



Lucas Ferrari de Carvalho Costa

# **Estudo da Pirólise do Bio-óleo**

14/2014

**CAMPINAS**

**2013**



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

**LUCAS FERRARI DE CARVALHO COSTA**

**Estudo da Pirólise do Bio-óleo**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na Área de Engenharia Térmica e de Fluidos

Orientador: Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO  
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO  
ALUNO LUCAS FERRARI DE CARVALHO COSTA E  
ORIENTADA PELO PROFº DR. CAIO GLAUCO  
SÁNCHEZ

A handwritten signature in purple ink, which appears to be "L. M. C.", is written above a horizontal dotted line.

**CAMPINAS  
2013**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Elizangela Aparecida dos Santos Souza – CRB 8/8098

Costa, Lucas Ferrari de Carvalho, 1989-  
C823e Estudo da pirólise do bio-óleo / Lucas Ferrari de Carvalho Costa. – Campinas,  
SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Caio Glauco Sánchez.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de  
Engenharia Mecânica.

1. Pirólise. 2. Bio-óleo. 3. Gás de síntese. 4. Coque. I. Sánchez, Caio  
Glauco, 1955-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia  
Mecânica. III. Título.

Informação para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Study of bio-oil pyrolysis

**Palavras-chave em inglês:**

Pyrolysis

Bio-oil

Syngas

Coke

**Área de concentração:** Térmica e Fluídos

**Titulação:** Mestre em Engenharia Mecânica

**Banca examinadora:**

Caio Glauco Sánchez [Orientador]

Rogério Gonçalves dos Santos

Félix Eliecer Fonseca Felfli

**Data de defesa:** 17-12-2013

**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  
FLUÍDOS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

## **Estudo da Pirólise do bio-óleo**

Autor: **Lucas Ferrari de Carvalho Costa**  
Orientador: **Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez**

**A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou essa Dissertação.**

A handwritten signature in black ink, appearing to be "Caio Glauco Sánchez".

---

**Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez – Presidente  
DETF - FEM - UNICAMP**

A handwritten signature in black ink, appearing to be "Rogério Gonçalves dos Santos".

---

**Prof. Dr. Rogério Gonçalves dos Santos  
DETF – FEM - UNICAMP**

A handwritten signature in black ink, appearing to be "Félix Eliecer Fonseca Felfli".

---

**Dr. Félix Eliecer Fonseca Felfli  
UNIMEP**

Campinas, 17 de Dezembro de 2013

## Dedicatória

Dedico este trabalho as três luzes da minha vida: minha namorada, Mariana, minha mãe, Graziela e meu irmão, Bruno. Dedico também àqueles que compõem minha vida: minha família em especial meu pai, Fernando, *in memoriam*, e meus amigos. E para completar dedico este trabalho a Deus e aos meus irmãos.

## Agradecimentos

Agradeço todos os dias pelas oportunidades que tive na minha vida, uma destas oportunidades foi poder estar em uma das mais conceituadas universidades do país, a Universidade Estadual de Campinas.

Aos meus pais, Graziela e Fernando pelo amor, dedicação e educação que me deram, fazendo o possível e o impossível para que eu tivesse sempre as melhores oportunidades, agradeço também meu irmão e melhor amigo Bruno pelo companheirismo desde sempre.

À minha namorada Mariana pelo amor, pelos anos juntos e pelo incentivo de me dedicar mais e mais aos meus estudos. Agradeço também a paciência e atenção dada nos momentos de reflexões sobre a pesquisa que muito me ajudaram.

Ao meu orientador, o Professor Dr. Caio Glauco Sánchez, ao Professor Dr. Carlos Alberto Luengo, coordenador do laboratório Grupo Combustíveis Alternativos (GCA) do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW), que cedeu o espaço para a realização desta pesquisa e à Bioware® pelo fornecimento do bio-óleo utilizado neste trabalho.

À Me. Ana Paula Gimenez Peres, seu orientador o Professor Dr. Rubens Maciel Filho da Faculdade de Engenharia Química, e principalmente o Dr. Newton Pimenta Neves Júnior, do Laboratório de Hidrogênio do IFGW pelas análises cromatográficas.

À Professora Dra. Carmen Luísa Barbosa Guedes da Universidade Estadual de Londrina e seus alunos do Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética de Elétrons pelas análises Karl Fisher das amostras.

Agradeço imensamente toda a ajuda do Me. Gerson dos Santos Ciampi, por passar seus conhecimentos, prática e experiência com a gaseificação/pirólise de materiais líquidos. Agradeço também o Senhor Nelson Sales pela ajuda nas adaptações e sugestões no reator deste trabalho.

À todos os amigos feitos no GCA nos 5 anos em que estive no grupo, agradeço também as amizades feitas com os alunos de pós graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica.

E agradeço o apoio financeiro dado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

*Nós somos apenas os átomos desse grande corpo,  
que se chama humanidade.*

## Resumo

A pirólise rápida é um processo aplicado a biomassa com o intuito de densificá-la energeticamente, os produtos resultantes são, gases, carvão e principalmente bio-óleo. O bio-óleo pode servir como matéria prima para as biorrefinarias e pode ser transformado em gás de síntese através da degradação térmica a altas temperaturas com a presença de agente oxidante externo, processo chamado de gaseificação, ou na ausência de agente oxidante externo, num processo chamado de pirólise. Durante estes processos podem ocorrer reações de polimerização formando coque no interior do reator. O processo de formação de coque ainda é pouco conhecido. O coque pode entupir o reator e/ou desativar catalizadores que estejam no processo. Tem-se como objetivo neste trabalho estudar a pirólise do bio-óleo e diminuir a formação de coque na reação através da destilação prévia do composto a uma temperatura de 260 °C, pois a partir desta temperatura não ocorre mais a formação de vapores. As amostras da pirólise a 700 °C em um reator de fluxo arrastado do bio-óleo integral (BPL) e do bio-óleo destilado (BPLD) foram comparadas com testes estatístico t-student em relação a formação de coque, balanço de massas, composição gasosa e poder calorífico do gás produzido. O resultado da pirólise dos bio-óleos foi a não formação de coque no interior do reator quando utilizado o BPLD. O gás resultante da pirólise do BPLD teve um poder calorífico inferior (PCI) de  $8,3 \pm 0,6 \text{ MJ/Nm}^3$ , e o gás resultante da pirólise do BPL teve um PCI =  $6,1 \pm 0,7 \text{ MJ/Nm}^3$ . O balanço de massas indicou que a formação de gases é estatisticamente igual nos dois processos para uma significância  $\alpha = 5\%$ . Assim é possível afirmar que a produção de coque foi nula para a pirólise do BPLD. A quantidade de gás gerada pelos processos foi equivalente e o poder calorífico do gás resultante do BPLD é maior que o gás resultante da pirólise do BPL.

**PALAVRAS-CHAVE:** Pirólise, Bio-óleo, Gás de síntese e Coque.

## Abstract

The fast pyrolysis is a process applied to densifies the biomass, the resulting products are gas, char and mainly bio-oil. The bio-oil can serve as raw material for bio-refineries and can be transformed into syngas by thermal degradation at high temperatures with the presence of oxidizing agent, in a process called gasification, or without external oxidizing agent, in a process called pyrolysis. During these processes, polymerization reactions can occur forming coke inside the reactor. The formation of coke is a process still unknown. The coke can clog the reactor and/or disable catalysts of the process. Study the pyrolysis of the bio-oil and reduce the formation of coke through the distillation of the bio-oil at temperatures above 260 °C is the objective of this work. Samples from pyrolysis at 700 ° C in an entrained flow reactor of full bio-oil (BPL) and the bio-oil distillate (BPLD) were compared with t-student statistical tests for coke formation, mass balance, composition of gas and gas calorific value. The result of pyrolysis of the bio-oils was no coking within the reactor when using the BPLD. The lower heat value (LHV) of the gas resulting from pyrolysis of BPLD was  $8,3 \pm 0,6 \text{ MJ/Nm}^3$ , and the gas resulting from the pyrolysis of BPL was  $6,1 \pm 0,7 \text{ MJ/Nm}^3$ . The mass balance indicated that gas formation is statistically equal in the two cases for a significance level  $\alpha = 5 \%$ . It is possible to affirm that the production of coke was null for the pyrolysis of BPLD. The amount of gas generated by the process was equivalent and the heat value of the gas resulting from the pyrolysis of BPLD is greater than the gas resulting from pyrolysis of BPL.

KEYWORDS: Pyrolysis, Bio-oil, Syngas and Coke.

## Lista de Figuras

FIGURA 2-1 – ESQUEMA DE UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO (BEHAINNE; SÁNCHEZ, 2010)..	6
FIGURA 2-2 – AMOSTRA DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA (MESA, 2011).	7
FIGURA 2-3 – ORGANIZAÇÃO DE UMA BIORREFINARIA, ADAPTADO DE PEREZ, DAS E ADAMS (2009)	8
FIGURA 2-4 – ROTA DE UTILIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO, ADAPTADO DE PEREZ, DAS E ADAMS (2009) ....	9
FIGURA 2-5 – ESQUEMA DA GASEIFICAÇÃO DO BIO-ÓLEO, ADAPTADO DE CHHITI ET AL. (2011) ....	10
FIGURA 3-1 – VISCOSIDADE DO BPL.....	18
FIGURA 3-2 – VISCOSIDADE DO BPLD.....	19
FIGURA 3-3 – FLUXOGRAMA DO REATOR.....	20
FIGURA 3-4 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DA BOMBA .....	22
FIGURA 3-5 – ATOMIZAÇÃO DO BPL.....	23
FIGURA 3-6 – ATOMIZAÇÃO DO BPLD.....	24
FIGURA 3-7 – BICO INJETOR .....	24
FIGURA 3-8 – CÂMARA DE REAÇÃO DESLOCADA PARA INSPEÇÃO .....	25
FIGURA 3-9 –CÂMARA COM RESISTÊNCIAS ELÉTRICAS PARA O AQUECIMENTO.....	26
FIGURA 3-10 – CONDENSADOR 1 .....	26
FIGURA 3-11 – CONDENSADOR 2.....	27
FIGURA 3-12 – LOCAIS DE MEDIÇÃO DE TEMPERATURA. ....	32
FIGURA 3-13 –ESQUEMA DO REATOR PARA TESTES COM O BPL.....	34
FIGURA 4-1 – TEMPERATURAS NO BICO INJETOR NO TESTE 1.....	38
FIGURA 4-2 – TEMPERATURAS NO REATOR NO TESTE 1. ....	38
FIGURA 4-3 – ALIMENTAÇÃO TESTE 1. ....	39
FIGURA 4-4 – TEMPERATURAS NO BICO INJETOR NO TESTE 2.....	41
FIGURA 4-5 – TEMPERATURAS NO REATOR NO TESTE 2. ....	41
FIGURA 4-6 – ALIMENTAÇÃO TESTE 2. ....	42
FIGURA 4-7 – TEMPERATURAS NO BICO INJETOR NO TESTE 3.....	44
FIGURA 4-8 – TEMPERATURAS NO REATOR NO TESTE 3 .....	44

FIGURA 4-9 – ALIMENTAÇÃO TESTE 3. ....	45
FIGURA 4-10 – TEMPERATURAS NO BICO INJETOR NO TESTE 4.....	47
FIGURA 4-11 – TEMPERATURAS NO REATOR NO TESTE 4. ....	47
FIGURA 4-12 – ALIMENTAÇÃO TESTE 4. ....	48
FIGURA 4-13 – TEMPERATURAS NO BICO INJETOR NO TESTE 5.....	50
FIGURA 4-14 – TEMPERATURAS NO REATOR NO TESTE 5.....	50
FIGURA 4-15 – ALIMENTAÇÃO TESTE 5. ....	51
FIGURA 4-16 – TEMPERATURAS NO BICO INJETOR NO TESTE 6.....	53
FIGURA 4-17 – TEMPERATURAS NO REATOR NO TESTE 6.....	53
FIGURA 4-18 – ALIMENTAÇÃO TESTE 6. ....	54
FIGURA 5-1 – COMPOSIÇÃO DOS GASES.....	59
FIGURA 5-2 – BALANÇO DE MASSAS DAS AMOSTRAS.....	61
FIGURA 5-3 – PODER CALORÍFICO DOS GASES DA PIRÓLISE B.S.....	62

## Lista de Tabelas

TABELA 2-1 – CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS .....	11
TABELA 2-2 – COMPOSIÇÃO DO GÁS OBTIDO POR PANIGRAHI ET AL. (2002) .....	11
TABELA 2-3 – COMPOSIÇÃO DO GÁS OBTIDO POR PANIGRAHI ET AL. (2003) .....	12
TABELA 2-4 – COMPOSIÇÃO DO GÁS OBTIDO POR ADEBANJO (2005) .....	12
TABELA 2-5 – COMPOSIÇÃO DO GÁS OBTIDOS POR ROSSUM ET AL. (2007).....	13
TABELA 2-6 – COMPOSIÇÃO DO GÁS OBTIDO DA REFORMA A VAPOR DO BIO-ÓLEO EM CHHITI ET AL. (2011) .....	13
TABELA 3-1 – CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS EM BASE ÚMIDA .....	19
TABELA 4-1: COMPOSIÇÃO DOS GASES DO TESTE 1 .....	39
TABELA 4-2: PODER CALORÍFICO DOS GASES B.S. DO TESTE 1 .....	39
TABELA 4-3: BALANÇO DE MASSAS DO TESTE 1 .....	40
TABELA 4-4: COMPOSIÇÃO DOS GASES DO TESTE 2 .....	42
TABELA 4-5: PODER CALORÍFICO DOS GASES B.S. DO TESTE 2 .....	42
TABELA 4-6: BALANÇO DE MASSAS DO TESTE 2 .....	43
TABELA 4-7: COMPOSIÇÃO DOS GASES DO TESTE 3 .....	45
TABELA 4-8: PODER CALORÍFICO DOS GASES B.S. DO TESTE 3 .....	46
TABELA 4-9: BALANÇO DE MASSAS DO TESTE 3 .....	46
TABELA 4-10: COMPOSIÇÃO DOS GASES DO TESTE 4 .....	49
TABELA 4-11: PODER CALORÍFICO DOS GASES B.S. DO TESTE 4 .....	49
TABELA 4-12: BALANÇO DE MASSAS DO TESTE 4 .....	49
TABELA 4-13: COMPOSIÇÃO DOS GASES DO TESTE 5 .....	51
TABELA 4-14: PODER CALORÍFICO DOS GASES B.S. DO TESTE 5 .....	52
TABELA 4-15: BALANÇO DE MASSAS DO TESTE 5 .....	52
TABELA 4-16: COMPOSIÇÃO DOS GASES DO TESTE 6 .....	54
TABELA 4-17: PODER CALORÍFICO DOS GASES B.S. DO TESTE 6 .....	54
TABELA 4-18: BALANÇO DE MASSAS DO TESTE 6 .....	55
TABELA 5-1: CONCENTRAÇÃO DOS GASES SEM N <sub>2</sub> DAS AMOSTRAS DE BPL .....	57

TABELA 5-2: CONCENTRAÇÃO DOS GASES SEM N <sub>2</sub> DAS AMOSTRAS DE BPLD .....	58
TABELA 5-3: MÉDIA DA COMPOSIÇÃO GASOSA.....	58
TABELA 5-4: BALANÇO DE MASSAS DAS AMOSTRAS.....	60
TABELA 5-5: PODER CALORÍFICO DOS GASES DE PIRÓLISE B.S. ....	62
TABELA 5-6: ANÁLISE ELEMENTAR DOS RESÍDUOS.....	63
TABELA 5-7: VALORES DE PODER CALORÍFICO DA GASEIFICAÇÃO DE DIVERSAS BIOMASSAS SÓLIDAS .....	66
TABELA 5-8: VALORES DE PODER CALORÍFICO DA GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO MINERAL .....	66
TABELA A-1: VALORES DAS INCERTEZAS NAS MEDIÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES DOS GASES. ....	75
TABELA A-2: VALORES DAS INCERTEZAS CALCULADAS NO TESTE 1. ....	76
TABELA A-3: VALORES DAS INCERTEZAS CALCULADAS NO TESTE 2. ....	76
TABELA A-4: VALORES DAS INCERTEZAS CALCULADAS NO TESTE 3. ....	76
TABELA A-5: VALORES DAS INCERTEZAS CALCULADAS NO TESTE 4. ....	77
TABELA A-6: VALORES DAS INCERTEZAS CALCULADAS NO TESTE 5. ....	77
TABELA A-7: VALORES DAS INCERTEZAS CALCULADAS NO TESTE 6. ....	77
TABELA A-8: VALORES DAS INCERTEZAS CALCULADAS PARA OS BALANÇOS DE MASSAS. ....	78
TABELA A-9: VALORES DAS INCERTEZAS CALCULADAS PARA OS PODERES CALORÍFICOS. ....	78
TABELA B-1: TESTES ESTATÍSTICOS PARA TEOR DOS GASES COM SIGNIFICÂNCIA A = 5 %.....	80
TABELA B-2: TESTES ESTATÍSTICOS PARA O BALANÇO DE MASSAS COM SIGNIFICÂNCIA A = 5 % ...	80
TABELA B-3: TESTES ESTATÍSTICOS PARA O PODER CALORÍFICO COM SIGNIFICÂNCIA A = 5 %.....	80

## Lista de Abreviaturas e Siglas

### *Letras Latinas*

$\%_{\text{gás}}$	Teor de gás	[%]
$\%_{\text{componente}}$	Porcentagem de massa	[%]
$\%_{\text{N}_2}$	Teor de nitrogênio	[%]
A	Massa arrastada	[g]
C1	Massa no condensador 1	[g]
C2	Massa no condensador 2	[g]
F	Massa no filtro	[g]
G	Massa total de gás produzida	[g]
h	Altura	[cm]
m	Massa de bio-óleo	[g]
$m_{\text{componente}}$	Massa do componente	[g]
$m_{\text{gás}}$	Massa produzida de determinado gás	[g]
$m_{\text{injetada}}$	Massa injetada	[g]
R	Massa na câmara de reação	[g]
t	Tempo	[min]
$V_A$	Volume do amostrador	[L]
$V_{\text{gás}}$	Volume de gás por minuto	[L]
$\text{Vol}_{\text{gás}}$	Volume total de determinado gás	[L]
$V_T$	Volume total do gás de exaustão	[L]

---

### *Letras Gregas*

$\alpha$	Significância	[%]
$\Delta$	Incerteza da medida	
$\Delta H$	Varição de entalpia	[MJ.Nm <sup>-3</sup> ]
$\rho_{\text{gás}}$	Densidade de determinado gás	[g.L <sup>-1</sup> ]

---

## ***Abreviações***

b.s.	Base seca
b.u.	Base úmida
BPL	Biomassa padronizada líquida
BPLD	Biomassa padronizada líquida destilada
C2 aquoso	Resíduo aquoso do condensador 2
C2 oleoso	Resíduo oleoso do condensador 2
C <sub>2+</sub>	Hidrocarbonetos leves
CG	Cromatógrafo a gás
DP	Desvio padrão
FID	Detector por ionização de chama
FT	Fisher Tropsh
H <sub>2</sub> /CO	Razão hidrogênio e monóxido de carbono
MicroGC	Microcromatógrafo a gás
PC	Poder calorífico
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
TCD	Detector por condutividade térmica
V/C	Razão vapor de água e combustível

---

## ***Siglas***

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
GCA	Grupo Combustíveis Alternativos
IFGW	Instituto de Física Gleb Wataghin
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LAFLURPE	Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética de Elétrons
LH2	Laboratório de Hidrogênio
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivos .....	2
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>5</b>
2.1	Bio-óleo .....	5
2.2	Gaseificação/pirólise de bio-óleo .....	9
2.3	Formação de coque .....	14
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos .....</b>	<b>17</b>
3.1	Caracterização dos materiais .....	17
3.2	Caracterização do reator .....	20
3.2.1	Fornecimento de gases .....	21
3.2.2	Alimentação de bio-óleo/injeção de carga .....	21
3.2.3	Câmara de reação e sistema de coleta de carga .....	25
3.2.4	Caracterização dos gases .....	27
3.3	Balanço de massas .....	28
3.4	Poder calorífico .....	30
3.5	Planejamento experimental .....	31
3.6	Metodologia de operação .....	33
<b>4</b>	<b>Análise Experimental .....</b>	<b>37</b>
4.1	Teste 1 .....	37
4.2	Teste 2 .....	40
4.3	Teste 3 .....	43
4.4	Teste 4 .....	46
4.5	Teste 5 .....	49
4.6	Teste 6 .....	52
4.7	Testes abortados .....	55
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussões .....</b>	<b>57</b>
5.1	Composição gasosa .....	57
5.2	Balanço de massas .....	60
5.3	Poder calorífico .....	62
5.4	Resíduos .....	63
5.5	Discussão .....	64
<b>6</b>	<b>Conclusões e Sugestões .....</b>	<b>67</b>
6.1	Conclusões .....	67
6.2	Sugestões .....	68
	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>69</b>

<b>APÊNDICE A – Propagação de Erros .....</b>	<b>75</b>
<b>APÊNDICE B – Testes Estatísticos.....</b>	<b>79</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Considera-se como biomassa os produtos ou resíduos de origem orgânica. Eles surgem através do processo de fotossíntese, em que  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  são convertidos em matéria orgânica através da energia solar (SCHUCHARD; RIBEIRO; GONÇALVES, 2001; ADEBANJO, 2005).

Dentre as fontes renováveis de energia existentes, a de maior destaque é a biomassa, pois nesta estão presentes carbono, hidrogênio e oxigênio, sendo portanto uma fonte sustentável para a produção de combustíveis e produtos químicos (ROSSUM et al., 2007).

A utilização da biomassa pode ser a partir da biomassa integral ou a partir de seus resíduos, como cascas, bagaço, raízes, materiais que não foram aproveitados em determinado processo. O aproveitamento de resíduos industriais oriundos da biomassa pode ser feito integrando-se as linhas de produção existentes a um processo de aproveitamento energético (ADEBANJO, 2005; ROSSUM et al., 2007; BONDUKI; GONÇALVES, 2011).

No Brasil, o uso da biomassa já ocupa um papel de destaque no cenário mundial devido a indústria sucroalcooleira, em que pode-se citar o ano de 2005, quando dos 40 bilhões de litros de etanol produzidos no mundo quase 40% foi a partir da produção brasileira. Porém, o aproveitamento energético está muito focado na cana de açúcar, sendo que existem possibilidades para converter energia a partir de outras matérias primas e processos (OLIVEIRA; RAMALHO, 2006).

O grande problema do uso da biomassa como matéria prima para a geração de energia é a sua baixa densidade, dificultando o transporte e encarecendo sua utilização. Assim uma forma interessante para a o uso desta matéria prima é densificá-la, ou seja, aumentar sua massa por unidade de volume para facilitar o transporte (RENNARD et al., 2010; ROSSUM et al., 2007).

Uma das maneiras encontradas para densificar a biomassa é transformá-la em líquido. Este processo é vantajoso pois existe toda uma logística preparada para atender uma demanda com matéria prima líquida, por conta da indústria petroquímica. Outra vantagem é a melhor acomodação, por não ser necessário grandes espaços para armazená-la, em razão do aumento da densidade. (RENNARD et al., 2010; ROSSUM et al., 2007; PÉREZ, 2010).

Uma das maneiras para fazer a conversão da biomassa em líquido é a pirólise rápida, que consiste na degradação térmica do material. É uma tecnologia disponível, mas não em grande escala devido a fatores técnicos e econômicos, que pode produzir um material denominado bio-óleo (MESA, 2011; ROCHA, 2009).

O bio-óleo pode ser aproveitado através da queima direta, apesar do baixo poder calorífico comparado com petróleo e seus derivados. Outra maneira de utilização seria a conversão do bio-óleo em gás objetivando a busca por gás de síntese, gás composto de H<sub>2</sub> e CO (SÁNCHEZ, 2010b; RENNARD et al., 2010; OLIVEIRA; RAMALHO, 2006; ADEBANJO, 2005; ROSSUM et al., 2007; KALINCI; HEPBASLI; DINCER, 2009; CHHITI et al., 2011; PANIGRAHI et al., 2003).

O gás de síntese possui várias aplicações, ele pode ser queimado diretamente para geração de energia elétrica em caldeiras ou turbinas. Pode ser usado como matéria prima no processo Fischer-Tropch (FT) (processo químico para síntese de combustíveis líquidos). Pode ser usado para síntese de amônia entre outros produtos e aplicações, dentro de um conceito denominado de biorrefinarias, no qual se usa diferentes produtos originados da conversão energética da biomassa como matéria prima para o processo seguinte, agregando valor à produção (RENNARD et al., 2010; ROSSUM et al., 2007; PEREZ; DAS; ADAMS, 2009 ; SCHLITTLER et al., 2009; DUNHAM et al., 2003; BEHAINNE; SÁNCHEZ, 2010).

## 1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é pirolisar e avaliar os produtos da pirólise de 2 composições de bio-óleo: uma mistura de 80% em massa de bio-óleo com 20% de etanol e outra com o material resultante da destilação desta composição.

Como objetivo específico:

- Verificar a formação de coque no processo, buscando minimizar a formação deste resíduo para evitar entupimento do reator durante o processo;

- Quantificar a composição gasosa dos processos e o poder calorífico dos gases para verificar a melhor aplicação do gás resultante;
- Fazer o balanço de massas do processo e verificar a eficiência de conversão do bio-óleo em gás.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Bio-óleo

A produção de bio-óleo é feita através da pirólise, processo térmico que utiliza altas temperaturas para quebrar as cadeias carbônicas da biomassa, sendo o mais antigo e simples dos processos de conversão de um combustível sólido em outro de maior conteúdo energético e qualidade, por não haver cinzas. Este processo consiste no aquecimento do material entre 300 °C e 900 °C, em atmosfera deficiente de oxigênio ou inerte, até a extração do material volátil (vapores). Obtém-se como resultados gás combustível, produtos líquidos e uma substância carbonosa (carvão combustível) que pode ser convertida em carvão ativado (SÁNCHEZ, 2010; FRITZ et al., 2010).

Pode-se priorizar a formação de gás, líquido ou sólido no processo de pirólise controlando-se as taxas de aquecimento do material. Com um aumento gradual da temperatura, método da pirólise lenta, prioriza-se a produção de carvão (sólido); Na pirólise rápida objetiva-se a formação de líquido através do rápido aumento da temperatura da amostra, baixo tempo de residência e condensando-se na sequência os vapores gerados no processo. Para formação de gases utiliza-se a pirólise ultra rápida (*flash* pirólise), cuja taxa de elevação da temperatura é superior ao método da pirólise rápida (ROSSUM et al., 2007; SÁNCHEZ, 2010; KALINCI; HEPBASLI; DINCER, 2009; CHAUDHARI et al., 2001; GÓMEZ et al., 2003).

Para a otimização da produção de bio-óleo usa-se a temperatura da câmara entre 400 – 650 °C, o tempo de residência deve ser menor que 2 s e precisa-se de um rápido resfriamento dos vapores, que condensam e formam o bio-óleo. Nestas condições pode-se chegar a um rendimento de bio-óleo de 70 a 80 % em massa de biomassa seca (ROSSUM et al., 2007; SÁNCHEZ, 2010; GÓMEZ et al., 2003; SCHLITTLER et al., 2009).

Existem vários modelos de reatores para a realização da pirólise, o mais comum é o de leito fluidizado, onde a biomassa fica em contato com um sólido inerte (geralmente sílica SiO<sub>2</sub> ou alumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aquecido, responsável por transferir o calor para a biomassa. Este sólido está em movimento graças a um fluxo de ar que passa junto a ele e faz com que as partículas fiquem

“flutuando” no reator, mantendo uma distribuição de temperatura uniforme na região. Ver Figura 2-1 (SCHLITTLER et al., 2009; GÓMEZ et al., 2003).

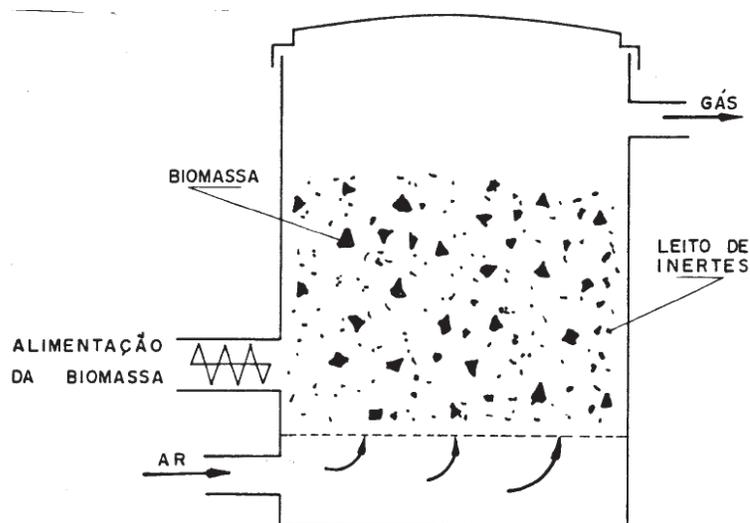


Figura 2-1 – Esquema de um reator de leito fluidizado (BEHAINNE; SÁNCHEZ, 2010).

O bio-óleo é uma mistura complexa de produtos químicos de vários tamanhos de moléculas, de cor marrom escuro e odor forte de fumaça. No bio-óleo existe grande presença de água, principalmente por conta de sua matéria prima conter bastante umidade. A água é responsável por diminuir a viscosidade do composto. Na Figura 2-2 pode-se ver uma amostra dos produtos resultantes da pirólise (SÁNCHEZ, 2010a; SCHLITTLER et al., 2009).

O bio-óleo apresenta como vantagem em relação a biomassa seca uma maior densidade, por exemplo a biomassa seca possui uma densidade na faixa de 80 -240 kg/m<sup>3</sup> enquanto que o bio-óleo possui uma densidade média de 1200 kg/m<sup>3</sup>. Outras vantagens do bio-óleo em relação a biomassa sólida é sua alta concentração energética, facilidade de estocagem, menor umidade e menor teor de cinzas, já que estas ficam acumuladas no carvão formado durante a pirólise (ROSSUM et al., 2007; PANIGRAHI et al., 2003; ROSSUM et al, 2009).

Apesar destas vantagens algumas dificuldades são encontradas na produção de bio-óleo principalmente em reatores de maior escala, de mais de 200 kg/h, necessitando de mais pesquisas para verificação da funcionalidade do reator. Além disso, precisa-se pesquisar mais a respeito de sua caracterização, não existindo ainda um protocolo adequado para caracterização deste composto (CHHITI et al., 2011; SÁNCHEZ, 2010; ROCHA, 2009).

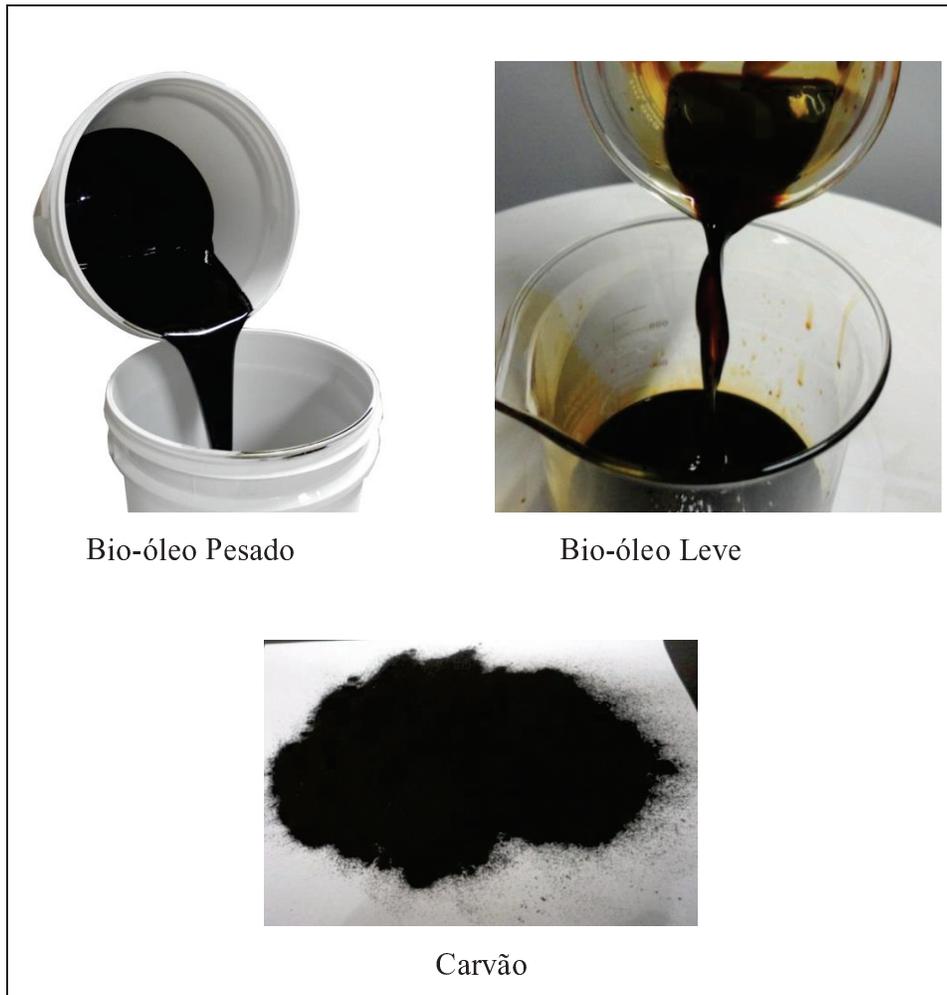


Figura 2-2 – Amostra dos produtos da pirólise rápida (MESA, 2011).

A principal diferença entre o bio-óleo e o óleo obtido do petróleo é a quantidade de oxigênio na sua composição elementar, estando o oxigênio presente na maioria dos mais de 300 compostos já identificados no bio-óleo. Isso acarreta diferença entre o poder calorífico do bio-óleo com o derivado de petróleo. O bio-óleo tem em média metade do poder calorífico do óleo proveniente do petróleo (SÁNCHEZ, 2010).

Busca-se também uma padronização para sua produção, pois existem variações de bio-óleos conforme as variações da biomassa que ele deriva. O armazenamento também dificulta a padronização pois a reatividade química do composto pode modificar suas propriedades com o decorrer do tempo, fenômeno conhecido como envelhecimento do bio-óleo. Além destes fatores, o

contato com o ar ou com temperaturas acima de 80 °C pode levar a reações de polimerização (ADEBANJO, 2005; ROSSUM et al., 2007; PEREZ; DAS; ADAMS, 2009; SÁNCHEZ, 2010).

Contudo o bio-óleo pode servir como um intermediário no conceito das biorrefinarias (complexos integrados que produzem diferentes produtos a partir de diferentes matérias primas orgânicas, visando processos mais eficientes do ponto de vista termodinâmico, econômico e ambiental), em que o óleo produzido em pequenas e médias unidades de pirólise descentralizadas, podem ser levados a uma unidade de grande porte e centralizada (a biorrefinaria). Nesta unidade o bio-óleo pode passar por diversos processos, entre eles os de termoconversão para produção de gás de síntese, sendo este uma importante matéria prima para muitos produtos industriais como a síntese de combustíveis líquidos através do processo Fisher Tropsh, produção de metanol e amônia (ADEBANJO, 2005; ROSSUM et al., 2007; PEREZ; DAS; ADAMS, 2009; PANIGRAHI et al., 2003; OLIVEIRA, 2011; ROCHA, 2012; SCHULTZ; TRICHES, 2012; JUNIOR, 2012).

Na Figura 2-3 apresenta-se um esquema de uma biorrefinaria.

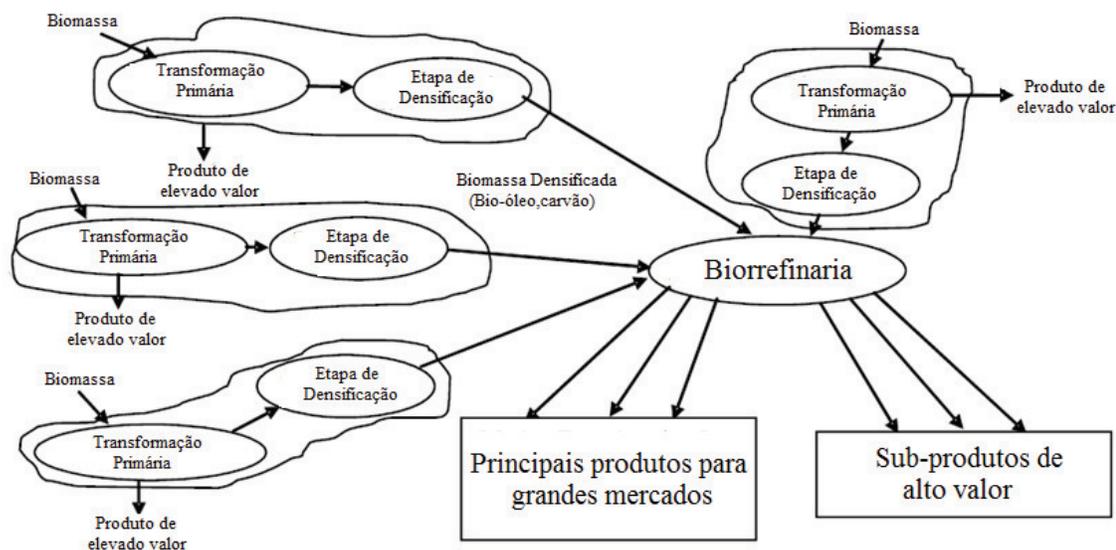


Figura 2-3 – Organização de uma biorrefinaria, adaptado de Perez, Das e Adams (2009)

Além da termoconversão, o bio-óleo pode ser processado na biorrefinaria e dar origem a diversos outros produtos como pode ser observado na Figura 2-4.

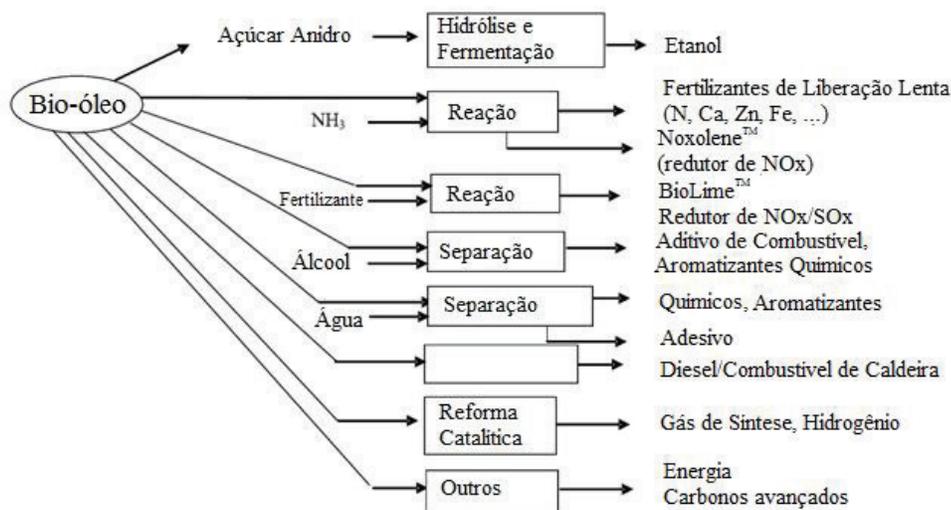


Figura 2-4 – Rota de utilização do bio-óleo, adaptado de Perez, Das e Adams (2009)

## 2.2 Gaseificação/pirólise de bio-óleo

A conversão bio-óleo em gás pode ser feita de duas maneiras: a gaseificação e a pirólise. A diferença entre estes processos está na utilização ou não de agente oxidante durante a degradação térmica. A gaseificação utiliza agente oxidante enquanto que a pirólise ocorre em atmosfera inerte.

Durante a degradação térmica ocorre a oxidação parcial do bio-óleo. Neste processo são privilegiadas as reações intermediárias de combustão gerando gás de síntese, H<sub>2</sub> e CO. Além destes, outros produtos podem ser formados, como: CO<sub>2</sub>, hidrocarbonetos leves (C<sub>2+</sub>) e resíduos líquidos e sólidos (coque) (RENNARD et al., 2010; OLIVEIRA; RAMALHO, 2006; SÁNCHEZ, 2010a; KALINCI; HEPBASLI; DINCER, 2009; BONDUKI; GONÇALVES, 2011).

A degradação térmica do bio-óleo possui a seguinte sistemática: o bio-óleo é atomizado, formando pequenas gotas. As gotas sofrem um aquecimento inicial aumentando de tamanho e em seguida ocorrem microexplosões. Neste processo têm-se duas regiões de temperaturas constantes, uma a 100° C onde ocorre a evaporação dos voláteis leves e outra a 450 °C em que ocorre o craqueamento térmico dos componentes instáveis. A partir dos 600°C ocorre a ignição da gota

iniciando a combustão. Durante as etapas descritas ocorrem a formação dos gases. Este processo é ilustrado na Figura 2-5. (WORNAT; PORTER; YANG, 1994).

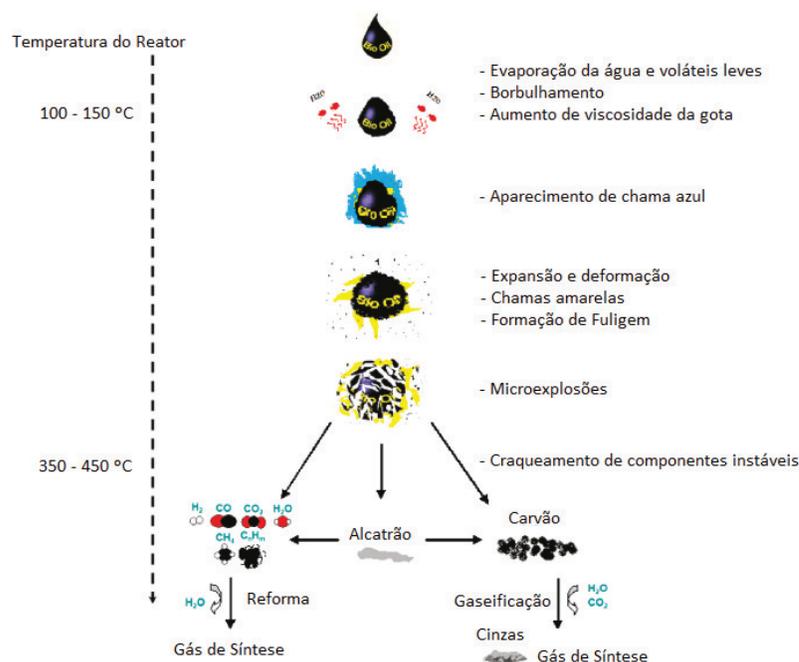


Figura 2-5 – Esquema da gaseificação do bio-óleo, adaptado de Chhiti et al. (2011)

A gaseificação ou pirólise de bio-óleos vem sendo estudadas principalmente por dois métodos: a conversão catalítica ou não catalítica do material.

O processo catalítico é amplamente estudado, pois consegue-se um gás de síntese mais puro (maior teor de  $H_2$  e  $CO$ ), conseguindo, em alguns casos eliminar a presença de  $CH_4$  e cadeias carbônicas leves ( $C_{2+}$ ). O problema deste processo é o ciclo de vida dos catalisadores, que ficam saturados principalmente de coque, desativando os sítios catalíticos, local do catalizador que acelera a reação, diminuindo a energia de ativação da reação (ROSSUM et al., 2007; CHHITI et al., 2011; ROSSUM et al, 2009).

Para a gaseificação não catalítica existe uma quantidade menor de pesquisas, geralmente sendo estudado a influência da temperatura, da atmosfera, tempo de residência e a reação com presença ou não de vapor de água (CHHITI et al., 2011).

Serão detalhados a seguir os estudos encontrados sobre a gaseificação/pirólise não catalítica de bio-óleo. Nem sempre o foco dos estudos foram nestes processos, mas muitas vezes estas reações são usada como parâmetro de comparação com as demais variáveis do experimento.

Na Tabela 2-1 tem-se as características dos bio-óleos usados nos trabalhos que serão citados.

**Tabela 2-1 – Caracterização dos bio-óleos**

Características dos Bio-óleos		Panigrahi et al. (2002)	Panigrahi et al. (2003)	Adebanjo (2005)	Rossum et al. (2007)		Chhiti et al. (2011)	Zhang et al. (2012)		
					Bio-óleo de Pinho	Bio-óleo de Faia		Bio-óleo	Fração Leve	Fração Pesada
Análise elementar (%)	C	43,6	43,6	35,3	38,1-39,9	30,4-37,7	42,9	34,97	23,24	41,81
	H	8,0	8,3	8,3	7,9-8,3	7,6-7,9	7,1	9,74	11,55	8,60
	N	0,5	0,5	0,4	0,13-0,16	<0,01-0,27	<0,1	0,36	0,20	0,68
	O	47,9*	47,9*	56*	51,6-53,7	54,4-61,7*	50,58	54,46	65,01	48,91
	S	-	-	-	<0,01	<0,01	-	-	-	-
Densidade relativa (g/g)		1,18 - 1,24	-	1,15	-	-	-	-	-	-
Viscosidade		110 cSt a 20 °C	112 cSt a 20 °C	16,2 cSt a 25 °C	-	-	103 mm <sup>2</sup> /s a 20 °C	-	-	-
Teor de água (%)		21,5	20-25	25	29,7 - 30,4	32,5 - 43,7	26	33	43	21
Poder Calorífico (MJ/Kg)		17,5 – 19,1	-	-	-	-	14,5	-	-	-

\* por diferença

Panigrahi et al. (2002) analisaram a influência do tempo de residência e a temperatura na câmara de reação da pirólise do bio-óleo em relação a formação de gases e balanço de massas da reação. As observações em relação ao balanço de massas foram que a conversão em gás era maior conforme o aumento da temperatura utilizando uma vazão de 30 mL/min de N<sub>2</sub>. Na Tabela 2-2 tem-se a composição dos gases.

**Tabela 2-2 – Composição do gás obtido por Panigrahi et al. (2002)**

Composição do gás (%)	Temperatura (°C)			
	650	700	750	800
H <sub>2</sub>	12,8	16,3	9,3	12,8
CO	17,0	9,2	6,5	7,7
CO <sub>2</sub>	2,5	3,4	2,1	2,6
CH <sub>4</sub>	19,2	21,6	23,2	9,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	20,8	23,0	26,4	31,1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7,2	7,2	9,0	5,5
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	9,4	9,1	10,2	3,1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,9	1,1	1,3	0,6
C <sub>4+</sub>	10,1	9,1	12,0	9,0
H <sub>2</sub> /CO	0,75	1,77	1,43	1,66

No trabalho seguinte Panigrahi et al. (2003) analisaram a influência da atmosfera do reator de leito fixo na composição dos gases, sendo a temperatura mantida em 800 °C em todas as reações. Fez-se testes de referência com a pirólise do bio-óleo num fluxo de 30 ml/min de N<sub>2</sub>. A seguir mantiveram um fluxo de 30 ml/min, mas com uma composição de gases, primeiro CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, depois N<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub> e por último N<sub>2</sub>+vapor de água. Estas composições aumentaram a concentração de gás de síntese produzido.

Os dados da pirólise com fluxo de 30 ml/min de N<sub>2</sub> encontram-se na Tabela 2-3.

**Tabela 2-3 – Composição do gás obtido por Panigrahi et al. (2003)**

<b>Composição do gás (%)</b>	
H <sub>2</sub>	12,8 ± 0,3
CO	7,7 ± 0,1
CO <sub>2</sub>	2,6 ± 0,1
CH <sub>4</sub>	27,4 ± 1,6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	31,1 ± 0,2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,5 ± 0,4
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3,1 ± 1,6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,6 ± 0,2
C <sub>4+</sub>	9,2 ± 0,6
H <sub>2</sub> /CO	1,66

Em Adebajo (2005) buscou-se comprovar os dados obtidos por Panigrahi et. al (2003). Utilizou-se o mesmo reator mantendo-se a temperatura em 800 °C, mas estudando-se apenas a influência do CO<sub>2</sub> e o tempo de residência variando o fluxo do gás de arraste da amostra no reator. Na Tabela 2-4 têm-se as concentrações dos gases da pirólise em função da vazão de N<sub>2</sub> (ml/min).

**Tabela 2-4 – Composição do gás obtido por Adebajo (2005)**

<b>Composição do gás (%)</b>	<b>Vazão de N<sub>2</sub>(ml/min)</b>		
	<b>30</b>	<b>50</b>	<b>60</b>
H <sub>2</sub>	33,1	41,8	23,7
CO	39,9	29	45,2
CO <sub>2</sub>	5,9	14,5	13,7
C <sub>1</sub> +C <sub>2</sub> alcanos	15	11	12,3
C <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> alquenos	5,8	3,7	4,7
C <sub>3+</sub>	0,3	0,03	0,4
H <sub>2</sub> /CO	0,83	1,44	0,52

No trabalho de Rossum et al. (2007), pesquisaram a gaseificação/pirólise de dois tipos de bio-óleos, com a presença de vapor de água, de catalisadores e ar atmosférico com temperaturas em torno de 800 °C. As variáveis dependiam da amostra estudada e os testes foram realizados em um reator de leito fluidizado. Na Tabela 2-5 estão os dados da pirólise de bio-óleo de pinho com vapor de água em atmosfera de N<sub>2</sub> e os dados da gaseificação do bio-óleo de faia com ar atmosférico e vapor de água. A conclusão dos pesquisadores neste trabalho foi que os catalisadores usados diminuíram ou eliminaram a presença de hidrocarbonetos leves a uma temperatura de 800 °C

**Tabela 2-5 – Composição do gás obtidos por Rossum et al. (2007)**

Composição do gás (%)	Atmosfera	
	Inerte com V/C* = 1,9	Ar com V/C* = 1,0
	Bio-óleo de Pinho	Bio-óleo de Faia
H <sub>2</sub>	26,8	27,8
CO	44,7	36,5
CH <sub>4</sub>	15,6	10,5
CO <sub>2</sub>	5,6	20,1
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	6,7	3,6
H <sub>2</sub> /CO	0,60	0,76

\* Relação vapor de água/carbono

No trabalho de Chhiti et al. (2011) foi feita a reforma a vapor (injeção de vapor de água junto com o combustível) não catalítica do bio-óleo em atmosfera não oxidante. Utilizou-se uma razão mássica de 4,5 de vapor de água/combustível e variou-se a temperatura de 1000 °C até 1400 °C em um reator de fluxo arrastado. Conclui-se que o aumento da temperatura influencia no aumento da concentração de H<sub>2</sub> e na maior conversão de carbono sólido em gás. Na Tabela 2-6 tem-se os dados obtidos pela reforma a vapor do bio-óleo.

**Tabela 2-6 – Composição do gás obtido da reforma a vapor do bio-óleo em Chhiti et al. (2011)**

Composição do gás (%) em função Temperatura 1000-1400 °C	
H <sub>2</sub>	40 - 60
CO	35 - 20
CO <sub>2</sub>	10 - 20
CH <sub>4</sub>	10 - 0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5 - 0
H <sub>2</sub> /CO	1,14 - 3

Zhang et al. (2012) estudaram a pirólise em diferentes temperaturas do bio-óleo e das frações pesadas e leves obtidas da destilação a vácuo do óleo. Os dados obtidos mostram que os produtos da pirólise do bio-óleo são próximos da soma dos compostos de cada uma das frações. O estudo feito conclui que a fração leve contribui para a formação de H<sub>2</sub>, enquanto que a fração mais pesada contribui para formação de CO e CH<sub>4</sub>.

## 2.3 Formação de coque

A formação de coque na pirólise do bio-óleo pode estar ligada a polimerização de líquidos que não reagiram no interior do reator, segundo Wornat, Porter e Yang (1994).

Este é um processo complexo que envolve decomposição e polimerização da matéria carbônica. O processo de formação de coque na decomposição térmica do bio-óleo ainda é pouco conhecido (WANG et al., 2013).

O bio-óleo passa por diversas mudanças ao ser aquecido, pois os vários compostos existentes no bio-óleo reagem entre si podendo formar estruturas aromáticas e/ou ocorrer reações de polimerização. A polimerização faz com que haja a formação de coque no interior do reator. Este coque pode comprometer o funcionamento do gaseificador seja por um entupimento ou pela desativação de catalizadores caso sejam utilizados no processo (WANG et al., 2012).

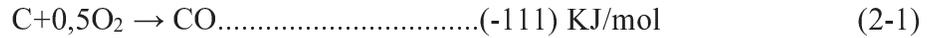
Nos trabalhos de Wang et al. (2013) e Wang et al. (2012) foram utilizados bio-óleos da mesma matéria prima. Ambos os trabalhos concluem que a formação de coque ocorre devido a oligômeros derivados da lignina. No trabalho mais antigo foi dado ênfase para a formação de estruturas aromáticas no coque, enquanto que o mais recente estudou a formação do coque como um todo.

Ramachandran et al. (2009) porém afirmam que não apenas a lignina é responsável pela formação de coque na pirólise de bio-óleo. Pois neste trabalho foi estudado o comportamento de diferentes composições de bio-óleo e suas frações e concluiu-se que além da lignina pirolítica,

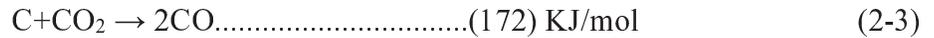
soluções de glicose produzem coque quando aquecidas, mostrando que não existe apenas um componente responsável pela formação de coque.

O coque formado no reator é degradado termicamente e complementa a produção de gases da pirólise seguindo as reações das equações 2-1 a 2-7 (GÓMEZ et al., 2003; SÁNCHEZ, 2010; CHHITI et al., 2011):

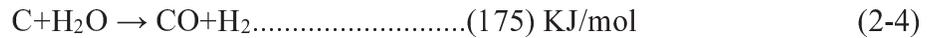
Oxidação do Carbono:



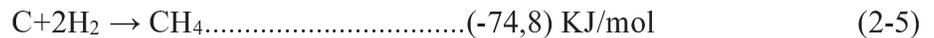
Reação de Boudouard:



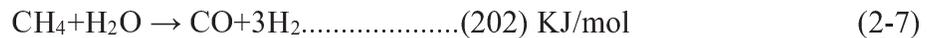
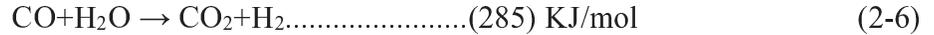
Reação de gás-d'água



Formação de metano



Reações homogêneas (fase gasosa)





### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Primeiramente será feita a caracterização das amostras de bio-óleos que foram utilizados neste trabalho, e em seguida será descrito o funcionamento do reator para o processamento destas amostras, mostrando os sistemas para fornecimento de gases e alimentação, pré-aquecimento e pulverização do bio-óleo, câmara de reação e sistema para coleta de carga e o sistema de caracterização dos gases.

#### **3.1 Caracterização dos materiais**

Neste trabalho foi utilizado um bio óleo, cedido pela BIOWARE<sup>®</sup> (empresa que desenvolve tecnologias de transformação de biomassa em energia localizada na cidade de Campinas-SP) e um líquido proveniente de sua destilação, conforme segue:

- Biomassa padronizada líquida (BPL) – uma mistura em massa de 80% bio óleo com 20% de etanol. A mistura com etanol tem como principal objetivo estabilizar o bio-óleo.
- Biomassa padronizada líquida destilada (BPLD) – líquido oriundo da destilação até 260°C do BPL.

A destilação do BPL foi feita em um vaso metálico aquecido por resistência elétrica. Deixava-se o aquecimento ligado até a amostra atingir 260 °C, quando era interrompido. Os vapores que saíam durante o processo eram condensados em um trocador de calor casco tubo resfriado com água corrente a temperatura ambiente. O condensado era recolhido, formando o produto de estudo BPLD. No interior do destilador restava coque, numa proporção em massa de 1:1 entre o coque e o material líquido condensado. Uma destilação semelhante foi feita por Krumdieck e Daily (1998), porém com bio-óleo integral, chegando a resultados similares.

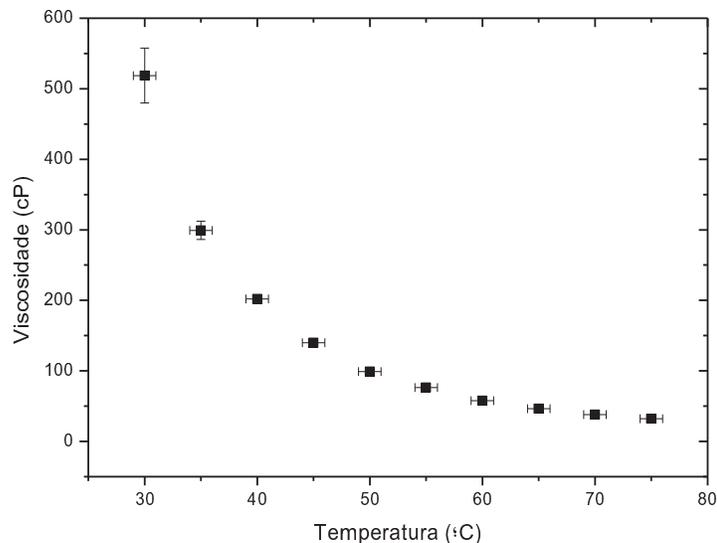
O objetivo destas diferentes composições do óleo foi diminuir a formação de coque no interior do reator durante a pirólise e verificar sua influência na produção de gás.

Os líquidos de pirólise foram caracterizados em relação a sua análise elementar, teor de água, poder calorífico superior, densidade relativa à água e viscosidade. As três primeiras análises serão utilizadas para analisar o processo de pirólise feito, já as demais auxiliaram no processo de atomização deste material no reator.

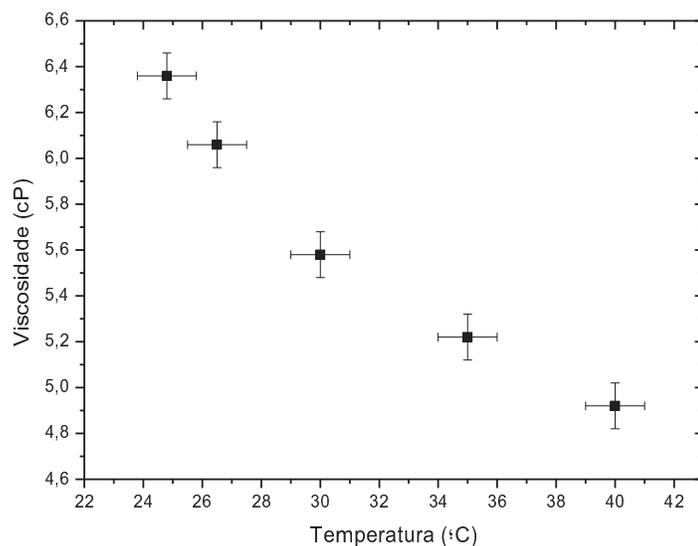
A análise elementar e poder calorífico do BPL foram feitas na Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP). O teor de água foi analisado pelo método de Karl Fisher no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), seguindo a norma ASTM E203-08.

A análise elementar do BPLD foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP, o poder calorífico foi determinado no Laboratório de Caracterização de Biomassas da Faculdade de Engenharia Mecânica e o teor de água no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética de Elétrons (LAFLURPE) da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

As análises de viscosidade foram realizadas utilizando um viscosímetro rotativo da marca Brookfield modelo DV-II+ Pro. Foram feitas as curvas de viscosidade dos materiais para um certo intervalo de temperaturas. As curvas encontram-se nas Figuras 3-1 e 3-2.



**Figura 3-1 – Viscosidade do BPL**



**Figura 3-2 – Viscosidade do BPLD**

A curva do BPL foi feita para uma variação de temperatura maior devido à maior viscosidade a temperatura ambiente, enquanto que o BPLD possui uma viscosidade baixa mesmo a temperatura ambiente.

Já a densidade relativa foi calculada utilizando um picnômetro, com medidas em triplicata para a água e para as amostras analisadas. A média e o erro associados são vistos na Tabela 3-1 juntamente com as demais caracterizações.

Na Tabela 3-1 tem-se a caracterização dos materiais.

**Tabela 3-1 – Caracterização dos bio-óleos em base úmida**

Amostras	BPL	BPLD
Densidade relativa (g/g)	1,202 ± 0,001	0,948 ± 0,001
Viscosidade a 40 °C (cP)	201,8 ± 5,8	4,9 ± 0,1
Teor de Água (%)	13,8 ± 0,2	76,0 ± 0,2
PCS (MJ/kg)	21,9 ± 0,5	16,3 ± 0,4
PCI (MJ/kg)	17,1 ± 0,5	1,6 ± 0,8
Análise elementar sem cinzas (% g/g)	C	49 ± 2
	H	8 ± 1
	N	0,29 ± 0,07
	O*	43 ± 2

\* por diferença

## 3.2 Caracterização do reator

Para caracterização do reator primeiramente, será dada uma visão geral do mesmo através do fluxograma da Figura 3-3.

No fluxograma vê-se os principais componentes do reator e qual sua função para o desenvolvimento deste trabalho.

Basicamente precisa-se de gás e bio-óleo no bico injetor para que a carga seja atomizada no interior da câmara de reação. Após haver a pirólise no interior da câmara a uma temperatura em torno dos 700 °C, os produtos são resfriados nos condensadores. Os líquidos e sólidos que se formarem são recolhidos no interior da câmara e nos condensadores. O gás segue até a exaustão e uma parte deste é amostrada para que possa ser feita a sua caracterização.

A seguir será detalhada cada etapa do processo.

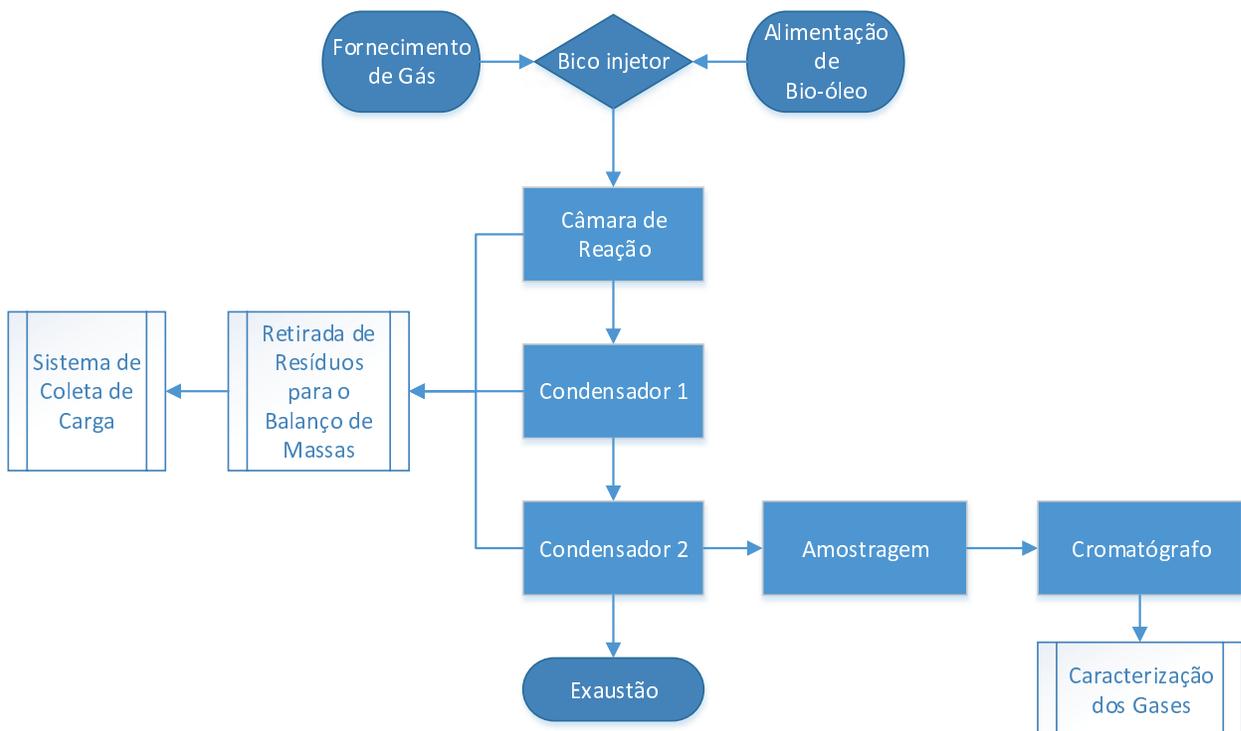


Figura 3-3 – Fluxograma do reator

### **3.2.1 Fornecimento de gases**

O sistema para fornecimento de gases localiza-se em uma área anexa a unidade e consiste de 8 cilindros. Eles estão ligados em uma tubulação de distribuição para alta pressão. Esses gases têm a finalidade de atomizar o material, tornar inerte a atmosfera do reator, limpeza e testes de vazamentos da unidade.

O sistema possui dispositivos de purga, válvulas anti-retorno e na saída da tubulação de distribuição estão colocadas válvulas redutoras de pressão, que permitem reduzir a pressão até os valores desejados de operação da unidade. As linhas são de aço inox ( $\phi_e$  6,25 mm e  $\phi_i$  3,75 mm) e saem das válvulas redutoras de pressão para o painel de entrada localizado na sala de controle da unidade.

As linhas de gases seguem pelo painel passando por válvulas controladoras de fluxos e por transmissores eletrônicos de pressão que enviam os sinais referentes às pressões dos gases de entrada do reator para o programa de controle e monitoramento.

O painel é composto ainda de uma linha alternativa da válvula controladora de fluxo contendo uma válvula de bloqueio e uma válvula agulha, que permitem o controle manual da vazão, compensando eventuais falhas no sistema eletrônico. Na linha para o bico injetor está instalada uma válvula anti-retorno, como segurança, para evitar a passagem de bio-óleo caso haja um entupimento no bico injetor.

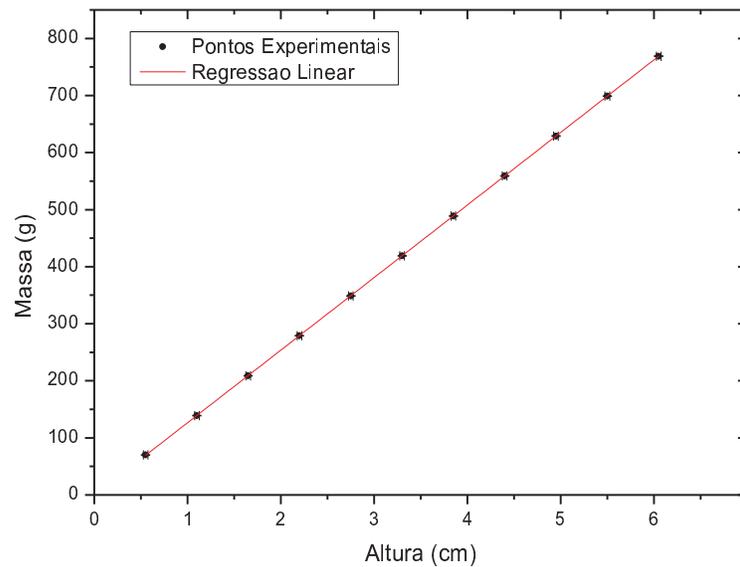
### **3.2.2 Alimentação de bio-óleo/injeção de carga**

Houve a necessidade de ter dois sistemas diferentes de alimentação, um para cada material, devido as diferenças de viscosidade entre eles.

O BPL é bombeado por uma bomba dosadora de engrenagem, localizada abaixo de um recipiente graduado de armazenamento da amostra, para o bico injetor através de uma linha de aço

inox ( $\phi_e$  9,5 mm e  $\phi_i$  7,9 mm), aquecida e isolada termicamente. A linha possui filtro e válvula de segurança e todos os parâmetros desse sistema também são monitorados na sala de controle.

O recipiente graduado foi calibrado para que fosse possível medir a massa de BPL em função da altura da coluna do fluido. Para isso pesava-se a massa de óleo (m) que escoava em relação a variação de altura (h) em centímetros da graduação do recipiente. Esta curva pode ver vista na Figura 3-4. O erro da massa de é de  $\pm 0,025$  g e o erro da altura é de  $\pm 0,05$  cm.



**Figura 3-4 – Curva de calibração da bomba**

. A partir de regressão linear obteve-se a seguinte equação:

$$m = a \cdot h + b \quad (3-1)$$

cujos parâmetros encontrados foram:

$$a = 127,2 \pm 0,8 \text{ g/cm}$$

$$b = -0,6 \pm 0,6 \text{ g}$$

O BPL é bombeado uma taxa de aproximadamente 5,5 g/min através de linhas aquecidas a 60 °C (as linhas são aquecidas para diminuir a viscosidade do material e facilitar sua atomização) para o bico.

O BPLD é alimentado por gravidade e o controle da vazão é manual com o auxílio de uma válvula agulha. O alimentador é colocado sobre uma balança onde, pela variação da massa, é feito o controle de abertura ou fechamento da válvula e o mesmo é conectado diretamente ao bico injetor sem aquecimento através de uma mangueira de silicone (10 mm de diâmetro e 5 mm de parede), já que com sua viscosidade a temperatura ambiente é possível fazer a atomização. A massa do alimentador deve variar 2 g em um intervalo de 20 a 25 s, obtendo-se uma vazão próxima da conseguida pela bomba dosadora.

Ao chegar no bico a carga é atomizada com o N<sub>2</sub> a uma taxa de 5 L/min. Esta foi a menor vazão possível de gás para que o BPL atomizasse de maneira uniforme. Com o intuito de manter o tempo de residência igual, os ensaios com o BPLD usaram a mesma vazão do gás dispersor. Nas Figuras 3-5 e 3-6 pode ser visto os padrões de atomização para o BPL e BPLD respectivamente a uma distância de aproximadamente 30 cm do bico.

Fez-se estas medições para que fosse possível ver quais seriam os tamanhos das gotas de bio-óleo que seriam atomizadas na câmara de reação. Quanto menor a o diâmetro da gota maior é a transferência de calor para a gota, potencializando o processo descrito no capítulo anterior para a pirólise do bio-óleo.

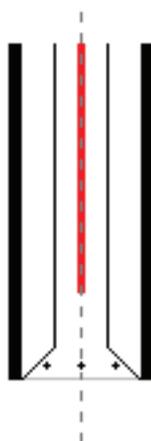


**Figura 3-5 – Atomização do BPL**



**Figura 3-6 – Atomização do BPLD**

O bico injetor utilizado na unidade consiste de tubos concêntricos. No tubo interno passa a carga e no tubo externo passa o gás de atomização do fluido, os tubos são unidos pelo bico que possui 6 furos de 0,2 mm distribuídos de 60 ° em 60 ° para a passagem do gás e em seguida a dispersão da amostra no reator. No centro do tubo interno é colocado um termopar tipo K para o verificar a temperatura que o bio-óleo está ao ser atomizado. Na Figura 3-7 tem-se um diagrama em corte do bico injetor.



**Figura 3-7 – Bico injetor**

Para a proteção do bico injetor das altas temperaturas nas proximidades deste local, um sistema interno de resfriamento evita que a temperatura no bico aumente, minimizando a possibilidade de formação de coque no bico injetor.

### 3.2.3 Câmara de reação e sistema de coleta de carga

A câmara de reação é instalada sobre um suporte que tem movimento na horizontal e vertical, com isso a câmara pode ser baixada e deslocada para a lateral, permitindo assim sua inspeção e limpeza, tanto no flange superior onde está o bico injetor, quanto no corpo da câmara (Figura 3-8).



Figura 3-8 – Câmara de reação deslocada para inspeção

O aquecimento da câmara é feito por efeito Joule, onde duas resistências elétricas com controles individuais permitem condicionar a temperatura na parede externa da câmara, (Figura 3-9). Existem dois termopares do tipo K que monitoram a temperatura interna, no centro do reator.

A resistência inferior possui uma potência de 6500 W e foi usada em todos os testes. A resistência superior possui uma potência de 4400 W e é feita com fio Kanthal tipo D de 1,3 mm de diâmetro, e usado cerâmica refratária para isolar eletricamente a resistência do reator. Em alguns testes a resistência superior entrou em curto e foi necessário fazer a troca por resistências equivalentes. Ao todo foram utilizadas 5 resistências.



**Figura 3-9 –Câmara com resistências elétricas para o aquecimento**

A unidade possui dois condensadores, o primeiro para obtenção dos produtos mais pesados e possui uma resistência de aquecimento com controle de temperatura, Figura 3-10. O segundo condensador, usado para obtenção de produtos mais leves, é composto de um trocador de calor casco tubo alimentado por um sistema de refrigeração com capacidade de operar até a uma temperatura de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Figura 3-11. No interior do condensador 2 também é colocado um filtro com lã de aço para recolher material particulado em suspensão no gás. Os dois condensadores estão ligados por uma conexão flangeada permitindo, se necessário, o deslocamento do condensador dois. A temperatura do líquido refrigerante é monitorada na entrada e na saída através de termopares. Na saída do condensador de leves foi instalada uma linha onde é possível retirar uma amostra do gás para caracterização. O restante do gás vai para o sistema de exaustão.



**Figura 3-10 – Condensador 1**



**Figura 3-11 – Condensador 2**

### **3.2.4 Caracterização dos gases**

A amostragem de gás é feita através de uma linha instalada a saída do condensador 2 que está conectada a uma bomba de vácuo que faz a sucção do gás do processo. Nesta linha estão conectados filtros com algodão, sílica e *dryrit*, para limpeza do particulado e umidade presente no gás. Na saída da bomba de vácuo é colocada uma bolsa para amostragem.

A caracterização das amostras foi feita via cromatografia gasosa, técnica de identificação e separação de misturas gasosas. O gás gerado no processo é introduzido em um fluxo de gás, chamado de fluxo de arraste ou fase móvel para que passe pelas colunas cromatográficas que contém a fase estacionária, responsável pela separação da mistura.

Ao sair das colunas o gás é analisado por um detector que gera um sinal elétrico proporcional à concentração do gás em questão. Esse sinal é registrado por um programa computacional que faz a curva de concentração dos gases. A esta curva é dado o nome de cromatograma.

As amostras foram caracterizadas em dois cromatógrafos, um localizado na Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP e outro no Laboratório de Hidrogênio (LH2) do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) também da UNICAMP.

O cromatógrafo da FEQ é a gás (CG) modelo 7890A da marca Agilent, configurado para analisar gases inorgânicos e orgânicos leves. Este cromatógrafo possui duas colunas, sendo a coluna 1: HP-PLOT U (30 m de comprimento; 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme) e a coluna 2: HP-Molesieve 5 A (peneira molecular) (30 m de comprimento; 0,53 mm de diâmetro interno e 25 µm de espessura de filme). Equipado com detector por condutividade térmica (TCD) e detector por ionização de chama (FID). As colunas, detectores e circuito da amostra estão conectados a uma válvula Valco de 6 vias com acionamento pneumático. O sistema de injeção conta com adaptação para injeção de seringa de 60 mL, saco plástico amostrador ou amostradores metálicos, de maneira que a contaminação por ar atmosférico é reduzida. A fase móvel utilizada foi o Argônio 5,0, com filtro adicional para retirada de umidade.

No IFGW o cromatógrafo é um micro cromatógrafo a gás, MicroGC 3000, marca Agilent, configurado para analisar gases inorgânicos e orgânicos leves. O equipamento tem dois módulos com colunas capilares: Coluna 1 de Peneira Molecular 5A e pré-coluna Poraplot U; Coluna 2 de Poraplot U; a fase móvel em ambas as colunas é Argônio 5,0, com filtro adicional para retirada de umidade. Cada módulo possui um detector por condutividade térmica com limite de detecção estimado em 0,01 %mol/mol para as análises realizadas. O sistema de injeção é similar ao do cromatógrafo da FEQ para reduzir a contaminação por ar atmosférico.

Utilizou-se dois cromatógrafos, pois houveram problemas no cromatógrafo que estava sendo utilizado na FEQ, assim optou-se por fazer as análises no Laboratório de Hidrogênio. A única mudança que ocorre nas medições é que o cromatógrafo do LH2, mede o etino, porém, são encontradas apenas pequenas concentrações não significativas deste gás.

### **3.3 Balanço de massas**

O balanço de massas é feito contabilizando as massas que ficam em toda a extensão do reator. No interior da câmara de reação (R) ficam sólidos formados por reações de polimerização, que dão origem ao coque.

No condensador 1 (C1), são recolhidos sólidos aderidos nas paredes e líquidos viscosos. No condensador 2 (C2), recolhem-se líquidos de baixa viscosidade, líquidos que ficam nas paredes e material particulado que fica preso no filtro de lã de aço. Por último no sistema de amostragem existem filtros que são pesados, sendo possível ter uma estimativa da massa de particulado que é arrastado (A) com o gás e não foi recolhido no filtro do C2.

A massa arrastada (A) é calculada através de uma proporção. A massa encontrada no filtro (F) é proporcional ao volume do amostrador ( $V_A$ ) de 180 L, então o volume total de gás que sai do reator ( $V_T$ ) terá uma massa arrastada na mesma ordem, equação 3-2.

$$A = \frac{F \cdot V_T}{V_A} \quad (3-2)$$

Calcula-se também a massa de gás produzida através da proporção dos dados da cromatografia e da vazão de  $N_2$ , que é conhecida, de 5 L/min. Primeiro calcula-se qual a vazão de cada gás ( $V_{gás}$ ), equação 3-3.

$$V_{gás} = \frac{\%_{gás} \cdot V_{N_2}}{\%_{N_2}} \quad (3-3)$$

Com a vazão e o tempo total (t) de ensaio calcula-se o volume produzido de cada gás ( $Vol_{gás}$ ), equação 3-4.

$$Vol_{gás} = V_{gás} \cdot t \quad (3-4)$$

Com a densidade de cada gás ( $\rho_{gás}$ ) calcula-se a massa produzida ( $m_{gás}$ ) (equação 3-5) e com a soma destas massas (equação 3-6) tem-se a massa total de gás produzida (G).

$$m_{gás} = \rho_{gás} \cdot Vol_{gás} \quad (3-5)$$

$$G = \sum m_{gás} \quad (3-6)$$

Com a soma das massas recolhidas (equação 3-7) podemos calcular as perdas (equação 3-8) fazendo a diferença com a massa total injetada.

$$Massa\ recolhida = R + C1 + C2 + A + G \quad (3-7)$$

$$Perdas = Massa\ total - Massa\ recolhida \quad (3-8)$$

Para efeito de comparação entre os testes é calculada a porcentagem de cada componente contabilizado no balanço: sólido, líquido, gás, massa arrastada e perdas. Onde este cálculo é dado pela equação 3-9.

$$\%_{componente} = \frac{m_{componente}}{m_{injetada}} \quad (3-9)$$

Os desvios associados as medidas e a propagação de erros é detalhado no Apêndice A.

### 3.4 Poder calorífico

Combustível pode ser definido como qualquer composto capaz de produzir energia térmica através de uma reação química. Industrialmente, combustíveis são materiais que na presença de oxigênio, seja do ar ou oxigênio puro, produz energia térmica e radiação (CIAMPI,1992).

O poder calorífico é uma propriedade do combustível e é igual ao módulo do valor da entalpia padrão de combustão, equação 3-10:

$$PC = |\Delta H| \quad (3-10)$$

Logo, o poder calorífico é definido como a quantidade de calor liberada pela combustão completa de uma unidade de massa ou volume de combustível.

Mede-se o poder calorífico em instrumentos chamados de calorímetros. Existem dois valores de poder calorífico, o poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI) (CIAMPI, 1992).

A diferença entre estes valores ocorre por conta do estado da água após a combustão, idealmente a água após a combustão ficaria em estado líquido, não havendo gasto de energia para a vaporização da água, neste caso define-se como PCS. No PCI a água encontra-se no estado gasoso, e assim consome parte da energia liberada na combustão (CIAMPI, 1992).

O poder calorífico dos gases foi calculado matematicamente utilizando a equação de Dulong (equação 3-11 e equação 3-12 para o PCS e PCI respectivamente). Leva-se em consideração os teores dos seguintes gases para os cálculos: CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Nestas equações o PCS e PCI em base seca (b.s.) são dados em MJ/Nm<sup>3</sup>.

As equações 3-11 e 3-12 são adaptadas de José (2004).

$$PCS = 4,1868. (3,050. CO + 3,070. H_2 + 9,500. CH_4 + 13,950. C_2H_2 + 15,000. C_2H_4) \quad (3-11)$$

$$PCI = 4,1868. (3,050. CO + 2,580. H_2 + 8,530. CH_4 + 13,500. C_2H_2 + 14,050. C_2H_4) \quad (3-12)$$

### 3.5 Planejamento experimental

Busca-se fazer um estudo da pirólise do bio-óleo, utilizando duas frações, o BPL e o BPLD. Para ser feita a comparação entre os testes utilizou-se as médias e seus respectivos desvios obtidos depois de 3 testes para cada amostra. A comparação entre os testes foi feita utilizando o teste t-student e é detalhada no Apêndice B, seus resultados são discutidos no capítulo 5.

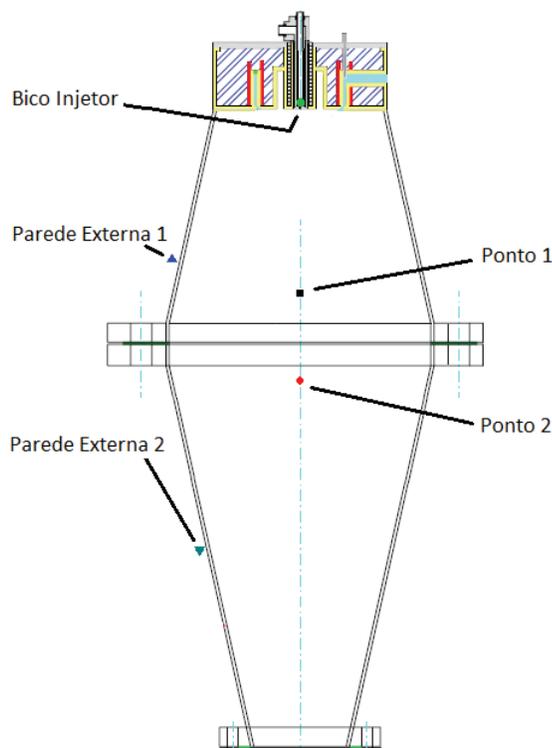
A pirólise foi feita utilizando uma temperatura de 900 °C na parede externa da câmara de reação para todos os testes de todas as amostras. Para que fosse possível comparar as condições dos testes mediu-se a temperatura em 5 pontos: parede externa 1 e 2, ponto 1 e 2 no interior do reator e a temperatura no bico injetor. Na Figura 3-12 é possível visualizar as posições dos termopares responsáveis por estas medições.

O parâmetro de controle nos testes foi a temperatura nas paredes externas da câmara de reação, as demais variáveis apresentaram pequenas oscilações entre um teste e outro. Em relação a temperatura no bico injetor essas variações podem ser decorrentes das variações do fluxo de bio-óleo no interior do bico entre um teste e outro.

Em relação as variações das temperaturas internas, podem ser decorrência das trocas de resistências da parte superior por outras semelhantes, mas que não possuíam a mesma superfície de contato com a câmara de reação, fazendo com que houvesse mudança na transferência de calor da resistência para câmara nos diferentes testes.

Foi definido que os testes deveriam utilizar aproximadamente de 1 kg de amostra ou durar em torno de 3 horas.

Foram feitos ao todo 8 testes, 4 para cada amostra. Destes foram aproveitados 3 de cada. O teste com o BPL foi rejeitado pois, não foi possível analisar a mistura gasosa, e o teste com o BPLD foi rejeitado devido a problemas com o sistema de alimentação, estes problemas serão detalhados no final do capítulo seguinte.



**Figura 3-12 – Locais de medição de temperatura.**

### 3.6 Metodologia de operação

Para que pudesse ser realizado o teste algumas etapas deveriam ser cumpridas. No dia de teste a primeira coisa a ser feita é ligar o resfriamento do bico injetor, que é feito com água corrente a temperatura ambiente e o ligar o resfriamento do fluido que passa pelo trocador de calor do condensador 2 utilizando uma temperatura de 2 °C.

Na sequência começa-se o aquecimento da câmara de reação, que demora cerca de 3 horas para atingir a temperatura de trabalho de 900 °C. É neste intervalo que podem ocorrer os problemas com as resistências, no caso da resistência superior a fusão do material condutor e refratário levando a perda da resistência. A resistência inferior não apresentou problemas.

Ao atingir a temperatura de 500 °C na parede externa da câmara de reação começa-se o aquecimento das linhas aquecidas a 60 °C quando foi utilizado o BPL e da resistência do condensador 1, deixando-a a 60 °C também.

Ao atingir a temperatura de trabalho é iniciado o procedimento de alimentação do reator.

Quando é utilizado o BPL, alimenta-se o recipiente graduado com 12 cm (cerca de 2 litros) de bio-óleo e aciona-se a bomba dosadora a uma taxa de 5,5 g/min de BPL. O óleo é bombeado através das linhas aquecidas até chegar ao bico injetor. Sabe-se que o BPL chegou ao bico injetor pois a temperatura do bico muda de 200 °C para cerca de 65-70 °C. Neste momento verifica-se o nível de BPL no recipiente graduado.

O controle da injeção de bio-óleo é feito analisando-se o nível do recipiente graduado e a temperatura do bico injetor, pois caso esta temperatura aumente muito, é a indicação de um entupimento devido ao coqueamento da amostra no bico.

Quando o teste é finalizado, verifica-se qual foi a variação da altura de BPL para o cálculo da massa total injetada e desvia-se o fluxo de bio-óleo do bico encerrando a alimentação da câmara de reação.

Quando é utilizado o BPLD, alimenta-se o recipiente que fica sobre a balança e começa-se o controle manual da vazão.

No início como a câmara de reação está com uma alta temperatura, esta possui uma pressão mais alta do que na linha, dificultando a alimentação, fazendo com que seja necessário aumentar a vazão de BPLD para que seja vencida esta impedância.

Sabe-se que o bio-óleo começou a entrar na câmara de reação, devido a diminuição da temperatura do bico injetor. Neste momento verifica-se o valor da massa na balança. O teste transcorre com um controle manual da vazão até que ocorra uma das situações indicativas do fim do teste. Quando isso ocorrer fecha-se a alimentação de é visto qual foi a variação de massa na balança.

Tanto nos testes com o BPL, quanto com o BPLD, o momento em que a temperatura no bico diminui é considerado o tempo inicial do teste.

Na Figura 3-13 tem um esquema do reator quando o teste é feito utilizando o BPL.

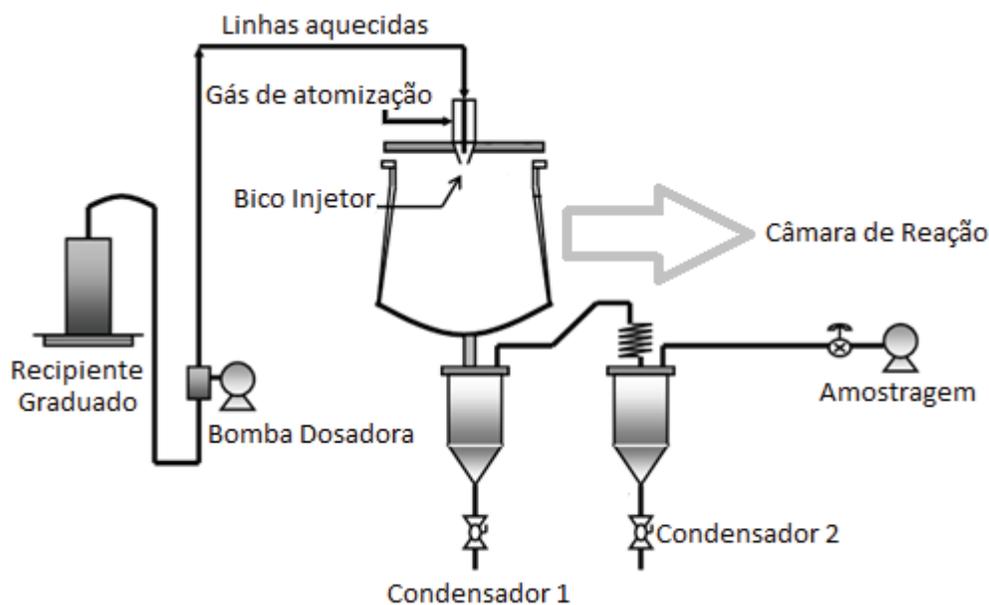


Figura 3-13 –Esquema do reator para testes com o BPL

A amostragem de gás começa a ser feita após 30 minutos do início do teste, e é feita até o fim do teste. Foi escolhido este tempo para que as condições internas no reator ficassem estáveis. Para a amostragem é necessário preparar o filtro que fica na linha entre o condensador 2 e a bomba de vácuo, este procedimento é feito enquanto a câmara de reação é aquecida.

Ao fim do teste desliga-se os aquecimentos da câmara de reação e das linhas aquecidas. Começam a ser recolhidos os líquidos dos condensadores 1 e 2 para que seja feito o balanço de massas. Para este caso eleva-se as a temperaturas dos condensadores 1 e 2 para 200 °C e 40 °C respectivamente, para que escoe todo o fluidos existente neles.

Depois com o reator já frio abre-se a câmara de reação, para o recolhimento de material do seu interior. Abre-se também os condensadores 1 e 2 para que seja feita a limpeza interna deles, pois mesmo com os cuidados adotados de elevar a temperatura para que esorra os fluidos uma pequena fração de resíduo fica aderida nas paredes. No caso específico do condensador 2, abra-se ele também para que seja aferida a massa do filtro feito com lã de aço previamente pesado que é colocado no seu interior. Pela diferença de massa encontra-se a massa retida por ele.

Desta maneira faz-se o balanço de massas, contabilizando a massa de sólido presente no interior da câmara de reação e no condensador 1 quando é utilizado o BPL e a massa de líquido, presente no condensador 2, no caso do BPL e quando é usado o BPLD está em ambos os condensadores. O cálculo do gás já foi descrito anteriormente.

Após feita a limpeza, monta-se o reator para um próximo teste.



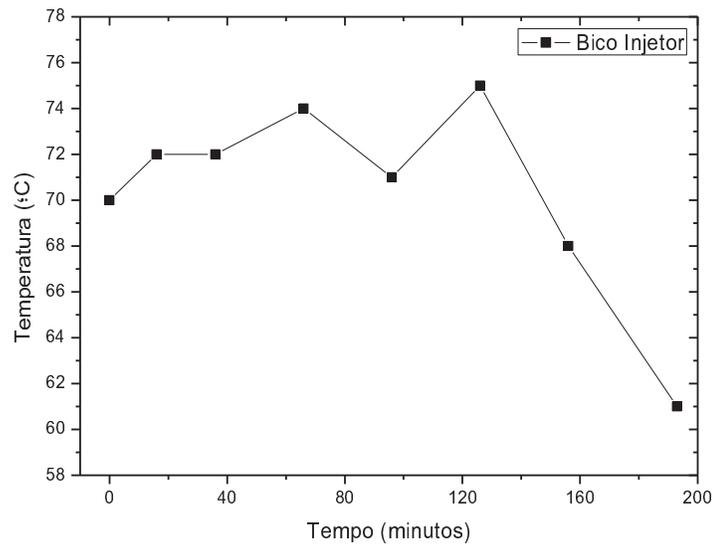
## 4 ANÁLISE EXPERIMENTAL

Será descrito neste capítulo a operação de cada teste, apresentando os principais parâmetros de controle, as temperaturas externa e interna do reator, a temperatura do bico injetor e a curva de alimentação dos líquidos em função do tempo. Serão apresentados juntamente os dados dos balanços de massas, concentração dos gases do processo, e poder calorífico superior e inferior calculados, juntamente com a incerteza ( $\Delta$ ) de cada medida. A análise dos resultados obtidos, médias, desvios para cada amostra e considerações são feitas no capítulo 5.

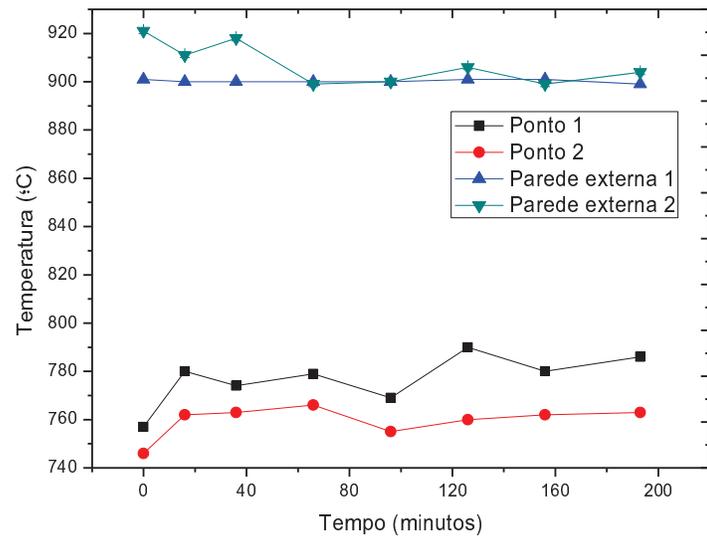
### 4.1 Teste 1

No primeiro teste fez-se a pirólise do BPL. As condições de temperaturas estão nas Figuras 4-1 e 4-2 e a curva de alimentação é dada na Figura 4-3. As temperaturas foram medidas em intervalos de tempo de 30 minutos, já as medidas de massa foram feitas em períodos de aproximadamente 60 minutos. Período de teste foi de 193 minutos (3 horas e 13 minutos).

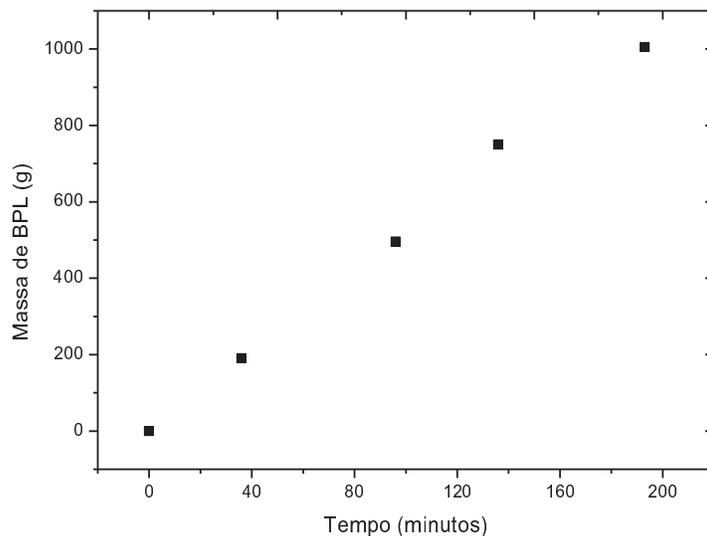
Analisando estes gráficos pode-se observar que o aquecimento nas paredes externas ficou em torno dos 900 °C, como esperado. Dos testes que serão vistos este é o que apresentou melhor transferência de calor para o interior do reator, pois as temperaturas internas ficaram acima dos 750 °C.



**Figura 4-1 – Temperaturas no bico injetor no teste 1.**



**Figura 4-2 – Temperaturas no reator no teste 1.**



**Figura 4-3 – Alimentação teste 1.**

Através da linearidade do gráfico de alimentação e nenhuma elevação brusca de temperatura no bico injetor, pode-se afirmar que não houveram problemas na injeção de carga. Foi injetado uma carga total de 1005 g, a uma taxa de 5,20 g/min.

A composição do gás encontra-se na Tabela 4-1. O PCS e PCI associado estão na Tabela 4-2.

**Tabela 4-1: Composição dos gases do teste 1**

Teor de Gás (% mol/mol)	Medida	$\Delta$
H <sub>2</sub>	9,5	0,3
CH <sub>4</sub>	7,7	0,2
CO	11,4	0,1
CO <sub>2</sub>	5,0	0,2
Etileno	2,78	0,05
Etano	0,33	0,01
Etino	0	0
N <sub>2</sub>	63,3	0,2

**Tabela 4-2: Poder calorífico dos gases b.s. do teste 1**

Poder Calorífico (MJ/Nm <sup>3</sup> )	Medida	$\Delta$
PCS	7,5	0,1
PCI	6,86	0,09

O gás deste teste foi analisado no cromatógrafo localizado na FEQ.

O balanço de massas pode ser visto na Tabela 4-3.

**Tabela 4-3: Balanço de massas do teste 1**

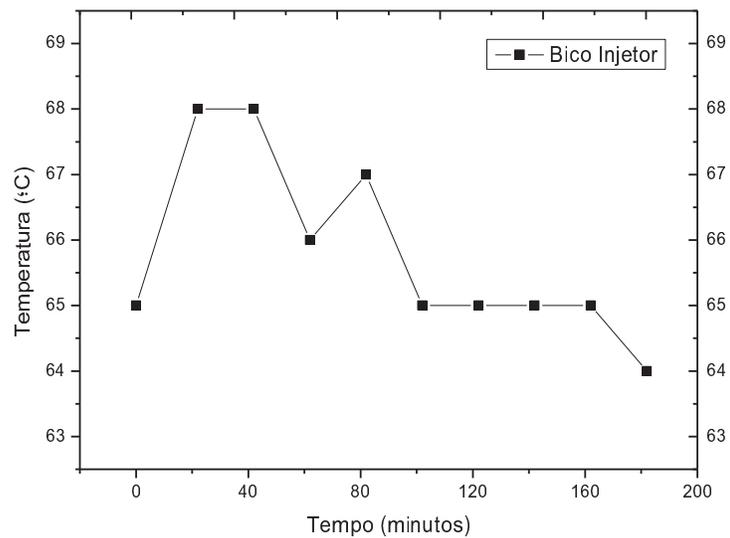
<b>Massas (g)</b>	<b>Medida</b>	<b><math>\Delta</math></b>	<b>% (g/g)</b>
Arrastada	60	12	5,97
Sólido	127	3	12,64
Líquido	180	3	17,91
Gás	528	36	52,50
Total Recolhido	895	38	89,02
Massa Total	1005	15	-
Perdas	110	41	10,98

No balanço tem-se os valores das massas recolhidas, as incertezas nas medidas e a porcentagem em relação a massa total que foi injetada. Observa-se a conversão em gás de mais de 50 % da carga injetada. Os sólidos são encontrados na sua maioria na forma de coque na câmara de reação e uma fração pequena foi encontrada no condensador 1. Todo o líquido foi encontrado no condensador 2, onde obteve-se um líquido bifásico. Qualitativamente, o líquido menos denso é límpido e translucido de coloração amarelada e será denominado C2 aquoso, a parte mais densa é um óleo escuro, que será chamado de C2 oleoso.

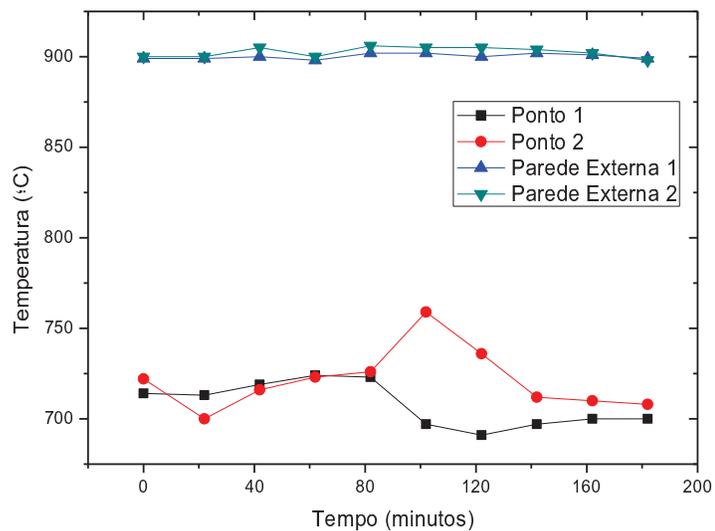
As perdas são decorrente do material em suspensão no gás. Uma parte é possível ser quantificada pela equação 3-3.

## **4.2 Teste 2**

O teste 2 foi feito utilizando o BPL novamente. As condições de temperaturas seguem nas Figuras 4-4 e 4-5. A curva de alimentação é dada na Figura 4-6. Neste teste as temperaturas e massas foram aferidas em intervalos de tempo de 20 minutos, para melhor acompanhamento do processo. A duração do teste foi de 182 minutos (3 horas e 2 minutos).

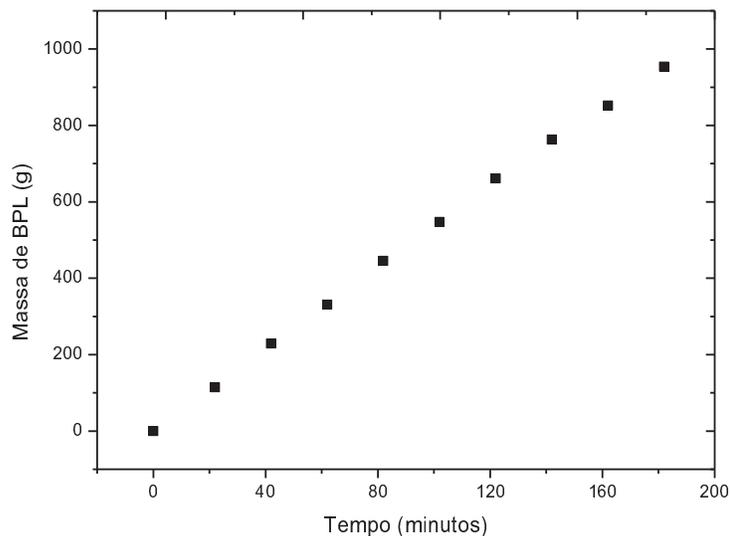


**Figura 4-4 – Temperaturas no bico injetor no teste 2.**



**Figura 4-5 – Temperaturas no reator no teste 2.**

Novamente as temperaturas externas mantiveram-se em torno da temperatura ajustada de 900 °C, porém desta vez a temperatura no interior do reator foi menor do que no teste 1, isso trouxe consequências no balanço de massas, diminuindo a conversão em gás.



**Figura 4-6 – Alimentação teste 2.**

Pelo gráfico pode-se afirmar que não houve problema com a alimentação. No total foram injetados 954 g, o que resulta em uma taxa de alimentação de 5,24 g/min.

A composição do gás está na tabela 4-4, o PCS e PCI associado estão na Tabela 4-5.

**Tabela 4-4: Composição dos gases do teste 2**

Teor de Gás (% mol/mol)	Medida	$\Delta$
H <sub>2</sub>	7,9	0,3
CH <sub>4</sub>	5,8	0,2
CO	9,4	0,1
CO <sub>2</sub>	4,0	0,2
Etileno	2,31	0,05
Etano	0,35	0,01
Etino	0	0
N <sub>2</sub>	70,3	0,2

**Tabela 4-5: Poder calorífico dos gases b.s. do teste 2**

Poder Calorífico (MJ/Nm <sup>3</sup> )	Medida	$\Delta$
PCS	6,0	0,1
PCI	5,48	0,09

O balanço de massas pode ser visto na Tabela 4-6.

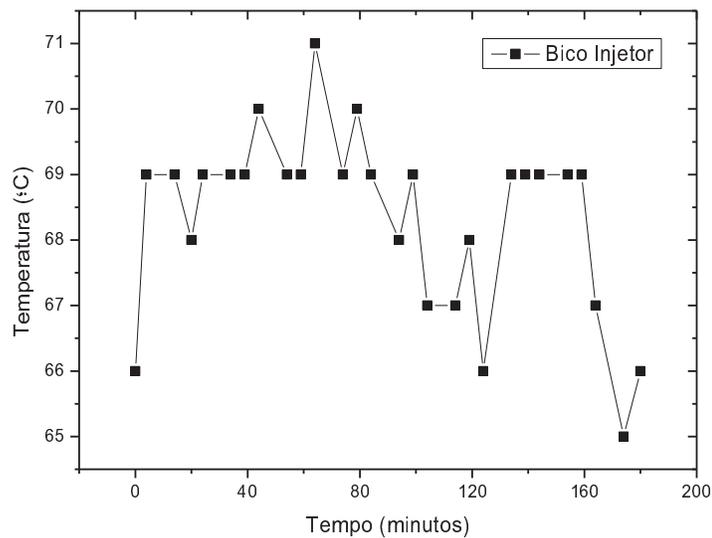
**Tabela 4-6: Balanço de massas do teste 2**

<b>Massas (g)</b>	<b>Medida</b>	<b><math>\Delta</math></b>	<b>% (g/g)</b>
Arrastada	57	10	5,98
Sólido	138	3	14,47
Líquido	200	3	20,97
Gás	363	26	38,07
Total Recolhido	758	28	79,47
Massa Total	954	14	-
Perdas	196	32	20,53

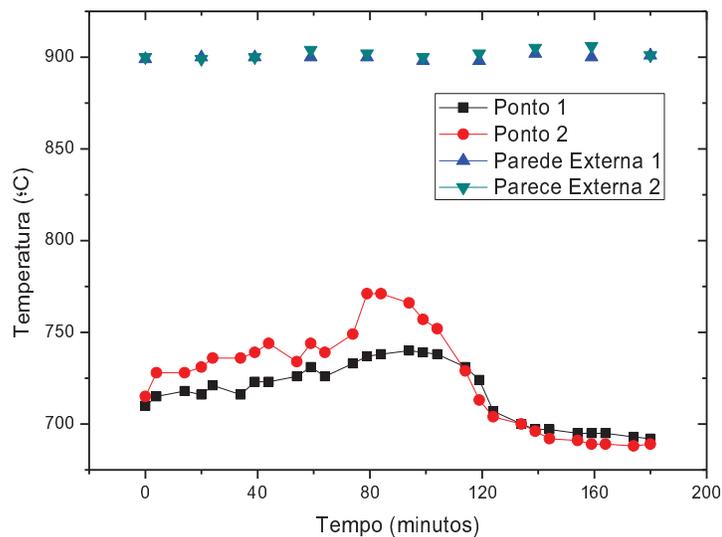
Devido a temperatura mais baixa no interior do reator observa-se uma menor conversão do bio-óleo em gás, aproximadamente 40%. Os sólidos novamente são formados principalmente na câmara de reação, e uma pequena parte encontrada no condensador 1. Todo o líquido foi encontrado no condensador 2, onde obteve-se novamente um líquido bifásico. O líquido menos denso é límpido e translúcido e de coloração amarelada, a parte mais densa é um óleo escuro viscoso, assim como no teste 1.

### **4.3 Teste 3**

O teste 3 foi o último teste com o BPL. As condições de temperaturas seguem nas Figuras 4-7 e 4-8. A curva de alimentação é dada na Figura 4-9. Neste teste as temperaturas foram medidas de 10 em 10 minutos e quando media-se a massa, adotou-se esses novos tempos de medida para precisar ainda mais as medidas. As medições de massa eram feitas de 20 em 20 minutos, porém as medições de massa não estavam sincronizadas com as medições de temperatura, porque a temperatura estava sendo monitorada desde antes da injeção do bio-óleo. A duração do teste 3 foi de 180 minutos (3 horas).

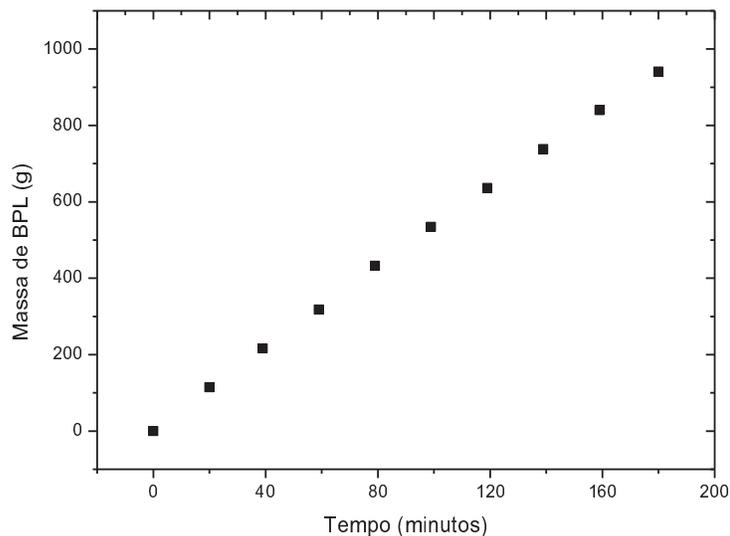


**Figura 4-7 – Temperaturas no bico injetor no teste 3.**



**Figura 4-8 – Temperaturas no reator no teste 3**

As temperaturas externas mantiverem seus valores constantes em torno do ponto estipulado, e as temperaturas internas tiveram um leve aumento no meio do teste e no fim ficaram menores do que no início. Pelo fato de ser analisada uma única amostra de gás por teste não se pode afirmar que existam diferentes composições gasosas em consequência destas oscilações.



**Figura 4-9 – Alimentação teste 3.**

Neste teste também não houve problema de alimentação. A massa total injetada foi de 941 g, com uma média de 5,22 g/min.

A partir deste teste todas as análises de gás foram feitas no LH2 do IFGW da UNICAMP.

A análise dos gases do teste 3 encontra-se na Tabela 4-7. Os valores do poder calorífico estão na Tabela 4-8.

**Tabela 4-7: Composição dos gases do teste 3**

Teor de Gás (% mol/mol)	Medida	$\Delta$
H <sub>2</sub>	8,3	0,1
CH <sub>4</sub>	6,7	0,1
CO	11,1	0,2
CO <sub>2</sub>	4,42	0,04
Etileno	2,11	0,02
Etano	0,302	0,003
Etino	0,101	0,001
N <sub>2</sub>	67	1

**Tabela 4-8: Poder calorífico dos gases b.s. do teste 3**

<b>Poder Calorífico (MJ/Nm<sup>3</sup>)</b>	<b>Medida</b>	<b>Δ</b>
PCS	6,54	0,05
PCI	6,01	0,05

O balanço de massa pode ser visto na Tabela 4-9.

**Tabela 4-9: Balanço de massas do teste 3**

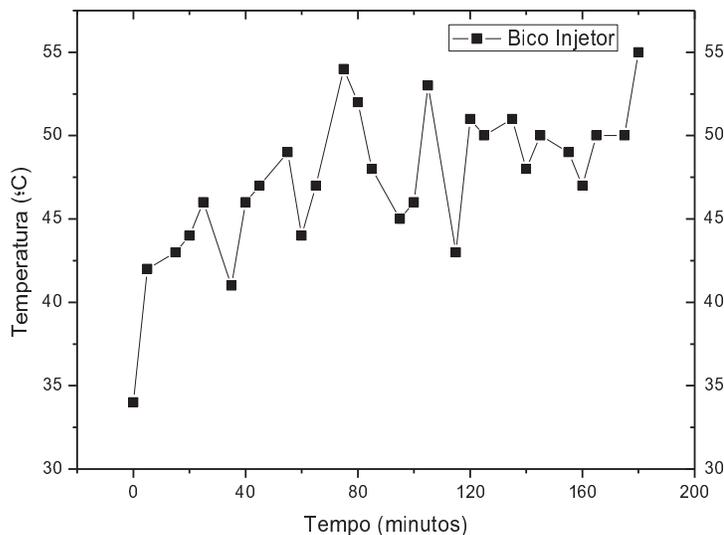
<b>Massas (g)</b>	<b>Medida</b>	<b>Δ</b>	<b>% (g/g)</b>
Arrastada	52	11	5,52
Sólido	133	3	14,13
Líquido	187	3	19,87
Gás	423	26	44,95
Total Recolhido	795	28	84,47
Massa Total	941	14	-
Perdas	146	32	15,53

Neste teste a temperatura interna foi intermediária em relação aos testes 1 e 2, maior e menor temperatura interna de teste respectivamente, assim a conversão em gás também foi intermediária. A formação de coque ocorreu nas mesmas condições dos outros testes. No condensador 2 obteve-se um líquido com as características semelhantes as encontradas nos demais testes. Em relação às perdas e à massa arrastada obteve-se uma melhora em relação ao teste 2 com diminuição do teor desta grandeza. Isso ocorreu devido ao aumento da temperatura interna, e favoreceu a um aumento da conversão em gás, quando comparado ao teste 2.

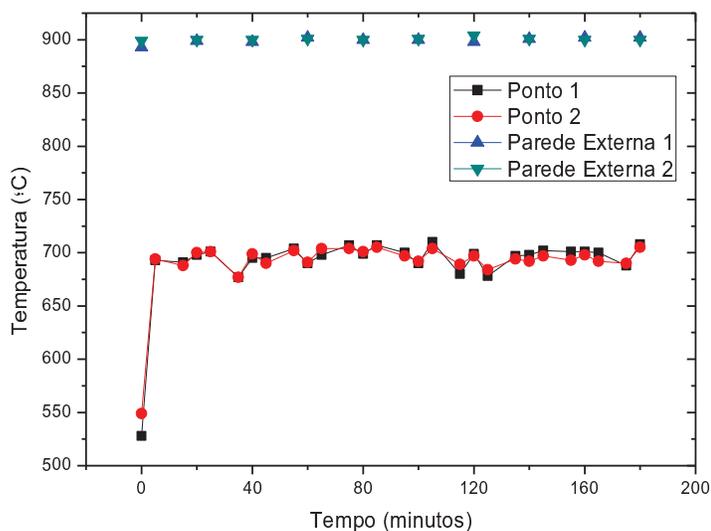
#### **4.4 Teste 4**

No Teste 4 foi utilizado como matéria prima para o processo de pirólise o BPLD. As condições de temperaturas seguem nas Figuras 4-10 e 4-11. A curva de alimentação é dada na Figura 4-12. Neste teste, assim como os demais que utilizaram esta matéria prima, as temperaturas foram medidas de 10 em 10 minutos e quando media-se a massa. As medições de massa eram feitas

de 20 em 20 minutos, porém as medições de massa não estavam sincronizadas com as medições de temperatura. A duração do teste foi de 180 minutos (3 horas).



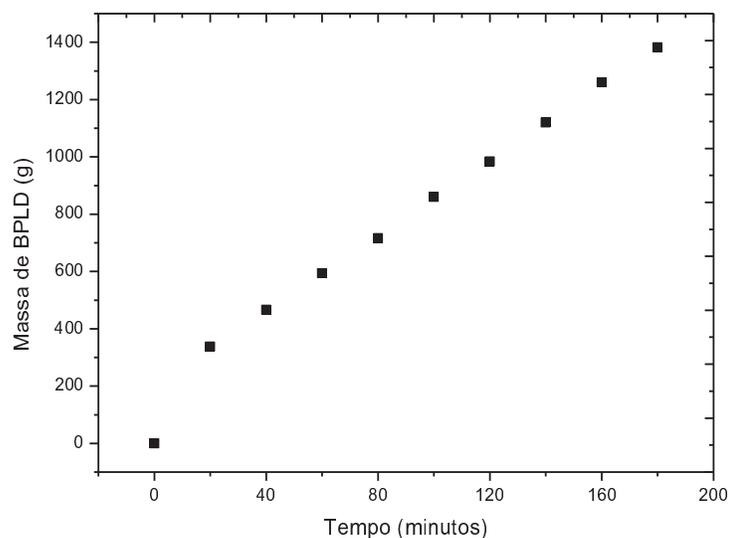
**Figura 4-10 – Temperaturas no bico injetor no teste 4.**



**Figura 4-11 – Temperaturas no reator no teste 4.**

As temperaturas neste teste ficaram estáveis tanto a interna quanto a externa em torno de 700 °C e 900 °C respectivamente. Na temperatura do bico injetor pode-se notar leves oscilações por

conta da alimentação manual do BPLD, onde quanto maior a vazão de BPLD menor a temperatura do bico injetor, e vice versa.



**Figura 4-12 – Alimentação teste 4.**

Pela curva de alimentação, Figura 4-12, nota-se que nos 20 minutos iniciais há uma taxa de injeção de carga maior no reator. Com a temperatura interna elevada, há uma pressão interna maior, dificultando a entrada de materiais pelo bico, então era necessário abrir mais a válvula de alimentação e depois de injetada a carga, começava-se um controle mais fino da injeção. Outro indicio da grande vazão de BPLD no início do teste é dado pela temperatura interna em torno dos 550 °C no tempo inicial do teste, visto na Figura 4-11.

A massa total injetada foi de 1382 g, com uma média de 7,68 g/min. Mas desconsiderando-se a partida e analisando dos 20 minutos até o fim do teste observou-se uma taxa de injeção de BPLD de 6,53 g/min.

Na Tabela 4-10 tem-se os valores das concentrações dos gases, na Tabela 4-11 estão os dados do poder calorífico, já na Tabela 4-12 encontram-se os dados do balanço de massas, onde não foi observado a formação de sólidos no reator.

**Tabela 4-10: Composição dos gases do teste 4**

Teor de Gás (% mol/mol)	Medida	$\Delta$
H <sub>2</sub>	8,7	0,1
CH <sub>4</sub>	9,8	0,1
CO	10,3	0,2
CO <sub>2</sub>	2,24	0,02
Etileno	4,08	0,04
Etano	0,714	0,007
Etino	0,102	0,001
N <sub>2</sub>	64	1

**Tabela 4-11: Poder calorífico dos gases b.s. do teste 4**

Poder Calorífico (MJ/Nm <sup>3</sup> )	Medida	$\Delta$
PCS	8,94	0,07
PCI	8,21	0,06

**Tabela 4-12: Balanço de massas do teste 4**

Massas (g)	Medida	$\Delta$	% (g/g)
Arrastada	54	11	3,91
Sólido	0	1	0
Líquido	850	6	61,51
Gás	444	24	32,15
Total Recolhido	1348	27	97,56
Massa Total	1382	3	-
Perdas	34	28	2,44

Neste teste foi possível eliminar a formação de coque, porém existiu uma grande formação de líquidos. Outros parâmetros importantes e que apresentaram melhorias foram a massa arrasta e as perdas que foram minimizadas, indicando a diminuição do material em suspensão no gás.

## 4.5 Teste 5

No Teste 5 utilizou-se novamente o BPLD. As condições de temperaturas seguem nas Figuras 4-13 e 4-14 e a curva de alimentação é dada na Figura 4-15. A duração do teste foi de 160 minutos (2 horas e 40 minutos).

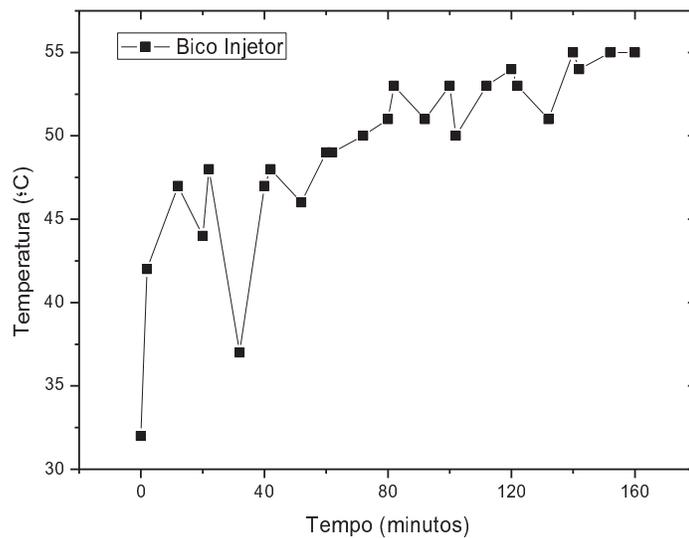


Figura 4-13 – Temperaturas no bico injetor no teste 5.

Novamente não houveram problemas com as temperaturas externas, a temperatura interna teve algumas variações no início do teste devido ao controle da vazão de BPLD, que pode ser observado pelas variações de temperatura do bico injetor.

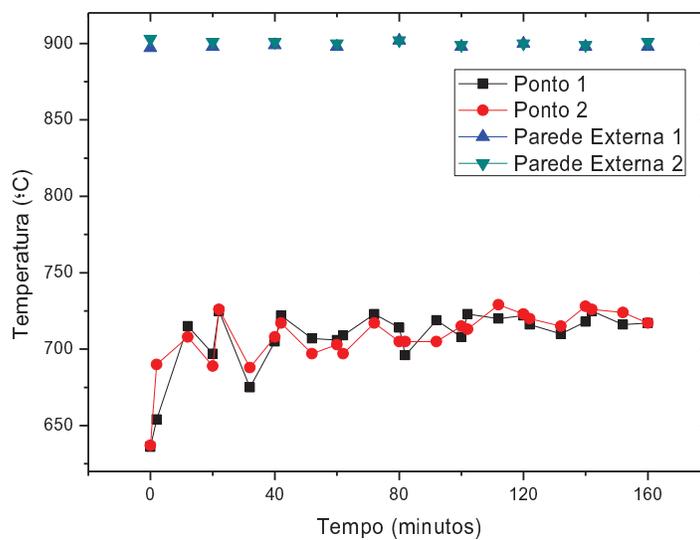
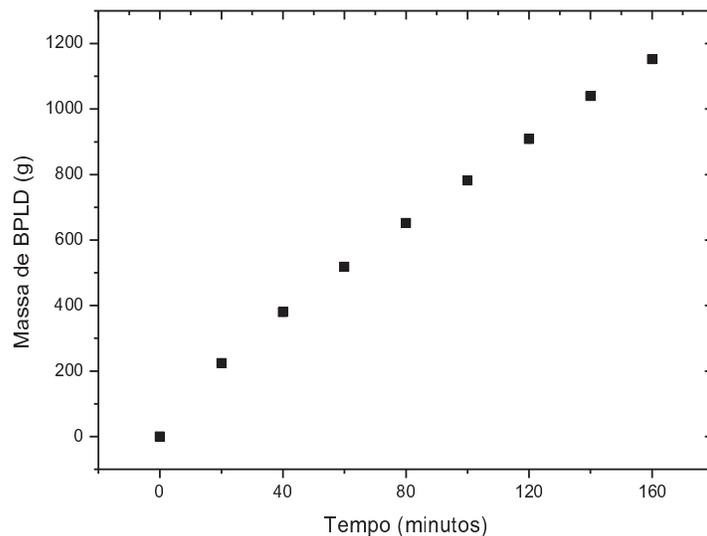


Figura 4-14 – Temperaturas no reator no teste 5



**Figura 4-15 – Alimentação teste 5.**

Assim como no teste 4, o início do teste 5 teve uma taxa de injeção de bio-óleo um pouco maior, devido aos problemas relatados no teste 4. No decorrer do teste foi possível ter um melhor controle da injeção. A massa total injetada foi de 1152 g a uma taxa de 7,2 g/min e novamente desconsiderando os 20 minutos iniciais, a taxa de injeção é de 6,63 g/min.

Na Tabela 4-13 estão os valores das concentrações dos gases, na Tabela 4-14 o poder calorífico e na Tabela 4-15 encontram-se os dados do balanço de massas.

**Tabela 4-13: Composição dos gases do teste 5**

Teor de Gás (% mol/mol)	Medida	$\Delta$
H <sub>2</sub>	9,7	0,1
CH <sub>4</sub>	10,6	0,2
CO	10,9	0,2
CO <sub>2</sub>	2,47	0,02
Etileno	4,46	0,04
Etano	0,587	0,006
Etino	0,117	0,001
N <sub>2</sub>	61,1	0,9

**Tabela 4-14: Poder calorífico dos gases b.s. do teste 5**

<b>Poder Calorífico (MJ/Nm<sup>3</sup>)</b>	<b>Medida</b>	<b>Δ</b>
PCS	9,72	0,07
PCI	8,91	0,07

**Tabela 4-15: Balanço de massas do teste 5**

<b>Massas (g)</b>	<b>Medida</b>	<b>Δ</b>	<b>%(g/g)</b>
Arrastada	21	12	1,82
Sólido	0	1	0
Líquido	617	6	53,56
Gás	443	30	38,46
Total Recolhido	1081	33	93,84
Massa Total	1152	3	-
Perdas	71	33	6,16

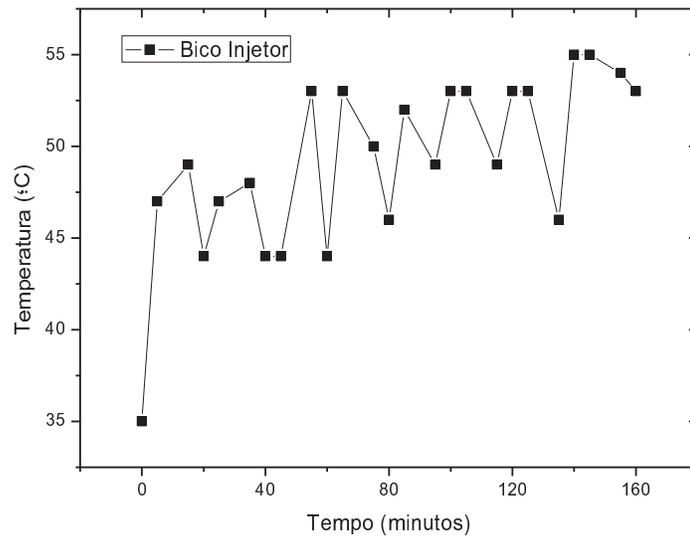
Neste teste observou-se uma maior conversão de BPLD em relação ao teste 4. Outra variação foi o aumento do poder calorífico do gás, uma consequência da maior conversão de BPLD em gás. Não houve formação de sólidos novamente, e as perdas foram um pouco maiores.

## 4.6 Teste 6

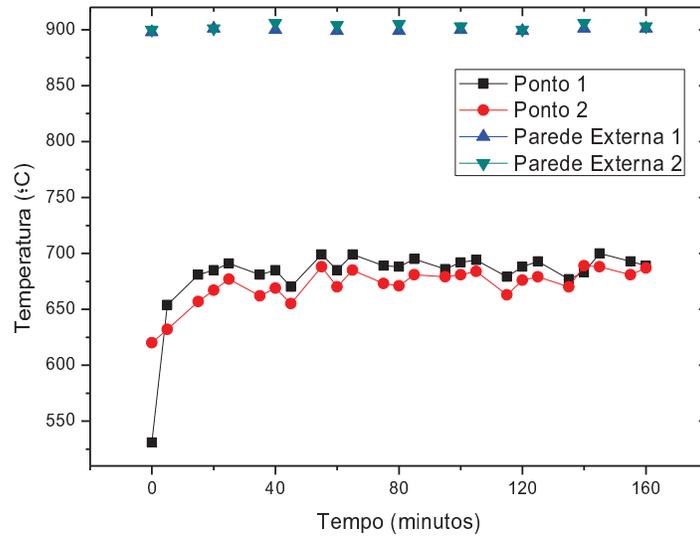
O Teste 6 utilizou o BPLD, e foi o último teste realizado. As condições de temperaturas seguem nas Figuras 4-16 e 4-17. A curva de alimentação é dada na Figura 4-18. A duração do teste foi de 160 minutos (2 horas e 40 minutos).

Neste teste a temperatura de operação interna foi a mais baixa dentre os testes com o BPLD, a alimentação porém foi mais constante como observa-se com a temperatura no bico injetor e pela curva da Figura 4-18.

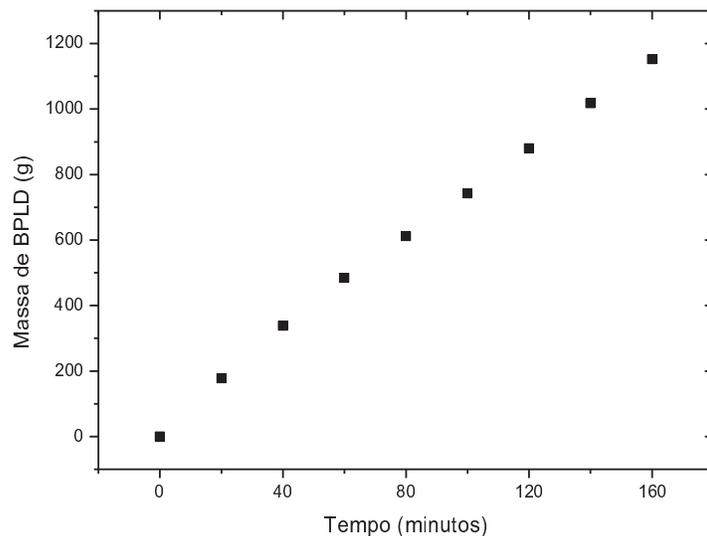
Confirmando os dados da temperatura do bico, a alimentação foi mais constante durante o processo, como pode ser observado pela linearidade da curva. Foi usado um total de 1152 g de carga, ou seja, uma taxa de alimentação de 7,2 g/min. Como não houve uma injeção muito diferente no início não convém fazer a análise a partir do 20 minutos iniciais como nos testes anteriores.



**Figura 4-16 – Temperaturas no bico injetor no teste 6.**



**Figura 4-17 – Temperaturas no reator no teste 6**



**Figura 4-18 – Alimentação teste 6.**

Para analisar a composição do gás, o poder calorífico e o balanço de massas tem-se as Tabelas 4-16, 4-17 e 4-18.

**Tabela 4-16: Composição dos gases do teste 6**

Teor de Gás (% mol/mol)	Medida	$\Delta$
H <sub>2</sub>	8,2	0,1
CH <sub>4</sub>	9,6	0,1
CO	10,2	0,2
CO <sub>2</sub>	2,02	0,02
Etileno	3,73	0,04
Etano	0,729	0,007
Etino	0	0
N <sub>2</sub>	66	1

**Tabela 4-17: Poder calorífico dos gases b.s. do teste 6**

Poder Calorífico (MJ/Nm <sup>3</sup> )	Medida	$\Delta$
PCS	8,51	0,06
PCI	7,81	0,05

**Tabela 4-18: Balanço de massas do teste 6**

<b>Massas (g)</b>	<b>Medida</b>	<b><math>\Delta</math></b>	<b>% (g/g)</b>
Arrastada	40	10	3,47
Sólido	0	1	0
Líquido	725	6	62,93
Gás	370	6	32,12
Total Recolhido	1135	13	98,53
Massa Total	1152	3	-
Perdas	17	13	1,46

Neste teste como pode ser observado o poder calorífico ficou menor da mesma maneira que a conversão para gás, isso ocorreu devida a temperatura de operação interna ter sido a menor dos testes com esta amostra. Mostrando o que já era esperado que quanto maior a temperatura de reação, maior a conversão do material em gases combustíveis.

#### **4.7 Testes abortados**

Além destes testes que entraram para compor as análises do processo, houveram mais dois testes que não foram contabilizados, um para cada matéria prima. Um teste com o BPL foi muito semelhante aos descritos aqui, inclusive o balanço de massa, porém devido a um vazamento na linha do gás da fase móvel do cromatógrafo não foi possível realizar as medições das concentrações dos gases, sendo este teste descartado.

O outro teste não considerado, mas desta vez com a amostra do BPLD, foi descartado devido à problemas com a alimentação e com a resistência superior de aquecimento. Neste caso não foi possível nem fazer o balanço de massas do teste.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão usados os dados do capítulo 4 para comparação dos processos de pirólise ao qual as amostras foram submetidas. Primeiramente será discutido a composição dos gases sem a presença do N<sub>2</sub>, pois desta maneira pode-se comparar os gases formados a partir dos bio-óleos sem que eles estejam diluídos. Serão analisadas as relações H<sub>2</sub>/CO das amostras assim como a aplicação dos gases gerados.

Será feita uma análise estatística dos dados para verificação das possíveis diferenças existentes entre os materiais utilizados e assim poder concluir a respeito da eficácia do tratamento proposto.

### 5.1 Composição gasosa

A amostra gasosa sai do reator diluída no gás atomizador. Para verificar quais são as concentrações dos gases gerados pelas amostras serão analisados os gases isentos de N<sub>2</sub>, na Tabela 5-1 vê-se as concentrações dos gases da amostra de BPL e na Tabela 5-2 as amostras do BPLD.

Tabela 5-1: Concentração dos gases sem N<sub>2</sub> das amostras de BPL

Teor de Gás (% mol/mol)	Teste 1		Teste 2		Teste 3	
	Medida	Δ	Medida	Δ	Medida	Δ
H <sub>2</sub>	26	2	27	2	25	2
CH <sub>4</sub>	21	2	19	1	20	2
CO	31	3	32	2	34	3
CO <sub>2</sub>	14	1	13,4	0,9	13	1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7,6	0,6	7,8	0,5	6,4	0,5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,90	0,08	1,18	0,08	0,91	0,07
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,000	0,008	0,00	0,01	0,30	0,02
H <sub>2</sub> /CO	0,8	0,1	0,84	0,08	0,75	0,08

Os gases produzidos nas réplicas da pirólise do BPL apresentaram pouca dispersão em suas composições, mesmo sendo analisados por diferentes cromatógrafos.

A temperatura que influência na porcentagem de conversão da amostra não prioriza a formação de nenhum gás em específico, pelo menos nas condições em que o trabalho transcorreu. Esta afirmação pode ser verificada na Tabela 5-1 nos dados do teste de 1, que operou com uma temperatura interna mais alta, e possui as concentrações dos gases semelhantes aos demais testes.

**Tabela 5-2: Concentração dos gases sem N<sub>2</sub> das amostras de BPLD**

Teor de Gás (% mol/mol)	Teste 1		Teste 2		Teste 3	
	Medida	$\Delta$	Medida	$\Delta$	Medida	$\Delta$
H <sub>2</sub>	24	2	25	2	24	2
CH <sub>4</sub>	27	2	27	2	28	2
CO	29	2	28	3	30	2
CO <sub>2</sub>	6,3	0,5	6,3	0,6	5,9	0,5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	11,4	0,9	11	1	10,8	0,9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,0	0,2	1,5	0,1	2,1	0,2
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,28	0,02	0,30	0,03	0,000	0,003
H <sub>2</sub> /CO	0,8	0,1	0,9	0,1	0,80	0,09

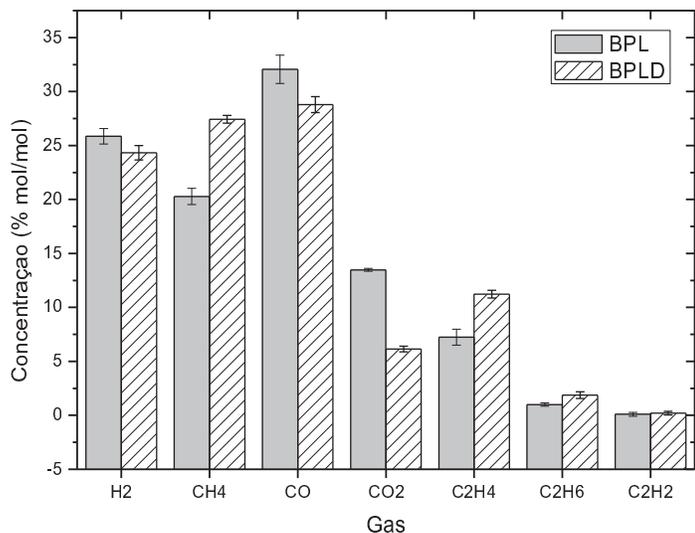
Os testes com o BPLD, assim como com o BPL, apresentaram pouca dispersão entre um e outro, mostrando a estabilidade do reator em operação.

Para comparação das amostras fez-se a média e o desvio padrão (DP) de cada gás. Os valores encontram-se na Tabela 5-3.

**Tabela 5-3: Média da composição gasosa**

Teor de Gás (% mol/mol)	BPL		BPLD	
	Média	DP	Média	DP
H <sub>2</sub>	25,9	0,7	24,3	0,7
CH <sub>4</sub>	20,3	0,7	27,4	0,4
CO	32	1	28,8	0,7
CO <sub>2</sub>	13,5	0,1	6,2	0,3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7,2	0,7	11,2	0,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,0	0,2	1,9	0,3
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,1	0,2	0,2	0,2
H <sub>2</sub> /CO	0,81	0,05	0,85	0,04

Com os dados da Tabela 5-3, foi feito o gráfico da Figura 5-1, onde é possível comparar melhor a concentração dos gases.



**Figura 5-1 – Composição dos gases.**

Comparando-se os gases gerados, é possível perceber a diminuição na formação de CO<sub>2</sub> e o aumento na produção de CH<sub>4</sub> quando compara-se a pirólise do BPL com o BPLD, os outros gases apresentam variações também, mas não tão acentuadas quanto as observadas nestes gases.

A partir destes dados comparou-se os testes de hipóteses a partir do teste estatístico t-student. Utilizando um grau de significância  $\alpha = 5\%$ , com as seguintes hipóteses de comparação gás a gás.

Hipótese nula	$H_0: BPL = BPLD$
Hipótese alternativa	$H_1: BPL \neq BPLD$

Aplicando-se o teste foi verificado que a mudança de amostra influenciou na concentração de quase todos os gases, exceto nos teores de H<sub>2</sub> e etino. Este último, porém possui concentração muito baixa e não interfere no processo.

A relação H<sub>2</sub>/CO não apresentou diferenças significativas entre as amostras, prevalecendo a hipótese nula, mesmo com a diferença na concentração de CO comprovada com a aceitação da hipótese alternativa no teste estatístico para este gás.

Os valores dos testes estatísticos feitos encontram-se na Tabela B-1 do Apêndice B.

## 5.2 Balanço de massas

A análise do balanço de massas foi feita utilizando a média e o DP dos balanços das réplicas de cada amostra. Os dados encontram-se na Tabela 5-4.

Na Figura 5-2 está o gráfico com as informações da Tabela 5-4.

**Tabela 5-4: Balanço de massas das amostras**

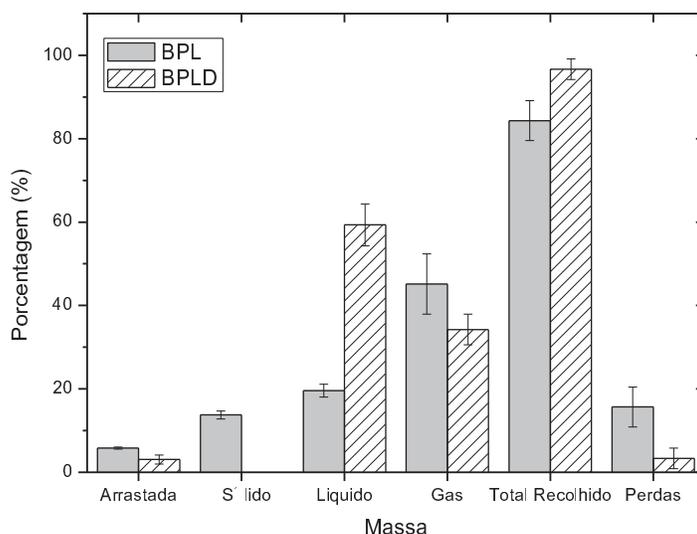
Massas (% g/g)	BPL		BPLD	
	Média	DP	Média	DP
Arrastada	5,8	0,3	3	1
Sólido	14	1	0	0
Líquido	20	2	59	5
Gás	45	7	34	4
Total Recolhido	84	5	97	2
Perdas	16	5	3	2

Observando a Figura 5-2, fica evidente as diferenças entre as formações de sólido e de líquido nas amostras. Como proposto, a formação de sólido (coque) no interior do reator foi eliminada, ao ser utilizado o BPLD, porém a formação de líquido com essa amostra foi acentuada pelo alto teor de água.

Busca-se a formação de gases no processo aplicado, logo líquidos e sólidos formados são considerados resíduos da reação.

Novamente foram feitos testes estatísticos para as variáveis do balanço de massas utilizando as mesmas condições adotadas para as concentrações dos gases.

Nestes testes foi verificado que realmente os produtos da pirólise são diferentes em função da amostras, com exceção da formação de gás.



**Figura 5-2 – Balanço de massas das amostras.**

A formação de gás pelo teste estatístico aceitou a hipótese nula de que a formação de gás é igual para as duas amostras tanto com  $\alpha = 5\%$ , quanto para  $\alpha = 10\%$ , no teste bicaudal. Com intenção de verificar esta afirmação foi feito o seguinte teste para verificar se a produção de gás na pirólise do BPL é maior que o BPLD:

Hipótese nula  $H_0: BPL = BPLD$

Hipótese alternativa  $H_1: BPL > BPLD$

E novamente com um  $\alpha = 5\%$ , foi aceita a hipótese nula de que estatisticamente, a produção de gás para ambas as amostras é igual. Mostrando que a fração que se torna gás durante o processo continuou no BPLD e o coque retirado durante o processo de destilação não interfere na massa de gás produzido.

Os valores dos testes estatísticos encontram-se Tabela B-2 do Apêndice B.

### 5.3 Poder calorífico

Assim como nos demais casos analisou-se a média das grandezas e o DP. Neste caso a variável de estudo é o poder calorífico dos gases da pirólise. A tabela com os valores médios e DP dos PCS e PCI encontram-se na Tabela 5-5. Para melhor visualização dos dados, ver a Figura 5-3.

Tabela 5-5: Poder calorífico dos gases de pirólise b.s.

Poder calorífico (MJ/Nm <sup>3</sup> )	BPL		BPLD	
	Média	DP	Média	DP
PCS	6,7	0,8	9,1	0,6
PCI	6,1	0,7	8,3	0,6

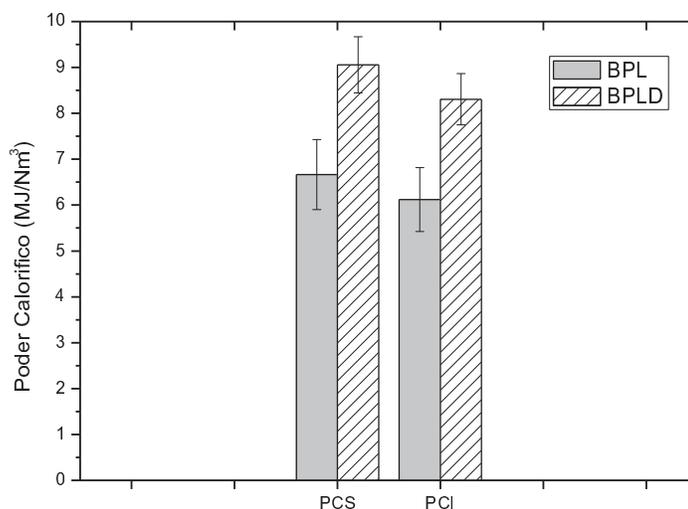


Figura 5-3 – Poder calorífico dos gases da pirólise b.s..

Analisando os dados da Tabela 5-5 e a Figura 5-3 verifica-se que os gases gerados no processo de pirólise do BPLD possuem um poder calorífico maior, e são comprovados pelo teste estatístico com as seguintes hipóteses e significância de 5%:

Hipótese nula

$$H_0: BPL = BPLD$$

Hipótese alternativa

$$H_1: BPL < BPLD$$

Onde a hipótese nula é rejeitada, sendo assim o poder calorífico do gás de pirólise do BPL menor que o do BPLD.

Os valores dos testes estatísticos encontram-se Tabela B-3 do Apêndice B.

## 5.4 Resíduos

A partir da análise elementar dos resíduos originados da pirólise do BPL e do BPLD obteve-se os seguintes dados (Tabela 5-6).

**Tabela 5-6: Análise elementar dos resíduos**

		BPL			BPLD	
		Coque	C2 (aquoso)	C2 (oleoso)	C1	C2
<b>Análise Elementar sem cinzas (% g/g)</b>	<b>C</b>	83,1 ± 0,4	3,5 ± 0,8	22 ± 6	11,7 ± 0,7	5,9 ± 0,9
	<b>H</b>	1,7 ± 0,2	9 ± 2	8 ± 2	10,9 ± 0,7	7,4 ± 0,5
	<b>N</b>	0,70 ± 0,03	0,16 ± 0,03	0,28 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,12 ± 0,03
	<b>O</b>	14,5 ± 0,4	87 ± 2	70 ± 6	77 ± 1	87 ± 1
<b>Teor de Água (%)</b>		-	92,2 ± 0,2	25,6 ± 0,1	75,8 ± 0,2	91,4 ± 0,1

Em relação a pirólise do BPL observa-se que o coque formado possui um alto teor em massa de carbono, como esperado. Certamente existem estruturas aromáticas formadas pela polimerização do bio-óleo como citado por Wang et al. (2012), já que a relação de carbono e hidrogênio destes compostos são bastante elevados.

No condensador 2, havia um líquido bifásico. A fração aquosa apresenta grande teor de água, devido à grande presença de O<sub>2</sub> e pouco carbono, mostrando que grande parte do material carbônico reagiu formando gás ou coque. A fração oleosa do condensador 2 certamente é uma parte do material que não foi totalmente convertido e estava em suspensão no gás. Um pouco deste material em suspensão ficou aderido nas paredes do condensador e escorreu até o fundo do recipiente, encontrando a fração aquosa, o restante desta fração em suspensão ficou contabilizado no balanço de massas como perdas.

Em relação aos resíduos da pirólise do BPLD pode-se afirmar que os líquidos retirados nos condensadores 1 e 2 ainda possuem uma fração que pode ser convertida em gás, pois os teores de carbono são maiores do que o teor de carbono do resíduo aquoso do condensador 2 da pirólise do BPL. Outro indicativo desta afirmação é a coloração mais escura dos resíduos do BPLD quando comparadas com o resíduo aquoso encontrado no condensador 2 na pirólise do BPL.

Para aprimorar a conversão destas frações, seria necessário aumentar o tempo de residência do BPLD no reator. Pode-se fazer esta alteração diminuindo-se a vazão do gás de atomização.

## 5.5 Discussão

Com os resultados obtidos e os testes estatísticos, pode-se afirmar que a produção de gás foi independente do material utilizado, mostrando que os componentes que transformam-se em gás são comuns às duas amostras.

Segundo Zhang et al. (2012) o processo de pirólise do bio-óleo pode ser separado em duas fases. A primeira com a volatilização e pirólise dos compostos leves que ambos os óleos usados neste estudo possuem. E a segunda fase com o craqueamento e polimerização dos compostos pesados a altas temperaturas. Como o BPLD não possui compostos pesados não houve esta etapa, que ocorreu no BPL, formando o coque.

O coque foi formado pelo bio-óleo líquido que não converteu e ficou aderido à parede do reator, se polimerizando e servindo de base para a formação de mais coque num processo contínuo.

A diminuição de coque no reator diminuiu a formação de CO<sub>2</sub> e CO no processo de pirólise do BPLD. A formação destes gases é complementada pela degradação térmica do coque a partir das equações 2-1 até 2-3.

A diminuição no teor de dióxido e monóxido de carbono fez com que aumentasse a concentração dos hidrocarbonetos leves, que possuem maior poder calorífico. Assim o poder calorífico dos gases da pirólise do BPLD foram maiores que o poder calorífico dos gases do processo com o BPL.

A desvantagem na pirólise do BPLD é a maior formação de resíduos líquidos aquosos em relação ao BPL, porém a quantidade de material sólido em suspensão na pirólise do BPL é maior que no processo do BPLD, que pode ser visto observando-se as perdas do processo. O BPL teve 16 % de perdas na pirólise e o BPLD teve um perda de 3 % durante a reação. Este material sólido/líquido elutriado pode ter sido produzido, segundo Wornat, Porter e Wang (1994), pela pirólise da fase gasosa do vapor do bio-óleo.

As duas amostras apresentaram uma conversão em gás baixa, na ordem de 34 - 45%. Estes valores estão de acordo com o observado nos trabalhos de Zhang et al. (2012) e Panigrahi et al. (2002) nas reações a 700 °C.

O BPLD possui um teor de água elevado e com as temperaturas atingidas neste trabalho não é possível fazer uma grande conversão da água em gás. Assim a elevação da temperatura de reação pode levar a uma maior conversão em gases.

Além da literatura já mostrar esta afirmação a respeito da conversão em função da temperatura, pôde-se verificar isto nos teste. Em testes com temperatura interna maior, a conversão foi proporcionalmente maior. Isto é verificado nos testes 1 para o BPL e 5 para o BPLD que tiveram maior temperatura interna e conseqüentemente maior conversão.

Os gases dos processos realizados teriam como principal utilização a queima em caldeiras ou turbinas a gás para geração de energia elétrica. Segundo Ciferno e Marano (2002), a relação de H<sub>2</sub>/CO encontrada neste trabalho é interessante para a utilização em processos FT que utilizem como catalisador o ferro, porém como a amostra é atomizada com N<sub>2</sub>, seu uso fica impossibilitado, pois este gás é um contaminante no processo.

Comparando o poder calorífico dos gases obtidos com a pirólise dos bio-óleos com os gases de gaseificação de biomassa sólida observa-se um poder calorífico maior no processo com os líquidos, ver Tabela 5-7.

Em relação aos gases de gaseificação de carvão mineral, observa-se geralmente uma vantagem para os processos estudados utilizando bio-óleos.

Afirma-se isso comparando os valores obtidos neste trabalho com os valores citados por Behainne e Sánchez (2010b), que estão observados na Tabela 5-8.

**Tabela 5-7: Valores de poder calorífico da gaseificação de diversas biomassas sólidas**

<b>Autor</b>	<b>Combustível</b>	<b>PCI (MJ/m<sup>3</sup>)</b>
Skov (1974)*	Lenha	5,52
Skov (1974)*	Carvão Vegetal	5,43
Skov (1974)*	Carvão Vegetal	5,44
Skov (1974)*	Lenha	4,60
Skov (1974)*	Carvão Vegetal	5,85
Sanchez (2010)*	Serragem	4,2
Sanchez (2010)*	Casca de Arroz	2,9
Sanchez (2010)*	Bagaço de Cana	3,0
Sanchez (2010)*	Borra de Café	3,7
BPL		6,1
BPLD		8,3

\*Fonte: Sánchez (2010c)

**Tabela 5-8: Valores de poder calorífico da gaseificação de carvão mineral**

<b>Autor</b>	<b>Combustível</b>	<b>PCI (MJ/m<sup>3</sup>)</b>
Behaine (2009)*	Carvão (Brasil)	1,94
Chatergee (1995)*	Carvão (Índia)	4
Watkinson (1983)*	Carvão (Canadá)	3 - 3,5
Tsuji (1994)*	Carvão sub-betuminoso	10,85
Sciazko (1995)*	Carvão (Polônia)	4,3 - 6
Skov (1974)**	Turfa	3,98
Skov (1974)**	Briquete de Linhito	4,60
Skov (1974)**	Coque de Linhito	5,44
Skov (1974)**	Coque	5,65
Skov (1974)**	Antracita	5,02
BPL		6,1
BPLD		8,3

Fonte: \*Adaptado de Behaine e Sánchez (2010b); \*\* Adaptado de Sánchez (2010c)

Analisando os resíduos, verifica-se que a conversão do BPLD pode ser aprimorada com o aumento do tempo de residência. Afirma-se isso pois os resíduos do BPLD quando comparados com o resíduo aquoso do BPL possuem maiores teores de carbono. Para aumentar o tempo de residência será necessário diminuir a vazão do gás atomizador. Esta mudança pode ser feita sem grandes dificuldades por conta da baixa viscosidade do material.

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 6.1 Conclusões

A quantidade de gás gerada pelos processos de pirólise dos bio-óleos BPL e BPLD foi equivalente, mostrando que os voláteis que estão no bio-óleo transformam-se em gases combustíveis, enquanto que a fração mais pesada, eliminada pela destilação, é polimerizada formando o coque no reator. Com os resultados obtidos é possível afirmar que a produção de coque foi nula para a pirólise do BPLD.

Foi visto que a formação de coque aumenta o teor de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$  em detrimento de hidrocarbonetos leves, levando a uma diminuição do poder calorífico do gás resultante.

Os resultados foram consistentes, havendo uma baixa dispersão dos dados, mostrando que o procedimento adotado foi eficaz, mesmo com os problemas no sistema de aquecimento.

O pequeno desvio nos dados também aponta para a boa reprodutibilidade dos testes.

Comparando a composição gasosa dos processos com a literatura, vê-se que os mesmos estão dentro do esperado. O mesmo vale em relação aos balanços de massas.

A princípio a aplicação destes gases pode ser a queima direta em turbinas e caldeiras. Apesar de possuir uma relação  $\text{H}_2/\text{CO}$  apropriada para o processo FT com catalisador de ferro o  $\text{N}_2$  é um contaminante assim como os sólidos elutriados presentes principalmente no gás obtido da pirólise do BPL.

Comparando-se o poder calorífico dos gases originados da pirólise do bio-óleo com os gases da gaseificação da biomassa sólida e do carvão mineral, observa-se uma vantagem para o processo com o bio-óleo.

Em relação a análise dos resíduos formados, chega-se à conclusão de que um aumento no tempo de residência na pirólise do BPLD pode aumentar a conversão do material em gás. Afirmar-se isso pois os teores de carbono nos resíduos deste óleo são maiores quando comparados com os resíduos do BPL. Para otimizar esta conversão é necessário que aumente-se o tempo de residência através da diminuição da vazão do gás atomizador.

## 6.2 Sugestões

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se:

- Melhorar o sistema de alimentação do BPLD para melhor controle da vazão.
- Melhorar o sistema de aquecimento para que seja possível atingir temperaturas mais altas internamente.
- Fazer testes com injeção maior de carga, principalmente com BPLD.
- Estudar a pirólise catalítica do BPLD.
- Verificar se as condições apresentadas neste trabalho são reproduzidas com outros bio-óleos.
- Analisar a composição dos resíduos líquidos e verificar suas aplicações.
- Utilizar um gás de atomização diferente ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , etc), visando a aplicação posterior do gás produzido.
- Verificar a influência do tempo de residência, variando-se a vazão do gás de atomização.
- Utilizar um o reator sem aquecimento externo.

## Referências Bibliográficas

ADEBANJO, A. **Production of fuels and chemicals from biomass derived oil and lard.** 2005. 150p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química University of Saskatchewan, Saskatoon.

BEHAINNE, J. J. R.; SÁNCHEZ, C. G.. Gaseificadores: Conceitos Básicos. In Sanchez, C. G. **Tecnologia da Gaseificação de Biomassa.** Ed. Átomo, 2010. cap. 03, p. 27-46.

BIZZO, W. A.; SÁNCHEZ, C. G.. Estequiometria das Reações de Combustão e Gaseificação. In: Sanchez, C. G. **Tecnologia da Gaseificação de Biomassa.** Ed. Átomo, Campinas/SP. 2010. Capítulo 11. p. 215-246.

BONDUKI, N. G.; GONÇALVES, S. A.; **Plano Nacional de Resíduos Sólidos.** Versão Preliminar. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, DF. 2011.

CHAUDHARI, S. T.; BEJ, S. K.; BAKHSHI, N. N.; DALI, A. K. Steam Gasification of Biomass-Derived Char for the Production of Carbon Monoxide-Rich Synthesis Gas. **Energy & Fuels**, v.15, n.3, p.736-742, 2001.

CHHITI, Y.; SALVADOR, S.; COMMANDRÉ, J. BROUST, F.; COUHER, C. Wood bio-oil noncatalytic gasification: influence of temperature, dilution by an alcohol and ash content. **Energy & Fuels**. v.25, p. 345-351, 2011

CIAMPI, G. J. S. **Desenvolvimento de um Calorímetro para a Determinação do Conteúdo Energético de Combustíveis Sólidos.** 1992. 105p. Dissertação (Mestrado) – Planejamento de Sistemas Energéticos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CIFERNO, J. P.; MARANO, J. J. **Benchmarking biomass gasification Technologies for fuels, chemicals and hydrogen production.** U.S. Department of Energy National Energy Technology Laboratory. p.1-65. 2002.

DUNHAM, F. B.; BOMTEMPO, J.V.; ALMEIDA, E. L. F.; BICALHO, R. G. Processos de Produção de Combustíveis Sintéticos: Análise das Trajetórias Tecnológicas. In: 2º CONGRESSO

BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2003, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

FRITZ, A. G. N. C.; GOMES, G. S.; FREITAS, M. A. G.; SILVEIRA, M. R.; ABREU, Y.V. Possibilidades tecnológicas de aproveitamento da biomassa para produção de biocombustíveis. In ABREU Y. V.; OLIVEIRA, M. A. G.; GUERRA, S. M-G. **Energia, Economia, Rotas Tecnológicas. Textos Selecionados.** Eumend.net Málaga, 2010. cap 6, p. 183-213.

GÓMEZ, E. O; CORTEZ, L. A.B.; PÉREZ, J. M. M.; SEYE, O.; LINERO, F. A. B. Projeto de Pirólise Rápida Contínua de Biomassa com Ar em Reator de Leito Fluidizado. In: 3º Encontro de Energia no Meio Rural, 2000, Campinas. **Anais online...** disponível em: <[http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=MSC0000000022000000200020&lng=en&nrm=abn](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022000000200020&lng=en&nrm=abn)>. Acesso em: 20 Nov. 2013.

JOSE, H. J. Combustão e Combustíveis: Apostila Química Tecnológica Geral, 2004, Florianópolis. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAsfoAG/combustao-combustiveis>>. Acesso em: 20 Nov 2013.

KALINCI, Y.; HEPBASLI, A.; DINCER, I.; Biomass-based hydrogen production: A review and analysis. **International Journal of Hydrogen Energy.** v.34, p. 8799-8817, 2011

KRUMDIECK, S. P.; DAILY, J. W. Evaluating the Feasibility of Biomass Pyrolysis Oil for Spray Combustion Applications. **Combustion Science and Technology.** v. 134, p. 351-365, 1998.

MESA, L. R. M. **Estudo da Pirólise de Cana-de-Açúcar Integral.** 2011. 102p. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

OLIVEIRA, A. J.; RAMALHO, J. **Plano Nacional da Agroenergia – 2006-2011.** 2006, 114p. 2 ed. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento Secretaria de Produção e Agroenergia Embrapa Informação Tecnológica, Brasília.

OLIVEIRA, L. G. S. **Aproveitamento Energético de Resíduos Agrícolas – O Caso da Agroeletricidade Distribuída.** 2011, 300 p. Dissertação (Mestrado) – Planejamento de Sistemas Energéticos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PANIGRAHI, S.; CHAUDHARI, S. T.; BAKHSHI, N. N.; DALI, A. K. Production of Synthesis Gas/High-Btu Gaseous Fuel from Pyrolysis of Biomass-Derived Oil. **Energy & Fuels**. v16, p. 1392-1397, 2002.

PANIGRAHI, S.; DALI, A. K.; CHAUDHARI, S. T.; BAKHSHI, N. N. Synthesis gas production from steam gasification of biomass-derived oil. **Energy & Fuels**. v. 17, p. 637-642, 2003.

PEREZ, G.; DAS, K. C.; ADAMS, T. T.. Conversão termoquímica de biomassa em biorrefinarias. In TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. E.; WOODS, W. **As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Embrapa Amazônia Ocidental, 2009. cap. 26. p. 328-335.

RAMACHANDRAN, R. P. B; ROSSUM, G.; SWAAIJ, W. P. M.; KERSTEN, S. R. A Evaporation of Biomass Fast Pyrolysis Oil: Evaluation of Char formation. **Environmental Progress & Sustainable Energy**. v.28, n.3, p.410-417, 2009.

RENNARD, D.; FRENCH, F.; CZERNIK, S.; JOSEPHON, T.; SCHMIDT, L. Production of synthesis gas by partial oxidation and steam reforming of biomass pyrolysis oils. **International Journal of Hydrogen Energy**. vol. 35, p. 4048-4059, 2010.

RIVALDI, J. D.; SARROUB, B. F.; FIORILO, F.; SILVA, S. S. Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v.37, p. 44-51, 2007.

ROCHA, J. D. Biorrefinarias integram novas rotas para aproveitamento integral da biomassa florestal, 2009, Brasília. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2009/biorrefinaria%20-Jose%20Dilcio%20Rocha.doc>>. Acesso em: 20 Nov. 2013.

ROCHA, J. D. A plataforma termoquímica aplicada à biorrefinaria. **Agroenergia em Revista**. v.4, p. 32-33, 2012.

ROSSUM, G.; KERSTEN, S. R. A.; SWAAIJ, W. P. M. Catalytic and Noncatalytic Gasification of Pyrolysis Oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.46, p.3959-3967, 2007.

ROSSUM, G.; KERSTEN, S. R. A.; SWAAIJ, W. P. M. Staged catalytic gasification/steam reforming of pyrolysis oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.48, p.5857-5866, 2009.

SÁNCHEZ, C. G.. Introdução. In Sanchez, C. G. **Tecnologia da Gaseificação de Biomassa**. Ed. Átomo, 2010a. cap. 01. p. 17-22.

SÁNCHEZ, C. G.. Gaseificação. In Sanchez, C. G. **Tecnologia da Gaseificação de Biomassa**. Ed. Átomo. 2010b. cap. 13. p. 257-262.

SÁNCHEZ, C. G.. Gaseificação. In Sanchez, C. G. **Tecnologia da Gaseificação de Biomassa**. Ed. Átomo, 2010c. cap. 15. p. 283-348.

SÁNCHEZ, E. M. S.. Alcatrão ou Bio-óleo: caracterização, amostragem e utilização. In Sanchez, C. G. **Tecnologia da Gaseificação de Biomassa**. Ed. Átomo, 2010. cap. 17. p. 353-386.

SCHLITTLER, L. A. F. S.; GOMES, E. B.; ANTUNES, A. M. S; JUNIOR, N. P. Gaseificação de Biomassa. **Diálogos & Ciência – Revista da Rede de Ensino FTC**. v.11, p. 113-122, 2009.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R.. A Indústria Petroquímica no Próximo Século: Como Substituir o Petróleo Como Matéria-Prima? **Química Nova**. v, 32, n. 2. p.247-251, 2001.

SCHULTZ, E.L.; TRICHES, M.C. A engenharia de processos no contexto de uma biorrefinaria **Agroenergia em Revista**. v.4, p. 28-31, 2012.

STIEGEL, G. J.; MAXWELL, R. C.. Gasification technologies: the path to clean, affordable energy in the 21st century. **Fuel Processing**. v.71, p.79-97, 2001.

VAZ JUNIOR, S. As biorrefinarias como oportunidade de agregar valor à biomassa. **Agroenergia em Revista**. v.4, p. 12-13, 2012.

WANG, Y.; XIANG, L.; MOURANT, D.; GUNAWAN, R.; ZHANG, S.; LI, C. Formation of Aromatic Structures during the Pyrolysis of Bio-oil. **Energy & Fuels**. v.26, p. 241-247, 2012.

WANG, Y.; MOURANT, D.; HU, X.; ZHANG, S.; LIEVENS, C.; LI, C. Formation of Coke During the Pyrolysis of Bio-oil. **Fuel**. v.108, p. 439-444, 2013.

WORNAT, M. J.; PORTER, B. G.; YANG, N. Y. C. Single Droplet Combustion of Biomass Pyrolysis Oils. **Energy & Fuels**. v.8, p.1131-1142, 1994.

ZHANG, Y.; CHEN, D.; ZHANG, D.; ZHU, X. TG-FTIR analysis of bio-oil and its pyrolysis/gasification property. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**. v.40, n.10, p.1194-1199, 2012.



## APÊNDICE A – Propagação de Erros

As medidas feitas pelos equipamentos utilizados neste trabalho apresentam pequenas variações em suas medidas, essas variações são chamadas de incertezas. Logo, cálculos nos quais utilizam os valores medidos a partir destes equipamentos é necessário fazer a propagação destas incertezas.

Os equipamentos utilizados nas medições para o balanço de massas foram relógio, balança e os cromatógrafos. A incerteza do relógio é de  $\pm 1$  minuto, da balança foi considerado  $\pm 2$ g. A incerteza dos cromatógrafos, foi considerada a maior entre eles, no caso as incertezas do cromatógrafo do LH2 e estão na Tabela A-1.

**Tabela A-1: Valores das incertezas nas medições das concentrações dos gases.**

Gás	$\Delta$ Concentração
H <sub>2</sub>	1,5% da medida
CH <sub>4</sub>	1,5% da medida
CO	1,5% da medida
CO <sub>2</sub>	1% da medida
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1% da medida
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1% da medida
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1% da medida
N <sub>2</sub>	1,5% da medida

Com estes valores de incerteza na concentração dos gases foi possível fazer a propagação de erros. Pode-se generalizar a equação de propagação de erros da seguinte forma:

Supondo uma equação que seja função de duas ou mais variáveis,  $f(x, y, \dots, n)$ , onde estas variáveis possuem incertezas associadas as suas medições.

A incerteza associada a função  $f(x, y, n)$  é dada por:

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 (\Delta x)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 (\Delta y)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)^2 (\Delta n)^2} \quad (\text{A-1})$$

Assim aplicando a equação A-1 genérica a cada equação de 3-3 a 3-5 pode-se obter a incerteza de cada uma destas equações, e substituindo pelos valores das concentrações e suas incertezas

chega-se aos valores das Tabelas A-2 até A-7 para as incertezas da vazão, do volume total e da massa de cada gás nos testes de 1 a 6 respectivamente.

**Tabela A-2: Valores das incertezas calculadas no teste 1.**

<b>Gás</b>	<b><math>\Delta</math> Vazão do gás (L/min)</b>	<b><math>\Delta</math> Volume do gás(L)</b>	<b><math>\Delta</math> Massa do gás(g)</b>
H <sub>2</sub>	0,03	5	0,2
CH <sub>4</sub>	0,02	3	5
CO	0,02	3	17
CO <sub>2</sub>	0,02	3	32
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,001	0,2	0,04
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,006	1	2
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0	0	0
N <sub>2</sub>	0,1	17	-

**Tabela A-3: Valores das incertezas calculadas no teste 2.**

<b>Gás</b>	<b><math>\Delta</math> Vazão do gás (L/min)</b>	<b><math>\Delta</math> Volume do gás(L)</b>	<b><math>\Delta</math> Massa do gás(g)</b>
H <sub>2</sub>	0,02	4	0,1
CH <sub>4</sub>	0,02	3	4
CO	0,02	3	10
CO <sub>2</sub>	0,02	2	24
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,001	0,1	0,04
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,005	1	1
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0	0	0
N <sub>2</sub>	0,1	17	-

**Tabela A-4: Valores das incertezas calculadas no teste 3.**

<b>Gás</b>	<b><math>\Delta</math> Vazão do gás (L/min)</b>	<b><math>\Delta</math> Volume do gás(L)</b>	<b><math>\Delta</math> Massa do gás(g)</b>
H <sub>2</sub>	0,02	3	0,07
CH <sub>4</sub>	0,01	2	3
CO	0,02	4	24
CO <sub>2</sub>	0,01	1	8
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,001	0,1	0,02
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,004	1	0,9
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,0002	0,03	0,002
N <sub>2</sub>	0,1	24	-

**Tabela A-5: Valores das incertezas calculadas no teste 4.**

<b>Gás</b>	<b><math>\Delta</math> Vazão do gás (L/min)</b>	<b><math>\Delta</math> Volume do gás(L)</b>	<b><math>\Delta</math> Massa do gás(g)</b>
H <sub>2</sub>	0,02	3	0,1
CH <sub>4</sub>	0,02	4	7
CO	0,02	4	23
CO <sub>2</sub>	0,005	1	2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,002	0,2	0,1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,009	1	4
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,0002	0,04	0,002
N <sub>2</sub>	0,1	24	-

**Tabela A-6: Valores das incertezas calculadas no teste 5.**

<b>Gás</b>	<b><math>\Delta</math> Vazão do gás (L/min)</b>	<b><math>\Delta</math> Volume do gás(L)</b>	<b><math>\Delta</math> Massa do gás(g)</b>
H <sub>2</sub>	0,02	4	0,1
CH <sub>4</sub>	0,03	4	9
CO	0,03	4	28
CO <sub>2</sub>	0,005	0,9	3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,001	0,2	0,08
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,01	2	5
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,0003	0,04	0,003
N <sub>2</sub>	0,1	24	-

**Tabela A-7: Valores das incertezas calculadas no teste 6.**

<b>Gás</b>	<b><math>\Delta</math> Vazão do gás (L/min)</b>	<b><math>\Delta</math> Volume do gás(L)</b>	<b><math>\Delta</math> Massa do gás(g)</b>
H <sub>2</sub>	0,02	3	0,3
CH <sub>4</sub>	0,02	3	3
CO	0,02	4	5
CO <sub>2</sub>	0,004	0,7	1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,001	0,2	0,3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,008	1	2
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0	0	0
N <sub>2</sub>	0,1	24	-

Os valores calculados para as incertezas do balanço de massas estão relatados no texto da dissertação, mas na Tabelas A-8 são colocadas apenas as incertezas associadas que foram calculadas aplicando-se a equação A-1, nas equações 3-2, e 3-6 a 3-8.

Os valores calculados para as incertezas dos poderes caloríficos também estão relatados no texto da dissertação, mas na Tabela A-9 são colocadas apenas as incertezas associadas e foram calculadas aplicando-se a equação A-1, nas equações 3-11 e 3-12.

**Tabela A-8: Valores das incertezas calculadas para os balanços de massas.**

<b><math>\Delta</math> Massa (g)</b>	<b>Teste 1</b>	<b>Teste 2</b>	<b>Teste 3</b>	<b>Teste 4</b>	<b>Teste 5</b>	<b>Teste 6</b>
Arrastada	12	10	11	11	12	10
Sólido	3	3	3	1	1	1
Líquido	3	3	3	6	6	6
Gás	36	26	26	24	30	6
Recolhido	38	28	28	27	33	13
Massa	15	14	14	3	3	3
Perdas	41	32	32	28	33	13

**Tabela A-9: Valores das incertezas calculadas para os poderes caloríficos.**

<b><math>\Delta</math> PC (MJ/Nm<sup>3</sup>)</b>	<b>Teste 1</b>	<b>Teste 2</b>	<b>Teste 3</b>	<b>Teste 4</b>	<b>Teste 5</b>	<b>Teste 6</b>
PCS	0,1	0,1	0,05	0,07	0,07	0,06
PCI	0,09	0,09	0,05	0,06	0,07	0,05

## APÊNDICE B – Testes Estatísticos

Neste apêndice encontram-se os valores dos testes estatísticos aplicados usando o teste t-student dado pela seguinte equação:

$$t_0 = \frac{\bar{y}_1 - \bar{y}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \quad (\text{B-1})$$

onde  $y_1$ ,  $S_1$  e  $n_1$  são os dados de média, desvio padrão e número de amostras para o BPL respectivamente e  $y_2$ ,  $S_2$  e  $n_2$  são os dados de média, desvio padrão e número de amostras para o BPLD, e  $t_0$  é o valor encontrado.

É preciso encontrar os graus de liberdade ( $v$ ) do teste estatístico através da seguinte equação:

$$v = \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1 - 1} + \frac{\left(\frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2 - 1}} \quad (\text{B-2})$$

Caso o valor encontrado para  $v$  não seja um número inteiro, usa-se o menor número inteiro maior que o valor calculado dos graus de liberdade.

Nas Tabelas B-1, B-2 e B-3 a seguir seguem os valores calculados de  $t_0$ , o p-valor associado e a resposta para o testes estatístico sob as seguintes condições:

Hipótese nula	$H_0: BPL = BPLD$
Hipótese alternativa	$H_1: BPL \neq BPLD$

Será aceita a hipótese nula caso o p-valor de  $t_0$  seja maior que  $\alpha$ , caso contrário rejeita-se  $H_0$  e aceita-se a hipótese alternativa  $H_1$ .

Tabela B-1: Testes estatísticos para teor dos gases com significância  $\alpha = 5 \%$

Gás sem de N2 (% mol/mol)	BPL		BPLD		Testes estatísticos			
	Média	DP	Média	DP	v	t <sub>0</sub>	p-valor	Hipótese
H2	26	2	24	2	4	0,906	41,63%	Aceita Ho
CH4	20	2	27	2	4	-4,381	1,19%	Rejeita Ho
CO	32	3	29	2	4	1,615	18,17%	Aceita Ho
CO2	13	1	6,2	0,5	3	10,780	0,17%	Rejeita Ho
Etileno	7,2	0,6	11	1	4	-6,190	0,35%	Rejeita Ho
Etano	1,00	0,08	1,9	0,2	3	-8,565	0,33%	Rejeita Ho
Etino	0,10	0,02	0,20	0,02	4	-6,148	0,36%	Rejeita Ho
H2/CO	0,81	0,09	0,8	0,1	4	-0,501	64,28%	Aceita Ho

Tabela B-2: Testes estatísticos para o balanço de massas com significância  $\alpha = 5 \%$

Massas (% g/g)	BPL		BPLD		Testes estatísticos			
	Média	DP	Média	DP	v	t <sub>0</sub>	p-valor	Hipótese
Arrastada	5,8	0,3	3	1	3	4,226	2,42%	Rejeita Ho
Sólido	14	1	0	0	2	24,478	0,17%	Rejeita Ho
Líquido	20	2	59	5	3	-13,034	0,10%	Rejeita Ho
Gás	45	7	34	4	3	2,339	10,13%	Aceita Ho
Total Recolhido	84	5	97	2	3	-3,968	2,86%	Rejeita Ho
Perdas	16	5	3	2	3	3,968	2,86%	Rejeita Ho

Tabela B-3: Testes estatísticos para o poder calorífico com significância  $\alpha = 5 \%$

Poder Calorífico (MJ/Nm <sup>3</sup> )	BPL		BPLD		Testes estatísticos			
	Média	DP	Média	DP	v	t <sub>0</sub>	p-valor	Hipótese
PCS	6,7	0,8	9,1	0,6	4	-4,242	1,32%	Rejeita Ho
PCI	6,1	0,7	8,3	0,6	4	-4,241	1,33%	Rejeita Ho