, 2007).

Cheong *et al.* (1973) observaram que houve aumento no rendimento de cana de açúcar quando essas eram cultivadas com fertilizantes a base de silício. Resultados semelhantes também foram encontrados por Miyake e Takahashi (1983), que realizaram suas pesquisas em plantações de pepino e observaram que o silício atua como importante composto na prevenção da secagem das folhas, e assim promovem a fertilidade do pólen. É importante citar que o devido gerenciamento de silício parece ser necessário em países de clima temperado e tropical, visando otimizar o rendimento da agricultura e controle de doenças (KORNDÖRFER e LEPSH, 2001).

2.4.3 Fração gasosa

O rendimento dos gases tende a aumentar com o aumento da temperatura, como já mencionado no item 2.2.1. Embora ocorra o aumento da quantidade de CO₂ produzido com o aumento da temperatura, verifica-se ao mesmo tempo que a concentração de CO₂ nos gases produzidos na pirólise diminui. Isso ocorre pelo fato de que o CO₂ é produzido pela liberação de carboxilas em temperaturas relativamente baixas e as reações secundárias de craqueamento dos voláteis também aumentam com o incremento da temperatura produzindo principalmente CO e CH₄, ao invés de CO₂ (BOROSON *et al.*, 1989). Isso mostra que em temperaturas mais elevadas, um gás com maior poder calorífico pode ser obtido no processo de pirólise de biomassa (LUO *et al.*, 2004).

Em geral a caracterização da parte gasosa é realizada através de cromatografia gasosa (GC), onde são determinados seus componentes elementares para possível utilização dos gases gerados para garantir a sustentabilidade do processo.

2.5 A biomassa tucumã-do-Amazonas (*Astrocaryum aculeatum*)

A espécie *Astrocaryum aculeatum* é excepcionalmente tolerante a solos pobres e degradados, e resiste a períodos de seca. É normalmente encontrada em florestas secundárias, e possui certa resistência a queimadas. Crescem cerca de 50 árvores por hectare.

É comumente encontrada na Amazônia central, mas também se espelha por toda a região amazônica, Guiana, Peru, Colômbia (FAO, 1986).

Segundo levantamento realizado por Viana *et al.* (2010), aproximadamente 27% do tucumã comercializado na cidade de Manaus é proveniente do município de Rio Preto da Eva, sendo procedido por Itacoatiara e Autazes (11,54% cada) e Manicoré, Fonte Boa e Iranduba (7,69% cada). Outras cidades fornecedoras dessa biomassa para Manaus são Urucará, Coari, Barreirinha, Tefé, Parintins, Presidente Figueiredo e Manacapuru, cada uma correspondendo a 3,85% de participação no comércio de tucumã na capital. De acordo com o estudo do mesmo autor,

comerciantes geralmente compram semanalmente entre 5 e 30 sacas (cada saca contém aproximadamente 900 tucumãs), e vendem para o consumo da população local.

A fruta possui uma única semente, com formato esférico ou levemente elíptico medindo de 30 a 50 mm de diâmetro. A figura 2.9 apresenta imagens da estrutura externa e interna do tucumã.

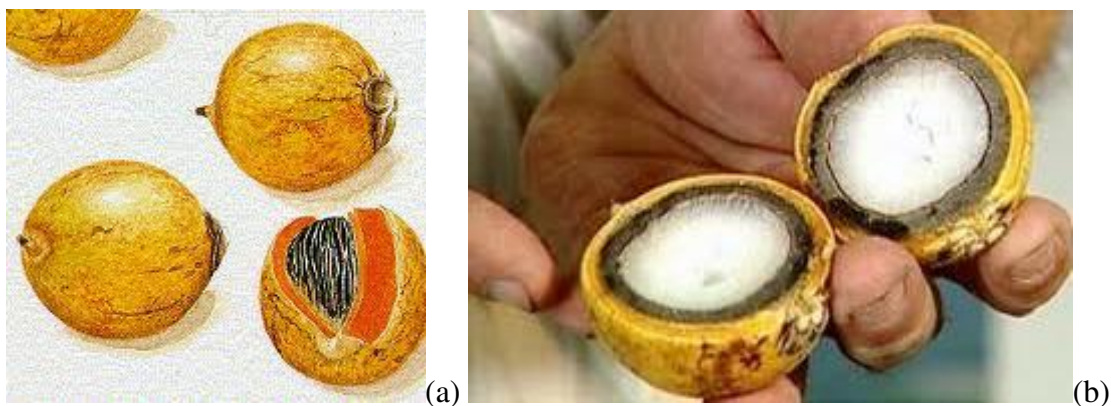


Figura 2.9 - (a) Visualização do fruto; (b) Estrutura da biomassa in-natura.

A figura 2.10 apresenta alguns componentes relacionados ao tucumã, conforme proposto por FAO (1986).

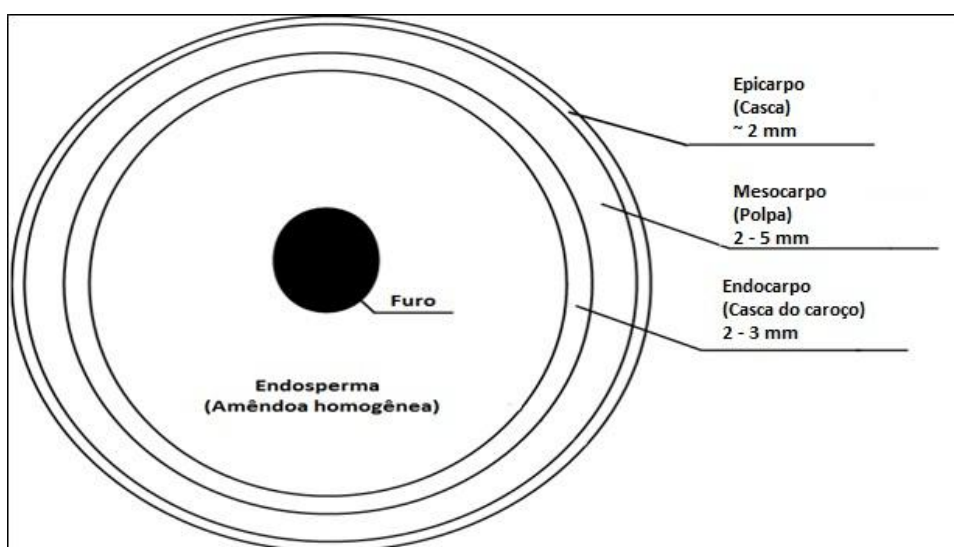


Figura 2.10 - Nomenclaturas e algumas medidas da biomassa in-natura.

O mesocarpo do tucumã é utilizado majoritariamente para alimentação. No entanto também é utilizado para produção de manteigas, sorvetes e cosméticos. A amêndoa (endosperma) é um resíduo em que é possível extrair um óleo utilizado como fonte de matéria-prima que satisfazem os critérios de sustentabilidade para produção de óleos vegetais para a indústria de alimentos, farmacêutica, de cosméticos e de biodiesel (BARBOSA *et al.*, 2009).

O endocarpo, por sua vez, tem maior utilização para a produção de biojóias e artesanatos (VIANA *et al.*, 2010).

Barbosa *et al.* (2009) realizaram testes para aproveitamento do óleo das amêndoas de tucumã-do-Amazonas para a produção de biodiesel etílico. Os resultados apresentados demonstraram a viabilidade da produção de biodiesel pela via etílica. Contudo, visando viabilizar o emprego desse óleo na produção de biodiesel em maior escala, ainda são necessários estudos para melhorar a eficiência energética para os dois tipos de catálise (básica e ácida), especialmente para reduzir o custo de produção (tempo de reação, temperatura de reação e diminuição de corrosão com o emprego de catalisadores ácidos não corrosivos).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As sementes de tucumã utilizadas nos experimentos foram coletadas em feiras localizadas na cidade de Manaus, capital do estado do Amazonas, e enviadas a Campinas, onde foram moídas em moinho martelo até a obtenção de partículas com tamanho inferior a 2 mm, o que correspondia a aproximadamente 95% de material após o processo de moagem. Uma quantidade desse material foi utilizada para a caracterização da biomassa *in-natura*, enquanto que aproximadamente 10 kg do material foram enviados ao *Institute for Chemicals and Fuels from Alternative Resources* (ICFAR), no Canadá, para a realização de testes no reator de pirólise.

A figura 3.1 apresenta fotografias da biomassa antes e após o processo de moagem. A figura. 3.1 (a) apresenta a semente do tucumã, que constitui o material estudado no presente trabalho. Nessa figura é possível observar que a semente de tucumã apresenta uma amêndoa em seu interior, sendo coberta por uma casca escura.

A figura 3.1 (b) mostra a semente integral (casca e amêndoa) após processo de moagem em moinho martelo pertencente à Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

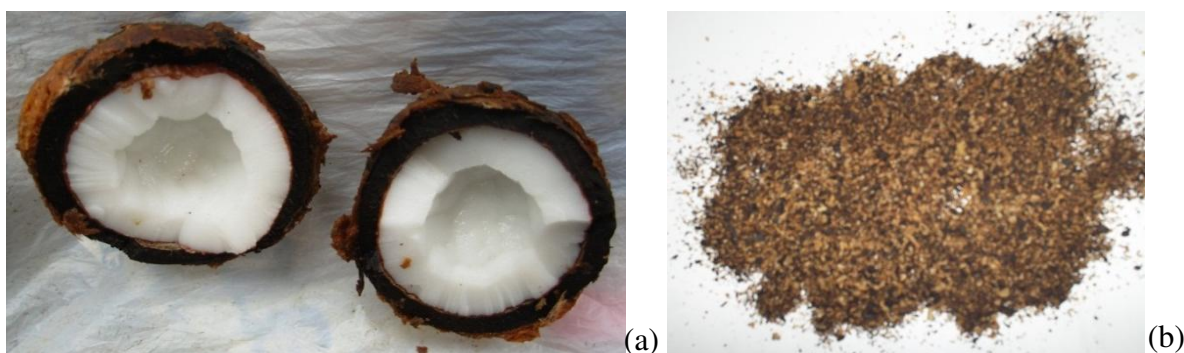


Figura 3.1 - (a) Detalhe da parte interna do fruto que foi utilizada nos experimentos; (b) Semente após moagem.

3.1 Caracterização da semente do tucumã *in-natura*

A caracterização da biomassa estudada consistiu a determinação do tamanho, massa específica (real, aparente e do leito), razão de Hausner, porosidade do leito empacotado naturalmente e das partículas, análises elementar e imediata e poder calorífico.

3.1.1 Tamanho e esfericidade das partículas

A determinação da distribuição granulométrica das partículas foi realizada através da técnica de peneiramento seguindo a norma NBR 7181-84.

Os equipamentos utilizados para essa medida foram balança analítica OHAUS GA200 (resolução de $\pm 1\text{mg}$) e sistema vibratório Produtest. Foram realizadas 3 repetições dessa análise, utilizando, em cada uma, peneiras Granutest que variavam entre os Mesh 08 (2 mm de diâmetro de abertura) e 80 (0,18 mm de diâmetro de abertura).

A partir da obtenção da fração mássica (x_i) de partículas com diâmetro d_{pi} retida em cada peneira, calculou-se o diâmetro médio de Sauter (d_p) das partículas segundo a Eq. (2.1).

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{pi}}} \quad (2.1)$$

Os resultados experimentais obtidos estão mostrados no apêndice A.

A esfericidade das partículas foi determinada a partir da metodologia proposta por Massarani e Peçanha (1986), conforme Eq. (2.2).

$$\phi = \frac{\text{diâmetro inscrito}}{\text{diâmetro circunscrito}} \quad (2.2)$$

Para a determinação da esfericidade foi utilizado um retroprojektor, onde foi despejada uma quantidade de partículas sobre sua superfície de leitura, permitindo assim a projeção do formato das partículas em uma superfície uniforme. Para a obtenção das medidas foi utilizado um paquímetro analógico (Starret, resolução de $\pm 0,01\text{mm}$). Foram realizadas 100 medições, visando obter um valor médio mais representativo e mais confiável da amostra analisada.

Os resultados experimentais obtidos estão mostrados no apêndice B.

3.1.2 Massa específica real, massa específica aparente e porosidade das partículas

A massa específica real (ρ_{real}) foi determinada na Central Analítica do Instituto de Química (CA/IQ) da Unicamp, utilizando-se picnometria a gás Hélio em um equipamento de modelo Micromeritics – Accur Pyr II 1340 V1.02 (resolução de $0,1 \text{ kg/m}^3$). Foram realizadas 10 repetições dessa análise.

O apêndice C mostra o relatório fornecido pelo CA/IQ.

A massa específica aparente das partículas (ρ_{ap}) da semente de tucumã foi obtida pelo método da picnometria a partir do volume de n-heptano deslocado por uma massa (m_s) de partículas. O volume deslocado representa o volume das partículas (incluindo seus poros) no interior do picnômetro (V_s). A massa específica aparente foi calculada segundo a Eq. (2.4).

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{V_s} \quad (2.4)$$

Para as medidas foi utilizado picnômetro de vidro Vidrolabor, com volume de 25 ml, uma balança analítica (OHAUS, resolução de $\pm 1\text{mg}$) e termômetro analógico (Incotherm, resolução de $\pm 0,1^\circ\text{C}$) para medição da temperatura do n-heptano contido no picnômetro. Foram realizadas 4 repetições dessa análise, calculando-se a média e o desvio padrão das medidas. O apêndice D mostra os valores obtidos em cada análise.

A porosidade das partículas foi calculada segundo a Eq. (2.5).

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \quad (2.5)$$

3.1.3 Massa específica e porosidade do leito empacotado naturalmente

A massa específica do leito (ρ_m) foi obtida pela razão entre a massa de sólidos (m_s) e o volume do leito (V_m) ocupado pelas partículas empacotadas naturalmente no recipiente utilizado para a medida, conforme Eq. (2.6).

$$\rho_m = \frac{m_s}{V_m} \quad (2.6)$$

O recipiente utilizado consiste de uma proveta (volume de 100 mL $\pm$ 1), que teve sua massa medida em uma balança analítica (Ohaus, resolução de $\pm$ 1mg), onde foi realizada a tara da massa proveta. As partículas de biomassa foram inseridas naturalmente (sem compactação) até que estas ocupassem 60 mL do volume da proveta, e com isso foi obtida a massa de biomassa alimentada pelo volume ocupado pelas partículas. Foram realizadas 3 repetições.

A porosidade do leito (ε_m) foi obtida através da Eq. (2.7). Foram realizadas 3 repetições.

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_{ap}} \quad (2.7)$$

Medidas realizadas nessa análise estão no apêndice E.

3.1.4 Massa específica de compactação e Fator de Hausner

A determinação da massa específica de compactação (ρ_{comp}) é baseada na determinação do volume ocupado pelo leito de partículas com massa conhecida em função do número de batidas para compactação da amostra contida em uma proveta graduada (CARR, 1965). Para a medida foi utilizada uma proveta com volume de 100 mL.

A partir da determinação da massa específica do leito partículas (ρ_m), a proveta foi submetida a 300 batidas, para que houvesse a compactação das partículas em seu interior, conforme procedimento mostrado a seguir.

As batidas foram realizadas de forma que apenas a parte superior da proveta estivesse presa, enquanto que a parte inferior era submetida às batidas através de um movimento de pêndulo. A proveta foi submetida a três séries intercaladas de 100 batidas, sendo que o novo volume era anotado após cada uma das repetições. Após a segunda repetição, foi observado que o volume praticamente não foi alterado, porém foram realizadas mais 100 batidas, visando assegurar que não haveria alteração no volume ocupado pelas partículas na proveta, obtendo-se o volume do leito compactado (V_{comp}). Foram realizadas 3 repetições, com 300 batidas cada, conforme recomendado por Chevanan *et al.* (2010).

A massa específica do leito compactado (ρ_{comp}) contendo partículas trituradas de tucumã foi obtida através da Eq. (2.8). As medidas realizadas estão mostradas no apêndice F.

$$\rho_{comp} = \frac{m_s}{V_{comp}} \quad (2.8)$$

A partir da ρ_{comp} e da ρ_{ap} foi possível obter o Fator de Hausner (FH) e o Índice de Compressibilidade (IC), conforme Eqs.(2.6) e (2.7), respectivamente.

3.1.5 Análise elementar

A análise elementar foi realizada em um analisador Flash EA 1112 Série CHN, pertencente ao *Institute of Chemical and Fuels from Alternative Resources* (ICFAR), de acordo com a norma ASTM E777/78-87.

Foram realizadas 2 repetições para determinação da análise elementar.

Os resultados obtidos pelo analisador estão mostrados no apêndice G.

3.1.6 Análise imediata

A análise imediata foi realizada em cadinhos de 25 ml contendo aproximadamente 5g de biomassa, e foi realizado de acordo com a norma ASTM E870/72 no laboratório de Processos Térmicos da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp. O procedimento para realização da análise imediata se encontra no anexo A.

Foram realizadas cinco repetições para a realização da análise imediata, conforme mostrado no apêndice H.

3.1.7 Análises Térmicas (TGA – DTA)

As análises termogravimétrica (TG/DTG) e térmica diferencial (DTA) foram obtidas em analisadores da marca Shimadzu, modelos 50H-TGA e 51-DTA, conforme Fig. 3.2a e b, respectivamente. Visando simular reações de pirólise, testes foram realizados em atmosfera inerte (N_2), promovidas pelos gases de arraste com vazão de 100 mL/min com o objetivo de remover os gases e produtos condensáveis. Empregou-se a razão de aquecimento de 10 °C/min desde a temperatura ambiente até 700°C. As massas das amostras foram de $(10,0 \pm 0,3)$ mg a qual foi depositada em porta-amostra de alumina. A resolução dos analisadores térmicos é de $1E10^{-5}$ mg e $1E10^{-5}$ °C. Todos os testes foram realizados em duplicata obtendo-se o valor médio e o desvio padrão dos resultados, que foram analisados utilizando software OriginPro 8.

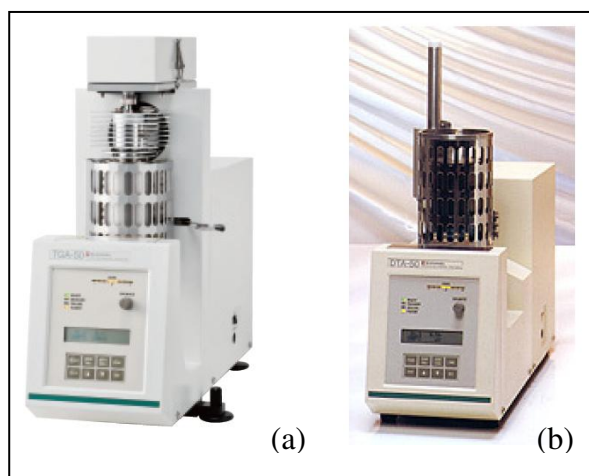


Figura 3.2 - Modelos dos analisadores térmicos utilizados: (a) TGA e (b) DTA

Dados sobre as especificações dos aparelhos estão nos anexos B e C, respectivamente. Os resultados das análises estão no apêndice I (TG/DTG) e J (DTA).

A tabela 3.1 apresenta o resumo dos procedimentos e normas utilizadas para a caracterização da semente de tucumã *in-natura*.

Tabela 3.1 - Caracterização da biomassa in-natura: procedimentos e normas utilizadas.

Procedimento	Instrumento	Norma
Análise Imediata	Forno mufla de bancada Thermolyne	ASTM E870-72
Análise Elementar	Analizador Flash EA 1112 Série CHNS-O	ASTM E777/78-87
Poder Calorífico	Bomba Calorimétrica modelo IKA C 200	ASTM E711-87
Análise das Cinzas	Espectrômetro PANalytical PW 2400 XRF	ASTM D1102-84
Massa específica aparente	Picnometria de n-heptano	NBR 6922
Análise granulométrica	Peneiras	NBR 7181-84
Análises Térmicas	Analísadores termogravimétricos Shimadzu	-

3.2 Ensaios no reator de pirólise rápida

Os testes foram realizados no *Institute for Chemicals and Fuels from Alternative Resources* (ICFAR), pertencente a *University of Western Ontario* (UWO) no Canadá. Os experimentos foram realizados em uma planta piloto de pirólise rápida com um sistema para a conversão de biomassa sólida na ausência de oxigênio. Testes foram realizados em uma faixa de temperatura de 400 a 600°C variando a cada 50°C e sobre pressões próximas à atmosférica, utilizando areia como material inerte. Os testes foram realizados em duplicata nas temperaturas de 400, 450, 550 e 600°C, enquanto na temperatura de 500°C foram realizados 4 testes.

Um diagrama esquemático da planta piloto do reator de pirólise da ICFAR é mostrado na Fig. 3.3.

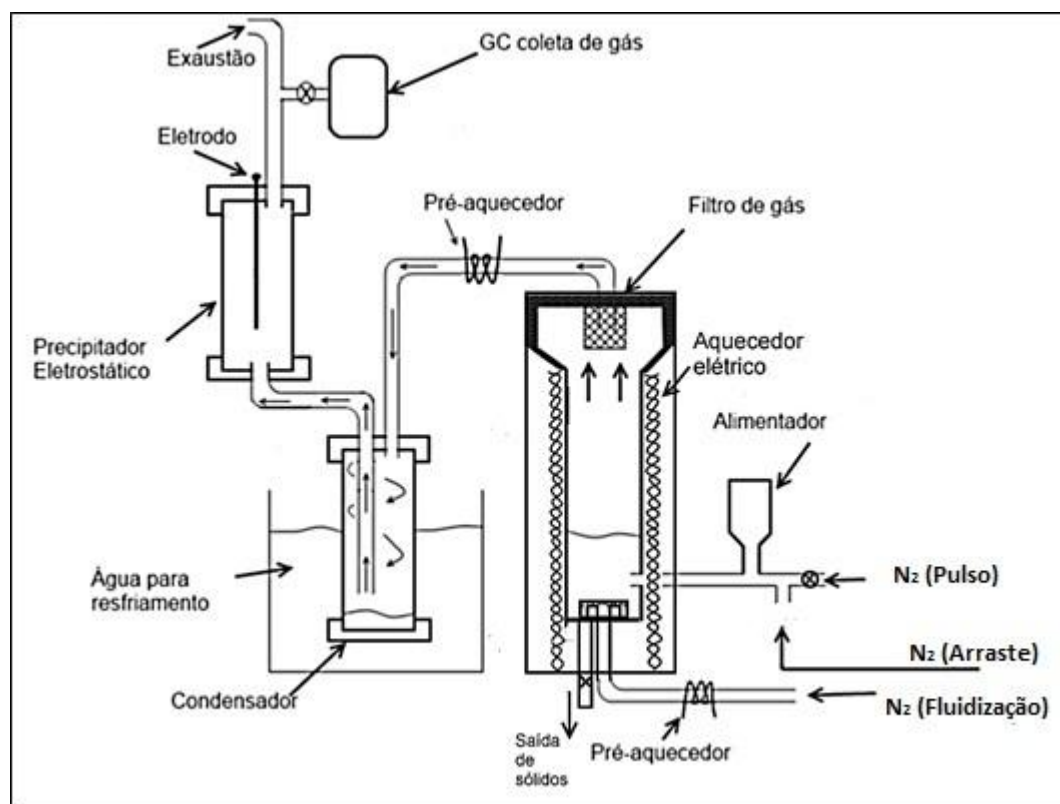


Figura 3.3 - Diagrama da planta piloto de leito fluidizado.

O nitrogênio (N_2) é inserido no reator através de 3 entradas diferentes: (i) injeção do gás de pulso para a alimentação da biomassa, (ii) injeção do gás de arraste para o arraste das partículas remanescentes no tubo de alimentação e ao mesmo tempo impedir o retorno do gás do interior do reator) e (iii) injeção do gás de fluidização para fluidizar as partículas no interior do reator.

A parte principal da planta é um reator de leito fluidizado atmosférico, com 0,076m de diâmetro e 0,58m de altura. O reator é alimentado inicialmente com 1,5 kg de material inerte (areia, diâmetro médio de 180 μm e massa específica igual a 2600 $kg\ m^{-3}$) e aquecido por oito aquecedores elétricos que cobrem toda a extensão do reator. Cada aquecedor é controlado por termopares do tipo K, localizados no leito na mesma altura dos aquecedores que controlam. Os controladores são do tipo Watlow PID Digital (faixa de trabalho entre -270 e 1371°C e resolução de $\pm 1^\circ C$) e foram utilizados para configurar o perfil de temperatura ao longo do reator. Nos experimentos, a temperatura axial foi mantida constante.

A figura 3.4 apresenta as imagens do reator utilizado.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.4 - (a) Reator utilizado nos experimentos, (b) filtro de gás do interior do reator, (c) distribuidor de gás do tipo sparger.

As taxas de alimentação do gás de fluidização e de gás de arraste foram controladas por dois reguladores de marca Ômega. O gás de fluidização (N_2) é injetado no reator através de um distribuidor formado por tubos perfurados horizontais (tipo *sparger*) [Fig. (3.4c)].

Os controles dos fluxos de gás eram realizados por medidores de fluxo ligados a válvulas solenoides controladas eletronicamente através de reguladores Ômega. A válvula controla o fluxo de gás que atravessa uma turbina, convertendo o fluxo de gás em sinal elétrico, podendo então ser lido através do painel do multímetro (modelo DMM-129A, interface RS-232, faixa de trabalho entre 400 mV e 750 V e resolução $\pm 1\%$). A voltagem e grau de abertura são relacionados de acordo com a calibração realizada pelo fabricante do medidor de fluxo.

O sistema de alimentação de biomassa é um injetor do tipo pistão (*slug*), que descarrega porções de material dentro do reator a cada 4s. A entrada de biomassa está localizada 12 cm acima do distribuidor de gás, conforme mostrado na Tab. 3.3. Como mostrado na Fig. 3.5, um silo, carregado de biomassa, é descarregado através da ativação de uma válvula pneumática. Visando evitar a segregação da biomassa, material no silo era constantemente movimentado pelo misturador. A válvula pneumática de retenção da biomassa abre periodicamente (de acordo com a programação desejada), por pequenos períodos de tempo (0,5 s), permitindo que pequena quantidade de biomassa caia dentro de um tubo injetor horizontal, onde as partículas são transportadas por um fluxo contínuo de gás de arraste (N_2). Assim que o aglomerado de biomassa cai e alcança o tubo horizontal, um pulso extra de gás de arraste carrega os sólidos, evitando assim sua sedimentação no interior do tubo horizontal. Uma válvula solenoide é usada para proporcionar esse pulso. As válvulas pneumáticas e solenoides são controladas e sincronizadas por um temporizador.

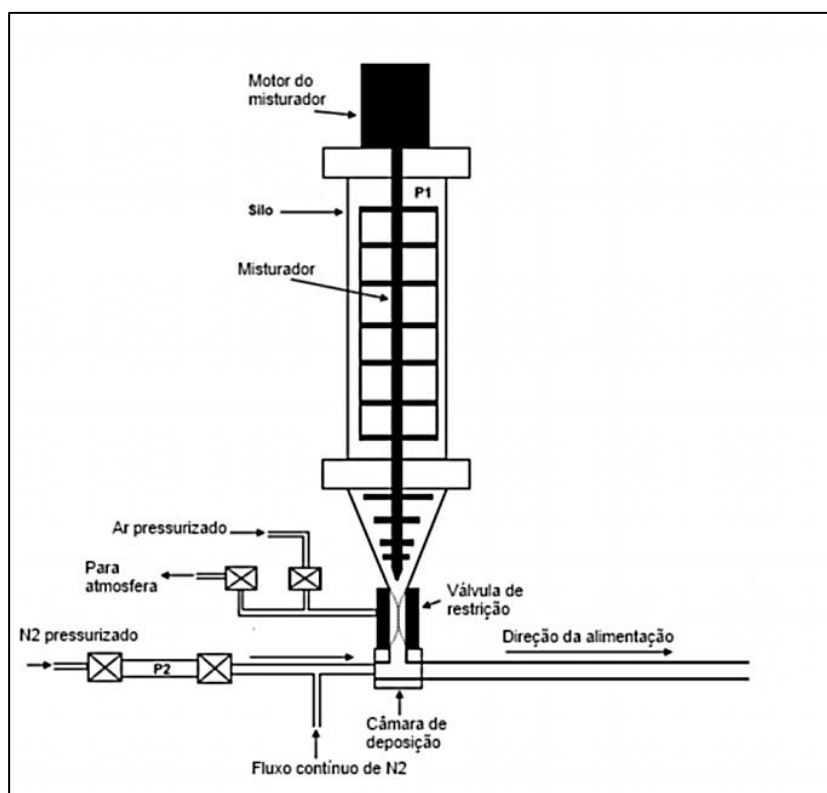
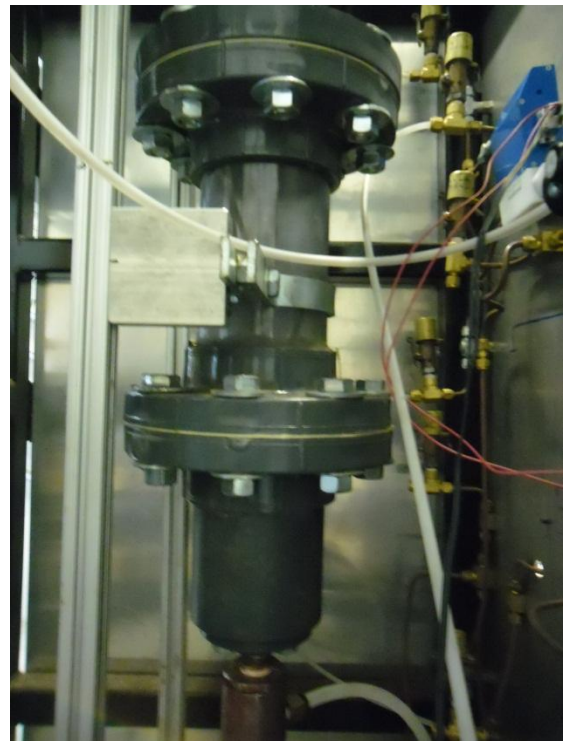


Figura 3.5 - Sistema intermitente de alimentação de biomassa. (BERRUTI *et al.*, 2012).

A figura 3.6 apresenta imagens do sistema de alimentação utilizado.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.6 - (a) entrada de biomassa para o silo, (b) silo de biomassa, (c) válvula de restrição e câmara de deposição, (d) tubo para envio da biomassa para o reator.

Uma vez que a biomassa é injetada dentro do reator e acontece o craqueamento térmico, os vapores produzidos saem pelo topo do reator através de uma seção de filtragem. O filtro retém todos os sólidos dentro do reator para evitar a contaminação do bio-óleo pelo carvão vegetal e por partículas elutriadas do inerte. Os gases primeiramente passam por um condensador do tipo ciclônico, conforme Fig. 3.7, e os aerossóis persistentes são então separados em um precipitador eletrostático (ESP) cilíndrico. Os gases não condensáveis foram coletados uma única vez por teste, durante aproximadamente 10 segundos, e armazenados em sacos Tedlar para futuras análises. Quando não estavam sendo coletados, os gases eram enviados através de tubulação para o exterior do laboratório. A coleta de gases foi realizada apenas nos testes a 450, 500 e 600°C devido à problemas com o cromatógrafo.

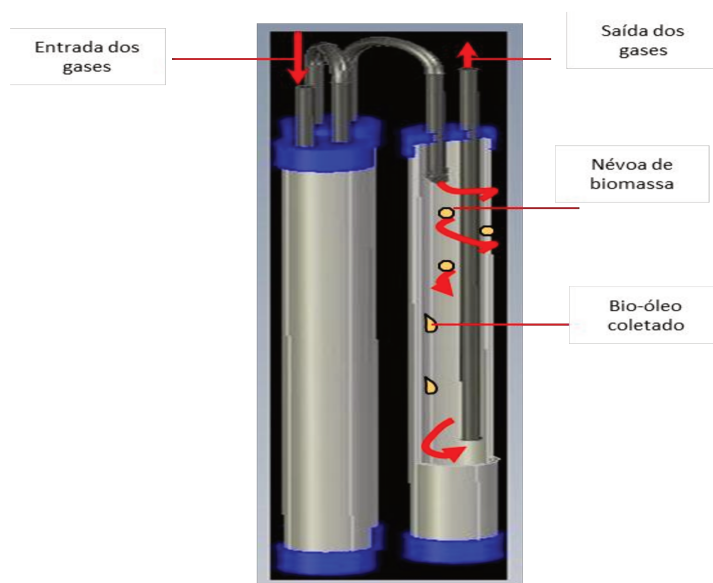


Figura 3.7 - Condensador ciclônico.

O precipitador eletrostático e o condensador eram pesados antes e depois de cada um dos ciclos para verificar o seu ganho de massa e, portanto determinar o rendimento da fração líquida. Uma vez que em cada processo sempre eram inseridos 1,5 kg de inerte no interior do reator, após cada teste todos os resíduos sólidos de dentro do reator eram novamente pesados para a determinação do rendimento do carvão.

O rendimento do produto gasoso foi obtido por diferença entre a massa de biomassa alimentada e as massas de fração líquida e carvão produzidos.

A fração líquida foi retirada do condensador e do precipitador eletrostático (ESP); o carvão foi retirado do leito de partículas no reator e amostras dos produtos gasosos deixando o precipitador foram armazenadas em recipiente especial para a análise dos componentes desses gases. Ao final de cada teste foram realizadas análises para a caracterização dos produtos gerados no reator.

A figura 3.8 apresenta imagens do sistema de condensação (a e b) e de coleta dos gases (c).

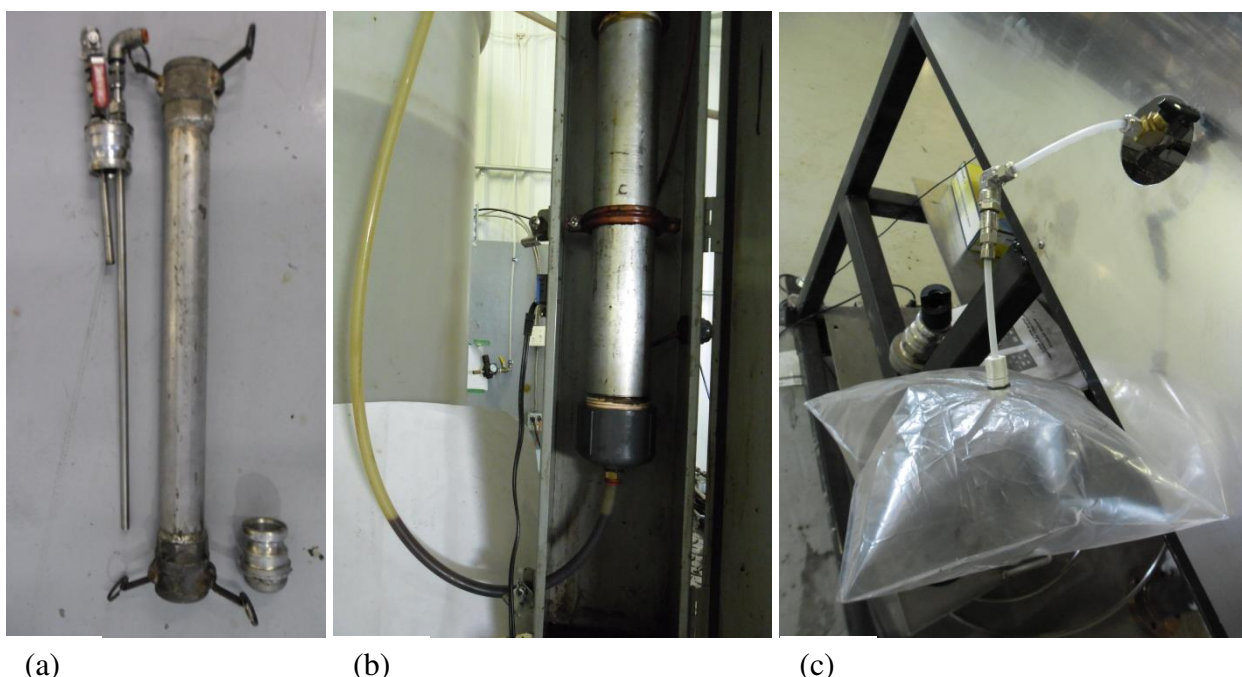


Figura 3.8 - (a) Componentes do condensador ciclônico, (b) fração líquida gerada pelo precipitador eletrostático, (c) coleta de gases não condensáveis em saco Tedlar.

Conforme explicado anteriormente no item 3.2, foram realizados 4 experimentos para o ponto central (temperatura de 500°C), enquanto que foram realizados 2 experimentos para cada uma das demais temperaturas (400, 450, 550 e 600°C). Planilhas contendo as medidas experimentais realizadas estão mostradas no apêndice K.

A tabela 3.2 apresenta um resumo dos principais parâmetros operacionais do reator.

Tabela 3.2 - Especificações do reator.

Parâmetro	Valor	Descrição
T_R (°C)	400 - 600	Temperatura do reator
$d_{int,R}$ (m)	0,078	Diâmetro interno do reator
A_R (m ²)	0,0048	Área transversal do reator
$V_{g,R}$ (m ³)	0,0019	Volume do reator percorrido por gases gerados no processo [Eq. (4.12)]
V_R (m ³)	0,0028	Volume do reator
$h_{e,b}$ (m)	0,12	Altura de entrada (alimentação) da biomassa
h_R (m)	0,58	Altura do reator
h_L (m)	0,26	Altura do leito fluidizado [Eq. (4.11)]
$h_{L,fb}$ (m)	0,32	Altura do <i>freeboard</i> acima do leito fluidizado [$h_{L,fb} = h_R - h_L$]

A tabela 3.3 apresenta os dados da areia utilizada como material inerte no reator

Tabela 3.3 - Especificações da areia (material inerte)

Parâmetro	Valor	Descrição
dp_{areia} (μm)	180	Diâmetro médio de Sauter [Eq. (2.1)]
ϕ_{areia}	0,7	Esfericidade da partícula [Eq. (2.2)]
m_{areia} (kg)	1,5	Massa em cada teste
$\rho_{ap,areia}$ (kg/m ³)	2600	Massa específica [Eq. (2.4)]
$\rho_{m,areia}$ (kg/m ³)	1430	Massa específica do leito [Eq. (2.6)]
$\epsilon_{m,areia}$	0,45	Porosidade do leito (empacotado naturalmente) [Eq. (2.7)]
$\epsilon_{mf,areia}$	0,55	Porosidade do leito na condição de mínima fluidização
U_{mf} a 500°C (m/s)	0,013	Velocidade de mínima fluidização [Eq. (2.12)]
U_t a 500°C (m/s)	0,91	Velocidade terminal [Eq. (2.17)]
$V_{m,areia}$ (m ³)	0,00105	Volume do leito de areia (fixo) [Eq. (4.7)]
$h_{m,areia}$ (m)	0,22	Altura do leito fixo de areia (empacotado naturalmente)
$V_{m,fb}$ (m ³)	0,00175	Volume do <i>freeboard</i> (leito fixo) [Eq. (4.8)]
$V_{L,fb}$ (m ³)	0,00153	Volume do <i>freeboard</i> (leito fluidizado) [$V_{L,fb} = V_R - h_L A_R$]

A tabela 3.4 apresenta a variação do tempo de residência dos gases no reator com o aumento da temperatura, calculado de forma a manter a velocidade superficial dos gases (U_o) constante em 0,28m/s, que corresponde a 22 vezes a U_{mf} do material inerte. A velocidade superficial dos gases foi mantida constante para assegurar que o tempo de residência dos gases permanecesse em torno de 1,4 s. A vazão molar de nitrogênio em cada pulso de alimentação ($n_{N2,pulso}$) era constante em 0,0021 mol/s. Detalhes dos cálculos realizados para obtenção dos valores encontrados na Tab. (3.4) podem ser encontrados nos itens 4.2 e 4.3 (capítulo de Redução dos Dados).

Tabela 3.4 - Parâmetros operacionais nos testes de pirólise.

Temperatura	400	450	500	550	600
<i>Vazão molar de arraste - $n_{N2,arr} \cdot (10^{-3} \text{ mol/s})$</i>	15	14	13	12	11
<i>Vazão molar de fluidização - $n_{N2,fl} \cdot (10^{-3} \text{ mol/s})$</i>	7,3	6,8	6,3	6,0	5,6
<i>Vazão molar total de N2 - $n_{N2,total} \cdot (10^{-3} \text{ mol/s})$</i>	24	22	21	20	19
<i>Vazão volumétrica de gás - $V_g \cdot (10^{-3} \text{ m}^3/\text{s})$</i>	1,32	1,33	1,34	1,35	1,36
<i>Massa de tucumã alimentado no reator (kg)</i>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
<i>Relação gás vetor/biomassa (kg N₂/kg biomassa)</i>	0,87	0,80	0,80	0,75	0,72
<i>Tempo de residência teórico de N2 no reator - $t_{r,N2,t} (s)$</i>	2	2	2	2	2
<i>Tempo de residência dos gases no reator - $t_{r,g} (s)$ [Eq. (4.14)]</i>	1,44	1,43	1,42	1,42	1,41
<i>Tempo de processo – $t_{proc} (s)$</i>	260	255	272	269	270
<i>Velocidade superficial do gás – $U_o (m/s)$</i>	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28

A relação gás vetor/biomassa motrada na Tab. 3.4 apresenta a razão entre a vazão mássica do gás de fluidização e de biomassa alimentada.

3.3 Caracterização dos produtos da pirólise

A caracterização dos produtos da pirólise rápida da semente de tucumã foi realizada de forma a analisar o potencial de utilização dessa biomassa como matéria-prima para conversão em biocombustível em áreas isoladas.

3.3.1 Caracterização da fração líquida

A fração líquida dos produtos da pirólise foi caracterizada através dos métodos indicados na Tab. 3.5.

Tabela 3.5 - Caracterização da fração líquida: procedimentos e normas utilizadas.

Procedimento	Instrumento	Norma
Análise Imediata	Forno mufla de bancada Thermolyne	ASTM E870-72
Análise Elementar	Analizador Flash EA 1112 Série CHNS-O	ASTM E777/78-87
Teor de Umidade	Titulador Karl Fischer V20	ASTM E203-08
Poder Calorífico	Bomba Calorimétrica modelo IKA C 200	ASTM E711-87

3.3.2 Caracterização do carvão

O carvão gerado no processo de pirólise foi caracterizado através dos métodos indicados na Tab. 3.6.

Tabela 3.6 - Caracterização do carvão: procedimentos e normas utilizadas.

Procedimento	Instrumento	Norma
Análise Imediata	Forno mufla de bancada Thermolyne	ASTM E870-72
Análise Elementar	Analizador Flash EA 1112 Série CHNS-O	ASTM E777/78-87
Poder Calorífico	Bomba Calorimétrica modelo IKA C 200	ASTM E711-87
Análise das Cinzas	Espectrômetro PANalytical PW 2400 XRF	ASTM D1102-84

3.3.3 .Caracterização dos gases

Os gases gerados durante a pirólise foram caracterizados em um Cromatógrafo Hewlett Packard 6890 Serie II, segundo a norma ASTM E1618-11.

O cromatógrafo estava calibrado para a detecção dos seguintes compostos: H₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₆ (Etano), C₂H₄ (Etileno), C₃H₆ (Propeno), C₄H₈ (Buteno).

A tabela 3.7 apresenta algumas características dos gases não condensáveis.

Tabela 3.7 - Características dos gases detectados através da cromatografia.

$X_{g,i}$	$PCS .(10^6 J/kg)$	$M_{g,i} (g/mol)$
H ₂	141,8	2
CH ₄	55,4	16
CO	10,112	28
CO ₂	0	44
Etano	51,9	30
Etileno	47,195	28
C ₃	50,35	43
C ₄	49,5	57

3.3.4 Resumo das análises realizadas para caracterização dos produtos da pirólise

A tabela 3.8 apresenta um resumo dos procedimentos e normas utilizadas na caracterização dos produtos da pirólise de semente de tucumã.

Tabela 3.8 - Resumo dos procedimentos e normas utilizadas para analisar os produtos da pirólise.

Procedimento (resultados)	Produto Analisado *	Instrumento	Norma
Análise Imediata (apêndice H)	c, l	Forno mufla de bancada Thermolyne	ASTM E870-72
Análise Elementar (apêndice G)	c, l	Analizador Flash EA 1112 Série CHN	ASTM E777/78-08
Teor de Umidade (apêndice L)	l	Titulador Karl Fischer V20	ASTM E203-08
Poder Calorífico (apêndice M)	c, l	Bomba Calorimétrica modelo IKA C 200	ASTM E711-87
Cromatografia (apêndice N)	g	Cromatógrafo Hewlett Packard 6890 Serie II	ASTM E1618-11
Análise das Cinzas (Item 5.2.4)	c	Espectrômetro PANanalytical PW 2400 XRF	ASTM D1102-84

* c = *carvão*, l = fração líquida, g = gases

4 REDUÇÃO DOS DADOS

Nesse capítulo é apresentada a descrição das variáveis e equações que foram utilizadas para a obtenção dos parâmetros analisados e de variáveis do processo.

4.1 Cálculo do rendimento dos produtos

Os rendimentos de carvão e da fração líquida (η_{car} e η_{liq}) gerados no processo de pirólise foram obtidos a partir do quociente entre a massa gerada de cada produto após o processo de pirólise (m_{car} e m_{liq}) e a massa de biomassa alimentada no reator (m_b), conforme Eqs. (4.1) e (4.2).

$$\eta_{car} = \frac{m_{car}}{m_b} \quad (4.1)$$

$$\eta_{liq} = \frac{m_{liq}}{m_b} \quad (4.2)$$

O rendimento dos gases não condensáveis (η_g) foi obtido por diferença, conforme Eq. 4.3.

$$\eta_g = 1 - \eta_{car} - \eta_{liq} \quad (4.3)$$

A vazão mássica de gás pode ser estimada através da Eq. (4.4), onde t_{proc} representa o tempo do processo, calculado do início ao fim da alimentação da biomassa.

$$m_g = \frac{m_b - m_{car} - m_{liq}}{t_{proc}} \quad (4.4)$$

4.2 Vazão molar de nitrogênio no reator

A vazão molar de N_2 ($n_{N_2,total}$) alimentada no reator foi calculada somando as quantidades de gás alimentadas para:

- (i) Auxiliar a alimentação da biomassa através de injeção pulsante do gás ($n_{N_2,pulso}$);
- (ii) Arrastar a biomassa até o interior do reator ($n_{N_2,arr}$);
- (iii) Fluidizar as partículas ($n_{N_2,fl}$).

Com isso, a vazão molar total de N_2 ($n_{N_2,total}$, em mol/s) sendo adicionada ao reator é obtida através da Eq. (4.5).

$$n_{N_2,total} = n_{N_2,fl} + n_{N_2,pulso} + n_{N_2,arr} \quad (4.5)$$

A seguir são descritos os cálculos utilizados para determinação de cada uma das vazões mostradas na Eq. (4.5).

A vazão molar pulsante de gás ($n_{N_2,pulso}$) foi obtida utilizando a equação de estado dos gases ideais a partir da medida da pressão do pulso ($P_{N_2,pulso}$), volume de gás injetado em cada pulso ($V_{N_2,pulso}$) e da temperatura do gás, considerando que esta se encontra a mesma temperatura do ambiente (T_{amb}), conforme a Eq. (4.6).

$$n_{N_2,pulso} = \frac{P_{N_2,pulso} \cdot V_{N_2,pulso}}{R \cdot T_{amb,abs} \cdot t_{pulso}} \quad (4.6)$$

Onde “R” é a constante universal dos gases (8,314 m³ Pa/mol K) e “t_{pulso}” é o intervalo entre cada pulso (4s).

Devido ao fato da vazão molar do pulso ser aproximadamente constante, e que o gás pulsante sempre entrava no reator a temperatura ambiente, foi considerado que o valor de $n_{N_2,pulso}$ era o mesmo em todos os testes realizados. Os demais valores de vazão molar de gás

foram ajustados de acordo com a temperatura do reator (T_R), procurando-se manter o tempo de residência teórico de N_2 ($t_{r,N_2,t}$), fixo em 2 segundos, que é um parâmetro inicial do projeto do reator. A determinação do tempo de residência teórico dos gases ($t_{r,g}$) foi realizada a partir da vazão molar total de N_2 ($n_{N_2,total}$) e representa o tempo para que o N_2 injetado no reator atravessasse a câmara de expansão ou *freeboard* acima do leito de areia empacotado naturalmente (leito com porosidade igual a ε_m).

Deve ser observado que ao fixar o tempo de residência teórico de N_2 ($t_{r,N_2,t}$) a vazão molar total de nitrogênio ($n_{N_2,total}$) foi ajustada para cada temperatura do reator testada.

O ajuste da vazão molar de gás de arraste ($n_{N_2,arr}$) na válvula de alimentação e da vazão molar do gás de fluidização ($n_{N_2,fl}$) foram realizados baseados no procedimento descrito a seguir.

O cálculo da vazão de nitrogênio necessária para manter sua vazão volumétrica constante em todos os testes no reator (e consequentemente manter constante a velocidade do gás e o tempo de residência teórico do N_2) foi realizado a partir da determinação do volume da câmara de expansão (V_{fb}), o qual depende do volume de material sólido presente em seu interior. A porosidade do leito foi admitida igual à porosidade da areia empacotada naturalmente (ε_m).

Uma vez que o reator opera em regime borbulhante e que a massa de material sólido presente no reator corresponde praticamente à massa de material inerte (areia), o volume de sólido no reator (V_m) foi obtido a partir da massa de areia alimentada (m_{areia}) e de sua massa específica (ρ_{areia}), conforme Eq. 4.7

$$V_m \cong V_{areia} = \frac{m_{areia}}{\rho_{areia}(1-\varepsilon_m)} \quad (4.7)$$

. Logo, o volume ocupado pelos gases, acima do leito (V_{fb}) é obtido subtraindo-se o volume de sólidos (V_m) do volume do reator (V_R), conforme Eq. (4.8).

$$V_{fb,m} = V_R - V_m \quad (4.8)$$

Conforme relatado anteriormente, o tempo de residência teórico do N₂ no reator foi fixado em 2s. Procurou-se controlar a vazão de gás de arraste e de gás de fluidização de modo que 2/3 do total fosse proveniente do gás de arraste e 1/3 do gás de fluidização. Esse critério mostrou-se necessário para assegurar que toda a biomassa injetada pela válvula de alimentação fosse arrastada para o interior do reator.

A partir dessas considerações e das relações para gases ideais, foram calculadas as vazões molares de N₂ alimentada no reator para o arraste ($n_{N_2,arr}$) e para a fluidização ($n_{N_2,fl}$), em função da temperatura do reator, conforme Eq. (4.9) e (4.10).

$$n_{N_2,arr} = \frac{2}{3} \cdot \frac{V_{fb}}{t_{r,N_2,t}} \cdot \frac{T_{amb,abs}}{T_{R,abs}} \cdot \frac{1}{0,0224} \quad (4.9)$$

$$n_{N_2,fl} = \frac{1}{3} \cdot \frac{V_{fb}}{t_{r,N_2,t}} \cdot \frac{T_{amb,abs}}{T_{R,abs}} \cdot \frac{1}{0,0224} \quad (4.10)$$

Nessas equações utilizou-se o volume de 22,4 L correspondente ao volume de 1 mol na CNTP.

Com isso, através da Eq. (4.5) pode ser obtido o valor de $n_{N_2,total}$ que permitiu estimar a vazão de gás no leito e corrigir o tempo de residência teórico do gás no reator ($t_{r,g}$).

4.3 Tempo de residência e velocidade superficial dos gases no reator

O tempo de residência dos gases no reator ($t_{r,g}$) foi considerado igual ao tempo de residência do N₂ corrigido para cada condição operacional testada. Esse parâmetro corresponde ao tempo percorrido pelo produto gasoso gerado na pirólise a partir do momento que a biomassa entra no reator até o momento em que o gás é resfriado. Nos experimentos realizados para este

trabalho desprezou-se o tempo decorrido entre a saída do reator e a entrada do condensador, sendo considerado apenas o tempo de permanência dos gases no interior do reator. Admitiu-se que o gás no interior do reator é constituído predominantemente pelo nitrogênio alimentado, de tal forma que o tempo de residência teórico dos gases gerados no processo de pirólise ($t_{r,g}$) pode ser aproximado ao tempo de residência do N_2 , desde a posição de entrada da biomassa até a saída do reator.

Considerando o leito fluidizado, a Fig. 4.1 apresenta um esquema das dimensões utilizadas para o cálculo do tempo de residência teórico dos gases no reator, que variaram entre 1,41 e 1,44 s (conforme Tab. 3.4) para todos os testes realizados.

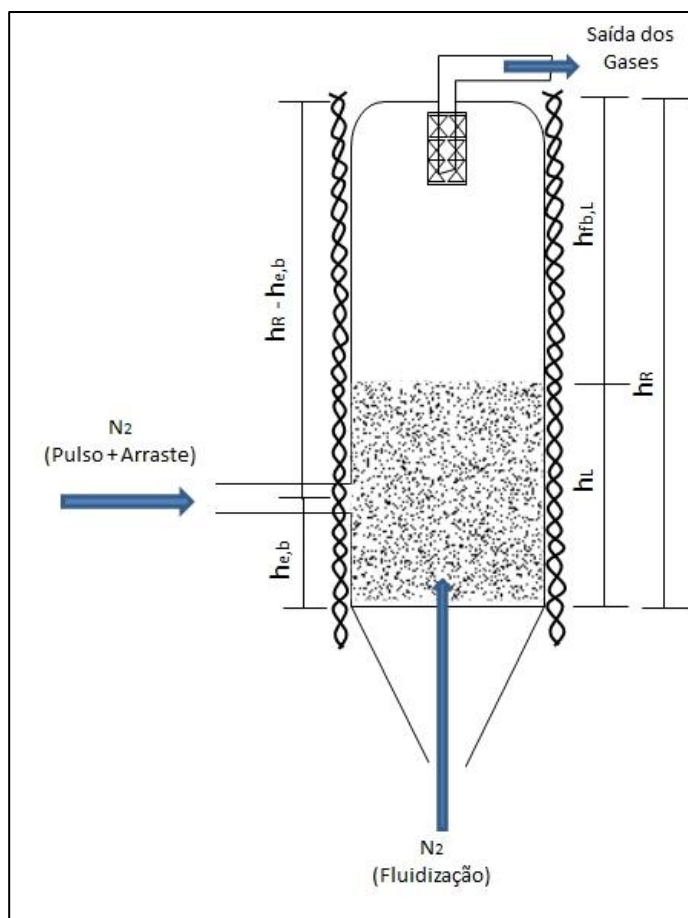


Figura 4.1 - Esquema do reator de pirólise apresentando as medidas utilizadas para a determinação do tempo de residência teórico dos gases.

Os parâmetros operacionais do reator foram estabelecidos de forma que o leito, ao ser fluidizado, apresente uma expansão de 20% em relação à altura do leito fixo. Dessa forma a altura do leito fluidizado foi obtida através da Eq. (4.11), onde A_R é a área transversal do reator. Nesse cálculo desprezou-se a influência da presença do carvão sobre a altura do leito, uma vez que a massa de carvão gerada no processo é muito inferior à massa de material inerte.

$$h_L = 1,20 \cdot \frac{V_s}{A_R} \quad (4.11)$$

Através do cálculo da altura do leito fluidizado (h_L), foi possível obter o comprimento do *freeboard* ($h_{fb,L}$). Com isso, o volume ocupado pelos gases ($V_{g,R}$) no reator pode ser estimado através da Eq. (4.12), onde $\varepsilon_{mf,areia}$ representa a porosidade do leito na condição de mínima fluidização.

$$V_{g,R} = (h_L - h_{e,b}) \cdot \varepsilon_{mf,areia} + h_{fb,L} \cdot A_R \quad (4.12)$$

As vazões volumétricas de gás (V_g) para cada uma das temperaturas estudadas foram obtidas a partir da vazão molar de N_2 entrando no reator ($n_{N_2,total}$) através da equação de estado dos gases ideais, conforme Eq. (4.13).

$$V_g \cong V_{N_2,R} = n_{N_2,total} \cdot R \frac{T_{R,abs}}{P_{atm}} \quad (4.13)$$

Com isso, o tempo de residência teórico dos gases ($t_{r,g}$) estimado a partir da vazão de N_2 foi determinado através da Eq. (4.14).

$$t_{r,g} = V_{g,R} / V_g \quad (4.14)$$

A velocidade superficial do gás (U_o) foi calculada a partir da vazão de gases (V_g) e da área transversal do reator (A_R), conforme Eq. (4.15).

$$U_0 = V_g/A_R \quad (4.15)$$

4.4 Massa de produtos gerados no processo

A massa de gás gerada no processo foi obtida seguindo duas metodologias:

- (i) Através da determinação do rendimento dos gases não condensáveis, conforme Eq. (4.3). Com isso, a massa de gás gerada por essa metodologia (m_g) pode ser obtida através da Eq. (4.16).

$$m_g = m_b \cdot \eta_g \quad (4.16)$$

- (ii) Através da massa de gás (resultado da análise dos gases gerados analisados pela cromatografia gasosa).

A descrição dessa segunda metodologia é mostrada a seguir.

A vazão molar dos gases (n_g) foi determinada considerando a fração molar de cada um dos de seus componentes na corrente de gás deixando o reator ($x_{g,i}$) obtida através da cromatografia gasosa, [Eq. (4.17)].

$$n_{g,i} = x_{g,i} \cdot n_{N_2,total} \quad (4.17)$$

Com isso, a vazão mássica de cada um dos gases detectados pelo cromatógrafo ($m'_{g,i}$) pode ser obtida através da massa molecular de cada gás gerado ($M_{g,i}$) [Eq.(4.18)].

$$m'_{g,i} = n_{g,i} \cdot M_{g,i} \quad (4.18)$$

Portanto, a vazão mássica total de gases gerados é o somatório da vazão mássica de cada gás gerado [Eq. (4.19)].

$$m'_g = \sum_i m'_{g,i} \quad (4.19)$$

Com isso, o rendimento dos gases não condensáveis pode ser obtido através da Eq. (4.20).

$$\eta'_g = \frac{m'_g}{\dot{m}_b t_{proc}} \quad (4.20)$$

Uma determinada fração da composição dos gases não condensáveis é água, que é proveniente tanto da biomassa utilizada quanto formada durante o processo de pirólise. Uma parte dessa água está presente nos gases de escape (após processos de condensação dos gases) e pode ser estimada admitindo que a mistura de gases que deixa o precipitador eletrostático está no estado saturado e comporta-se como uma mistura ideal. Essa consideração pode ser realizada devido a pressão de trabalho ser próxima à pressão atmosférica o que permite que os gases presentes na mistura possam ser tratados como ideais. No caso real de uma mistura gasosa a alta pressão essa hipótese não seria correta devido a natureza das interações entre as moléculas dos diversos componentes (SONNTAG *et al.*, 1998). Segundo proposto por Kuehn *et al.* (1998), essa consideração apenas pode ser feita para gases com temperatura entre -70 e 80°C. Considerando que a temperatura dos gases após o condensador ciclônico já está próxima à temperatura ambiente essa hipótese pode ser adotada.

Dessa forma, a razão entre a pressão de vapor de água no estado saturado (3169 Pa à 25°C) presente nos gases, e a pressão total (admitindo igual a 1 atm ou 101325 Pa) representa a fração molar de água na corrente de gases não condensáveis. Logo, a Eq. (4.21) fornece uma estimativa da fração de água nos gases após os processos de condensação.

$$\eta_{H_2O} = \frac{P_v}{P_R} \cdot n_{N_2, total} \cdot \frac{M_{H_2O}}{(m_b / t_{proc})} \quad (4.21)$$

Com isso, o rendimento dos produtos gerados no processo de pirólise (η'_{prod}) pode ser estimada através da Eq. (4.22).

$$\eta'_{prod, total} = \eta_{car} + \eta_{líq} + \eta'_g + \eta_{H_2O} \quad (4.22)$$

A massa de gases não condensáveis gerados no processo de pirólise pode então ser determinada através da Eq. (4.23), a partir da massa de biomassa alimentada no reator e do rendimento de cada produto.

$$m'_g = m_b \cdot \eta'_g \quad (4.23)$$

Com isso, um novo balanço de massa pode ser realizado, conforme a Eq. (4.24).

$$m_b = m_{car} + m_{líq} + m'_g + m_{H_2O} \quad (4.24)$$

4.5 Rendimento energético e balanço de energia

4.5.1 Poder calorífico dos produtos gerados

Para determinação do poder calorífico superior (PCS) da fração líquida e materiais sólidos (carvão e biomassa) utilizou-se a bomba calorimétrica, enquanto que o poder calorífico inferior (PCI) desses produtos foi determinado através da Eq. (2.11).

A equação (4.25) fornece o rendimento de cada gás não condensável ($\eta_{g,i}$).

$$\eta_{g,i} = \frac{m'_{g,i}}{m'_g} \quad (4.25)$$

Com isso, o PCS do gás pode ser obtido através da Eq. (4.26).

$$PCS_g = \eta_{g,i} \cdot PCS_{g,i} \quad (4.26)$$

O PCI dos gases foi calculado através da Eq. (2.11), fazendo a aproximação de que o rendimento de H₂ nos gases (η_{g,H_2}) representa o teor de hidrogênio nos gases (H).

4.5.2 Taxa energética total aplicada ao processo

A taxa de energia total sendo aplicada ou adicionada ao processo corresponde ao somatório de todas as fontes de calor entrando no reator: biomassa alimentada, correntes de N₂ e energia proveniente das resistências elétricas.

A equação (4.27) fornece a taxa de energia contida na biomassa entrando no reator (E_b) para uma vazão mássica m_b de biomassa alimentada.

$$E_b = m_b \cdot PCI_b \quad (4.27)$$

Além da energia da biomassa, a taxa de energia adicionada ao reator pela injeção do fluxo de nitrogênio alimentado (E_{N_2}) foi considerada, conforme Eq. (4.28). Salienta-se que apenas o N_2 de fluidização foi aquecido até a temperatura do reator antes de entrar no equipamento.

$$E_{N_2} = n_{N_2,fl} \cdot Cp_{N_2} \cdot (T_{R,abs} - T_{amb,abs}) \quad (4.28)$$

Onde Cp_{N_2} foi obtido a partir da temperatura média entre a temperatura do reator ($T_{R,abs}$) e a temperatura ambiente ($T_{amb,abs}$), que é referente à temperatura da biomassa, do gás pulsante e de arraste.

A taxa energética total sendo adicionada ao processo ($E_{total,R,in}$) pode ser determinada a partir da Eq. (4.29).

$$E_{total,R,in} = E_b + E_{N_2} + Q_R \quad (4.29)$$

Onde Q_R representa uma estimativa da energia elétrica utilizada para a realização do processo de pirólise.

4.5.3 Taxa de energia total contida nos produtos gerados (carvão, líquido e gás)

A vazão mássica de cada produto gerado pode ser obtida através da Eq. (4.30).

$$m_{prod} = \frac{m_{prod}}{t_{proc}} \quad (4.30)$$

Com isso, a taxa de energia contida em cada produto gerado pelo processo de pirólise foi obtida através da Eq. (4.31).

$$E_{prod} = m_{prod} \cdot PCI_{prod} \quad (4.31)$$

Dessa forma, a taxa total de energia dos produtos é o somatório da taxa energética de todos os produtos gerados [Eq. (4.32)].

$$E_{prod,total} = E_{car} + E_{líq} + E_g \quad (4.32)$$

4.5.4 Balanço de energia no reator

A taxa energética total deixando o reator ($E_{total,R,out}$) é constituída pela energia contida nos produtos e pela energia perdida no processo de condensação e resfriamento dos gases ($E_{nãorec}$), denominada como taxa de energia não recuperada, conforme mostrado na Fig. 4.2.

A perda de energia para o ambiente foi considerada desprezível, uma vez que reator estava isolado termicamente do ambiente.

A energia específica de cada produto da pirólise é resultado da razão entre a taxa energética do produto e a vazão mássica de biomassa sendo alimentada no reator.

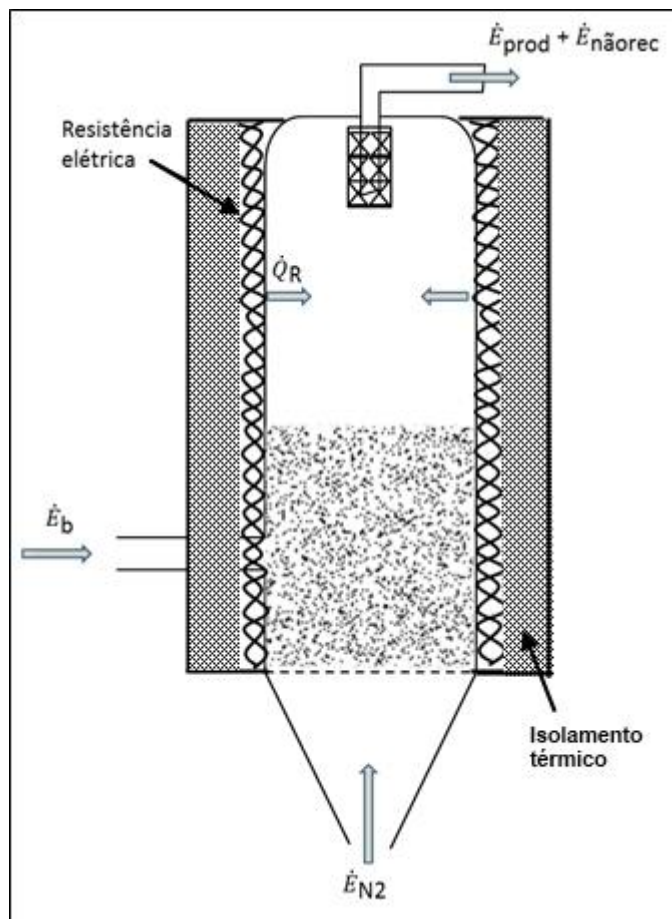


Figura 4.2 - Esquema do reator de pirólise apresentando o balanço energético do processo.

O valor da taxa energética não recuperada ($E_{n\grave{a}orec}$) foi estimado com base na entalpia de condensação dos líquidos e na energia perdida pelos gases no processo de resfriamento. Essa estimativa levou a valores ao redor de 1700 J/s, sendo esse valor admitido nos cálculos. Desprezou-se a perda para o ambiente devido a que o tubo que levava os gases para o condensador era recoberto por outro tubo o qual havia ar quente ($\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) percorrendo em seu interior, ou seja, em contato com a parte exterior do tubo interno, mantendo assim o calor no interior do tubo dos produtos.

A equação 4.33 permite estimar a taxa total de energia deixando o reator ($E_{total,R,out}$).

$$E_{total,R,out} = E_{prod} + E_{n\tilde{a}orec} \quad (4.33)$$

A partir das Eqs. (4.29) e (4.33), a taxa de energia requerida para o processo de pirólise pode ser estimado, conforme Eq. (4.34).

$$Q_R = E_{prod} + E_{n\tilde{a}orec} - E_b - E_{N2} \quad (4.34)$$

O eficiência energética do processo (η_E) refere-se à razão entre a taxa de energia contida nos produtos gerados ($E_{prod,total}$) pelo processo de pirólise e a taxa de energia que foi adicionada ao processo ($E_{total,R,in}$), conforme Eq. (4.35).

$$\eta_E = \frac{E_{prod,total}}{E_{total,R,in}} \quad (4.35)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados relativos à caracterização da matéria-prima *in-natura* e de todos os produtos gerados durante o processo de pirólise, assim como a influência da temperatura do processo de pirólise nas características desses produtos.

5.1 Caracterização da biomassa *in-natura*

A seguir serão mostrados os resultados da caracterização da matéria-prima após moagem, são mostradas suas características físico-químicas e térmicas.

5.1.1 Características físico-químicas

A figura 5.1 apresenta o resultado da distribuição granulométrica.

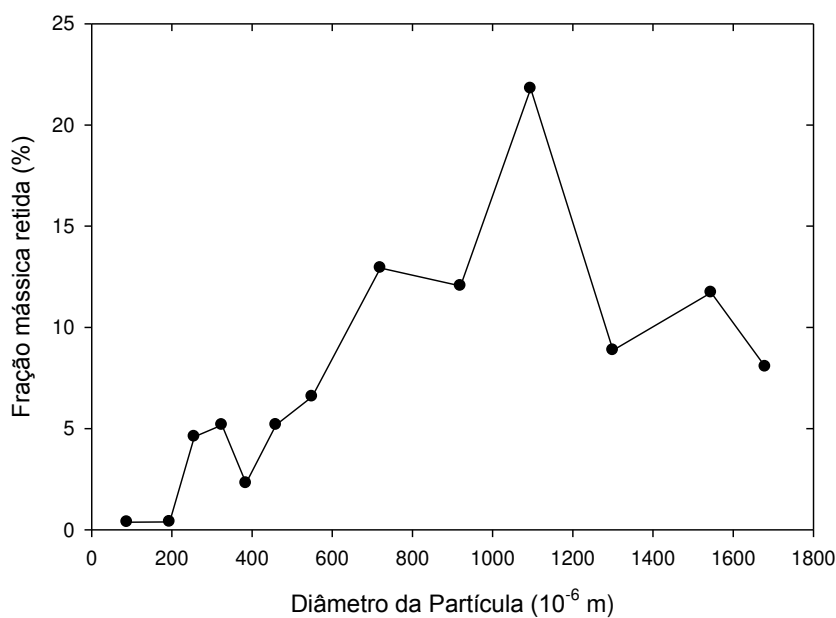


Figura 5.1 - Distribuição granulométrica das sementes de tucumã.

A tabela 5.1 apresenta o resumo dos resultados da caracterização da semente de tucumã *in-natura*.

Tabela 5.1 - Caracterização física da semente de tucumã.

Propriedade	Média ± Desvio Padrão
Diâmetro da partícula - d_p ($\cdot 10^6$ m)	717,10 ± 14,28
Massa específica real - ρ_{real} (kg/m³)	1298,81 ± 0,84
Massa específica aparente - ρ_{ap} (kg/m³)	1254,73 ± 92,03
Massa específica do leito compactado - ρ_{comp} (kg/m³)	593,19 ± 14,93
Massa específica do leito fixo (empacotamento natural) - ρ_m (kg/m³)	514,86 ± 3,85
Porosidade do leito fixo (empacotamento natural) - ϵ_m (-)	0,59 ± 0,01
Fator de Hausner – FH (-)	1,16 ± 0,03
Índice de Compressibilidade – IC (%)	13 ± 2
Esfericidade das partículas - ϕ (-)	0,52 ± 0,12
Velocidade de mínima fluidização [Eq. (2.12)] – U_{mf} (m/s)	0,26 ± 0,09
Velocidade terminal [Eq. (2.17)]– U_t (m/s)	1,74 ± 0,63

O valor relativamente elevado de ρ_{ap} representa uma vantagem para a utilização da semente de tucumã para utilização como matéria-prima para biocombustível, pois demonstra o alto potencial energético por volume, além de necessitarem de menos espaço para armazenamento e ser de fácil transporte, que são quesitos importantes que devem ser levados em consideração quando se trata de logística de biomassas.

A relação entre ρ_{real} e ρ_{ap} mostra que aproximadamente 3,4% das partículas da semente de tucumã são poros.

Análises das características físicas mostram que a semente de tucumã apresenta boa escoabilidade devido aos seus baixos valores de Fator de Hausner (FH) (<1,25) e Índice de Compressibilidade (IC) (entre 0,05 e 0,16).

A figura 5.2 mostra a localização da partícula estudada no diagrama de Geldart.

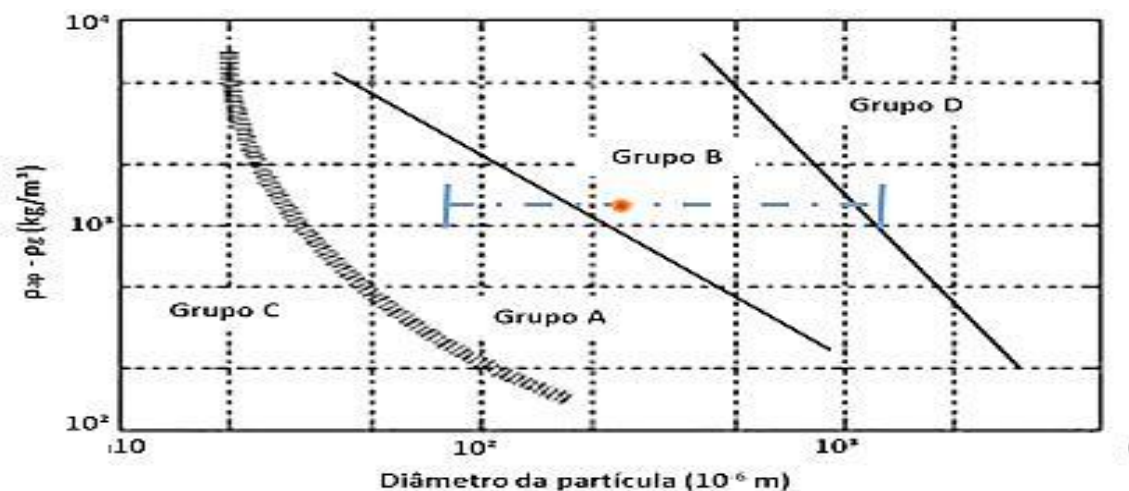


Figura 5.2 - Classificação de Geldart para a semente de tucumã.

Considerando o diâmetro médio das partículas de semente de tucumã utilizadas neste estudo, verifica-se que pertencem ao grupo B, assim como a areia utilizada nos testes do reator de pirólise. A análise da Fig. 5.2 mostra que o material sólido possui também partículas finas pertencentes ao grupo A, assim como uma reduzida porcentagem de partículas pertencentes ao grupo D, o que indica que o material do leito tem dispersão elevada de tamanho de partículas, o que contribui para a fluidização do material.

A tabela 5.2 apresenta os resultados das análises imediata e elementar da semente de tucumã.

Tabela 5.2 - Resumo dos resultados das análises imediata e elementar da semente de tucumã.

Tipo de análise	Propriedade	Média $\pm$ Desvio Padrão
Análise Imediata (% base seca)	Umidade	10,12 $\pm$ 0,12
	Carbono Fixo	20,56 $\pm$ 0,24
	Voláteis	76,37 $\pm$ 0,17
	Cinzas	3,06 $\pm$ 0,2
Análise Elementar (% base seca)	C	54,87 $\pm$ 1,24
	H	7,68 $\pm$ 0,18
	N	1,09 $\pm$ 0,05

Comparando a Tab. 5.2 com as Tab. 2.6, observa-se que os resultados da análise imediata demonstram que o tucumã possui características desejáveis para utilização dessa matéria prima para a conversão em processo de pirólise. No que diz respeito ao teor de umidade da semente (~10% em base seca), verifica-se que é um valor relativamente baixo comparando com outras biomassas. Segundo Bridgwater (2012), biomassas com teor de umidade menor que 10% são mais adequadas para processos de conversão térmica.

Os valores encontrados para o carbono fixo, voláteis e cinzas também foram comparáveis com o do bagaço-de-cana.

Os teores de carbono (C) e hidrogênio (H) na semente de tucumã são superiores aos encontrados nas biomassas mostradas na Tab. 2.7, indicando seu potencial como fonte energética.

Observa-se também a relação que existe entre o teor de carbono da biomassa e os resultados para carbono fixo e poder calorífico, onde é observado que maiores teores de carbono apresentado na análise elementar representam matérias-primas com maior poder calorífico, e com isso que mais energia pode ser obtida por kg de biomassa.

5.1.2 Características térmicas

A tabela 5.3 os resultados das análises de Poder Calorífico Superior (PCS) e Inferior (PCI) da semente de tucumã, tendo como base a biomassa seca.

Tabela 5.3 - Resultados das análises de poder calorífico da semente de tucumã.

<i>Propriedade</i>	<i>Média ± Desvio Padrão</i>
Poder Calorífico Superior, PCS* (MJ/kg)	21,08 ± 0,95
Poder Calorífico Inferior, PCI* (MJ/kg)	19,47 ± 0,31
Densidade energética (MJ/m³)	10853,25 ± 495,61

* Valores apresentados em base seca

Os resultados de poder calorífico superior (PCS) demonstram que a energia contida no tucumã é superior ao poder calorífico de outras biomassas utilizadas em processos de conversão em biocombustível, como bagaço de cana, que apresenta PCS na ordem de 19,1 MJ/kg, demonstrando o potencial da utilização dessa biomassa como matéria-prima para produção de energia.

O valor encontrado da densidade energética para a semente de tucumã demonstra que a quantidade de energia é relativamente alta, quando comparado com outras espécies amazônicas, conforme pode ser visto na Tab. 2.8.

- **Análises termogravimétricas**

A figura 5.3 apresenta o resultado da análise termogravimétrica da semente de tucumã.

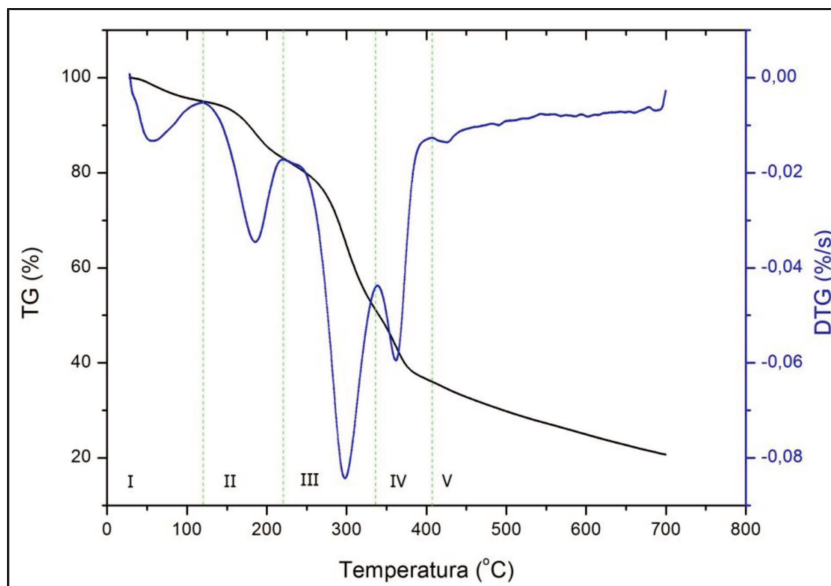


Figura 5.3 - Análise termogravimétrica (TG/DTG) do semente de tucumã in natura em atmosfera inerte (N₂) e taxa de aquecimento de 10 °C/min

A análise da Fig. 5.3 mostra que a decomposição térmica ocorreu em cinco regiões, conforme previsto por Raveendran *et al.* (1996) e apresenta parâmetros importantes relacionados à reatividade do material como:

- (i) Temperatura inicial onde é observada a degradação (T_i);
- (ii) Temperatura final de degradação (T_f);
- (iii) Temperatura onde houve a máxima degradação ($T_{m\acute{a}x}$);
- (iv) Taxa de decomposição máxima ($R_{m\acute{a}x}$);
- (v) Variação da perda de massa em cada zona (Δm).

A tabela 5.4 apresenta um resumo dos dados obtidos a partir das análises de TGA da semente de tucumã.

Tabela 5.4 - Fases da degradação térmica da semente de tucumã em atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 50 °C/min.

Zona	T_i (°C)	T_f (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$R_{m\acute{a}x}$ (%/°C)	Δm (%)
I (umidade)	28	119	56	1,3	4,92
II (extrativos)	119	218	185	3,5	11,64
III (hemicelulose)	218	338	298	8,8	32,88
IV (celulose)	338	407	361	5,9	14,7
V (lignina)	407	700	~425	1,4	35,86

Conforme proposto por Raveendran *et al.* (1996), a fase I de degradação térmica acontece devido a perda de umidade, a fase II é relacionada com a decomposição dos extrativos, enquanto que as fases III e IV correspondem principalmente à degradação térmica da hemicelulose e celulose, respectivamente. A fase V é referente à decomposição da lignina.

A Figura 5.3 mostra que em atmosfera inerte, a 700°C, ainda há aproximadamente 20,83% da massa da amostra inicial. Porém observa-se a tendência ao seu decréscimo, mostrando que mais voláteis poderiam ser removidos se o teste tivesse sido realizado a temperaturas mais

elevadas, conforme mostrado por Yang *et al.* (2007). Com isso, o valor de 20,83% não representa apenas as cinzas presentes na amostra, estando também agregada alguma porcentagem de lignina.

A figura 5.4 apresenta o resultado da análise térmica diferencial (DTA).

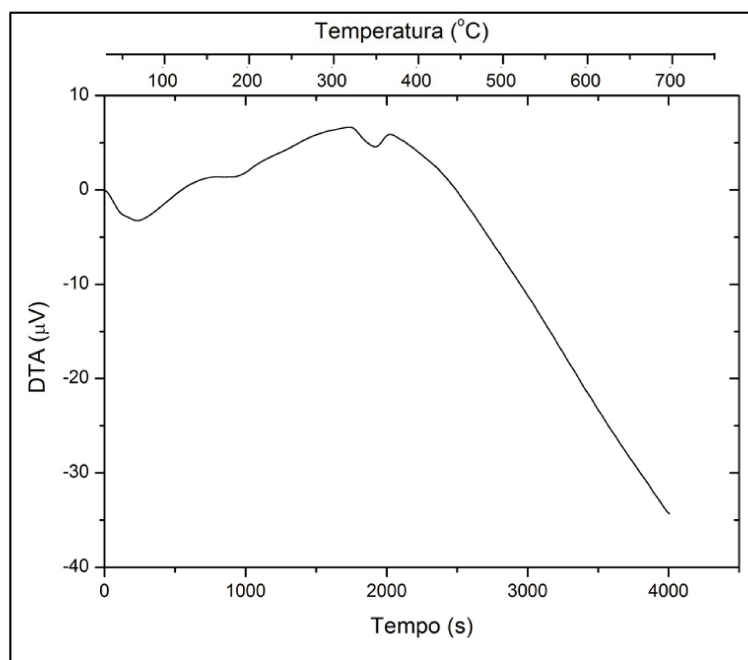


Figura 5.4 - Resultado da análise de DTA da semente de tucumã.

A curva apresentada no DTA apresenta a variação de entalpia da amostra em função da temperatura.

Na figura 5.4 nota-se a existência de 1 pico endotérmico (associado com a liberação de umidade da amostra) e três picos exotérmicos associados à degradação térmica do material.

5.2 Resultados dos ensaios de pirólise

5.2.1 Efeito da temperatura no rendimento dos produtos

O processo de alimentação de 200 g biomassa demorava aproximadamente 265 s (t_{proc}), levando a uma taxa de alimentação média de $0,75 \cdot 10^{-3}$ kg/s (m_b).

A tabela 5.5 apresenta a média dos produtos gerados em função da temperatura de operação do reator.

Tabela 5.5 - Massa dos produtos gerados em função da temperatura (valor médio).

Produto	Temperatura (°C)				
	400	450	500	550	600
Carvão , m_{car} (10^{-3} kg)	60,28	39,68	18,90	12,02	19,28
Fração líquida , m_{liq} (10^{-3} kg)	82,46	100,45	118,41	107,96	101,75
Gases m_g (10^{-3} kg) [Eq. (4.16)]	57,26	59,87	62,70	75,02	78,97
m'_g (10^{-3} kg) [Eq. (4.23)]	-	16,50	42,20	-	45,72

A diferença observada a partir das duas metodologias utilizadas para determinação da massa de gás (m_g e m'_g) deve-se aos diferentes picos de gases que são gerados durante o experimento, além das incertezas do próprio aparelho de cromatografia. Os diferentes picos ocorrem pelo fato da alimentação da biomassa ocorrer em pulsos, e com isso, existe variação na composição dos gases ao longo do tempo. Esse problema poderia ser evitado coletando-se várias amostras de gás e tirando-se o valor médio, mas no experimento realizado, o gás foi coletado uma única vez para posterior análise. Além disso, o cálculo da vazão de gás a partir da Eq. 4.23 exige muitas hipóteses, conforme discutido no item 4.4, o que torna esse método mais impreciso. Logo, para os cálculos de rendimento dos gases foi utilizada a metodologia mostrada na Eq. (4.16), que gera uma maior confiabilidade para fechamento do balanço de massa.

A figura 5.3 apresenta o efeito da temperatura do reator no rendimento da fração líquida, carvão e gases.

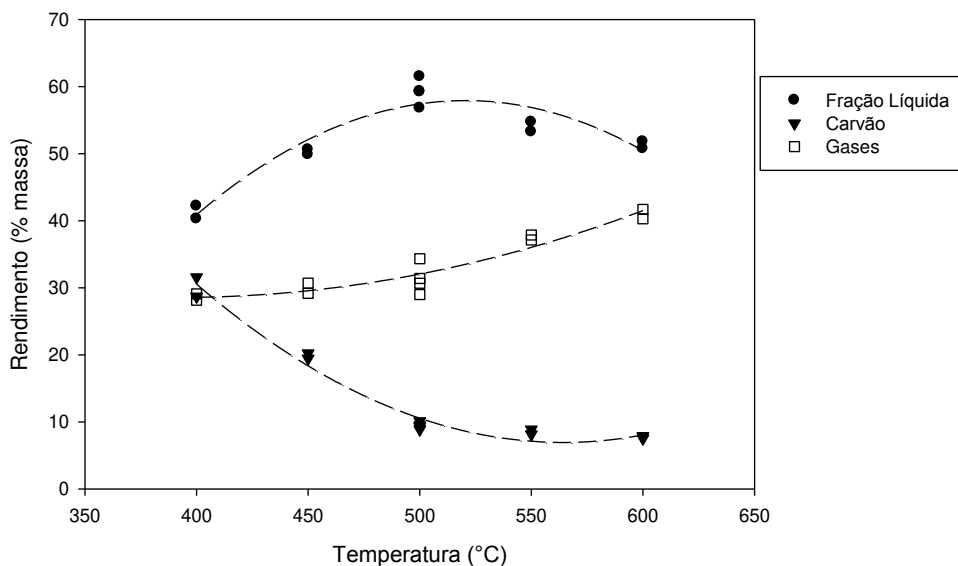


Figura 5.5 - Temperatura de pirólise vs. rendimentos de cada fração obtida.

Através da Fig. 5.5 é possível notar que o maior rendimento da fração líquida ocorreu a temperatura de 500°C. Observa-se também o aumento da temperatura resulta em aumento no rendimento de gases, enquanto que o rendimento de carvão diminui. Isso se deve ao fato de que a temperaturas superiores a de maior rendimento de produto líquido há um rápido craqueamento dos vapores, enquanto que a temperaturas inferiores a esse valor não houve a decomposição completa da biomassa.

Os voláteis que dão origem à fração líquida (voláteis primários) são produzidos pela cisão térmica dos componentes individuais da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina), a através da Fig. 5.5 é observado que a decomposição desses três componentes ocorre a aproximadamente 500°C, o que justifica o comportamento dos rendimentos dos produtos da pirólise.

A massa do gás (m_g) foi calculada por diferença (desde que as massas da fração líquida e do carvão vegetal foram determinadas por pesagem), e também foi determinada a partir dos dados da cromatografia gasosa (m'_g), apresentado no item 4.4, conforme mostrado na Tab. 5.5. Comparando os resultados de m_g e m'_g , verifica-se que a massa de gás calculada através da cromatografia foi sempre inferior ao valor obtido através do cálculo direto. Isso se deve ao fato

de que nem todos os gases não condensáveis gerados no processo foram detectados pelo cromatógrafo, além de não considerar a massa de água nos gases após o precipitador eletrostático. Como consequência, as massas de produtos gerados calculadas utilizando m'_g foram entre 6 e 19% inferiores ao valor calculado utilizando o método direto (m_g).

Resultados semelhantes foram observados por Choi *et al.* (2012), Luo *et al.* (2004), Yoder *et al.* (2011), em testes utilizando cipreste calvo, casca de arroz e resíduos florestais (incluindo cavaco de pinho, serragem de faia, serragem de álamo e madeira de bétula), respectivamente.

5.2.2 Efeito da temperatura nas propriedades da fração líquida

A fração líquida coletada em cada teste mostrou-se não aquosa, com uma cor castanho-escura e homogênea. Outro ponto interessante é o seu cheiro característico de fumaça e relativamente agradável, que pode ser atribuído aos baixos níveis de contaminantes de nitrogênio na biomassa alimentada (BRIDGWATER, 2012), sendo obtidos teores de aproximadamente 1%.

A figura 5.6 apresenta o efeito da temperatura no teor de umidade média da fração líquida.

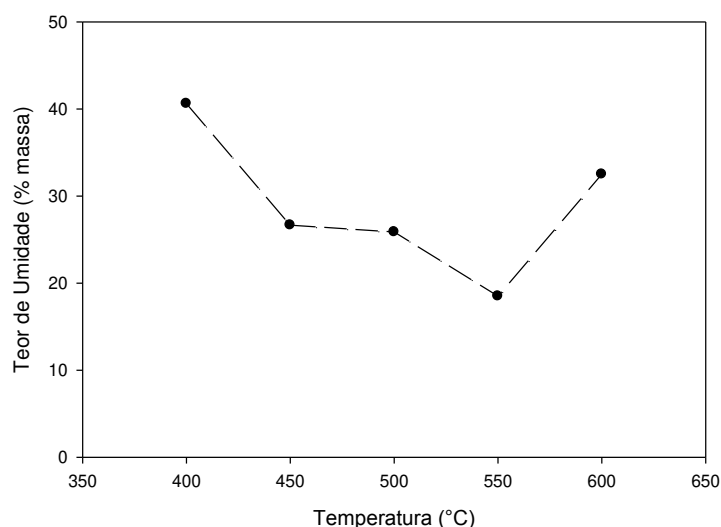


Figura 5.6 - Temperatura de pirólise vs. teor de umidade da fração líquida.

Pode ser observado através da Fig. 5.6 que entre 450 e 550°C o teor de água é sensivelmente reduzido, e alto teor de água pode ser conseguido tanto em 400 como em 600°C. A água na fração líquida pode ter sua origem tanto na umidade existente na biomassa alimentada como na reação de pirólise.

Atenção deve ser dada para essa relação, pois alto teor de umidade na fração líquida resulta em menor poder calorífico. No entanto, a redução da viscosidade e aumento na fluidez são características consideradas vantajosas para aplicação da fração líquida em motores de combustão.

A figura 5.7 mostra o valor do poder calorífico superior médio (PCS) da fração líquida obtida no processo de pirólise de tucumã.

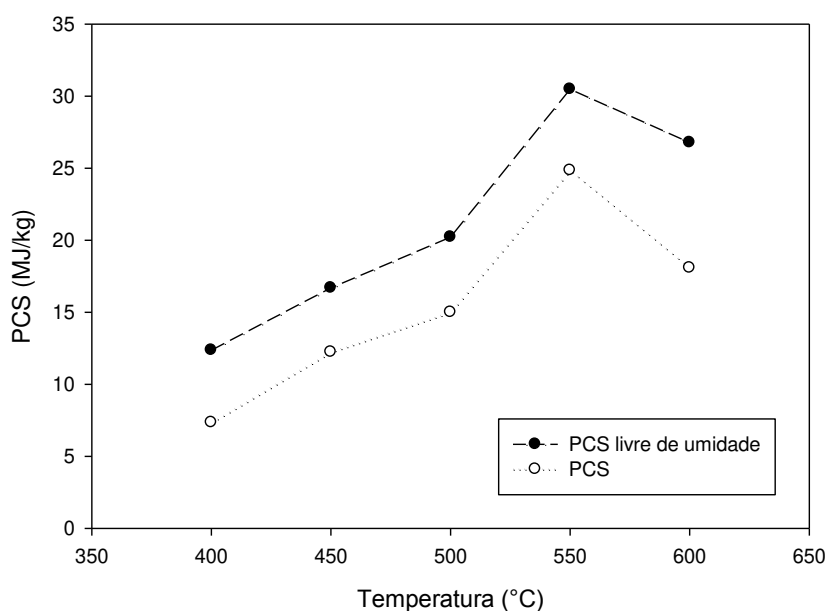


Figura 5.7 - Temperatura de pirólise vs. padrão do PCS e PCS livre de umidade da fração líquida.

Os resultados apresentados na Fig. 5.7 mostram que a temperatura desempenha um papel significativo na qualidade de fração líquida. O menor teor de umidade resultou em maior PCS da fração líquida, e foi obtido para a temperatura de operação de 550°C. Como pode ser notada, a

temperatura onde houve o maior rendimento da fração líquida não é a melhor temperatura em relação a qualidade do combustível. Este resultado mostra a importância das propriedades da fração líquida na determinação da melhor temperatura operacional para o processo considerado.

O valor de PCS livre de umidade refere-se ao poder calorífico do combustível, descontada sua umidade, ou seja, em base seca.

A figura 5.8 apresenta o resultado da análise elementar da fração líquida.

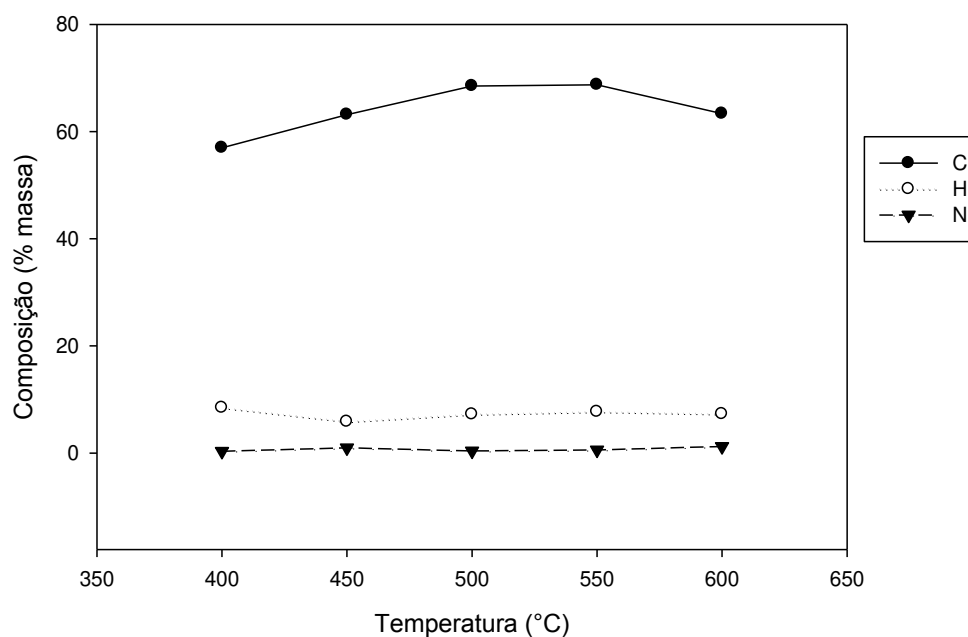


Figura 5.8 - Temperatura de pirólise vs. composição elementar da fração líquida.

Na figura 5.8 pode ser notado que o maior teor de carbono foi obtido em processos onde a temperatura está entre 500 e 550°C.

A tabela 5.6 apresenta os resultados médios da análise imediata da fração líquida obtida a 500°C. Nota-se que o teor de cinzas era baixo, não sendo detectável através da metodologia adotada.

Tabela 5.6 - Análise imediata da fração líquida obtida a 500°C.

Análise Imediata	Composição (% base seca)
Voláteis	96,95
Carbono Fixo	3,05
Cinzas	n.d.

n.d. = não detectável

A tabela 5.7 mostra o potencial de hidrogenização (pH) da fração líquida produzido a cada temperatura testada no reator. Verifica-se que a faixa varia de 2,4 a 2,9, sendo que o menor valor de pH (2,43) foi obtido em processo com temperatura do reator igual a 500°C.

Tabela 5.7 - Variação do pH com a temperatura.

T (°C)	400	450	500	550	600
pH	2,65	2,65	2,43	2,69	2,87

A característica ácida da fração líquida está associada com a notável ausência de compostos de nitrogênio (CASCAROSA et al., 2011) e com os ácidos orgânicos da degradação dos biopolímeros. Os principais problemas relacionados com a acidez da fração líquida são a corrosão de tanques durante o armazenamento e das tubulações onde escoam (BRIDGWATER, 2012).

De acordo com os resultados apresentados por Karimi *et al* (2010b), a acidez da fração líquida pode ser reduzida através da utilização de lama-vermelha como catalisador no processo de pirólise, reduzindo assim a concentração de compostos oxigenados através da formação de água e CO₂, resultando diretamente na redução do teor total de oxigênio na fração líquida, e consequentemente reduzindo sua acidez e instabilidade, tornando esse produto menos suscetível ao envelhecimento e formação de resina.

5.2.3 Efeito da temperatura nas propriedades do gás

A figura 5.9 mostra que temperaturas elevadas levam a um aumento de produção de todos os gases não condensáveis. Isto é em grande parte por causa do aumento na taxa de reações secundárias de craqueamento dos voláteis em altas temperaturas.

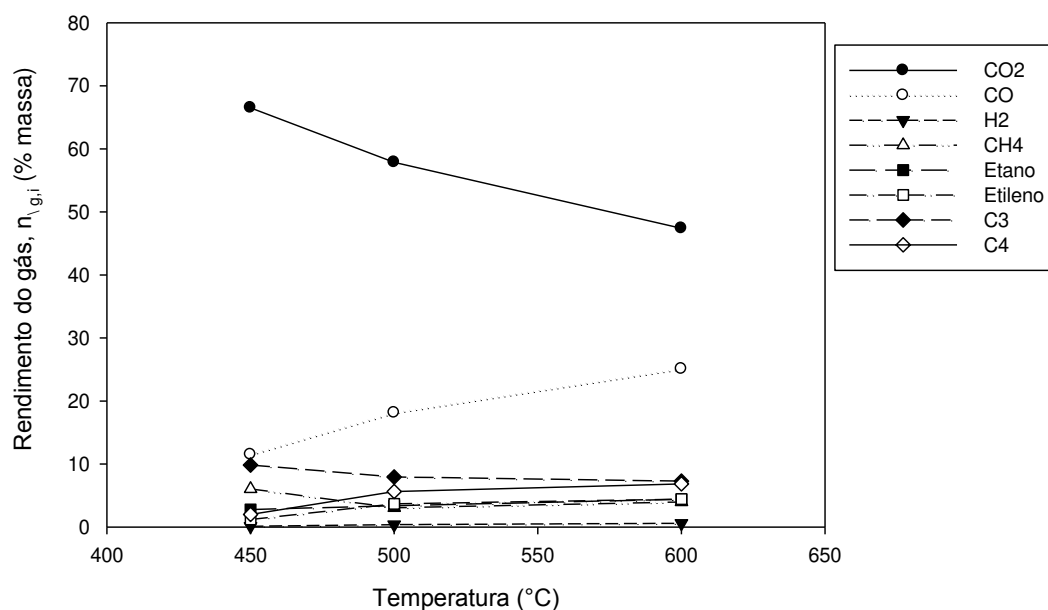


Figura 5.9 - Temperatura de pirólise vs. composição dos gases produzidos.

As massas dos produtos gasosos gerados podem ser visualizadas na Tab. 5.3.

A tabela 5.8 apresenta o resultado do PCS e PCI dos gases não condensáveis gerados através do processo de pirólise, e foram obtidos através das Eqs. (4.26) e (4.24), respectivamente.

Tabela 5.8 - Determinação do PCS e PCI dos gases não condensáveis.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>450</i>	<i>500</i>	<i>600</i>
Poder Calorífico Superior – PCS (10^6 J/kg)	12,61	14,31	16,85
Poder Calorífico Inferior – PCI (10^6 J/kg)	12,58	14,23	16,73

5.2.4 Efeito da temperatura nas propriedades do carvão

A figura 5.10 mostra que há uma redução no poder calorífico do carvão com o aumento da temperatura, o que está de acordo com a Fig. 5.11, onde é mostrada uma tendência na redução do teor de carbono no carvão vegetal na temperatura do reator de 400 a 600°C.

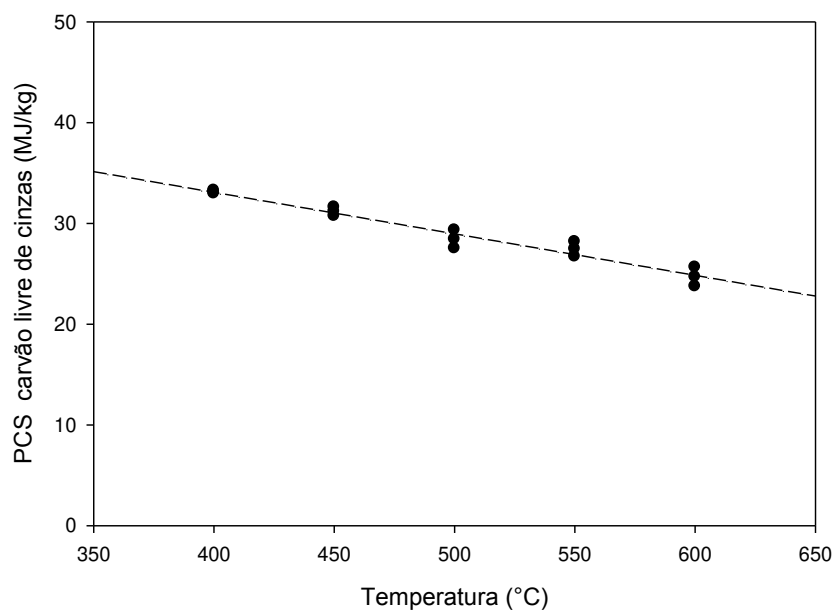


Figura 5.10 - Temperatura de pirólise vs. PCS do carvão.

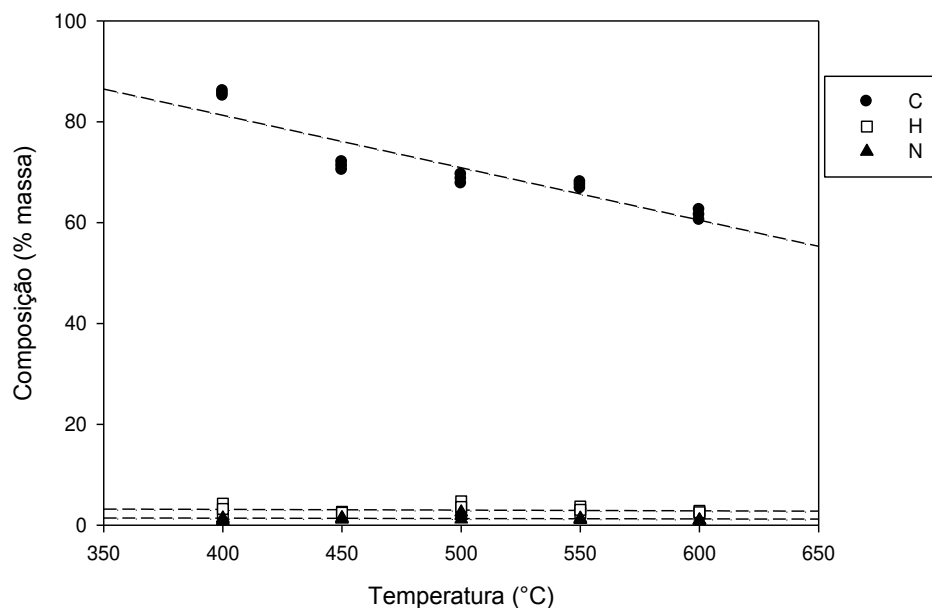


Figura 5.11 - Temperatura de pirólise vs. análise elementar do carvão.

A tabela 5.9 apresenta os resultados das análises das cinzas da semente de tucumã in-natura e das cinzas geradas no processo a 500°C.

Tabela 5.9 - Análise das cinzas do tucumã in-natura e do carvão gerado a 500°C (% massa).

Amostra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Total	Cinzas
Tucumã in-natura	33,48	0,16	0,66	8,39	0,33	11,40	6,65	24,25	3,02	11,48	0,01	99,88	1,93
Carvão (processo 500°C)	33,48	0,18	0,18	3,53	0,35	15,1	5,82	25,76	5,29	10,58	0,18	100,52	19,30

Uma das aplicações do carvão é seu possível uso para melhorar a fertilidade do solo. O óxido de magnésio se apresenta como um bom nutriente para o crescimento das plantas. Potássio e fósforo também são utilizados em produtos para fertilizantes de plantas. O silício também se apresenta como um composto para prevenção da secagem das folhas da planta e ajudam a promover a fertilização de pólenes. Além desses fatores, o gerenciamento adequado de silício

parece ser necessário em países com clima tropical e temperado, visando o controle das doenças que atacam as plantas, além de melhorar o rendimento dos produtos da agricultura.

A concentração desses compostos (Mg, K, P e Si) encontrados no carvão gerado através da pirólise de tucumã representa um total de 85% massa das cinzas, mostrando excelente potencial da utilização do carvão como uma fonte natural de melhoria do solo, assim como aditivo para fertilizante.

5.2.5 Rendimento energético e balanços de energia no reator

A metodologia utilizada para a determinação do rendimento energético e fechamento da entalpia é explicada detalhadamente no capítulo 4 deste trabalho (item 4.5), e os resultados obtidos a partir da metodologia adotada são mostrados na Fig. 5.12, onde as energias específicas das correntes entrando e saindo do reator são apresentadas.

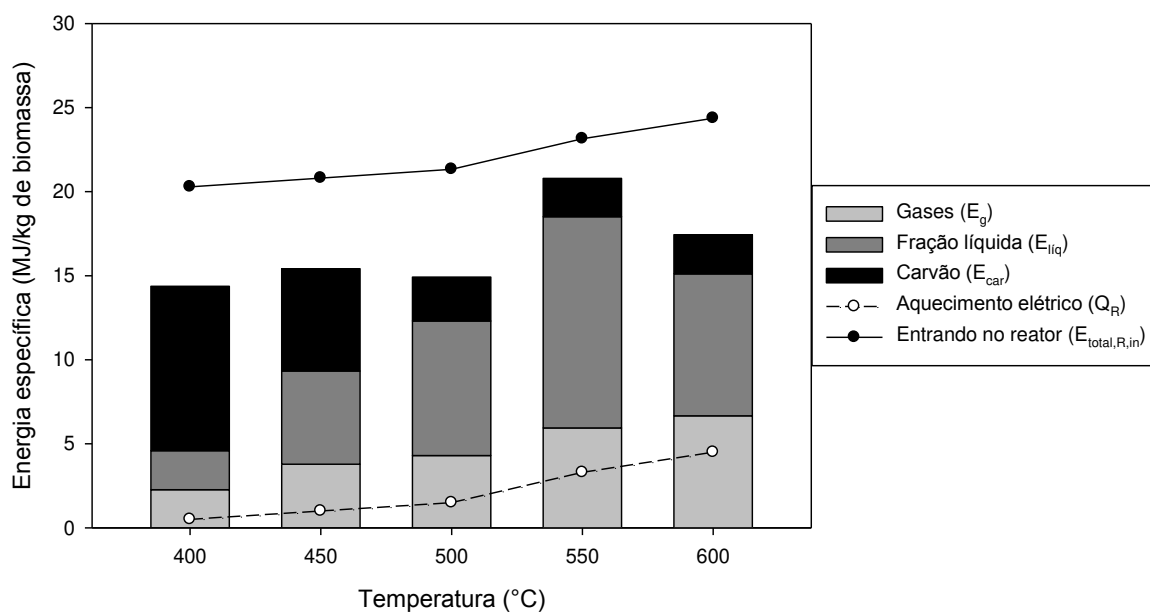


Figura 5.12 - Energias específicas das correntes entrando e saindo do reator de pirólise da semente de tucumã.

A figura 5.12 apresenta a energia existente nos produtos da pirólise a cada kilograma de biomassa alimentada, onde são apresentados o total energético do produto sólido, líquido e gasoso (E_{car} , $E_{líq}$, E_g , respectivamente).

A energia proveniente das resistências elétricas ao redor do reator representa a “energia para a pirólise” ou a energia para que o processo de pirólise pudesse ser realizado. Através dele pode ser observado que maiores temperaturas requerem mais energia para a realização do processo, uma vez que mais energia é demandada para o aquecimento das correntes presentes no reator.

A “Energia total entrando no reator ou aplicada ao processo” representa a energia total que está sendo provisionada ao processo, conforme pode ser visto através da Eq. 4.29. O total energético utilizado na prática representa o somatório de todas as energias que estão sendo adicionadas ao processo (da biomassa *in-natura*, do nitrogênio, do calor de pirólise, etc.) para que a pirólise pudesse ser realizada.

Os resultados apresentados na Fig. 5.12 mostram que a energia existente nos gases (detectados através de GC-MS) gerados durante o processo é maior do que a energia necessária para a realização do processo, demonstrando com isso a possibilidade de se utilizar o próprio gás gerado para o fornecimento da energia necessário para a realização da pirólise.

Através da Fig. 5.12 também pode ser observado que o maior teor energético contido nos produtos da pirólise é obtido através do processo em 550°C, conclusão que está de acordo com o apresentado através da Fig. 5.7.

Esse tipo de análise é importante, pois através dela pode-se observar que o fato de que a temperatura onde foi obtido o maior rendimento da fração líquida pode não ser considerada como a temperatura onde o processo apresenta maior potencial energético. A figura 5.13 comprova essa afirmação ao apresentar a variação entre os rendimentos dos produtos e seus potenciais energéticos em termos do poder calorífico inferior do produto gerado.

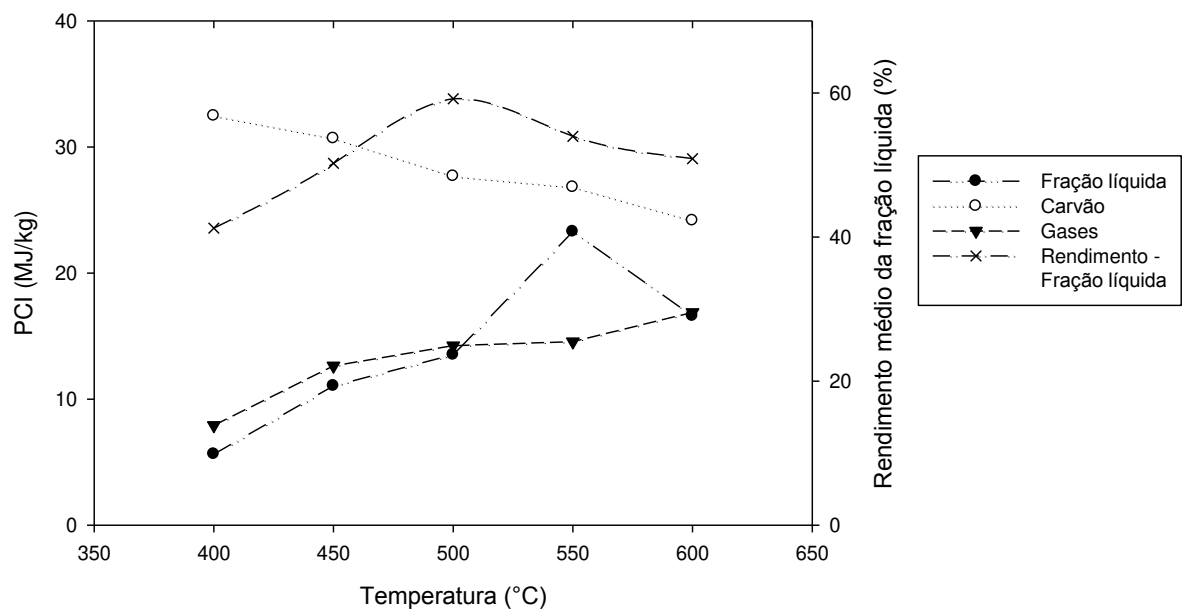


Figura 5.13 - Temperatura de pirólise vs. rendimento energético dos produtos gerados.

Na figura 5.13 observa-se claramente que a temperatura de processo que fornece um líquido com maior poder calorífico, não é a mesma que fornece o maior rendimento deste produto.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A caracterização da semente de tucumã *in natura* permitiu o levantamento de informações importantes para a análise do processo de pirólise desse material. As partículas da semente de tucumã utilizadas neste estudo foram classificadas como pertencentes ao grupo B de Geldart, apresentando diâmetro de Sauter igual a $717 \cdot 10^{-6}$ m, esfericidade de 0,52; massa específica real, aparente e do leito (empacotado naturalmente) iguais a 1298,81, 1255,16 e 514,86 kg/m³, respectivamente. Adicionalmente, a razão de Hausner (1,16) e Índice de compressibilidade (13%) mostraram que as partículas de semente de tucumã apresentam boa escoabilidade.

As análises teóricas da velocidade de mínima fluidização ($U_{mf} = 0,26$ m/s) e velocidade terminal ($U_t = 1,74$ m/s) das partículas de semente de tucumã moidas são dados importantes nos casos onde se deseja utilizar sistema fluidizado para secagem ou transporte pneumático dessa biomassa.

O poder calorífico superior da semente de tucumã *in natura* (21,08 MJ/kg) apresentou valor superior ao poder calorífico de outras biomassas que são utilizadas para geração de energia, mostrando com isso o grande potencial de utilização dessa biomassa para essa finalidade.

A análise elementar da semente de tucumã mostrou que teores de C e H maiores que valores encontrados na literatura para bagaço de cana, serragem de madeira e casca de arroz.

A análise termogravimétrica e diferencial térmica, utilizando gás inerte (N₂) e considerando taxa de aquecimento de 10°C/min, evidenciou que a faixa de temperatura onde ocorre maior parte da degradação térmica da semente de tucumã e, conseqüentemente, onde ocorre a maior liberação de energia está entre 218 e 407°C. Essa análise também mostrou que a taxa de degradação térmica ainda é considerável até temperatura na ordem de 600°C.

A pirólise de sementes de tucumã para produção de bio-óleo parece ser uma alternativa promissora para substituição aos combustíveis fósseis, em especial o diesel, que é o combustível mais utilizado nas unidades geradoras de energia elétrica em comunidades isoladas localizadas no estado do Amazonas. Devido a um alto poder calorífico superior que pode atingir valores da ordem de 30 MJ/kg, teor de umidade de 18,5% e aproximadamente 55% de rendimento, a fração

líquida produzida a partir de pirólise tucumã apresenta propriedades desejadas para geração de energia.

A análise de acidez da fração líquida apresentou resultados de pH em torno de 2,7, mostrando assim a característica ácida desse produto, fato que poderia ser minimizado com adição de lama-vermelha como catalisador no processo de pirólise, que pode resultar em redução no teor de oxigênio na fração líquida, e consequentemente reduzindo sua acidez e instabilidade, possibilitando tornar esse produto menos propício ao envelhecimento e formação de resina.

O processo de pirólise a 550°C mostrou ser a melhor temperatura para ser aplicado na conversão de tucumã como matéria-prima, pois apresentou fração líquida com maior potencial energético e menor teor de umidade, além de ter mostrado que o gás produzido pode ser reutilizado no processo.

Os rendimentos dos produtos da pirólise mostram a vantagem de converter as sementes de tucumã em fração líquida devido ao seu maior teor de energia e facilidade de transporte, fator muito importante no interior da floresta amazônica. Este fato é também útil para os engenheiros de processo e projeto, uma vez que permite a otimização do desempenho do reator. Como consequência, pode-se contribuir para o desenvolvimento de comunidades amazônicas que têm acesso às sementes de tucumã. Além disso, o baixo teor de cinzas da fração líquida também minimiza o acúmulo de resíduos no equipamento, reduzindo assim a necessidade de constante remoção das cinzas.

Os compostos minerais presentes nas cinzas do carvão (majoritariamente composto por magnésio, sódio, potássio e silício) mostraram que esse produto obtido através do processo de pirólise tem potencial para ser utilizado como fertilizante, além de poder ser utilizado como combustível.

Os gases não condensáveis apresentaram quantidade de energia maior do que a necessária para manter o reator na temperatura desejada, podendo ser retornado ao processo visando torná-lo autossustentável.

Acredita-se que esses resultados possam abrir novas oportunidades para pesquisas adequadas à realidade da região amazônica e aumentar a disseminação do conhecimento sobre processos termoquímicos para conversão de biomassa.

Como sugestões de trabalhos futuros estão os seguintes itens:

- Estudo da adição de lama-vermelha para a realização de catálise no reator visando o aumento do pH da fração líquida;
- Utilização do carvão para filtragem de água dos rios que são fonte de água para consumo da população ribeirinha;
- Alteração do processo de pirólise visando a utilização dos gases gerados no processo para fornecer a energia necessária para o processo, buscando tornar o processo de conversão autosustentável;
- Estudo da viabilidade econômica da pirólise da semente de tucumã e seus produtos;
- Identificar e estudar outras biomassas com potencial de aplicação em pirólise em comunidades rurais.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E870-72**: Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels. 2006. 2p

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E777/78-08**: Standard Test Methods for Carbon, Hydrogen and Nitrogen in the Analysis Sample. 2008. 10p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E203-08**: Standard Test Methods for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration. 2008. 10p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E711-87**: Standard Test Methods for Gross Calorific Value by the Bomb Calorimeter. 2004. 8p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1618-11**: Standard Test Methods for Ignitable Residues by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. 2011. 15p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1102-84**: Standard Test Methods for Ash in Wood. 2007. 2p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6922**: Carvão vegetal – determinação da massa específica (densidade a granel).. 1981.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181-84**: Solo – Análise Granulométrica.

ABDULLAH, N.; GERHAUSER, H. Bio-oil derived from empty fruit bunches. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2606-2613, 2008.

ABDULLAH, E. C.; GELDART, D. The use of bulk density measurements as flowability indicators. **Powder Technology**, v. 102, p. 151-165, 1999.

ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P. M.; MORTARI, D. A.; SELEGHIM JR., P. Cinética da decomposição térmica do bagaço de cana para uso em sistemas de geração de energia. **Anais... VII CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA**, SÃO PEDRO, sp, p. 2-5, 2010.

BADGER, P. C.; FRANSHAM, P. Use of mobile fast pyrolysis plants to densify biomass and reduce biomass handling costs—A preliminary assessment. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 4, p. 321-325, 2006.

BARBOSA, B. S.; KOOLEN, H. H. F.; BARRETO, A. C.; SILVA, J. D.; FIGLIUOLO, R.; NUNOMURA, S. M. Aproveitamento do Óleo das Amêndoas de Tucumã do Amazonas na Produção de Biodiesel. **Acta Amazonica**, v. 39, n. 2, p. 371-376, 2009.

BARRETO, E. J. F. Prefácio. In: NOGUEIRA, M. F. M.; RENDEIRO, G. (Ed.). **Combustão e Gasificação de Biomassa Sólida - Soluções Energéticas para a Amazônia**. 1ª. ed. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008. p. 13-17.

BEN. Balanço Energético Nacional. **Ministério de Minas e Energia**, 1982.

BEN. Balanço Energético Nacional. **Ministério de Minas e Energia**, 2011.

BERRUTI, F. M.; FERRANTE, L.; BRIENS, C. L.; BERRUTI, F. Pyrolysis of cohesive meat and bone meal in a bubbling fluidized bed with an intermittent solid slug feeder. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 153-162, 2012.

BLASI, C. DI. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 35, n. 2, p. 121-140, 2009.

BOATENG, A. A.; COOKE, P. H.; HICKS, K. B. Microstructure development of chars derived from high-temperature pyrolysis of barley (*Hordeum vulgare* L.) hulls. **Fuels**, v. 86, p. 735-742, 2007.

BORMAN, G. L.; RAGLAND, K. W.; Combustion Engineering. **Cap. 2 Fuels**. Ed. McGraw-Hill, 1998, EUA.

BOROSON, M. L.; HOWARD, J. B.; LONGWELL, J. P.; PETERS, W. A. Product yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars. **AIChE Journal**, n. 35, p. 120 - 128, 1989.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.

CASCAROSA, E., FONTS, I.; MESA, J. M.; ARAUZO, J. Characterization of the liquid and solid products obtained from the oxidative pyrolysis of meat and bone meal in a pilot-scale fluidized bed plant. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 1954-1962, 2011.

CARR, R. L. Classifying flow properties of solids. **Chemical Engineering**, v. 72, n. 2, p. 69-72, 1965.

CHAN, K. Y.; ZWIETEN, L. V.; MESZAROS, I.; DOWNIE, A.; JOSEPH, S. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. **Soil Research**, v. 45, n. 8, p. 629-634, 2007

CHEONG, Y. W. Y.; HEITZ, A.; DEVILLE, J. The effect of silicon on sugar cane growth in pure nutrient solution. **J. Sci. Fd. Agric**, v. 24, p. 113-115, 1973.

CHEREMISINOFF, N. P. Review of experimental methods for studying hydrodynamics of gas-solid fluidized bed. **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.**, v. 25, p. 329-351, 1986.

CHEVANAN, N.; WOMAC, A. R.; BITRA, V. S. P.; IGATHINATHANE, C.; YANG, Y. T.; MIU, P. L.; SOKHANSANJ, S. Bulk density and compaction behavior of knife mill chopped switchgrass, wheat straw, and corn stover. **Bioresource technology**, v. 101, n. 1, p. 207-14, 2010.

CHIARAMONTI, D.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1056-1086, 2007.

CHOI, H. S.; CHOI, Y. S.; PARK, H. C. Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions. **Renewable Energy**, v. 42, p. 131-135, 2012.

CONTI, L.; SCANO, G.; BOUFALA, J. Bio-oil from arid land plants: flash pyrolysis of *euphorbia characias* bagasse. **Biomass and Bioenergy**, v. 7, p. 291-296, 1994.

CORREIA, J. C. Atendimento energético a pequenas comunidades isoladas: barreiras e oportunidades. **T & C Amazônia**, v. III, n. 6, p. 30-35, 2005.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. Caracterização da biomassa. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. (Ed.). **Biomassa para energia**. Campinas: Editora Unicamp, 2009. cap. 2, pág. 31-62

CUEVAS, A.; REINOSO, C.; SCOTT, D. S. Pyrolysis oil production and its perspectives. In: **Process power production from biomass II**. Espoo: VTT, 1995

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

DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 11, p. 1357-1378, 2001.

DEMIRBAS, A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 6, p. 591-597, 2007.

ENCINAR, J. M.; BELTRÁN, F. J.; GONZÁLEZ, J. F.; MORENO, M. J. Pyrolysis of maize, sunflower, grape and tobacco residues. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, v. 70, p. 400-410, 1997.

FAHMI, R.; BRIDGWATER, A. V.; DARWELL, L. I.; JONES, J. M.; YATES, N. THAIN, S.; DONNISON, I. S. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow. **Fuel**, v. 86, n. 10, p. 1560-1569, 2007.

FAHMI, R., BRIDGWATER, A. V.; DONNISON, I.; JONES, J. M. The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. **Fuel**, v. 87, n. 7, p. 1230-1240, 2008.

FAO. 3: Examples from Latin America. **Food and fruit-bearing forest species**. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1986. p. 40-42.

FARIAS, F. O. M. **Caracterização de biomassas brasileiras para fins de aproveitamento energético**. 2012. 93p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FRAGA, A. R.; GAINES, A. F.; KANDIYOTI, R. Characterization of biomass pyrolysis tars produced in the relative absence of extra-particle secondary reactions. **Fuel**, v. 70, n. 7, p. 803-809, 1991.

GASKIN, J. W.; STEINER, C.; HARRIS, K.; DAS, K. C.; BIBENS, B. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. **ASABE**, v. 51, n. 6, p. 2061-2069, 2008.

GELDART, D.; WONG, A. C. Y. Fluidization of powders showing degrees of cohesiveness. **Chemical Engineering Science** . v. 39, n. 10, p. 1481-1488, 1984.

GELDART, D. Estimation of basic particle properties for use in fluid-particle process calculations. **Powder Technology**, v. 60, p. 1-13, 1986.

GÓMEZ, E. O.; ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M. M.; PÉREZ, L. E. B. Pirólise rápida de materiais lignocelulósicos para a obtenção de bioóleo. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. (Ed.). **Biomassa para energia**. Campinas: Editora Unicamp, 2009. Cap. 11, p. 353-418.

GREY, R. O.; BEDDOW, J. K. On the Hausner Ratio and its relationship to some properties of metal powders. **Powder Technology**, v. 2, n. 6, p. 323-326, 1969.

GUERRA, D. R. S.; NOGUEIRA, M. F. M. Caracterização da geração de energia elétrica na Amazônia. In: NOGUEIRA, M. F. M.; RENDEIRO, G (Ed.). **Combustão e gaseificação de biomassa sólida - Soluções energéticas para a Amazônia**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008. cap. 1, pag. 19-28.

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

HODGES, S. C. Soil Fertility Basics. In: **Soil Science Extension**. 2007 cap.1, p. 1-75.

ISLAM, F. M.; ZAILANI, R.; ANI, F. N. Pyrolytic oil from fluidized bed pyrolysis of palm shell and its characterization. **Renewable Energy**, v. 17, n. 1, p. 73-84, 1999.

JENKINS, B. M. Fuel properties for biomass materials. International Symposium on Application and Management of Energy in Agriculture: **The role of biomass fuels**. Delhi:21-23 maio, 1990.

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

KARIMI, E.; GOMEZ, A.; KYCIA, S. W.; SCHLAF, M. Thermal Decomposition of Acetic and Formic Acid Catalyzed by Red Mud—Implications for the Potential Use of Red Mud as a Pyrolysis Bio-Oil Upgrading Catalyst. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2747-2757, 2010a.

KARIMI, E. BRIENS, C.; BERRUTI, F.; MOLOODI, S.; TZANETAKIS, T.; THOMSON, M. J.; SCHLAF, M. Red mud as a catalyst for the upgrading of hemp-seed pyrolysis bio-oil. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 6586-6600, 2010b.

KORNDÖRFER, G. H.; LEPSH, I. Silicon in Agriculture. In: DATNOFF, L. E.; SNYDER, G. H.; KORNDÖRFER, G. H. (Ed.). **Chapter 7: Effect of silicon on plant growth and crop yield**, 2001. p. 133-147.

KUEHN, T. H.; RAMSEY, J. W.; THRELKELD, J. L. **Thermal Environmental Engineering**. 3^a Ed. , Editora Prentice Hall, 1998.

KUNII, D; LEVENSPIEL, O. **Fluidization engineering**. 2 ed. Stoneham: Butterworth - Heinemann, 1991.

LACLAIRE, C. E.; BARRETT, C. J.; HALL, K. **Technical , Environmental and Economic Feasibility of Bio-Oil in New Hampshire's North Country**. University of New Hampshire - Final Report, p. 1-95, 2002.

LAIRD, D. A.; BROWN, R. C.; AMONETTE, J. E.; LEHMANN, J. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. **Biofuel, Bioprod. and Bioref.**, v. 3, p. 547-562, 2009.

LI, X. R.; LIM, W. S.; IWATA, Y.; KOSEKI, H. Safety evaluation of sewage-sludge-derived fuels by comparison with other fuels. **Fire and materials**. v. 33, p. 187-200, 2009.

LUO, Z; WANG, S.; LIAO, Y.; ZHOU, J.; GU, Y.; CEN, K. Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 5, p. 455-462, 2004.

MASSARANI, R.; PEÇANHA, G. Dimensão característica e forma de partículas. In: ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS, 1986, Campinas. **Anais**. Campinas, 1986. v. 1, p. 302-312.

MIKKELSEN, R. Soil and Fertilizer Magnesium. **Better Crops**, v. 94, n. 2, p. 26-28, 2010.

MIRANDA, I. C. **Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa: bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2009. 199p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MIYAKE, Y.; TAKAHASHI, E. Effect of Silicon on the Growth of Solution Cultured Cucumber Plant. **Soil Science Plant Nutrition**, v. 29, n. 1, p. 71-84, 1983.

NEVES, D.; THUNMAN, H.; MATOS, A.; TARELHO, L; GÓMEZ-BAREA, A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 5, p. 611-630, 2011.

NIK-AZAR, M.; HAJALIGOL, M. R.; SOHRABI, M.; DABIR, B. Effects of heating rate and particle size on the products yields from rapid pyrolysis of beech-wood. **Fuel science & technology international**, v. 14, n. 4, p. 479-502, 1996.

NOGUEIRA, M. F. M.; RENDEIRO, G. Caracterização energética de biomassa vegetal. In: RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M. F. M (Ed.). Combustão e gaseificação de biomassa sólida - Soluções energéticas para a Amazônia. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008. cap. 3, p. 52-63.

OASMAA, A.; ELLIOTT, D. C.; KORHONEN, J. Acidity of biomass fast pyrolysis bio-oils. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 6548-6554, 2010.

Organização Nacional do Sistema Elétrico (ONS). Disponível em:

http://www.ons.org.br/conheca_sistema/mapas_sin.aspx . Acesso em 10/07/2012

PATWARDHAN, P. R.; SATRIO, J. A.; BROWN, R. C.; SHANKS, B. H. Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose. **Bioresource technology**, v. 101, n. 12, p. 4646-55, 2010.

QU, T.; GUO, W.; SHEN, L.; XIAO, J.; ZHAO, K. Experimental study of biomass pyrolysis based on the three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. **Ind. Eng. Chem Res.** v. 50, p. 10424-10433, 2011.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**. v. 75, n. 8, p. 987-998, 1996.

REDDY, B. S. Biomass energy for India: an Overview. **Energy Conversion and Management**, v. 35, n. 4, p. 341-361, 1994.

RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M. F. M.; ZÁRATE, H. Centrais térmicas por gaseificação. In: RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M. F. M (Ed.). **Combustão e gaseificação de biomassa sólida - Soluções energéticas para a Amazônia**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008. cap. 7, p. 88-105

ROBSON, A. **PyNe newsletter** No. 11. UK: Aston University, 2001.

RONDON, M. A.; LEHMANN, J.; RAMÍREZ, J.; HURTADO, M. Biological nitrogen fixation by common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) increases with bio-char additions. **Biol. Fertil. Soils**, v. 43, p. 699-708, 2007.

SALEHI, E.; ABEDI, J.; HARDING, T. Bio-oil from Sawdust: Effect of Operating Parameters on the Yield and Quality of Pyrolysis Products. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 9, p. 4145-4154, 2011.

SCALA, F.; CHIRONE, R. Combustion and attrition of biomass char in a fluidized bed. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 1, p. 91-102, 2006

SCOTT, D. S.; PISKORZ, J.; RADLEIN, D. Liquid products from the continuous flash pyrolysis of biomass. **Ind. Chem. Process Des. Dev.**, v 24, n. 3, p. 581-588, 1985.

SCOTT, D. S.; PISKORZ, J. The flash pyrolysis of aspen-poplar wood. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 60, n. 5, p. 666-674, 1982.

SCOTT, D. S.; LEGGE, R. L.; PISKORZ, J.; MAJERSKI, P. RADLEIN, D. Fast pyrolysis of biomass for recovery of special chemicals. In: BRIDGWATER, A. V. BOOCOOCK, D. C. G. (Ed.). **Developments in thermochemical biomass conversion**. London: Elsevier, 1997. p. 523-535.

SHAFIZADEH, F.; FURNEAUX, R. H., COCHRAN, T. G., SCHOLL, J. P., SAKAI, Y. Production of levoglucosan and glucose from pyrolysis of cellulosic materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 23, n. 12, p. 3525-3539, 1979.

SHEN, J. WANG, X. S.; PEREZ, M. G.; MOURANT, D.; RHODES, M. J.; LI, C. Z. Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass. **Fuel**, v. 88, n. 10, p. 1810-1817, 2009.

SILVA, J. P. **Caracterização da casca de café (*coffea arabica*, L) in natura, e de seus produtos obtidos pelo processo de pirólise em reator mecanicamente agitado**. 2012. 119p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp.

SIPILÄ, K. KUOPPALA, E.; FAGERNÄS, L.; OASMAA, A. Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 2, p. 103-113, 1998

SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C.; VAN WYLEN, G. J. Fundamentos da termodinâmica. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda, 1998. 537p.

SULAIMAN, F. ABDULLAH, N. Optimum conditions for maximising pyrolysis liquids of oil palm empty fruit bunches. **Energy**, v. 36, n. 5, p. 2352-2359, 2011.

TWIDELL, J. Renew Energy World. **Biomass Energy**, v. 3, p. 38-39, 1998.

VAMVUKA, D. Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes — An overview. **International Journal of Energy Research**, n. 35, p. 835-862, 2011.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K., VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913-933, doi:10.1016/j.fuel.2009.10.022, 2010.

VIANA, A. L.; SOUZA, C. S. C. R.; SANTOS, I. N. L.; SOUZA, J. G.; CASTRO, A. P. **Aspectos gerais da comercialização do tucumã nas feiras da cidade de Manaus/AM**. In: I SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS DO AMBIENTE E SUSTENTABILIDADE NA AMAZÔNIA. **Anais**, Manaus, UFAM, 2010. p. 1-8.

WANG, W.; ZHANG, J.; YANG, S.; ZHANG, H.; YANG, H. YUE, G. Experimental study on the angle of repose of pulverized coal. **Particuology**, v. 8, n. 5, p. 482-485, 2010.

WANG, X.; KERSTEN, S. R.; PRINS, W.; VAN SWAAIJ, W. P. Biomass Pyrolysis in a Fluidized Bed Reactor. Part 2: Experimental Validation of Model Results. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, n. 23, p. 8786-8795, 2005.

XU, R.; FERRANTE, L. BRIENS, C.; BERRUTI, F. Flash pyrolysis of grape residues into biofuel in a bubbling fluid bed. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, n. 1, p. 58-65, 2009.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

YODER, J. GALINATO, S.; GRANATSTEIN, D.; PÉREZ, M. G. Economic tradeoff between biochar and bio-oil production via pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1851-1862, 2011.

Red mud and bio-oil. Disponível em: <http://opensourceecology.org/wiki/Red_Mud_and_Bio-Oil>. Acesso em 28/06/2012.

APÊNDICE A – Análises granulométricas

Tabela A.1 - Resultados da primeira análise granulométrica das partículas das sementes de tucumã.

Tyler	Abertura da Malha (mm)	dpi (μm)	massa retida (g)	fração mássica xi (%)	fração acumulada Xi (%)	Xi/Dpi
08	2,00	2000	0,0000	0,00	100	0,000000
10	1,68	1680	13,6753	8,19	91,81	0,000049
12	1,41	1545	18,7543	11,24	80,57	0,000073
14	1,19	1300	15,9757	9,57	71,00	0,000074
16	1,00	1095	35,4260	21,23	49,77	0,000194
20	0,84	920	19,1233	11,46	38,32	0,000125
28	0,60	720	26,0272	15,59	22,72	0,000217
32	0,50	550	9,9719	5,97	16,75	0,000109
35	0,42	460	7,9795	4,78	11,97	0,000104
42	0,35	385	3,7430	2,24	9,72	0,000058
48	0,30	325	10,2444	6,14	3,59	0,000189
65	0,21	256	4,8178	2,89	0,70	0,000113
80	0,18	195	0,4903	0,29	0,40	0,000015
Fundo	-	89	0,6756	0,40	0,00	0,000046
		Soma	166,9043	100,00		
Diâmetro da partícula - dp (10^{-6} m)						733,48

Tabela A.2 - Resultados da segunda análise granulométrica das partículas das sementes de tucumã.

Tyler	Abertura da Malha (mm)	dpi (μm)	massa retida (g)	fração mássica xi	fração acumulada Xi (%)	Xi/Dpi
08	2,00	2000	0,0000	0,00	100	0,000000
10	1,68	1680	13,2255	8,19	91,81	0,000049
12	1,41	1545	19,7293	12,22	79,59	0,000079
14	1,19	1300	14,6562	9,08	70,51	0,000070
16	1,00	1095	35,2946	21,86	48,65	0,000200
20	0,84	920	19,2627	11,93	36,71	0,000130
28	0,60	720	18,1817	11,26	25,45	0,000156
32	0,50	550	11,7305	7,27	18,19	0,000132
35	0,42	460	8,3804	5,19	13,00	0,000113
42	0,35	385	3,8426	2,38	10,62	0,000062
48	0,30	325	5,4912	3,40	7,21	0,000105
65	0,21	256	10,5483	6,53	0,68	0,000255
80	0,18	195	0,5093	0,32	0,36	0,000016
Fundo	-	89	0,5887	0,36	0,00	0,000041
		Soma	161,4410	100,00		
Diâmetro da partícula - dp (10^{-6} m)						710,45

Tabela A.3 - Resultados da terceira análise granulométrica das partículas das sementes de tucumã.

Tyler	Abertura da Malha (mm)	dpi (μm)	massa retida (g)	fração mássica xi	fração acumulada Xi (%)	Xi/Dpi
08	2,00	2000	0,0000	0,00	100	0,000000
10	1,68	1680	12,1342	7,78	92,22	0,000046
12	1,41	1545	18,2370	11,69	80,53	0,000076
14	1,19	1300	12,3986	7,95	72,59	0,000061
16	1,00	1095	34,7858	22,30	50,29	0,000204
20	0,84	920	19,8961	12,75	37,54	0,000139
28	0,60	720	18,6159	11,93	25,60	0,000166
32	0,50	550	10,1115	6,48	19,12	0,000118
35	0,42	460	8,6855	5,57	13,55	0,000121
42	0,35	385	3,5560	2,28	11,28	0,000059
48	0,30	325	9,3505	5,99	5,28	0,000184
65	0,21	256	6,8012	4,36	0,92	0,000170
80	0,18	195	0,8706	0,56	0,36	0,000029
Fundo	-	89	0,5689	0,36	0,00	0,000041
		Soma	156,0118	100,00		
Diâmetro da partícula - dp (10^{-6} m)						707,35

Tabela A.4 - Média dos resultados da análise granulométrica das partículas das sementes de tucumã.

Tyler	Abertura da Malha (mm)	dpi (μm)	massa retida (g)	fração mássica xi (%)	fração acumulada Xi (%)	Xi/Dpi
08	2,00	2000	0,0000	0,00	100,00	0,000000
10	1,68	1680	13,0117	8,05	91,95	0,000048
12	1,41	1545	18,9069	11,72	80,23	0,000076
14	1,19	1300	14,3435	8,87	71,36	0,000068
16	1,00	1095	35,1688	21,79	49,57	0,000199
20	0,84	920	19,4274	12,05	37,52	0,000131
28	0,60	720	20,9416	12,93	24,59	0,000180
32	0,50	550	10,6046	6,57	18,02	0,000120
35	0,42	460	8,3485	5,18	12,84	0,000113
42	0,35	385	3,7139	2,30	10,54	0,000060
48	0,30	325	8,3620	5,18	5,36	0,000159
65	0,21	256	7,3891	4,59	0,77	0,000179
80	0,18	195	0,6234	0,39	0,38	0,000020
Fundo	-	89	0,6111	0,38	0,00	0,000043
		Soma	161,4524	100,00		
Diâmetro da partícula - dp (10^{-6} m)						717,10

APÊNDICE B – Esfericidade das partículas

ESFERICIDADE DE PARTÍCULAS ISOMÉTRICAS

$$\phi = \frac{d_{\text{inscrito}}}{d_{\text{circunscrito}}}$$

Exp.	d _{inscrito} (mm)	d _{circunscrito} (mm)	φ
1	3,85	10,30	0,37
2	3,52	8,76	0,40
3	4,26	7,84	0,54
4	3,90	6,15	0,63
5	3,45	5,05	0,68
6	6,10	8,90	0,69
7	4,40	6,85	0,64
8	3,25	6,35	0,51
9	3,10	4,75	0,65
10	3,05	4,25	0,72
11	3,00	7,60	0,39
12	2,65	4,85	0,55
13	3,15	5,85	0,54
14	3,2	4,70	0,68
15	3,35	4,70	0,71
16	4,35	8,32	0,52
17	3,50	7,45	0,47
18	4,90	11,80	0,42
19	2,30	3,50	0,66
20	4,14	11,10	0,37
21	3,80	10,56	0,36
22	4,42	7,16	0,62
23	4,35	8,32	0,52
24	3,82	6,10	0,63
25	3,60	8,74	0,41
26	2,94	4,90	0,60
27	4,35	8,32	0,52
28	4,35	8,32	0,52
29	3,60	9,12	0,39

Exp.	d _{inscrito} (mm)	d _{circunscrito} (mm)	φ
51	4,35	8,32	0,10
52	4,30	6,45	0,67
53	2,55	4,70	0,54
54	3,75	9,30	0,40
55	2,90	7,25	0,40
56	2,90	5,75	0,50
57	2,70	6,40	0,42
58	2,95	7,00	0,42
59	4,65	8,15	0,57
60	4,80	5,75	0,83
61	3,60	5,70	0,63
62	3,75	5,70	0,66
63	4,35	8,32	0,52
64	3,60	6,65	0,54
65	3,30	5,70	0,58
66	2,25	5,70	0,39
67	2,25	5,70	0,39
68	2,25	4,55	0,49
69	4,35	8,32	0,52
70	4,35	8,32	0,52
71	5,20	11,25	0,46
72	5,30	11,60	0,46
73	4,10	5,40	0,76
74	5,30	8,55	0,62
75	3,15	4,40	0,72
76	4,05	10,90	0,37
77	5,35	8,20	0,65
78	3,60	5,45	0,66
79	3,50	4,20	0,83

30	4,84	6,76	0,72
31	3,40	5,92	0,57
32	3,56	9,20	0,39
33	2,84	6,10	0,47
34	3,32	8,62	0,39
35	3,88	10,74	0,36
36	3,12	7,10	0,44
37	2,60	7,76	0,34
38	3,88	8,62	0,45
39	4,34	6,88	0,63
40	3,84	7,26	0,53
41	4,35	8,32	0,52
42	2,70	7,90	0,34
43	3,28	9,12	0,36
44	4,35	8,32	0,52
45	3,50	6,86	0,51
46	3,36	8,22	0,41
47	4,35	8,32	0,52
48	3,04	6,18	0,49
49	5,65	11,35	0,50
50	3,80	6,65	0,57

80	3,60	9,80	0,37
81	5,20	8,45	0,62
82	4,22	8,74	0,48
83	4,35	8,32	0,52
84	3,48	8,20	0,42
85	4,22	6,48	0,65
86	2,72	7,98	0,34
87	4,35	8,32	0,52
88	4,06	7,76	0,52
89	4,60	6,40	0,72
90	3,44	9,60	0,36
91	4,35	8,32	0,52
92	3,44	6,80	0,51
93	5,70	9,80	0,58
94	4,35	8,32	0,52
95	3,24	9,00	0,36
96	3,30	8,62	0,38
97	4,10	9,4	0,44
98	2,80	6,5	0,43
99	5,10	8,42	0,61
100	2,80	6,05	0,46

Resultado:

Média	0,52
Desv. Pad	0,12

APÊNDICE C – MASSA ESPECÍFICA REAL



Central Analítica – Instituto de Química – UNICAMP CA 161/11 2ª Edição - III

RESULTADO DE ANÁLISE CA 161/11 2ª Edição - III

Empresa	UNICAMP – FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
Endereço	Campus Unicamp, s/n CEP: 13083-970 – Campinas / SP
A/C	Arai Augusta Bernardez / João Paulo da Silva
E-mail	arai@fem.unicamp.br e joaopaulo@fem.unicamp.br
Telefone	(19) 3521-3370

1. PROBLEMA ANALÍTICO

Análise elementar CHN e determinação da densidade por picnometria de gás hélio em uma amostra de biomassa.

2. AMOSTRAS

A amostra foi recebida em 30 de Maio de 2011 (para análise elementar CHN) e em 14 de março de 2012 (para determinação da densidade), a temperatura ambiente. A amostragem foi de responsabilidade do cliente e as identificações das amostras estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Legenda de identificação das amostras.

Central Analítica	Cliente
AM 0275/12	Tucumã
AM 0528/11	Caroço de Tucumã

3. MÉTODOS DE ANÁLISE

3.1 Análise Elementar CHN: Procedeu-se conforme manual de operação do equipamento.
Equipamento: Perkin Elmer – Series II 2400.

3.2 Determinação da densidade por picnometria de gás Hélio: A amostra foi analisada conforme manual de operação do equipamento.
Equipamento: Quantachrome Ultrapyc 1200e.

4. RESULTADOS

Os resultados obtidos estão resumidos nas Tabelas 2 e 3.



Tabela 2 - Resultados de análise elementar CHN para a amostra Carço de Tucumã.¹

Amostra	Carbono (%m/m)	Hidrogênio (% m/m)	Nitrogênio (% m/m)
Carço de Tucumã	51,5 (± 0,2)	6,4 (± 0,1)	0,6 (± 0,1)

¹ Resultados expressos como média e desvio da média de duas determinações.

Tabela 3 - Resultados de densidade para a amostra Tucumã.¹

Amostra	Densidade (g/cm ³)
Tucumã	1,2988 (± 0,0008)

¹ Resultados expressos como média e estimativa do desvio padrão de dez determinações.

Obs.1: Os resultados referem-se exclusivamente à análise em amostras entregues pelo cliente à Central Analítica - IQ/UNICAMP.

Obs.2: Fica o cliente notificado que o uso do nome do Instituto de Química da UNICAMP e a reprodução deste resultado de análise somente podem ser feitos sob prévia autorização.

Obs.3: O conteúdo e as conclusões aqui apresentadas são de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es) e não representam a opinião da Universidade Estadual de Campinas nem a compromete.

Obs.4: Esse resultado de análise substitui o emitido em 28 de Junho de 2011.

Campinas, 02 de Maio de 2012.

Susanne Rath
Prof^a. Dra. Susanne Rath
Comissão Gestora
CRQ: 04162641 - 4ª Região
02 / 05 / 12

Lais Moraes
Dra. Lais Sayuri Ribeiro de Moraes
Gerente Técnico
CRQ: 04163225 - 4ª Região
02 / 05 / 12

Central Analítica
Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas
CP6154 - CEP: 13083-970 - Campinas, SP
Fone: (19) 3521-3007 FAX: (19) 3521-3052
E-mail: ca@iqm.unicamp.br

APÊNDICE D – Massa específica aparente

Semente de Tucumã		Teste			
		1	2	3	4
Massa picnômetro vazio (mpic)	g	27,7386	26,3091	27,7381	26,3089
Massa picnômetro + Massa n-heptano (mpic+n-hep)	g	45,0925	47,3814	45,0610	47,3705
Massa n-heptano	g	17,3539	21,0723	17,3229	21,0616
Massa sólido (msol)	g	0,3548	0,4866	0,5838	0,4568
Massa picnômetro + Massa sólido (mpic+sol)	g	28,0934	26,7957	28,3219	26,7657
Massa picnômetro + Massa sólido + Massa n-heptano (mpic+sol+n-hep)	g	45,2482	47,6270	45,3270	47,5596
Massa n-heptano'	g	17,1548	20,8313	17,0051	20,7939
Temperatura n-heptano (T)	°C	22,00	21,00	22,50	22,50
Massa específica do n-heptano	g/cm ³	0,6833	0,6842	0,6829	0,6829
Volume de n-hep adicionado no picnômetro s/ sólido (V)	cm ³	25,3960	30,7998	25,3662	30,8408
Volume de n-hep adicionado no picnômetro c/ sólido (V')	cm ³	25,1046	30,4476	24,9008	30,4489
Volume de material sólido adicionado ao picnômetro	cm ³	0,2914	0,3523	0,4654	0,3920
Massa específica do material sólido	g/cm ³	1,2177	1,3814	1,2545	1,1653
		pap (kg/m ³)		1254,73	
		Desvio Padrão (kg/m ³)		92,03	

APÊNDICE E – Massa específica e porosidade do leito empacotado naturalmente

<i>Parâmetro</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio</i>
<i>Massa do leito, $m_s (10^{-3} \text{ kg})$</i>	30,80	30,72	31,16	30,89	0,23
<i>Volume do leito, $V_m (10^{-6} \text{ m}^3)$</i>	60	60	60	60	0,00
<i>massa específica do leito empacotado naturalmente, $\rho_m (\text{kg/m}^3)$</i>	513,26	512,08	519,26	514,87	3,85
<i>Porosidade do leito empacotado naturalmente, $\epsilon_m (-)$</i>	0,59	0,59	0,59	0,59	0,001

APÊNDICE F – Massa específica do leito compactado

	1	2	3	Média	Desvio
Peso (10^{-3} kg)	30,7955	30,7247	31,1557	30,8920	0,2311
Massa específica inicial do leito (kg/m^3)	513,26	512,08	519,26	514,87	3,85
Volume do leito após 100 batidas ($\cdot 10^{-6}\text{m}^3$)	52	55	53	53,33	1,53
Massa específica do leito após 100 batidas (kg/m^3)	592,22	558,63	587,84	579,57	18,26
Volume do leito após 200 batidas ($\cdot 10^{-6}\text{m}^3$)	51	53	51	51,67	1,15
Massa específica do leito após 200 batidas (kg/m^3)	603,83	579,71	610,90	598,15	16,35
Volume do leito após 300 batidas ($\cdot 10^{-6}\text{m}^3$)	51	52	51	51,33	0,58
Massa específica do leito após 300 batidas (kg/m^3)	603,83	590,86	610,90	601,86	10,16

Média	593,19	14,93
-------	--------	-------

APÊNDICE G – Análise Elementar

Tabela 1 - Resultado da análise elementar do carvão (% base seca).

Ultimate Analysis				
Sample Name	File Name	Nitrogen	Carbon	Hydrogen
cl_biochar_tucuma_400C	cl_biochar_tucuma_400C	1,266734242	77,913307	3,874302864
cl_biochar_tucuma_400C_r1	cl_biochar_tucuma_400C_r1	0,792397499	39,78067	1,95531857
cl_biochar_tucuma_450C	cl_biochar_tucuma_450C	1,060245633	64,802376	2,075154543
cl_biochar_tucuma_450C_r1	cl_biochar_tucuma_450C_r1	1,319936275	87,761688	2,41610384
cl_biochar_tucuma_500C	cl_biochar_tucuma_500C	2,362035275	62,24776	4,296423435
cl_biochar_tucuma_500C_r1	cl_biochar_tucuma_500C_r1	1,083762646	62,452442	2,271890879
cl_biochar_tucuma_550C	cl_biochar_tucuma_550C	1,008319259	61,335129	2,146470785
cl_biochar_tucuma_550C_r1	cl_biochar_tucuma_550C_r1	1,216622114	77,369835	3,37872529
cl_biochar_tucuma_600C	cl_biochar_tucuma_600C	0,855273128	55,971676	2,595832825
cl_biochar_tucuma_600C_r1	cl_biochar_tucuma_600C_r1	0,905916691	66,372528	2,070128918

Tabela 2 - Resultado da análise elementar da fração líquida (% base seca)..

Sample Name	File Name	Nitrogen	Carbon	Hydrogen
CL_16sep_biooil400_ESP	CL_16sep_biooil400_ESP	0,433	59,242	10,233
CL_16sep_biooil400_ESP_r1	CL_16sep_biooil400_ESP_r1	0,407	57,429	10,333
CL_16sep_biooil400_cond	CL_16sep_biooil400_cond	0,292	55,852	10,344
CL_16sep_biooil400_cond_r1	CL_16sep_biooil400_cond_r1	0,300	57,048	10,473
CL_16sep_biooil450_ESP	CL_16sep_biooil450_ESP	1,049	61,839	8,629
CL_16sep_biooil450_ESP_r1	CL_16sep_biooil450_ESP_r1	0,989	63,773	9,175
CL_16sep_biooil450_cond	CL_16sep_biooil450_cond	0,955	63,354	9,099
CL_16sep_biooil450_cond_r1	CL_16sep_biooil450_cond_r1	0,968	63,354	9,099
CL_16sep_biooil500_ESP	CL_16sep_biooil500_ESP	0,514	65,029	9,052
CL_16sep_biooil500_ESP_r1	CL_16sep_biooil500_ESP_r1	0,357	65,109	10,036
CL_16sep_biooil500_cond	CL_16sep_biooil500_cond	0,351	67,452	10,558
CL_16sep_biooil500_cond_r1	CL_16sep_biooil500_cond_r1	0,381	70,681	10,787
CL_16sep_biooil550_ESP	CL_16sep_biooil550_ESP	0,505	65,831	9,852
CL_16sep_biooil550_ESP_r1	CL_16sep_biooil550_ESP_r1	0,491	63,672	9,745
CL_16sep_biooil550_cond	CL_16sep_biooil550_cond	0,615	70,169	9,748
CL_16sep_biooil550_cond_r1	CL_16sep_biooil550_cond_r1	0,625	70,205	10,524
CL_16sep_biooil600_ESP	CL_16sep_biooil600_ESP	1,381	58,627	7,694
CL_16sep_biooil600_ESP_r1	CL_16sep_biooil600_ESP_r1	1,319	58,239	7,782
CL_16sep_biooil600_cond	CL_16sep_biooil600_cond	1,181	64,679	9,065
CL_16sep_biooil600_cond_r1	CL_16sep_biooil600_cond_r1	1,159	65,297	9,188

Tabela 3 - Resultado da análise elementar da fração líquida (% base seca).

Sample Name	File Name	Nitrogen	Carbon	Hydrogen
CL_16sep_raw_mix.seed	CL_16sep_raw_mix.seed	1,054772615	54,01789093	7,554607868
CL_16sep_raw_mix.seed_r1	CL_16sep_raw_mix.seed_r1	1,118174791	55,71821976	7,797867298

APÊNDICE H – Análise Imediata

Tabela H.1 - Resultado da análise imediata da semente de tucumã (% base seca)

<i>Teste</i>	<i>Umidade</i>	<i>Carbono</i>	<i>Voláteis</i>	<i>Cinzas</i>
1	10,26	20,82	76,13	3,05
2	10,11	20,55	76,61	2,84
3	9,98	20,69	76,33	2,98
4	10,02	20,57	76,36	3,07
5	10,23	20,18	76,43	3,39
Média	10,12	20,56	76,37	3,06

APÊNDICE I – Análise Termogravimétrica – TG/DTG

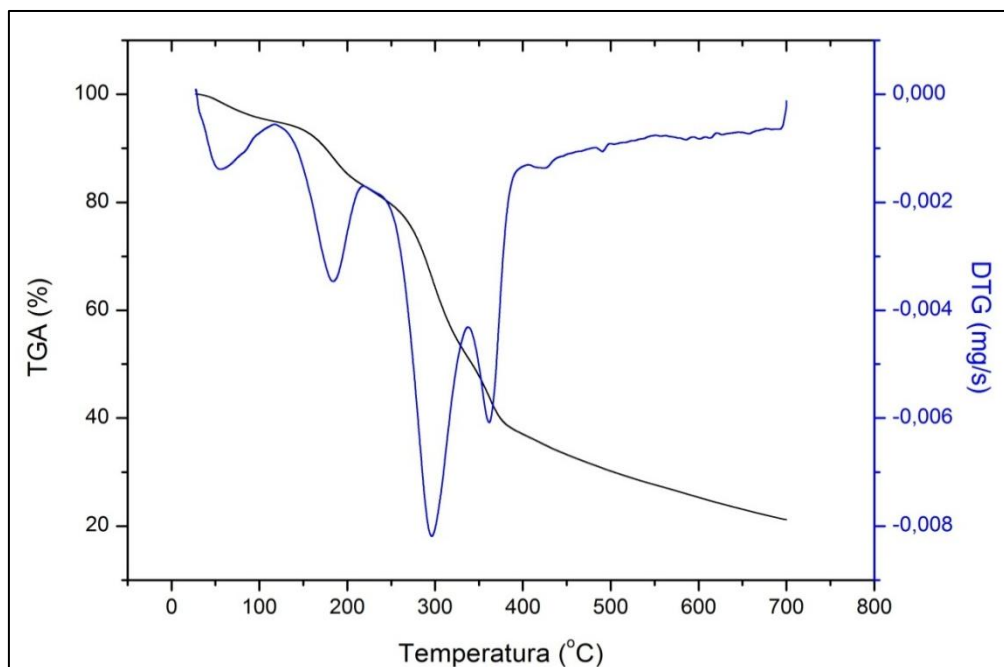


Figura 1 - Resultado do teste 1 do TG/DTG

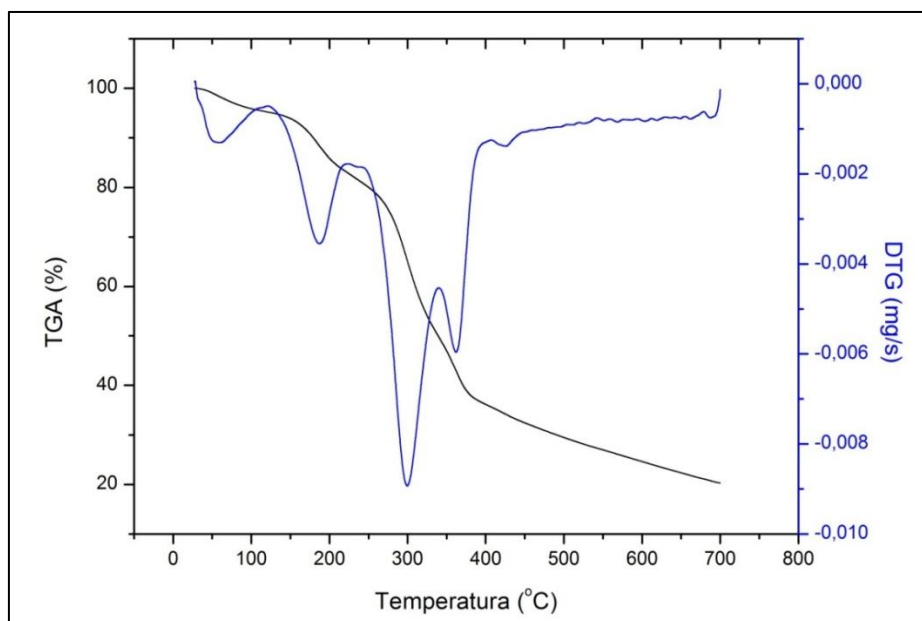


Figura 2 - Resultado do teste 2 do TG/DTG

APÊNDICE J – Análise Térmica Diferencial – DTA

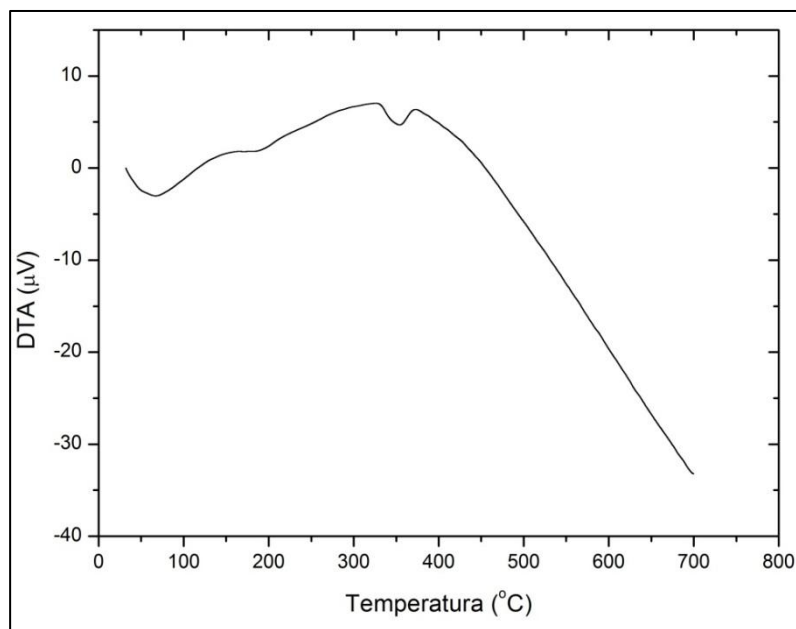


Figura 1- Resultado do primeiro teste de DTA.

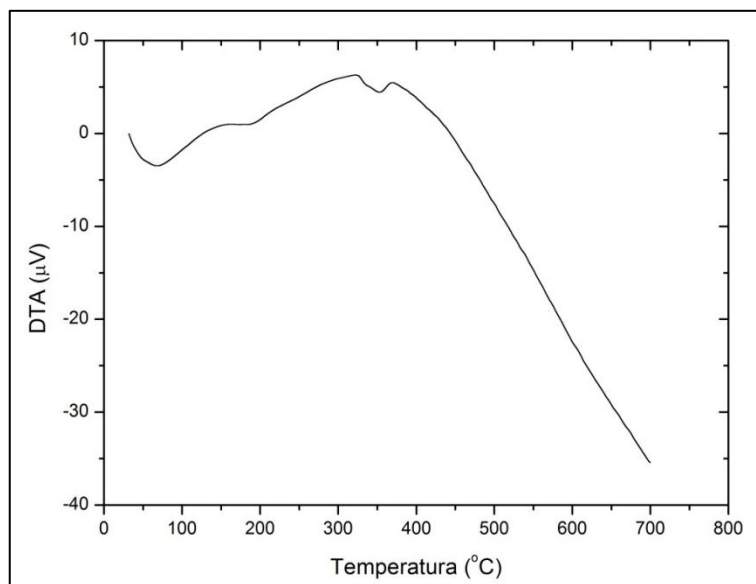


Figura 2- Resultado do segundo teste de DTA

APÊNDICE K – Rendimentos dos produtos gerados no processo de pirólise em função da temperatura do processo.

Produto Gerado	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
Fração líquida (%)	40,26	49,85	59,21	54,71	51,75
	42,20	50,60	59,30	53,25	50,00
			61,50		
			56,80		
	Média	41,23	50,23	59,20	53,98
Carvão	31,58	19,45	10,12	8,15	7,50
	28,70	20,23	9,30	8,87	11,78
			9,50		
			8,87		
	Média	30,14	19,84	9,45	8,51
Gases	28,16	30,70	30,67	37,14	40,75
	29,10	29,17	31,40	37,88	38,22
			29,00		
			34,33		
	Média	28,63	29,94	31,35	37,51

APÊNDICE L – Teor de umidade da fração líquida (% base seca)

Temperatura (°C)	Teste 1	Teste 2	Média
400	43,81	35,31	40,61
450	34,65	21,65	26,65
500	28,66	22,56	25,86
550	25,34	13,14	18,64
600	35,89	27,89	32,49

APÊNDICE M – Poder Calorífico Superior

Tabela 1 - Poder Calorífico Superior da semente de tucumã triturada *in-natura* (base úmida).

Teste	Amostra (g)	PCS (MJ/kg)
1	0,59	21,00
2	0,53	21,20
3	0,54	21,05
	Média	21,08

Tabela 2 - Poder Calorífico Superior (PCS) do Carvão (base úmida, livre de cinzas)

<i>T</i>	<i>PCS (MJ/kg)</i>	<i>Média</i>
400	33,27	33,11
400	32,95	
450	31,61	31,17
450	30,73	
500	27,51	28,41
500	29,32	
550	26,70	27,43
550	28,16	
600	25,63	24,69
600	23,74	

Tabela 3 - Poder Calorífico Superior da fração líquida (base seca).

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>PCS (MJ/kg)</i>		<i>Média</i>
	<i>Teste 1</i>	<i>Teste 2</i>	
400	13,27	11,47	12,37
450	17,38	15,98	16,68
500	21,02	19,42	20,22
550	31,18	29,78	30,48
600	27,37	26,17	26,77

APÊNDICE N – Resultados da Cromatografia Gasosa e PCS dos Gases

Tabela 1 - Resultados das análises dos gases não condensáveis gerados para $T_R = 450^\circ\text{C}$.

Composto	$X_{g,i}$ (mol %)	$n_{g,i} \cdot 10^{-5}$ (mol/s) [Eq. (4.17)]	$m'_{g,i} \cdot 10^{-3}$ (g/s) [Eq. (4.18)]	$\eta_{g,i}$ (% molar) [Eq. (4.25)]	$PCS_{g,i}$ (J/kg) [Eq. (4.26)]
H2	0,19	4,27	0,085	0,13	0,19
CH4	1,11	0,25	3,92	6,06	3,36
CO	1,21	0,27	7,44	11,51	1,16
CO2	4,44	0,98	43,0	66,58	0,00
Etano	0,27	5,98	1,79	2,78	1,44
Etileno	0,13	2,80	0,78	1,21	0,57
C3	0,67	0,15	6,37	9,86	4,97
C4	0,10	2,11	1,20	1,86	0,92

Tabela 2 - Resultados das análises dos gases não condensáveis gerados para $TR = 500^\circ\text{C}$.

Composto	$X_{g,i}$ (mol %)	$n_{g,i} \cdot 10^{-5}$ (mol/s) [Eq. (4.17)]	$m'_{g,i} \cdot 10^{-3}$ (g/s) [Eq. (4.18)]	$\eta_{g,i}$ (% molar) [Eq. (4.25)]	$PCS_{g,i}$ (J/kg) [Eq. (4.26)]
H2	1,35	2,97	0,59	0,37	0,52
CH4	1,40	3,09	4,94	3,06	1,69
CO	4,75	0,10	29,32	18,11	1,83
CO2	9,65	0,21	93,51	57,87	0,00
Etano	0,82	1,81	5,43	3,36	1,75
Etileno	0,96	2,12	5,94	3,68	1,74
C3	1,35	2,98	12,81	7,93	3,99
C4	0,72	1,60	9,10	5,63	2,79

Tabela 3 - Resultados das análises dos gases não condensáveis gerados para $TR = 600^\circ\text{C}$.

Composto	$X_{g,i}$ (mol %)	$n_{g,i} \cdot 10^{-5}$ (mol/s) [Eq. (4.17)]	$m'_{g,i} \cdot 10^{-3}$ (g/s) [Eq. (4.18)]	$\eta_{g,i}$ (% molar) [Eq. (4.25)]	$PCS_{g,i}$ (J/kg) [Eq. (4.26)]
H2	2,46	5,19	1,04	0,59	0,84
CH4	2,07	4,36	6,98	3,99	2,21
CO	7,46	0,16	44,1	25,19	2,55
CO2	8,97	0,19	83,4	47,62	0,00
Etano	1,22	2,58	7,74	4,42	2,29
Etileno	1,32	2,78	7,78	4,44	2,10
C3	1,41	2,98	12,8	7,32	3,69
C4	0,94	1,98	11,3	6,43	3,18

ANEXO A – Procedimento da Análise Imediata

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

Etapa 1

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

Etapa 2

Posteriormente é determinado o teor de voláteis que consiste em submeter 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.

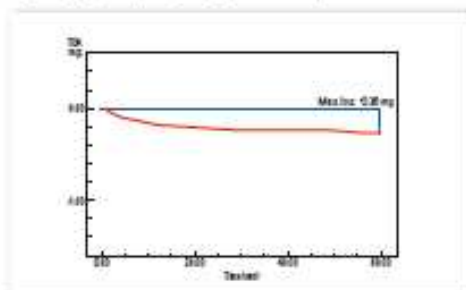
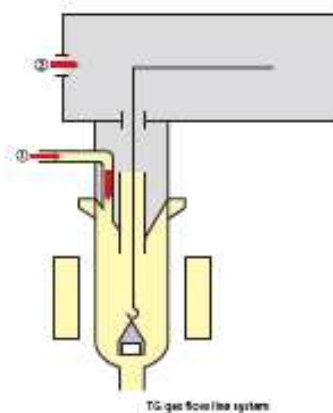
Etapa 3

Determinada a fração volátil, a amostra é 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 é volatilizado, restando apenas cinzas (ASTM D 1102-84). Em outras palavras, a diferença entre a massa inicial da amostra e a massa de cinzas fornece o teor de carbono fixo.

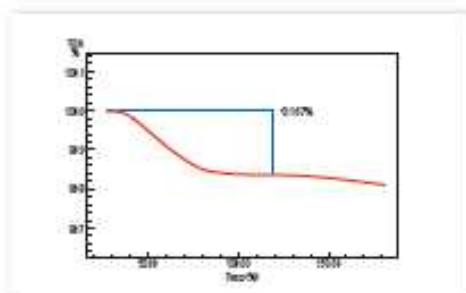
ANEXO B – Especificações do aparelho de TG/DTG

Measurement can be performed in various gases and high-capacity cells can be used.

In the gas flow line of the TGA-50 Series, active gas can be introduced from ① shown in the figure on the right while protecting the balance unit by feeding inert gas or other material from ②. A compact balance mechanism and small heating furnace are employed for the minimum dead volume and higher air tightness and gas displacement efficiency. In addition, various types of measurements can be performed by using high-capacity cells specially designed for the suspension method.



Measurement of the Water Vapor Transmission Rate of a Film for Foods (using the TGA-51 and special cell)



Measurement of the Moisture Content of PET Fiber (using a quartz crucible)



Specifications

Model	TGA-50	TGA-50H	TGA-51	TGA-51H
Measurement Temperature Range	Ambient to 1000 °C	Ambient to 1500 °C	Ambient to 1000 °C	Ambient to 1500 °C
Weight Measuring Range	±20 mg, ±200 mg		±20 mg, ±200 mg, ±2000 mg	
Weight Readability	0.1 µg max.			
Sample Mass	1 g including tare		10 g including tare	
Atmosphere Control	A single flowmeter for the air, inert gas flow, and atmosphere gas is built in.			
Dimensions and Weight	W173 × D550 × H500 mm, 23 kg		W173 × D600 × H540 mm, 25 kg	
Power Supply	AC 100 V, 120 V, 220 V, 240 V, 500 VA, 50/60 Hz	AC 100 V, 120 V, 220 V, 240 V, 1.2 kVA, 50/60 Hz	AC 100 V, 120 V, 220 V, 240 V, 1 kVA, 50/60 Hz	AC 100 V, 120 V, 220 V, 240 V, 1.5 kVA, 50/60 Hz

TGA-50 series
THERMogravimetric ANALYZER

ANEXO C - Especificações do aparelho de DTA

PRODUCT LABORATORY INSTRUMENTS

DTA-50

Thermal Analysis Instruments

Features

High Temperature Heat Flux DTA Provides Quantitative Calorimetry Measurements

- Quick Response and High Sensitivity
- Accurate Temperature Control
- High Temperature DSC Type Performance
- Rapid Atmosphere Purge



Specifications

Temperature Range	Ambient to 1500° C (Accurate use up to 1100°C)
Temperature program format	99 steps maximum
Temperature program file	Up to 100 files
Measuring Range (DTA/DSC)	0.2 to 1000 V/0.2mW
Sample	Solid or liquid
Signal Output	Analog and digital
Dimensions (mm)	173W x 540D x 400H
Programmable Heating Rate	0.1 to 50.0°C/min, and 0.1 to 50.0°C/hour
Power Supply	AC100V,120V,220V 240V, 1.2kVA, 50/60Hz
Hold Time	0 to 999 min, 0 to 999 hour
Atmosphere control	Built-in gas flowmeter (250 ml/min maximum)

Copyright (C) 2012 Shimadzu Scientific Instruments All Rights Reserved.