



Rafael Piatto Berton

Análise Teórica Comparativa de Eficiência Energética de Sistemas Integrados para Pirólise Rápida de Biomassa

127/2012

**CAMPINAS
2012**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

Rafael Piatto Berton

Análise Teórica Comparativa de Eficiência Energética de Sistemas Integrados para Pirólise Rápida de Biomassa

Orientador: Prof. Dr. Waldir Antônio Bizzo

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 RAFAEL PIATTO BERTON E ORIENTADA
PELO PROF. DR. WALDIR ANTÔNIO BIZZO.

A handwritten signature in black ink, appearing to be "W. Bizzo", is written over a horizontal line.

ASSINATURA DO ORIENTADOR

**CAMPINAS
2012**

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

B462a Berton, Rafael Piatto
 Análise teórica comparativa de eficiência energética
de sistemas integrados para pirólise rápida de biomassa /
Rafael Piatto Berton. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

 Orientador: Waldir Antônio Bizzo.
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

 1. Pirólise. 2. Biomassa. 3. Integração energética. 4.
Bio-óleo. 5. Carvão. I. Bizzo, Waldir Antônio. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Comparative theoretical analysis of energetic efficiency of
integrated systems for fast pyrolysis of biomass

Palavras-chave em Inglês: Pyrolysis, Biomass, Energetic integration, Bio-oil,
Charcoal

Área de concentração: Engenharia Térmica e de Fluidos

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Waldir Antônio Bizzo, Edgardo Olivares Gómez, Patrick
Louis Albert Rousset

Data da defesa: 11-12-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

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

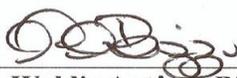
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Análise Teórica Comparativa de Eficiência
Energética de Sistemas Integrados para
Pirólise Rápida de Biomassa**

Autor: Rafael Piatto Berton

Orientadora: Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Waldir Antônio Bizzo, Presidente
Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP



Prof. Dr. Edgardo Olivares Gómez
Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol
CTBE/CNPEM/MCTI – Campinas/SP



Prof. Dr. Patrick Louis Albert Rousset
Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le
Développement – CIRAD/França

Campinas, 11 de dezembro de 2012.

Agradecimentos

Aos meus pais, à minha família e à minha querida Anita pelo apoio em todos os momentos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Waldir A. Bizzo, pelo conhecimento e experiência adquiridos ao longo da construção deste trabalho.

Ao CIRAD – *Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement*, e ao Prof. François Broust pelos dados e informações indispensáveis a esta pesquisa.

À TU-Delft pela concessão da licença do software Cycle-Tempo para os fins acadêmicos propostos.

Aos meus avaliadores de banca de qualificação e defesa, Profa. Dra. Araújo Augusta Bernárdez Pécora, Prof. Dr. Joaquim Eugênio Abel Seabra, Prof. Dr. Patrick Louis Albert Rousset e Prof. Dr. Edgardo Olivares Gómez por sua atenção e valiosos conselhos e ideias.

Ao Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos, à Faculdade de Engenharia Mecânica e à UNICAMP pela infraestrutura despendida.

Aos meus amigos, colegas e funcionários da FEM – UNICAMP que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Atualmente a pesquisa por tecnologias que permitam o uso mais inteligente e disseminado das fontes renováveis de energia em complemento aos meios convencionais, tem ganho importância em virtude da necessidade de se aliar sustentabilidade ao suprimento da crescente demanda mundial. O interesse deste trabalho residiu em investigar o comportamento da eficiência energética relativa à conversão da biomassa em recursos provenientes do processo de pirólise rápida, a saber, o bio-óleo e o carvão residual (*charcoal*). O caso estudado se constituiu na análise de uma planta de pirólise rápida em escala industrial, por meio de simulação computacional utilizando o *software* Cycle-Tempo, específico para dimensionamento termodinâmico de sistemas. Foram analisadas três possibilidades para a integração energética do processo, o primeiro fazendo uso da combustão do carvão residual para suprir a demanda energética do sistema, o segundo complementando sua operação através da recuperação do calor proveniente da condensação dos vapores para uso na secagem da biomassa original e o terceiro direcionando este calor para o pré-aquecimento dos gases de fluidização do reator. Através da análise comparativa de eficiência energética e das características técnicas das alternativas propostas, foi possível quantificar os ganhos de eficiência possibilitados pela integração energética, estabelecer limites operacionais e parâmetros de processo úteis à continuidade da pesquisa neste segmento, assim como visualizar possíveis vantagens ou pontos críticos dos sistemas estudados.

Palavras Chave: Pirólise Rápida, Biomassa, Integração Energética, Bio-óleo, Carvão Residual.

Abstract

The current research for technologies that allow a more intelligent use and the spreading of renewable energy in addition to conventional means, has become increasingly important due to the need to combine sustainability to supply the growing global demand. The interest of this work resided in investigating the behavior of energy efficiency for the conversion of biomass resources into fast-pyrolysis's products, namely the bio-oil and bio-char. The case study consisted in the analysis of a fast pyrolysis plant in industrial scale by means of computer simulation using the software Cycle-Tempo, specific for sizing thermodynamic systems. Three possibilities were analyzed for energy integration of the system, the first making use of residual coal combustion to supply the energy demands of the system, the second complementing its operation by recovering the heat from the condensing vapors for drying the biomass, and the third directing this amount of energy to preheat the reactor's fluidizing gas. Through a comparative analysis of energy efficiency and technical characteristics of the proposed alternatives, it was possible to quantify the efficiency gains enabled by energy integration, and also establishing operating limits and process parameters useful for continuing the research in this segment, as well as displaying possible advantages or critical points of the systems studied.

Keywords: Fast Pyrolysis, Biomass, Energetic Integration, Bio-oil, Charcoal.

Lista de Ilustrações

Figura 2.1 - Aplicações do Bio-óleo. (Bridgwater, 2004).....	14
Figura 2.2 - Rendimento dos Produtos de Pirólise em Função da Temperatura.	16
Figura 2.3 - Processo Conceitual de Pirólise.....	17
Figura 2.4 - Diagrama Simplificado de Reator Ablativo.	20
Figura 2.5 - Diagrama Simplificado de Reator de Leito Fluidizado Circulante.	21
Figura 2.6 - Entalpia de Reação x Taxa de Aquecimento.....	26
Figura 2.7 - Sistema Piloto de Produção de Bio-Óleo Via Pirólise Rápida.	30
Figura 2.8 - Charcoal Resultante do Processo de Pirólise Rápida.....	34
Figura 2.9 - Aparência Típica do Bio-Óleo.....	35
Figura 3.1 – Recirculação de Parcial de Gases Vetores no Combustor de Carv.....	49
Figura 3.2 - Fluxograma Gerado pelo Software Cycle-Tempo.....	51
Figura 3.3 - Curva de Entalpia de Vapores de Pirólise.....	56
Figura 3.4 - Fluxograma de Processo para o Caso 1: Sistema Padrão - Semi-integrado.....	58
Figura 3.5 - Simulação do Processo de Secagem da Biomassa.....	59
Figura 3.6 - Simulação do Reator de Pirólise Rápida.....	60
Figura 3.7 - Simulação da Combustão do Charcoal.	61
Figura 3.8 - Simulação do Sistema de Condensação de Bio-Óleos.....	62
Figura 3.9 - Fluxograma de Processo para o Caso 2: Sistema Integrado - Aquecimento do Ar de Secagem.	63
Figura 3.10 - Fluxograma de Processo para o Caso 3: Sistema Integrado - Pré-Aquecimento dos Gases de Recirculação.....	64
Figura 4.1 – Caso 1: Eficiência Térmica x Entalpia de Reação (Biomassa a 35% umidade).....	70
Figura 4.2 – Caso 2: Eficiência Térmica x Entalpia de Reação (Biomassa a 35% umidade).....	71
Figura 4.3 - Pré-aquecimento do Gás Vetor Via Condensadores.....	73
Figura 4.4 – Caso 3: Eficiência Térmica x Entalpia de Reação (Biomassa a 35% umidade).....	74
Figura 4.5 – Comparativo: Eficiência Térmica x Entalpia de Reação.....	75
Figura 4.6 – Comparativo: Auto-consumo de Carvão x Entalpia de Reação.....	76
Figura 4.7 - Comparativo: Eficiência Térmica x Umidade Bagaço	77
Figura 4.8 - Comparativo: Dependência de Energia Externa para Secagem x Umidade Bagaço .78	

Lista de Tabelas

Tabela 2.1- Composição Produtos de Pirólise para Diferentes Biomassas. (Scott et al., 1999).	7
Tabela 2.2 - Composição Polimérica da Biomassa. (Mohan et. al., 2006)	8
Tabela 2.3 - Características Elementares de Biomassas de Interesse. (Jenkins et al., 1998).	9
Tabela 2.4 - Caracterização do Bagaço de Cana Analisado. (Resende, 2003).....	11
Tabela 2.5 – Análise Granulométrica do Bagaço de Cana-de-Açúcar (Sosa-arnao, 2007)	11
Tabela 2.6 - Resultados Operacionais Experimentais para Reatores de Leito Fluidizado.....	22
Tabela 2.7 - Resultados Operacionais Simulados para Reatores de Leito Fluidizado.....	23
Tabela 2.8 - Comparação entre Tecnologias de Reatores Disponíveis. (Boissonet et al., 2006) ..	25
Tabela 2.9 - Resultados Experimentais para Entalpia de Reação do Processo de Pirólise.	27
Tabela 2.10 - Resultados de Simulações para Entalpias de Reação do Processo de Pirólise.	28
Tabela 2.11 - Potencial para Integração Energética do Sistema de Pirólise Rápida. (Tomazelli, 2010)	31
Tabela 2.12 - Características Gerais dos Gases de Pirólise. (Bridgwater, 2001)	33
Tabela 2.13 - Composição Típica do Carvão Residual. (Bridgwater e Peacocke, 2000) e (Bridgwater, 2006).....	34
Tabela 2.14 - Compostos Identificados nos Bio-Óleos. (Oasmaa e Peacocke, 2001).....	36
Tabela 2.15 - Propriedades de Bio-Óleos Obtidos a partir de Diferentes Espécies de Biomassa. (Mohan et al., 2006)(Ringer et al., 2006).....	37
Tabela 2.16 - Grupos de Compostos Orgânicos Utilizados para Simulação das Propriedades de Bio-Óleos. (Westerhof et al. 2008).....	39
Tabela 3.1 - Características Principais do Sistema de Pirólise Rápida.....	41
Tabela 3.2 – Composição Gases Não-condensáveis.....	43
Tabela 3.3 - Poder Calorífico Inferior do Bagaço de Cana-de-Açúcar.....	45
Tabela 3.4 – Pseudo-componentes Químicos dos Vapores de Pirólise	54
Tabela 3.5 - Entalpias de Condensação do Bio-Óleo em Função de sua Umidade Final.	57
Tabela 3.6 - Etapas Processuais Simuladas.....	65
Tabela 4.1 – Composição Química Típica para os Gases Vetores.....	80

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras Latinas

a_i	coeficientes para det. do C_p de gases ideais	[-]
b.s.	base seca	[%]
b.u.	base úmida	[%]
C_p	calor específico	[kJ/kg.°C]
h_i	entalpia	[kJ/kg]
H	teor de Hidrogênio	[%]
\dot{m}	vazão mássica	[kg/s]
M	massa molar	[kmol/kg]
n_i	fração mássica	[%]
\dot{Q}	fluxo de calor/energia	[kJ/kg]
R	constante universal dos gases ideais	[kJ/kmol. K]
T	temperatura	[°C]
u	umidade	[kg água / kg combustível]

Letras Gregas

Δh_p	entalpia líquida para pirólise	[kJ/kg]
Δh_i	diferencial de entalpia	[kJ/kg]
\sum_i	somatório	[-]
η_j	coeficiente de rendimento	[%]

Siglas

Fc	fração de carvão residual nos produtos de pirólise	[%]
PCI	poder calorífico inferior	[kJ/kg]
PCS	poder calorífico superior	[kJ/kg]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	Breve Histórico	5
2.2	A Biomassa e seu Aproveitamento para Valorização Termoquímica	7
2.2.1	Cana-De-Açúcar	10
2.3	Vias de Valorização Termoquímica	12
2.3.1	Combustão	12
2.3.2	Gaseificação	12
2.3.3	Pirólise	13
2.4	Produção de Bio-óleo Via Pirólise Rápida	17
2.4.1	Características do Sistema de Produção	17
2.5	Características dos Reatores	19
2.5.1	Reator de Pirólise Ablativa	20
2.5.2	Reator de Pirólise à Vácuo	20
2.5.3	Reator com Leito Fluidizado	21
2.6	CrITÉrios de Seleção do Reator	24
2.7	Características Energéticas do Sistema de Produção de Bio-óleo	25
2.8	Integração Energética dos Sistemas de Pirólise de Biomassa	28
2.9	Caracterização dos Produtos da Pirólise	32
2.9.1	Gases	32
2.9.2	Carvão ou Charcoal	33
2.9.3	Bio-óleo	35
3	MÉTODOS E ANÁLISES	41
3.1	Características Básicas	41
3.2	Processos de Sistema Pirólise Rápida	43
3.2.1	Secagem e alimentação da biomassa	44
3.2.2	Pirólise Rápida da Biomassa	46
3.2.3	Separação e Combustão do Carvão Residual	48
3.2.4	Condensação e Coleta de Líquidos Orgânicos	50
3.3	Ferramentas de Simulação	50
3.3.1	Software para Simulação de Processos Termodinâmicos	50
3.3.2	Comparação entre Ferramentas de Simulação de Processo	52
3.3.2	Obtenção de Propriedades Termodinâmicas	53
3.3.3	Hipótese para a Condensação de Bio-Óleos	55
3.4	Simulação das Unidades de Produção Via Pirólise Rápida	57
3.4.1	Caso 1: Sistema Padrão Semi-Integrado	58
3.4.2	Caso 2: Sistema Integrado – Processo de Secagem	63

3.4.3 Caso 3: Sistema Integrado – Pré-Aquecimento do Gás Vetor	64
3.5 Análises Efetuadas	66
3.5.1 Análise de Sensibilidade dos Sistemas	66
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1 Sensibilidade da Eficiência Térmica em Função da Entalpia de Reação	69
4.2 Auto-consumo de Carvão para Condições Operacionais Críticas	76
4.3 Sensibilidade da Variação da Umidade do Bagaço sobre o Desempenho do Sistema	77
4.4 Detecção de Pontos Operacionais Críticos por Meio da Simulação Computacional	79
4.5 Verificação do Potencial Energético dos Gases Não-Condensáveis	80
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
5.1 Conclusões Finais	82
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	84
REFERÊNCIAS	86
APÊNDICE A - Propriedades dos Vapores de Pirólise (Prosim/CIRAD)	91
APÊNDICE B – Fluxogramas de Engenharia para os Casos Típicos	95

1 INTRODUÇÃO

A pesquisa por tecnologias e meios de aproveitamento da energia renovável tem crescido e ganho importância atualmente, visando o desenvolvimento de alternativas para satisfazer o crescimento da demanda mundial e reduzir os impactos ambientais decorrentes da utilização de combustíveis fósseis convencionais.

Considerando as fontes de energia renovável, a biomassa apresenta-se como um dos principais recursos existentes devido à sua grande disponibilidade e diversidade, pois é encontrada sob uma infinidade de espécies em relativa abundância dependendo da região considerada, sendo um recurso capaz de prover combustíveis sólidos, líquidos e gasosos para diversas aplicações. Os processos conhecidos para a obtenção de recursos energéticos derivados da biomassa, de forma geral, podem ser divididos de acordo com seu processo de conversão:

- Processos Bioquímicos:
 - Fermentação/Hidrólise: utilizada na produção de insumos de primeira e segunda geração.
 - Digestão Anaeróbica: presente em biodigestores para produção de gases combustíveis;

- Processos Termoquímicos:
 - Combustão Direta: obtenção de calor para uso em diversas finalidades.
 - Gaseificação: proporciona combustíveis gasosos para a queima em motores, turbinas e outras aplicações;
 - Pirólise: propicia a conversão da biomassa em líquidos orgânicos, carvão e gases.

Dentre estes processos, a pirólise apresenta potencial promissor para a integração do aproveitamento energético da biomassa, permitindo a expansão da abrangência de seu emprego e otimizando seu potencial. Esta tecnologia possui extrema versatilidade, aceitando como matéria prima grande variedade de biomassas, como o bagaço de cana de açúcar, palhas, cascas vegetais, resíduos culturais provenientes da colheita de grãos (milho, soja, sorgo, algodão, etc), madeira, serragem e diversas outras espécies ainda não estudadas para esta finalidade.

A pirólise é atrativa, pois também oferece a vantagem de produzir combustíveis energeticamente mais densos do que a biomassa em seu estado original. De acordo com Badger (2006): “A conversão da biomassa em bio-óleo, especialmente nas proximidades da fonte produtora, pode reduzir seu custo global de sua colheita e manuseio”, o que propiciaria economia e ganhos de eficiência em toda a cadeia de transporte e armazenamento de energia renovável.

O potencial e as possibilidades de utilização desta forma de aproveitamento energético e a ampla gama de possíveis aplicações químicas de produtos extraídos e/ou derivados do bio-óleo, têm causado um aumento no interesse internacional pela pesquisa científica e desenvolvimento de melhorias em seu processo global. Envolvendo razoável complexidade termodinâmica seu sistema de operação ainda requer maior aprofundamento científico (Bridgwater et al., 2001) para que sua prática se consolide como opção comercialmente viável.

Nas fronteiras do conhecimento relativo ao estudo da pirólise residem atualmente questões operacionais e o necessário aprofundamento conceitual dos fenômenos termodinâmicos envolvidos. Atualmente os sistemas existentes majoritariamente possuem caráter piloto operando em escala laboratorial, portanto do ponto de vista técnico pesquisadores tem se ocupado da viabilização da construção de sistemas de produção em escala industrial. Por outro lado, no âmbito processual a ciência busca soluções para as lacunas existentes, especialmente no que se refere à determinação das entalpias de reação e conseqüentemente da demanda energética do processo, da caracterização e estabelecimento de tecnologias para a estabilização dos produtos finais e principalmente no desenvolvimento de métodos para lidar com a condensação dos vapores em bio-óleo de forma mais eficiente.

O avanço destas frentes permitirá que se ampliem as possibilidades de emprego da pirólise como meio de aproveitamento energético, pois são fatores cruciais para que seja possível a obtenção de maiores patamares relativos à eficiência energética global destes sistemas, que atualmente são considerados baixos sob a ótica econômica.

Neste contexto o aprimoramento tecnológico do processo de pirólise, deve obrigatoriamente abordar questões relativas à integração energética de seu sistema de produção, procurando investigar as possibilidades de reduzir sua dependência de fontes externas de energia. Isto envolve o desenvolvimento de técnicas para recuperação e combustão do carvão residual (*charcoal*) produzido, recirculação de gases no reator e a recuperação do calor liberado pela condensação dos bio-óleos.

Desta maneira, a motivação deste trabalho reside na investigação termodinâmica da recuperação energética do potencial disponível em sistemas de pirólise de biomassa em escala industrial. A pesquisa será realizada através da elaboração de hipóteses para a integração energética das etapas de processo visando possibilitar ganhos de eficiência no processo de conversão da biomassa em líquidos orgânicos, bem como propiciar meios para a valorização energética dos seus subprodutos.

O escopo da análise em questão se deu em torno da proposição de um sistema padrão para a produção de bio-óleo a partir da pirólise rápida do bagaço da cana de açúcar. As características operacionais foram baseadas em parâmetros e rendimentos fundamentados em dados obtidos na literatura, seja através de referências como também com o emprego de dados obtidos por meio da parceria existente entre o DETF/UNICAMP e o CIRAD - *Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement*, no caso específico da determinação das propriedades do bio-óleo empregado e parametrização de sua composição final. Tal sistema é simulado através do software específico para dimensionamento de processos termodinâmicos Cycle-Tempo, desenvolvido para emprego em pesquisa acadêmica pela TU-DELFT – *University of Technology*.

Estas hipóteses obedecem premissas para operação em escala industrial, empregando-se dos próprios subprodutos como recursos para seu funcionamento. A demanda de calor para a operação do reator de leito fluidizado é atendida através da queima de parte do *charcoal*, cujos gases de exaustão somados aos resíduos não condensáveis são recirculados para cumprirem a função de gases de fluidização do próprio processo.

A partir do estabelecimento deste sistema típico são propostos dois modelos para estudos de possibilidades para integração energética do sistema, o primeiro recuperando o calor da condensação dos vapores e resfriamento dos gases não condensáveis para utilização no processo de secagem de biomassa e o segundo direcionará esta energia para o pré-aquecimento dos gases utilizados na alimentação do reator de leito fluidizado.

Inicialmente o trabalho apresenta no Capítulo 2, uma revisão bibliográfica abordando o conceito da pirólise em seu estado da arte, as tecnologias envolvidas no processo realizando o embasamento teórico necessário para contextualização do objeto de estudo, compreensão da importância do tema e referenciamento das hipóteses e premissas propostas pela análise.

No Capítulo 3, em Métodos e Análises é realizada a descrição do objeto de estudo, onde está definido tecnicamente o sistema, as implicações técnicas da análise e são apresentadas as ferramentas e métodos utilizados para o desenvolvimento das hipóteses efetuadas para a obtenção de resultados da simulação do sistema padrão e das duas hipóteses propostas para a integração energética.

Posteriormente, no Capítulo 4 são apresentados os Resultados obtidos após a simulação dos sistemas de interesse, cujos objetivos primordiais são a determinação das eficiências térmicas globais de cada configuração de acordo com a metodologia proposta por Boateng (2007); estabelecimento de suas características técnicas e a determinação de seus limites de operabilidade em função das premissas adotadas.

Por fim, no Capítulo 5 em Conclusões e Sugestões para Futuros Trabalhos, após realizada a análise comparativa entre os modelos estudados, são discutidas as referências presentes na literatura, verificando suas diferenças, vantagens e desvantagens operacionais dentro do escopo considerado, apresentando-se as conclusões para cada configuração do ponto de vista energético. Sequencialmente são sugeridas possíveis linhas de pesquisa para trabalhos posteriores em virtude dos potenciais detectados a serem investigados ou dificuldades identificadas a serem sanadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Breve Histórico

Desde a crise do petróleo durante a década de 70, esforços consideráveis tem sido direcionados para o desenvolvimento de processos capazes de produzir combustíveis líquidos a partir da biomassa capazes de substituir, ou no mínimo complementar, o uso de combustíveis fósseis de forma abrangente, considerando suas finalidades para geração de potência em motores e turbinas, obtenção de calor direto para produção de vapor em caldeiras e uso final nos meios de transporte.

Além da questão econômica, a crescente preocupação com o impacto ambiental proveniente da emissão de gases estufa e de poluentes no ecossistema ocasionados pela cadeia de produção, refino, distribuição e utilização do petróleo, também fomenta este contexto de estímulo à pesquisa científica neste segmento. Este processo desencadeou o surgimento de diversas tecnologias com o intuito de atingir a maturidade comercial e viabilizar a obtenção de bio-óleos através da pirólise.

Dentre essas tecnologias, diversos processos se mostraram adequados a propiciar as condições necessárias para a conversão termoquímica da biomassa através da pirólise rápida. O aprimoramento desses processos ao longo dos anos permitiu que se alcançassem rendimentos na obtenção de produtos líquidos na faixa de 70-80% (Czernik e Bridgwater, 2004) em relação à matéria prima original em base seca.

Fato atestado pela existência de plantas demonstrativas perfeitamente operacionais instaladas em instituições e centros de pesquisa pioneiros. Como é o caso da Dynamotive no Canadá, que atualmente possui um sistema com capacidade para conversão de 100 Ton/dia de biomassa utilizando reator de leito fluidizado borbulhante e a BTG na Holanda, empregando outras modalidades de reatores via leito fluidizado em plantas com capacidade até 50 Ton/h (Bridgwater, 2004).

Entretanto existem alguns inconvenientes ainda a serem solucionados pela evolução tecnológica, referentes à instabilidade físico-química do bio-óleo quando sujeito ao armazenamento prolongado e à sua insolubilidade em combustíveis derivados do petróleo, fatores que dificultam a popularização de seu uso.

Por outro lado, o estímulo à difusão econômica do bio-óleo também ocorre devido ao potencial destes líquidos orgânicos para emprego em aplicações nobres, como por exemplo, insumos para indústrias químicas e alimentícias além de seu objetivo original para utilização como combustível, conforme comprovado por resultados demonstrados em diversos estudos (Ringer, et al., 2004).

A pirólise produz não apenas líquidos como saída de processo, mas gera também subprodutos de outras naturezas com potencial de valorização energética. Tal potencial tem sido estudado para emprego direto como recursos comercializáveis ou como fonte de energia para alimentação do próprio processo. Conforme observado abaixo, estes produtos podem ser classificados da seguinte maneira:

- Sólidos: cinzas minerais e carvão residual (*charcoal*);
- Líquidos: água, óleos e alcatrões;
- Gases: CO, H₂, CO₂, N₂, hidrocarbonetos;

Somado a tudo isso e corroborando para o aumento do apreço pela pirólise como tecnologia versátil e factível como meio de aproveitamento energético, atestou-se cientificamente a grande aceitabilidade do processo por biomassas de diferentes origens. Atendidos os requisitos máximos de umidade e granulometria da matéria-prima, diversas espécies vegetais foram utilizadas com sucesso na alimentação dos reatores (Bridwater, 1999; Bridgwater et al., 2001)

Para tal, basta que o controle destas variáveis seja realizado através de seu tratamento prévio via secagem e moagem/trituração. Como está evidenciado no trabalho de Scott (1999), que logrou sucesso em obter produtos de pirólise para condições semelhantes de processo utilizando como matéria-prima biomassas residuais em condições típicas de obtenção, conforme apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Composição Produtos de Pirólise para Diferentes Biomassas. (Scott et al., 1999).

Biomassa	Serragem Madeira	Bagaço Cana	Bagaço Sorgo	Palha Trigo	Casca Girassol	Palha Linho
Umidade (% massa, b.u.)	4,60	5,50	10,10	1,30	11,10	16,30
Cinzas (% massa, b.u.)	0,46	3,90	9,20	4,60	4,00	2,70
Tamanho Partícula (mm)	1,00	0,50	0,50	0,25	1,00	2,00
Temp. de Processo (°C)	504	500	510	550	500	500
Rendimento (% massa, b.u.)						
Gás	11,0	11,6	11,7	17,8	19,6	18,2
Carvão Residual	11,8	18,8	13,4	24,5	23,2	20,9
Água	10,7	7,3	10,6	8,1	9,8	14,1
Líquidos Orgânicos	66,2	61,4	58,8	44,7	46,3	43,6

b.u. – base úmida.

Desta maneira, o interesse de diversas comunidades científicas de várias regiões do mundo foi despertado para a ampla gama de possibilidades de aplicação do processo de pirólise para conversão de biomassa, desde síntese de resíduos orgânicos à cogeração energética em diversos segmentos industriais.

2.2 A Biomassa e seu Aproveitamento para Valorização Termoquímica

O recurso energético definido como biomassa, de forma geral engloba o conjunto de matérias orgânicas de origem vegetal e/ou animal, somando-se possíveis resíduos orgânicos produzidos por meios domésticos ou industriais. Sua valorização termoquímica pode ser entendida como a conversão da matéria bruta original em produtos utilizáveis para fins energéticos e síntese de compostos orgânicos.

A biomassa a ser utilizada para valorização termoquímica deve preferivelmente possuir baixos valores de umidade à custa do que representaria o consumo de grande parte ou de todo seu conteúdo energético potencial apenas na etapa de evaporação da água contida. Dito de outra maneira, umidades elevadas reduzem o poder calorífico da biomassa a níveis tecnicamente proibitivos. Outro fator negativo do excesso de água seria a redução da qualidade dos produtos líquidos finais obtidos, no caso do emprego do processo de valorização termoquímica via pirólise rápida.

Dentre as biomassas disponíveis, desconsiderando tratamentos prévios para secagem, é comum encontrar valores de umidade na faixa de 10 a 15% nas biomassas secas ao ar livre e até 50 a 70% para matérias-primas verdes ou recém colhidas (Dermibas, 2005; Hassuani, 2005).

Quanto ao limite superior da umidade de biomassas a serem empregadas no processo de pirólise rápida, observa-se na literatura certo consenso em torno dos 10% em base mássica (Ringer et al., 2006; Tomazelli, 2010).

Pela definição clássica, a biomassa vegetal é essencialmente composta pelos elementos C, H, O e N, dentro de uma proporção que varia em função da natureza, procedência e umidade da matéria-prima. A biomassa contém compostos minerais/metálicos comumente descritos como cinzas, com um teor de aproximadamente 0,5 a 10%. A literatura hoje dispõe de grande acervo experimental de resultados da caracterização da biomassa para diversas espécies e tipos, o que possibilitou a constatação de que sua constituição polimérica se define em faixas de valores típicos, conforme a distribuição apresentada por Mohan et. al (2006), na Tabela 2.2:

Tabela 2.2 - Composição Polimérica da Biomassa. (Mohan et. al., 2006)

Constituição da Biomassa	
Polimero	% massa (b.s.)
Celulose	40 - 60
Hemi-Celulose	20 - 40
Lignina	15- 40

Cada um dos grupos químicos possui um papel particular na forma que se dará o processo de degradação termoquímica da matéria-prima original, e conseqüentemente sobre os resultados encontrados. Para uma melhor visualização do fenômeno ocorrido, é possível resumir as diferentes condições em que ocorre a decomposição de cada constituinte polimérico da biomassa.

Em linhas gerais, de acordo com Lédé et al. (1997) e Piskorz et al. (1986), a hemi-celulose decompõe-se já em temperaturas mais baixas e se distingue pela presença de ácido acético em proporção não desprezível dentre seus produtos. Em contra partida a celulose degrada-se em faixas mais restritas, tendo como limite superior a temperatura de 500°C.

E por fim a lignina possui capacidade de decomposição em faixas amplas de temperatura produzindo monômeros orgânicos, compostos aromáticos e fenólicos. Não cabe a este trabalho maior detalhamento das características intrínsecas da decomposição das cadeias poliméricas dentro do processo global de pirólise, mesmo porque esta é uma ciência que requer avanço nas pesquisas para a determinação das correlações termo-químicas envolvidas na conversão da biomassa em líquidos orgânicos.

Particularmente, o Brasil possui posição privilegiada internacionalmente, pois além de ser um dos maiores produtores agrícolas mundiais, com imenso potencial para expansão e aumento de produtividade, ainda produz uma grande diversidade de espécies vegetais viáveis para valorização termoquímica, como palhas, cascas e resíduos vegetais provenientes da safra e colheita agrícola. Para ilustrar, na Tabela 2.3 estão relacionadas as características de algumas espécies de interesse citadas.

Tabela 2.3 - Características Elementares de Biomassas de Interesse. (Jenkins et al., 1998).

Biomassa	Palha Trigo	Casca Arroz	Palha Arroz	Capim-Elefante	Resíduo Celulósico	
Análise Imediata (% massa, b.s.)						
Carbono Fixo	17,71	16,22	15,86	14,34	7,42	
Material Volatil	75,27	63,52	65,47	76,69	84,25	
Cinzas	7,02	20,26	18,67	8,97	8,33	
Análise Elementar (% massa, b.s.)						
Carbono	44,92	38,83	38,24	46,68	47,99	
Hidrogênio	5,46	4,75	5,2	5,82	6,63	
Oxigênio	41,77	35,47	36,26	37,38	36,84	
Nitrogênio	0,44	0,52	0,87	0,77	0,14	
Enxofre	0,16	0,05	0,18	0,19	0,00	
Cinzas	7,25	20,38	19,25	9,16	8,33	
PCS (MJ/kg)	(b.s.)	17,94	15,84	15,09	18,06	20,78

Dentre as biomassas disponíveis em território nacional, em especial, a cultura da cana de açúcar chama atenção, se destacando das demais devido aos altos volumes produzidos, elevado conteúdo energético e crescimento da atividade comparativamente às outras. Portanto, esta análise residirá especificamente nesta espécie vegetal.

2.2.1 Cana-De-Açúcar

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar com produção anual atualmente na ordem das 600 milhões de toneladas (ÚNICA, 2010). A expansão do setor vista nos últimos anos tendo como motivos atender à oscilação do mercado internacional de açúcar e o suprimento da demanda nacional por combustíveis têm consolidado o país como grande produtor, consumidor e exportador de energia proveniente da cultura da cana-de-açúcar.

Considerando que o crescimento desta cultura aliado ao uso mais eficiente da energia contida no bagaço e na palha, que atualmente é desperdiçada através da queimada anterior à colheita, da não colheita da palha (Braunbeck et al., 2008) e do emprego de técnicas consideradas obsoletas em sua utilização como combustível para o ciclo produtivo sucroalcooleiro, poderia se imaginar um cenário factível da ordem de 230 milhões de toneladas de bagaço/palha a serem destinados para fins mais nobres.

Dentre eles, destaca-se a geração de etanol de segunda geração, gaseificação ou pirólise para obtenção de recursos, que responderiam por até 2/3 do conteúdo energético da cana-de-açúcar (CTC, 2011), valor este a serem descontados o auto-consumo, as perdas e a necessidade de reposição/manutenção da matéria orgânica original do solo.

A pirólise de biomassa poderia vir a ocorrer complementarmente aos meios de aproveitamento energético direto da biomassa, através da combustão ou gaseificação. A pirólise também possui como campo de ação potencial, a utilização da ampla oferta de matérias-primas e resíduos agrícolas.

Tabela 2.4 - Caracterização do Bagaço de Cana Analisado. (Resende, 2003)

Biomassa	Bagaço de Cana
Composição (%base seca)	
Carbono	44,64
Hidrogênio	6,04
Nitrogênio	0,36
Oxigênio	48,96
PCS (kJ/kg)	16.450

De acordo com os dados constatados por Resende (2003), as principais características energéticas para o bagaço de cana-de-açúcar como combustível de interesse estão representadas na Tabela 2.4. A caracterização da biomassa possibilitará o projeto de sistemas e validação de resultados quanto à sua reprodutibilidade em campo.

A granulometria do bagaço também configura uma característica física de interesse sob a ótica da transferência de calor relacionada ao necessário aquecimento das partículas de biomassa no interior dos reatores de pirólise. Neste sentido, o trabalho de Sosa-Arno (2007) publicou um perfil reunindo dados para a granulometria do bagaço de cana-de-açúcar, obtido através do método de separação por elutriação e sedimentação de amostras beneficiadas de bagaço através dos dois processos mais comumente utilizados no setor sucroalcooleiro, o difusor e a moenda de cana-de-açúcar. Conforme pode ser observado através da Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Análise Granulométrica do Bagaço de Cana-de-Açúcar (Sosa-arno, 2007)

Análise Granulométrica do Bagaço de Cana-De-Açúcar					
Abertura das Paneiras (mm)	Fração em Massa Difusor (g)	Fração Percentual Difusor (%)	Fração em Massa Moenda (g)	Fração Percentual Moenda (%)	Diâmetro Médio (mm)
0,000	1,403	3,569	1,128	2,293	< 0,3
0,223	3,123	7,945	5,546	11,276	0,314
0,444	9,903	25,192	12,739	25,901	0,628
0,890	7,912	20,127	15,476	31,466	1,337
2,010	2,171	5,523	6,360	12,931	2,921
4,245	0,936	2,381	4,755	9,668	4,902
5,660	13,862	35,263	3,180	6,466	5,660
Total	39,310	100,000	49,184	100,000	-

2.3 Vias de Valorização Termoquímica

Trata-se do fenômeno de degradação orgânica da biomassa sob o efeito de calor, ocorrendo sem a necessidade de participação de quaisquer catalisadores químicos externos para viabilizar as reações envolvidas.

Podendo ser resumido através das etapas de volatilização primária da biomassa original, seguida pela ocorrência das reações de craqueamento secundárias, cuja natureza destas depende das condições termodinâmicas do fenômeno envolvido, que por sua vez distinguem-se quanto ao tipo de conversão termoquímica final relacionada (Bridgwater e Peacocke, 2000), conforme serão brevemente descritas individualmente a seguir:

2.3.1 Combustão

A combustão tem por objetivo obter a energia contida na biomassa, através da liberação de calor proveniente da reação exotérmica de oxidação de seus compostos químicos combustíveis em presença de oxigênio, seja puro ou contido no ar atmosférico, esta reação atinge temperaturas superiores à ordem de 900°C e resulta na decomposição completa de seus reagentes em CO₂ e H₂O. É utilizada para o objetivo de obtenção de calor para aplicação direta ou para aproveitamento em processos de geração de potência.

2.3.2 Gaseificação

Esta via de degradação visa maximizar a conversão da biomassa em gases combustíveis através de reações exotérmicas de oxidação parcial ocorrendo a altas temperaturas, cujos limites máximos situariam-se em torno dos 1200°C (Sánchez, 2010). Para que isto ocorra, o processo de conversão submete a matéria orgânica a uma etapa de combustão com razão oxidante/combustível inferior à estequiométrica, acarretando a formação de gases com conteúdo energético e propriedades combustíveis potenciais para emprego em motores, turbinas e queimadores.

2.3.3 Pirólise

A pirólise é o processo de decomposição térmica da matéria orgânica em atmosfera não comburente, que ocorre na faixa de 280 a 550°C (Sánchez, et al., 2010) em três fases distintas. Inicia-se com a evaporação da água contida, acarretada por seu aquecimento, seguido pela decomposição dos carboidratos componentes da biomassa, a saber: a hemicelulose, a celulose e a lignina, iniciando-se ao atingir temperaturas de 250 a 300°C. E por fim o processo de volatilização prossegue com a produção de alcatrão, ácidos leves e reações de craqueamento secundários, na faixa de temperaturas de 300-550 °C.

Os produtos finais obtidos provêm das fases gasosas e sólidas resultantes desta decomposição. São formados: o carvão vegetal, os líquidos orgânicos e água obtidos pela condensação da quase totalidade dos vapores de pirólise e por fim restam os gases não condensáveis provenientes do material orgânico residual.

O processo em si se distingue dentro de uma categorização proposta por alguns autores entre pirólise rápida e lenta, (Mohan et al., (2006)) de acordo a taxa de aquecimento aplicada ao fenômeno que vem a influenciar diretamente nos resultados e produtos finais encontrados.

Embora uma definição técnica precisa não exista na literatura, uma faixa de valores operacionais para diferenciá-las foi proposta por diversos pesquisadores conforme será exposto nos itens subseqüentes.

2.3.3.1 Pirólise Lenta

O objetivo principal desta prática de pirólise é, primordialmente, a obtenção da fase sólida dos produtos finais, sendo neste caso o carvão residual ou *charcoal*, consistindo no aquecimento da biomassa e/ou demais matérias orgânicas até temperaturas da ordem de 500 °C. Ocorre sob menores taxas de transferência de calor e tempos de residência de vapor muito superiores comparativamente ao processo de pirólise rápida.

Estas características propiciam um rendimento muito maior da fase sólida, em detrimento às demais, cujos valores encontrados em média representam cerca de 35% em carvão residual, 35% em vapores condensáveis e 30% em gases não condensáveis (Mohan et al., 2006).

A lenta volatilização da biomassa provoca o prolongamento das reações de degradação secundárias entre os produtos em formação, incapacitando este processo para a produção de líquidos de boa qualidade e estabilidade química. Devido a estas características observamos que esta modalidade de pirólise foge aos objetivos deste trabalho, não cabendo aqui outras análises a seu respeito.

2.3.3.2 Pirólise Rápida

Especificamente para o caso da pirólise rápida, o objetivo principal da valorização termoquímica é a priorização da obtenção da fração líquida de seus produtos finais, obtidos através da condensação dos vapores, cujas finalidades principais distinguem-se de acordo com a Figura 2.1.

Evidencia-se que, além dos ganhos proporcionados pelo efeito do adensamento energético da matéria orgânica original para seu transporte e armazenamento, a fração líquida obtida possui gama razoável de aplicações podendo ser aproveitado como combustível para turbinas, motores e caldeiras, bem como vir a ser direcionado para processos de gaseificação via Fischer-Tropsch (Wright et al., 2010) para a obtenção de combustíveis finais mais nobres ou a sintetização de insumos químicos especiais.

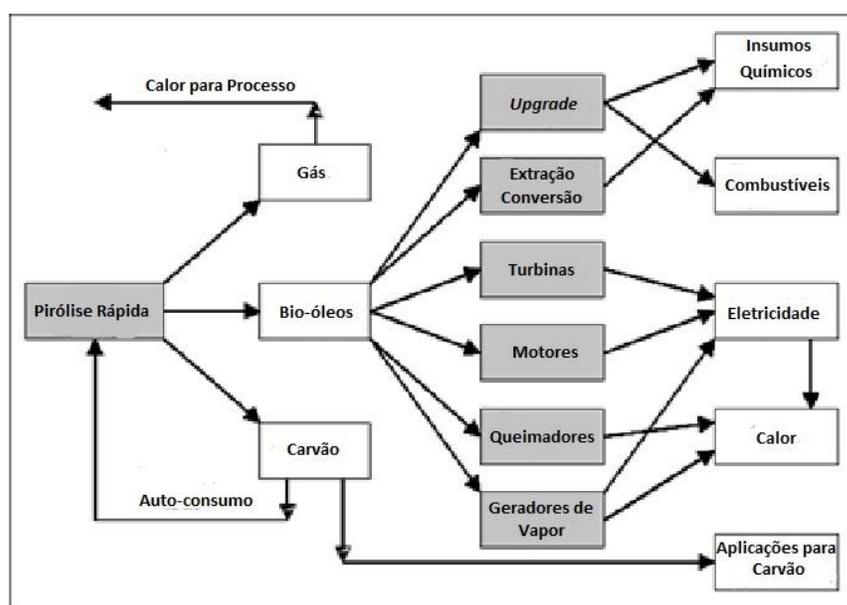


Figura 2.1 - Aplicações do Bio-óleo. (Bridgwater, 2004)

A Pirólise Rápida é o processo de decomposição térmica da biomassa, executado através de seu rápido aquecimento a temperaturas na faixa de 450°C a 550°C. A elevação da temperatura a esses patamares faz com que ocorram reações de decomposição química causando a volatilização da maior parcela de sua massa em vapores e em gases não condensáveis.

O restante da biomassa não volatilizada resulta em um resíduo sólido com alta concentração de carbono, até 80% (Bridgwater e Peacocke, 2000), que possui aplicação como combustível, conhecido na literatura como carvão residual ou *charcoal*. Para se atingir altos índices de produção de bio-óleo, este processo precisa ser cuidadosamente controlado. As características essenciais a serem monitoradas para garantir o desempenho da conversão com o resultado desejado são:

- Alta taxa de transferência de calor à biomassa alimentada;
- Temperatura máxima cuidadosamente controlada em torno de 450 - 550°C;
- Baixo tempo de residência dos gases no reator (<2s);
- Resfriamento rápido (*quenching*) dos vapores de pirólise para a obtenção do bio-óleo;

De acordo com Scott e Piskorz (1984), devido às baixas condutividades térmicas da biomassa, 0,05 a 0,1 W/mK, as partículas de matéria prima devem ser muito pequenas para atender aos requisitos de rápido aquecimento necessárias para a obtenção de altos índices de rendimentos de líquidos orgânicos. Reed et al. (1990), sugeriram que fluxos mínimos de calor da ordem de 50 W/cm² seriam requeridos para se promover as condições suficientes para a realização da pirólise rápida, valor que vieram a constatar como impraticável ou desnecessário para processos a serem desenvolvidos para escala comercial.

Autores como Lee et al 2005, Horne e Williams (1996) e Bridgwater (1999) investigaram a influência do controle da temperatura de reação sobre a produção de bio-óleo e observaram que processos realizados a temperaturas próximas ao limite inferior da faixa de temperatura característica, favorecem a formação do carvão, altas temperaturas propiciam a conversão de maior parcela de biomassa em gases e por fim, temperaturas moderadas aliadas a tempos de residência curtos são ideais para se produzir líquidos com boa qualidade.

A Figura 2.2 abaixo contém resultados compilados do trabalho dos trabalhos citados, representando a variabilidade dos rendimentos dos produtos de pirólise em função da temperatura de reação para condições semelhantes de processo.

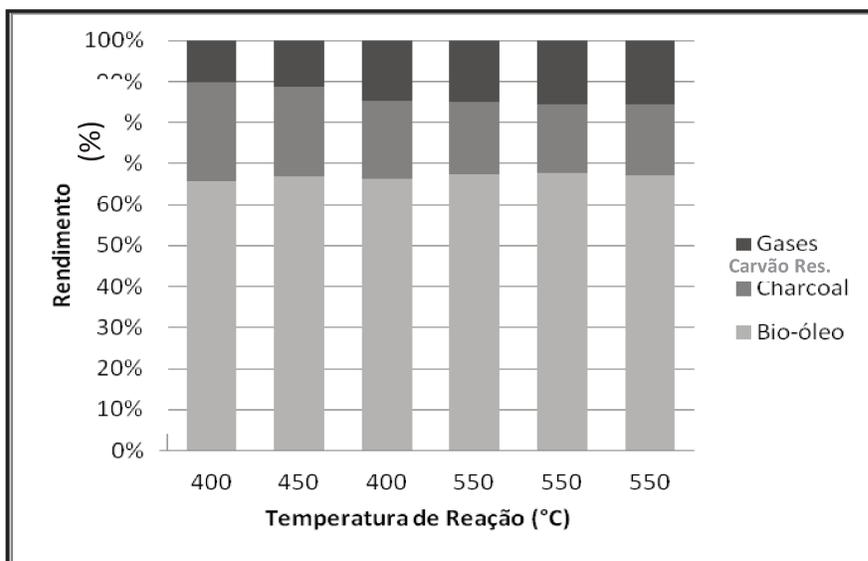


Figura 2.2 - Rendimento dos Produtos de Pirólise em Função da Temperatura.
Fonte: Horne e Williams (1996) e Bridgwater (1999).

Os estudos de Diebold e Scahill (1987) e Lidén et al., (1988) demonstraram que o efeito do tempo de residência sobre os resultados do processo são razoavelmente bem conhecidos já há algumas décadas, porém a interação entre este parâmetro e a temperatura de reação ainda carece de maior aprofundamento. Neste contexto, alega-se que a produção de líquidos para fins mais sofisticados com maior qualidade agregada, como por exemplo insumos químicos, deve contar com tempos de residência pequenos, que podem chegar a 0,03s, para suprimir a ocorrência de reações de craqueamento secundárias.

2.4 Produção de Bio-óleo Via Pirólise Rápida

2.4.1 Características do Sistema de Produção

Utilizando o sistema padrão descrito no trabalho de Czernik e Bridgwater (2006) para representar o processo de pirólise e suas fases de produção, faz-se uma breve descrição de suas características cruciais e do funcionamento conceitual das etapas envolvidas, de acordo com o diagrama representado na Figura 2.3.

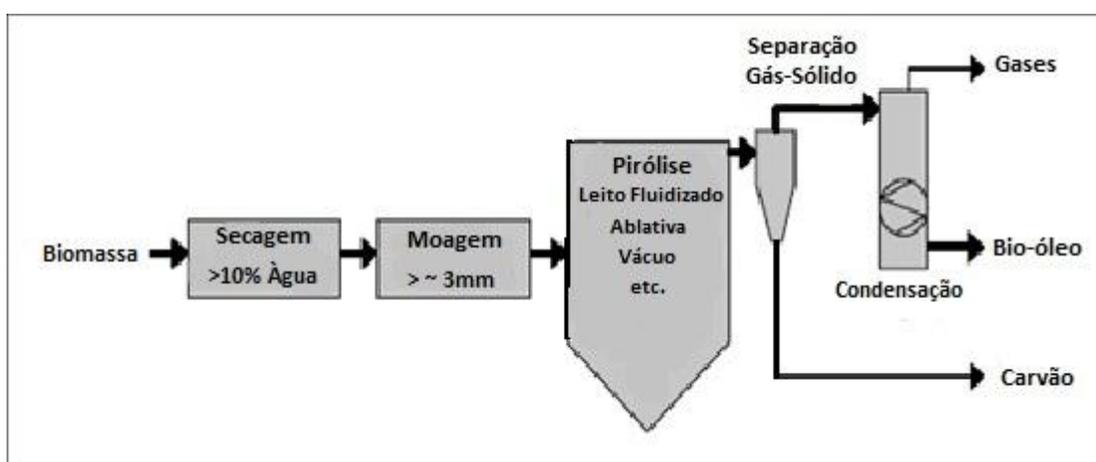


Figura 2.3 - Processo Conceitual de Pirólise.
Fonte: Czernik e Bridgwater (2006).

•Secagem da Matéria-Prima:

A secagem da biomassa é essencial para garantir que a pirólise da biomassa ocorra dentro do padrão de degradação termoquímica esperada, não comprometendo a qualidade dos produtos finais, dado que a água exerce forte influência sobre as propriedades do bio-óleo (Ringer et al., 2006). Esta etapa representa parcela considerável do consumo de energia interno do sistema podendo chegar a valores de até 35% do total (Tomazzeli, 2010) dependendo da condição inicial de umidade da matéria-prima.

O suprimento da demanda energética desta operação pode fazer uso de energia externa ou emprega alguma das possibilidades de integração energética interna ao sistema, como a recuperação do calor da condensação dos produtos gasosos gerados e/ou pela combustão dos resíduos sólidos, conforme será investigado.

•Moagem:

As partículas de biomassa devem possuir dimensões adequadas para atender às condições da transferência de calor a que serão submetidas no interior do reator, necessárias para que o rendimento máximo de produção de líquidos seja atingido.

Para tanto, realiza-se a etapa de moagem ou trituração da biomassa, preparando a matéria-prima bruta para alimentação no reator, sendo que a especificação da granulometria final das partículas depende da tecnologia empregada no reator. Comumente são encontrados tamanhos de partículas variando de 100 – 3000 μm (Luo et al., 2005; Wright et al., 2010).

•Reatores:

Ampla gama de configurações de reatores foi desenvolvida através da pesquisa científica e experimentação, alcançando-se hoje considerável diversidade de tecnologias disponíveis e capazes de atingir os requisitos mínimos para a realização do processo de pirólise rápida. Este equipamento é o coração do sistema, envolvendo grande complexidade técnica e a maior parcela de consumo energético dentre as etapas do processo, portanto merece maior aprofundamento descritivo, inclusive para suscitar a discussão sobre quais condições de influência preponderam sobre a seleção da tecnologia empregada. Isto será realizado propriamente no tópico 2.5.

•Separação do Particulado Sólido e Carvão:

Após a decomposição térmica da biomassa no interior do reator, os gases e vapores de pirólise formados escoam para fora de seus limites arrastando os resíduos sólidos e/ou partículas do próprio substrato inerte presente nos leitos fluidizados dos reatores. Assim se faz mandatória a implantação de equipamentos para a recuperação desse material particulado sólido e controle do teor de carvão nos produtos finais.

O emprego de ciclones centrífugos, ou outros equipamentos apropriados, à saída dos reatores é fundamental para que a fase sólida do escoamento seja separada dos gases de pirólise, fazendo que o material particulado inerte seja reintroduzido ao leito e que o carvão residual possa ser coletado para aproveitamento energético posterior. Adicionalmente podem-se utilizar outros sistemas de filtração em série, como filtros cartucho ou eletrostáticos para refinar a pureza final do bio-óleo (Bridgwater et al., 1999).

• Coleta do Líquido:

Esta etapa apresenta grande dificuldade operacional, pois a natureza do líquido fruto da condensação dos vapores produzidos no reator apresenta características complexas para a transferência de calor. O sucesso da obtenção de líquidos com bons rendimento e qualidade, requer o rápido resfriamento (*quenching*) da corrente gasosa, maximizando a obtenção das frações de mais difícil condensação e por outro lado minimizando a ocorrência de reações secundárias.

Condensadores via banho direto, feixes tubulares, air-coolers, entre outros foram utilizados por pesquisadores (Boateng et al., 2007; Luo et al., 2005) na tentativa de obter-se tecnologias adaptadas às necessidades do processo, tanto para escala laboratorial quanto industrial. Apesar das dificuldades encontradas atualmente para o aperfeiçoamento das técnicas de condensação do bio-óleo, observa-se que seu progresso é peça chave para controle das características finais e viabilização de aumentos na eficiência global do processo através da recuperação do calor dos gases de pirólise, como demonstra os estudos de Ringer et al., (2006).

2.5 Características dos Reatores

Dentro da discussão sobre as condições ideais para a construção de plantas de pirólise de biomassa, a seleção do reator é um fator crucial para que se atinjam bons resultados de desempenho do sistema. Neste contexto apresentam-se brevemente as tecnologias disponíveis mais comumente citadas pela literatura e os critérios de seleção que justificam a escolha realizada para o presente trabalho:

2.5.1 Reator de Pirólise Ablativa

Esta modalidade de reator de pirólise possui um conceito operacional substancialmente diferente dos demais, neste caso o aquecimento da biomassa é realizado via condução térmica por compressão direta sobre as superfícies de reação, vide Figura 2.4. Este equipamento permite que matérias primas de maiores dimensões possam ser empregadas, sendo esta uma vantagem deste modelo. Entretanto possui custos elevados de construção e operação, além de maiores dificuldades para o controle da qualidade na obtenção dos produtos finais (Bridgwater, 1999), levando esta tecnologia a ser descartada como hipótese de simulação neste estudo.

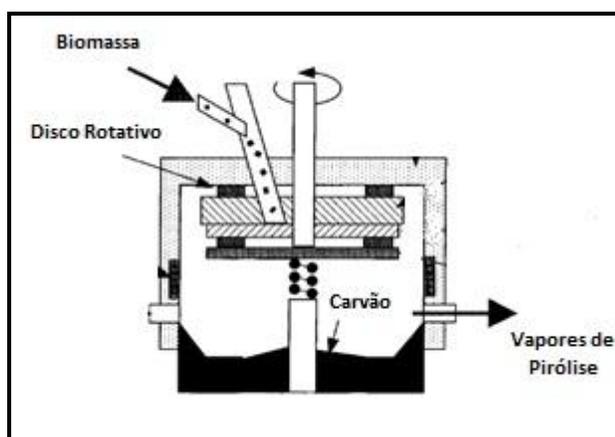


Figura 2.4 - Diagrama Simplificado de Reator Ablativo.
Fonte: Bridgwater, (1999)

2.5.2 Reator de Pirólise à Vácuo

A pirólise a vácuo não é verdadeiramente um processo de pirólise rápida, dado que as taxas de transferência de calor praticadas são muito inferiores aos demais reatores, entretanto seus produtos líquidos possuem características similares. Trata-se de um processo caro e bastante complexo, necessitando de vasos de pressão e equipamentos especiais para sua operação (Bridgwater, 1999).

Suas vantagens são a capacidade de processar partículas de biomassa de maiores dimensões e produzir líquidos finais com boa qualidade e menor teor de carvão retido em sua composição. Porém não se trata de um método comumente utilizado, possui tecnologia ainda incipiente e sua descrição mais aprofundada fugiria ao escopo de estudo deste trabalho.

2.5.3 Reator com Leito Fluidizado

Estes reatores possuem tecnologia bastante conhecida, suas configurações em leito borbulhante e circulante são aplicadas atualmente em diversas aplicações industriais e se apresentam como uma opção vantajosa para emprego em escala comercial, diferentemente de outras configurações ainda em estágio de desenvolvimento piloto ou experimental.

De forma geral estes reatores possuem razoável facilidade operacional, proporcionam bom controle de temperatura de processo e altos coeficientes de transferência de calor independentemente de seu mecanismo de aquecimento, seja via gases vetores ou materiais inertes (Mohan et al., 2006; Basu, 2006 e Oka, 2004) e portanto são alternativas com razoável potencial a ser explorado para emprego em sistemas de grande porte. A figura Figura 2.5 representa a constituição simplificada de um sistema de produção de bio-óleo utilizando reator de leito fluidizado.

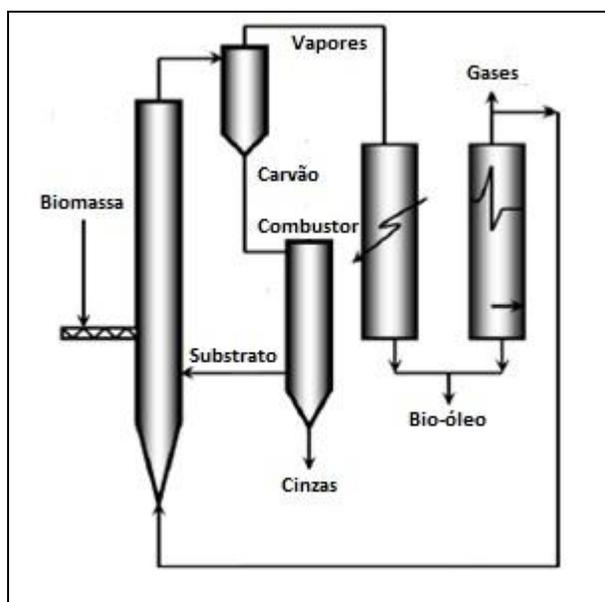


Figura 2.5 - Diagrama Simplificado de Reator de Leito Fluidizado Circulante.
Fonte: Mohan et al. (2006).

2.5.3.1 Parâmetros Operacionais dos Reatores de Leito Fluidizado

O conhecimento mais aprofundado dos detalhes técnicos destes reatores para que se obtenha sucesso na elaboração de hipóteses realistas a serem simuladas, torna mandatório que se explore aplicações bem sucedidas publicadas na literatura e se obtenha parâmetros operacionais confiáveis das grandezas que influem diretamente sobre seu balanço energético e mássico, principalmente no que se refere às temperaturas de operação e razões de gases vetores. Visto que nestes equipamentos reside etapa crítica do ponto de vista técnico e energético.

Ledé et al., (2007) produziram bio-óleos a partir da conversão da serragem de madeira em um reator de leito fluidizado operando em escala laboratorial com capacidade de processamento de 0,33 a 0,7 kg/h. O N₂ foi utilizado como gás vetor e a temperatura de reação foi controlada em torno dos 420°C para priorizar a obtenção da fase líquida. Em função da variação das condições de operação objetivadas em sua análise, dentre elas o tamanho de partícula da biomassa e temperaturas de processo monitoradas, foi necessário alterar-se as razões gás vetor por kg de biomassa alimentada numa faixa de 4,3 a 11,5.

Chen et al., (2010) utilizaram um reator de leito fluidizado de bancada com capacidade para processamento de 1 a 5 kg/h para pesquisar o efeito da condensação seletiva dos vapores de pirólise sobre a caracterização final dos bio-óleos. A serragem de madeira de Pinus foi utilizada como matéria prima, o N₂ a uma temperatura de 500°C foi empregado como gás vetor a uma razão de 4,5 kg/kg de biomassa e logrou-se sucesso na obtenção de diferentes fases de bio-óleos nos condensadores seletivos e precipitadores eletrostáticos. A Tabela 2.6 compila os resultados experimentais encontrados por diversos autores, em função da configuração, condições e tipo da biomassa empregada.

Tabela 2.6 - Resultados Operacionais Experimentais para Reatores de Leito Fluidizado.

Razão Gás Vetor (kg/kg)	Gás Vetor	Temp. de Reação (°C)	Biomassa	Tamanho da Partícula (um)	Referência
4,3 - 11,5	N ₂	420	Serragem de Madeira	250 - 500	Ledé et al., (2007)
4,5	N ₂	500	Serragem de Pinus	200 - 600	Chen, Deng e Liu (2010)
1 - 3	N ₂	500	Serragem de Madeira	100 - 300	Luo, Wang e Cen (2005)

Além dos dados experimentais encontrados, existem publicações que registraram o esforço de autores em otimizar sistemas de pirólise rápida com reatores de leito fluidizado via simulação computacional. Os resultados daqueles mais relevantes a este trabalho encontram-se na Tabela 2.7. Há de se salientar que tais valores foram fundamentados em base teórica, o que permite sua reprodutibilidade prática e validação conceitual.

Uma das raras referências que fizeram uso de recirculação no reator foram Wright et al. (2010), que simularam um sistema de produção de bio-óleo via degradação térmica da palha de milho à temperatura de processo de 480°C, em reator utilizando gases não condensáveis para cumprirem a função de gases vetores. Para a condição reportada o parâmetro de 2,75 kilos de gases por kilo de biomassa foi utilizado para fluidização do leito do reator, obtendo-se rendimentos finais entre 57,6 a 61,6% de líquidos.

Tabela 2.7 - Resultados Operacionais Simulados para Reatores de Leito Fluidizado.

Razão Gás Vetor (kg/kg)	Natureza do Gás Vetor	Temp. de Reação (°C)	Biomassa	Tamanho da Partícula (µm)	Referência
2,75	Recirculação de Gases	480	Palha de Milho	1000 - 2500	Wright et al., (2010)
2,25 (teórico) 1,25 (testado)	Recirculação de Gases	450	Serragem de Madeira	-	Tomazelli, (2010)
3,4	N2	500	Serragem de Madeira	1000	Boissonnet et al., (2006)

De forma geral, dentro das fontes pesquisadas não foi possível observar uma conformidade quanto à existência de regras para a determinação da razão de gás vetor/biomassa a ser operada nos reatores. Além da necessidade de se respeitar os requisitos fluidodinâmicos operacionais dos reatores, definida ainda em etapa de projeto do equipamento em função de variáveis como o tamanho de partícula do substrato inerte, tempo de residência necessário para a reação e demais características dimensionais do reator, também deve se considerar o papel de veículo energético do gás vetor para a reação de pirólise rápida.

Notou-se que esta relação está intrinsecamente relacionada à condição de transferência de calor empregada no reator de acordo com as condições operacionais praticadas e conforme

observado nas publicações, por muitas vezes necessitou ser ajustada empiricamente durante a operação.

2.6 Critérios de Seleção do Reator

Inicialmente características principais devem ser ponderadas entre os reatores disponíveis quanto a requisitos técnicos e operacionais intrínsecos que viriam a configurar fatores limitantes ou excludentes devido à necessidade de recursos críticos possivelmente indisponíveis dentro das condições da instalação planejada. Em função do conceito tecnológico do reator, seus requisitos necessários para a operação podem variar dentro das seguintes variáveis:

- Método de aquecimento do reator (elétrico, vapor, combustão, etc);
- Necessidade da utilização de gás vetor;
- Necessidade da utilização de sistema de controle de temperatura do reator;
- Grau de exigência para a adequação dimensional da matéria-prima;

Após avaliação destas características e da disponibilidade dos recursos demandados, ainda é necessário que alguns critérios sejam analisados quanto às capacidades globais de processo das configurações consideradas. Boissonnet et al., (2006) avaliou em seu trabalho as seguintes qualificações como um roteiro para o procedimento de seleção do reator:

- Maturidade Tecnológica;
- Qualidade dos Produtos Finais;
- Valorização Energética dos Resíduos;
- Viabilidade de Extrapolação à Escala Industrial ($> 3t/h$);

Graças aos resultados publicados na literatura, foi possível traçar-se um perfil geral, conforme Tabela 2.8, contendo os principais métodos existentes em perspectiva de suas vantagens e desvantagens quanto às variáveis analisadas.

Tabela 2.8 - Comparação entre Tecnologias de Reatores Disponíveis. (Boissonet et al., 2006)

Processo	Maturidade Tecnológica	Complexidade Tecnológica	Extrapolação	Máx. Rendimento em Óleo	Rendimento Energético
Leito Fluidizado Borbulhante	Comercial	Baixa	Fácil	75%	Mediano
Leito Fluidizado Circulante	Piloto	Mediana	Fácil	75%	Mediano
Ablativo	Experimental	Alta	Difícil	75%	Bom
Disco Rotativo	Experimental	Alta	Difícil	70%	Bom
Ablativo	Experimental	Alta	Difícil	70%	Bom
Cone Rotativo	Experimental	Alta	Difícil	70%	Bom
Vácuo	Comercial	Alta	Mediana	50-60%	Mediano

2.7 Características Energéticas do Sistema de Produção de Bio-óleo

Conforme apresentado, o processo de pirólise apresenta etapas de consumo energético variáveis que dependem de valores inerentes às características do sistema, do processo de secagem da biomassa, do aquecimento dos gases vetores ou das entalpias de reação necessárias à degradação termoquímica da matéria prima.

Neste contexto fica evidente no caso das operações unitárias clássicas, a demanda energética pode ser facilmente estabelecida uma vez determinadas as condições operacionais, como por exemplo, a umidade final requerida para a biomassa disponível, bem como parâmetros operacionais do gás vetor.

Entretanto em relação à etapa de conversão pirolítica da biomassa no interior do reator, até a presente data não foi observado um consenso quanto à existência de valores exatos para a determinação da demanda de energia a ser administrada no reator.

Diebold e Scahill (1985) em sua análise encontraram valores para a entalpia de reação que variaram de -370 kJ/kg a 1700 kJ/kg no reator empregado para a faixa de operação estudada, tais resultados foram obtidos através do balanço energético entre as condições iniciais e finais de processo, vindo a comprovar que a determinação desta grandeza tem sido objeto de estudo de longa data. Segundo os autores, o motivo de sua incerteza se deve à grande dificuldade de aquisição de dados precisos nas condições de altíssima transferência de calor ou rápido aquecimento em que se dá a pirólise rápida.

Bridgwater et al., (1999) em sua revisão sobre o status da conversão térmica de biomassas, relataram resultados de vários sistemas utilizando uma diversidade de matérias primas de diferentes origens e propuseram a relevante diferenciação em isolar as diferentes demandas energéticas do processo no interior do reator entre aquecimento da biomassa e energia de reação para conversão propriamente dita: “o processo de pirólise em si é endotérmico, requerendo substancial entrada de calor para elevar a biomassa até sua temperatura de reação, embora o calor para reação seja insignificante”.

Em contribuição a este assunto, o trabalho de Reed e Cowdery (1987) alegaram que a grande variabilidade dos valores da entalpia de reação apresentados na literatura se devem ao fato de que este valor seria derivado de características intrínsecas à biomassa e condições de transferência de calor empregadas, o que acarretaria a obtenção de valores individuais para cada experimento realizado. Com a intenção de eliminar estas variáveis sobre a determinação da entalpia de reação, propuseram o estabelecimento da correlação representada pela Eq. 2.1 que seria capaz de prevê-la em função da proporção do carvão residual existente no rendimento dos produtos finais, fato que por si caracterizaria a condição processual em que ocorreu a reação:

$$\Delta h_p = 553 - 314,2 * F_c \text{ (kJ/kg)}$$

Eq. 2.1.

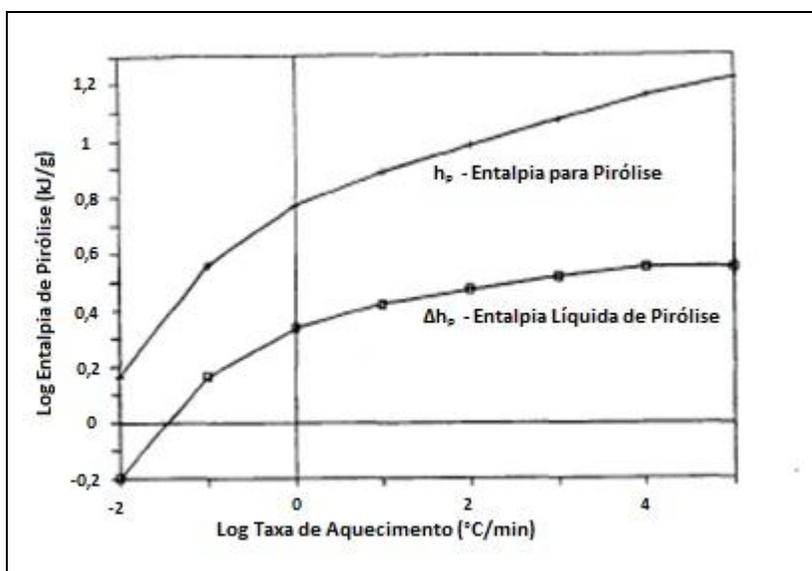


Figura 2.6 - Entalpia de Reação x Taxa de Aquecimento.
Fonte: Reed e Cowdery (1987)

Segundo os autores, o comportamento desta função refletiu com precisão os dados obtidos experimentalmente e seus resultados demonstraram o esperado para o equilíbrio entre energia absorvida na reação em função da predominância de reações primárias ou despreendida devido às secundárias, o que foi eficazmente correlacionado à taxa de aquecimento do processo, conforme ilustrado pela Figura 2.6.

De maneira geral, a literatura apresenta resultados com grande variação do perfil energético da pirólise, alternando desde uma predominância endotérmica até reações com caráter exotérmico dependendo da aplicação. Ilustrando estas divergências, a Tabela 2.9 fornece resultados obtidos por trabalhos experimentais para as condições estudadas.

Tabela 2.9 - Resultados Experimentais para Entalpia de Reação do Processo de Pirólise.

Calor de Reação (kJ/kg)	Tipo de Reator	Temperatura de Reação (°C)	Tipo de Biomassa	Referência
-370 / 1700	Tubular Contínuo	400 - 550	Madeira	Diebold (1985)
-198 / 553	Ablativo	425 - 507	Celulose (Madeira)	Reed e Cowdery, (1987)
-230 / -1000	Variados	500 - 600	Palha, Madeira	Thambuaj, (2000)
≈ 0	Variados	450 - 600	Variada	Bridgwater (1999)
≈ 0	Leito Fluidizado	425 - 500	Variada	Mohan, et al. (2006)

Por sua vez, Janse, Westerhout e Prins (2000) propuseram a modelagem da reação de pirólise para uma partícula singular de madeira através da solução das equações governantes do fenômeno, simulando o balanço de massa, comportamento das entalpias e conservação de momento da partícula, visando obter correlações que auxiliem ao projeto de reatores. Mostraram primordialmente que a etapa de degradação celulósica é endotérmica, enquanto as reações secundárias de formação do char possuem perfil exotérmico e que o calor global de reação é função das condições empregadas no processo.

Luo, Wang e Cen (2005) realizaram a pirólise de madeira em um reator de leito fluidizado para verificar experimentalmente algumas premissas da modelagem proposta em seu trabalho. Constataram também o possível caráter exotérmico da reação, ocasionado pela liberação de energia pela reação de formação do char: “O calor de reação para a volatilização da madeira pode variar de -418 à 418 kJ/kg, enquanto um calor de em torno de 42kJ/kg seria liberado pelas

reações secundárias seguintes”. Há de se ressaltar que estes valores foram propostos em base teórica e validados pelos resultados experimentais obtidos, porém não foram medidos fisicamente no experimento.

De fato, é importante salientar que grande parte dos resultados publicados provém de estudos de simulação em base teórica, que apesar de muito bem fundamentados conceitualmente e em muitas vezes confirmados experimentalmente, não são valores propriamente mensurados diretamente. A Tabela 2.10 reúne alguns resultados nesta vertente de pesquisa.

Tabela 2.10 - Resultados de Simulações para Entalpias de Reação do Processo de Pirólise.

Calor de Reação (kJ/kg)	Tipo de Reator	Temperatura de Reação (°C)	Tipo de Biomassa	Referência
-600	Leito Fluidizado	450	Madeira	Tomazelli (2010)
-538	Leito de Arraste	380 - 620	Celulose (Madeira)	Brown, et al., (2001)
-418 / 418	Leito Fluidizado	500 - 600	Madeira	Janse, Westerhout e Prins, (2000)
-255	Não citado	627	Madeira	Babu e Chaurasia, (2004)
Levemente Exotérmico	Leito Fluidizado	450 - 700	Madeira	Luo, Wang e Cen (2005)

Depois de realizado este levantamento, observou-se que para a maioria das referências o calor de reação para a pirólise rápida apresenta um perfil endotérmico, entretanto os valores reportados variaram dentro de uma faixa razoavelmente extensa, indicando que este parâmetro ainda não está estabelecido por meio de correlações precisas para uso em cálculos termodinâmicos.

2.8 Integração Energética dos Sistemas de Pirólise de Biomassa

Conforme apresentado do item 2.4 Produção de Bio-óleo Via Pirólise Rápida, as diferentes etapas relacionadas à produção do bio-óleo envolvem operações unitárias termodinâmicas independentes que demandam ou liberam energia e calor.

Dentro deste contexto há de se considerar o potencial de recuperação energética dos subprodutos da pirólise e do calor liberado pela condensação dos vapores de pirólise para aproveitamento dentro do próprio processo, com as finalidades de secagem da matéria-prima e/ou obtenção de calor para aquecimento e conversão da biomassa. Sendo de crucial importância para elevar a eficiência térmica do processo, viabilizando torná-lo mais atrativo energeticamente ou economicamente.

Diferentemente de outros temas, a pesquisa científica para o aprimoramento conceitual das técnicas de integração energética do sistema, carece de pesquisas e publicações para consolidação do conhecimento necessário para o desenvolvimento de tecnologias, equipamentos e correlações termodinâmicas para projeto e dimensionamento de plantas de pirólise.

Pouca literatura é encontrada relatando resultados específicos sobre este tema ou apresentando as dificuldades enfrentadas para sua viabilização. Sejam elas de caráter técnico, ocasionado pelas limitações operacionais dos equipamentos, ou de caráter termodinâmico que depende dos diferenciais entálpicos e gradientes térmicos disponíveis nos processos de interesse. Entretanto, a seguir faz-se uma mostra de alguns casos estudados por autores de reconhecida competência que serão úteis como parâmetros norteadores para as hipóteses e resultados encontrados no presente trabalho.

Boateng et al. (2007) desenvolveram um sistema piloto, conforme ilustrado pela Figura 2.7 para a produção de bio-óleo a partir da conversão do capim *switchgrass* em um reator de leito fluidizado com capacidade de produção de 2,5 kg/h.

Como parâmetro de eficiência foi considerado a razão entre a energia final disponível nos produtos de pirólise sobre a energia inicial contida na biomassa, somada à energia externa utilizada para o aquecimento do reator e do Nitrogênio empregado como gás vetor, de acordo com a Eq.2.2. Foram reportados valores de eficiência térmica da ordem de 52 a 65%, cuja variação depende da consideração de recuperação energética executada, ou seja, na medida em que o processo englobou a recuperação da energia dos subprodutos, ocorreu o aumento alegado na faixa de eficiência.

$$\eta_{processo} = \frac{\dot{m}_{(bio-oleo)} * PCI_{(bio-oleo)} + \dot{m}_{(char)} * PCI_{(char)} + \dot{m}_{(gases)} * PCI_{(gases)}}{\dot{m}_{(biomassa)} * PCI_{(biomassa)} + \dot{Q}_{(externo)}} \quad \text{Eq. 2.2}$$

Os autores também propuseram que se o balanço de massa fosse corrigido para compensar as inconsistências provenientes da aquisição dos dados e considerar o potencial energético do bio-óleo não recuperado pelo sistema de condensação, estes valores chegariam à ordem de 65 a 81%. Os valores máximos apresentados por esta faixa de eficiência referem-se aos limites superiores obtidos caso considerado também o aproveitamento energético total dos subprodutos de pirólise.

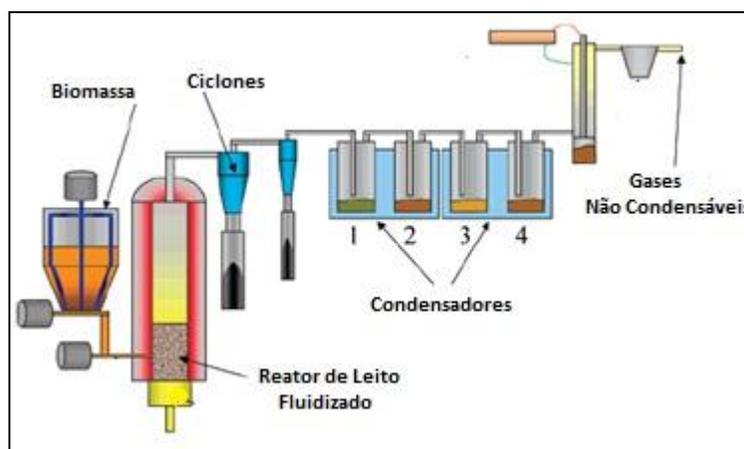


Figura 2.7 - Sistema Piloto de Produção de Bio-Óleo Via Pirólise Rápida.
Fonte: Boateng et al. (2007)

O estudo referido acima não considerou a integração energética da condensação, desprezou a etapa de secagem e certamente apresentaria incertezas quanto a confiabilidade dos resultados se suas premissas fossem implementadas em escala industrial, dado que equipamentos e métodos deveriam ser necessariamente substituídos, como o uso de Nitrogênio como gás vetor ou o emprego de condensadores a banho de água.

Uslu, Faaij e Bergman (2008) realizaram um levantamento comparativo entre as vias de valorização termoquímica da biomassa e suas capacidades potenciais dentro da cadeia de produção/obtenção de bio-energia. Para tanto utilizaram os resultados publicados por Calis et al., (2002) que previram uma eficiência global para o processo de pirólise de 64%. Este valor não considera a integração completa do sistema, dado que energia elétrica externa foi consumida para a conversão da biomassa, o que poderia vir a ser totalmente suprimida.

Em sua dissertação, Tomazelli (2010) estudou o funcionamento de um sistema de pirólise que utilizou madeira com composição mássica de 46,6% C, 6,3%H, 47%O e PCI 10.680kJ/kg (a 35% de umidade) para a obtenção de bio-óleos com PCI final de 14.470 kJ/kg (a 24% umidade). A conversão termoquímica foi realizada em um reator de leito fluidizado a temperatura de 450°C e adotou como premissa operacional a razão de 1,6 - 3 kg de gás vetor por kg de biomassa para a fluidização do leito e transporte de calor para aquecimento. Também foi assumido que o processo possui caráter endotérmico absorvendo 600 kJ/kg para o aquecimento da biomassa até a temperatura de processo, somada à entalpia de reação necessária à conversão.

Neste contexto, o *software* Prosim foi utilizado pela autora para simular o processo termodinâmico, bem como obter as propriedades do bio-óleo necessárias para o dimensionamento dos condensadores, de acordo com o método descrito no item 2.9.3.2 Determinação das Propriedades do Bio-óleo.

Foram elaboradas duas possibilidades de integração do sistema, as quais atestadas sustentáveis do ponto de vista energético: a primeira considerou a recuperação energética do calor liberado pela condensação do bio-óleo para aquecimento do ar de secagem da biomassa e a segunda utilizou a queima do char para aquecimento dos gases vetores dispensando o consumo de energia externa. Globalmente foram encontrados valores de eficiência energética dentro de uma faixa de 59 a 74% e o balanço apresentado possui o perfil energético apresentado pela tabela 2.11, normalizado por kg de biomassa alimentada.

Tabela 2.11 - Potencial para Integração Energética do Sistema de Pirólise Rápida. (Tomazelli, 2010)

Processo	Condição de Operação	Energia (kJ/kg)
Secagem da Biomassa	de 35 para 10% de Umidade	1.300
Aq. Gás-Vetor	50°C para 450°C	980
Aq. Biomassa/Pirólise	50°C para 450°C + Entalpia de Reação	1.070
Condensação do Vapores	450°C para 50°C	-2.050
	Total Consumido	3.350
	Total Recuperável	-2.050

2.9 Caracterização dos Produtos da Pirólise

Os produtos da pirólise de biomassa resultam em uma composição final dos três diferentes compostos, líquidos orgânicos ou bio-óleos, gases não-condensáveis e o carvão residual (*charcoal*). Conforme exposto anteriormente, esses compostos variam qualitativamente e quantitativamente em sua proporção, dependendo das variáveis de processo e tipo da biomassa empregada e é oportuna uma descrição mais detalhada das características físicas e propriedades termodinâmicas de cada uma destas fases referenciando os dados que serão posteriormente utilizados na análise proposta.

2.9.1 Gases

A pirólise da biomassa desencadeia a volatilização da maior parte da matéria orgânica original, com exceção dos resíduos sólidos com alto valor de carbono/cinzas agregados que não possuem as características necessárias para degradação em fase gasosa. Apesar dos esforços realizados para a otimização e melhoria das tecnologias de condensação e coleta dos vapores formados, intrinsecamente existe uma parcela desse fluxo composta por gases não condensáveis cuja concentração pode variar de 7% a 15% em base mássica do total dos produtos obtidos.

Os gases não condensáveis são as substâncias resultantes das reações de decomposição presentes na etapa de pirolisação da biomassa, que depois de formadas vem a possuir temperaturas de condensação abaixo das praticadas nas etapas de condensação e produção do bio-óleo, como o CO, CO₂, C₂H₄, traços de H₂, entre outros hidrocarbonetos gasosos. As características típicas destes gases encontram-se reunidas na Tabela 2.12.

A fração de gases deve ser considerada no balanço energético global nos sistemas a serem desenvolvidos e/ou extrapolados para escala industrial, pois conforme observado, sua composição apresenta gases com propriedades combustíveis que podem vir a ser aproveitados pelos mecanismos de recuperação de tais recursos. Além disto, termodinamicamente, esta corrente de produtos à temperatura de processo possui conteúdo energético não desprezível, também podendo ser recuperado através de técnicas de recirculação no reator e/ou emprego como gás de fluidização.

Tabela 2.12 - Características Gerais dos Gases de Pirólise. (Bridgwater, 2001)

Gases de Pirólise			
Processo	Leito Fluidizado	Ablativo	Vácuo
Proporção nos Produtos (% massa)	15-20	12-18	20,3
Frações Químicas (% vol.)			
CO	27,6	16,3	32
CO ₂	21,8	13,2	41
H ₂	4,7	7,9	6,6
O ₂	0,7	1	-
N ₂	38,2	48,4	-
Outros Hidrocarbonetos	1,75	13,2	20,4
PCS (MJ/Nm³)	5	3,8-5	4

2.9.2 Carvão ou Charcoal

O carvão residual ou o *charcoal* resultante do processo, nada mais é do que um resíduo sólido com alta concentração de carbono fixo em sua estrutura molecular, que segundo Samaniego (2008): “é o resultado das reações de craqueamento das ligações fracas dos compostos oxigenados da biomassa”. O teor de carbono neste tipo de carvão, conforme relatado pelos experimentos do mesmo autor, pode alcançar valores de 84% de sua composição em base mássica.

A existência deste grau de carbono contido significa que o carvão residual é um combustível com razoável poder calorífico, em termos da energia existente na biomassa original pode representar cerca de 5 a 25% (Bridgwater, 2006) do total e seu aproveitamento eficiente deve ser e necessariamente considerado para viabilização do processo de pirólise.

Os resultados publicados contendo a caracterização do *charcoal* evidenciam que sua composição típica varia dentro de uma faixa de valores típicos dependendo dos parâmetros do processo, conforme representado pela Tabel 2.13.

O carvão residual possui aparência de um pó grafitico, vide Figura 2.8, sua granulometria depende das características originais da biomassa e possui em seu arranjo todo o material não volatilizável existente na biomassa. Englobando compostos minerais e metálicos (cinzas) remanescentes depois de ocorrido o processo da volatilização dos orgânicos.

Tabela 2.13 - Composição Típica do Carvão Residual. (Bridgwater e Peacocke, 2000) e (Bridgwater, 2006).

Charcoal	
Composição (%base seca)	
Carbono	60 - 90
Hidrogênio	1 - 5
Nitrogênio	0,5 - 2
Oxigênio	10 - 25
Cinzas	>10
PCS (MJ/kg)	25 - 30

Considerando que o carvão residual não recuperado pelos ciclones integrará a composição final da fração líquida, é importante salientar as influências negativas que sua presença acarreta sobre as propriedades combustíveis do bio-óleo, conforme enumerado abaixo (Qiang et al., 2009):

- Aumento da viscosidade aparente e fator de incrustação do bio-óleo, causando problemas para seu bombeamento e atomização;
- Material particulado tende a se aglomerar e estimular a precipitação de fases dentro da estrutura homogênea do bio-óleo;
- Ação como catalisador acelerando reações de “envelhecimento” do bio-óleo em condições de armazenamento;

Portanto, a formação e coleta do carvão residual dentro do sistema de produção devem ser rigidamente controladas para que seu teor no conteúdo do bio-óleo permaneça dentro de níveis aceitáveis, não comprometendo sua qualidade final e estabilidade físico-química.



Figura 2.8 - Charcoal Resultante do Processo de Pirólise Rápida.
Fonte: Berruti, 2010.

2.9.3 Bio-óleo

2.9.3.1 Caracterização do Bio-óleo

O bio-óleo se trata de um líquido marrom escuro, bastante viscoso, com aparência ilustrada pela Figura 2.9 e é formado por uma mistura de compostos derivados da depolimerização da celulose, hemicelulose e lignina provenientes da matéria prima original. Apesar de apresentarem-se em geral como líquidos monofásicos aparentemente homogêneos, são de fato, formados por estruturas microscópicas multifásicas que podem ser classificadas como micro-emulsões, solúveis entre si dentro de certos parâmetros físico-químicos (Qiang et al. 2009; Garcia-Perez et al. 2006).

Sua composição compreende centenas de compostos orgânicos das famílias dos ácidos, alcoóis, cetonas, aldeídos, fenóis, éteres, ésteres, açucares dentre outras conforme reportado por Mohan et al. (2006), Yanik et al. (2007) e Garcia-Perez et al. (2007). Entretanto possui como componente singular mais abundante a água, variando de 15 a 30% em massa, e o particulado sólido residual gerado na reação, que pode alcançar valores de até 3% em sua composição (Zhang et al., 2007).



Figura 2.9 - Aparência Típica do Bio-Óleo.
Fonte: Berruti, 2010.

As proporções finais de cada um destes componentes dentro da estrutura do bio-óleo, dependem das condições da biomassa e variáveis de processo aplicadas. Em vista disto, conclui-se que bio-óleos podem possuir grande variabilidade em suas propriedades mesmo sendo provenientes de origens ou processos comuns. Oasmaa e Peacocke (2001) caracterizaram a extensão das diferenças possíveis a serem apreciadas na composição final de diferentes bio-óleos quanto à proporção de seus grupos constituintes conforme a Tabela 2.14.

Tabela 2.14 - Compostos Identificados nos Bio-Óleos. (Oasmaa e Peacocke, 2001)

Classe do Composto	Faixa de Composição (%massa)
Ácidos Orgânicos	5 - 10
Aldeídos e Hidróxi-aldeídos	5 - 20
Cetonas e Hidóxi-cetonas	0 - 10
Anidro-sacaroses	5 - 30
Ligninas Pirolíticas e Fenóis	20 - 30
Hidrocarbonetos	0 - 5
Água	15 - 30

A complexa composição do bio-óleo implica em algumas deficiências quanto a propriedades de combustão e instabilidade térmica/química para seu uso. Dados relatados em trabalhos como Branca, Di Blasi e Russo (2005), Branca, Di Blasi e Elefante (2005) apontam reações de envelhecimento do bio-óleo quando armazenado, que inclusive são aceleradas pelo seu aquecimento acima da faixa dos 50-60°C, alterando sua viscosidade e aumentando a proporção de água e *charcoal* ao longo do tempo. A natureza deste comportamento vem a agravar a dificuldade de determinação das propriedades físicas do bio-óleo.

Garcia-Pérez et al. (2006) que estudaram a composição múltipla de fases dos bio-óleos constataram que sua estrutura característica final possui grande influência sobre suas propriedades físicas e principalmente sobre a viscosidade. O comportamento conjunto destas fases conferem ao bio-óleo características de fluido não newtoniano a baixas temperaturas, dado que foi confirmado também por outros pesquisadores (Lede et. al, 2007; Ingram et al., 2008).

Estes líquidos de pirólise, apontados pela literatura como promissores candidatos à substituição dos derivados do petróleo em diversas aplicações térmicas, possuem no entanto, características bastante diferentes de seus equivalentes fósseis (Oasmaa et al., 1997).

Em Oasmaa e Czernik (1999) pode ser observado que as principais propriedades do bio-óleo como densidade, viscosidade e poder calorífico, diferem razoavelmente dos derivados de petróleo. Os principais fatores responsáveis por essa grande diferença são a presença de compostos oxigenados no bio-óleo, que tornam sua dissolução quimicamente incompatível para seu uso em conjunto com petróleo. Além da presença de água, contribuindo para reduzir seu poder calorífico inferior para valores dentro da faixa de 13 a 18 MJ/kg, contra valores em torno dos 40 MJ/kg,(Mohan et al., 2006) relativo aos combustíveis derivados do petróleo.

A Tabela 2.15 ilustra estas diferenças, evidenciando propriedades e faixas de valores característicos para bio-óleos de diversas procedências, comparativamente ao óleo combustível pesado derivado do petróleo.

Tabela 2.15 - Propriedades de Bio-Óleos Obtidos a partir de Diferentes Espécies de Biomassa. (Mohan et al., 2006)(Ringer et al., 2006)

Propriedade	Madeira de Alamo	Madeira de Pinho	Madeira de Álamo	Bagaço de Cana	Várias Espécies	Óleo Combustível
Material Sólido (% em massa)	0,06	0,03	0,045	0,38	0,01 - 1	1
Ph	2,5	2,4	2,8	2,7	2,0 - 3,7	-
Umidade (% em massa)	18,9	17	16,8	18,8	15 - 30	0,1
Densidade (kg/m³)	1,25	1,24	1,20	1,21	1,20 - 1,30	0,94
Viscosidade (cSt @ 50°C)	28	28	13,5	16,4	13 - 80	18
Ponto de Fluidez (°C)	-24	-19	-	-	-35 -9	-
Ponto de Fulgor (°C)	62	95	64	>90	50 - 100	62
PCI (MJ/kg) (b.u.)	16,5	17,2	17,3	22,4	13 - 18	41
Comp. Química (% massa/b.s.)						
C	44,0	45,7	48,1	54,6	32 - 49	85
H	6,9	7,0	5,3	6,5	6,9 - 8,6	11
O	49,0	47,0	46,1	38,1	44,6	1
N	<0,1	<0,1	0,14	0,73	0,01 - 0,05	0,3
Cinzas	0,004	0,03	0,007	0,05	0,004 - 0,3	0,1

Sob outro aspecto, estas desvantagens são contrabalanceadas pela superior biodegradabilidade e atoxicidade do bio-óleo, aliada a sua natureza renovável e atestada neutralidade quanto à emissão de CO₂ (Oasmaa, 2004), refletindo de fato ser uma modalidade energética de menor impacto ambiental.

Entretanto, tecnicamente o bio-óleo ainda carece de muita pesquisa e desenvolvimento para que seja possível sanar estas inferioridades combustíveis em relação ao petróleo nas diversas aplicações em que seu uso vem sendo administrado.

Do ponto de vista econômico, pode se dizer que o objetivo de transformar o bio-óleo em um recurso comercializável e reconhecido pelo mercado, possui caráter ainda incipiente quanto à sua regulamentação, dado que não existe padronização nacional ou internacional que determine as especificações para produção e uso destes combustíveis. Apesar da existência de algumas propostas neste sentido (Oasmaa e Meier, 2005; Ringer et al. 2006), muito há de ser feito para viabilizar sua difusão como recurso energético de forma segura.

2.9.3.2 Determinação das Propriedades do Bio-óleo

Devido à complexidade da composição dos bio-óleos, a determinação de suas propriedades torna-se uma tarefa bastante difícil e com razoável índice de incertezas ainda a serem melhor examinadas pela comunidade científica para a consolidação de metodologias precisas para estabelecimento de referências ou padrões para uso destes materiais como combustíveis (Meier, Oasmaa e Peacocke, 1999).

Dentro deste contexto, diversos métodos para estimativa de propriedades físicas e termodinâmicas de misturas complexas tem sido testados e desenvolvidos, principalmente para a indústria do petróleo. Desde metodologias extremamente complexas levando em conta fenômenos físico-químicos intrínsecos a cada fração de produto final para determinação de suas propriedades (Gomez-Prado et al., 2008) até métodos mais simplificados utilizando misturas de componentes reais conhecidos para representar uma mistura mais complexa (Albahri, 2005).

Atualmente o conhecimento científico das composições e propriedades do petróleo é muito maior do que para o bio-óleo, e a utilização de qualquer método de predição que necessite de dados previamente conhecidos pode não ser prático ou possível no atual estágio do estado-da-arte da caracterização dos bio-óleos de pirólise.

Por esta razão a proposição de um modelo simples, baseado no estabelecimento de uma mistura representativa de compostos reais é uma possibilidade utilizada para a estimativa das propriedades termodinâmicas e de equilíbrio líquido-vapor necessárias para o dimensionamento e projeto de equipamentos.

Em Westerhof et al. (2007) e Westerhof et al. (2008) foi utilizado um modelo de composição de bio-óleo baseado nos resultados de uma amostra de óleo de pinus produzida pela empresa Dynamotive, em um reator de leito fluidizado.

Inicialmente neste modelo, os diversos compostos que puderam ser identificados, foram agrupados em 8 faixas de acordo com suas temperaturas de ebulição à pressão normalizada, além dos demais compostos pertencentes ao grupo dos açúcares, ligninas e demais extratos com altos pesos moleculares que não puderam ser precisamente caracterizados. A distribuição em massa de cada grupo de compostos é apresentada na Tabela 2.16.

Tabela 2.16 - Grupos de Compostos Orgânicos Utilizados para Simulação das Propriedades de Bio-Óleos. (Westerhof et al. 2008).

Grupo	Ponto de Ebulição (K)	Peso Molecular (g/mol)	Proporção (% peso)
C1	250-300	31,4	1,2
C2	300-330	65,4	0,9
C3	330-360	48,4	3,3
C4	360-390	61,6	9,2
C5	390-420	71,0	18
C6	450-500	105,8	2,9
Açúcares A1	500-550	125,3	2,5
Açúcares A2	-	150,9	2,4
Lignina	-	160,0	17,3
Extratos	-	320,0	17,3
			Total: 100

O procedimento para estimativa das propriedades físicas do bio-óleo feita conforme a proposição de Westerhof et al. (2007) funciona de forma a eleger compostos representantes para cada grupo estabelecido obedecendo alguns critérios técnicos para a determinação do peso molecular característico de cada faixa e para a obtenção da curva de pressão de vapor em função da temperatura.

A partir daí as propriedades da mistura simplificada é determinada através de cálculos apropriados e/ou simulação computacional utilizando *softwares* específicos para modelamento termodinâmico.

Entretanto há de se ressaltar que existem alguns fatores limitantes que restringem a eficácia ou o raio de ação desta metodologia, pois a representatividade desta hipótese depende da correta caracterização química do bio-óleo, que foi sugerido por Qiang, Wen-Zhi e Xi-Feng (2009) como tarefa impossível devido à presença de ligninas pirolíticas não detectáveis pelos métodos de cromatografia hoje utilizados, bem como da existência dos compostos selecionados na base de dados empregada para os cálculos.

3 MÉTODOS E ANÁLISES

Neste capítulo é realizada a caracterização do objeto de estudo, detalhando as premissas e hipóteses efetuadas na análise, apresentadas as informações concernentes ao procedimento e as ferramentas adotadas para a simulação operacional de sistemas de produção de bio-óleo fazendo uso do bagaço de cana-de-açúcar como matéria prima.

Os objetivos deste trabalho residem na determinação das eficiências energéticas globais e observação dos limites operacionais de sistemas de pirólise de biomassa para viabilizar a análise comparativa entre diferentes configurações de integração energética em escala industrial.

3.1 Características Básicas

Para a presente análise foi considerado originalmente um sistema padrão para a produção de bio-óleo possuindo características e índices de produtividades de acordo com dados existentes na literatura para as condições adotadas. Isto se deve à intenção de validar os procedimentos de simulação empregados e resultados obtidos nesta dissertação. As premissas operacionais básicas, que serão detalhadas oportunamente adiante neste texto, podem ser observadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Características Principais do Sistema de Pirólise Rápida.

Parâmetro	Unidade	Valor
Vazão de Biomassa (35% umidade)	Kg/s (Ton/h)	1 (3,6)
Temperatura de Processo	°C	450
Pressão de Operação	kPa	100
Razão Gás Vetor/Biomassa	kg gas / kg biomassa	3
Entalpia de Reação	kJ/kg	350
Rendimento dos Produtos		
Fração Líquida	% (Vazão de Biomassa)	70
Carvão Residual	% (Vazão de Biomassa)	15
Gases	% (Vazão de Biomassa)	15
PCI		
Bagaço	kJ/kg	16.088
Bio-óleo	kJ/kg	14.470
Carvão Residual	kJ/kg	27.260

O sistema conta com uma vazão de alimentação de 1 kg/s (3,6 ton/h) de bagaço de cana-de-açúcar, que segundo Bridgwater e Peacocke (2000) já constitui volume de operação de um sistema de produção em escala industrial. Essa suposição é necessária devido à proposta deste trabalho que visa privilegiar condições de larga escala para verificação do potencial de aplicação de sistemas desta grandeza.

A origem da matéria prima selecionada, considerando o cenário nacional, poderia advir do aumento da disponibilidade dos recursos agrícolas provenientes do setor sucroalcooleiro e/ou a partir das possibilidades de otimização de seu aproveitamento energético, o que fomentaria a implementação de sistemas de pirólise rápida conforme as seguintes hipóteses:

- Suplementar: conversão do bagaço excedente da cadeia produtiva sucroalcooleira, na situação de substituição ao seu eventual descarte como resíduo agrícola;
- Complementar: conversão do bagaço sobressalente ao sistema produtivo, cuja capacidade de cogeração não foi capaz de absorver a totalidade do bagaço existente;
- Principal: substituição do uso do bagaço pela palha colhida como combustível nas caldeiras das usinas, com consequente direcionamento do bagaço para fins mais nobres como a obtenção de bio-óleos ou etanol de segunda geração;

A equação fundamental utilizada para a determinação da eficiência energética global do sistema é retratada pela equação 3.1 proveniente do trabalho de Boateng (2007).

$$\eta_{processo} = \frac{\dot{m}_{(bio-óleo)} * PCI_{(bio-óleo)} + \dot{m}_{(char)} * PCI_{(char)} + \dot{m}_{(gases)} * PCI_{(gases)}}{\dot{m}_{(biomassa)} * PCI_{(biomassa)} + \dot{Q}_{(externo)}} \quad \text{Eq. 3.1}$$

A composição dos gases não condensáveis gerados a partir da reação de conversão da biomassa através do processo de pirólise rápida utilizado foi assumida de acordo com o representado pela Tabela 3.2. Tais valores concordam com resultados obtidos experimentalmente pelo CIRAD para premissas semelhantes de processo.

Tabela 3.2 – Composição Gases Não-condensáveis

Composição Gases Não-condensáveis (% molar)				
C₂H₆	CH₄	CO	CO₂	H₂
2,3	9,6	50,0	34,8	3,3

3.2 Processos de Sistema Pirólise Rápida

Majoritariamente encontra-se na literatura dados obtidos através de sistemas de bancada experimental ou plantas pilotos, cujas premissas em muitas vezes não se aplicam ao sistema proposto devido a incompatibilidades conceituais ou mesmo à existência de práticas proibitivas quando extrapoladas para esta escala.

Para a simulação computacional do objeto de estudo far-se-á uso de parâmetros clássicos já desenvolvidos pela literatura relacionados às questões técnicas e operacionais de interesse. Entretanto, em virtude das modificações e adaptações necessárias para sua extrapolação à escala industrial, serão enumerados os devidos esclarecimentos sobre as hipóteses que se desviaram de conceitos consolidados. Tendo isto esclarecido, descreve-se os objetivos e definições primárias admitidas para o desenvolvimento da análise e suas etapas:

- O objetivo primário do sistema de pirólise rápida é a otimização do rendimento de líquidos orgânicos em detrimento ao *charcoal* ou aos gases não condensáveis para observação da viabilidade de implantação de plantas em escala industrial conforme as premissas adotadas;
- Visa-se atingir a máxima integração energética através da recuperação da energia da condensação do bio-óleo para aplicações de interesse do processo, reduzindo a necessidade de fontes externas de energia;
- Utilizar-se-á o carvão residual como fonte de energia para alimentação do processo de reação de pirólise e seu hipotético excedente será considerado um subproduto com valor energético agregado de interesse comercial;

- O volume de controle do sistema considera também o consumo energético do processo de secagem da biomassa dentro de seu balanço energético global, diferentemente da maioria dos resultados encontrados nas fontes pesquisadas.
- Por questões econômicas considera-se que os gases vetores para fluidização do leito do reator selecionado serão aqueles proveniente da recirculação dos gases gerados pelo próprio processo, ao invés do proibitivo emprego do Nitrogênio como é feito em escala laboratorial;
- A pressão dos processos principais de secagem do bagaço, combustão do *charcoal* e conversão de biomassa, ocorrem à pressão atmosférica, com perdas de carga consideradas desprezíveis para a escala de operação proposta e conseqüentemente também consumo energético de máquinas de fluxo (ventiladores e bombas);

3.2.1 Secagem e alimentação da biomassa

A composição e poder calorífico superior da biomassa adotada são aqueles apresentados pelo trabalho de Resende (2003), vide Tabela 2.4. Para a simulação do uso da biomassa em aplicações práticas, presume-se que os produtos da combustão/reação incluam a água no estado gasoso, portanto PCI é preferido ao PCS. A diferença entre os dois é exatamente a entalpia de vaporização da água formada na combustão do hidrogênio constituinte e da água presente no combustível sob a forma de umidade, sendo necessário, portanto, efetuar esta correção devido à variação destas grandezas através de equação clássica (Eq. 3.1) retirada da mesma fonte.

$$PCI = PCS - 2257 * (9 * H - u) \quad \text{Eq. 3.1}$$

Na equação acima, o teor de hidrogênio H pode ser retirado diretamente da análise elementar do combustível e o coeficiente u substituído pelo valor da umidade total presente em kg de água por kg de combustível seco. Os valores calculados para o poder calorífico inferior da biomassa selecionada nas condições de umidade existentes estão reunidos na Tabela 3.3:

Tabela 3.3 - Poder Calorífico Inferior do Bagaço de Cana-de-Açúcar.

Bagaço de Cana-de-Açúcar	
Umidade (% em massa)	PCI (kJ/kg)
10	16.088,0
35	15.523,7

Considera-se que originalmente a matéria prima possui umidade de 35% em massa caracterizando um bagaço após prolongado processo de secagem natural. Depois de realizado o processo de secagem atingir-se-á uma umidade final máxima de 10% em massa, enquadrando-se dentro dos limites estabelecidos pela literatura, conforme evidenciado em Qiang et al. (2009), para o não comprometimento da qualidade final do bio-óleo condensado.

Após a realização deste processo de secagem para controle da umidade original da biomassa, a mesma é encaminhada ao reator de pirólise.

- Moagem

Quanto à etapa de moagem do bagaço para adequação de sua granulometria, foi adotada a hipótese de que o consumo energético desta etapa dentro do contexto global de simulação de uma planta de pirólise rápida em escala industrial pode ser desprezado, de acordo com os motivos expostos abaixo:

- O sistema faz o aproveitamento de bagaço já previamente beneficiado via processo de moagem para extração do caldo da cana-de-açúcar a ser utilizado para finalidades sucroalcooleiras;
- Admite-se que, nestas condições, o bagaço apresenta-se em condições satisfatórias para alimentação direta no reator, sem que haja a necessidade de processo adicional de moagem.

Tais afirmações podem ser confirmadas a partir dos dados do trabalho de Sosa-Arno (2007) representados pela Tabela 2.5, os quais evidenciam que a granulometria máxima do bagaço de cana-de-açúcar não extrapola limites razoáveis estabelecidos pela literatura (Luo et al. (2005); Wright et al., (2010)) para alimentação em reatores de leito fluidizado.

3.2.2 Pirólise Rápida da Biomassa

- Critérios para a seleção do reator de pirólise rápida

Considerando os critérios de seleção definidos por Boissonnet et al. (2006) foi selecionado para o presente trabalho o reator de leito fluidizado borbulhante, pois além de ser uma tecnologia que cumpre com as qualificações necessárias para emprego em escala industrial, operando com relativa reduzida complexidade tecnológica, sendo capaz de produzir bio-óleos de boa qualidade. Além disso, trata-se do mesmo reator utilizado no programa de pesquisa em pirólise de biomassa do CIRAD - *Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement*, parceiro da UNICAMP, cujas premissas operacionais principais foram incorporadas neste estudo.

Entretanto, há de se fazer uma consideração quanto a esse sistema com relação a algumas limitações operacionais. Bridgwater (1999) em sua revisão alertou sobre a dificuldade de recuperação do carvão residual devido ao regime borbulhante não promover seu arraste completo para os coletores/ciclones. Relatando que a tecnologia desta configuração de reatores ainda está em fase de desenvolvimento de para aprimoramento destas limitações operacionais, inclusive alguns estudos têm previsto o emprego de reatores circulantes/borbulhantes combinados. De qualquer maneira esta dificuldade técnica será negligenciada neste trabalho, assumindo-se que o carvão residual possui bons índices de recuperação.

Outro ponto de relevância a ser referenciado é a alegação de Bridgwater e Peacocke (2000) que reatores com leito fluidizado seriam desvantajosos do ponto de vista energético em comparação a outras tecnologias, dada a necessidade do aporte de energia ao gás vetor para aquecimento e fluidização do substrato inerte e biomassa.

Deve-se, portanto, argumentar que esta opção se deu em virtude do conhecimento consolidado observado na literatura atual, que indica os leitos fluidizados como os modelos mais aptos para a prática da pirólise rápida, ao menos sob o ponto de vista técnico, principalmente devido às suas condições favoráveis para a transferência de calor.

Obviamente, este fato poderá vir a alterar-se em função de avanços em resultados de pesquisas que levem em conta o desempenho energético global destes sistemas.

- Considerações técnicas de operação do reator de pirólise rápida

O reator selecionado utiliza a recirculação dos gases não condensáveis em seu interior para exercer a função de gás vetor de fluidização e aquecimento do leito e biomassa. A razão de 3 kilos de gás vetor por kilo de biomassa foi empregada para a simulação de sua operação constituindo a relação típica considerada como ponto de partida para as futuras análises. Conforme relatado por Luo, Wang e Cen (2005) esta é considerada uma vazão razoável para seu perfeito funcionamento, apesar de contestado por Ledé et al. (2007) que possuem correlações mais conservadoras para este parâmetro em condições próximas às estudadas.

Ainda para o caso do reator, foi adotada o valor de 350kJ/kg de biomassa como entalpia de reação apenas para a energia consumida para degradação termoquímica da biomassa. Somando-se a este valor a energia consumida para a elevação dos produtos à temperatura de reação, obtendo-se um montante final de 900kJ/kg como energia total consumida no reator de pirólise para a condição típica.

A adoção deste valor se deu devido à necessidade de se considerar um valor relativamente conservador para a energia demandada na reação considerando a faixa apresentada pelas fontes pesquisadas, que por sua vez não possui valor consolidado conforme evidenciado no item 2.7.

A temperatura de processo por sua vez foi admitida sob o valor de 450°C, que de acordo com Horne e Williams (1996), representa valor que otimizará a obtenção de produtos finais em fase líquida para as condições de pirólise rápida adotados. A energia demandada para o aquecimento da biomassa e sua posterior reação é suprida pela queima de parcela do carvão em combustor apropriado para esta finalidade.

3.2.3 Separação e Combustão do Carvão Residual

Sequencialmente à reação de pirólise, a separação das fases sólidas e gasosas se dá nos ciclones à saída do reator, primeiramente ocorrendo o encaminhamento do *charcoal* às linhas de combustão/armazenamento e, simultaneamente, o direcionamento dos vapores para o sistema de condensação.

Vale ressaltar que este trabalho não se aprofundou no detalhamento operacional dos ciclones ou dispositivos para separação das fases, admitindo-se a hipótese de escoamento sem perdas de carga e térmica neste equipamento.

Para a combustão do carvão residual, emprega-se um combustor para a queima de combustíveis sólidos de baixa granulometria, cuja combustão ocorre com ar atmosférico padrão a 60% de umidade relativa nas condições de pressão atmosférica e temperatura ambiente de 25°C.

A relação Ar/Combustível foi determinada numa razão de 0,95 da relação estequiométrica para garantir a combustão rica em combustível e resultando na inexistência ou ocorrência de Oxigênio apenas em teor residual à saída do combustor.

A presença de O₂ em maiores níveis causaria problemas à reação de pirólise que necessariamente deve ocorrer em atmosfera não comburente, uma vez que os gases de exaustão provenientes do combustor são misturados à linha de retorno dos gases não condensados e posteriormente direcionados para o interior do reator de leito fluidizado.

3.2.3.1 Controle da Temperatura do Combustor

Em virtude das características de combustão do carvão residual consideradas, observou-se que a combustão perfeita deste combustível com razoável valor de PCS, sem a presença de umidade em sua constituição, utilizando como oxidante o ar atmosférico, traduzir-se-ia em temperaturas de exaustão de ordem superior aos 1600°C. Esta temperatura poderia inclusive atingir valores maiores em função da variação das condições de operação do combustor necessárias para cobrir as hipóteses traçadas neste estudo.

Detectada esta situação, foi necessária a elaboração de um mecanismo de controle desta temperatura através da implementação da recirculação parcial dos gases vetores no interior da câmara de combustão simulada, de acordo com a Figura 3.1. Desta forma foi possível garantir que as temperaturas máximas observadas à saída do combustor não ultrapassassem os limites da faixa de temperatura de 750 a 1000°C. A fim de não inviabilizar tecnicamente a construção física dos equipamentos.

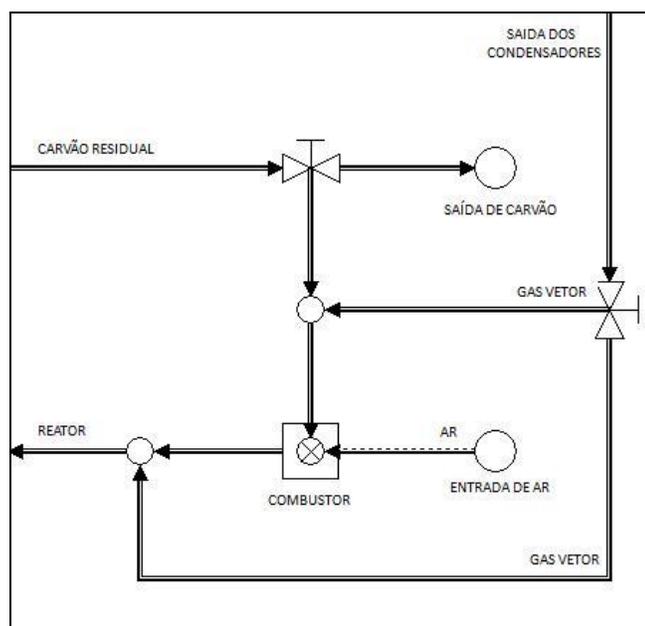


Figura 3.1 – Recirculação Parcial de Gases Vetores no Combustor de Carvão

Através da mistura parcial dos gases vetores, cuja composição química típica pode ser observada na Tabela 4.1, ao carvão residual alimentado ao combustor, foi possível estabelecer um parâmetro operacional para a recirculação destes gases em razão da vazão de carvão administrada que permitisse o controle da temperatura dos gases de reação. Posteriormente estes gases são reintroduzidos à corrente original de gases vetores para seu aquecimento e conseqüentemente, atendimento da demanda energética e fluidodinâmica do reator para onde serão direcionados em seguida.

Os valores desenvolvidos para a operação segura do combustor dentro da faixa de temperaturas reportada variou de 21,32 kg/kg (gás vetor/carvão) para a condição de menor demanda pelo auto-consumo de carvão até o valor máximo de 37,9 kg/kg (gás vetor/carvão), para a condição crítica de combustão.

3.2.4 Condensação e Coleta de Líquidos Orgânicos

Os equipamentos para condensação e coleta de bio-óleos foram simulados como sendo condensadores industriais convencionais, operando em 2 estágios de temperaturas em série. O primeiro condensador opera resfriando a corrente de vapores de pirólise da temperatura original de 450°C até 120°C, e o segundo condensa a totalidade da fase líquida a partir dos 120°C até a temperatura final de 60°C.

O propósito desta divisão em estágios foi o estabelecimento de um gradiente de temperatura suficiente para viabilizar a recuperação da entalpia de condensação dos vapores que constitui considerável parcela de energia desperdiçada nos processos não integrados.

3.3 Ferramentas de Simulação

3.3.1 Software para Simulação de Processos Termodinâmicos

No presente trabalho as hipóteses de operação do sistema de produção de bio-óleo via pirólise rápida, bem como a comparação entre os casos de estudo selecionados foram simulados através da ferramenta computacional Cycle-Tempo, que é um *software* desenvolvido pela TU-DELFT – *Delft University of Technology*.

Com sede na Holanda, esta universidade disponibiliza a ferramenta sem quaisquer custos para pesquisadores que se disponham a utilizá-la para fins acadêmicos ou pesquisa aplicada, mediante apenas o compromisso da citação do seu emprego como veículo de obtenção de resultados.

O Cycle-Tempo é um software especializado em simulação de processos termodinâmicos, possui recursos para a modelagem de sistemas térmicos, ciclos de potência, ciclos de refrigeração e ferramentas para otimização de sistemas energéticos. Presente na literatura através de artigos publicados é possível observar resultados válidos obtidos para diferentes aplicações, a exemplo de He (1996) e Toonsen (2008) que analisaram a integração de sistemas híbridos para a produção de energia e Carvalho (2011) que estudou a viabilização de sistemas de cogeração utilizando a palha da cana de açúcar como combustível para a geração de vapor.

O *software* opera a partir de seu programa base que é dotado de aparatos já estabelecidos que representam termodinamicamente a função a qual exercem, tal qual bombas, queimadores, trocadores de calor entre outros. Cada item disponível deve ser alimentado com dados operacionais como composição química do escoamento dos fluidos, temperatura, pressão, perdas de carga ou irreversibilidades Além disto, o programa oferece possibilidades para variação de parâmetros ou incógnitas a serem determinadas.

O usuário por sua vez, pode ou não implementar sub-rotinas para customizar determinada aplicação de acordo com seus objetivos, optar entre quais variáveis irá especificar e quais exigirá que o programa determine, bem como estabelecer tolerâncias para convergência de resultados finais.

A interface do Cycle-Tempo assemelha-se ao de outros *softwares* de simulação de processo existentes fazendo uso de diagramas de blocos que podem ser dispostos e interligados em fluxogramas compondo diferentes configurações de acordo com a simulação proposta. Apenas a título de ilustração da interface do *software* a Figura 3.2 representa um diagrama de blocos gerado pelo Cycle-Tempo utilizado nesta dissertação.

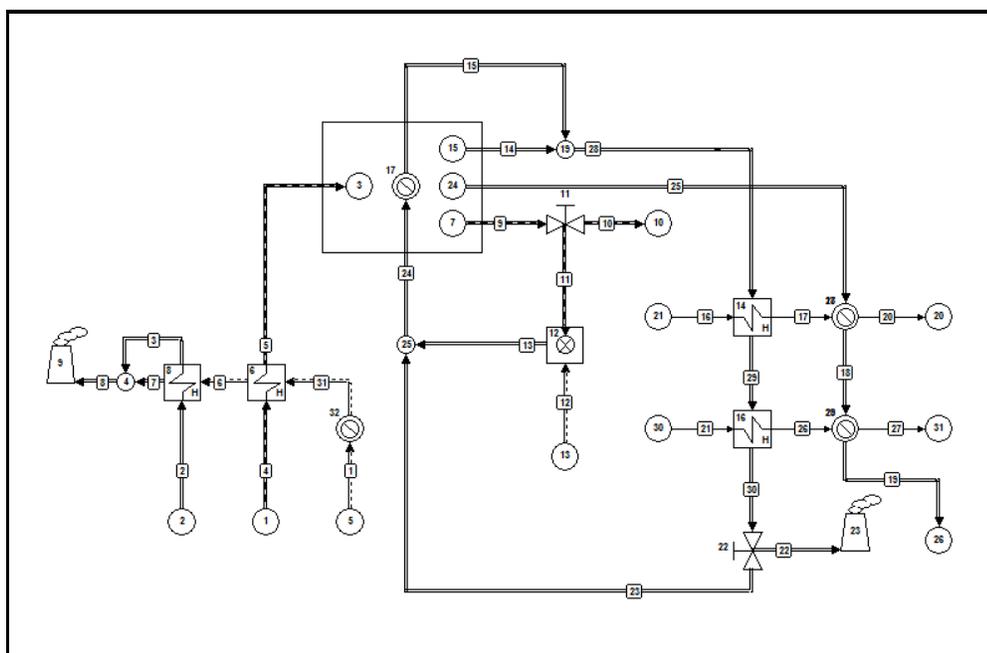


Figura 3.2 - Fluxograma Gerado pelo Software Cycle-Tempo.

Após montado o sistema e alimentados os dados de entrada, o *software* determina as propriedades termodinâmicas de cada elemento importando-as de seu banco de dados. Em sequência o software verifica quaisquer violações da 1ª lei da termodinâmica, bem como em outras características técnicas de interesse.

No caso da inexistência de erros o programa iniciará seu algoritmo de iteração até determinar a solução para as variáveis e incógnitas a serem determinadas dentro do parâmetro de convergência definido. Sequencialmente, o programa apresentará os resultados em tabelas e planilhas relativas ao balanço termodinâmico em cada ponto do fluxograma, bem como transferências de calor ou absorção/geração de potência em cada equipamento e a composição química de cada corrente em circulação.

3.3.2 Comparação entre Ferramentas de Simulação de Processo

Observa-se na literatura a publicação de resultados obtidos via *softwares* comerciais usualmente empregados, tanto na indústria quanto em centros de pesquisa, para simulação de processos e dimensionamento de sistemas, a exemplo do NREL que vem fazendo uso do *software* ASPEN e do CIRAD utilizando o *software* francês PROSIM para tais fins.

Pode ser observado no trabalho de Ringer et al., (2006) que modelou uma de planta de produção de bio-óleo com capacidade para processamento de 550 ton/dia de biomassa e de Tomazeli (2010) também investigando a pirólise rápida por via computacional.

Há de se fazer uma observação quanto ao uso destes softwares para a simulação da conversão da biomassa nos vapores e subprodutos de pirólise. Devido à complexidade das reações inerentes a esta etapa, tais ferramentas atualmente não são capazes de simular diretamente a reação de pirólise, sendo um ponto comum entre elas a necessidade de serem alimentados por dados empíricos fundamentados e valores para a energia consumida ou despendida nos reatores para sua correta representação.

Também é de comum senso que até o presente momento não existe qualquer *software* ou ferramenta computacional que seja capaz de determinar com acurácia a composição exata e as propriedades termodinâmicas tanto dos vapores de pirólise após a etapa de degradação termoquímica quanto dos bio-óleos após sua condensação.

Entretanto os *softwares* comerciais descritos são dotados de bancos de dados de substâncias mais sofisticados do que o Cycle-Tempo, que são muito úteis para a estimativa destas propriedades a partir do conhecimento prévio de sua constituição, conforme explicado no item 2.9.3.2 Determinação das Propriedades do Bio-óleo, por sua vez necessários para o dimensionamento dos sistemas de condensação.

Também do ponto de vista da simulação de operações unitárias termodinâmicas deve-se registrar que o Cycle-Tempo apresenta menor versatilidade quanto à existência de funções ou módulos já pré-estabelecidos, que muitas vezes necessita ser customizado pelo próprio usuário para atingir-se o objetivo desejado, como por exemplo a inexistência de aparato próprio para simular a secagem ou desumidificação de combustíveis sólidos, que foi simulado através de um sistema de aquecedores e trocadores de calor.

3.3.2 Obtenção de Propriedades Termodinâmicas

3.3.2.1 Substâncias e Compostos Simples

É de crucial importância que as propriedades termodinâmicas das substâncias empregadas sejam corretamente estabelecidas. De uma maneira geral, o *software* utilizado é perfeitamente capaz de determinar com fidelidade propriedades como entalpia, entropia, título, composição química de reagentes e produtos nos casos em que sejam empregadas substâncias conhecidas pela termodinâmica e que façam parte do seu banco de dados.

Conhecido como Fluid-Prop também de propriedade da TU-DELFT, este banco de dados alimenta o *software* Cycle-Tempo e abrange uma quantidade limitada de substâncias puras nos estados sólido, líquido e gasoso. Também permite a modelagem de misturas necessárias cotidianamente para cálculos de engenharia, possuindo à disposição misturas pré-estabelecidas como ar atmosférico padrão e combustíveis típicos como carvão mineral, gás natural entre outros.

3.3.2.2 Vapores de Pirólise e Líquidos Orgânicos

Devido à grande complexidade das reações químicas que tomam parte na pirólise rápida e à intrincada composição final do bio-óleo, que conforme Westerhof (2008) pode vir a conter centenas de grupos orgânicos, a determinação de suas propriedades possui métodos próprios, que apesar de aceitos pela literatura ainda carecem de maior aprofundamento e pesquisa para estabelecimento de um método clássico.

Para este trabalho, os dados destas propriedades foram fornecidos pelo CIRAD - *Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement* - instituto francês que desenvolve atividades de pesquisa em parceria com a UNICAMP, que por sua vez, foram determinados de acordo com a metodologia descrita no item 2.9.3.2, utilizando o software PROSIM para vapores de pirólise com sua pseudo-composição conforme tabela Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Pseudo-componentes Químicos dos Vapores de Pirólise

Composto Químico	% Massa, b.u.
Dioxido de Carbono	4,48
Nitrogênio	79,1
Água	4,18
Formaldeido	0,35
Glioxal	0,26
Metanol	0,96
Acido Fórmico	2,67
Acetol	5,21
Acido n-Butirico	0,84
Guaiacol	0,72
Vanilina	0,7
p-Hidroquinona	0,53
Total	100

É importante salientar que, neste trabalho, o dimensionamento dos condensadores utilizou as propriedades finais do bio-óleo respectivas aos dados disponíveis para a condição de 20% de água em sua composição final. Considerando que a fase aquosa encontra-se totalmente condensada e diluída entre os demais componentes orgânicos presentes e que de acordo com Yanik et al. (2007) tal condição caracteriza a constituição de um líquido orgânico gerado em condições semelhantes às simuladas.

Para consulta, os valores das propriedades e constituição dos vapores/líquidos de pirólise para as condições de 15, 20, 25 e 30% de água em base mássica em sua constituição, podem ser encontrados no Apêndice A.

3.3.3 Hipótese para a Condensação de Bio-Óleos

De acordo com o que foi descrito no item 2.9.3.2, o fenômeno de condensação de bio-óleos não pode ser diretamente representado pela ferramenta computacional utilizada, portanto para a correta simulação as fases gasosas à saída do reator foram separadas em duas correntes paralelas divididas em gases não condensáveis e vapores de pirólise. Tornando independente a linha de vapor que sofrerá mudança de fase.

Para esta linha em específico, os valores reais das entalpias para os diferenciais de temperatura considerados foram determinados analiticamente a partir dos dados recebidos e atribuídos ao programa como condição termodinâmica a ser obedecida nos trocadores de calor. Esta situação exigiu que fosse executado um procedimento para adequação dos dados alimentados ao *software* de maneira a torná-los coerentes com as premissas adotadas, uma vez que as propriedades da mistura de líquidos orgânicos somada à fração de gases não condensáveis foram geradas de maneira conjunta, conforme pode ser observado pelos dados do Apêndice A e pela Figura 3.3, que representa a curva de entalpia para os vapores de pirólise dentro da variação de temperaturas de interesse. Para que houvesse concordância dos dados disponíveis com a hipótese adotada de condensação dos vapores a partir dos 450°C, os valores precisaram ser extrapolados, devido às propriedades recebidas possuírem como limite máximo a temperatura de 400°C.

Para a obtenção das entalpias absolutas da fração condensável da mistura, foram primeiramente determinados os componentes não condensáveis presentes nos dados recebidos e seus percentuais molares dentro da mistura, a saber, o Nitrogênio e o Dióxido de Carbono.

Após isto, foram obtidos seus calores específicos e entalpias via integração da equação (3.2) e solução da equação (3.3), os coeficientes de integração foram retirados de Poling et al., (2001), considerando que os componentes se comportam como gases ideais.

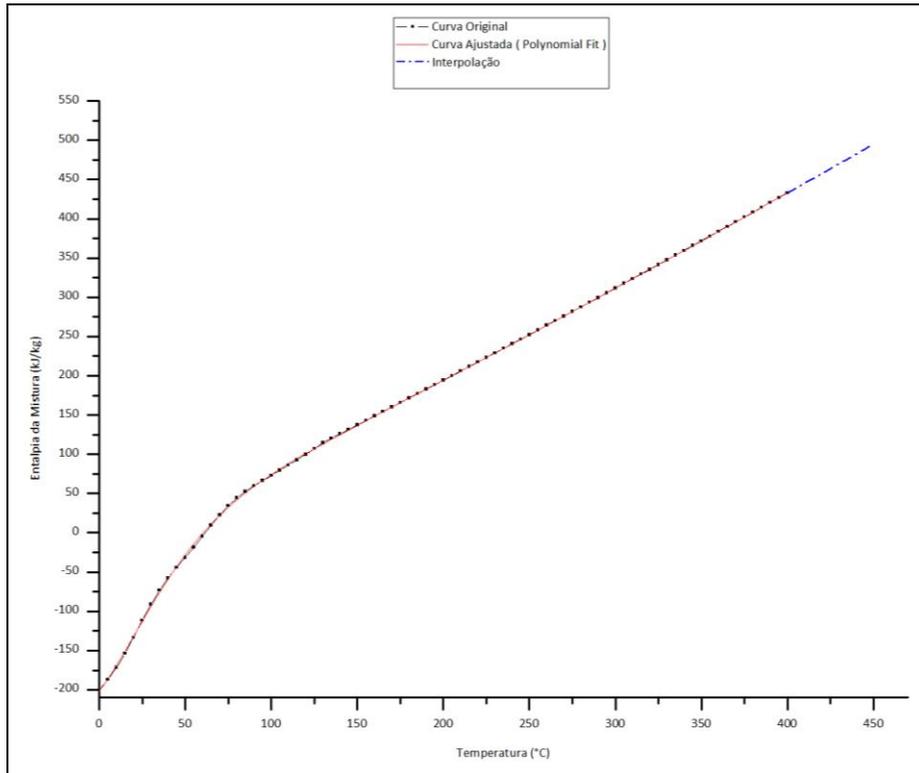


Figura 3.3 - Curva de Entalpia de Vapores de Pirólise

$$\frac{C_p^\circ}{R} = a_0 + a_1 * T + a_2 * T^2 + a_3 * T^3 + a_4 * T^4 \quad \text{Eq.3.2}$$

$$\Delta h = \frac{\bar{R}}{M} * \int_{T_1}^{T_2} (a_0 + a_1 * T + a_2 * T^2 + a_3 * T^3 + a_4 * T^4) dT \quad \text{Eq.3.3}$$

A partir deste ponto, os valores foram subtraídos do montante total da mistura através da manipulação da Eq. (3.4) (Mohan e Shapiro, 2006), desenvolvida para determinação de propriedades termodinâmicas de misturas, obtendo-se os valores finais ilustrados pela Tabela 3.5.

$$\Delta h_{mistura} = n_{bio-óleo} * \Delta h_{bio-óleo} + \sum n_{não-condensáveis} * \Delta h_{não-condensáveis} \quad \text{Eq. (3.4)}$$

Tabela 3.5 - Entalpias de Condensação do Bio-Óleo em Função de sua Umidade Final.

Diferença de Entalpia do Bio-Óleo		
Umidade	Δh_1 (450°C-120°C)	Δh_2 (120°C-60°C)
15 %	612,2 kJ/kg	342,4 kJ/kg
20 %	601,8 kJ/kg	323,0 kJ/kg
25 %	592,5 kJ/kg	301,0 kJ/kg
30 %	871,0 kJ/kg	373,5 kJ/kg

3.4 Simulação das Unidades de Produção Via Pirólise Rápida

Este tópico faz tratativas propriamente ditas relativas à simulação dos estudos de caso selecionados para a verificação do potencial existente para a integração energética e melhoria na eficiência energética de sistemas de pirólise rápida, bem como para a execução de análises para identificação das dificuldades e restrições técnicas inerentes.

Foram realizadas duas variações principais sobre o sistema padrão original a serem detalhadas individualmente nos itens subseqüentes. De maneira geral, as bases da análise desenvolvida foram delimitadas de acordo com as seguintes premissas termo-fluidodinâmicas assumidas para o sistema em questão:

- Sistema e operações unitárias em regime permanente;
- Perdas de carga nos equipamentos e linhas são desprezíveis;
- Não há alteração sobre a energia cinética ou potencial do sistema;
- As correntes em fase gasosa comportam-se conforme o modelo de gases ideais;
- A condição ambiente padrão foi estabelecida em 25°C e 1 atm. (abs.).
- Não há transferência de calor para as vizinhanças do sistema;
- Combustão perfeita do carvão residual no interior do combustor;

3.4.1 Caso 1: Sistema Padrão Semi-Integrado

O primeiro objeto de estudo, trata-se do processo padrão dimensionado conforme as capacidades e características descritas nos itens 3.1 e 3.2. Para visualização do processo em si foi elaborado seu fluxograma básico de engenharia conforme Figura 3.4, proveniente do seu fluxograma de processo completo disponível no Apêndice B, que o detalha e define as propriedades das linhas e equipamentos de interesse.

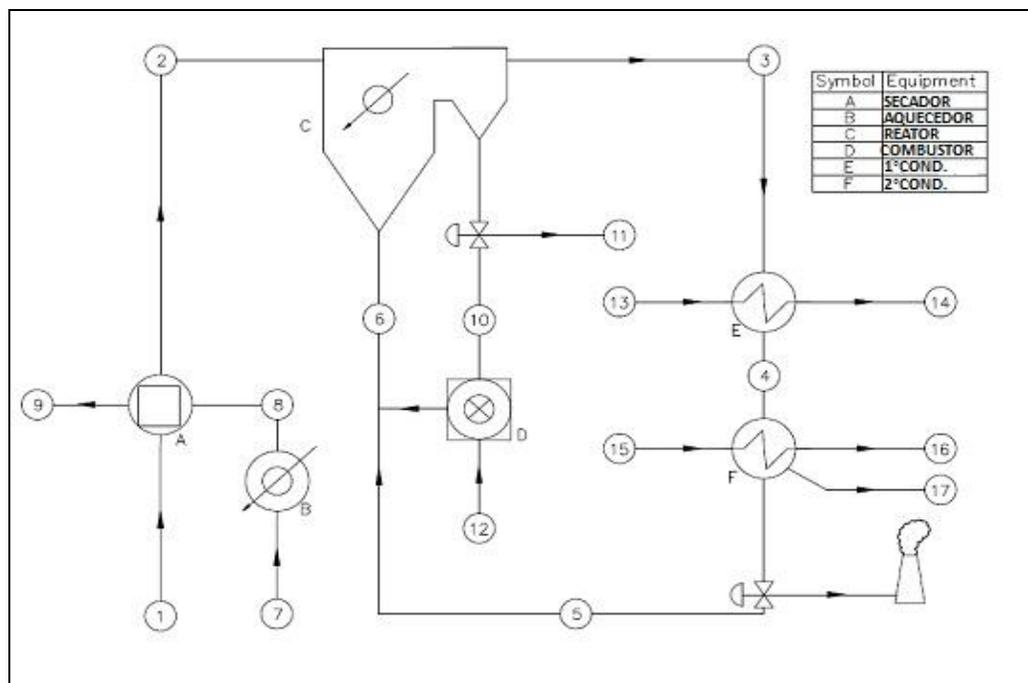


Figura 3.4 - Fluxograma de Processo para o Caso 1: Sistema Padrão - Semi-integrado.

O processo de secagem para redução da umidade final da biomassa para 10% em base mássica, foi representado como sendo um secador contra-corrente operando com ar atmosférico, cuja vazão será determinada pelo *software*, à 60% de umidade relativa nas condições padrão consideradas, aquecido a 200°C através de um aquecedor de ar a vapor, que por sua vez é alimentado por fonte de energia externa ao sistema.

A temperatura de saída da biomassa é considerada inalterada em 25°C, devido à mesma ainda conter umidade não vaporizada em sua composição, e da corrente úmida de ar aquecido é igual a 110°C.

A simulação deste processo foi executada através da utilização de 2 trocadores de calor em série, conforme a Figura 3.5 retirada do diagrama de blocos do Cycle-Tempo, o primeiro para aquecimento da linha de biomassa já a 10% de umidade, quando aplicável, e o segundo vaporizando o equivalente em água existente originalmente na biomassa. A linha contendo água vaporizada é posteriormente interligada a linha de ar quente para representar fielmente o comportamento real do secador.

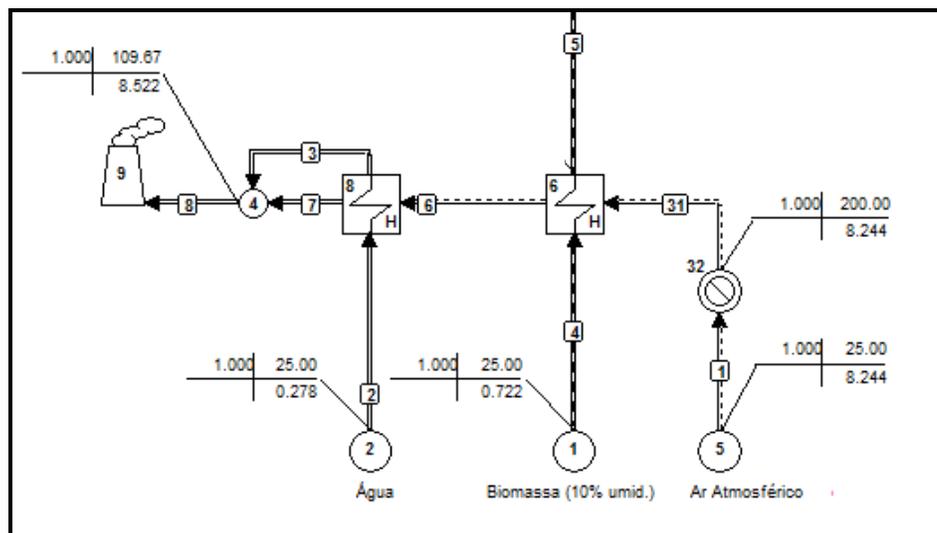


Figura 3.5 - Simulação do Processo de Secagem da Biomassa.

Após esta etapa a biomassa seca é direcionada ao reator de leito fluidizado à temperatura ambiente, tornando coerente a hipótese adotada de que a energia administrada ao reator contemplará o montante necessário para o aquecimento da biomassa à temperatura de processo. A Figura 3.6 representa a simulação do processo de conversão termoquímica da biomassa, sendo que o reator em questão conta com os seguintes componentes:

- Uma entrada de biomassa a 25°C;
- Uma entrada de gás vetor em razão de 3kg/kg de biomassa, cuja temperatura depende da entalpia de reação e razão de gases vetores praticadas;
- Uma saída para os gases não condensáveis (gás vetor + gases gerados);
- Uma saída para os vapores de pirólise;
- Uma saída para o carvão residual gerado no processo;

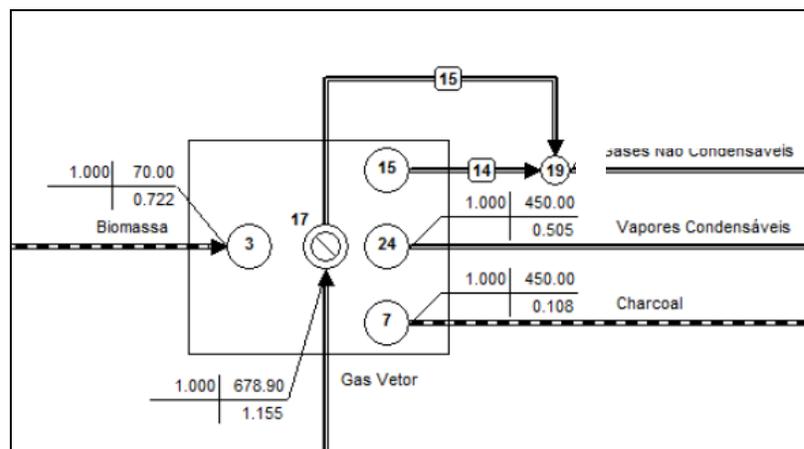


Figura 3.6 - Simulação do Reator de Pirólise Rápida.

O reator de leito fluidizado simulado converte a vazão mássica de entrada de biomassa em três fases distintas compostas pelos gases não condensáveis, vapores condensáveis e carvão através da absorção dos 350 kJ/kg relativo à entalpia de reação somados ao valor de aproximadamente 560 kJ/kg para a energia necessária ao aquecimento dos agentes envolvidos na reação. A temperatura e vazão dos gases vetores variaram em função do caso simulado e das condições operacionais testadas, que será propriamente discutido no Capítulo 4.

O aquecimento destes gases às temperatura necessárias para o transporte da energia ao interior do reator ocorre através da mistura dos gases de exaustão proveniente do combustor de carvão, com a corrente de gases não condensáveis à saída dos condensadores a 60°C, que é destinada a recirculação para a fluidização do reator, funcionando da maneira representada pela Figura 3.7.

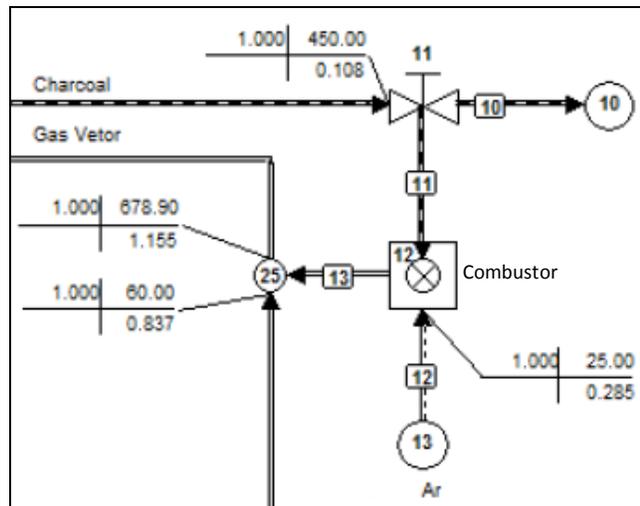


Figura 3.7 - Simulação da Combustão do Charcoal.

Seguindo para a próxima etapa, o sistema de condensação de vapores foi simulado com 4 elementos de transferência de calor, agrupados em um arranjo paralelo dois a dois para representar a separação existente entre as fases não-condensável e condensável de acordo com a Figura 3.8.

Os elementos deste modelo constituem trocadores de calor a água em contracorrente que absorve a energia proveniente das fases gasosas de acordo com o balanço energético dos fluidos de operação e assumindo que os gases estarão atingindo a entrada dos condensadores à 450°C.

Por sua vez à saída dos condensadores encontrar-se-á a parcela completamente condensada do bio-óleo na linha da direita e os gases não condensáveis resfriados até a temperatura final de 60°C na linha à esquerda, conforme verificado na Figura 3.8.

Outro ponto importante a ser levantado foi o modelo de recolhimento da fase líquida adotado, de acordo com os dados do apêndice A, a condensação dos vapores de pirólise começa a ocorrer desprezivelmente apenas após seu resfriamento abaixo da temperatura de 135°C, sendo intensificada abaixo dos 120 a 100°C, portanto assume-se que a totalidade da fase líquida ocorreria apenas à saída do segundo condensador.

A diferença existente para fechamento do balanço mássico desta corrente é destinada ao descarte através de chaminé ou *flare*. Tal vazão é devida ao excedente de gases não condensáveis não direcionados para a recirculação como gases vetores, cujo potencial de recuperação e aproveitamento energético será averiguado.

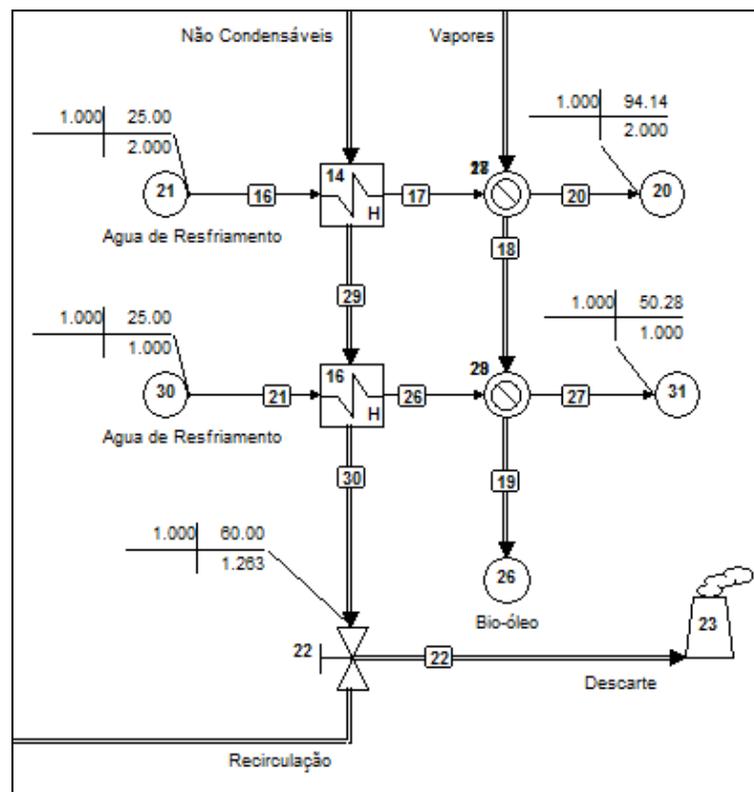


Figura 3.8 - Simulação do Sistema de Condensação de Bio-Óleos.

A verificação dos balanços mássicos e energéticos, bem como o respeito à primeira lei da termodinâmica executada pelo *software* dentro das premissas adotadas no escopo desta análise permitirá a obtenção de resultados para a determinação das eficiências térmicas do sistema padrão (Caso 1) a serem otimizadas pelos demais casos propostos para integração energética.

3.4.3 Caso 3: Sistema Integrado – Pré-Aquecimento do Gás Vetor

Esta versão propõe simular uma modificação mais complexa dentro do sistema padrão (Caso 1), cujo objetivo se trata da recuperação do calor proveniente da etapa de condensação do bio-óleo para a execução do pré-aquecimento dos gases de recirculação. Isto é implementado através do direcionamento da corrente de gases não condensáveis originalmente resfriado a 60°C, da saída do segundo condensador à entrada em contracorrente do primeiro trocador de calor.

O gás recirculado absorveria o calor do primeiro estágio de transferência de calor do sistema de condensação, o que acarretaria a redução posterior do consumo do carvão residual.

Ou seja, os gases vetores seriam misturados à corrente de exaustão do combustor a uma temperatura mais elevada do que originalmente, reduzindo a necessidade pela combustão de carvão para seu aquecimento, por sua vez permitindo a geração de maior excedente em resíduos sólidos. As características deste caso de estudo podem ser visualizadas pela Figura 3.10. Para legenda e definição das linhas principais vide Apêndice B.

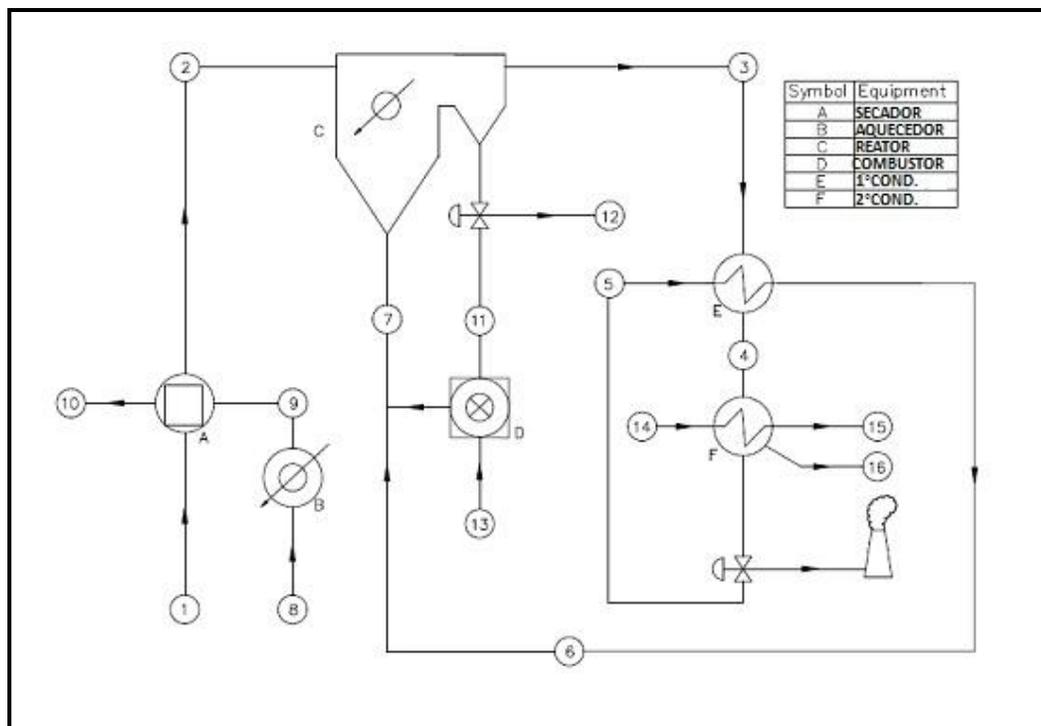
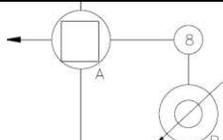
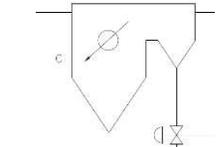
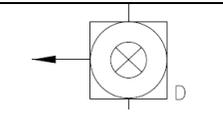
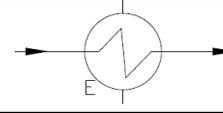
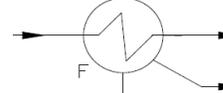


Figura 3.10 - Fluxograma de Processo para o Caso 3: Sistema Integrado - Pré-Aquecimento dos Gases de Recirculação.

3.5 Etapas do Processo Simulado

Para facilitar a visualização das operações unitárias interdependentes existentes nos três casos estudados, foi elaborado um resumo das etapas envolvidas no processo global de produção de bio-óleo estudado, conforme Tabela 3.6, relacionando os itens referentes aos equipamentos simulados dentro de seus respectivos fluxogramas, às suas principais funções e correntes.

Tabela 3.6 - Etapas Processuais Simuladas

Item	Etapa	Principais Funções	Correntes de Operação
	Aquecedor/ Secador	- Aquecimento do ar de secagem; - Reduzir a umidade da biomassa de 35 para 10% em base mássica;	- Ar atmosférico - Biomassa
	Reator/ Ciclone	- Elevação da temperatura da biomassa de 25°C a 450°; - Conversão pirolítica da biomassa; - Separação Gás/Sólido dos produtos ;	- Biomassa - Gases Vetores
	Combustor	- Queima sub-estequiométrica de <i>charcoal</i> ; - Geração dos gases vetores;	- Ar atmosférico - <i>Charcoal</i>
	Condensador 1° Estágio	- Resfriar gases não-condensáveis; - Condensar os vapores de pirólise; - Patamar: 120°C a 60°C;	- Vapores/Gases - Água de Resfr. (Caso1) - Ar (Caso 2)/Gases (Caso 3)
	Condensador 2° Estágio	- Resfriar gases não-condensáveis; - Condensar os vapores de pirólise; - Patamar: 120°C a 60°C;	- Vapores/Gases - Água de Resfriamento

Fica evidente que a principal alteração existente entre o Caso 1 e os demais, se trata da integração energética da condensação dos vapores, executada através da substituição do condensador a água do 1º Estágio por um condensador a ar no Caso 2, que por sua vez direciona este fluido aquecido para o sistema de secagem, e no Caso 3 substituindo-o por um condensador que pré-aquecerá os próprios gases não condensáveis a serem direcionados ao combustor/reator.

3.6 Análises Efetuadas

Depois de estabelecidas as condições típicas para cada caso analisado, em virtude da necessidade da instituição de valores iniciais a serem empregados como ponto de partida para o desenvolvimento das análises, foi realizada uma seqüência de simulações para viabilizar a análise comparativa entre as eficiências energéticas dos sistemas estudados, bem como a determinação da sensibilidade dos sistemas dentro de um espectro amplo para as condições de operação propostas, conforme será descrito a seguir:

3.6.1 Análise de Sensibilidade dos Sistemas

- **Sob a variação da entalpia de reação administrada no reator:**

De acordo com a discussão existente na literatura quanto à inexistência de um consenso para a determinação ou para a aquisição de valores exatos para a entalpia de reação necessária à conversão da biomassa original em vapores e resíduos sólidos, julgou-se necessário avaliar a influência desta grandeza termodinâmica sob o comportamento global das demandas energéticas, bem como da eficiência dos sistemas.

Foram gerados 8 pontos de simulação para cada caso dentro de uma gama de variação deste parâmetro concordando com valores reportados pelos autores estudados que evidenciaram as características do processo em possuir tanto um caráter endotérmico até exotérmico em função da relação de predominância entre as reações primárias e secundárias ocorridas no interior do reator.

Desta forma foi estabelecida a faixa de 200 kJ/kg a 1000 kJ/kg para a energia demandada no reator, o que equivaleria a dizer que os valores unicamente para as entalpias de reação, descontando o calor consumido para aquecimento das correntes mássicas de interesse à temperatura de reação, variou de aproximadamente -350 kJ/kg (exotérmica) a 450 kJ/kg (endotérmica) de energia demandada para a reação.

- **Sob a variação da razão de gás vetor administrada no reator:**

Para aumentar a abrangência da análise do comportamento destes sistemas, efetuou-se a repetição da variação das condições descritas acima para 3 valores diferentes da razão de gás vetor/biomassa de forma a flexibilizar a condição operacional do reator. Esta razão, conforme explicitado no item 2.5.1, depende dos parâmetros originais, tanto fluidodinâmicos quanto térmicos, do projeto e dimensionamento do leito fluidizado, que por sua vez vem a impactar sob o desempenho energético global dos sistemas.

Para tal, além da condição considerada típica de 3 kg/kg para esta razão, os mesmos pontos de variação da energia demandada no reator foram determinados para as condições de 1,6 kg/kg, que representa uma condição ousada em termos fluidodinâmicos de acordo com a literatura pesquisada, que por outro lado, poderia significar uma redução da demanda energética para aquecimento dos gases e também para a condição de 4,5 kg/kg, representando uma condição mais conservadora do ponto de vista fluidodinâmico e possivelmente térmico.

- **Sob a variação da umidade da biomassa original**

Para verificação da influência da umidade original da biomassa sob a eficiência global dos sistemas, bem como para a visualização da capacidade de recuperação do calor proveniente da condensação do bio-óleo para aquecimento do ar de secagem, este parâmetro foi variado dentro de uma faixa de 10 a 80% para obtenção de resultados para a simulação de cada caso típico estudado.

- **Demais parâmetros analisados:**

- **Auto-consumo de carvão:**

Para os casos considerados foram registrados os valores das vazões consumidas de carvão para estabelecimento dos níveis de auto-consumo deste recurso energético para alimentação do próprio processo.

- Temperaturas dos gases de exaustão do combustor de carvão:

Foram monitoradas as temperaturas dos gases de exaustão do combustor de carvão para posterior determinação do parâmetro operacional da taxa de recirculação de gases vetores no interior do mesmo para controle destas temperaturas.

-Temperaturas dos gases vetores à entrada do reator:

Foram monitoradas as temperaturas dos gases à entrada do reator para posterior estabelecimento de parecer quanto à viabilidade técnica de projeto e construção dos equipamentos para condições críticas de processo;

- Temperaturas à saída dos condensadores:

Foram monitoradas as temperaturas das correntes de interesse à saída dos condensadores para estabelecimento de pareceres quanto a possíveis problemas técnicos para a viabilização da transferência de calor nas condições estudadas, principalmente para os casos 2 e 3 que fazem uso de trocadores de calor gás-gás.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A investigação dos dados de saída das simulações executadas para os três estudos de caso propostos pelos itens 3.4.1, 3.4.2 e 3.4.3 conforme as hipóteses e premissas assumidas, permitiram o estabelecimento de resultados para análise do comportamento dos sistemas individualmente, assim como a observação comparativa entre os casos dentro das análises propostas, conforme será descrito nos itens subsequentes.

4.1 Sensibilidade da Eficiência Térmica em Função da Entalpia de Reação

- Caso 1

Para o primeiro caso, foram obtidas as curvas da eficiência térmica do sistema em função da entalpia de reação, cujo comportamento para as três hipóteses de variação da razão de gases vetores podem ser observados na Figura 4.1.

Observou-se, independentemente da razão de gases vetores operada, uma relação inversa entre a entalpia de reação e eficiência térmica dentro de uma tendência razoavelmente linear e descendente. Tal resultado pode ser explicado devido ao fato de que, para os limites adotados na análise, o aumento da entalpia de reação exerce influência proporcional sobre o auto-consumo de *charcoal* empregado no combustor para obtenção de calor adicional para atendimento da demanda energética de reação, e isto conseqüentemente reduz o carvão excedente disponível, vindo a reduzir os valores determinados da eficiência do sistema através da Equação 3.1.

Também notou-se que o aumento na razão de gases vetores no reator para as mesmas condições termodinâmicas, ocasiona comparativamente efeito negativo sobre a eficiência térmica do sistema. Isto devido ao conseqüente aumento da demanda por calor não recuperável, para aquecimento de uma vazão maior de gases vetores, que se traduzirá também em aumento no auto-consumo de carvão.

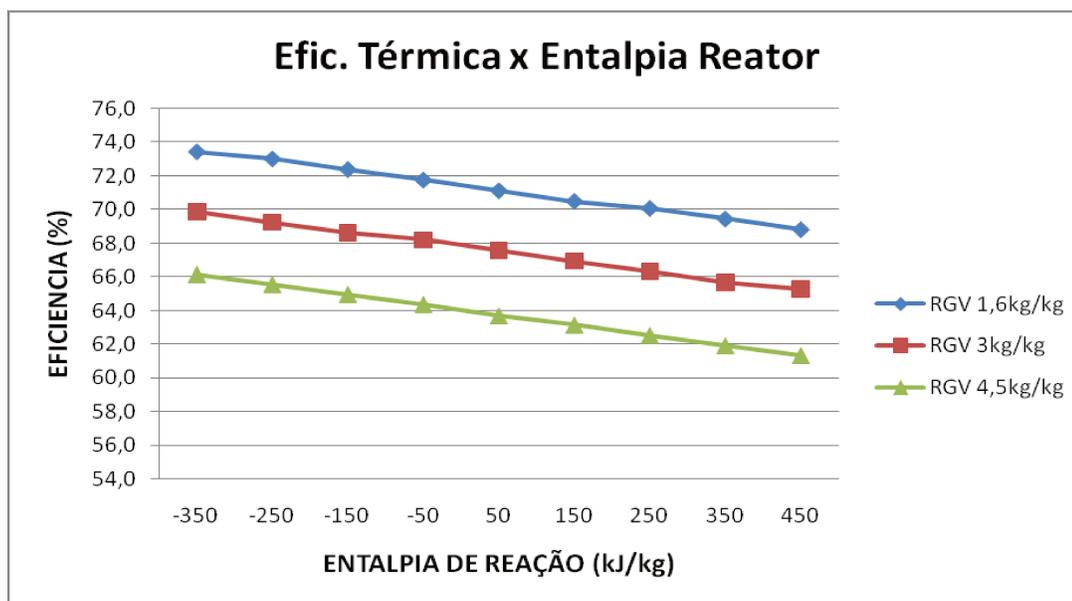


Figura 4.1 – Caso 1: Eficiência Térmica x Entalpia de Reação (Biomassa a 35% umidade)

Em termos absolutos, esse sistema de produção de bio-óleo obteve o valor máximo para sua eficiência térmica global da ordem de 73,4%, para o caso de menor demanda energética no reator aliado a uma razão operacional de 1,6 kg/kg para a recirculação dos gases vetores. E o valor de eficiência mínima de 61,3%, para a situação energeticamente mais conservadora, fazendo uso da razão mais elevada para a recirculação dos gases.

- Caso 2

Quanto ao 2º Caso, foi simulada a substituição do condensador a água no 1º estágio por outro resfriado a ar, recuperando e redirecionando o calor proveniente desta etapa do processo de forma a efetuar a integração energética do processo de secagem. O comportamento do sistema com relação à variação da entalpia de reação foi o mesmo constatado para o Caso 1, pelos motivos já descritos.

Entretanto observou-se que, comparativamente, houve uma redução da influência da razão de gases vetores sobre eficiência do sistema, dado que houve a redução da amplitude dos valores obtidos para as três curvas, o que pode ser visualmente observado na Figura 4.2. Dito de outra maneira, a atual hipótese de integração energética tornou o sistema menos sensível a esta alteração, devido ao fato de o reaproveitamento do ar aquecido no condensador permitir a redução da proporção de calor descartado pelo sistema, que se traduz em economia de energia externa consumida na secagem.

Por fim deve-se ressaltar que esta modalidade de integração energética para as condições simuladas ocasionaram ganhos de eficiência absolutos da ordem de 3 a 7% comparativamente ao caso anterior não integrado, valores não desprezíveis em termos de dimensionamento de plantas reais em escala industrial.

As curvas de eficiência em função da entalpia de reação para as três hipóteses operacionais de variação da razão de gases vetores podem ser observados na Figura 4.2, cujos valores mínimos e máximos reportados foram de ordem de 68,5 a 77,7%.

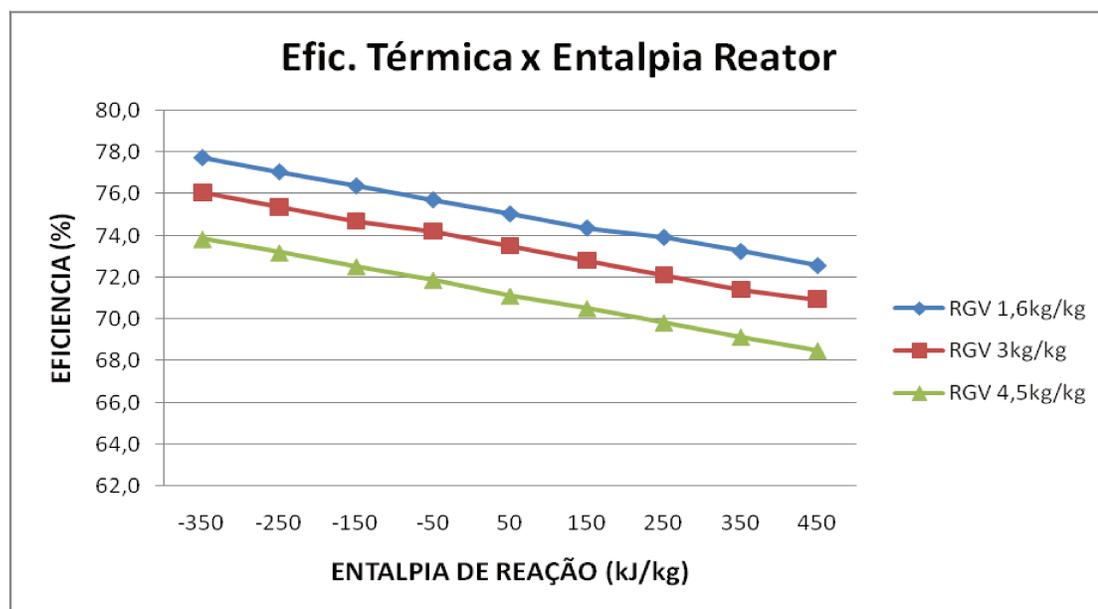


Figura 4.2 – Caso 2: Eficiência Térmica x Entalpia de Reação (Biomassa a 35% umidade)

- Caso 3

A simulação do Caso 3 utilizaria os próprios gases de recirculação como fluido de transferência de calor para a condensação dos vapores e redução da temperatura dos gases não condensáveis ao patamar final do primeiro estágio de condensação estabelecido em 120°C.

Porém após monitoradas as condições termodinâmicas destas correntes de interesse, verificou-se que os gases vetores por si só utilizados como fluido em contracorrente com os vapores provenientes do reator, não são capazes de absorver a totalidade do calor necessário para o resfriamento das correntes gasosas aos patamares finais de temperatura necessários para a condensação do bio-óleo no interior do trocador de calor.

Isto pôde ser confirmado analiticamente dado que o balanço energético desta operação unitária para o caso típico, conforme ilustrado pelo Condensador 1 na Figura 4.3 proveniente de seu fluxograma de processo, conta com uma vazão de 2,779 kg/s a saída do reator a serem resfriados de 450 a 120°C (ponto 3 da Figura 4.3), contra uma vazão de gases vetores de 1,775 kg/s a serem aquecidos a partir dos 60°C originais (ponto 5 da Figura 4.3). Considerando a variação das entalpias destas correntes observa-se que nesta circunstância ocorreria violação da 1ª lei da termodinâmica, que foi evidenciado pelo *software* através de seu alerta de ocorrência de temperaturas de saída impraticáveis no trocador de calor.

Desta maneira, verifica-se que esta configuração de integração energética possui uma restrição termodinâmica que limita criticamente o potencial de recuperação energética do calor proveniente do resfriamento destas correntes. Viabiliza-se apenas a absorção parcial do calor inicialmente previsto nesta etapa, o restante sendo descartado através do aquecimento da água de resfriamento do segundo estágio de condensação.

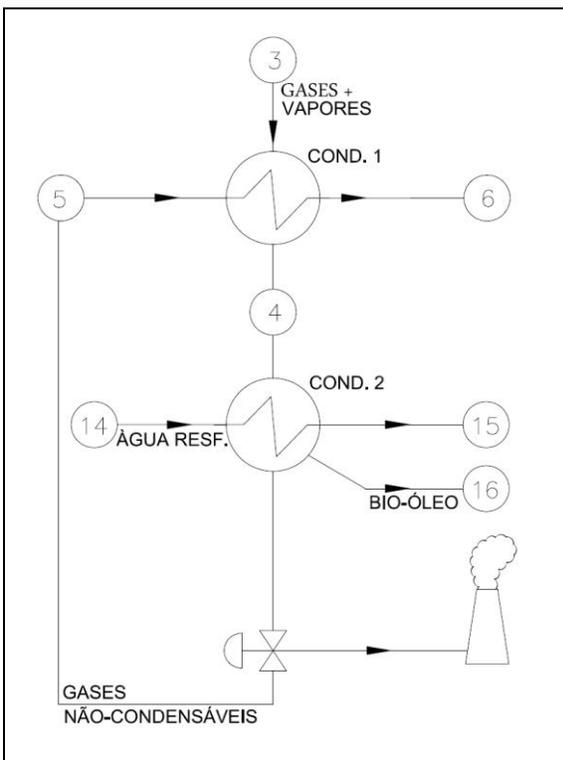


Figura 4.3 - Pré-aquecimento do Gás Vetor Via Condensadores

Considerando esta deficiência, foram alteradas algumas premissas da simulação para permitir que o sistema convergisse sem violações termodinâmicas. Foi eliminada a condição da temperatura de 120°C à saída do 1º condensador (ponto 4 da Figura 4.3), ficando a cargo do *software* determiná-la, o que por sua vez resultou em temperaturas mais elevadas da ordem de 242°C a sua saída, conseqüentemente sinalizando redução da capacidade de ganho de eficiência térmica global para esta configuração.

Por outro lado assumiu-se a temperatura de 360°C para a saída dos gases vetores pré-aquecidos (ponto 6 da Figura 4.3), mantendo desta forma a operação unitária do trocador contracorrente dentro de um patamar factível do ponto de vista da transferência de calor.

Feitas tais considerações, foram obtidas as curvas teóricas das eficiências térmicas em função da energia consumida no reator de acordo com a Figura 4.4. Cujos valores máximos e mínimos variaram de 76,3 a 68,7%.

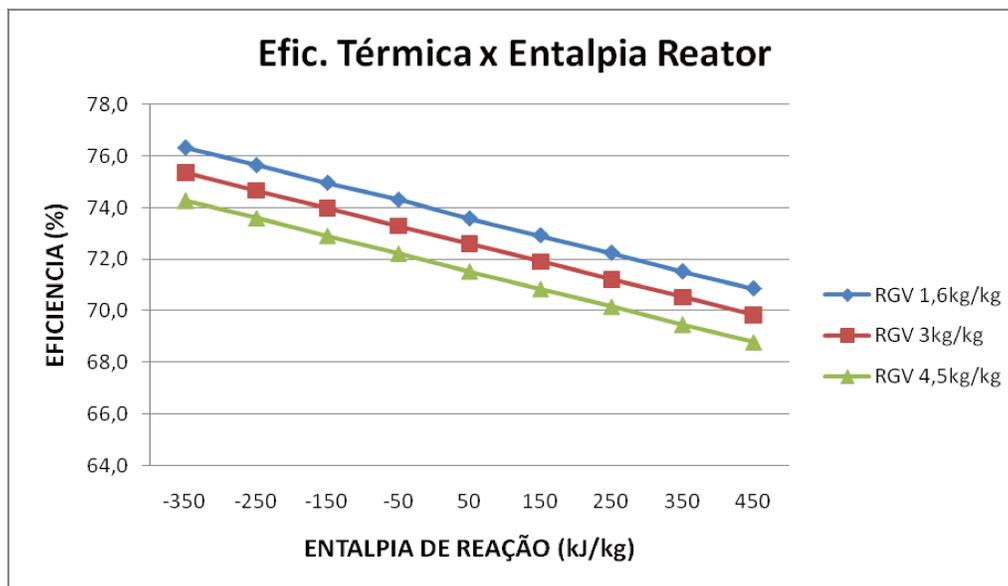


Figura 4.4 – Caso 3: Eficiência Térmica x Entalpia de Reação (Biomassa a 35% umidade)

- Análise comparativa

A título de evidenciar comparativamente as possíveis vantagens quanto a implementação das configurações de integração energética adotadas em relação ao sistema padrão original, foi gerado o gráfico representado pela Figura 4.5, contendo as curvas teóricas reunindo os 3 casos independentes para a condição típica considerada, operando com uma razão de recirculação de gases vetores de 3 kg/kg.

Atestou-se que, conforme esperado, o Caso 1 apresentou valores menores de eficiência térmica comparativamente a seus semelhantes providos das hipóteses de integração energética da condensação e tal inferioridade variou em torno de 5 – 6%.

Analisando os Casos 2 e 3 independentemente, não foi detectada grande divergência entre os valores de eficiência energética para os dois sistemas, com diferenças obtidas menores do que 1%. Esta pequena diferença atribui-se ao fato de que ambas as hipóteses de integração fizeram uso da recuperação de um mesmo potencial energético disponível, ocasionando sua elevação a patamares semelhantes, entretanto a sua existência justifica-se pelas limitações termodinâmicas intrínsecas a cada caso conforme abordado anteriormente.

Há de se salientar que, embora os níveis de eficiência sejam muito próximos, a natureza da economia gerada difere diametralmente dentre estes casos. Para o Caso 2 este ganho se traduz na economia de energia externa consumida para o aquecimento do ar de secagem da biomassa e no o Caso 3, o ganho de eficiência reverte-se em economia de *charcoal*. Portanto o estabelecimento de uma possível superioridade de uma hipótese em detrimento à outra depende dos objetivos desejados, dependendo da priorização entre a redução da dependência do sistema por fontes externas de energia ou a valorização do carvão como produto final do processo.

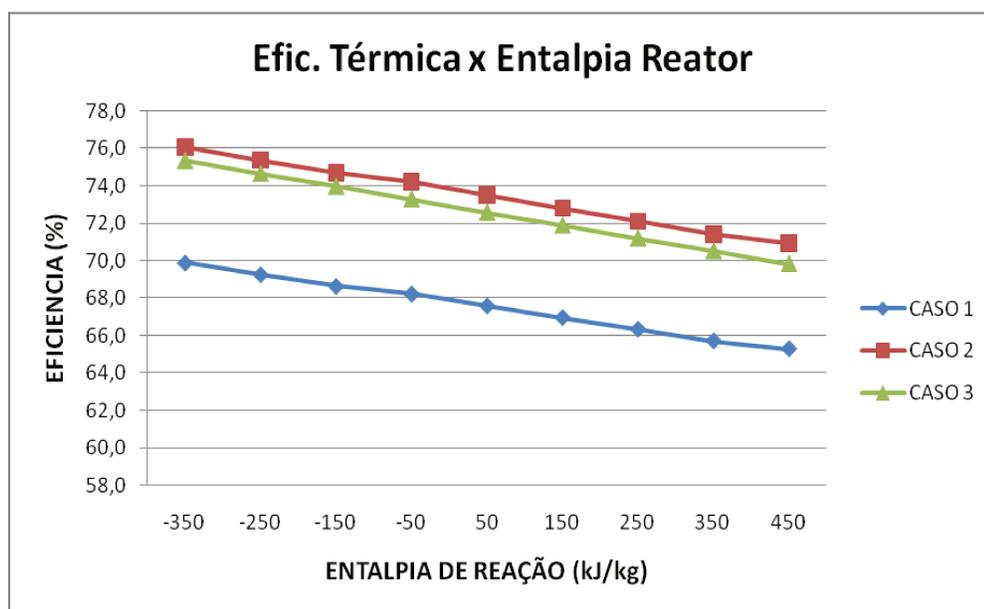


Figura 4.5 – Comparativo Condição Típica: Eficiência Térmica x Entalpia de Reação

Também com bases nestas conclusões é possível conjecturar que uma terceira configuração de integração energética agregando as duas hipóteses anteriores de forma complementar dentro de um mesmo sistema, poderia vir a suplantar as limitações termodinâmicas encontradas, permitindo uma maior elevação dos patamares de eficiência energética.

4.2 Auto-consumo de Carvão para Condições Operacionais Críticas

A vazão de carvão direcionado para o combustor com o intuito de fornecer o calor necessário para o aquecimento dos gases vetores também foi registrada e a partir destes dados foi possível obter as curvas representando o comportamento da relação de autoconsumo interno de carvão variando-se as condições operacionais para os três casos.

Notou-se, como era esperado, que o consumo interno de carvão cresce proporcionalmente em função da razão de gases vetores recirculados no reator e também em função da entalpia de reação necessária, dado que tais parâmetros traduzem-se necessariamente como aumento da demanda energética para aquecimento dos gases vetores.

O auto-consumo mostrou-se diferentemente para cada configuração de integração energética implantado, indicando que para os Casos 1 e 2 não houve alteração no padrão de consumo devido à integração energética para aquecimento do ar de secagem não estar diretamente relacionado ao emprego do carvão.

Por outro lado, o Caso 3 apresentou redução na demanda interna por carvão residual, dado que sua configuração de integração energética privilegia a redução da necessidade de geração de calor para aquecimento dos gases vetores, apesar das deficiências reportadas para este caso.

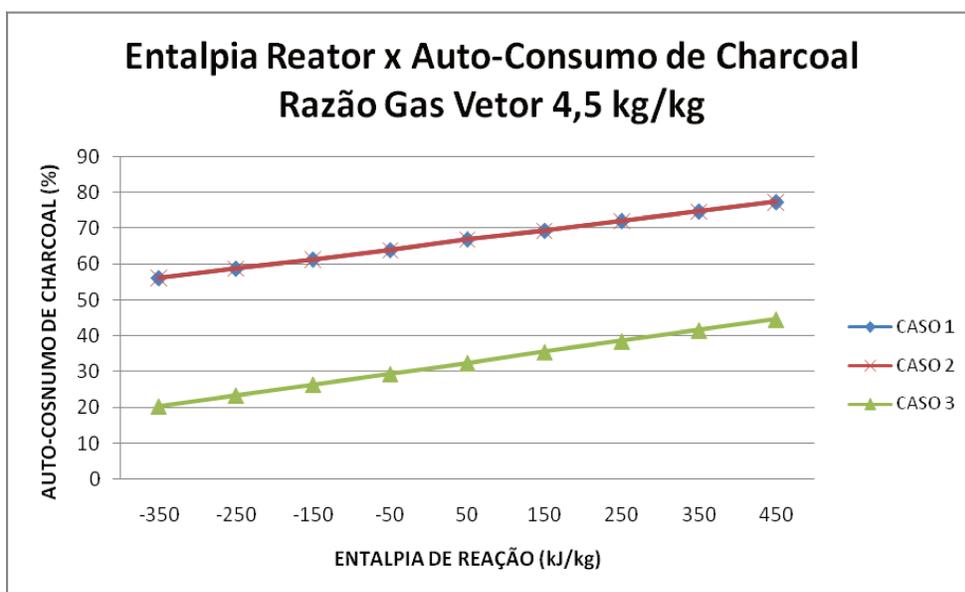


Figura 4.6 – Comparativo: Auto-consumo de Carvão x Entalpia de Reação

A figura 4.6 ilustra esta situação para a variação da entalpia de reação dos três casos estudados, considerando nesta oportunidade a condição operacional de 4,5 kg/kg para a razão de gases vetores recirculados, devido a este caracterizar a circunstância crítica para o auto-consumo de carvão.

Vale ressaltar que este parâmetro é um importante indicador, pois evidencia que no caso de extrapoladas algumas premissas estabelecidas neste trabalho, poder-se-ia imaginar possíveis cenários onde o carvão residual gerado, por si só não seria fonte de energia suficiente para alimentar o processo de pirólise rápida.

4.3 Sensibilidade da Variação da Umidade do Bagaço sobre o Desempenho do Sistema

Conforme proposto, foram obtidos resultados para os casos típicos das três configurações estudadas com o intuito de evidenciar a sensibilidade dos sistemas para o caso da ocorrência da variação da umidade original da biomassa alimentada, fato que é perfeitamente passível de ocorrência considerando as características da matéria prima disponível em campo.

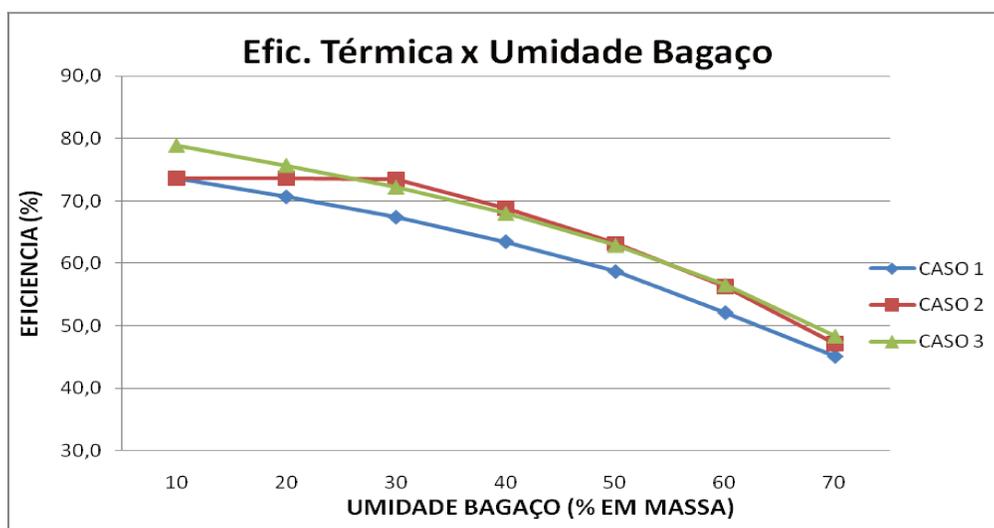


Figura 4.7 - Comparativo: Eficiência Térmica x Umidade Bagaço

A Figura 4.7, compila as curvas teóricas representando a variação da eficiência térmica global dos sistemas em função da umidade original presente no bagaço, e a Figura 4.8 ilustra a influência deste parâmetro sobre a dependência dos sistemas considerados por fontes externas de energia para o atendimento da demanda do aquecimento do ar de secagem da biomassa.

Nota-se que para relações menores de umidades da matéria-prima, o Caso 3 vem a superar a eficiência global do Caso 2, devido à redução da magnitude da influência do consumo energético da secagem da biomassa sobre a sua determinação, ou seja, quanto menor a energia necessária para a secagem da biomassa, menor o potencial de ganho de eficiência da segunda hipótese de integração.

Em contraponto observa-se que o Caso 2 em relação ao 1, consegue manter sua eficiência constante até valores de umidade próximos a 30% devido ao sistema ser capaz de atender integralmente a demanda para o aquecimento do ar de secagem através de sua hipótese de integração energética.

Reforçando estas observações, a Figura 4.8 verifica que para valores abaixo de 30% de umidade original, a dependência do Caso 2 por fonte externa de energia anula-se e, portanto passa a possuir energia excedente para direcionamento ao sistema de secagem, sendo que a partir deste limite tal valor recuperado não traduzir-se-á em ganho de eficiência.

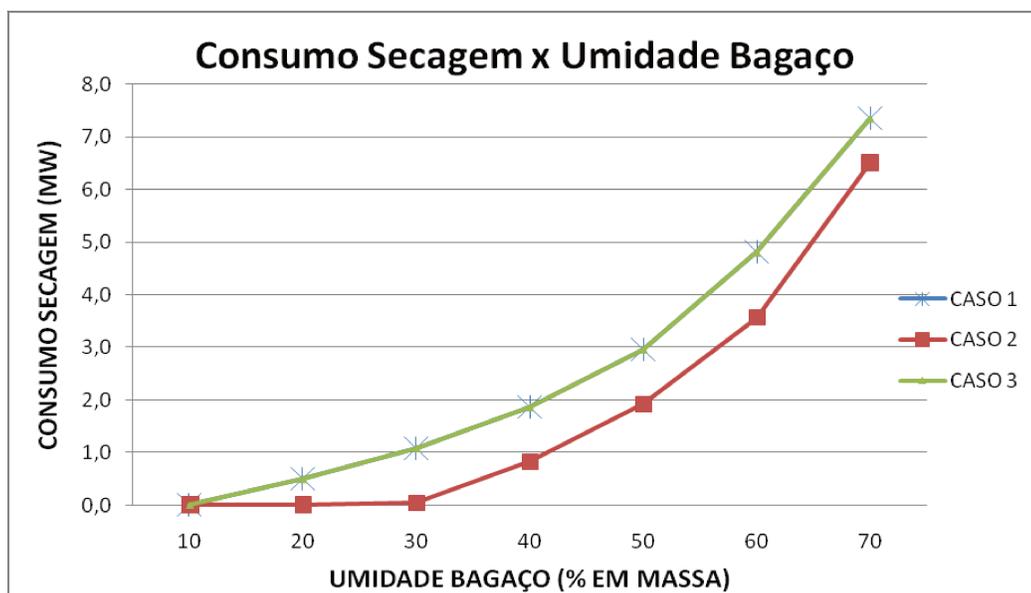


Figura 4.8 - Comparativo: Dependência de Energia Externa para Secagem x Umidade Bagaço

Sob outra ótica evidencia-se que com uma umidade inferior a 30% o sistema torna-se auto-suficiente por fontes externas de energia, o que pode significar em termos práticos vantagem maior do que o ganho direto de eficiência. De qualquer maneira, há de se salientar que dificilmente encontrar-se-ia um cenário real que dispusesse de bagaço a condições de umidade original inferiores a faixas em torno dos 50%.

4.4 Detecção de Pontos Operacionais Críticos por Meio da Simulação Computacional

A viabilização da construção de plantas eficientes para produção de bio-óleo via pirólise rápida em escala industrial, depende ainda de avanço nas pesquisas e desenvolvimento de tecnologias capazes de dimensionar equipamentos aptos as condições operacionais presentes no processo. Neste intuito, este trabalho tem a intenção de colaborar fazendo aqui ressalvas quanto a alguns pontos críticos operacionais detectados com o auxílio da ferramenta computacional utilizada.

Para os equipamentos principais, como é o caso dos reatores de leito fluidizado em combinação com combustores de *charcoal* para aquecimento dos gases vetores, foi detectado que as temperaturas dos gases à entrada do reator variam proporcionalmente em função da entalpia de reação característica do processo e de maneira inversamente proporcional a razão de gás vetor operada.

Ou seja, feito o monitoramento desta grandeza ao longo dos casos estudados, observou-se que apesar da maioria das situações a temperatura não ter ultrapassado limites razoáveis de 700°C, seu valor variou de um mínimo de 490°C para o caso de menor demanda energética, em coincidência com a simulação da reação com características exotérmicas e maior razão de gases vetores, até valores máximos atingindo 960°C, necessários para o transporte da alta demanda energética do reator para este caso operacional crítico utilizando baixa razão de gás vetor.

Portanto a relação de dependência desta grandeza em função da condição de operação necessária ao sistema deve ser avaliada na hipótese de dimensionamento destes equipamentos, pois sabe-se que altas temperaturas tornariam o projeto destes reatores construtivamente proibitivos.

4.5 Verificação do Potencial Energético dos Gases Não Condensáveis

A literatura propõe que os gases não condensáveis residuais gerados pelo processo de produção de bio-óleo via pirólise rápida sejam considerados como recursos energéticos a serem aproveitados e inclusive computados no cálculo de eficiência energética global dos sistemas, como pode ser observado na correlação termodinâmica representada pela Equação 2.2 retirada do trabalho de Boateng (2007) e amplamente utilizada como parâmetro de eficiência em outras publicações.

Neste trabalho, a premissa adotada de que os gases são resfriados até a temperatura dos 60°C à saída dos condensadores anula conseqüentemente a possibilidade de recuperação direta do calor residual contido nesta corrente, devido ao fato de que o patamar de temperatura restante não permitir qualquer tipo de processo de transferência de calor relevante para aplicações industriais. Sendo esta temperatura de fato seu valor final para descarte à atmosfera sem a possibilidade de aproveitamento subsequente.

Resta então checar a possibilidade de aproveitamento energético dos gases não condensáveis através de sua combustão. Foi possível monitorar a composição química final desta corrente obtendo-se os valores registrados pela tabela 4.1, para os casos críticos de variação da razão de gases vetores e combustão de carvão residual.

Salienta-se que o *software* detectou inclusive a pequena variação observada nesta composição em função da alteração das condições de processo após a iteração do ciclo de recirculação dos gases para o Caso 1, cuja análise mais aprofundada de suas razões foge ao escopo deste trabalho.

Tabela 4.1 – Composição Química Típica para os Gases Vetores

Condição Operacional		Composição Gases Vetores (% massa)						
Auto-Consumo de Carvão (% do total)	Razão Gás Vetor (kg/kg)	N₂	O₂	H₂O	Ar	CO₂	CO	H₂
35,5	1,6	74,49	0,04	3,73	0,89	20,12	0,65	0,08
44,6	4,5	74,38	0,06	3,57	0,89	20,04	0,99	0,06

Com estes dados em mãos verificou-se que os únicos gases residuais com propriedades combustíveis presentes seriam o CO e o H₂, porém apresentando-se em teor residual considerando o escoamento como um todo. De acordo com Kuchta (1985), os limites de concentração inferiores para a flamabilidade destes gases são 12,5 e 4% em massa respectivamente, portanto dentro das atuais hipóteses esta corrente não poderia ser direcionada por si só para combustão em queimadores para este propósito. Estando portanto descartada esta possibilidade de aproveitamento energético.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões Finais

Este trabalho estudou teoricamente a eficiência energética do processo de pirólise rápida considerando bagaço de cana de açúcar como matéria prima, utilizando reator de leito fluidizado para conversão da biomassa em escala industrial e foram simulados três casos de integração energética do sistema. O caso 1 considera apenas a combustão do carvão obtido no processo para fornecimento de energia térmica ao reator de pirólise, o caso 2 utiliza a energia de condensação dos produtos de pirólise pré-aquecendo a corrente de ar para secagem do bagaço e o caso 3 considera o pré-aquecimento dos gases incondensáveis que recirculam no processo como fonte parcial de energia para o reator de pirólise. Elenca-se agora as conclusões finais deste trabalho com base nos resultados reportados no Capítulo 4:

- Observou-se que as eficiências térmicas globais dos casos estudados diminuem, dentro de uma tendência praticamente linear, sob o efeito de aumento da entalpia de reação de pirólise rápida. Portanto evidencia-se que os valores desta grandeza devem ser precisamente determinados para o correto dimensionamento e previsão operacional factível de sistemas de pirólise em escala industrial. Sob a pena da inviabilização técnica da planta, caso tal fator não seja cuidadosamente levado em consideração.
- Conclui-se que as alternativas de integração energética, apesar das limitações relatadas, fornecem possibilidades factíveis para elevação da eficiência térmica do sistema simulado. Entretanto ressalta-se que a inexistência de uma diferença maior entre as eficiências encontradas para as hipóteses abordadas pelos Casos 2 e 3, ocorre devido ao uso da mesma fonte de energia disponível para recuperação, porém a diferença fundamental reside na forma final de economia gerada para cada caso:
 - O Caso 2 permite que se reduza a dependência do sistema por fontes de calor externa para alimentá-lo.

- O Caso 3 verificou que a realização do pré-aquecimento do gás recirculado reduziu a demanda de energia proveniente da combustão do carvão residual, gerando uma economia de 36,7% da massa total de carvão consumida na combustão, comparativamente para os casos típicos considerados.
- Observou-se que o aquecimento dos gases vetores até as temperaturas de reação responde por parcela considerável do consumo energético do sistema, traduzido através do comportamento descendente da eficiência dos sistemas quando operados com maiores razões de gases vetores recirculados. Portanto seria razoável assumir que reatores que operem eficientemente com baixas vazões de gases para a fluidização do leito e transporte da energia para os reatores seriam preferidos para viabilizar o aumento do desempenho dos sistemas estudados.
- Observou-se que, quanto ao potencial de ganho de eficiência energética, o Caso 3 apresenta limitações termodinâmicas para recuperação de calor devido a limitada capacidade térmica da corrente de gases incondensáveis, impedindo uma maior recuperação energética devido a diferença de temperatura entre as correntes ser reduzida rapidamente, abreviando a transferência de calor.
- Considerando a correlação termodinâmica adotada para o estabelecimento da eficiência térmica do sistema, pode se argumentar que hipóteses que propiciem a redução no auto-consumo do carvão residual tenderiam a ser preferidas. A economia gerada exerceria grande influência no cálculo final da eficiência devido ao alto valor do PCI do carvão, conseqüentemente representando a valorização deste produto da pirólise com elevado conteúdo energético.
- A razão de gás vetor altera fortemente as temperaturas dos gases de recirculação. Estas temperaturas têm grande importância no projeto e dimensionamento dos equipamentos envolvidos e podem atingir valores críticos do ponto de vista metalúrgico e mecânico quanto ao seu projeto e operação.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Validação experimental dos resultados obtidos através da simulação computacional realizada neste trabalho;
- Repetir as condições simuladas neste trabalho para outras biomassas de interesse, para verificação de sua viabilidade técnica e energética para obtenção de bio-óleos em escala industrial;
- Repetir este estudo utilizando outras ferramentas computacionais com recursos e bancos de dados mais sofisticados;
- Simulação e análise comparativa para diferentes hipóteses de integração energética dos sistemas:
 - Emprego da combustão de parcela da biomassa original para atendimento da demanda interna por calor, liberando o carvão residual para aproveitamento como recurso energético final;
 - Emprego da combustão de parcela da biomassa para aquecimento do ar de secagem, liberando a recuperação do calor proveniente da condensação dos vapores para outros fins;
- Aprofundamento das conclusões deste trabalho, analisando também a sensibilidade do sistema em função da variação da umidade final constituinte do bio-óleo;
- Estudo para detalhamento técnico e construtivo para desenvolvimento dos equipamentos e tecnologias necessárias à viabilização do processo em escala industrial;

REFERÊNCIAS

- ALBAHRI T., **Enhanced method for predicting the properties of light petroleum fractions** *Fuel* 85 (2005) 748–754.
- BABU B., CHAURASIA A., **Parametric study of thermal and thermodynamic properties on pyrolysis of biomass in thermally thick regime.** *Energy Conversion and Management* 45 (2004) 53–72.
- BADGER, P., **Use of mobile fast pyrolysis plants to densify biomass and reduce biomass handling costs—A preliminary assessment.** *Biomass and Bioenergy* 30 (2006) 321–325.
- BASU, P. **Combustion Gasification Fluidized Bed**, 1ª Edição, Boca Raton, FL, EUA: Editora Taylor & Francis Group, 2006. 460p.
- BOATENG A., DAREN E., DAUGAARD E., GOLDBERG M., HICKS K., **Bench-Scale Fluidized-Bed Pyrolysis of Switchgrass for Bio-Oil Production†** *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 1891-1897.
- BOISSONNET G., BROUST F., MAUVIEL G., ROUGÉ S., **Revue Sur Les Procédes de Pyrolyse Rapide.** *Projet Précond – Volet 1 – Tâche 2 – Livrable L1a – CIRAD/CNRS-LSGC* (2006), 88p.
- BRANCA C., DI BLASI C., RUSSO C., **Devolatilization in the temperature range 300–600 K of liquids derived from wood pyrolysis and gasification.** *Fuel* 84, (2005), 37–45.
- BRAUNBECK, O. A., MAGALHÃES P. S., GARCIA M. O., **Colheita e Recuperação de Biomassa.** *Biomassa para Energia.* Ed. Unicamp, Campinas – SP (2008), 63-91.
- BRIDGWATER A. V., CZERNICK S., PISKORZ J., **An Overview of Fast Pyrolysis.** *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, Blackwell Sciences, (2001), 977-997.
- BRIDGWATER A.V., PEACOCKE G.V.C. **Fast pyrolysis processes for biomass.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4 (2000) 1-73.
- BRIDGWATER A.V., **Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51 (1999) 3–22.
- BRIDGWATER A.V., **Biomass Fast Pyrolysis.** *Review paper - UDC: 662.73/.75 - BIBLID: 0354-9836*, 8 (2004), 2, 21-49.
- BROWN A., DAYTON D., NIMLOS M., DAILY J., **Design and Characterization of an entrained Flow Reactor for the Study of Biomass Pyrolysis Chemistry at High Heating Rates.** *Energy & Fuels* 2001, 15, 1276-1285.

CALIS H., HAAN J., PEPPINK G., BOERRIGTER H., VAN DER DRIFT B., VENDERBOSCH R., **Technical and economic feasibility of large scale synthesis gas production in the Netherlands from imported biomass feedstock—a strategic decision analysis study.** Agency for Research in Sustainable Energy, The Netherlands, 2002.

CARVALHO D., **Estudo da Viabilidade Técnica de Sistemas de Cogeração Operando Exclusivamente com Palha de Cana.** Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008, 89p.

CTC – Centro de Tecnologia Canavieira. **Potencial de Produção de Bagaço e Palha.** <<http://www.ctcanavieira.com.br/>> Acessado em 21/02/2012.

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

DERMIBAS A., **Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power system and combustion related environmental issues.** Progress in Energy and Combustion Science; vol. 31, 2005.

DIEBOLD J., **The Cracking Kinetics of Depolymerized Biomass Vapors in a Continuous Tubular Reactor,** Thesis T-3007, Colorado School of Mines. Golden, CO 1985.

DIEBOLD J., SCAHILL J., **Production of Primary Pyrolysis Oils in a Vortex Reactor, in: Production, Analysis and Upgrading of Oils from Biomass,** ACS Series, Denver, Colorado, April 1987, pp. 21–28.

GARCIA-PEREZ M., CHAALA A, PAKDEL H., KRETSCHMER D., RODRIGUE D., ROY C., **Multiphase Structure of Bio-oils.** Energy & Fuels 2006, 20, 364-375

GARCIA-PEREZ M., CHAALA A, PAKDEL H., KRETSCHMER D., ROY C., **Characterization of bio-oils in chemical families.** Biomass and Bioenergy 31, (2007), 222–242.

GOMEZ-PRADO J., ZHANG N., THEODOROPOULOS C. **Characterisation of heavy petroleum fractions using modified molecular-type homologous series (MTHS) representation.** School of Chemical Engineering and Analytical Science, Energy 33 (2008) 974–987.

HASSUANI S. J., LEAL, M. R. L. V., MACEDO, I. C., **Biomass power generation: sugar cane bagasse and trash** – CTC – Centro de Tecnologia Canavieira, Piracicaba, 2005

HE W., **Dynamic Model for Molten Carbonate Fuel-Cell Power-Generation Systems.** Energy Convers. Mgmt, 1998, Vol. 39, 775-783,

HORNE P.A., WILLIAMS. P.T., **Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass,** Fuel 75 (1996), 1051.

INGRAM L., **Pyrolysis of Wood and Bark in an Auger Reactor: Physical Properties and Chemical Analysis of the Produced Bio-oils**, Energy & Fuels, vol. 22. n.1, (2008), 614-625.

JANSE A., WESTERHOUT R., PRINS W., **Modelling of flash pyrolysis of a single wood particle**. Chemical Engineering and Processing 39, (2000), 239–252.

JENKINS B.M., BAXTER, L.L, MILES Jr., T.R., MILES, T.R., **Combustion properties of biomass**. Fuel Processing Technology, 54 (1998) 17–46.

KUCHTA J.M. **Investigation of fire and explosion accidents in the chemical, mining, and fuel-related industries**. Bulletin 680, U.S. Bureau of Mines, (1985), 71-78.

LÉDÉ J., BROUST F., NDIAYE F., FERRER M., **Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor**. Fuel 86, (2007), 1800–1810.

LEE K., KANG B., PARK Y., KIM J., **Influence of Reaction Temperature, Pretreatment, and a Char Removal System on the Production of Bio-oil from Rice Straw by Fast Pyrolysis, Using a Fluidized Bed**. Energy & Fuels 2005, 19, 2179-2184.

LIDE'N A.G., BERRUTI F., SCOTT D.S., **A kinetic model for the production of liquids from the flash pyrolysis of biomass**, Chem. Eng. Comm., 65 (1988), pp. 207–221

LUO Z., WANG S., CEN K., **A Model of Wood Flash Pyrolysis in Fluidized Bed Reactor**. Renewable Energy 30, (2005), 377–392.

MEIER, D., OASMAA, A. AND PEACOCKE, G.V.C., **Properties of fast pyrolysis liquids: status of test methods**. Fast Pyrolysis of Biomass: a Handbook, CPL Press, Berkshire, UK, (1999), 75-91.

MOHAN, D. PITTMAN C. U., STEELE P. H., **Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review**. Energy Fuels, 2006, 20 (3), 848-889.

MORAN M., SHAPIRO H., **Fundamentals of engineering thermodynamics** . John Wiley & Sons Ltd, 5th ed., 2006, 847p.

OASMAA A., **Fast Pyrolysis Forestry Residue-Improvement By Solvent Addition**. Energy & Fuels 2004, 18, 1578-1583.

OASMAA A, CZERNIK S. **Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils-state of the art for the end-users**. Energy Fuels 13, (1999), 914–1021.

OASMAA A., LEPPÄMÄKI E., KOPONEN P., LEVANDER J., TAPOLA E., **Physical characterization of biomass-based pyrolysis liquids: Application of standard fuel oil analyses** . VTT Publications. Technical Research Centre of Finland – ESPOO, (1997), 46p.

OASMAA, A., MEIER, D., **Norms and standards for fast pyrolysis liquids 1. Round robin test**, J. Anal. Pyrolysis, vol. 73, (2005), 323-334.

OASMAA A., PEACOCKE C., **A Guide to Physical Property Characterisation of Biomass Derived Fast Pyrolysis Liquids**. VTT Publications. Technical Research Centre of Finland – ESPOO, (2001), 65p.

OKA, S, **Fluidized bed combustion**, 1ª Edição, New York, NY, EUA: Editora Marcel Dekker, Inc, 2004, 580p.

PISKORZ J, RADLEIN D., **On the Mechanism of the Rapid Pyrolysis of Cellulose**. J. Anal. Appl. Pyrolysis 9, (1986), 127-142.

POLING B., PRAUSNITZ J., O'CONNEL J., **The Properties of Gas and Fluids**. McGRAW-HILL. 2001, 803p.

QIANG L., WEN-ZHI L., XI-FENG Z., **Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils**. Energy Conversion and Management 50 (2009), 1376–1383.

REED T., COWDERY C., **Heat Flux Requirements for Fast Pyrolysis and a New Method for Generating Biomass Vapor**. Colorado School of Mines, Golden CO, Pb. 80401, (1987), 43p.

RINGER M. V., PUTSCHE V., SCAHILL J., **Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis**. Technical Report , (2006), NREL/TP-510-37779.

REED T.B., DIEBOLD J.P., DE'SROSIERS R., **Perspectives in Heat Transfer Requirements and Mechanisms for Fast Pyrolysis**, in: Proceedings of the Specialists' Workshop on Fast Pyrolysis of Biomass, Copper Mountain, Colorado, SERI:CP-622-1096, 1990, pp. 7–20.

RESENDE F., **Comparação entre as Técnicas de Análise Termogravimétrica e Leito Fluidizado para Pirólise de Biomassa** Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003, 159p.

SAMANIEGO M.R, **Improvements of Brazilian carbonization industry as part of the creation of a global biomass economy**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 (2008) 1063–1086.

SÁNCHEZ C. G., **Tecnologia da Gaseificação da Biomassa**. 1ª Edição. Campinas – SP, Editora Atomo. 2010. 430p.

SCOTT D.S., PISKORZ J., **The Continuous Flash Pyrolysis of Biomass**. Can. J. Chem. Eng. 62, (1984) 404–412.

SCOTT S. D, **A second look at fast pyrolysis of biomass—the RTI process**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 51 (1999) 23–37.

SOSA-ARNAO, J. H. **Caldeiras aquatubulares de bagaço: estudo do sistema de recuperação de energia**. 2007. 224 f. Tese (Doutorado) - Engenharia Mecânica, Unicamp, 2007.

THAMBUAJ R., **Fast Pyrolysis of Biomass for Green Power Generation**. First World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry. 2000. 52–73

TOMAZELLI M. C., **Modélisation et optimisation de la condensation des huiles de pyrolyse. Impact sur le bilan énergétique et environnemental d'une installation de pyrolyse flash**. 2010. 49f. Dissertação (Mestrado) – Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement – CIRAD, Montpellier, França, 2010.

TOONSSEN R., WOULDSTRA N., VERKOOIJEN A., **Reference System for a Power Plant Based on Biomass Gasification and SOFC** Innovative Applications and Designs. 2008, 1-10.

UNICA. União da Indústria de Cana-de-Açúcar. **“Produção de Cana-de-Açúcar no Brasil”** Disponível em <<http://www.unica.com.br>> Acessado em 21 de Fevereiro de 2012.

USLU A., FAAIJ A., BERGMAN A., **Pre-treatment technologies, and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation**. Energy 33 (2008) 1206– 1223

WALTER A., ENSINAS, A. V. **Combined production of second-generation biofuels and electricity from sugarcane residues**. In: Proceedings of ECOS, 2008.

WESTERHOF R. J., KUIPERS N. J. M., KERSTEN S. R. A., VAN SWAAIJ W. P. M. **Controlling the Water Content of Biomass Fast Pyrolysis Oil Ind**. Eng. Chem. Res. (2007), 46, 9238-9247.

WESTERHOF R. J., BRILMAN D. W. F., KERSTEN S. R. A., VAN SWAAIJ W. P. M., **Efect of Condenser Operation on the Biomass Fast Pyrolysis Oil**. 16th European Biomass Conference and Exhibition, (2008), 1095-1099.

WRIGHT M., SATRIO J., BROWN R., DAUGAARD D., HSU D., **Techno-Economic Analysis of Biomass Fast Pyrolysis to Transportation Fuels**. Technical Report, (2010), NREL/TP-6A20-46586.

YANIK J., KORNMEYER C., SAGLAM M., YÜKSEL M., **Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products**. Fuel Processing Technology 88, (2007), 942–947.

ZHANG QI, **Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research**. Energy Conversion and Management 48 (2007) 87–92.

APÊNDICE A - Propriedades dos Vapores de Pirólise (Prosim/CIRAD)

Propriedades Bio-óleo - 10% Umidade @ 25°C																
Condições		Composição da Mistura (% massa)										Resultados				
Pressão (bar)	Temp. (°C)	CO ₂	N ₂	H ₂ O	Formal deído	Glicoxal	Metanol	Ácido Fórmico	Acetol	Ácido n- Butírico	Gualacol	Vanilina	p-Hidro quinona	Umidade Bio-óleo	Taxa de Vapor	Entalpia (kJ/kg)
1,0	15	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,14	0,87	-141,2
1,0	20	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,11	0,88	-123,7
1,0	25	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,09	0,88	-106,2
1,0	30	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,07	0,89	-90,0
1,0	35	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,05	0,90	-75,5
1,0	40	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,04	0,90	-62,3
1,0	45	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,03	0,91	-49,7
1,0	50	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,03	0,92	-37,2
1,0	55	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,02	0,93	-24,4
1,0	60	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,02	0,93	-11,0
1,0	65	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,01	0,94	2,8
1,0	70	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,01	0,95	16,4
1,0	75	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,01	0,96	28,7
1,0	80	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,01	0,97	39,2
1,0	85	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,01	0,98	48,1
1,0	90	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,01	0,98	55,8
1,0	95	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	0,98	62,9
1,0	100	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	0,98	69,7
1,0	105	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	0,98	76,3
1,0	110	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	0,99	82,9
1,0	115	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	0,99	89,6
1,0	120	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	0,99	96,5
1,0	125	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	0,99	103,7
1,0	130	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	111,2
1,0	135	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	119,2
1,0	140	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	125,5
1,0	145	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	131,1
1,0	150	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	136,7
1,0	155	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	142,3
1,0	160	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	148,0
1,0	165	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	153,6
1,0	170	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	159,3
1,0	175	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	165,0
1,0	180	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	170,6
1,0	185	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	176,3
1,0	190	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	182,1
1,0	195	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	187,8
1,0	200	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	193,5
1,0	205	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	199,2
1,0	210	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	205,0
1,0	215	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	210,8
1,0	220	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	216,5
1,0	225	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	222,3
1,0	230	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	228,1
1,0	235	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	233,9
1,0	240	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	239,7
1,0	245	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	245,6
1,0	250	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	251,4
1,0	255	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	257,3
1,0	260	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	263,1
1,0	265	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	269,0
1,0	270	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	274,9
1,0	275	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	280,8
1,0	280	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	286,7
1,0	285	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	292,6
1,0	290	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	298,5
1,0	295	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	304,5
1,0	300	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	310,4
1,0	305	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	316,4
1,0	310	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	322,4
1,0	315	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	328,4
1,0	320	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	334,4
1,0	325	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	340,4
1,0	330	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	346,4
1,0	335	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	352,4
1,0	340	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	358,5
1,0	345	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	364,5
1,0	350	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	370,6
1,0	355	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	376,7
1,0	360	0,045	0,791	0,031	0,004	0,003	0,010	0,028	0,055	0,009	0,008	0,007	0,009	0,00	1,00	382,7
1,0	365	0,045	0,791	0,031												

Propriedades Bio-óleo - 15% Umidade @ 25°C																
Condições		Composição da Mistura (% massa)										Resultados				
Pressão (bar)	Temp. (°C)	CO ₂	N ₂	H ₂ O	Formaldeído	Glicolal	Metanol	Ácido Fórmico	Acetol	Ácido n-Butírico	Gualacol	Vanilina	p-Hidro quinona	Umidade Bio-óleo	Taxa de Vapor	Entalpia (kJ/kg)
1,0	15	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,21	0,87	-149,3
1,0	20	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,18	0,88	-129,7
1,0	25	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,14	0,89	-108,4
1,0	30	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,11	0,90	-88,2
1,0	35	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,08	0,90	-71,0
1,0	40	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,06	0,91	-56,3
1,0	45	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,05	0,92	-43,1
1,0	50	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,03	0,93	-30,4
1,0	55	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,03	0,93	-17,6
1,0	60	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,02	0,94	-4,3
1,0	65	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,02	0,95	9,2
1,0	70	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,01	0,96	22,2
1,0	75	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,01	0,97	33,6
1,0	80	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,01	0,98	43,0
1,0	85	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,01	0,98	51,0
1,0	90	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,01	0,98	58,1
1,0	95	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,01	0,99	64,7
1,0	100	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	0,99	71,1
1,0	105	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	0,99	77,4
1,0	110	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	0,99	83,7
1,0	115	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	0,99	90,2
1,0	120	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	0,99	96,9
1,0	125	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	103,9
1,0	130	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	111,3
1,0	135	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	116,9
1,0	140	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	122,4
1,0	145	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	127,9
1,0	150	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	133,3
1,0	155	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	138,8
1,0	160	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	144,3
1,0	165	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	149,8
1,0	170	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	155,3
1,0	175	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	160,9
1,0	180	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	166,4
1,0	185	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	171,9
1,0	190	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	177,5
1,0	195	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	183,1
1,0	200	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	188,6
1,0	205	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	194,2
1,0	210	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	199,8
1,0	215	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	205,4
1,0	220	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	211,0
1,0	225	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	216,7
1,0	230	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	222,3
1,0	235	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	228,0
1,0	240	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	233,6
1,0	245	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	239,3
1,0	250	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	245,0
1,0	255	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	250,7
1,0	260	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	256,4
1,0	265	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	262,1
1,0	270	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	267,8
1,0	275	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	273,5
1,0	280	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	279,3
1,0	285	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	285,0
1,0	290	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	290,8
1,0	295	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	296,6
1,0	300	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	302,4
1,0	305	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	308,2
1,0	310	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	314,0
1,0	315	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	319,8
1,0	320	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	325,6
1,0	325	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	331,4
1,0	330	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	337,3
1,0	335	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	343,2
1,0	340	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	349,0
1,0	345	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	354,9
1,0	350	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	360,8
1,0	355	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	366,7
1,0	360	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	372,6
1,0	365	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008	0,007	0,007	0,005	0,00	1,00	378,5
1,0	370	0,045	0,791	0,042	0,004	0,003	0,010	0,027	0,052	0,008						

Propriedades Bio-óleo - 20% Umidade @ 25°C																
Condições		Composição da Mistura (% massa)										Resultados				
Pressão (bar)	Temp (°C)	CO ₂	N ₂	H ₂ O	Formalaldeído	Giloxal	Metanol	Ácido Fórmico	Acetol	Ácido n-Butírico	Gualacol	Vanilina	p-Hidroquinona	Umidade Bio-óleo	Taxa de Vapor	Entalpia (kJ/kg)
1,0	15	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,27	0,87	-154,0
1,0	20	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,26	0,88	-133,7
1,0	25	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,22	0,89	-111,7
1,0	30	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,17	0,90	-90,9
1,0	35	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,12	0,91	-73,1
1,0	40	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,08	0,92	-58,1
1,0	45	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,06	0,93	-44,5
1,0	50	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,04	0,93	-31,4
1,0	55	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,03	0,94	-18,1
1,0	60	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,03	0,95	-4,5
1,0	65	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,02	0,96	9,5
1,0	70	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,02	0,97	22,9
1,0	75	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,01	0,98	34,6
1,0	80	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,01	0,98	44,4
1,0	85	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,01	0,99	52,6
1,0	90	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,01	0,99	59,9
1,0	95	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,01	0,99	66,7
1,0	100	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	0,99	73,3
1,0	105	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	0,99	79,8
1,0	110	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	0,99	86,3
1,0	115	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	93,0
1,0	120	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	99,9
1,0	125	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	107,1
1,0	130	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	114,7
1,0	135	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	120,6
1,0	140	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	126,2
1,0	145	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	131,8
1,0	150	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	137,5
1,0	155	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	143,1
1,0	160	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	148,8
1,0	165	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	154,5
1,0	170	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	160,1
1,0	175	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	165,8
1,0	180	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	171,5
1,0	185	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	177,3
1,0	190	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	183,0
1,0	195	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	188,7
1,0	200	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	194,5
1,0	205	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	200,2
1,0	210	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	206,0
1,0	215	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	211,8
1,0	220	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	217,6
1,0	225	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	223,4
1,0	230	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	229,2
1,0	235	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	235,0
1,0	240	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	240,8
1,0	245	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	246,7
1,0	250	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	252,5
1,0	255	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	258,4
1,0	260	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	264,3
1,0	265	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	270,2
1,0	270	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	276,1
1,0	275	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	282,0
1,0	280	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	287,9
1,0	285	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	293,8
1,0	290	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	299,8
1,0	295	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	305,7
1,0	300	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	311,7
1,0	305	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	317,7
1,0	310	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	323,7
1,0	315	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	329,7
1,0	320	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	335,7
1,0	325	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	341,7
1,0	330	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	347,7
1,0	335	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	353,8
1,0	340	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	359,8
1,0	345	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	365,9
1,0	350	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	372,0
1,0	355	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	378,0
1,0	360	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	384,1
1,0	365	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008	0,007	0,007	0,002	0,00	1,00	390,2
1,0	370	0,045	0,791	0,052	0,003	0,002	0,009	0,025	0,049	0,008						

Propriedades Bio-óleo - 25% Umidade @ 25°C																
Condições		Composição da Mistura (% massa)										Resultados				
Pressão (bar)	Temp (°C)	CO ₂	N ₂	H ₂ O	Formalaldeído	Glicoxal	Metanol	Ácido Fórmico	Acetol	Ácido n-Butírico	Gualacol	Vanilina	p-Hidroquinona	Umidade Bio-óleo	Taxa de Vapor	Entalpia (kJ/kg)
1,0	15	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,29	0,82	-229,6
1,0	20	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,28	0,83	-211,6
1,0	25	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,26	0,84	-190,8
1,0	30	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,23	0,85	-166,7
1,0	35	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,19	0,86	-139,8
1,0	40	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,15	0,87	-112,9
1,0	45	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,11	0,88	-90,0
1,0	50	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,08	0,89	-71,2
1,0	55	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,06	0,89	-55,1
1,0	60	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,05	0,90	-40,3
1,0	65	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,04	0,91	-26,3
1,0	70	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,03	0,92	-13,0
1,0	75	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,03	0,93	-0,7
1,0	80	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,02	0,93	10,2
1,0	85	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,02	0,94	19,7
1,0	90	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,02	0,94	28,3
1,0	95	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,01	0,94	36,2
1,0	100	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,01	0,95	43,6
1,0	105	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,01	0,95	50,9
1,0	110	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,01	0,95	58,0
1,0	115	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,01	0,95	65,1
1,0	120	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,01	0,95	72,3
1,0	125	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,01	0,96	79,7
1,0	130	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	0,96	87,5
1,0	135	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	0,96	95,5
1,0	140	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	0,96	104,1
1,0	145	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	0,97	113,3
1,0	150	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	0,98	123,3
1,0	155	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	0,98	134,2
1,0	160	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	0,99	146,3
1,0	165	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	157,9
1,0	170	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	163,7
1,0	175	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	169,6
1,0	180	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	175,5
1,0	185	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	181,3
1,0	190	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	187,2
1,0	195	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	193,1
1,0	200	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	199,0
1,0	205	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	205,0
1,0	210	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	210,9
1,0	215	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	216,9
1,0	220	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	222,8
1,0	225	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	228,8
1,0	230	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	234,8
1,0	235	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	240,8
1,0	240	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	246,8
1,0	245	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	252,8
1,0	250	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	258,8
1,0	255	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	264,9
1,0	260	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	270,9
1,0	265	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	277,0
1,0	270	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	283,1
1,0	275	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	289,2
1,0	280	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	295,3
1,0	285	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	301,4
1,0	290	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	307,5
1,0	295	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	313,7
1,0	300	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	319,8
1,0	305	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	326,0
1,0	310	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	332,2
1,0	315	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	338,3
1,0	320	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	344,5
1,0	325	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	350,8
1,0	330	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	357,0
1,0	335	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	363,2
1,0	340	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	369,5
1,0	345	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	375,7
1,0	350	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	382,0
1,0	355	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	388,3
1,0	360	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	394,6
1,0	365	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007	0,006	0,006	0,044	0,00	1,00	400,9
1,0	370	0,045	0,746	0,063	0,003	0,002	0,008	0,023	0,046	0,007						

APÊNDICE B – Fluxogramas de Engenharia para os Casos Típicos

