

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR GUILHERME BEZZON

COMISSÃO JULGADORA EM 06/04/98. E APROVADA PELA  
Carlos Alberto Luengo  
ORIENTADOR

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

**Avaliação de Possíveis Impactos Energéticos e Ambientais**  
**Derivados da Introdução de Novas Tecnologias para**  
**Obtenção Eficiente de Carvão Vegetal e Carvão Ativado**

Autor: **Guilherme Bezzon**  
Orientador: **Carlos Alberto Luengo**

07/98

B469a

34486/BC

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA INTERDISCIPLINAR DE PLANEJAMENTO DE  
SISTEMAS ENERGÉTICOS**

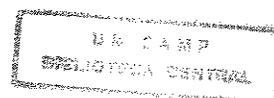
**Avaliação de Possíveis Impactos Energéticos e Ambientais  
Derivados da Introdução de Novas Tecnologias para  
Obtenção Eficiente de Carvão Vegetal e Carvão Ativado**

**Autor: Guilherme Bezzon  
Orientador: Carlos Alberto Luengo**

**Curso: Engenharia Mecânica  
Área de Concentração: Planejamento de Sistemas Energéticos**

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Planejamento de Sistemas Energéticos.

Campinas, 1998  
S.P. - Brasil



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	
T.º	Unicamp
B469a	
V.º	
F.º	34486
P.º	395/98
0	<input type="checkbox"/>
1	<input type="checkbox"/>
2	<input type="checkbox"/>
3	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	21/07/98
N.º CPD	

CM-00113563-3

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

B469a Bezzon, Guilherme  
Avaliação de possíveis impactos energéticos e ambientais derivados da introdução de novas tecnologias para obtenção eficiente de carvão vegetal e carvão ativado. / Guilherme Bezzon.--Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientador: Carlos Alberto Luengo.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Biomassa. 2. Carvão. 3. Energia da biomassa. 4. Pirólise. 5. Carbono ativado. I. Luengo, Carlos Alberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA INTERDISCIPLINAR DE PLANEJAMENTO DE  
SISTEMAS ENERGÉTICOS**

**TESE DE DOUTORADO**

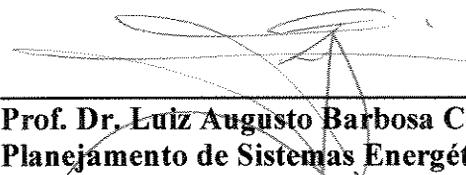
**Avaliação de Possíveis Impactos Energéticos e Ambientais Derivados da  
Introdução de Novas Tecnologias para Obtenção Eficiente de Carvão  
Vegetal e Carvão Ativado**

Autor: **Guilherme Bezzon**  
Orientador: **Carlos Alberto Luengo**



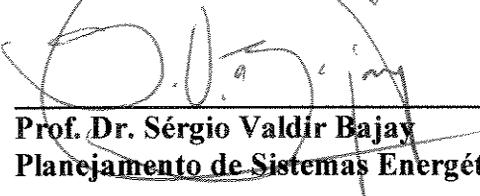
---

**Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo, Presidente  
Planejamento de Sistemas Energéticos – FEM/UNICAMP**



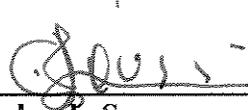
---

**Prof. Dr. Luiz Augusto Barbosa Cortez  
Planejamento de Sistemas Energéticos – FEM/UNICAMP**



---

**Prof. Dr. Sérgio Valdír Bajay  
Planejamento de Sistemas Energéticos – FEM/UNICAMP**



---

**Prof. Dr. José Carlos de Sousa  
Universidade Estadual de Maringá**



---

**Dr. Manuel Régis Lima Verde Leal  
Centro de Tecnologia COPERSUCAR**

Campinas, 6 de abril de 1998

## **Agradecimentos**

Aos Professores Dr. Carlos Alberto Luengo e Dr. Michael Jerry Antal, Jr. pela orientação e incentivos concedidos na realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela concessão da bolsa de doutorado no país e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela concessão da bolsa de doutorado sanduíche no exterior.

Aos colegas do Grupo Combustíveis Alternativos e do Hawaii Natural Energy Institute, que me auxiliaram pessoalmente e profissionalmente durante a realização desta tese.

Finalmente, a todos que direta ou indiretamente participaram e me incentivaram na conclusão deste trabalho.

## Resumo

BEZZON, Guilherme, *Avaliação de Possíveis Impactos Energéticos e Ambientais Derivados da Introdução de Novas Tecnologias para Obtenção Eficiente de Carvão Vegetal e Carvão Ativado*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 135 p. Tese (Doutorado)

Em um contexto de discussões de problemas ambientais gerados pela utilização em larga escala de combustíveis fósseis, a biomassa aparece como um atrativo recurso energético que, através de um uso racional e sustentável, pode contribuir significativamente para o controle das condições ambientais a nível global e localizado. Um dos principais combustíveis derivados de biomassa, o carvão vegetal, é produzido atualmente por tecnologias de baixa eficiência, que resultam em uma exploração indiscriminada de florestas nativas. O reflorestamento e o uso de tecnologias mais eficientes na produção do carvão vegetal são alternativas que proporcionam um melhor aproveitamento do potencial energético disponível na biomassa. Um aumento do valor agregado do carvão vegetal pode ser obtido através da modificação de sua estrutura por meio de uma oxidação controlada, dando origem ao carvão ativado, um material com propriedades adsorptivas, que são aplicadas para a separação de compostos indesejáveis, purificação e remoção de poluentes em líquidos e gases. O aumento do rendimento de produção de carvão vegetal e carvão ativado, a partir de biomassa, foi obtido através do desenvolvimento de uma tecnologia, baseada na pirólise controlada a pressões superiores à atmosférica e posterior ativação do carvão vegetal resultante, utilizando oxigênio como agente ativante. Essa tecnologia foi avaliada através de ensaios experimentais e do desenvolvimento de um modelo matemático do processo de ativação. Esses ensaios foram realizados utilizando equipamentos e a estrutura do Grupo Combustíveis Alternativos – UNICAMP e do “Hawaii Natural Energy Institute – University of Hawaii”. A pirólise de biomassa a pressões superiores à atmosférica proporcionou altos rendimentos de carvão vegetal, com propriedades semelhantes aos carvões comerciais, enquanto que o processo de ativação resultou em altos rendimentos de carvões ativados, com médias propriedades adsorptivas. A aplicação dessas tecnologias abre caminho para novos mercados e a possibilidade de um uso racional dos recursos de biomassa, criando-se, dessa forma, uma competitividade frente aos derivados de origem fóssil.

### *Palavras Chave*

Biomassa, Carvão, Energia da biomassa, Pirólise, Carbono ativado

## Abstract

BEZZON, Guilherme, *Evaluation of Energy and Environmental Impacts on the Introduction of New Technologies for High Yield Charcoal and Activated Carbon Production*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 135 p. Tese (Doutorado)

An alternative way for reducing environmental problems generated by the large-scale use of fossil fuels is the rational and sustainable use of biomass, a renewable energy source, which can contribute for controlling regional and global environment conditions. Charcoal is an important solid fuel derived from biomass, which is usually produced by low efficiency technologies, resulting in native forestry exploitation. The reforestation and the use of more efficient technologies for charcoal making, are alternatives for a better use of the available energy potential in biomass. A gain in charcoal commercial value can be achieved by the modification of its internal structure through a controlled oxidation, which originates activated carbon, a material with special adsorptive properties, used for separation, purification, and pollutants remotion, in liquid and gas phases. Higher yields in the production of charcoal and activated carbon from biomass were achieved, through the development of a new technology based on the controlled pyrolysis at elevated pressures and further activation of the remaining charcoal, using oxygen as activating agent. This technology was evaluated by an experimental analysis and a numerical model of the activation process. Experimental tests were conducted, using the structure and equipments of the “Grupo Combustíveis Alternativos – UNICAMP” and the Hawaii Natural Energy Institute – University of Hawaii. The biomass pyrolysis at elevated pressures resulted in high yields of charcoal with good commercial properties, while the activation process resulted in high yields of activated carbon with medium adsorptive characteristics. These technologies can open the possibility of new markets, with a rational use of the biomass resources, and finally, introduce a feasible alternative for fossil fuels, reducing environmental problems.

### *Key Words*

Biomass, Charcoal, Biomass Energy, Pyrolysis, Activated Carbon

## **Sumário**

<b>Agradecimentos</b>	Pág. iv
<b>Resumo</b>	v
<b>Abstract</b>	vi
<b>Nomenclatura</b>	xiv

## **Capítulo 1**

<b>A biomassa como potencial energético adicional aos combustíveis fósseis</b>	1
1.1 A biomassa no Brasil	3
1.2. Exploração de matas nativas e alternativas para redução do impacto ambiental	8
1.3 Escopo e proposta do trabalho	12

## **Capítulo 2**

<b>Novas formas de pirólise para o aumento da eficiência energética da biomassa</b>	14
2.1 Introdução	14
2.2 A pirólise rápida para a produção de combustíveis líquidos	18
2.3 A pirólise para a produção de carvão vegetal	21
2.3.1 Processos convencionais de carbonização	23
2.3.2 Processos eficientes para obtenção de carvão vegetal	29
2.4 A pirólise de resíduos agroflorestais	33

## **Capítulo 3**

<b>Obtenção de carvão vegetal com altos rendimentos</b>	38
3.1 Introdução	38
3.2 Atividades experimentais de pirólise no GCA/UNICAMP	39
3.2.1 Pirólise a pressões ambientes com atmosfera inerte	39
3.2.2 Pirólise a pressões superiores à ambiente	41
3.3 Atividades experimentais de pirólise no “HNEI - University of Hawaii”	50
3.3.1 Descrição do Reator de Laboratório	50
3.3.2 Experimentos em pirólise	53

## **Capítulo 4**

<b>Carvão ativado para tratamento de líquidos, gases e remoção de poluentes</b>	<b>57</b>
4.1 Introdução e histórico	57
4.2 Aplicações	58
4.3 Produção convencional de carvão ativado	61
4.4 Obtenção industrial de carvão ativado	65

## **Capítulo 5**

<b>Apresentação de um novo método para a obtenção de carvão ativado</b>	<b>69</b>
5.1 Introdução	69
5.2. Descrição do processo de ativação	70
5.3 Operação do reator para carvão ativado	72
5.4 Desenvolvimento de um modelo matemático	73
5.4.1 Objetivos	73
5.4.2 Introdução	74
5.4.3 Análise da reação de oxidação	75
5.4.4 Análise da difusão	79
5.4.5 Análise do módulo de Thiele ( $\phi$ ) e da efetividade ( $\eta$ )	82
5.4.6 Discussão do modelo matemático	84
5.5 Resultados experimentais	88
5.6 Discussão	90
5.6.1 Análise do modelo matemático	90
5.6.2 Complexos de oxigênio	92
5.6.3 Análise dos resultados experimentais	93
5.7 Obtenção de carvão ativado com altos rendimentos a partir da devolatilização e oxidação de carvão vegetal	97
5.7.1 Devolatilização dos carvões	97
5.7.2 Experimental	98
5.7.3 Análise dos resultados	100

## **Capítulo 6**

<b>Estudo de viabilidade do processo proposto e conclusões finais</b>	103
6.1 Mercado para carvões vegetal e ativado	103
6.1.1 Carvão vegetal	103
6.1.2 Carvão ativado	107
6.2 Estimativa da viabilidade técnico-econômica de uma planta industrial para a produção de carvão vegetal a pressões superiores à ambiente	110
6.2.1 Análise técnica	111
6.2.2 Análise econômica	112
6.3 Conclusões finais	118

<b>Referências Bibliográficas</b>	121
-----------------------------------	-----

## **Apêndice 1**

<b>Análise das propriedades energéticas da biomassa e do carvão vegetal</b>	A.1
Determinação da umidade	A.1
Análise imediata	A.1
Poder calorífico superior (PCS)	A.2
Caracterização dos insumos utilizados nos ensaios experimentais	A.4

## **Apêndice 2**

<b>Pirólise a pressões superiores à ambiente em escala experimental</b>	A.6
---	-----

## **Apêndice 3**

<b>Cálculo do módulo de Thiele (<math>\phi</math>) e da efetividade (<math>\eta</math>)</b>	A.11
---	------

## **Apêndice 4**

<b>Métodos de caracterização de carvão ativado</b>	A.18
Determinação do índice de iodo em carvões ativados	A.18
Método BET Monoponto para determinação de área superficial interna	A.19
Porosimetria de mercúrio	A.22

## Lista de Figuras

	Pág.
1.1. Consumo energético de álcool etílico e álcool anidro no Brasil	4
1.2. Consumo de carvão vegetal de origem nativa e reflorestada e coque derivado de carvão mineral importado, no Brasil, entre 1986 e 1995	6
2.1. Produtos primários da pirólise e suas aplicações	17
2.2. Variação do rendimento de produção de carvão vegetal, em função da pressão de pirólise em amostras de celulose	23
2.3. Forno de superfície para produção de carvão vegetal	25
2.4. Forno de alvenaria para produção de carvão vegetal	26
2.5. Retorta para carbonização contínua	28
2.6. Rendimentos de carvão vegetal (b.s.) em função do teor de umidade de amostras de madeira	31
2.7. Sistema de pirólise com taxas de aquecimento controladas e atmosfera inerte	36
2.8. Diagrama de fluxo do processo de produção de carvão vegetal	37
3.1. Célula de pirólise a altas pressões	42
3.2. Rendimento de produção de carvão vegetal em função da temperatura e pressão de pirólise do bagaço de cana	43
3.3. Poder Calorífico Superior (PCS) do carvão vegetal em função da temperatura e pressão de pirólise do bagaço de cana	43
3.4. Teor de carbono fixo do carvão vegetal em função da temperatura e pressão de pirólise do bagaço de cana	44
3.5. Teor de voláteis do carvão vegetal em função da temperatura e pressão de pirólise do bagaço de cana	45
3.6. Rendimento de produção de carvão vegetal em função da pressão de pirólise e umidade inicial da serragem	46

3.7. Poder Calorífico Superior (PCS) do carvão vegetal em função da pressão de pirólise e umidade da serragem inicial	47
3.8. Rendimento de produção de carvão vegetal em função da pressão de pirólise e da umidade inicial das folhas e galhos de eucalipto	48
3.9. Poder Calorífico Superior (PCS) do carvão vegetal em função da pressão de pirólise e umidade das folhas e galhos de eucalipto	48
3.10. Esquema do reator de laboratório utilizado nos ensaios experimentais	51
4.1. Esquema do processo de ativação	63
4.2. Forno vertical de ativação	66
4.3. Forno de ativação rotatório	67
4.4. Forno de ativação em leito fluidizado	68
5.1. Características do carvão ativado em função da temperatura de ativação	71
5.2. Módulo de Thiele ( $\phi$ ) x Efetividade ( $\eta$ )	84
5.3. Tempo de ativação x Temperatura para: $P = 0,1$ MPa, $x_{ar} = 0,2$ , Grau de oxidação = 0,3	85
5.4. Tempo de ativação x Pressão para: $T = 400^{\circ}\text{C}$ , $x_{ar} = 0,2$ , Grau de oxidação = 0,3	85
5.5. Tempo de ativação x $x_{ar}$ para: $T = 400^{\circ}\text{C}$ , $P = 0,1$ MPa, Grau de oxidação = 0,3	86
5.6. Temperatura x Módulo de Thiele ( $\phi$ ) para: $P = 0,1$ MPa, $x_{ar} = 0,2$ , Grau de oxidação = 0,3	86
5.7. Pressão x Módulo de Thiele ( $\phi$ ) para: $T = 400^{\circ}\text{C}$ , $x_{ar} = 0,2$ , Grau de oxidação = 0,3	87
5.8. Índice de iodo e área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) para partículas grandes e pequenas antes da devolatilização	94
5.9. Índice de iodo e área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) para partículas grandes e pequenas após a devolatilização	95
5.10. Índice de iodo e área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) para as amostras de carvão ativado, obtidas nos ensaios de devolatilização, oxigenação e ativação de carvão vegetal	101
6.1. Produção mundial média de carvão vegetal por região	106
A.1. Calorímetro isoperibólico utilizado nos ensaios para determinação do PCS	A.3
A.2. Partícula de carvão para a realização do balanço de massa de oxigênio	A.12
A.3. Porosímetro de mercúrio	A.23

## Lista de Tabelas

	Pág.
1.1. Balanço de CO <sub>2</sub> na produção de ferro-gusa a carvão vegetal e a coque	7
1.2. Proporções de áreas de desmatamento e de reflorestamento das principais regiões do Brasil	8
2.1. Versões da tecnologia de pirólise	16
2.2. Características típicas de processos pirolíticos	18
2.3. Balanço energético obtido de um processo de pirólise para 1 t de madeira, seca em retorta de carbonização contínua, realizada pela ACESITA S.A.	27
2.4. Dados de processo da retorta de carbonização contínua da ACESITA S. A.	27
2.5. Composição dos tipos de biomassa utilizados e os rendimentos de pirólise, obtidos no processo de pirólise, realizado pelo "Hawaii Natural Energy Institute" - EUA	30
2.6. Resultados dos ensaios de pirólise de bagaço de cana em leito fluidizado	34
3.1. Parâmetros utilizados, propriedades e rendimentos do carvão, obtidos nos ensaios de pirólise do bagaço de cana a pressão ambiente, com taxa de aquecimento de 4°C/min e tempo de residência a temperatura final de 20 min	40
3.2. Parâmetros utilizados, propriedades e rendimentos do carvão, obtidos nos ensaios de pirólise da serragem a pressão ambiente com taxa de aquecimento de 4°C/min e tempo de residência a temperatura final de 20 min	41
3.3. Ensaios de pirólise realizados pelos pesquisadores do HNEI, para pressão de 1 MPa e temperatura de 450° C	54
3.4. Principais parâmetros e resultados do ensaios de pirólise realizados no HNEI	55
5.1. Parâmetros utilizados e resultados obtidos nos ensaios de ativação de eucalipto Índice de iodo e área BET dos carvões ativados produzidos antes e após devolatilização segundo norma ASTM D 1762-84	89
5.2. Resultados da análise de porosimetria de mercúrio das amostras de carvão ativado	90

5.3. Resultados fornecidos pelo modelo matemático	91
5.4. Parâmetros utilizados nos ensaios de devolatilização, oxigenação e ativação de carvão vegetal.	99
5.5. Resultados obtidos nos ensaios de devolatilização, oxigenação e ativação de carvão vegetal	99
5.6. Resultados da análise de porosimetria de mercúrio das amostras de carvão ativado, obtidas nos ensaios de devolatilização, oxigenação e ativação de carvão vegetal	100
6.1. Preços médios do carvão vegetal a partir de mata nativa, por região de produção, e do carvão a partir de eucalipto reflorestado, em 1995	104
6.2. Consumo de carvão vegetal, por setor consumidor, em 1996	105
6.3. Importações e exportações brasileiras e o preço de comercialização de carvão ativado em 1994	109
6.4. Dimensões do reator de pirólise em escala industrial (V22)	111
6.5. Estimativa dos custos de mão-de-obra de uma planta industrial de carvão vegetal	114
6.6. Principais resultados da análise de viabilidade técnico-econômica para uma planta industrial de produção de carvão vegetal a pressões superiores à ambiente	117
A.1. Descrição dos ensaios de pirólise a pressões superiores à ambiente e rendimentos de produção de carvão (b.s.) em relação ao bagaço de cana inicial (b.s.)	A.7
A.2. Poder Calorífico Superior (PCS) e Análise Imediata do carvão de bagaço de cana	A.7
A.3. Descrição dos ensaios de pirólise a pressões superiores à ambiente e rendimentos de produção de carvão (b.s.) em relação a massa inicial de serragem (b.s.)	A.8
A.4. Poder calorífico superior (PCS) e análise imediata do carvão de serragem	A.9
A.5. Descrição dos ensaios de pirólise a pressões superiores à ambiente e rendimentos de produção de carvão (b.s.) em relação a massa inicial de folhas e galhos de eucalipto (b.s.)	A.9
A.6. Poder calorífico superior (PCS) e análise imediata do carvão de folhas e galhos de eucalipto	A.10

## Nomenclatura

### *Letras Latinas*

<b>h</b> – hora	
<b>k<sub>1</sub></b> – Constante da reação de oxidação	[m <sup>3</sup> /mol.s]
<b>m</b> – Massa do carvão em um instante dividida pela massa inicial de carvão	
<b>m<sub>C</sub></b> – Massa da amostra no calorímetro	[kg]
<b>n</b> - Constante derivada da análise termogravimétrica	
<b>r</b> – Raio genérico da partícula de carvão	[m]
<b>r<sub>p</sub></b> – Diâmetro médio dos poros	[m]
<b>t</b> – Tempo	[s]
<b>t<sub>1</sub>, t<sub>2</sub>, t<sub>3</sub></b> – Tempos de ativação	[min]
<b>x<sub>A</sub></b> – Fração molar do oxigênio	
<b>x<sub>Ar</sub></b> – Fração molar do ar na mistura ar e vapor d'água	
<b>y</b> – Rendimento de carvão na etapa de pirólise	
<b>A</b> – Constante derivada da análise termogravimétrica	
<b>A<sub>cal</sub></b> – Sinal do integrador dado pela injeção padrão de nitrogênio	[m <sup>2</sup> ]
<b>A<sub>CS</sub></b> – Área transversal da molécula do adsorbato na análise BET	[m <sup>2</sup> ]
<b>B</b> – Massa inicial de biomassa	[kg]
<b>BET</b> – Método de determinação de área superficial interna	
<b>C</b> – Massa de carvão ativado produzido	[kg]
<b>C<sub>A</sub></b> – Concentração de oxigênio na partícula de carvão	[mol/m <sup>3</sup> ]
<b>C<sub>AS</sub></b> – Concentração de oxigênio na superfície externa da partícula de carvão vegetal	[mol/m <sup>3</sup> ]

$C_f$ – Sítio ativo livre na estrutura do carvão	[m]
$D$ – Diâmetro médio de poro	[m <sup>2</sup> /s]
$D_{AB}$ – Difusividade ordinária	[m <sup>2</sup> /s]
$D_C$ – Difusividade combinada	[m <sup>2</sup> /s]
$D_{ef}$ – Difusividade efetiva	[m <sup>2</sup> /s]
$D_K$ – Difusividade de Knudsen	[m <sup>2</sup> /s]
$E$ – Energia de ativação	[kJ/mol]
$K_1, K_2$ – Constantes de equação diferencial	
$L$ – Comprimento da aresta do cubo de carvão de eucalipto	[m]
$M_A$ – Massa molecular do oxigênio	[kg/mol]
$M_B$ – Massa molecular da água	[kg/mol]
$M_C$ – Massa molecular do carvão	[kg/mol]
$N$ – Número de Avogrado	
$P$ – Pressão	[MPa]
$P_{A(R.L.)}$ – Pressão parcial do oxigênio no Reator de Laboratório	[MPa]
$P_{A(E.G.)}$ – Pressão parcial do oxigênio o experimento realizado pelo Prof. G. Varhegyi	[MPa]
$P_{Atm}$ – Pressão atmosférica	[MPa]
$P/P^0$ – Pressão parcial do adsorbato na análise BET	
$Q$ – Calor produzido pela combustão no calorímetro	[J]
$R$ – Constante dos gases	[J/mol.K]
$S_t$ – Área superficial interna	[m <sup>2</sup> ]
$T$ – Temperatura	[°C]
$T_1, T_2, T_3$ – Temperaturas de ativação	[°C]
$V_{cal}$ – Volume de nitrogênio padrão injetado na análise BET	[m <sup>3</sup> ]
$W_{Ar}$ – Fluxo molar de oxigênio por área	[mol/m <sup>2</sup> .s]

### ***Letras Gregas***

$\alpha$ - Conversão
$\epsilon_P$ – Porosidade da partícula
$\phi$ - Módulo de Thiele

$\eta$ - Efetividade	
$\phi$ - Adimensional de concentração	
$\lambda$ - Adimensional de raio	
$\rho_o$ - Densidade aparente do carvão	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\tau'$ - Fator de tortuosidade	
$\Delta r$ - Variação do raio na partícula de carvão	[m]
$\Delta T$ - Variação de temperatura no calorímetro	[°C]
$\Sigma_{vA}$ - Volume atômico para difusão do oxigênio	
$\Sigma_{vB}$ - Volume atômico para difusão da água	

### *Abreviações*

<b>BEP</b> – Barril equivalente de petróleo
<b>b.s.</b> – Base seca
<b>b.u.</b> – Base úmida
<b>exp</b> – Exponencial
<b>ERCO</b> – Energy Resources Company
<b>ETA</b> – Estação de tratamento de águas municipais
<b>GCA</b> – Grupo Combustíveis Alternativos
<b>GTRI</b> – Georgia Tech Research Institute
<b>HNEI</b> – Hawaii Natural Energy Institute
<b>PCS</b> – Poder Calorífico Superior
<b>SERI</b> – Solar Energy Research Institute
<b>TGA</b> – Análise termogravimétrica

# **CAPÍTULO 1**

## Capítulo 1

### **A biomassa como potencial energético adicional aos combustíveis fósseis**

Recentes estudos sobre mudanças climáticas globais, o aumento das concentrações de compostos de carbono e enxofre na atmosfera e a poluição do ar urbano, têm incentivado alternativas para o uso de combustíveis fósseis (JUDKINS, 1993; ROSA, 1994). Neste contexto, a biomassa aparece como um atrativo recurso energético, principalmente pelo fato de ser uma fonte renovável e de produção doméstica. Através de um uso racional e sustentável, o aumento da utilização de combustíveis e materiais derivados de biomassa pode melhorar significativamente as condições ambientais a nível localizado e global (HALL, 1994).

Os principais recursos de biomassa compreendem basicamente as florestas plantadas, as culturas agrícolas e os resíduos agroindustriais, agrícolas ou de exploração de florestas. O aumento do uso de combustíveis derivados de biomassa contribuiria diretamente para uma maior diversificação da matriz energética regional e uma redução de poluentes, com destaque à produção líquida de CO<sub>2</sub>, já que o ciclo do carbono no uso da biomassa é fechado, ou seja, o CO<sub>2</sub> produzido é utilizado no crescimento da planta através da fotossíntese (CORTEZ&SILVA, 1997).

O principal desafio para o aumento do uso de combustíveis derivados de biomassa são os baixos preços praticados no mercado internacional para os combustíveis fósseis, principalmente os derivados de petróleo (DAYTON, 1996). Portanto, é necessário que o uso da biomassa seja feito através de processos de *alta eficiência*, que aumentem a

produtividade global e possibilitem a introdução de um produto de qualidade a baixos custos.

De um modo geral, a biomassa pode ser queimada diretamente, gerando energia térmica, ou, através de processos de conversão específicos, pode ser transformada em combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos. Como exemplo, pode-se citar a pirólise para a produção de carvão vegetal, a fermentação para obtenção de alcoóis, a biodigestão ou a gaseificação para a geração de gases combustíveis. Esses processos são apenas exemplos dentre as inúmeras tecnologias para a conversão de biomassa em combustíveis, ou materiais de maior valor econômico.

Dentre as fontes energéticas primárias, a biomassa ocupa a quarta posição do mundo, representando 15% do consumo global de energia (DAYTON, 1996). Apresenta um grande potencial energético, viabilidade econômica em diversos usos, além de benefícios sociais e ambientais. Atualmente, nos países em desenvolvimento como um todo, a biomassa representa por volta de 40% da energia total consumida, podendo chegar até 90% em alguns países menos desenvolvidos. No Brasil, este valor está em torno de 25%, equivalente a 0,9 milhões barris equivalentes de petróleo (BEP) por dia (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 1997). Vários países desenvolvidos também utilizam substancialmente a biomassa em sua matriz energética, como por exemplo, os EUA (4%, equivalente a 1,5 milhões BEP por dia), Finlândia (18%), Suécia (16%) e Áustria (10%). Esses países atualmente planejam aumentar essa participação em suas matrizes energéticas, enquanto, no Brasil, a tendência observada nos últimos anos é a redução no consumo de biomassa. Em países desenvolvidos a biomassa é produzida e utilizada em processos de conversão mais eficientes, o que resulta em menores custos e impactos ambientais, aumentando sua competitividade em relação a combustíveis fósseis.

O tradicional uso da biomassa nos países em desenvolvimento é geralmente a queima de madeira derivada de mata nativa, ou a produção de carvão vegetal em fornos de superfície com baixa produtividade. A queima dessa madeira é geralmente feita de forma muito ineficiente (5 a 15% da energia total é realmente utilizada), gerando gases e material

particulado, poluentes e tóxicos (ANTAL, 1992 a). Devido a procedimentos de utilização ineficientes, a biomassa, de uma forma errada, não é vista, em alguns casos, como um combustível de boa qualidade, quando, de fato, sendo utilizada convenientemente, é um combustível equivalente a muitos combustíveis fósseis, com a vantagem de ser de origem renovável (SMITH, 1993). Sendo produzida com maior eficiência e utilizada através de tecnologias modernas de conversão, a biomassa pode oferecer uma ampla variedade de produtos com custos competitivos com os dos combustíveis fósseis, tornando-se possível, para alguns países, reduzir a dependência de petróleo e coque importados, utilizando um combustível doméstico, com menores impactos ambientais.

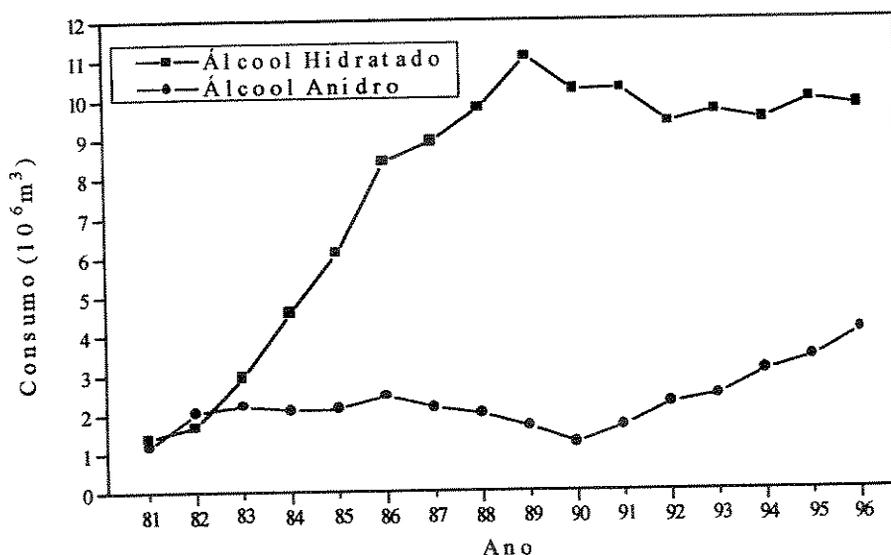
### **1.1 A biomassa no Brasil**

O interesse por recursos energéticos renováveis, especialmente biomassa, tornou-se mais intenso no Brasil durante a década de 70, principalmente a partir dos choques do petróleo no mercado internacional. Na época, buscou-se aumentar a participação da biomassa no balanço energético, reduzindo parcialmente a dependência econômica dos combustíveis fósseis importados. Com isso, foram adotadas medidas de incentivo, principalmente à produção de álcool etílico carburante, para a substituição da gasolina em veículos automotivos (PROÁLCOOL) e o aumento da contribuição do carvão vegetal siderúrgico, em substituição ao coque derivado de carvão mineral importado. Atualmente, a biomassa representa cerca de 25% da produção total de energia primária no país (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 1997).

O PROÁLCOOL (Programa Nacional do Álcool) foi criado em 1975, surgindo basicamente da necessidade de reduzir a vulnerabilidade do Brasil em relação ao petróleo importado (MORAIS, 1996). Com um investimento por parte do governo, da ordem de US\$ 10 bilhões, o Programa teve seu auge na década de 80, quando a maior parte dos automóveis novos vendidos, utilizavam álcool (AGÊNCIA PARA APLICAÇÃO DE ENERGIA, 1993). O investimento governamental resultou na modernização de usinas e destilarias e no desenvolvimento da tecnologia brasileira no setor, como o tratamento do vinhoto, o aproveitamento energético do bagaço e a introdução das colhedadeiras de cana

(KIRCHHOFF, 1996). A partir do início da década de 90, com o desabastecimento, o álcool começou a entrar em descrédito. O Governo Federal cortou vários incentivos e a produção de veículos a álcool foi reduzida gradativamente. Atualmente, a produção de veículos movidos a álcool é quase nula, embora o Governo esteja estudando a revisão do PROÁLCOOL, através de certos incentivos particulares para a utilização de carros a álcool. A mistura do álcool anidro à gasolina em 22%, tornou-se, então, uma importante fonte de consumo do álcool produzido no país (ROSA, 1996). Atualmente estuda-se o aumento desse valor para 25% de álcool anidro na gasolina. Enquanto isso, o Programa Nacional do Álcool vem servindo como referência para a aplicação da tecnologia do álcool combustível para veículos automotivos em países desenvolvidos, como é o caso dos EUA.

A figura 1.1 mostra o consumo energético do álcool hidratado e do álcool anidro no Brasil (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 1997). Observa-se que, a partir de 1989, o consumo energético de álcool hidratado se mantém praticamente constante, o que denota que a frota de veículos a álcool não aumentou neste período, enquanto que o consumo de álcool anidro apresenta um rápido crescimento, principalmente, nos últimos anos.



Fonte: (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 1997)

Figura 1.1 Consumo energético de álcool etílico e álcool anidro no Brasil

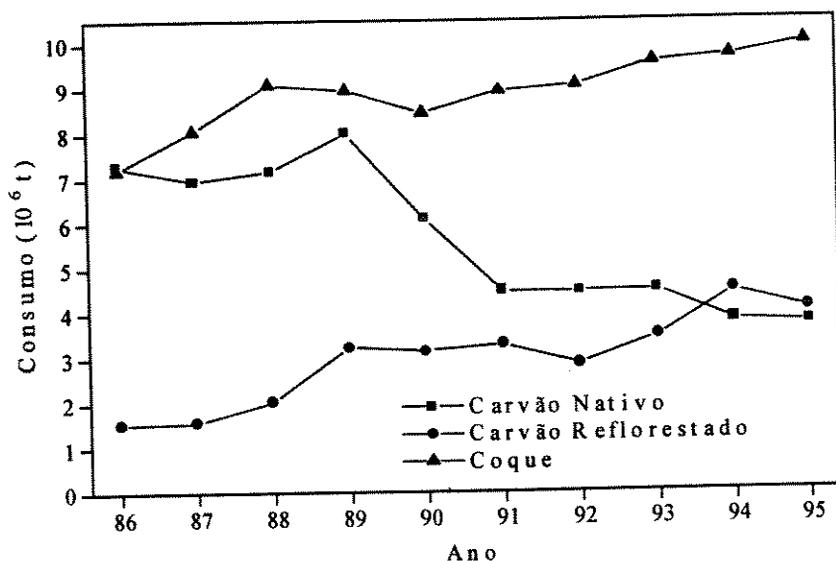
Uma outra iniciativa brasileira de uso de biomassa, conhecida internacionalmente, é a produção e utilização de carvão vegetal como energético e redutor na indústria siderúrgica. O carvão vegetal, derivado de matas nativas ou reflorestadas, é tradicionalmente utilizado como combustível nos setores doméstico e industrial e como fonte de carbono na produção de aço e outros metais, bem como na indústria química (produção de carvão de cálcio, cianeto de sódio e vários outros produtos, incluindo farmacêuticos) (ANTAL, 1992 a).

A partir da década de 60 e até o final da década de 80, o consumo de carvão vegetal aumentou substancialmente, principalmente para o uso na indústria siderúrgica. Neste período, além do surgimento de inúmeras pequenas siderúrgicas não-integradas, buscou-se também a substituição parcial do coque metalúrgico, produzido a partir do carvão mineral importado, pelo carvão vegetal derivado da exploração, principalmente, de matas nativas, próximas às companhias siderúrgicas (CEMIG, 1988).

A partir da década de 90, a tendência no uso de carvão vegetal estabilizou-se e o coque começou novamente a ser utilizado extensivamente nas plantas siderúrgicas. Um dos motivos para essa inversão foi a dificuldade de obtenção de matéria-prima para a produção de carvão vegetal, já que as matas nativas começaram a ficar escassas, as distâncias de transporte do carvão até a indústria aumentaram e, desta forma, também os custos envolvidos e o preço de mercado. A partir de 1987, as distâncias médias de transporte de carvão aumentaram em 400 km e os preços do carvão comercializado aumentaram em média US\$ 5/m<sup>3</sup> (ABRACAVE, 1996). Em contrapartida, o preço do carvão mineral, no mercado internacional, diminuiu e então vários auto-fornos da indústria siderúrgica brasileira foram modificados para a utilização do coque. Houve, também, pressões ambientais que se consubstanciaram, através de leis florestais de preservação que coibiram a exploração de matas nativas (PASA, 1997).

A figura 1.2 mostra o consumo de carvão vegetal de origem nativa e reflorestada e o consumo de coque derivado de carvão mineral, importado no Brasil, entre 1986 e 1995 (ABRACAVE, 1996). Observa-se que, a partir de 1989, houve uma redução e, em seguida,

uma estabilização no consumo de carvão vegetal, enquanto que o consumo de coque aumentou.



Fonte: (ABRACAVE, 1996)

Figura 1.2. Consumo de carvão vegetal de origem nativa e reflorestada e coque derivado de carvão mineral importado, no Brasil, entre 1986 e 1995

Atualmente, tem-se observado, através de alguns estudos realizados no setor siderúrgico, que o custo do ferro gusa, obtido a partir do uso do coque, tem sido maior que o custo deste produto obtido a partir de carvão vegetal. Esse fato deve-se, basicamente, à alta do preço do carvão mineral no mercado internacional e, principalmente, devido ao aumento da relação da quantidade de gusa, produzido pela quantidade de carvão vegetal utilizado. O aumento dessa relação deve-se ao fato de que o carvão vegetal utilizado atualmente provém de florestas plantadas (eucalipto), que proporcionam um carvão de melhor qualidade, em relação à madeira extraída de matas nativas. Para o carvão derivado de matas nativas, são necessários aproximadamente 3 m<sup>3</sup> de carvão para produzir uma tonelada de gusa, enquanto que, utilizando carvão derivado de eucalipto, são necessários somente 2,5 m<sup>3</sup> de carvão/t de gusa (SADI, 1997). Alguns estudos preliminares indicam que o custo do ferro gusa obtido com coque está em torno de US\$ 150/t, enquanto que o produzido com carvão vegetal, derivado de eucalipto, apresenta um custo aproximado de

US\$ 130/t, com qualidade superior, devido à menor quantidade de impurezas procedentes do uso de coque mineral (PASA, 1997).

Portanto, através da utilização extensiva de matas reflorestadas, a tendência é de que a produção de aço, utilizando carvão vegetal, seja estimulada novamente. É importante também ressaltar que alguns aços especiais, com baixos teores de impurezas, devem, obrigatoriamente, ser produzidos a partir do carvão vegetal como fonte de carbono redutor. O coque introduz enxofre e outras impurezas no aço, fazendo com que seja necessário, posteriormente, um processo de dessulfurização e retirada de impurezas (CEMIG, 1988). Uma outra vantagem do carvão vegetal é que, por ser de origem renovável, apresenta um ciclo fechado de  $\text{CO}_2$ , ao contrário do coque mineral, que contribui substancialmente para o aumento do  $\text{CO}_2$  na atmosfera. A tabela 1.1 mostra o balanço de  $\text{CO}_2$  na produção de ferro-gusa a carvão vegetal e a coque.

Tabela 1.1. Balanço de  $\text{CO}_2$  na produção de ferro-gusa a carvão vegetal e a coque

Processo	Liberação de $\text{CO}_2$ (kg $\text{CO}_2$ /tonelada de ferro-gusa)	
	Carvão vegetal	Coque
Carbonização	1496	160
Sinterização	144	114
Agente de redução	1791	1589
Subtotal	3431	1863
Fotossíntese	-3819	-
Total	-388	1863

Fonte: (ROSILLO-CALLE, 1996)

De acordo com a tabela 1.1, o processo global de produção de ferro gusa apresenta um balanço negativo de  $\text{CO}_2$ , ou seja, aproximadamente 10% do carbono utilizado na forma de carvão fica retido no ferro gusa. Portanto, percebe-se que o uso de carvão vegetal na siderurgia traz benefícios para a redução global de  $\text{CO}_2$  na atmosfera, ou seja, para cada tonelada de ferro-gusa, 388 kg de  $\text{CO}_2$  são absorvidos.

## 1.2. Exploração de matas nativas e alternativas para redução do impacto ambiental

A exploração de florestas nativas, em particular para a extração de lenha e produção de carvão vegetal, provoca grandes áreas de desmatamento no território brasileiro, com destaque para a região Sudeste, que devido às dimensões de seu parque industrial, apresenta-se como o maior consumidor desses produtos. A escassez de florestas, além de representar um irreparável dano ambiental, obriga os consumidores a buscar madeira em lugares distantes, situação que resulta em maiores custos financeiros. Calcula-se que aproximadamente 35% da cobertura vegetal nativa do Brasil foi destruída, com proporções variadas nas regiões do país (IBAMA, 1992). A tabela 1.2 descreve as porcentagens de áreas de desmatamento e de reflorestamento das principais regiões do Brasil (GLOBO RURAL, 1994).

Tabela 1.2 Proporções de áreas de desmatamento e de reflorestamento das principais regiões do Brasil

Região	Área Total (10 <sup>6</sup> ha)	Área Desmatada (% Área)	Área Reflorestada (% Área)
N	385,1	6,4	0,1
CO	160,4	35,7	0,5
NE	154,8	53,0	0,7
SE	92,5	80,0	3,1
S	57,4	83,8	2,0

Fonte: (GLOBO RURAL, 1994)

Em termos de desmatamento florestal, destaca-se o Estado de Minas Gerais, que possui a maior área devastada do país, sendo que a madeira explorada é utilizada principalmente no setor siderúrgico. Com isso, as siderúrgicas mineiras estão buscando, cada vez mais longe (Estados da Bahia, Goiás, Tocantins e Mato Grosso), o carvão vegetal necessário ao abastecimento de seus auto-fornos, responsáveis por uma produção de 7,5 milhões de toneladas de ferro gusa, em 1995, e 80% do consumo de carvão colocado no

mercado nacional. Ressalta-se que são necessários, em média, 1,1 t de carvão vegetal para produção de 1 t de ferro-gusa (ABRACAVE, 1996).

O Estado de Minas Gerais é o principal centro da siderurgia a carvão vegetal. O Estado apresentou, no passado, ótimas condições de disponibilidade de matéria-prima para o desenvolvimento do setor. As grandes jazidas de minério de ferro e as florestas nativas, que se localizavam no interior do Estado, foram as principais causas da implantação das usinas em Minas. Atualmente, as jazidas de minério de ferro ainda abastecem a totalidade da indústria siderúrgica mineira e de estados vizinhos, mas a disponibilidade de carvão vegetal constituiu-se em um problema crítico para a operação das usinas. As grandes áreas florestais, cujo potencial carbonífero estimulou o surgimento de pólos siderúrgicos nas regiões centro-norte e centro-oeste do Estado na década de 60, foram parcialmente devastadas e o abastecimento de carvão vegetal de mata nativa tornou-se um problema para a região (CEMIG, 1988).

Esse índice de devastação, sem precedentes na história do país, sugere que se apliquem alternativas, objetivando reduzir ou substituir a exploração nas regiões de desmatamento. Uma das possibilidades reside no reflorestamento, onde se cultivam florestas energéticas em áreas já desmatadas, com árvores que apresentam um ciclo de corte curto (entre 7 e 10 anos) em comparação com uma floresta nativa, que possui um tempo de regeneração muito longo (entre 50 e 80 anos) (BEZZON, 1994 a). Embora esta prática não restabeleça a biodiversidade original, ela apresenta uma boa alternativa para algumas áreas, principalmente nas regiões Sul e Sudeste. O reflorestamento já é praticado em algumas localidades do país, mas não ainda em proporções suficientes para substituir significativamente a exploração de matas nativas. Ainda, segundo a tabela 1.2, a proporção de áreas reflorestadas é muito pequena em relação às áreas desmatadas.

Para exploração da madeira em regiões de mata nativa, torna-se interessante a aplicação do manejo sustentado de florestas, onde retiram-se árvores grandes e mais velhas, possibilitando que árvores próximas e menores tenham melhores condições de

crescimento. Com isso, mantém-se o equilíbrio ecológico, realizando uma exploração racional das florestas.

Outra alternativa para se reduzir a exploração de florestas é a utilização racional e eficiente dos recursos de biomassa disponíveis, através do emprego de tecnologias modernas e também, alternativamente, a utilização de resíduos agroflorestais (subprodutos vegetais de culturas alimentícias, agroindustriais ou de exploração de florestas). Esses resíduos, em geral, não são usados diretamente como energéticos, por possuírem baixa densidade, alta umidade, baixo poder calorífico, e necessitam, portanto, processamentos com o objetivo de aumentar sua eficiência de utilização, o que, em muitos casos, torna-se vantajoso, devido aos seus baixos custos de obtenção (BEZZON, 1994 c). Pode-se citar, como sendo de potencial significativo para o Brasil, o bagaço e palha de cana, gramíneas e resíduos de madeira (galhos, folhas, casca, serragem, lascas, etc.). A quantificação desse potencial pode ser realizada através de estimativas, em função da produção de cana-de-açúcar, lenha e madeira (BEZZON, 1993 b).

Através de análise das tecnologias e equipamentos, atualmente utilizados para a produção do carvão vegetal brasileiro, verifica-se uma baixa eficiência de transformação da biomassa em produto final, desperdiçando-se, dessa forma, grande parte da energia disponível. A alta produção de voláteis e o não aproveitamento racional desse material são os principais motivos dessa baixa eficiência. É o caso dos fornos de superfícies, construídos com tijolos comuns, de formato cilíndrico, sendo fechados no topo por uma abóboda, também de tijolos. Esse tipo de forno é amplamente utilizado na indústria siderúrgica e, principalmente, no mercado clandestino de carvão vegetal em Minas Gerais, que opera com notas fiscais falsas, como se o carvão viesse de outro Estado, burlando a lei florestal de Minas Gerais (GLOBO RURAL, 1994).

O fato de grande parte da produção brasileira de carvão vegetal ser realizada através de tecnologias de baixa eficiência é devido, principalmente, ao baixo custo de obtenção da matéria-prima (lenha nativa) e também à exploração da mão-de-obra barata e o descontrole no desmatamento, devido à falta de fiscalização e aplicação de multas. A

lenha derivada de matas nativas ainda é o principal insumo para a produção do carvão vegetal brasileiro, tanto para uso energético como siderúrgico, embora em algumas regiões de consumo já ocorra a escassez completa de árvores nativas, devido à exploração existente. Na maioria dos casos, é necessário transportar lenha ou carvão derivado de matas nativas através de distâncias superiores a 400 km. Estimativas da ABRACAVE (1996) indicam um custo aproximado de US\$ 3 por tonelada de carvão a cada 100 km, o que resulta em variações de preço que dependem das distâncias entre os locais produtores e consumidores. Como exemplo, um caminhão com 10 t de carvão vindo do Estado de Mato Grosso, percorrendo uma distância de 1.000 km, apresenta um custo adicional médio de US\$ 300 em sua carga devido ao transporte, ou um acréscimo de US\$ 30/t de carvão. Supondo que este caminhão consuma 1 litro de diesel a cada dois km, são necessários 500 litros de diesel para completar o trajeto. Com isso, os custos envolvidos e o preço de comercialização do carvão aumentam consideravelmente, tornando-se cada vez mais urgente a revisão dos processos de produção utilizados. O plantio de árvores, em algumas regiões, já é praticado por algumas siderúrgicas, embora ainda não em proporções suficientes. Torna-se necessário realizar, em grande escala, o plantio racional de florestas energéticas nas regiões devastadas pela exploração, o uso racional de resíduos agroflorestais, bem como a utilização de tecnologias que aproveitem com maior eficiência a matéria-prima.

A introdução de novas tecnologias mais eficientes, utilizando lenha reflorestada como matéria-prima, resultaria em menores custos e conseqüentemente uma redução no preço de comercialização do carvão vegetal, o que tornaria as tecnologias convencionais, baseadas em lenha nativa, economicamente inviáveis. Desta forma, a exploração das florestas nativas para a produção de carvão vegetal não compensaria, pois seu preço de mercado seria reduzido.

Em nível mundial, os crescentes preços aplicados à comercialização do carvão vegetal sugerem aos setores consumidores deste produto, a busca de novas alternativas para aumentar a eficiência do processo de produção, com o objetivo de reduzir ou estabilizar seu preço de mercado (ANTAL, 1992 a). Com isso, tornar-se-ia possível a

substituição parcial de combustíveis fósseis, como o carvão mineral e coque, reduzindo-se as emissões de poluentes derivados da utilização desses combustíveis, bem como, em alguns casos, as importações desses produtos.

### 1.3 Escopo e proposta do trabalho

Dentre as tecnologias de conversão da biomassa, este trabalho trata da pirólise para a produção de carvão vegetal. Dependendo das condições empregadas, através do processo de pirólise de biomassa, torna-se possível obter combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos, em proporções variáveis. São descritos nos capítulos 2 e 3, as principais tecnologias de pirólise, com destaque aos trabalhos de obtenção de carvão vegetal, através da pirólise a pressões superiores à ambiente, que proporciona altos rendimentos de carvão vegetal em relação à biomassa inicial. Estes trabalhos foram desenvolvidos no “Hawaii Natural Energy Institute (HNEI) - University of Hawaii”- EUA e no Grupo Combustíveis Alternativos (GCA) - UNICAMP. Através dessa nova metodologia, é possível obter carvão vegetal utilizando uma menor quantidade de biomassa, o que resulta em um melhor aproveitamento dos recursos disponíveis, redução de custos e de problemas ambientais, derivados da grande emissão de voláteis nos processos convencionais e de exploração de matas nativas.

O carvão vegetal, através de tecnologias apropriadas, pode ser transformado em materiais com maior valor agregado, que não são eventualmente utilizados como energéticos. É o caso do carvão ativado que, através de um processo de ativação do carvão vegetal, resulta em um material carbonoso com propriedades adsorptivas, sendo utilizado para separar substâncias indesejáveis de líquidos ou gases. O carvão ativado possui ótimas propriedades de remoção de poluentes indesejados, sendo usado frequentemente como um agente de proteção ambiental, como, por exemplo, na purificação de águas municipais, dejetos industriais líquidos ou gasosos, ar atmosférico, entre outros. A segunda parte desta tese apresenta resultados experimentais de uma nova tecnologia de ativação de carvão vegetal, desenvolvida no HNEI. A descrição dessa tecnologia, dos métodos de análise teórica e do trabalho de análise experimental são apresentados nos capítulos 4 e 5. No

capítulo 6 são apresentadas uma análise de mercado para carvões vegetal e ativado e uma análise técnico-econômica do processo de produção de carvão vegetal a pressões superiores à atmosférica e as conclusões finais do trabalho.

Em resumo, as propostas apresentadas neste trabalho são:

- Propor alternativas para o uso eficiente dos recursos de biomassa;
- Aumentar a competitividade do uso de produtos derivados de biomassa frente aos combustíveis fósseis;
- Reduzir impactos ambientais resultantes da utilização de combustíveis fósseis e da exploração de matas nativas através do uso eficiente de lenha reflorestada;
- Desenvolver novas tecnologias para a produção de carvão vegetal e carvão ativado, objetivando o aumento da eficiência de utilização de biomassa como matéria-prima;
- Analisar os resultados experimentais obtidos através dessas tecnologias, comparando-os com os processos convencionais de produção de carvão vegetal e carvão ativado;
- Avaliar possíveis impactos técnico-econômicos e ambientais derivados dos processos estudados.

## **CAPÍTULO 2**

## Capítulo 2

# Novas formas de pirólise para o aumento da eficiência energética da biomassa

### 2.1 Introdução

A pirólise é caracterizada pela degradação térmica de materiais orgânicos com ausência total de um agente oxidante, ou com um limite mínimo no qual a gaseificação não ocorra extensivamente. Através de tratamentos térmicos a temperaturas relativamente baixas (400-800°C), são obtidos usualmente três produtos: gases, líquidos e carvão, em proporções relativas que dependem do método de pirólise empregado, dos parâmetros da reação e das características do material a ser tratado (BEENACKERS, 1989). O objetivo principal é obter novos produtos que possuam maior eficiência energética em relação à biomassa inicial (ANTAL, 1992 b).

No Brasil, a tecnologia de pirólise mais utilizada é a carbonização, empregada para a obtenção de carvão vegetal para fins energético ou siderúrgico. Esses mercados consomem aproximadamente 6 milhões de toneladas por ano de carvão vegetal, sendo que grande parte é produzido a partir de matas nativas em processos de baixa eficiência. A introdução de novos métodos mais eficientes de pirólise contribui para a racionalização da produção, criação de novos mercados e possibilidade de redução de custos e problemas ambientais derivados das tecnologias convencionais, como a alta emissão de voláteis e a exploração de matas nativas.

Historicamente, a pirólise, para a produção de carvão vegetal (carbonização), é um dos processos mais antigos e até hoje um dos mais empregados. Geralmente utilizada com madeira, caracteriza-se por um aumento da temperatura da biomassa a uma taxa razoavelmente lenta. Assim, até o século passado, buscava-se a obtenção do carvão vegetal, usado principalmente no aquecimento doméstico e como componente de tintas e remédios. Posteriormente, o carvão começou a ser utilizado na siderurgia como redutor do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na produção de aços. A partir desse momento, a pirólise da madeira, através do aproveitamento dos líquidos produzidos, passou a ser uma importante fonte de metanol, ácido acético e acetona (LUENGO, 1988).

Mais recentemente, através de estudos dos mecanismos da pirólise, sugeriu-se a manipulação dos principais parâmetros envolvidos, com o objetivo de alterar a eficiência de produção e as proporções de gases, líquidos e sólidos produzidos. A modificação das taxas de aquecimento, temperatura final de pirólise, pressão e características da biomassa inicial podem resultar em produtos diversificados. Por exemplo, o aumento das taxas de aquecimento e variações da temperatura final de pirólise resultam em uma pirólise rápida, que proporciona altos rendimentos de líquidos ("bio-óleo") de alto poder calorífico. Esses processos envolvem taxas de aquecimento muito altas, combinadas com temperaturas finais moderadas, abaixo de  $650^\circ\text{C}$ , tempos de residência curtos e um rápido resfriamento dos produtos líquidos. A alta velocidade da reação minimiza a formação da fase sólida e, para taxas de aquecimento muito altas, aparentemente, o carvão não é formado. A pirólise, sob estas condições, é classificada em pirólise rápida, "flash" e ultra-rápida, de acordo com as taxas de aquecimento e tempos de residência empregados (BRIDGWATER, 1991). Por outro lado, o aumento da pressão e a redução da temperatura e taxa de aquecimento agem no sentido de aumentar a produção de sólidos (ANTAL, 1992 c). Quando se aumenta a temperatura final do processo, acima de  $650^\circ\text{C}$ , passa-se a maximizar a formação de gases combustíveis. Para aumentar a eficiência e a diversificação dos produtos nesses processos, pode-se utilizar atmosferas inertes (por exemplo, nitrogênio e vácuo) ou reativas, como, por exemplo, hidrogênio (hidropirólise) e metano (metanopirólise). Nesses casos, variam-se os produtos obtidos e, em geral, conseguem-se compostos com menor teor de oxigênio e melhores propriedades para serem utilizados como combustíveis ou produtos químicos. A

pirólise a vácuo utiliza taxas de aquecimento intermediárias entre a pirólise rápida e a carbonização, com curto tempo de residência dos vapores orgânicos condensáveis durante o processo. A operação do reator sob vácuo minimiza as reações secundárias de decomposição da biomassa. Os rendimentos típicos de líquidos obtidos durante a pirólise a vácuo de madeira chegam a 65% (base seca) (ROY, 1992).

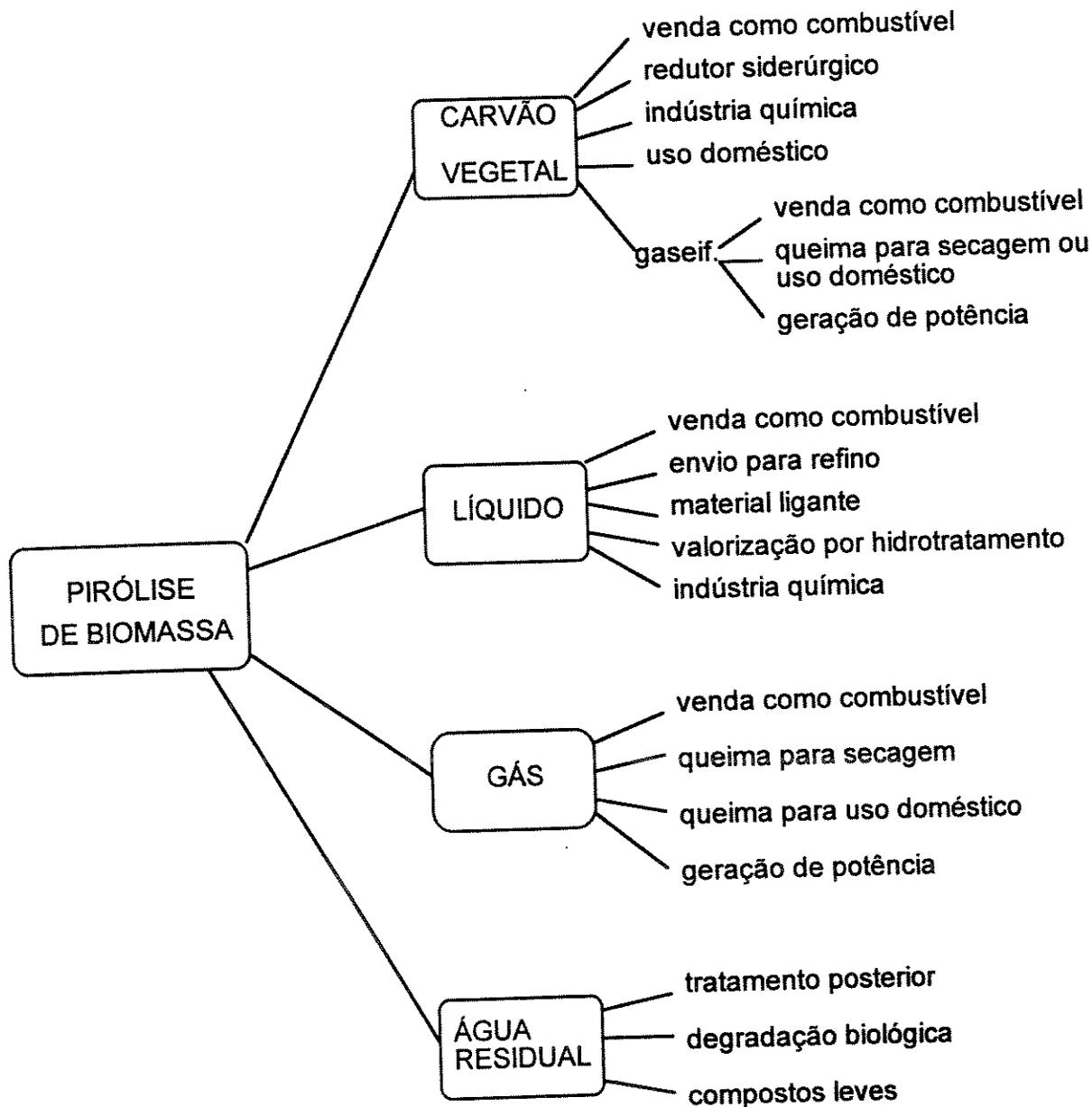
A tabela 2.1 fornece as versões principais das tecnologias de pirólise utilizadas, os parâmetros de operação e os produtos principais obtidos em cada processo.

Tabela 2.1. Versões da tecnologia de pirólise

Tipo de Processo	Tempo de Residência	Taxa de Aquecimento	Temperatura Final (°C)	Produto Principal
Carbonização	horas-dias	muito pequena	400	carvão vegetal
Convencional	5-30 min	pequena	600	bio-óleo, carvão e gás
Rápida	0,5-5s	intermediária	650	bio-óleo
Flash				
Líquido	<1s	alta	<650	bio-óleo
Gás	<1s	alta	>650	produtos químicos e gás combustível
Ultra	<0,5s	muito alta	1000	produtos químicos e gás combustível
Vácuo	2-30s	intermediária	400	bio-óleo
Hidropirólise	<10s	alta	<500	bio-óleo e produtos químicos
Metanopirólise	<10s	alta	>700	produtos químicos

Fonte: (BRIDGWATER, 1991)

Os produtos primários obtidos de diferentes tecnologias de pirólise e suas aplicações principais, são descritos na figura 2.1.



Fonte: (BRIDGWATER, 1991)

Figura 2.1. Produtos primários da pirólise e suas aplicações

Para maximizar a obtenção de um determinado produto, deve-se escolher os parâmetros de operação corretos. A tabela 2.2 mostra a variação dos processos de pirólise, desde a carbonização a temperaturas e taxas de aquecimento baixas, visando a produção de combustíveis sólidos, até à pirólise "flash" a temperaturas e taxas de aquecimento altas, que maximizam a produção de gases.

Tabela 2.2. Características típicas de processos pirolíticos

Parâmetros	Carbonização	Pirólise Lenta	Flash	
			Baixa Temperatura	Alta Temperatura
Temperatura, °C	300-500	400-600	450-600	700-900
Pressão, atm	1	0,1-1	1	1
Gás produção, %	até 50	até 60	até 30	até 80
PCS, MJ/Nm <sup>3</sup>	3-6	5-10	10-20	15-20
Líquido produção, %	até 25	até 30	até 70	até 20
PCS, MJ/kg	20	20	24	22
Sólido produção, %	até 40	até 30	até 15	até 15
PCS, MJ/kg	30	30	30	30

PCS - Poder Calorífico Superior em base seca  
 Produtos em base úmida  
 Fonte: (BRIDGWATER, 1991)

## 2.2 A pirólise rápida para a produção de combustíveis líquidos

A pirólise rápida tem, como objetivo principal, maximizar a produção de líquidos, em detrimento da produção de gases e carvão. A pirólise para a produção de líquidos é prioridade na Europa, pois a demanda desses produtos é muito maior que o consumo de carvão vegetal. A tecnologia da pirólise rápida é baseada na utilização de dispositivos experimentais que permitem altas velocidades de aquecimento e curtos tempos de residência, visando incrementar a quebra das macromoléculas e, assim, maximizar a

produção de compostos orgânicos líquidos. A temperatura de pirólise, em geral, não ultrapassa 650°C.

Esses processos são baseados em aquecimento indireto da biomassa, como, por exemplo, a transferência de calor por meio de um gás em contato com uma superfície quente; como a de uma parede de um reator, no caso de um forno rotatório, ou sólidos quentes; como areia em um sistema de leito fluidizado. A transferência de calor nesses processos é feita principalmente por convecção, embora a radiação pode também ser significativa. O calor requerido pela pirólise pode ser incrementado indiretamente de várias formas, como: chama indireta, gás quente, ou metal líquido em fusão.

É muito importante a diferenciação entre os produtos primários, os óleos, e os produtos secundários, os alcatrões. Os líquidos obtidos em um processo de pirólise rápida são, primordialmente, óleos primários, enquanto que uma pirólise lenta tende a produzir óleos secundários ou alcatrões. Os óleos primários possuem baixa densidade, são mais estáveis nas condições ambientes, menos sensitivos à contaminação da água e apresentam maior homogeneidade. O líquido produzido é composto de hidrocarbonetos oxigenados, com certa porcentagem de água, proveniente de umidade ou produto da reação. Partículas de carvão vegetal podem também estar presentes.

A quantidade de água presente no bio-óleo é um fator muito importante, apresentando alguns aspectos negativos, como, redução do poder calorífico e do pH (aumenta acidez) e positivos, como, redução da viscosidade, podendo contribuir para a amenização de potenciais problemas de poluição pela disposição de resíduos em água. A água presente é dificilmente mensurada e removida, sendo normalmente utilizados processos de evaporação ou destilação a temperaturas ao redor de 100°C ou mais, que em muitos casos, acabam causando mudanças físicas e químicas no líquido. Em alguns processos, pode ser detectado um alto nível de partículas em suspensão, que podem ser derivadas de carvão ou das cinzas da biomassa original. Essas partículas podem ser separadas com a utilização de filtros (BRIDGWATER, 1991).

Dois exemplos de aplicação da pirólise rápida de biomassa, são os processos desenvolvidos pelo “Solar Energy Research Institute - SERI” (DIEBOLD, 1988) e pelo “Georgia Tech Research Institute - GTRI” (BAKER, 1988), ambos nos EUA. O SERI desenvolveu a tecnologia de pirólise ablativa, conseguindo obter produtos como gasolina, aromáticos (xileno e tolueno) e polifenóis. A pirólise ablativa baseia-se na introdução da biomassa em um fluxo de vapor superaquecido a alta velocidade, entrando tangencialmente em um reator de vórtice, onde as partículas de biomassa adquirem um movimento circular em torno da parede do reator. São produzidos gases e vapores, que são condensados, separando-se os produtos líquidos e gasosos (DIEBOLD, 1988). A estimativa, realizada pelo SERI, do investimento de uma planta industrial para a produção de 250.000 toneladas de “bio-óleo” é de US\$ 24.300.000.

O processo desenvolvido pelo GTRI proporciona altos rendimentos de líquidos e é baseado na fluidização de partículas de biomassa, em um reator circular, que entram em contato com gases produtos de combustão de propano em um queimador. As partículas de biomassa misturam-se com os produtos da combustão, formando um fluxo ascendente através do reator, onde ocorre o processo de pirólise. Os produtos formados consistem em gases não condensáveis, vapor d’água, bio-óleo e carvão. Através da utilização de ciclones e condensadores, consegue-se separar as partículas de carvão, os gases e o bio-óleo. Foram obtidos rendimentos em torno de 50 a 60% de bio-óleo e 10 a 20% de carvão. O óleo é altamente oxigenado, decompondo-se quando exposto a temperaturas maiores que 190°C (BAKER, 1988).

Atualmente, grande parte dos desenvolvimentos em pirólise rápida de biomassa para obtenção de bio-óleo é realizada em escala experimental ou piloto, já que os produtos derivados dessa tecnologia ainda não apresentam preços competitivos com os derivados de petróleo. O principal problema é o alto custo dos equipamentos em escala industrial, que comprometem a viabilidade econômica da obtenção do bio-óleo.

### 2.3 A pirólise para a produção de carvão vegetal

O carvão vegetal, derivado de matas nativas ou reflorestadas, é usado mundialmente como combustível no setor doméstico e industrial, como redutor na produção de aço e outros metais, na indústria química (produção de carbeto de cálcio, disulfeto de carbono, carvão ativado e vários outros produtos, incluindo farmacêuticos) e em outros setores. É comercializado a valores relativamente altos, que variam, em média, entre 90 e 180 US\$/t, chegando a custar 400 US\$/t em alguns locais. No Brasil, o preço de comercialização varia de acordo com o uso final e a localidade de consumo. Para uso siderúrgico, o preço de mercado na região do sul de Minas Gerais gira em torno de US\$ 100/t. Apesar da evidente importância do carvão vegetal na economia mundial, a maior parte de sua produção é realizada com tecnologia antiga e ultrapassada, que confere uma baixa eficiência de transformação da biomassa em carvão (ANTAL, 1992 a).

O tratamento de carbonização da madeira é o mais antigo dos tratamentos químicos da biomassa. A madeira, queimada em ambientes fechados, se tornava preta e friável, produzindo um combustível que não produzia fumaça nem chama, gerando um calor mais intenso que a queima direta da madeira. Começou, assim, a produção de carvão vegetal para utilização como fonte de energia nas habitações, sem enchê-las de fumaça (JUVILLAR, 1980). Em seguida, através da produção de carvão vegetal em escala industrial, foram surgindo novos equipamentos para esses fins. Em geral, utilizam-se fornos que podem ser classificados pelo tipo de aquecimento (externo ou interno), pela mobilidade (fixo ou portátil) ou pela continuidade (contínuo ou por batelada).

As tecnologias utilizadas para a produção de carvão vegetal dependem basicamente do seu uso final. Por exemplo, um carvão vegetal destinado à indústria metalúrgica deve possuir um conteúdo de carbono fixo maior que 75%, enquanto que um carvão destinado ao uso doméstico, geralmente possui 65 a 75% de carbono fixo, chegando a um mínimo de 40% (SADI, 1997).

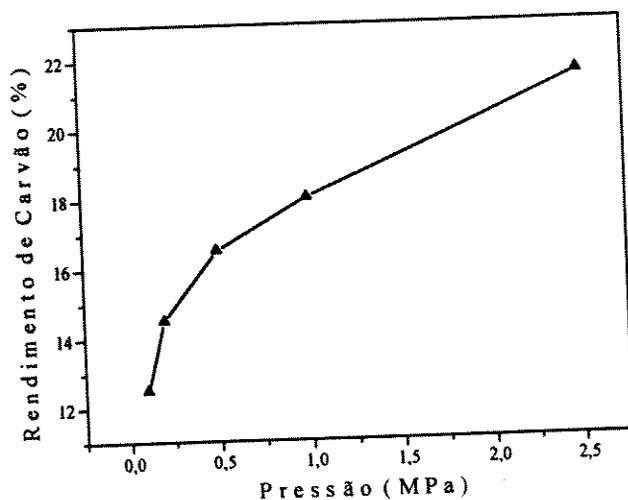
Muitos fatores influenciam o rendimento final e a qualidade do carvão, principalmente a composição da biomassa utilizada, taxas de aquecimento, temperatura final, pressão e a atmosfera presente. Tipos de biomassa com alto teor de lignina e alta densidade produzem carvão vegetal de melhor qualidade e com maiores rendimentos. A temperatura final de pirólise e a taxa de aquecimento estão diretamente relacionadas com o teor de carbono fixo, poder calorífico e o rendimento de produção de carvão. Como exemplo, descreve-se, a seguir, a pirólise de eucalipto em condições normais de pressão, com atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 5°C/min (JUVILLAR, 1980):

200 - 280°C → Torrefação: Neste intervalo predomina a degradação térmica da celulose e hemicelulose. Ocorre basicamente a formação de ácido acético e produtos gasosos. O produto sólido é um material hidrófobo e não fermentável com conteúdo de carbono fixo entre 25 e 40%, com rendimento de 60 a 80% em relação à madeira seca.

280 - 350°C → Carvão energético: O produto sólido perde a característica fibrosa do material original. Ocorre a formação de hidrocarbonetos pesados (alcatrão) e gases combustíveis (H<sub>2</sub>, CO). O carvão produzido possui carbono fixo entre 50 e 70%. O rendimento em massa situa-se entre 35 e 50% (b.s.).

350 - 600°C → Carvão com alto conteúdo de carbono: Neste intervalo, ocorre a emissão da maior parte do material volátil presente e o carvão produzido possui alto poder calorífico, teor de carbono fixo entre 70 e 90% e rendimento em massa de 20 a 35% (b.s.).

A pressão de pirólise é um importante parâmetro do processo e que geralmente não é considerado. Estudos de pirólise de celulose sob pressão indicam um aumento substancial no rendimento de carvão vegetal, em relação à pressão ambiente. VÁRHEGYI et alii (1993) observaram que o incremento da pressão até 3 MPa aumenta consideravelmente o rendimento de carvão. A partir desse ponto, passa a haver uma estabilização, até que em 7 MPa o rendimento de carvão começa a diminuir. A figura 2.2 mostra o aumento no rendimento de produção de carvão vegetal em função da pressão de pirólise, variando entre 0,1 e 2,5 MPa, em amostras de celulose.



Fonte: (VÁRHEGYI, 1993)

Figura 2.2. Variação do rendimento de produção de carvão vegetal, em função da pressão de pirólise em amostras de celulose

### 2.3.1 Processos convencionais de carbonização

O processo de carbonização pode ser conduzido de diferentes modos. Desde que se tenha condições, ainda que precárias, de controlar a quantidade de oxigênio na atmosfera do processo, obtém-se carvão vegetal como nos sistemas antigos, mas ainda utilizados, cobrindo-se a lenha com terra. Produzir carvão é fácil, mas produzir com bom rendimento torna-se mais difícil. Dependendo da fonte de calor para a realização do processo, os sistemas de carbonização podem ser divididos em dois grandes grupos (ALMEIDA, 1982):

1. Fonte Interna de Calor: Uma fração da biomassa "in natura" é queimada de maneira controlada no interior da câmara de carbonização para gerar calor ao processo. Nesta classificação se incluem os fornos primitivos de superfície (medas), bem como os fornos de alvenaria e alguns fornos metálicos portáteis.
2. Fonte Externa de Calor: O calor requerido para o processo é gerado em uma câmara de combustão, projetada para queimar madeira, resíduos, gases gerados pelo próprio processo e outros combustíveis. Os gases quentes fornecem o calor

necessário à pirólise. A transferência de calor para a biomassa a ser carbonizada pode se dar por aquecimento indireto, no qual os gases quentes não entram em contato direto com a biomassa, ou por aquecimento direto, onde os gases passam através da carga em contato direto com a biomassa, na câmara de carbonização. No aquecimento indireto, os produtos da pirólise apresentam maior pureza e recuperação mais fácil. Neste tipo de aquecimento, há uma perda de eficiência devido a troca de calor ser indireta. A retorta de carbonização contínua é um exemplo de sistema com fonte externa de calor.

A indústria siderúrgica, devido à sua alta necessidade de carvão vegetal, constitui-se em um dos principais consumidores desse produto. O carvão fornecido a esta indústria no Brasil é produzido através de lenha nativa ou reflorestada, utilizando-se fornos ou retortas. Os principais fornos para a produção de carvão vegetal são descritos a seguir:

- Fornos de superfície: São fornos de aquecimento interno, fixos e que trabalham por cargas, construídos com tijolos comuns, possuindo formato cilíndrico, sendo fechados no topo por uma abóboda, também de tijolos. Todas as suas paredes ficam em contato com o ar externo. As vantagens destes fornos são: a carbonização simétrica, o resfriamento mais rápido, a facilidade de vedação das entradas falsas de ar, o fácil controle da manobra da carbonização, baixo custo, fácil construção e a possibilidade de instalá-los acompanhando a exploração florestal, reduzindo-se custos de transporte da madeira. Os problemas apresentados são a falta de controle dos parâmetros de carbonização e o fato de que a energia necessária para o processo é obtida através da combustão de parte do material a ser carbonizado, ocorrendo também uma perda total dos materiais voláteis que evoluem para a atmosfera. O rendimento médio deste tipo de forno é baixo e geralmente inferior a 30% em massa (b.s.), produzindo um carvão com cerca de 80% de carbono fixo (JUVILLAR, 1980). Apesar da baixa eficiência, esses fornos são muitos numerosos no Brasil, principalmente na produção de carvão vegetal a partir de matas nativas, para uso siderúrgico (ROSILLO-CALLE, 1996). A figura 2.3 mostra um esboço de um forno de superfície.

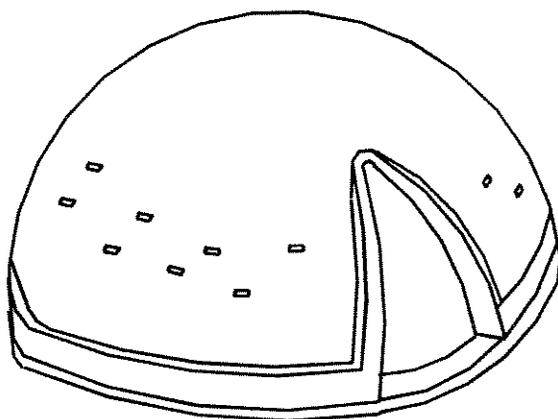


Figura 2.3. Forno de superfície para produção de carvão vegetal

- Fornos de alvenaria: A característica principal desses fornos é que permitem a recuperação dos voláteis condensáveis. Possuem formato cilíndrico com o teto em forma de cúpula, com duas portas e geralmente uma câmara de combustão abaixo do piso, sendo utilizados em grupos para a otimização da produção. Tipicamente, uma unidade produz aproximadamente 6.000 t/ano de carvão, além de alcatrão, apresentando rendimentos de 720 t/ano de materiais condensáveis a um custo médio de US\$ 90/t de carvão. Individualmente, produzem 150 t/ano de carvão e 36 t/ano de alcatrão. Quando bem projetados e operados, chegam a ter rendimentos de 35% de carvão (b.s.), com 75% de carbono fixo e um tempo de residência de 7 dias. Operam à pressão atmosférica e temperaturas em torno de 400°C (LUENGO, 1991 a,b). A figura 2.4 mostra um esboço de um forno de alvenaria.

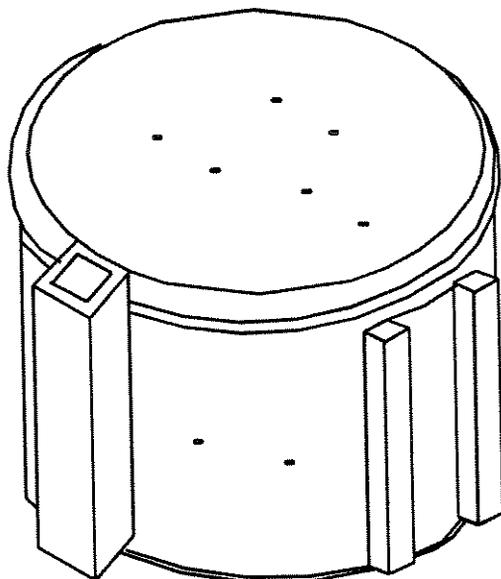


Figura 2.4. Forno de alvenaria para produção de carvão vegetal

- Retortas para carbonização contínua: As retortas são fornos verticais que proporcionam um processo contínuo de produção de carvão vegetal, com maior aproveitamento dos sub-produtos voláteis. A madeira, após secagem, é alimentada no topo do reator e o carvão vegetal é retirado na base, após ser resfriado à temperatura ambiente. Os gases combustíveis da pirólise são recirculados e queimados, gerando energia para o processo. Em paralelo, os líquidos condensáveis são recuperados, podendo ser usados como combustíveis ou para a obtenção de produtos químicos. Os gases são queimados em queimadores especiais, sendo uma parte encaminhada à zona de carbonização do forno, fornecendo calor ao processo, enquanto que outra, é destinada à secagem do insumo utilizado. Posteriormente, o licor pirolenhoso, contendo água, alcatrão e ácidos pirolenhosos passam por uma série de tratamentos, que permitem a recuperação de vários produtos químicos importantes (ácido acético, metanol, aromatizantes, solventes, farmacêuticos, etc...) (ACESITA, 1991). Alguns dos produtos podem ser utilizados como combustíveis líquidos de médio poder calorífico (16 - 20 MJ/kg) (REZENDE, 1992). Um balanço energético obtido de um processo de pirólise para 1t de madeira seca, realizado em retorta de carbonização contínua pela ACESITA S.A., é apresentado na tabela 2.3.

Tabela 2.3. Balanço energético obtido de um processo de pirólise para 1 t de madeira seca, em retorta de carbonização contínua, realizada pela ACESITA S.A.

Etapa	Energia ( $10^3$ kJ)	
	Consumida	Liberada
Secagem	1330	-
Pirólise - Etapa Endotérmica	1145	-
Pirólise - Etapa Exotérmica	-	1676
Resfriamento de gases na zona de secagem	-	259
Queima de 110 kg de gás de pirólise	-	590
Perdas (2% do consumo)	50	-

Fonte: (ALMEIDA, 1982)

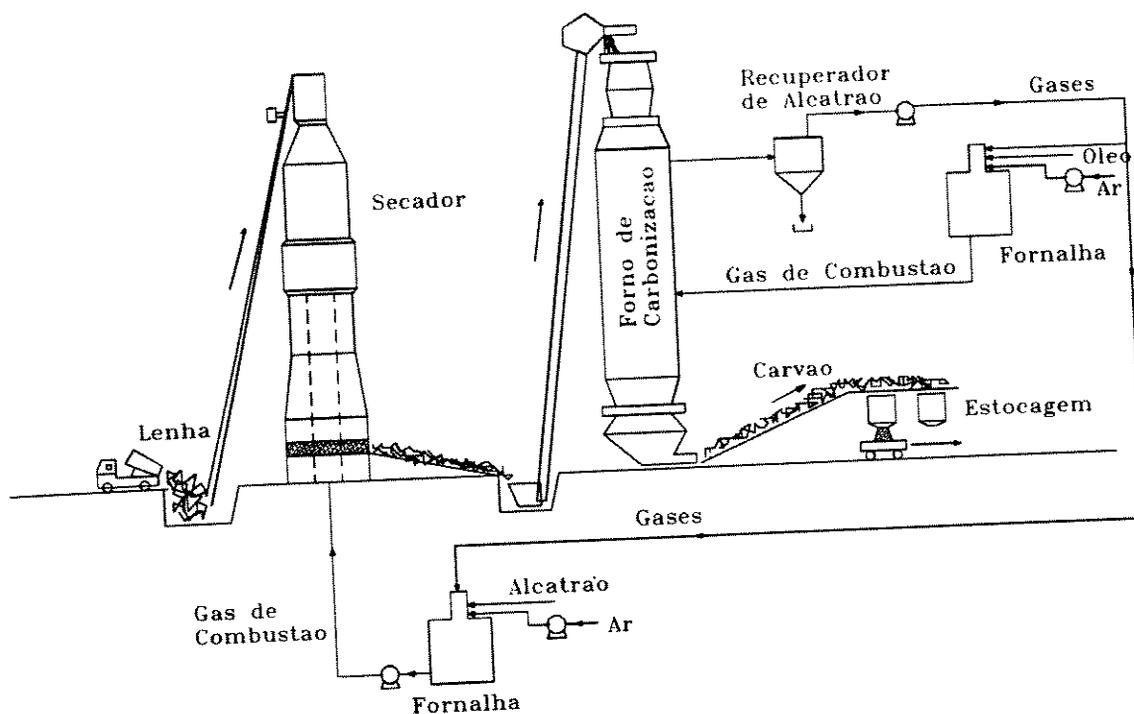
A tabela 2.4 descreve os dados de processo da retorta de carbonização contínua da ACESITA S.A.. Observa-se que o rendimento de carvão é maior que o obtido nos fornos de superfície.

Tabela 2.4. Dados de processo da retorta de carbonização contínua da ACESITA S. A.

Capacidade de produção de carvão vegetal	1.800 t/ano
Capacidade de produção de alcatrão	450 t/ano
Tempo de operação	4.500 horas/ano
Produtividade	0,4 - 0,6 t/hora
Rendimento de carvão vegetal (b.s.)	30 - 36 %
Rendimento de alcatrão	10 - 12 %
Carbono Fixo do carvão vegetal	78 - 86 %

Fonte: (REZENDE, 1992)

A figura 2.5 mostra um esboço de uma retorta de carbonização contínua.



Fonte: (GUIMARÃES, 1982)

Figura 2.5. Retorta para carbonização contínua

As retortas fornecem um rendimento de produção de carvão vegetal entre 30 e 36% (b.s.), com a vantagem de, na maioria dos casos, não ser necessária a utilização de um energético adicional para a geração de energia ao processo. O carvão produzido possui carbono fixo superior a 75%, (REZENDE, 1992). Atualmente, devido ao mercado restrito para as frações líquidas, produzidas nas retortas, e com a redução no consumo de carvão vegetal, substituído parcialmente pelo coque de carvão mineral, o tempo de operação das retortas contínuas foi substancialmente reduzido.

### 2.3.2 Processos eficientes para obtenção de carvão vegetal

De acordo com o rendimento estequiométrico da reação de celulose (componente básico da biomassa) para produzir carvão, o rendimento teórico total seria de 46% em massa (b.s.) (ANTAL, 1992, b):



Levando em consideração que o carvão vegetal utilizado comercialmente contém algum hidrogênio e oxigênio, que a lignina contida na biomassa é mais rica em carbono do que a celulose, e que existe a presença de outros componentes no carvão, torna-se praticamente impossível calcular um valor para o rendimento teórico de produção de carvão, a partir de biomassa, devido às incertezas existentes em relação às reações químicas de decomposição dos diversos constituintes da biomassa. Considerando-se intervalos representativos de composição de vários tipos de biomassa e carvões vegetais, estima-se que o rendimento médio teórico da produção de carvão vegetal é de 44 a 55% (b.s.) (ANTAL, 1992, b).

A partir dessas estimativas, foram realizados alguns estudos, buscando aumentar o rendimento de obtenção de carvão vegetal. Particularmente é abordada nesta seção, a descrição dos resultados obtidos no "Hawaii Natural Energy Institute" – EUA, em conjunto com outros organismos internacionais, através de processos de pirólise em câmaras seladas à pressões superiores à ambiente (ANTAL, 1991; ANTAL, 1992 a,b,c,d; DAI, 1993; CROSET, 1992; LEE, 1992).

Através da pirólise a pressões superiores à ambiente, conseguiu-se obter rendimentos de 30 a 47% de carvão vegetal, em relação à massa seca inicial da biomassa, e níveis de matéria volátil, carbono fixo e poder calorífico semelhantes aos obtidos nos processos convencionais atualmente utilizados. Os rendimentos maiores foram obtidos com tipos de biomassa de maior teor de lignina. Alguns tipos de biomassa, como a cana-de-açúcar, que contém outros componentes e baixos teores de lignina, apresentaram menores

rendimentos. A tabela 2.5 mostra a composição dos tipos de biomassa, utilizados em alguns ensaios experimentais, e os rendimentos de pirólise obtidos.

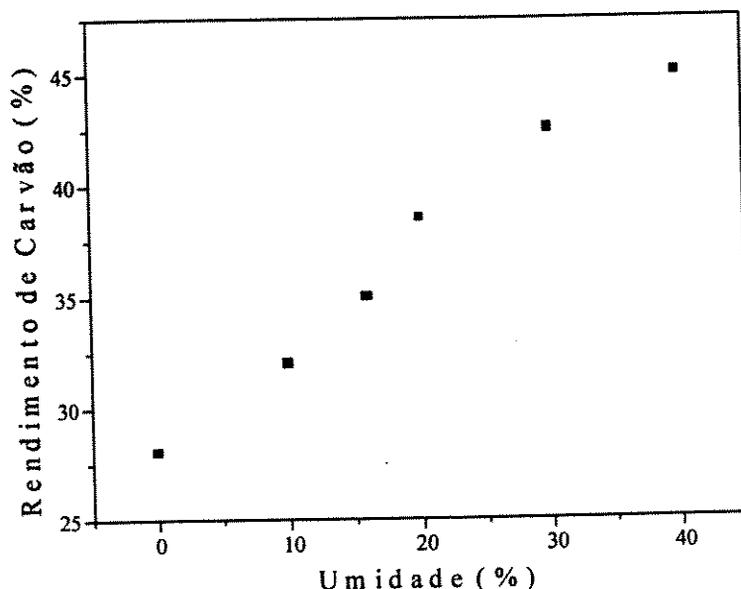
Tabela 2.5. Composição dos tipos de biomassa utilizados e os rendimentos de pirólise, obtidos no processo de pirólise, realizado pelo "Hawaii Natural Energy Institute" – EUA

	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lignina (%)	Rendimento (% b.s.)
<i>Eucalyptus Gumifera</i>	16	38	27	47,5
<i>Eucalyptus Saligna</i>	15	45	25	45,2
Bagaço de Cana	17	36	17	44,4
Sorgo Sacarino	18	36	16	41,4
<i>Luecaena Hibrida KX-3</i>	17	43	25	41,2
"Sweet Gum"	23	40	19	40,6
"Silver Maple"	23	40	22	40,3
<i>Populus Destoides</i>	21	39	26	38,7
Cana-de-Açúcar	18	37	15	38,0

Fonte: (ANTAL, 1992 b)

O processo baseia-se na pirólise com taxas de aquecimento e temperaturas finais controladas, realizada em câmara selada com ausência de oxigênio, onde submetem-se as amostras de biomassa a pressões superiores à atmosférica durante o processo. Observou-se que a água de formação e a umidade da biomassa agem como um catalisador, aumentando o rendimento de produção do carvão vegetal. Durante o processo, ocorre a retenção, por um período determinado, das fases de vapor de pirólise ( $H_2O$  e líquidos pirolenhosos), que permanecem em contato com a amostra em pressões relativamente altas. Verificou-se que, quanto maior a umidade do material, consegue-se obter maiores rendimentos de carvão vegetal, devido às fases de vapores em contato com a biomassa serem mais intensas e mais alto o potencial auto-catalisador da reação. A figura 2.6 mostra o rendimento de carvão vegetal (b.s.) em função do teor de umidade de amostras de madeira. O aumento do

rendimento de carvão também foi observado para outros tipos de biomassa, como é o caso da serragem e folhas e galhos de eucalipto (ver seção 3.2.2).



Fonte: (ANTAL, 1992 b)

Figura 2.6. Rendimentos de carvão vegetal (b.s.) em função do teor de umidade de amostras de madeira

Verificou-se que o incremento da pressão em valores superiores à atmosférica proporcionou um rápido crescimento do rendimento de carvão vegetal, até ocorrer uma estabilização em 3 MPa. Pressões superiores a 5 MPa não são recomendadas, devido à redução da taxa de crescimento do rendimento de carvão vegetal. Foram empregadas nos ensaios, pressões variando entre 0,5 e 6 MPa, com taxas de aquecimento de 5°C/min, temperaturas finais de 450 e 500°C e umidade da biomassa entre 6 e 45 % (b.u.). Os carvões apresentaram níveis de carbono fixo superiores a 80% (b.s.)

Os processos convencionais de pirólise para produção de carvão vegetal são realizados a baixas pressões, com a retirada dos voláteis do local da reação, através de exaustão natural ou forçada pela passagem de um gás de purga (geralmente nitrogênio). Nesses processos, a decomposição da celulose é explicada pelo mecanismo de Broido-Shafizadeh (VÁRHEGYI, 1993):



Através de várias análises químicas e físicas, comprovou-se que os carvões vegetais preparados em câmaras seladas possuem as mesmas propriedades e composição dos carvões preparados em reatores convencionais. Uma estimativa de uma análise de custos de um processo industrial indicou que, para a pirólise de madeira comercializada a US\$ 25/t, obtém-se um custo de produção de carvão vegetal de US\$ 70/t para 45% de rendimento em massa (b.s.), em relação à madeira inicial (ANTAL, 1991).

#### 2.4. A pirólise de resíduos agroflorestais

Os resíduos agroflorestais são sub-produtos vegetais de culturas alimentícias, agroindustriais, ou de exploração de florestas, que, em geral, não são utilizados diretamente como energéticos por possuírem baixos poder calorífico e densidade, alta umidade e formato geométrico irregular e disperso. São necessários, portanto, processamentos com o objetivo de aumentar a eficiência de utilização desses insumos, o que, em muitos casos, torna-se vantajoso, devido ao seu baixo custo de obtenção (BEZZON, 1994 b).

No Brasil, o interesse pela pirólise de resíduos agroflorestais deu-se, principalmente, no início da década de 80, através do CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR (1987), que encomendou um teste com bagaço de cana nas instalações piloto da ERCO (Energy Resources Company), em Massachussets, EUA. A instalação era composta de um reator em leito fluidizado, ciclones para a separação do carvão, lavador de gás para a separação do óleo e uma câmara para a queima do gás. O teste foi realizado com temperaturas de 480, 590 e 680°C, consumindo cerca de 400 kg/h de bagaço. A umidade inicial do bagaço foi de 9,8% (b.s.), sendo utilizadas partículas menores que 6,3 mm. A tabela 2.6 mostra os resultados dos ensaios realizados.

Tabela 2.6. Resultados dos ensaios de pirólise de bagaço de cana em leito fluidizado

		Temperatura do Reator (°C)		
		480	590	680
Fração Produzida (% b.s.)	Óleo	9,02	20,6	3,2
	Carvão	18,5	10,7	7,0
	Gás	54,7	57,4	77,4
Poder Calorífico (kJ/kg)	Óleo	26.000	26.300	25.800
	Carvão	31.700	31.400	31.800
	Gás	29.000	16.200	24.400

Fonte: (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, 1987)

Atualmente, o CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR realiza ensaios de produção de carvão vegetal a partir do bagaço de cana, através de um reator piloto de pirólise contínua que usa, como fonte de energia para o processo, a queima dos gases de pirólise recicláveis. O equipamento constitui-se, basicamente, de uma grelha de aproximadamente 2 m, com inclinação de 45°, na qual o bagaço flui por gravidade, chegando ao final do percurso já pirolisado. A grelha é vedada, sendo minimizadas as entradas de ar. Os gases e vapores produzidos na pirólise são evacuados por intermédio de um exaustor. O alcatrão é separado em um condensador a água e os gases combustíveis são conduzidos a queimadores de gás pobre, fornecendo a energia necessária ao processo. O bagaço a ser processado é alimentado continuamente na parte superior do reator e o carvão produzido é retirado na parte inferior. Resultados definitivos dos ensaios realizados ainda não estão disponíveis. O equipamento tem, como objetivo, uma produção localizada de carvão de bagaço em usinas ou destilarias, para uso próprio, ou comercialização no mercado de carvão vegetal.

A pirólise também pode ser realizada utilizando com briquetes resultantes de processos de compactação de resíduos agroflorestais (BEZZON, 1993 a). Com a pirólise, esses briquetes adquirem maiores teores de carbono e poder calorífico, podendo ser utilizados com maior eficiência na produção de energia e, também, como redutores

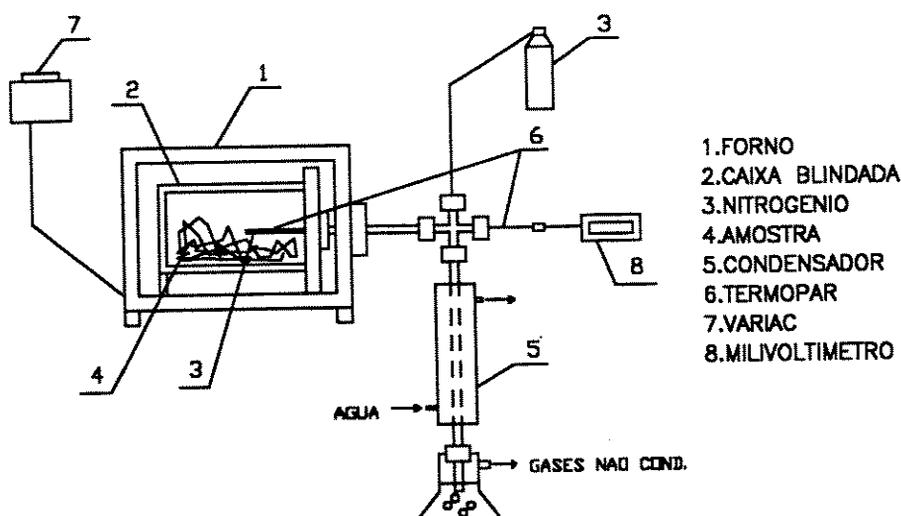
siderúrgicos, com as vantagens de possuírem formato geométrico definido e alta resistência mecânica.

No Grupo Combustíveis Alternativos - UNICAMP foram realizados ensaios laboratoriais de briquetagem a quente e pirólise posterior de serragem, bagaço e palha de cana (BEZZON, 1993 a,b, 1994 a,b,c). Para a compactação a temperaturas de pré-pirólise, foi utilizado um equipamento denominado "Célula de Pressão para Briquetagem a Quente", constituído basicamente de uma célula de aço com pistão, acoplada a um forno elétrico. Uma prensa manual de 15 t é utilizada para pressurizar a célula, simultaneamente ao aquecimento promovido pelo forno. As temperaturas utilizadas para os ensaios foram 200 e 250°C e as pressões de 20 e 25 MPa. Os briquetes apresentaram, em média, uma densidade de 1.000 kg/m<sup>3</sup> e um poder calorífico superior de 18.500 kJ/kg. Para a pirólise dos briquetes produzidos foi utilizado um "Sistema de pirólise com taxas de aquecimento controladas e atmosfera inerte (Nitrogênio)", que produz carvão vegetal e líquidos pirolenhosos a taxas de aquecimento e temperaturas finais relativamente baixas (BEZZON, 1997 a). Este sistema é constituído de:

- Caixa de carbonização de aço, vedada com amianto, onde é colocada a amostra a ser pirolisada;
- Forno com temperatura final de 1.200°C;
- Tubo de nitrogênio acoplado à caixa de carbonização, com o objetivo de proporcionar uma atmosfera inerte ao processo;
- Condensador à água corrente, acoplado à caixa de carbonização, com a função de condensar os voláteis decorrentes do processo durante a pirólise;
- Sistema de controle e leitura de temperaturas finais e taxas de aquecimento (Conjunto de VARIAC para controle da potência entregue ao forno e milivoltímetro acoplado a termopar para leitura de temperatura).

As taxas de aquecimento utilizadas foram 2 e 3°C/min, enquanto que as temperaturas finais de pirólise foram 350, 400 e 450°C. Os briquetes pirolisados apresentaram, em média, densidade de 550 kg/m<sup>3</sup>, poder calorífico superior de 27.000 kJ/kg e umidade em torno de 5% (b.u.).

A figura 2.7 mostra um esquema do sistema de pirólise.

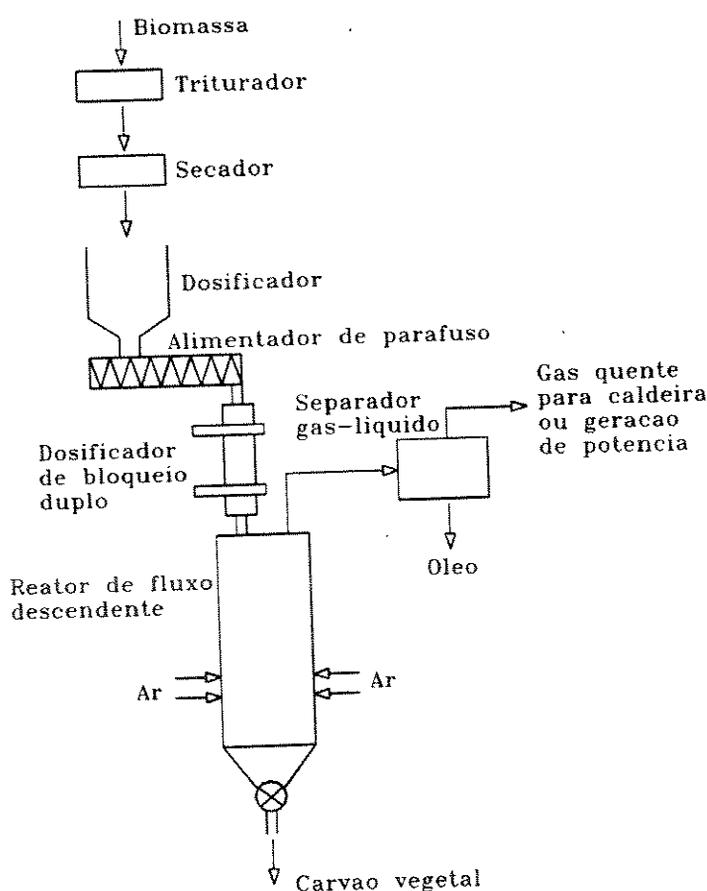


Fonte: (BEZZON, 1994 a)

Figura 2.7. Sistema de pirólise com taxas de aquecimento controladas e atmosfera inerte

A pirólise convencional de resíduos já é explorada comercialmente através de um processo que visa a obtenção de carvão vegetal e produtos líquidos (bio-óleo), desenvolvido pela BIO-ALTERNATIVE S.A. (1991), Suíça. Os resíduos mais comumente utilizados são palhas de cereais, casca de arroz, serragem, casca de coco, resíduos de colheita de algodão e café, entre outros. O esquema de uma planta piloto de 50 kg/h é mostrado na figura 2.8. A biomassa utilizada é constituída por partículas de dimensões de 5 a 50 mm, que recebem um tratamento prévio de secagem a níveis de 10-15% de umidade b.u., sendo posteriormente transportada para o topo do reator, onde a temperatura é de 120°C. A unidade de pirólise é um cilindro vertical de 3 m de comprimento e 1 m de diâmetro. A alimentação da biomassa é feita através de um alimentador horizontal de parafuso e um dosificador de bloqueio duplo. O calor necessário para a reação é obtido através de combustão interna, regulado por um sistema de injeção de ar dentro do reator. Na lateral do reator, a temperatura gira em torno de 1.000°C; entretanto, as temperaturas no interior são menores, resultando em um gradiente radial. A pressão do sistema encontra-se entre 200 e 500 Pa abaixo da pressão atmosférica. O carvão é removido através de uma válvula rotatória na base do reator, passando por um trocador de calor com água gelada, onde sai à temperatura de 40-50°C, sendo posteriormente armazenado em sacos plásticos

ou "containers", de aço. Os gases produzidos saem do topo do reator a 120°C, contendo compostos voláteis e água e passam por um separador gás-líquido a temperaturas de 110-120°C, onde o óleo é condensado, deixando-se passar os vapores de água e gases quentes, que podem ser utilizados em caldeiras ou resfriadores para a geração de potência. Os produtos líquidos podem ser utilizados em caldeiras sem maiores problemas. O material sólido pode ser posteriormente briquetado e utilizado como energético. Para serragem, o carvão produzido possui uma quantidade de voláteis entre 12 e 18% e um poder calorífico de 29,3-30,0 MJ/kg. O rendimento é da ordem de 30% para o carvão e 15% para o bio-óleo, em relação à biomassa seca introduzida no reator. O poder calorífico do gás combustível produzido é de 3,8-5,5 MJ/Nm<sup>3</sup>.



Fonte: (BIO-ALTERNATIVE S.A., 1991)

Figura 2.8. Diagrama de fluxo do processo de produção de carvão vegetal

## **CAPÍTULO 3**

## Capítulo 3

### Obtenção de carvão vegetal com altos rendimentos

#### 3.1 Introdução

Um dos principais objetivos deste trabalho foi desenvolver experimentalmente a tecnologia inicialmente concebida no “Hawaii Natural Energy Institute (HNEI) - University of Hawaii”, para a obtenção de carvão vegetal com altos rendimentos (ver seção 2.3.2). Através desse processo, foram obtidos rendimentos de 43 a 47% de carvão vegetal e níveis de material volátil, carbono fixo e poder calorífico semelhantes aos processos convencionais (ANTAL, 1991). Percebeu-se, portanto, que esse processo é uma boa alternativa para o Brasil, que produz grandes quantidades de carvão vegetal com tecnologias primitivas de baixa eficiência. Torna-se possível, portanto, um melhor aproveitamento da lenha nativa ou reflorestada e de resíduos agroflorestais disponíveis à baixo custo, com a possibilidade da redução de custos econômicos e ambientais (BEZZON, 1994 d). A realização de ensaios experimentais teve, como objetivo principal, a determinação dos parâmetros envolvidos no processo (temperatura, pressão, umidade, etc.), em função do tipo de biomassa utilizado. Procurou-se escolher, para os ensaios, alguns tipos de biomassa importantes para o Brasil, como resíduos agrícolas e florestais (bagaço de cana, serragem, folhas e galhos de eucalipto) e lenha de eucalipto.

Os ensaios de pirólise foram realizados nas instalações do Grupo Combustíveis Alternativos (GCA) - UNICAMP e do “HNEI – University of Hawaii”. Os equipamentos envolvidos, os ensaios realizados e os resultados obtidos são descritos em detalhes nas seções 3.2 e 3.3 deste capítulo.

As principais propriedades energéticas dos diversos tipos de biomassa utilizados e dos carvões vegetais, produzidos neste trabalho, foram determinadas, sendo possível, dessa forma, uma análise mais completa dos resultados proporcionados pelos ensaios experimentais. Para isso, alguns métodos de caracterização de biomassa e carvão vegetal foram utilizados. A descrição detalhada desses métodos e a caracterização das principais propriedades dos insumos utilizados nos ensaios são descritas no **Apêndice 1**.

## **3.2 Atividades experimentais de pirólise no GCA/UNICAMP**

### **3.2.1 Pirólise a pressões ambientes com atmosfera inerte**

O objetivo principal da pirólise a pressões superiores à ambiente é o de obter um processo mais eficiente, com maiores rendimentos de produção de carvão vegetal, onde os vapores de pirólise e a umidade original da biomassa se mantêm em contato com o carvão a ser produzido, contribuindo favoravelmente para o aumento de eficiência. Para se obter um valor quantitativo desse aumento de eficiência em relação aos processos convencionais, é necessário que se tenham, para uma determinada temperatura de pirólise e taxa de aquecimento, os valores de rendimento de produção de carvão vegetal a pressões ambientes com atmosfera inerte (ANTAL, 1992). Com isso, consegue-se obter um padrão inicial, sendo possível comparar, posteriormente, o aumento de produtividade e, conseqüentemente, realizar uma análise do processo. Através de uma comparação dos resultados obtidos nesta seção, com os ensaios de pirólise a pressões superiores à ambiente, é possível fazer uma avaliação da eficiência dos dois processos.

Experimentalmente, os resultados da pirólise à pressão ambiente foram obtidos utilizando o "Sistema de pirólise com taxas de aquecimento controladas e atmosfera inerte" (figura 2.7), disponível no GCA. Nesse equipamento, a amostra a ser pirolisada é colocada em uma caixa de aço vedada com amianto, dentro de uma mufla com temperatura controlada através de um Variac regulador da potência entregue ao forno. Introduce-se nitrogênio dentro da caixa, para se obter uma atmosfera inerte. Os gases de pirólise são retirados do contato com a amostra e circulados através de um condensador à água corrente, obtendo-se, dessa forma, os líquidos condensáveis. O processo é semelhante à operação das retortas de carbonização utilizadas industrialmente. As amostras utilizadas nos ensaios à pressão ambiente foram de bagaço de cana e serragem. Os ensaios foram realizados com temperaturas finais de 400, 450 e 500°C, taxas de aquecimento de 4°C/min e tempo de residência à temperatura final de 20 minutos. Os resultados de análise imediata\*, poder calorífico superior (PCS)\* e o rendimento em massa de carvão produzido, por massa seca de biomassa \*\*, são dados na tabela 3.1, para o bagaço de cana, e na tabela 3.2 para a serragem.

Tabela 3.1. Parâmetros utilizados, propriedades e rendimentos do carvão, obtidos nos ensaios de pirólise do bagaço de cana a pressão ambiente, com taxa de aquecimento de 4°C/min e tempo de residência a temperatura final de 20 min

Temperatura final (°C)	400	450	500
Voláteis ( $\pm 0,4\%$ b.s.)	38,7	32,3	25,3
Carbono fixo ( $\pm 0,5\%$ b.s.)	57,5	63,0	68,0
Cinzas ( $\pm 0,2\%$ b.s.)	3,8	4,7	6,7
PCS ( $\pm 200$ kJ/kg)	27.300	28.500	29.600
Rendimento em massa ( $\pm 0,4\%$ b.s.)	39,2	35,1	29,4

\* Os ensaios foram feitos em triplicata, sendo o erro, o desvio padrão das três medidas.

\*\* O rendimento de carvão obtido é definido como sendo a massa seca de carvão produzido, dividada pela massa seca do insumo inicial.

Tabela 3.2. Parâmetros utilizados, propriedades e rendimentos do carvão, obtidos nos ensaios de pirólise da serragem a pressão ambiente com taxa de aquecimento de 4°C/min e tempo de residência a temperatura final de 20 min

Temperatura final (°C)	400	450	500
Voláteis ( $\pm 0,4\%$ b.s.)	36,3	30,7	25,5
Carbono fixo ( $\pm 0,5\%$ b.s.)	60,2	65,4	70,1
Cinzas ( $\pm 0,2\%$ b.s.)	3,5	3,9	4,4
PCS ( $\pm 200$ kJ/kg)	27.700	29.700	30.700
Rendimento em massa ( $\pm 0,4\%$ b.s.)	40,1	36,4	30,3

### 3.2.2 Pirólise a pressões superiores à ambiente

Para a realização de ensaios de pirólise a pressões superiores à ambiente em escala experimental (bancada), foi projetada e construída, nas instalações do GCA, uma célula de aço inox, denominada "Célula de pirólise a altas pressões", com formato cilíndrico e um volume interno de 160 cm<sup>3</sup>, sendo totalmente vedada, o que impede o escape de gases para a atmosfera. A tampa possui oito parafusos de aço e a vedação é feita através de um anel de cobre colocado entre a tampa e a célula. Sobre a tampa, tem-se um manômetro para a medição da pressão interna da célula. O tratamento térmico é realizado introduzindo-se a célula em uma mufla com aquecimento controlado. A pressão final da pirólise depende da temperatura, da quantidade em massa e umidade da amostra de biomassa. Após a finalização do ensaio, a mufla é desligada, sendo a amostra resfriada até a temperatura ambiente e retirada para análises posteriores. A figura 3.1 fornece um esboço do equipamento.

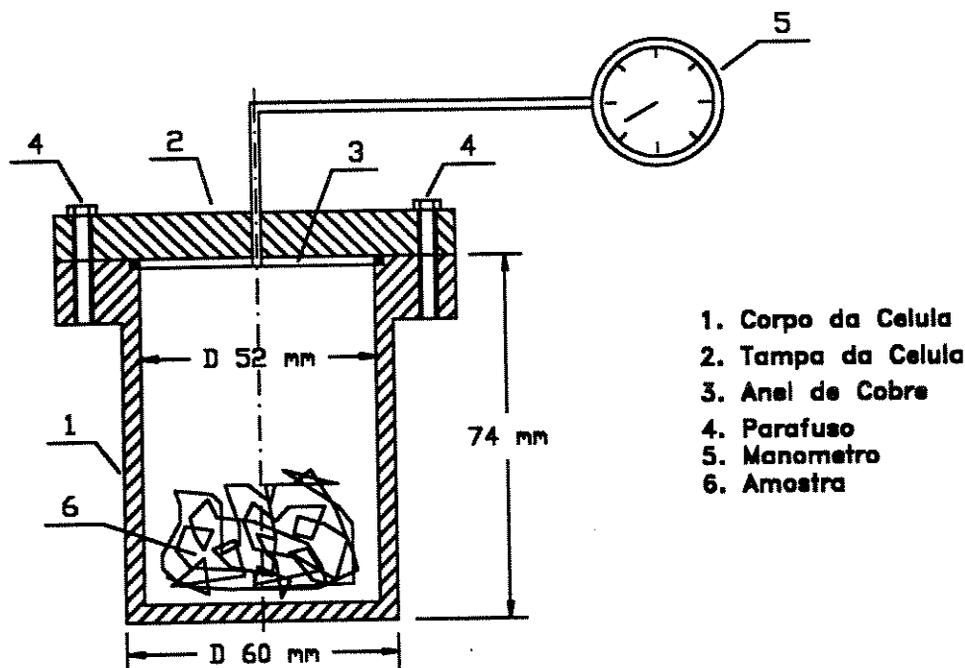


Figura 3.1. Célula de pirólise a altas pressões

Realizou-se ensaios de pirólise a pressões superiores à ambiente, utilizando como matéria-prima bagaço de cana, serragem e folhas e galhos de eucalipto. Tabelas descrevendo os parâmetros utilizados nos ensaios, o rendimento de produção de carvão (b.s.) em relação aos insumos iniciais, o poder calorífico superior (PCS) e a análise imediata do carvão obtido são mostradas no **Apêndice 2**. A análise dos resultados obtidos pode ser feita através de gráficos do rendimento de carvão vegetal, PCS, teores de carbono fixo e voláteis em função da temperatura e pressão de pirólise e umidade inicial. Esses gráficos são representados nas figuras 3.2 a 3.9.

No caso do bagaço de cana, variou-se a temperatura e pressão de pirólise, mantendo-se constante a umidade inicial (30% b.u.), taxa de aquecimento (4°C/min) e o tempo de residência à temperatura final (20 min). Durante o resfriamento, a célula foi mantida fechada o tempo todo e a umidade inicial e os vapores de pirólise condensados foram incorporados ao carvão, aumentando, dessa forma, sua umidade final. Gráficos do rendimento, PCS, teor de voláteis e carbono fixo para o carvão produzido, a partir do bagaço de cana, são representados nas figuras 3.2 a 3.5.

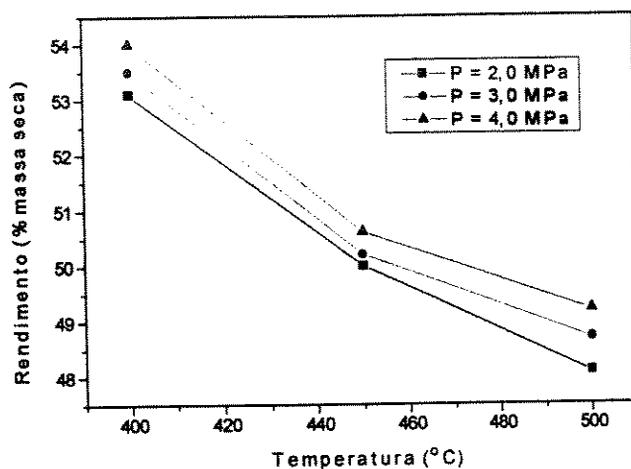


Figura 3.2. Rendimento de produção de carvão vegetal em função da temperatura e pressão de pirólise do bagaço de cana

Observou-se que o rendimento de produção de carvão diminui com o aumento da temperatura e aumenta com a pressão nas faixas estudadas (figura 3.2).

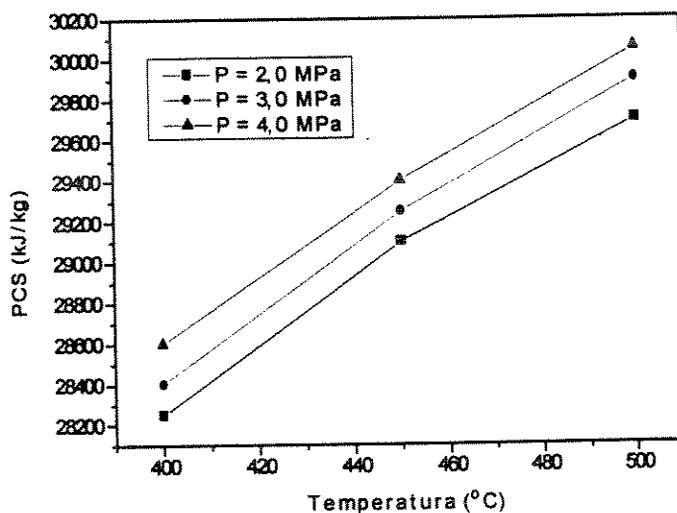


Figura 3.3. Poder Calorífico Superior (PCS) do carvão vegetal em função da temperatura e pressão de pirólise do bagaço de cana

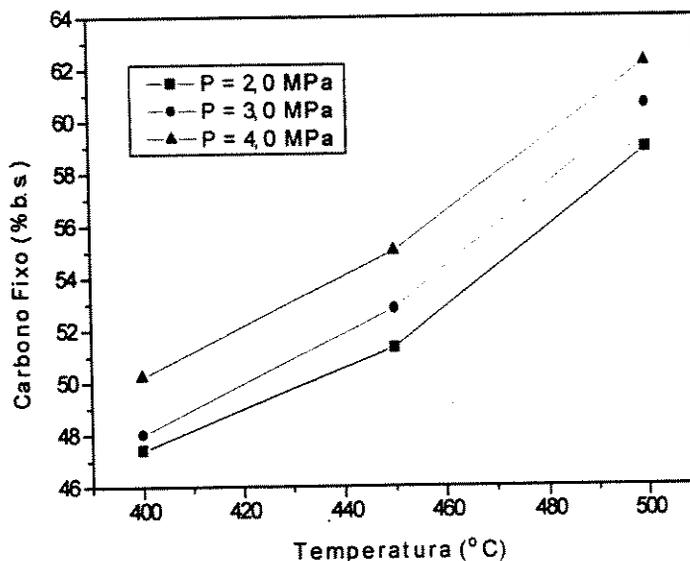


Figura 3.4. Teor de carbono fixo do carvão vegetal em função da temperatura e pressão de pirólise do bagaço de cana

O PCS e a proporção de carbono fixo aumentam com a temperatura e a pressão (figuras 3.3 e 3.4), o que indica um carvão de melhor qualidade energética. O rendimento está intimamente ligado aos teores de carbono fixo e voláteis, pois quanto maior a devolatilização, maior a perda de massa, o que reduz o rendimento. Observou-se também, nos experimentos, que o PCS e a proporção de carbono fixo diminuem com o aumento da umidade inicial da biomassa. Ressalta-se que a variação da temperatura produz um efeito mais significativo que a variação da pressão nos valores do PCS e na proporção de carbono fixo nas amostras.

A proporção de voláteis diminui com o aumento da temperatura e da pressão (figura 3.5), pois, no caso do aumento da temperatura, a devolatilização é maior, enquanto que, no caso do aumento da pressão, o mecanismo de pirólise é modificado de forma a aumentar o teor de carbono fixo e reduzir o teor de voláteis.

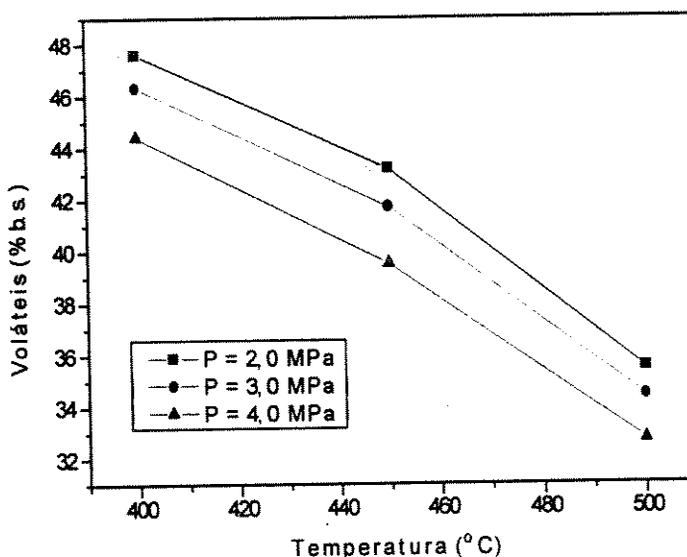


Figura 3.5. Teor de voláteis do carvão vegetal em função da temperatura e pressão de pirólise do bagaço de cana

No caso da serragem e das folhas e galhos de eucalipto, variou-se sistematicamente a pressão de pirólise e a umidade inicial da biomassa, mantendo-se constantes a temperatura final de pirólise (500°C), taxa de aquecimento (4°C/min) e o tempo de residência a temperatura final (20 min). Durante o resfriamento, a célula foi aberta à 110°C, possibilitando que os vapores de água, formados no processo, fossem retirados, reduzindo consideravelmente a umidade do carvão produzido. Esse procedimento foi adotado, pois percebeu-se que as amostras de bagaço de cana apresentaram umidade muito alta.

Gráficos do rendimento de carvão vegetal e do PCS, em função da pressão de pirólise e umidade da biomassa inicial para a serragem e para as folhas e galhos de eucalipto, são representados nas figuras 3.6 a 3.9.

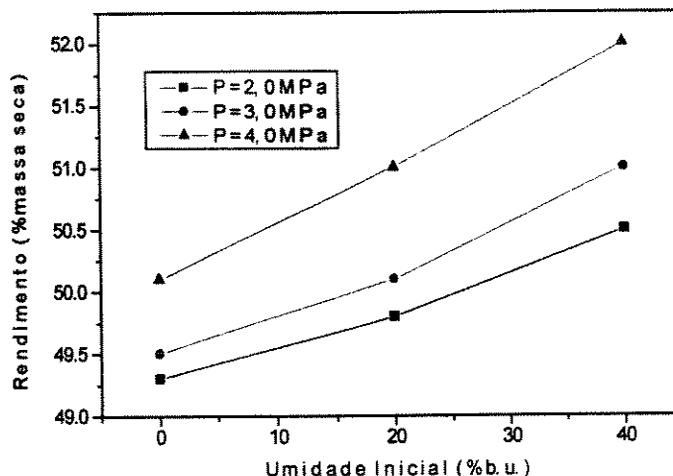


Figura 3.6. Rendimento de produção de carvão vegetal em função da pressão de pirólise e umidade inicial da serragem

Da mesma forma que para o bagaço, com a serragem e as folhas e galhos de eucalipto observou-se um aumento do rendimento do carvão com a pressão. O fato interessante é que o rendimento de carvão aumenta com a umidade inicial, pois os vapores formados, resultantes da evaporação da umidade e devolatilização da biomassa, ficam retidos na célula, modificando o mecanismo de pirólise para que o rendimento aumente (figuras 3.6 e 3.8).

Embora o rendimento aumente, o PCS diminui com a umidade (figuras 3.7 e 3.9), o que significa um menor teor de carbono fixo no carvão. Portanto, conclui-se que a aplicação de pressões superiores à ambiente apresenta maiores vantagens em relação ao aumento da umidade da amostra, pois, com o aumento da pressão, o rendimento e o PCS do carvão aumentam, enquanto que amostras com maior umidade inicial resultam em um maior rendimento de carvão, mas com menor PCS. Por outro lado, um aumento da pressão representa um aumento de custos para um equipamento em escala industrial. Deve-se, portanto, estabelecer um limite máximo para a pressão em função dos custos envolvidos em equipamentos e do rendimento possível de ser obtido.

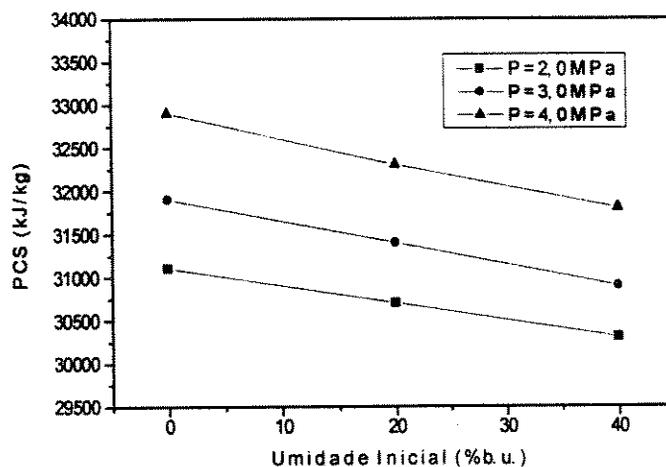


Figura 3.7. Poder Calorífico Superior (PCS) do carvão vegetal em função da pressão de pirólise e umidade da serragem inicial

Observou-se maiores rendimentos de produção de carvão, utilizando a serragem como matéria-prima em relação às folhas e galhos de eucalipto e o bagaço de cana. A serragem utilizada, por apresentar maior teor de carbono fixo e menores teores de cinzas, proporcionou maiores rendimentos de produção e PCS, caracterizando-se, dessa forma, em uma matéria-prima de melhor qualidade, comparativamente aos outros insumos analisados.

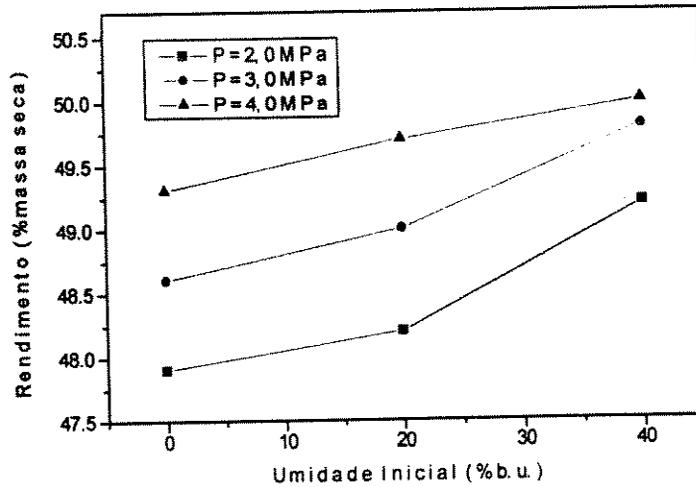


Figura 3.8. Rendimento de produção de carvão vegetal em função da pressão de pirólise e da umidade inicial das folhas e galhos de eucalipto

Da mesma forma que para a serragem, o rendimento do carvão produzido a partir das folhas e galhos de eucalipto aumenta com a pressão e a umidade das amostras, enquanto que o PCS aumenta com a pressão e diminui com a umidade (figuras 3.8 e 3.9).

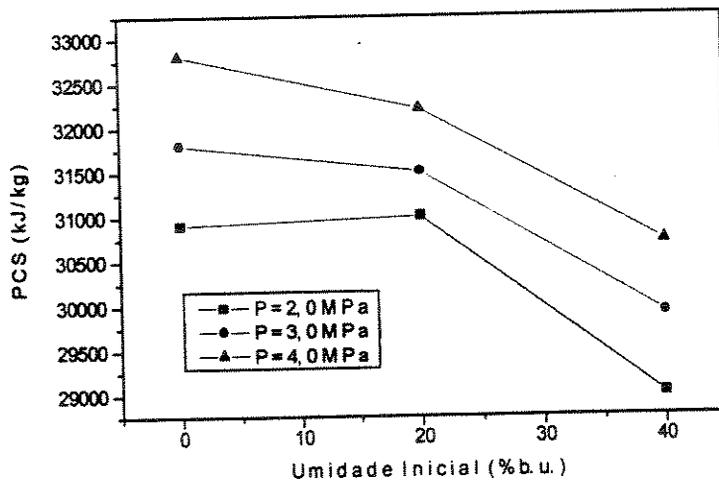


Figura 3.9. Poder Calorífico Superior (PCS) do carvão vegetal em função da pressão de pirólise e umidade das folhas e galhos de eucalipto

Os resultados dos ensaios de pirólise a pressões superiores à ambiente, realizados no GCA, apresentaram-se satisfatórios, permitindo alcançar rendimentos de produção de carvão vegetal em torno de 50% em massa seca, com propriedades energéticas semelhantes a carvões produzidos comercialmente. Em relação aos ensaios realizados à pressão ambiente (seção 3.2.1), obteve-se, em média, um aumento de 15% no rendimento da pirólise, o que significa uma melhora em torno de 50% na eficiência do processo. Os resultados do PCS e análise imediata apresentaram-se semelhantes aos obtidos com ensaios à pressão ambiente, o que significa um carvão com propriedades energéticas comparáveis.

Apesar do PCS e do rendimento aumentarem com a pressão na faixa de 2 a 4 MPa, este aumento não é tão significativo e indica apenas uma tendência. De acordo com estudos anteriores, os maiores ganhos de rendimento são obtidos na faixa de pressões até 2 MPa (ANTAL, 1992 b).

Verificou-se um índice de umidade, no carvão produzido a partir do bagaço de cana, razoavelmente alto (em torno de 50% b.u.). Este fato resulta da permanência dos vapores presentes na célula durante o resfriamento da amostra. Nos ensaios, utilizando serragem e folhas e galhos de eucalipto, através da abertura da célula de pirólise durante o resfriamento à 110°C, foi possível retirar grande parte do vapor d'água formado no processo, o que proporciona um carvão de baixa umidade e com possibilidades de utilização imediata. No caso de um processo industrial, através da utilização de válvulas de escape de gases, é possível se obter um carvão com baixo índice de umidade, dispensando-se uma etapa de secagem posterior, o que aumenta, dessa forma, a atratividade econômica do processo. Através deste procedimento, é possível também coletar os produtos químicos voláteis e gases produzidos. Dependendo da temperatura de retirada desses vapores, durante o resfriamento, é possível se obter um carvão com um índice de umidade nulo, o que o valoriza consideravelmente, em termos energéticos.

Os parâmetros de operação do processo de pirólise devem ser determinados em função das características do carvão desejado. Por exemplo, para utilização energética é mais importante um maior rendimento com médio PCS (~ 28000 kJ/kg), aproveitando-se a

energia contida nos voláteis para queima e geração de energia. Por outro lado, para o uso na siderurgia, são desejáveis altos teores de carbono fixo e PCS (~ 32000 kJ/kg), o que reduz o rendimento de carvão.

A célula de pirólise proporcionou condições de fornecer em escala experimental, bons resultados de rendimentos da pirólise de biomassa a pressões superiores à ambiente. No entanto, sua principal limitação reside na pequena capacidade de carga, produzindo amostras de carvão na faixa de poucas gramas. Uma outra limitação é a impossibilidade de controle da pressão durante o processo. No caso da célula, a pressão interna aumenta com a temperatura, até estabilizar à pressão final, que é função da quantidade e da umidade da amostra de biomassa carregada inicialmente. Devido à sua pequena dimensão, tornou-se possível a aplicação de pressões elevadas (até 4 MPa), o que se torna anti-econômico em reatores de maiores dimensões, em escala industrial ou protótipo.

### **3.3 Atividades experimentais de pirólise no “HNEI - University of Hawaii”**

As atividades realizadas no HNEI, durante o período de outubro/1995 a setembro/1996, foram basicamente a obtenção de carvão vegetal e carvão ativado em processos de alta eficiência, em termos de rendimentos dos produtos obtidos em relação à biomassa inicial. Para tanto, foram utilizadas a estrutura de pesquisa e equipamentos do HNEI, sob a coordenação do Prof. Dr. Michael Jerry Antal, Jr. O processo para carvão vegetal é realizado a pressões superiores à atmosférica, com temperaturas controladas, utilizando um reator vertical denominado “Reator de Laboratório”.

#### **3.3.1 Descrição do Reator de Laboratório**

O equipamento utilizado, para a realização dos ensaios, é um reator projetado e construído pelos pesquisadores do HNEI para converter até 2 kg de biomassa em carvão vegetal, com altos rendimentos de produção, e, posteriormente, ativar o carvão produzido em uma mistura ar/vapor d'água (ou N<sub>2</sub>) para a obtenção de carvão ativado, podendo ser utilizado com pressões de até 3 MPa e temperaturas de 600°C (DAI, 1995).

Um esquema do reator é apresentado na figura 3.10. O sistema é composto basicamente de quatro seções: reator principal, gerador de vapor (caldeira), linha de ar e linha de exaustão. Cada seção é descrita resumidamente a seguir.

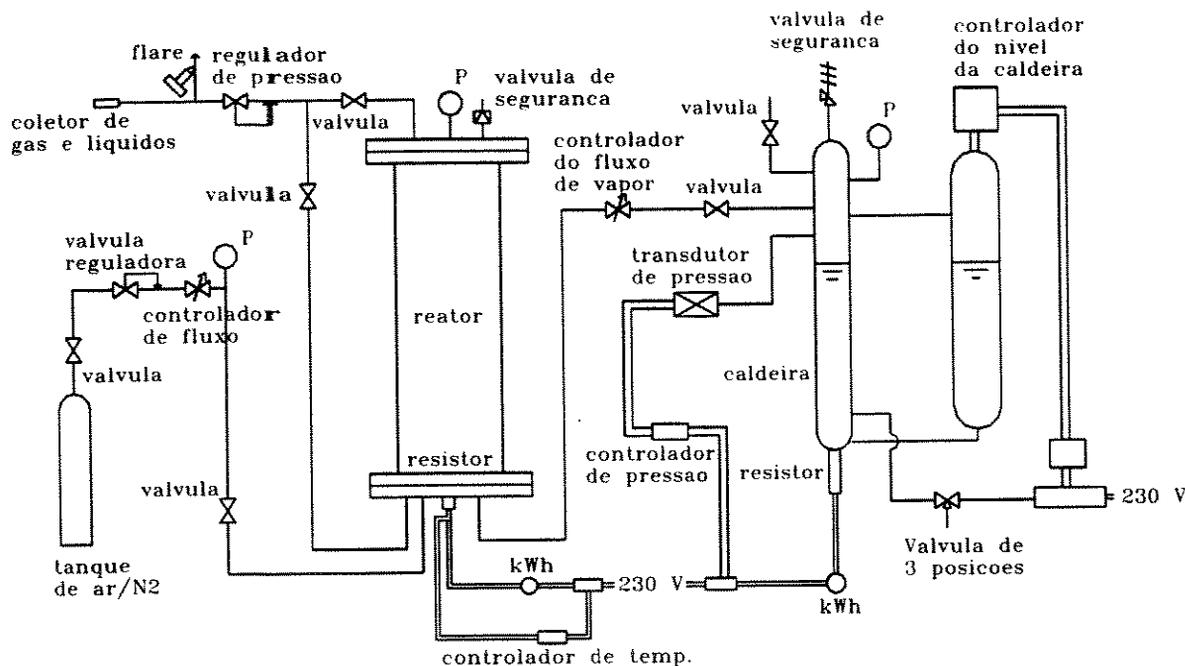


Figura 3.10. Esquema do reator de laboratório utilizado nos ensaios experimentais

**Reator Principal:** O reator principal é constituído de um cilindro de aço com 152 mm de diâmetro externo, 11 mm de espessura de parede e 1220 mm de comprimento, com capacidade de aproximadamente 7 litros. Duas flanges, uma superior e outra inferior, promovem a vedação do reator. A flange superior possui uma tampa, por onde é introduzida a biomassa inicial e retirado o carvão. A fonte de calor é fornecida por aquecedores elétricos internos e externos. Dois aquecedores internos fornecem calor para os processos de pirólise e ativação. Um aquecedor externo fornece calor com o objetivo de pré-aquecer as paredes do reator antes do ensaio e reduzir o tempo total de processo. Dois medidores de energia elétrica registram a quantidade de energia entregue ao sistema. Três termopares colocados em um tubo, longitudinalmente no interior do reator, fornecem o perfil de temperatura da biomassa em função de sua posição vertical no reator. Outros dois termopares são posicionados em contato com a biomassa, reproduzindo, desta forma, a temperatura do leito durante o experimento. Os termopares estão conectados a um

microcomputador, que registra a temperatura, em função do tempo de processo. Um termopar, posicionado dentro de um dos aquecedores internos, fornece o sinal para um controlador de temperatura, ajustado para manter uma temperatura constante no aquecedor. Todas as superfícies do reator, sujeitas a aquecimento, são cobertas com isolantes térmicos (amianto e lã de quartzo).

Gerador de Vapor: O gerador de vapor tem como objetivo fornecer vapor d'água para o processo de ativação. O vapor tem, como objetivos principais, manter a temperatura do leito de carvão constante e diluir o oxigênio durante a ativação. O corpo principal do gerador de vapor é constituído de um cilindro de aço de 60 mm de diâmetro externo, espessura de 5,5 mm e comprimento de 1200 mm. Um aquecedor elétrico de 356 mm de comprimento é posicionado na parte interna do gerador. Uma válvula de segurança é colocada no topo, podendo ser usada para o escape do vapor em caso de emergência. Uma válvula globo é colocada na linha de vapor, com o objetivo de conectar e desconectar o gerador do reator. Um controlador de pressão, com um manômetro, indica e controla a pressão do vapor através do fornecimento de energia ao aquecedor. Água é fornecida continuamente ao gerador por uma bomba de alta pressão com vazão ajustável. Para evitar condensação na linha de vapor, antes da entrada do reator, foram colocados aquecedores elétricos na tubulação de vapor. Todas as superfícies sujeitas a aquecimento são cobertas com isolante térmico.

Linha de Ar e N<sub>2</sub>: O ar é utilizado como oxidante para o processo de ativação e o nitrogênio (N<sub>2</sub>) pode ser utilizado alternativamente ao vapor d'água para diluir o oxigênio e retirar o calor do leito de carvão. O N<sub>2</sub> também é utilizado para pressurizar o reator antes da pirólise e lavar os gases produzidos ao final do processo. Ar e N<sub>2</sub> são fornecidos por tanques padrões de 9 kg. Um controlador de fluxo e um redutor de pressão são utilizados para regular a quantidade e a pressão do ar introduzido no reator. A vazão de N<sub>2</sub> é controlada por uma válvula de fluxo. Durante a ativação, o ar é aquecido à mesma temperatura do vapor antes de se misturarem, a fim de evitar condensação de água na tubulação.

Linha de Exaustão: Amostras dos produtos gasosos produzidos na reação são eventualmente coletadas para análise. O restante é queimado por um “flare” durante o ensaio. Vácuo é aplicado ao tubo de exaustão para coletar os líquidos de pirólise e vapor d’água.

### 3.3.2 Experimentos em pirólise

Os ensaios de pirólise no reator de laboratório foram realizados com o objetivo de produzir carvão vegetal com altos rendimentos de produção. Desde 1992, os pesquisadores do HNEI realizaram ensaios de pirólise, utilizando diversos tipos de biomassa, variando sistematicamente pressão, temperatura de pirólise e umidade inicial da biomassa. Através da análise dos resultados e caracterização do carvão, determinou-se que os parâmetros de operação, que fornecem melhores rendimentos e propriedades energéticas do carvão produzido e não comprometem a integridade física do reator, são pressão de 1 MPa, temperatura de 450°C, com a biomassa seca ao ar à temperatura ambiente (umidade determinada pelas condições ambientais). Ressalta-se também que para reatores em escala industrial, pressões e temperaturas superiores a 1 MPa e 450°C resultam em maiores custos de equipamentos e custos operacionais, que não justificam o aumento de rendimento obtido.

Procedimento: O procedimento básico de operação do reator, para a obtenção de carvão vegetal, é descrito a seguir. Pesa-se a matéria-prima (biomassa) a ser utilizada e, em seguida, carrega-se o reator. O reator é selado e pressurizado com nitrogênio, para evitar oxidação da biomassa nos primeiros estágios da pirólise. Em seguida, liga-se o aquecedor externo até a temperatura das paredes do reator atingir 150°C (cerca de 90 minutos), quando, então, são ligados os aquecedores internos. O aquecedor externo é ajustado de forma a manter a parede do reator a uma temperatura média de 200°C. Com o aumento da temperatura, no interior do reator, a reação de pirólise se inicia, ocorrendo aumento da pressão devido a geração de gases. Para manter a pressão em um valor constante durante o experimento, são realizados alívios através da abertura controlada da válvula de escape. Durante o ensaio, um computador fornece o perfil de temperaturas do reator. O

experimento é conduzido até que a temperatura do reator se estabilize e não ocorra mais a produção de gás. Ao final do experimento, os aquecedores são desligados e o reator despressurizado. Em seguida, é realizada uma lavagem com nitrogênio para evitar que gases e vapores permaneçam em contato com o carvão. Após resfriar até a temperatura ambiente, o reator é descarregado e o carvão pesado. Calcula-se, então, a umidade e o rendimento do carvão produzido.

**Resultados:** Alguns dos principais ensaios realizados pelos pesquisadores do HNEI, estão descritos na tabela 3.3, para pressão de 1 MPa e temperatura de 450° C.

Tabela 3.3. Ensaios de pirólise realizados pelos pesquisadores do HNEI, para pressão de 1 MPa e temperatura de 450° C

Matéria-Prima (Biomassa)	Rendimento (% b.s.)	Carbono Fixo (% b.s.)	Voláteis (% b.s.)	Cinzas (% b.s.)	PCS (MJ/kg)
Eucalipto	46	78,6	20,2	1,2	32,6
Kiawe	53	60,1	38,9	1,0	26,1
Leucaena	42	67,6	30,0	2,4	29,8
Norway Spruce	40	65,4	34,1	0,5	30,2
Bagaço de Cana	44	64,7	32,6	2,7	28,3
Casca de Coco	49	62,8	26,7	10,5	26,2

b.s. - Base Seca

PCS - Poder Calorífico Superior

Fonte: (ANTAL, 1992 b)

Os ensaios no HNEI envolveram a pirólise de eucalipto e resíduos de macadamia. A produção de castanha de macadamia é bastante difundida no Hawaii, sendo utilizada como produto alimentício de alto valor comercial, para consumo interno e exportação. A castanha comestível é protegida por uma concha de alta resistência mecânica e externamente por uma casca de alta porosidade e baixa resistência mecânica. Ressalta-se que, para aumentar a produção, anualmente realiza-se a poda de galhos e folhas. Com isso,

a produção comercial de castanha de macadamia gera uma grande quantidade de resíduos vegetais, que normalmente, não são utilizados (DAI, 1993). Devido à grande disponibilidade de resíduos de macadamia na região, optou-se por realizar ensaios de pirólise utilizando esses insumos (com destaque à concha de macadamia, que possui alta resistência mecânica e alto teor de carbono fixo). Por outro lado, escolheu-se realizar ensaios com eucalipto, porque trata-se de uma espécie de grande utilização a nível mundial, com destaque para o Brasil que utiliza o eucalipto para a produção de carvão vegetal, tanto para uso energético como siderúrgico.

A tabela 3.4 descreve os principais parâmetros e resultados dos ensaios de pirólise e os resultados da análise imediata e poder calorífico superior (PCS) das amostras. Os ensaios foram realizados a pressão de 1 MPa, variando-se a quantidade de biomassa inicial.

Tabela 3.4. Principais parâmetros e resultados do ensaios de pirólise realizados no HNEI

Biomassa	Macadamia					Eucalipto (6)	Eucalipto (7)
	Galho (1)	Casca (2)	Concha (3)	Concha (4)	Concha (5)		
Umidade Inicial (% b.s.)	16,9	23,3	11,6	14,0	10,9	13,0	13,6
Temperatura Pirólise (°C)	430	430	430	450	450	450	420
Tempo Aquecimento (min)	150	180	150	60	70	75	120
Rendimento (± 0,2 % b.s.)	39,2	42,9	48,4	44,4	41,2	38,3	40,8
PCS (± 200 kJ/kg)	30.400	29.300	32.100	32.900	33.200	30.200	29.700
<b>Análise Imediata</b>							
Voláteis (± 0,4% b.s.)	25,4	18,4	25,6	22,3	20,9	26,5	29,1
Carbono Fixo (± 0,4% b.s.)	74,0	75,2	74,1	76,9	78,1	71,6	69,3
Cinzas (± 0,1% b.s.)	0,6	6,4	0,3	0,8	1,0	1,9	1,6

b.s.: base seca

Observa-se que, para o mesmo tipo de biomassa, um aumento de temperatura resulta em maiores poder calorífico e teor de carbono fixo e menores rendimentos.

Análise dos Resultados: Observou-se, através dos resultados da análise imediata e do PCS, que os carvões vegetais produzidos no Reator de Laboratório, apresentam propriedades energéticas semelhantes aos carvões comerciais. Por exemplo, para a indústria siderúrgica é necessário que os carvões apresentem um nível de carbono fixo maior que 70%. Os carvões derivados de concha de macadamia apresentaram maiores índices de carbono fixo e PCS, devido ao fato do precursor apresentar melhores propriedades energéticas. Percebe-se, também, que o PCS apresenta uma relação direta com o teor de carbono fixo e inversa com relação ao teor de voláteis, ou seja, quanto maior o teor de carbono fixo, maior o PCS. A umidade do carvão obtido é nula e, como o reator é vedado, durante seu resfriamento, forma-se um vácuo relativo na amostra. O rendimento obtido é alto e superior ao encontrado em processos convencionais de carbonização.

O procedimento total do ensaio de pirólise inclui a preparação da biomassa, carregamento do reator, operação, descarregamento e limpeza. O tempo total, para a realização de todos esses passos, é de uma semana. O reator utilizado tem a vantagem de ter sido construído em escala piloto, o que reproduz com maior fidelidade o processo em uma planta industrial em batelada.

## **CAPÍTULO 4**

## Capítulo 4

### Carvão ativado para tratamento de líquidos, gases e remoção de poluentes

#### 4.1 Introdução e histórico

A modificação controlada da estrutura de materiais carbonosos, em especial de carvões, pode originar produtos com importantes propriedades para diversas aplicações industriais. É o caso do carvão ativado, um material carbonoso com uma desenvolvida estrutura de poros e alta área superficial interna, obtido através de um processo de ativação (EHRBURGER, 1992). Essas características são responsáveis por propriedades adsorptivas aplicadas na separação de compostos indesejáveis ou purificação de líquidos e gases (KIRK, 1992).

No Brasil, a produção de carvão ativado utiliza como matéria-prima principalmente resíduos de madeira (serragem) para a produção de carvão ativado pulverizado e coco de babaçu, coco da Bahia e coco de dendê para a produção de carvão ativado granulado. As tecnologias convencionais utilizadas apresentam um baixo rendimento (em torno de 5% em relação ao insumo inicial) e um longo tempo de residência, em torno de 15 horas. Os preços de mercado, dependendo das propriedades do carvão ativado, variam em média de US\$ 0,6/kg a US\$ 11/kg para uso industrial (CARBOMAFRA, 1997). Os principais mercados são para purificação de águas industriais e municipais e utilização em processos em indústrias químicas e alimentícias. Devido a recentes imposições de controle ambiental, o consumo de carvão ativado tem aumentado consideravelmente, com grandes perspectivas de novos aumentos, principalmente para o controle de gases poluentes na atmosfera e purificação de água

potável. Destaca-se também que parte do carvão ativado, consumido no país, é importado, já que a produção nacional não é suficiente para suprir todo o mercado interno. Deste modo, a produção de carvões ativados, com processos de altos rendimentos, torna-se uma alternativa competitiva para a redução de importações e abastecimento do mercado interno, com um produto de boa aceitação, que chega a atingir altos preços de comercialização.

O uso das propriedades adsorptivas nos carvões iniciou-se a muitos séculos. Os egípcios, ao redor de 1500 AC, utilizavam carvões como adsorventes na medicina e também como agentes purificantes. Na Índia antiga, os hindus obtinham sua água potável através da filtração com carvão vegetal. A base para a produção industrial de carvões ativados foi estabelecida ao redor de 1900, com o objetivo de substituir os carvões de ossos utilizados no processo do refino do açúcar. O maior impulso para o desenvolvimento industrial da produção de carvão ativado foi dado na Segunda Guerra Mundial, quando foi necessário o desenvolvimento de máscaras de gás para proteção contra gases venenosos (SKILLE, 1995).

## 4.2 Aplicações

Nas últimas décadas, tem sido observado um rápido aumento na demanda de carvões ativados, usados principalmente como adsorventes. Suas principais aplicações podem ser divididas em dois tipos: adsorção de compostos em fase líquida e em fase gasosa. As propriedades dos carvões ativados para estas aplicações são distintas (KIRK, 1992):

### Fase líquida:

Os carvões ativados, utilizados para aplicações em fase líquida, diferem primordialmente na distribuição de tamanho de poros, possuindo um maior volume de poros na faixa de macroporos, o que permite que os líquidos alcancem mais rapidamente os meso e microporos (GERGOVA, 1992). Os poros maiores também podem promover a adsorção de grandes moléculas, impurezas ou outros produtos em fase líquida.

As aplicações em fase líquida podem empregar carvões ativados nas formas pulverizada (partículas de 15 a 25  $\mu\text{m}$ ) ou granular (partículas de 0,3 a 3 mm). Os carvões ativados pulverizados são geralmente utilizados em processos de purificação por batelada, sendo que o carvão é separado do líquido a cada estágio por filtração ou decantação. Por sua vez, os carvões ativados granulados são geralmente utilizados em sistemas contínuos de separação, onde o líquido a ser tratado escoia continuamente sobre um leito fixo de carvão (HASSLER, 1974). As principais aplicações em fase líquida são:

- *Tratamento de água potável:* O carvão ativado é frequentemente empregado na remoção de impurezas presentes nas águas de rios, lagos, represas e fontes subterrâneas, utilizadas para o suprimento de água nas zonas rural e urbana.
- *Tratamento de esgoto municipal:* O esgoto municipal contém sólidos em suspensão, microorganismos e outros contaminantes orgânicos e inorgânicos que devem ser eliminados antes da descarga ao meio ambiente. O carvão ativado pode ser empregado, para a remoção desses contaminantes, após um tratamento biológico do esgoto.
- *Refino de açúcar:* O carvão ativado substitui com maior eficiência o carvão de osso na maioria das refinarias de açúcar, sendo utilizado para adsorver e remover substâncias inorgânicas (cinzas) e orgânicas, responsáveis pela coloração do xarope de açúcar.
- *Processos químicos:* A utilização do carvão ativado na indústria química visa a obtenção de produtos de alta qualidade e pureza. Por exemplo, na remoção de impurezas, compostos orgânicos e inorgânicos nos processos de produção de hidróxido de potássio, aminas, ácidos orgânicos, glicóis, uréia, ácido hidrolórico, ácido fosfórico e outros.
- *Produtos alimentícios:* O carvão ativado é extensivamente empregado no processo de produção de bebidas alcoólicas, removendo os agentes causadores de sabor e odor indesejáveis em cervejas, whisky, vodka, etc. A água utilizada para a produção de refrigerantes é frequentemente tratada com carvão ativado para remover o cromo remanescente do processo de desinfecção. Alguns produtos alimentícios industrializados (óleos vegetais e gorduras animais) são

tratados com carvão ativado para a remoção de particulados e contaminantes orgânicos e inorgânicos.

- *Indústria farmacêutica:* Vários antibióticos, vitaminas e esteróides são recuperados, em seus processos de fabricação, através da adsorção em carvões ativados. Outras aplicações farmacêuticas incluem a purificação de água e remoção de impurezas em soluções intravenosas antes da embalagem.
- *Outras aplicações:* Outras aplicações, em fase líquida, são a recuperação de ouro na mineração, agente adsorvente de produtos tóxicos no sangue e resultantes de ingestão oral de toxinas, purificação de compostos químicos inorgânicos e suporte de catalisadores metálicos

#### Fase gasosa:

As principais aplicações em fase gasosa incluem separação, armazenamento de gases e catálise, respondendo somente por aproximadamente 20% da produção de carvão ativado. Em geral, utilizam-se carvões ativados granulados com propriedades especiais, altas áreas superficiais e contribuição de microporos, que apresentam, portanto, maiores custos de produção e preço de mercado. Algumas aplicações, em fase gasosa, são descritas a seguir:

- *Recuperação de solventes:* Os carvões ativados são utilizados para capturar compostos orgânicos vaporizados, prevenindo-se sua descarga na atmosfera. Com isso, torna-se possível seguir regulamentos ambientais e também recuperar solventes em processos industriais, gerando substanciais benefícios econômicos.
- *Proteção contra contaminação atmosférica:* Carvões ativados são extensivamente empregados em máscaras de gás e para filtrar o ar atmosférico e de ambientes industriais, evitando a emissão de uma variedade de gases indesejáveis, incluindo produtos químicos, solventes, compostos odoríferos e vapores tóxicos em geral.
- *Separação em fluxos de gases:* A diferença nas propriedades de adsorção entre gases é um dos meios mais utilizados para a separação de componentes em processos industriais que utilizam fluxos de gases. Algumas moléculas (em geral as maiores) não conseguem penetrar ou não são adsorvidas nos

microporos do carvão ativado e seguem o fluxo de gases, enquanto que outras moléculas (em geral as menores) são adsorvidas nos microporos, separando-se das demais. Alguns exemplos incluem a separação de oxigênio do ar, recuperação de metano de gases inorgânicos, remoção de hidrogênio produzido do craqueamento de óleos e separação de monóxido de carbono em gases de combustão.

- *Armazenamento de gases:* Em alguns casos, a adsorção de gases nos carvões ativados resulta em uma redução da densidade do gás e, portanto, da pressão de armazenamento, sendo possível, dessa forma, aumentar a capacidade de carga de cilindros de gases comerciais através da adição de carvão ativado no seu interior, tornando-se possível até o armazenamento à pressão atmosférica, como é o caso do éter dimetílico e cloreto etílico.
- *Catálise:* As propriedades catalíticas dos carvões ativados podem ser utilizadas na síntese de produtos orgânicos e inorgânicos em reatores catalíticos (catálise heterogênea).
- *Outras aplicações:* Outras aplicações em fase gasosa incluem a adsorção de radionuclídeos em reatores nucleares, controle do escape de vapores de gasolina em sistemas de injeção em motores, adsorção de vapores orgânicos (AFZAL, 1993), cromatografia gasosa, controle de odores em hospitais, cozinhas, laboratórios e outros.

### 4.3 Produção convencional de carvão ativado

Praticamente todos os sólidos com alto teor de carbono podem ser utilizados como matéria-prima para a obtenção de carvão ativado. Os mais utilizados são: diversos tipos de biomassa (como a madeira, cascas de nozes, caroços,...) (LÓPEZ-GONZALES, 1980), carvão mineral, turfa e alguns resíduos vegetais (JANKOWSKA, 1991; MERCHANT, 1992).

As propriedades finais do carvão ativado são definidas, basicamente pelo tipo de precursor e características do processo de ativação empregado. As propriedades mais importantes que determinam as características adsortivas do carvão ativado são o volume

de poros, distribuição de tamanho dos poros e área superficial interna (WILDMAN, 1991). Os poros são divididos em 3 categorias de acordo com o diâmetro interno médio (D): microporos ( $D < 20 \text{ \AA}$ ), mesoporos ( $20 \text{ \AA} < D < 500 \text{ \AA}$ ) e macroporos ( $D > 500 \text{ \AA}$ ) (STOECKLI, 1990). Em geral, a maior contribuição da área superficial interna é dada pelos microporos. Consequentemente, uma atenção especial a essa faixa é dada no processo de produção de carvões ativados (GERGOVA, 1993). As características e propriedades dos carvões ativados devem ser estabelecidas para cada aplicação ou uso final. A seletividade de um carvão ativado para a adsorção de determinados compostos é resultado principalmente da distribuição e do tamanho dos microporos. Portanto, deve-se selecionar corretamente os parâmetros de ativação e o tipo de precursor para a obtenção das propriedades desejadas.

Anteriormente à ativação, os materiais carbonosos que possuem alto teor de voláteis, como é o caso de diversos tipos de biomassa, devem passar por um processo de pirólise ou carbonização a temperaturas inferiores a  $700^{\circ}\text{C}$  em ausência de oxigênio, onde ocorre uma devolatilização, resultando em um aumento do teor de carbono fixo do material (BANSAL, 1989). Industrialmente, a etapa de carbonização é geralmente realizada no próprio forno de ativação e os gases gerados são queimados proporcionando uma fonte de energia para o processo. A devolatilização durante a carbonização origina a formação de pequenos poros na estrutura interna do carvão, que, posteriormente, são desenvolvidos na etapa de ativação. Os principais parâmetros que determinam a qualidade e o rendimento do carvão produzido na pirólise são: taxa de aquecimento, temperatura final, pressão, tempo de residência à temperatura final e características da matéria-prima utilizada. Baixas taxas de aquecimento e temperatura final resultam em baixa devolatilização e altos rendimentos de carvão vegetal. Pressões superiores à ambiente e utilização de materiais com altos teores de carbono fixo agem no sentido de aumentar os rendimentos de carvão (DAI, 1995).

A ativação tem, como objetivo principal, aumentar o volume e a área superficial dos poros originados no processo de carbonização e, também, o de criar novos poros. Duas formas distintas de ativação são normalmente empregadas: por ação química ou por ação física (térmica) (TORREGROSA, 1991). Nos dois casos, o agente ativante retira

átomos de carbono internos, aumentando, dessa forma, o tamanho e o número de poros. Dependendo da natureza da matéria-prima, pode-se produzir carvão ativado granulado ou pulverizado.

Na ativação química, o material é impregnado com um agente ativante na forma de uma solução concentrada. Dessa maneira, ocorre uma reação química entre o agente ativante e os átomos internos de carbono, que são retirados da matriz carbonosa aumentando ou dando origem a poros internos. O número e a distribuição de tamanho de poros no carvão ativado são determinados pelo grau de impregnação (JARONIEC, 1990; JAGTOYEN, 1993). Após a ativação, o carvão é lavado e filtrado para a remoção do agente ativante, que é reciclado. Os agentes ativantes mais comuns são o ácido fosfórico, cloreto de zinco (CATURLA, 1991), ácido sulfúrico, sulfeto de potássio e cloretos de cálcio e magnésio.

O método básico para a ativação por ação física consiste no tratamento do material carbonizado com gases oxidantes (em geral oxigênio, dióxido de carbono e vapor d'água) a temperaturas elevadas. O carbono no interior dos poros reage com o agente oxidante, resultando em óxidos de carbono que se difundem para fora da partícula de carvão. (KEIRSSE, 1988). O processo básico se resume na difusão do agente ativante no interior dos poros, reação com as moléculas de carbono e difusão dos produtos para fora da partícula, resultando no aumento do volume interno de poros e da área superficial. A figura 4.1 apresenta um esquema do processo de ativação.

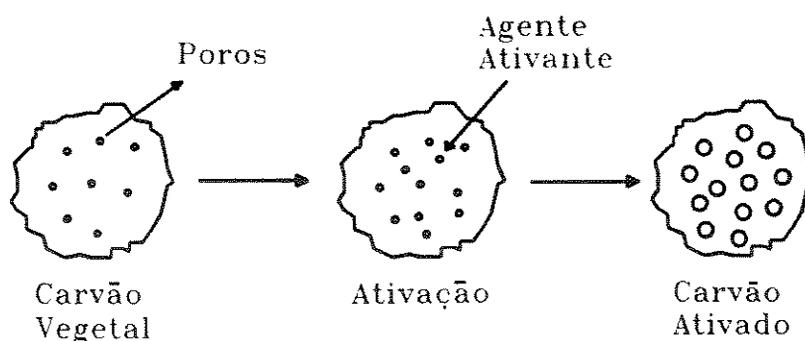
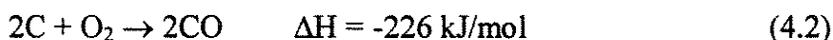
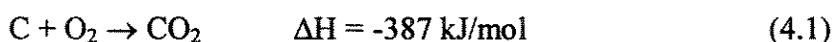


Figura 4.1. Esquema do processo de ativação

A temperatura possui uma função muito importante no processo, pois define as velocidades da difusão e da reação química (PASTOR-VILLEGAS, 1994). A baixas temperaturas, a velocidade da reação do carbono com o agente ativante é lenta comparada à difusão, sendo, portanto, a reação química, o mecanismo limitante do processo. Neste caso, a ativação apresenta um longo ciclo, resultando em um carvão ativado homogêneo e com propriedades uniformes. Com o aumento da temperatura de ativação, a velocidade da reação química aumenta e o mecanismo limitante passa a ser a difusão do agente ativante no interior da partícula. Neste caso, geralmente ocorre perda de material, devido à uma significativa queima superficial, e a estrutura porosa interna não é formada devidamente, pois o agente ativante reage com o carbono antes de alcançar o interior da partícula (SKILLE, 1995). Os principais agentes ativantes são o O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e vapor d'água (BANSAL, 1989). A reação do carbono com O<sub>2</sub> resulta em CO e CO<sub>2</sub> de acordo com as seguintes reações estequiométricas:



Devido ao fato desta reação ser altamente exotérmica, é necessário um controle rigoroso da temperatura de ativação, sendo que o calor gerado deve ser eficientemente retirado do leito de carvão (ESSEHIGH, 1991). Em geral, dilui-se o O<sub>2</sub> com vapor d'água ou N<sub>2</sub>, diminuindo sua pressão parcial e retirando o calor através do aumento do fluxo de massa total. A ativação com O<sub>2</sub> é realizada a temperaturas relativamente baixas (menores que 500°C), em relação à ativação com vapor d'água e CO<sub>2</sub> (CUESTA, 1993).

A reação do carbono com vapor d'água é endotérmica, ocorre a temperaturas elevadas (800-1000°C) e apresenta a seguinte equação estequiométrica:



Em geral, a combustão dos gases produzidos ( $H_2$  e  $CO$ ) é utilizada como fonte de calor para o processo, tornando-o auto-sustentável (ULLMAN, 1991). Os gases são queimados em uma câmara de combustão e o calor introduzido no reator de ativação:



A ativação, utilizando  $CO_2$  como agente ativante, é também um processo endotérmico que ocorre a temperaturas elevadas ( $800-1000^\circ C$ ) (PONDER, 1994; RODRÍGUEZ-MIRASOL, 1993). A reação básica deste processo é descrita a seguir:



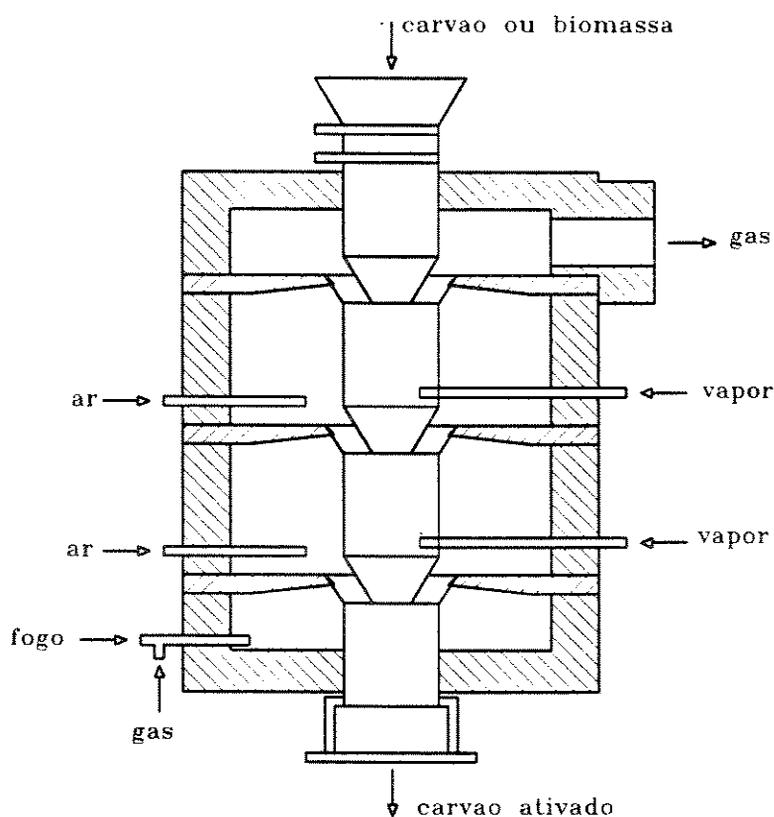
Um bom controle da temperatura, da concentração do agente ativante e do tempo de ativação são os principais fatores que afetam o processo de ativação física. A velocidade de reação para uma mesma temperatura é semelhante para o  $CO_2$  e vapor d'água, podendo ser, muitas vezes, maior para o caso do  $O_2$ . Portanto, para cada processo, as condições de ativação variam juntamente com as propriedades finais do carvão ativado obtido. As condições específicas, em que se conduz a ativação e as características da matéria-prima inicial, influenciam diretamente nas propriedades adsorptivas do produto final.

#### 4.4 Obtenção industrial de carvão ativado

Os principais processos industriais são baseados no mecanismo de ativação física, através da utilização de gases oxidantes a temperaturas elevadas, podendo ser classificados de acordo com o modo de operação. Os tipos mais comuns são os fornos verticais, rotatórios e de leito fluidizado (ULLMAN, 1991 a).

Os fornos verticais possuem um sistema de câmaras posicionadas verticalmente uma acima da outra. O material a ser ativado é alimentado na câmara superior e o fluxo de gás ativante (geralmente vapor d'água) é inserido na parte inferior do forno. O carvão se

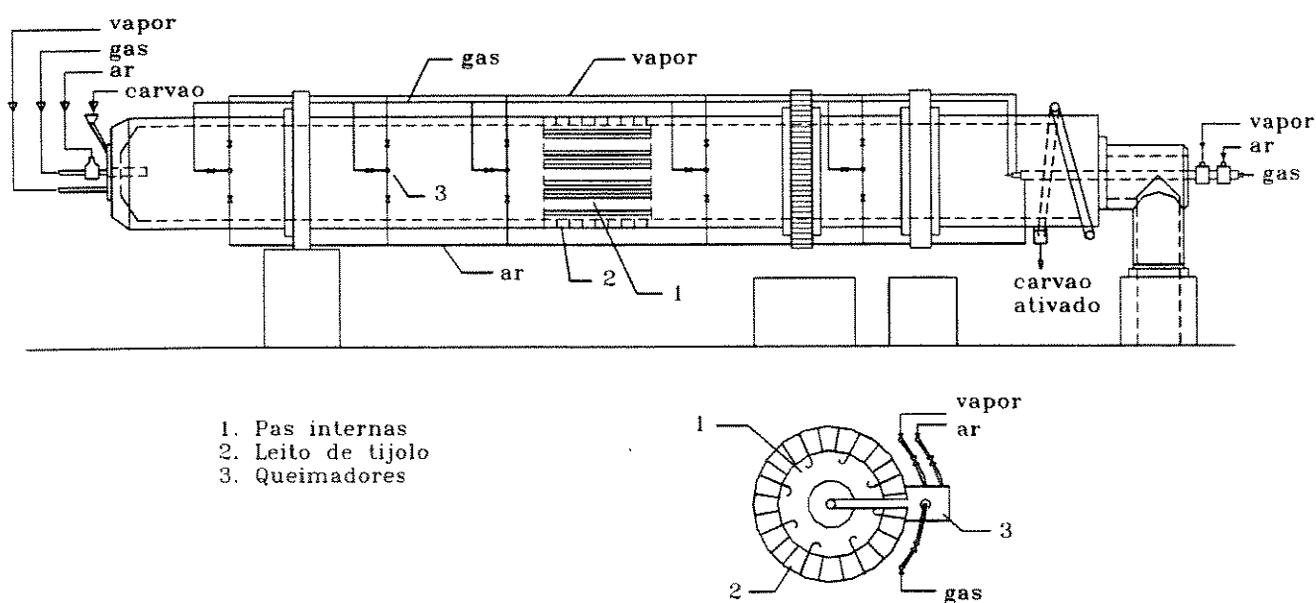
move por gravidade em sentido contra corrente com o fluxo de gás. Verticalmente, o carvão se movimenta de uma câmara para outra e quatro seções podem ser observadas: secagem, carbonização, ativação e resfriamento. Finalmente, o carvão ativado, já resfriado, é retirado da parte inferior do forno. O sistema de aquecimento é externo e utiliza a queima dos gases produzidos na carbonização e na ativação como fonte de energia. A popularidade deste tipo de forno se deve principalmente ao fato de ser auto-sustentável energeticamente. As principais desvantagens são o alto custo de construção, baixa eficiência e a heterogeneidade do carvão ativado produzido, já que diferentes pontos do reator são submetidos a diferentes temperaturas e concentrações do agente ativante. A figura 4.2 mostra um esboço de um forno vertical de ativação.



Fonte: (ULLMAN, 1991 a)

Figura 4.2. Forno vertical de ativação

Um melhor contato do agente ativante com o carvão e um perfil de temperaturas mais uniforme pode ser obtido através da utilização dos fornos horizontais rotatórios. O material a ser ativado e o gás ativante podem ser introduzidos em contra ou co-corrente, dependendo do processo. Devido ao grande comprimento deste forno e as altas temperaturas necessárias para a ativação, o aquecimento deve ser direto através da queima de gás combustível. Para um bom controle da composição do gás e da temperatura ao longo do forno, vários queimadores e linhas de gás são distribuídos ao redor da carcaça do forno. A movimentação horizontal do carvão, desde a entrada do material a ser ativado até à saída do carvão ativado, é realizada através de um sistema de pás internas. A introdução do agente ativante é feita através de tubulações distribuídas homogeneamente ao longo do forno. A figura 4.3 mostra um esboço de um forno horizontal rotatório.

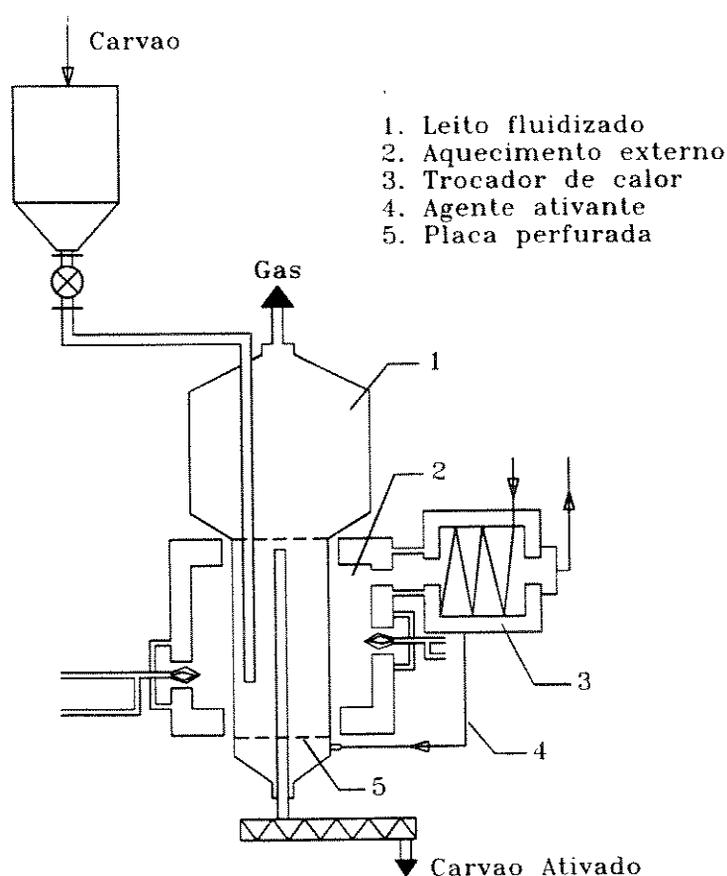


Fonte: (ULLMAN, 1991 a)

Figura 4.3. Forno de ativação rotatório

Os fornos de leito fluidizado são de concepção mais recente, sendo utilizados com partículas de pequenas dimensões. Nesses fornos, as partículas estão em constante movimento e em contato direto com o agente ativante, que apresenta concentração homogênea em todo o volume do forno. No regime de leito fluidizado, as condições de ativação são controladas mais facilmente e o tempo de ativação é mais curto em relação

aos processos de leito fixo. O resultado é um produto mais homogêneo em um menor tempo de ativação e menores custos. O sistema em leito fluidizado é constituído basicamente de uma câmara cilíndrica, onde, na parte inferior, tem-se um prato perfurado para a admissão dos gases. O processo pode ter aquecimento direto e ser auto-sustentável, através da queima dos gases combustíveis gerados na ativação ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ). Em alguns casos, utiliza-se o aquecimento externo por eletricidade ou queima de gás combustível. As principais limitações desses fornos são seu alto consumo de gases e a possibilidade de ativação somente de pequenas partículas. A figura 4.4 mostra um esboço de um forno de ativação em leito fluidizado.



Fonte: (ULLMAN, 1991 a)

Figura 4.4. Forno de ativação em leito fluidizado

## **CAPÍTULO 5**

## Capítulo 5

### Apresentação de um novo método para a obtenção de carvão ativado

#### 5.1 Introdução

O carvão ativado é frequentemente utilizado na purificação de água residual, água potável, gases de escape industriais, controle de poluição, etc., possuindo um preço médio de mercado de US\$ 2/kg (ULLMAN, 1991). Os processos convencionais de ativação empregam vapor d'água ou CO<sub>2</sub> como agentes ativantes, ocorrendo a temperaturas superiores a 800°C e períodos de ativação entre 15 e 20 horas, em geral, com baixos rendimentos de produção (em torno de 5 a 10% em relação à biomassa inicial).

Os baixos rendimentos dos processos convencionais são devidos basicamente à baixa eficiência da pirólise que antecede à ativação. O carvão vegetal é produzido a pressão ambiente, o que confere baixos rendimentos ao processo. A pirólise de biomassa a pressões superiores à atmosférica e posterior ativação do carvão vegetal, com médio grau de conversão, é a base de um processo alternativo de produção de carvão ativado apresentado neste capítulo. Com isso, torna-se possível obter rendimentos de até 20% de carvão ativado, com médias propriedades adsorptivas. Um maior desenvolvimento desta nova tecnologia em escala industrial pode tornar-se uma alternativa competitiva para a redução de importações e abastecimento do mercado interno, que se encontra em crescimento, principalmente na remoção de poluentes de água e dejetos industriais líquidos e gasosos.

Através da utilização do “Reator de Laboratório” (descrito em detalhes no Capítulo 3), tornou-se possível a produção de carvão ativado a partir do carvão recém-produzido na etapa de pirólise. A ativação é realizada com controle de temperatura, pressão e fluxos de gases.

## 5.2. Descrição do processo de ativação

O processo alternativo proposto para a produção de carvão ativado, objetiva um aumento da eficiência de ativação, através da redução da temperatura e do tempo total do processo, obtendo-se, dessa forma, maiores rendimentos de carvão ativado. O processo é baseado na ativação a pressões superiores à ambiente, do carvão vegetal recém-produzido no reator a altas pressões, utilizando como agente ativante o oxigênio proveniente de uma mistura de ar e vapor d’água saturado a pressões superiores à atmosférica, ou de uma mistura de ar e  $N_2$  a pressão ambiente. O vapor d’água e o  $N_2$  não participam da reação, tendo como função retirar o calor produzido na oxidação e diluir o oxigênio, reduzindo sua pressão parcial. A aplicação de pressões superiores à ambiente age no sentido de aumentar a pressão parcial dos reagentes no interior dos poros, o que resulta em um menor tempo para os processos de difusão e reação química. A ativação é realizada a temperaturas inferiores a  $450^\circ\text{C}$ , onde as taxas de reação do oxigênio com o carvão são lentas, possibilitando, dessa forma, um equilíbrio entre a reação de oxidação (ativação) da matriz carbonosa e a difusão dos reagentes e produtos no interior dos poros do carvão. Com o aumento da temperatura a valores maiores que  $450^\circ\text{C}$ , a velocidade da reação torna-se muito maior que a difusão dos produtos e reagentes no interior dos poros, limitando dessa forma, a oxidação no exterior da partícula de carvão, o que resulta em grande perda de material e a estrutura de poros internos não é formada. A figura 5.1 mostra as características do carvão ativado resultante em função da temperatura de ativação.

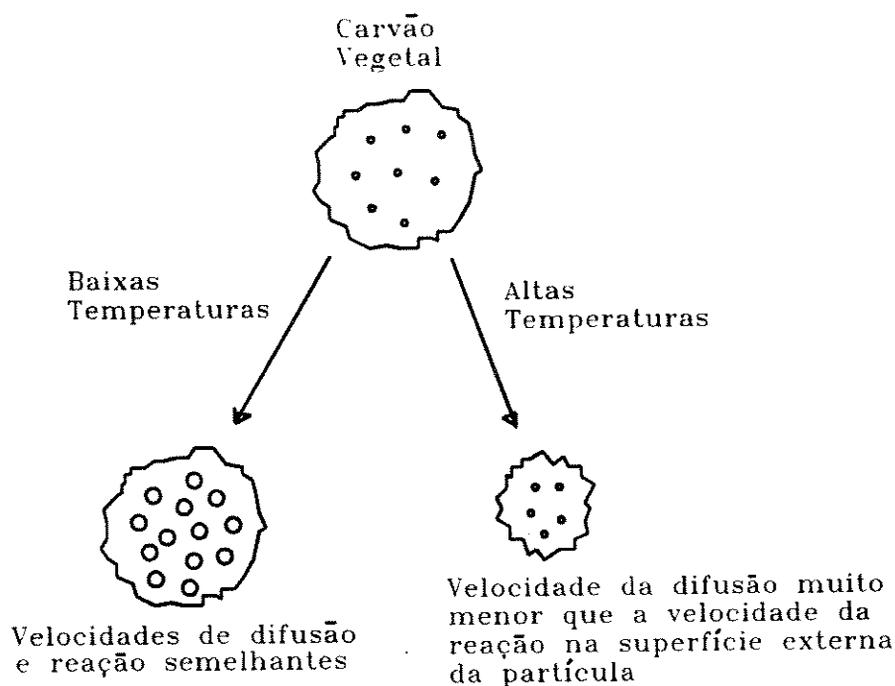


Figura 5.1. Características do carvão ativado em função da temperatura de ativação

O trabalho experimental, baseado no processo descrito acima, envolveu, basicamente, a determinação dos parâmetros de ativação, que proporcionam o desenvolvimento de uma estrutura de poros e área superficial interna adequadas para um carvão ativado. Os principais parâmetros, que afetam diretamente o processo, são a temperatura e pressão de ativação, fluxos e pressões parciais do ar e do vapor d'água no reator e tempo de ativação. O reator de laboratório permitiu a variação desses parâmetros em conjunto ou em separado, sendo possível, portanto, verificar sua influência no comportamento da reação de ativação e nos produtos obtidos.

### 5.3 Operação do reator para carvão ativado

O procedimento básico de operação do reator para a obtenção de carvão ativado é descrito a seguir:

A ativação é realizada após a pirólise da biomassa no reator. O procedimento de pirólise é descrito em detalhes no Capítulo 3. Para a ativação, utiliza-se uma menor massa inicial, com o objetivo de facilitar o controle da temperatura do leito de carvão durante a reação de oxidação. Ao final da pirólise, ajustam-se os aquecedores internos e externos do reator para a temperatura de ativação. A caldeira e o sistema de ar e  $N_2$  são acionados. O fluxo de água para a caldeira provém de uma bomba de alta pressão, ajustada para fornecer uma vazão média de 3 kg/h de água. Um controlador do nível de água da caldeira aciona a bomba de acordo com o consumo de vapor. O vapor é produzido a 3,8 MPa e 250°C. Os aquecedores internos possuem a função de aquecer o vapor introduzido no reator  $\pm 10^\circ\text{C}$  abaixo da temperatura de ativação, com o objetivo de manter uma temperatura uniforme no leito. Uma válvula globo controla o fluxo de vapor e um controlador de fluxo regula a vazão do ar para o interior do reator durante o experimento. Deve sempre existir um equilíbrio entre as vazões de ar e vapor e a temperatura do leito. O processo de ativação deve ocorrer em regime permanente, onde a temperatura e pressão do leito e os fluxos de ar, vapor e  $N_2$  permanecem constantes. Ao final do experimento, interrompem-se os fluxos de ar e vapor e injeta-se  $N_2$  para resfriar o reator. Retira-se a amostra e determina-se o grau de oxidação, que indica a proporção do carvão que reagiu com o oxigênio em relação à massa inicial seca de carvão.

O grau de oxidação ( $\alpha$ ) é determinada pela equação (5.1):

$$\alpha = \frac{y \cdot B - C}{y \cdot B} \quad (5.1)$$

onde:

B - massa de biomassa inicial (kg)

y - Rendimento de carvão na etapa de pirólise

y.B - Massa de carvão produzido na pirólise (kg)

C - Massa de carvão ativado produzido (kg)

Como exemplo, supondo uma quantidade de massa seca de biomassa de 10 kg (B), um rendimento de pirólise de 40% ( $y = 0,4$ ) e, após a ativação, tem-se uma quantidade de 2,4 kg de carvão ativado seco, o grau de oxidação é 0,4 ou 40%.

$$\alpha = \frac{0,4 \times 10 - 2,4}{0,4 \times 10} = 0,4$$

## 5.4 Desenvolvimento de um modelo matemático

### 5.4.1 Objetivos

O processo de ativação e, conseqüentemente, o desenvolvimento de uma estrutura porosa, somente ocorre quando garante-se o transporte do agente ativante para o interior da partícula de carvão. A escolha dos parâmetros do processo deve fornecer condições para que as taxas de transferência de massa dos reagentes e produtos entrando e saindo dos poros sejam comparáveis à taxa da reação de oxidação do carvão, ou seja, é necessário que a concentração de oxigênio no interior dos poros seja próxima à concentração existente na superfície externa da partícula (GONZALEZ-VILCHEZ, 1979).

Para se obter uma avaliação do comportamento das variáveis envolvidas no processo de ativação, é apresentado, a seguir, um modelo matemático, baseado em medições experimentais e na teoria de cinética química (particularmente a análise do

“Módulo de Thiele”), com o objetivo de encontrar condições ideais para a ativação. A aplicação do modelo envolve a utilização de alguns parâmetros como a difusividade, velocidades de reação, energia de ativação, porosidade, área superficial e parâmetros geométricos. Com isso, é possível estimar fluxos do agente ativante em função do tipo de biomassa utilizado, concentração do oxigênio, temperatura, pressão e tempo de ativação, que proporcionem o desenvolvimento dos poros do carvão (RADOVIC, 1991 a). O modelo permite, também, verificar como a variação dos parâmetros citados influencia o processo.

#### 5.4.2 Introdução

O processo de ativação é composto de três etapas principais: a) difusão das moléculas de oxigênio do fluido para o interior dos poros da partícula de carvão, b) reação do oxigênio com as moléculas de carbono presentes no carvão e c) difusão do dióxido de carbono produzido para o exterior da partícula. Para que a estrutura de poros internos seja formada, esses três passos devem ter uma velocidade que permita a difusão do oxigênio no interior da partícula de carvão. Caso a velocidade de reação seja muito maior que a da difusão, ocorrerá somente uma oxidação superficial da partícula e a estrutura de poros não é formada. Por outro lado, caso a velocidade da difusão seja muito maior que a da reação, o processo se torna longo e inviável economicamente. Portanto, torna-se necessária a determinação das leis que governam os processos de oxidação e difusão. Após a determinação dessas leis, baseando-se na teoria de cinética química para catálise heterogênea (FIGUEIREDO, 1989), tornou-se possível desenvolver um modelo matemático que descreve o comportamento do processo de ativação em função dos principais parâmetros envolvidos (temperatura, pressão, concentração do oxigênio, etc.) (DU, 1991; LIZZIO, 1990). Dessa forma, é possível determinar as faixas de variação desses parâmetros que proporcionam os melhores resultados.

### 5.4.3 Análise da reação de oxidação

Com o objetivo de obter dados para a etapa da reação de oxidação dos carvões produzidos na pirólise no reator de laboratório, foram realizados pelo Prof. Gabor Varhegyi (*Research Laboratory for Inorganic Chemistry* - Hungria), ensaios de análise termogravimétrica (TGA) da oxidação dos carvões de eucalipto e casca de macadamia, em presença de um fluxo de ar à pressão atmosférica. VARHEGYI et alii (1988 a,b, 1989) descrevem a teoria e os equipamentos utilizados para a realização desses ensaios. Da análise desses experimentos, constatou-se que a lei que governa a reação de oxidação do carvão é dada por:

$$\frac{dm}{dt} = -A \exp\left(\frac{-\bar{E}}{RT}\right) m^n \quad (\text{s}^{-1}) \quad (5.2)$$

Onde:

$\frac{dm}{dt}$  - Velocidade da reação de oxidação  $(\text{s}^{-1})$

A, n - Constantes derivadas dos experimentos realizados pelo Prof. G. Varhegyi

$\bar{E}$  - Energia de ativação  $(\text{kJ/mol})$

m - Massa do carvão em um instante t dividida pela massa inicial de carvão

T - Temperatura  $(\text{K})$

$\bar{R}$  - Constante universal dos gases  $(\text{J/mol.K})$

A eq. (5.2) descreve a velocidade da oxidação do carvão em função da temperatura e da massa de carvão para pressão atmosférica e ar como agente oxidante. Como o reator de laboratório opera a pressões superiores à ambiente e diferentes pressões parciais de oxigênio em uma mistura de ar + vapor d'água, a eq. (5.2) pode ser escrita da seguinte forma (por simplicidade, a molécula de oxigênio  $\text{O}_2$  é denominada como espécie A):

$$\frac{dm}{dt} = -A \exp\left(\frac{-\bar{E}}{RT}\right) m^n \frac{P_{A(R.L.)}}{P_{A(E.G.)}} \quad (5.3)$$

Onde:

$P_{A(R.L.)}$  - Pressão parcial do oxigênio no reator de laboratório (MPa)

$P_{A(E.G.)}$  - Pressão parcial do oxigênio no experimento realizado pelo Prof. G. Varhegyi (MPa)

A pressão parcial do oxigênio no reator de laboratório é dada pela fração (proporção) molar do oxigênio ( $x_A$ ) na mistura de ar e vapor d'água vezes a pressão total (P) no reator. Então:

$$P_{A(R.L.)} = x_A \cdot P$$

$x_A$  - Fração molar do oxigênio

Como a fração (proporção) molar de oxigênio presente no ar é 0,21, então:

$$x_A = 0,21 x_{ar}$$

Portanto:

$$P_{A(R.L.)} = 0,21 x_{ar} P \quad (5.4)$$

Onde:

$x_{ar}$  - Fração molar do ar na mistura de ar e vapor d'água

P - Pressão total no reator (MPa)

Por outro lado:

$$P_{A(E.G.)} = 0,21 P_{Atm} \quad (5.5)$$

Onde:

$P_{Atm}$  - Pressão atmosférica (MPa)

Reescrevendo a eq. (5.3), utilizando as eqs. (5.4) e (5.5), resulta em:

$$\frac{dm}{dt} = -A \exp\left(\frac{-\bar{E}}{\bar{R}T}\right) m^n \frac{0,21x_{ar}P}{0,21P_{Atm}}$$

$$\frac{dm}{dt} = -A \exp\left(\frac{-\bar{E}}{\bar{R}T}\right) m^n \frac{x_{ar}P}{P_{Atm}} \quad (5.6)$$

A eq. (5.6) em termos do grau de oxidação ( $\alpha$ ):

$$m = 1 - \alpha \quad (5.7)$$

Resulta em:

$$\frac{d(1-\alpha)}{dt} = -A \exp\left(\frac{-\bar{E}}{\bar{R}T}\right) (1-\alpha)^n \frac{x_{ar}P}{P_{Atm}} \quad (5.8)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-\bar{E}}{\bar{R}T}\right) (1-\alpha)^n \frac{x_{ar}P}{P_{Atm}} \quad (5.9)$$

Assumindo a hipótese de gás ideal:

$$x_{air} \cdot P = P_A = C_A \bar{R} T \quad (5.10)$$

Onde  $C_A$  é a concentração do oxigênio na partícula de carvão ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

A seguir, define-se  $k_1$  como sendo:

$$k_1 = A \exp\left(\frac{-\bar{E}}{\bar{R}T}\right) (1-\alpha)^n \frac{\bar{R}T}{P_{Atm}} \quad (\text{m}^3/\text{mol.s}) \quad (5.11)$$

Substituindo as eqs. (5.10) e (5.11) na eq. (5.9):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1 C_A \quad (s^{-1}) \quad (5.12)$$

Para determinar o tempo  $t$  necessário para atingir um certo grau de oxidação  $\alpha$ , integra-se a eq. (5.9) no intervalo  $t_1 = 0$  e  $t_2 = t$ . Para um experimento isotérmico, com  $n \neq 1$ :

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = A \exp\left(\frac{-\bar{E}}{RT}\right) \frac{x_{ar} P}{P_{Atm}} \int_0^t dt \quad (5.13)$$

$$-\frac{1}{1-n}(1-\alpha)^{1-n} + \frac{1}{1-n} = A \exp\left(\frac{-\bar{E}}{RT}\right) \frac{x_{ar} P}{P_{Atm}} t \quad (5.14)$$

$$\frac{1}{1-n}(1-(1-\alpha)^{1-n}) = A \exp\left(\frac{-\bar{E}}{RT}\right) \frac{x_{ar} P}{P_{Atm}} t \quad (5.15)$$

$$t = \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)A \exp\left(\frac{-\bar{E}}{RT}\right) \frac{x_{ar} P}{P_{Atm}}} \quad (s) \quad (5.16)$$

Portanto,  $t$  é o tempo necessário para se atingir um determinado grau de oxidação.

Dentre os insumos analisados pelo Prof. G. Varhegyi, optou-se por utilizar o carvão de eucalipto para o desenvolvimento do modelo matemático, devido ao fato do eucalipto representar um insumo de maior interesse para o Brasil em relação à casca de macadamia. Os valores numéricos para o carvão de eucalipto, derivados dos experimentos de TGA são (VARHEGYI, 1996):

$$\bar{E} = 147,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\log A = 7,7 \quad A = 5,012 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

$$n = 0,217$$

$$\bar{R} = 8,314 \text{ J/mol.K}$$

$$P_{\text{Atm}} = 0,1 \text{ MPa}$$

As variáveis do processo que podem ser modificadas para se obter carvões ativados com propriedades distintas são:

$\alpha$  - Grau de oxidação

T - Temperatura (K)

P - Pressão total (MPa)

$x_{\text{ar}}$  - Fração (proporção) molar do ar na mistura de ar e vapor d'água

#### 5.4.4 Análise da difusão

No desenvolvimento deste modelo, são considerados dois tipos de mecanismos de difusão: a difusão de Knudsen e a difusão ordinária. Para a avaliação destes mecanismos de difusão, deve-se determinar a difusividade efetiva para que o oxigênio alcance os poros do carvão. O cálculo da difusividade para um poro circular é descrito por HILL (1977).

- *Difusão ordinária*: A difusão ordinária é responsável pelo transporte molecular quando a distância entre uma molécula e outra é muito menor que o diâmetro do poro. A difusividade torna-se independente do diâmetro da partícula. As colisões entre as moléculas são mais frequentes que as colisões entre molécula e parede do poro. A equação de Fuller (REID, 1987) é utilizada para o cálculo da difusividade ordinária ( $D_{AB}$ ):

$$D_{AB} = \frac{4,52 \cdot 10^{-4} \cdot T^{1,75}}{PM_{AB}^{1/2} (\sum_{vA}^{1/3} + \sum_{vB}^{1/3})^2} \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (5.17)$$

A - Oxigênio

B - Água

P - Pressão (MPa)

T – Temperatura (K)

$$M_{AB} = \frac{2}{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} = 0,023 \text{ kg / mol} \quad (5.18)$$

$M_A = 0,032 \text{ kg/mol}$

$M_B = 0,018 \text{ kg/mol}$

$\Sigma_{vA}$  - Volume atômico para difusão do oxigênio = 16,3 [30]

$\Sigma_{vB}$  - Volume atômico para difusão da água = 13,1 [30]

Substituindo os valores acima na eq. (5.17), resulta:

$$D_{AB} = 1,24 \cdot 10^{-4} \frac{T^{1,75}}{P} \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (5.19)$$

- *Difusão de Knudsen*: A difusão de Knudsen é o mecanismo dominante quando a distância entre as moléculas é grande comparado com o diâmetro médio dos poros. Neste caso, as colisões entre as moléculas e a parede dos poros irão prevalecer. Essa situação ocorre quando a densidade do gás é baixa ou a partícula possui poros pequenos. O cálculo da difusividade de Knudsen ( $D_K$ ) é dado pela eq. (5.20) (HILL, 1977):

$$D_k = \frac{2}{3} r_p \sqrt{\frac{8\bar{R}T}{\pi M_A}} \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (5.20)$$

A eq. (5.20) para o oxigênio resulta em:

$$D_k = \frac{2}{3} r_p \sqrt{\frac{8 \cdot 8,314 \cdot T}{\pi \cdot 0,032}}$$

$$D_k = 17,1 r_p \sqrt{T} \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (5.21)$$

Onde:

$r_p$  - Diâmetro médio dos poros ( $r_p = 47 \times 10^{-10}$  m, determinado por adsorção de gases)

T - Temperatura (K)

$M_A$  - Peso molecular do oxigênio = 0.032 kg/mol

$\bar{R} = 8,314$  J/K.mol

Na maioria dos casos práticos, a difusão de Knudsen ocorre simultaneamente com a difusão ordinária. Nestes casos, utiliza-se a difusividade combinada ( $D_c$ ), dada pela eq. (5.22) (HILL, 1977):

$$D_c = \frac{1}{\frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_{AB}}} \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (5.22)$$

Para o caso da difusão em poros internos, a porosidade da partícula e irregularidades no formato dos poros devem ser considerados no cálculo da difusividade. A difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ) leva em consideração esses desvios, através de fatores de correção: a porosidade da partícula ( $\epsilon_p$ ) e o fator de tortuosidade ( $\tau'$ ). A porosidade é a proporção do volume de espaços vazios (poros) em relação ao volume total da partícula, enquanto que o fator de tortuosidade é um índice experimental que representa os desvios geométricos do poro em relação à uma esfera. Para carvões, a porosidade típica é 0,3 e o fator de tortuosidade em torno de 5. A eq. (5.23) fornece a expressão para a difusividade efetiva.

$$D_{ef} = \frac{D_c \varepsilon_p}{\tau'} \quad (5.23)$$

Onde:

$\varepsilon_p$  - Porosidade = 0,3 (HILL, 1977)

$\tau'$  - Tortuosidade = 5 (HILL, 1977)

#### 5.4.5 Análise do módulo de Thiele ( $\phi$ ) e da efetividade ( $\eta$ )

O módulo de Thiele e a efetividade são parâmetros que indicam a relação entre a velocidade de reação e a difusão no interior da partícula em estudo.

Para os experimentos de ativação foram utilizados pequenos cubos de eucalipto. Com o objetivo de simplificar o desenvolvimento do modelo matemático, é utilizada uma aproximação para o caso de uma partícula esférica de raio R, sendo que  $R = L/2$ , onde L é o comprimento médio da aresta do cubo de carvão de eucalipto.

Para determinar expressões matemáticas, para o módulo de Thiele e a efetividade, é apresentada, no **Apêndice 3**, a análise do balanço de massa do oxigênio entrando, reagindo com o carbono e saindo de uma concha esférica no interior da partícula de carvão.

De acordo com o desenvolvimento descrito em detalhes no **Apêndice 3**, o módulo de Thiele ( $\phi$ ) é definido na eq. (5.24):

$$\phi^2 = \frac{k_1 R^2 \rho_o}{M_c D_{ef}} \quad (5.24)$$

Onde:

$k_1$  - Dado pela eq. 5.11

$M_c$  - Massa molecular do carvão  $\cong 0,143$  kg/mol (GOMEZ-SERRANO, 1993)

$\rho_o$  - Densidade aparente do carvão  $\cong 700$  kg/m<sup>3</sup>

R - Raio da partícula esférica (m)

A efetividade ( $\eta$ ) é definida como sendo a razão entre a velocidade real da reação química no interior dos poros e a velocidade de reação, se a superfície no interior dos poros estivesse exposta à concentração da superfície externa da partícula ( $C_{AS}$ ).

$$\eta = \frac{\text{velocidade real da reação}}{\text{velocidade da reação se a superfície interna estiver exposta a } C_{AS}} \quad (5.25)$$

No caso real (numerador da eq. (5.25)), se houver limitações à difusão, a concentração do oxigênio no interior da partícula é menor que sua concentração na superfície da partícula, portanto a velocidade da reação também é menor. Pode-se considerar a efetividade como um indicador da eficiência da difusão em relação à reação química. Se a reação for muito mais rápida que a difusão, ocorrerá somente uma oxidação superficial e a estrutura de poros não é formada, pois o oxigênio não tem tempo suficiente para alcançar os poros. Neste caso, a efetividade apresenta valores baixos. Caso ocorra o contrário, ou seja, a difusão é mais rápida que a reação, o processo torna-se lento e normalmente economicamente inviável. Neste caso, a efetividade é igual a 1. Portanto, é desejável que a efetividade apresente valores inferiores a 1 e maiores que 0,5. Desta forma, a reação é ligeiramente mais rápida que a difusão e a estrutura de poros é formada, pois a concentração do oxigênio nos poros é próxima à da superfície da partícula.

A efetividade possui uma relação inversa com o módulo de Thiele. Para valores baixos do módulo de Thiele, a efetividade é próxima ou igual a 1. Com o aumento do módulo de Thiele, a efetividade decresce e a eficiência do processo também. O desenvolvimento da relação matemática entre os dois parâmetros é apresentada no **Apêndice 3**, sendo descrita pela eq. 5.26:

$$\eta = \frac{3}{\phi^2} (\phi \coth \phi - 1) \quad (5.26)$$

#### 5.4.6 Discussão do modelo matemático

Os gráficos, representados nas figuras 5.2 a 5.7, ajudam a entender o comportamento do processo. Para a geração dos gráficos, uma folha de cálculos com as principais equações do modelo foi desenvolvida utilizando o *Microsoft Excel*. O raio médio das partículas de carvão utilizado para o cálculo é 1 mm.

A figura 5.2 descreve a efetividade em função do módulo de Thiele em escala logarítmica. Percebe-se que para valores baixos do módulo de Thiele, ou seja, as velocidades de reação e difusão apresentam valores da mesma ordem de grandeza, portanto a efetividade é próxima da unidade.

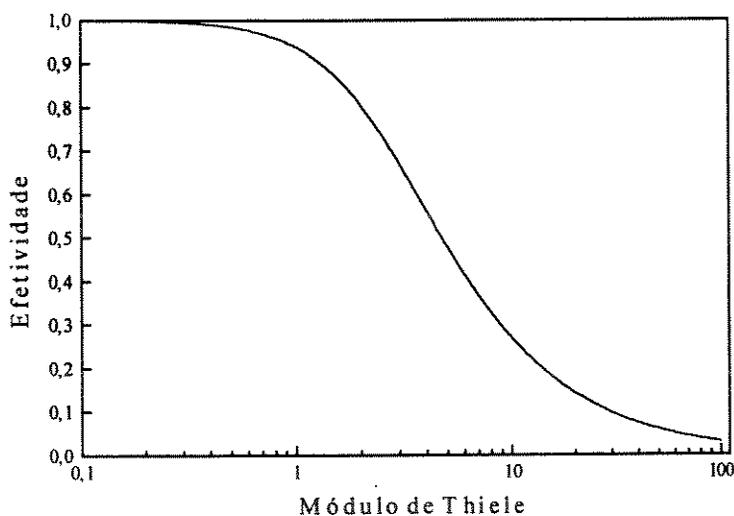


Figura 5.2. Módulo de Thiele ( $\phi$ ) x Efetividade ( $\eta$ )

Pode-se verificar, a partir da figura 5.3, que a temperatura apresenta uma forte influência na velocidade da reação de oxidação. Por exemplo, a 390°C, o tempo necessário para se obter um grau de oxidação de 30% é 3,8 horas, enquanto que a 400°C é 2,6 horas. Portanto, uma pequena mudança na temperatura de ativação pode modificar consideravelmente os resultados do processo.

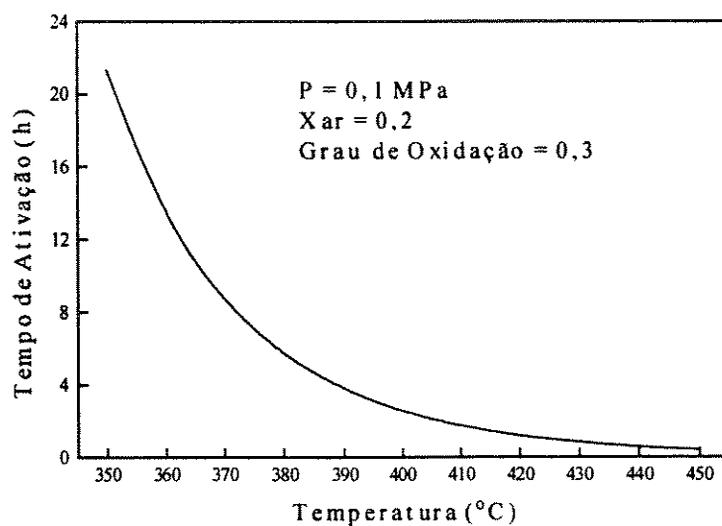


Figura 5.3. Tempo de ativação x Temperatura para:  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ,  $x_{ar} = 0,2$ ,  
Grau de oxidação = 0,3

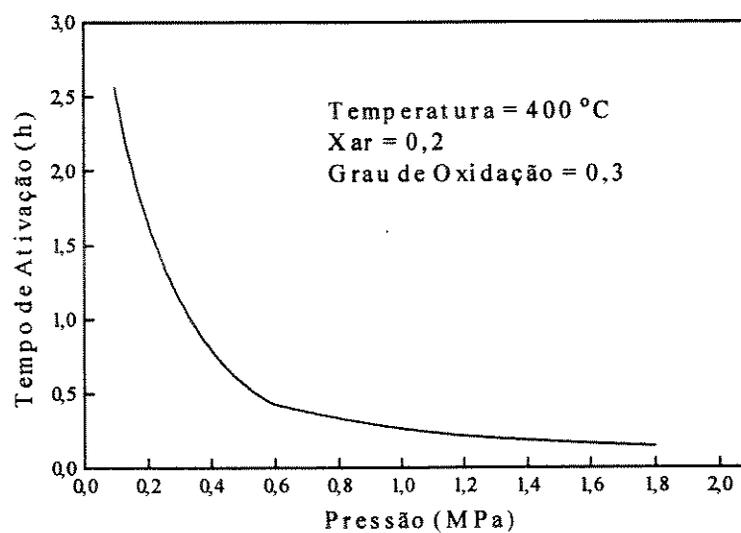


Figura 5.4. Tempo de ativação x Pressão para:  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $x_{ar} = 0,2$ ,  
Grau de oxidação = 0,3

Um aumento da pressão total, aumenta a pressão parcial (concentração) do oxigênio na mesma proporção. Devido à reação ser considerada de primeira ordem em relação ao oxigênio (ver eqs. (5.6) ou (5.9)), um aumento na pressão total irá reduzir o tempo de ativação, também na mesma proporção (figura 5.4). Este mesmo comportamento é observado para a fração molar de oxigênio (figura 5.5). O aumento da fração molar de oxigênio irá aumentar a concentração do oxigênio e, portanto, sua pressão parcial, o que possibilita uma reação de oxidação mais rápida para uma mesma temperatura.

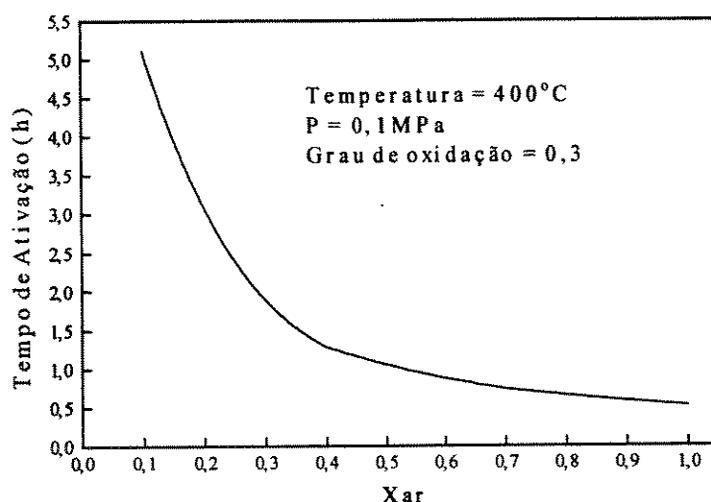


Figura 5.5. Tempo de ativação x  $x_{ar}$  para:  $T = 400^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ , Grau de oxidação = 0,3

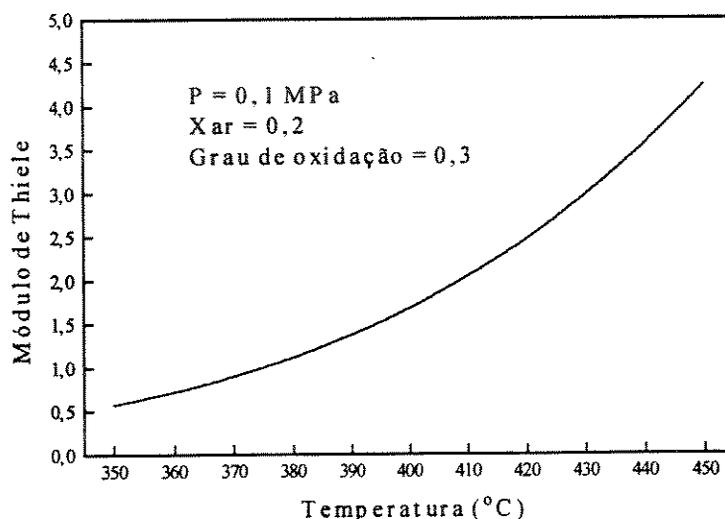


Figura 5.6. Temperatura x Módulo de Thiele ( $\phi$ ) para:  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ,  $x_{ar} = 0,2$ ,  
Grau de oxidação = 0,3

O módulo de Thiele é muito sensível a aumentos de temperatura (figura 5.6). Para baixas temperaturas, o módulo de Thiele é baixo e a efetividade (figura 5.2) é próxima da unidade. Aumentando a temperatura, o módulo de Thiele aumenta, a efetividade diminui e o processo começa a apresentar problemas de difusão. A 450°C, a efetividade é 0,5, a difusão não é tão eficiente, ocorrendo oxidação da superfície externa da partícula.

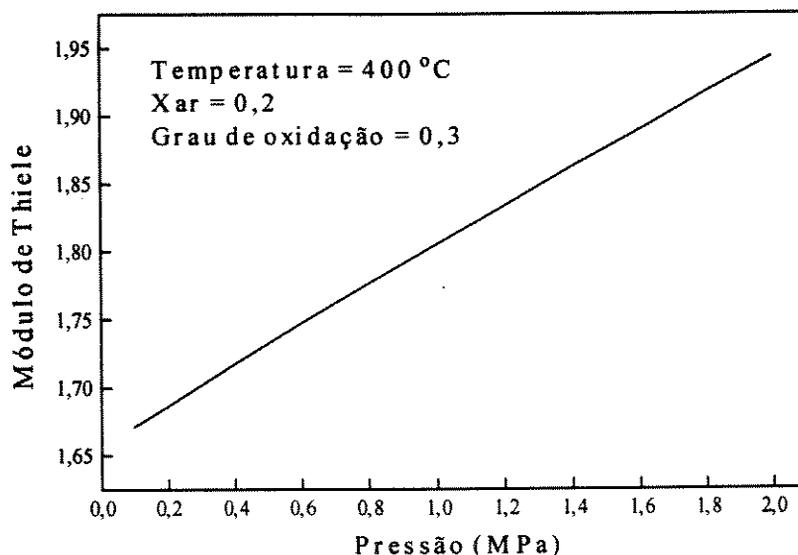


Figura 5.7. Pressão x Módulo de Thiele ( $\phi$ ) para:  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $x_{ar} = 0,2$ ,  
 Grau de oxidação = 0,3

Pode-se perceber, a partir da eq. (5.36), que o módulo de Thiele não depende diretamente da pressão parcial de oxigênio. Isto é, devido ao fato da reação ser de primeira ordem em relação ao oxigênio e o termo da concentração de oxigênio é cancelado na expressão do módulo de Thiele. Por outro lado, o módulo de Thiele aumenta com a pressão total, pois a difusividade efetiva é função da pressão total (eq. (5.19)). Portanto, de acordo com a figura 5.7, aumentando a pressão total, a difusividade reduz, o que causa o aumento do módulo de Thiele e consequentemente a redução da efetividade.

## 5.5 Resultados experimentais

O procedimento para os experimentos de ativação é descrito na seção 5.3 deste capítulo. Os ensaios com vapor d'água foram realizados a pressões superiores à atmosfera, enquanto que os ensaios com  $N_2$  foram realizados à pressão ambiente. Tanto o vapor d'água como o  $N_2$  são empregados para diluir o oxigênio e retirar o calor gerado pela reação do leito de carvão. Os experimentos com  $N_2$  foram realizados à pressão atmosférica (baixa pressão parcial de oxigênio), devido à sua baixa capacidade térmica, o que torna o  $N_2$  não tão eficiente quanto o vapor d'água para se retirar o calor gerado pela reação exotérmica. Desta forma, tornou-se possível o controle da temperatura do leito de carvão.

A norma técnica ASTM D1762-84 (1990) foi adotada para a devolatilização e determinação da quantidade de matéria volátil dos carvões ativados produzidos. Após este procedimento, o índice de iodo (ASTM D 4607-86, 1986), a área superficial interna pelo método BET e a porosimetria de mercúrio (para algumas amostras) do carvão ativado antes e após a devolatilização foram determinados. Esses ensaios determinam as principais propriedades dos carvões ativados, como a área superficial interna e a distribuição de poros. A descrição e o procedimento desses são apresentados, em detalhes, no **Apêndice 4**. O índice de iodo reflete a capacidade do carvão ativado em absorver iodo em uma solução aquosa, o que é um indicativo de sua área superficial interna. A determinação da área superficial pelo método BET indica a capacidade de adsorção pelo carvão ativado, de  $N_2$  a 77 K (temperatura de liquefação do  $N_2$  à pressão ambiente), sendo que o valor da área superficial é dada por equações específicas (Apêndice 4). A porosimetria de mercúrio fornece indicações dos valores de densidade geométrica e aparente, área superficial, volume e distribuição dos poros, de acordo com seu tamanho, valores úteis para a verificação das propriedades adsorventes dos carvões ativados. O ensaio é realizado em um porosímetro de mercúrio, que indica o volume de mercúrio absorvido pelo carvão ativado, em função da pressão aplicada ao mercúrio pelo equipamento.

A tabela 5.1 descreve os parâmetros utilizados nos ensaios de ativação e os resultados obtidos.

Tabela 5.1. Parâmetros utilizados e resultados obtidos nos ensaios de ativação de eucalipto.

Índice de iodo e área BET dos carvões ativados produzidos antes e após devolatilização segundo norma ASTM D 1762-84 (1990)

Nº do Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8
Diluyente utilizado	Vapor	Vapor	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Vapor	Vapor
Temperat. Média (°C) <sup>a</sup>	378	382	401	450	450	424	442	410
Pressão (MPa)	1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,5
Pressão Parcial O <sub>2</sub> (kPa)	21	7,0	4,2	4,2	4,2	4,2	6,6	6,5
Tempo de Ativ. (min)	80	120	80	60	33	45	50	90
Grau de oxidação (%)	48	50	28	44	24	32	43	45
Rendimento Total (%)	21	20	30	23	31	28	23	22
Matéria Volátil (%) <sup>b</sup>	28	-	30	27	-	26/24	24/23	-
Ind. Iodo antes devol. <sup>c</sup>	182	231	260	269	228/191 <sup>d</sup>	265/255 <sup>d</sup>	264/194 <sup>d</sup>	261/238 <sup>d</sup>
Ind. Iodo após devol. <sup>c</sup>	458	-	554	594	-	589/547 <sup>d</sup>	570/482 <sup>d</sup>	-
BET antes devol. (m <sup>2</sup> /g)	108	143	277	332	235/208 <sup>d</sup>	304/249 <sup>d</sup>	285/186 <sup>d</sup>	270/155 <sup>d</sup>
BET após devol. (m <sup>2</sup> /g)	239	-	426	774	-	493/391 <sup>d</sup>	471/363 <sup>d</sup>	-

<sup>a</sup> Temperatura é calculada através da média registrada pelo computador a cada 6 s durante o experimento

<sup>b</sup> A porcentagem de voláteis é determinada pela norma ASTM D 1762-84 (1990)

<sup>c</sup> O índice de iodo é determinado pela norma ASTM D 4607-86 (1986)

<sup>d</sup> Dois números denotam partículas pequenas/grandes respectivamente (2/6 mm). O mesmo grau de oxidação foi encontrado para partículas pequenas e grandes.

Fonte: (BEZZON, 1997 b,c)

A tabela 5.2 descreve os resultados da porosimetria de mercúrio das amostras submetidas à esta análise. Devido à configuração do equipamento, o porosímetro tem acesso somente à análise de macro e mesoporos, não determinando, portanto, a contribuição dos microporos na área superficial e volume de poros. A tabela 5.2 apresenta as densidades volumétrica (massa por volume da amostra antes da intrusão do mercúrio nos poros) e aparente (massa por volume da amostra após a intrusão do mercúrio), a área superficial devido à macro e mesoporos, e a contribuição dos macro e mesoporos na área superficial e no volume de poros.

Tabela 5.2. Resultados da análise de porosimetria de mercúrio das amostras de carvão ativado

Amostra	2	4	6 pequena	3 devolat	6 peq. devolat	7 peq. devolat	7 grande devolat.	
Densidade volumétrica (kg/m <sup>3</sup> )	370	282	403	423	369	478	404	
Densidade aparente (kg/m <sup>3</sup> )	1.494	969	1.055	959	1.067	818	785	
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	63	67	43	35	37	8,7	18	
Contribuição de macroporos (%)	Vol. Poros	80,4	76,5	92,0	82,6	83,6	95,5	90,3
	Área Superf.	7,3	5,6	36,3	17,4	21,3	38,9	30,9
Contribuição de mesoporos (%)	Vol. Poros	19,6	23,5	8,0	17,4	16,4	4,5	9,7
	Área Superf.	92,7	94,4	67,3	82,6	78,7	61,1	69,1

## 5.6 Discussão

### 5.6.1 Análise do modelo matemático

Como mencionado anteriormente, a temperatura possui uma forte influência nas taxas de oxidação do carvão e, portanto, no processo de ativação. Isto é devido ao fato das taxas de oxidação variarem exponencialmente com a temperatura e pequenas diferenças resultam em sensíveis modificações nas condições do processo. Devido a restrições físicas no reator, somente um termopar em contato com o carvão e outro sobre o leito mediram respectivamente a temperatura da amostra e dos gases formados. Por se tratar de um reator em escala de protótipo, a temperatura no leito de carvão não é homogênea e a medição da temperatura do leito, como um todo, não é possível. Portanto, alguns desvios entre a temperatura média real no leito e a temperatura medida pelo termopar são observados. Desvios da ordem de 15°C são esperados. Por outro lado, a medição dos outros parâmetros, como pressão total, pressão parcial de oxigênio, tempo de ativação, conversão e rendimentos, é relativamente precisa.

A tabela 5.3 descreve os principais parâmetros de ativação utilizados nos experimentos, a temperatura média registrada pelo termopar em contato com o leito de

carvão (experimental), a temperatura fornecida pelo modelo nas condições experimentais do ensaio, a diferença entre a temperatura fornecida pelo modelo e a temperatura registrada experimentalmente, o módulo de Thiele e a efetividade calculados na temperatura fornecida pelo modelo.

Tabela 5.3. Resultados fornecidos pelo modelo matemático

Nº do Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8
Temper. Experim. (°C)	378	382	401	450	450	424	442	410
Pressão (MPa)	1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,5
Press. Parcial O <sub>2</sub> (kPa)	21	7,0	4,2	4,2	4,2	4,2	6,6	6,5
Tempo de Ativ. (min)	80	120	80	60	33	45	50	90
Grau de oxidação (%)	48	50	28	44	24	32	43	45
Temper. do Modelo (°C)	387	397	414	437	435	434	428	413
Desvio (°C)	9	15	13	-13	-15	10	-14	3
Módulo de Thiele	4,1	4,6	6,6	9,7	3,3/9,8*	3,2/9,5*	2,9/8,7*	2,2/6,5*
Efetividade	0,55	0,51	0,39	0,27	0,64/0,28*	0,65/0,28*	0,68/0,31*	0,78/0,39*

\* Dois números denotam partículas pequenas/grandes (2/6 mm)

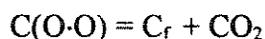
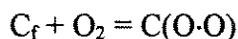
Pode-se observar, através da análise da tabela 5.3, que o valor absoluto da diferença entre a temperatura fornecida pelo modelo e a temperatura registrada nas mesmas condições experimentais não é superior a 15°C em nenhum dos experimentos. Esse valor é aceitável, considerando os erros de medição e cálculo da temperatura média experimental, além de possíveis desvios na determinação dos valores numéricos obtidos na análise termogravimétrica e outros parâmetros gerais do processo de ativação.

Observa-se, também, que a efetividade para partículas maiores é relativamente baixa, decrescendo ainda mais com o aumento da temperatura. Para partículas menores, a efetividade é maior e a difusão no interior da partícula é mais eficiente. Apesar da efetividade decrescer com a temperatura, pode-se notar, através da tabela 5.2, que o índice de iodo e a área BET aumentam. Isto pode ser explicado através da análise dos complexos de oxigênio, descrita a seguir.

### 5.6.2 Complexos de oxigênio

A reação química do oxigênio com materiais sólidos carbonosos tem sido amplamente estudada nas últimas décadas. Esta reação envolve a adsorção dissociativa do oxigênio no interior da partícula de carvão, formando complexos de oxigênio na superfície dos poros. Esses complexos são estáveis em baixas temperaturas, tornando-se instáveis a medida em que a temperatura aumenta. Dependendo da faixa de temperatura, esses complexos podem desorver formando CO ou CO<sub>2</sub> (FLOESS, 1991). De acordo com BROWN et alii (1991), em temperaturas até 400°C, os complexos formados através da exposição do carvão ao oxigênio são isotermicamente estáveis. Acima desta temperatura, começa a ocorrer a decomposição desses complexos. A partir de 500°C, a taxa de desorção aumenta, apresentando um pico ao redor de 700°C. CO<sub>2</sub> é o produto principal formado a baixas temperaturas de desorção, enquanto que a evolução de CO é maior a medida que a temperatura de desorção aumenta (ZHUANG, 1994). HALL e CALO (1989) também observaram este fenômeno. CO<sub>2</sub> começa a desorver a baixas temperaturas, enquanto que a desorção de CO apresenta um pico agudo a 700°C.

Um mecanismo para a reação do oxigênio com carvão é proposto por ZHUANG et alii (1989). Os processos de formação e decomposição dos complexos de oxigênio são descritos a seguir:



Onde, C<sub>f</sub> é um sítio ativo livre na estrutura do carvão e C(O) e C(O-O) são complexos de oxigênio que, após tratamento térmico, desorvem produzindo CO e CO<sub>2</sub> respectivamente. O<sub>2</sub> adsorve em C<sub>f</sub>, formando vários tipos de complexos. Complexos instáveis em uma determinada temperatura desorvem formando CO<sub>2</sub> e CO (RADOVIC, 1983; BROWN, 1992).

A estabilidade dos complexos de oxigênio em baixas temperaturas explica porque os carvões ativados produzidos no reator de laboratório a temperaturas mais elevadas possuem maiores índices de iodo em relação aos carvões ativados produzidos a temperaturas menores. Os complexos de oxigênio, formados no interior dos poros do carvão, são estáveis a baixas temperaturas e poucos sítios ativos estão livres para que a ativação (oxidação no interior dos poros) prossiga. Com o aumento da temperatura, os complexos tornam-se instáveis e uma maior concentração de sítios ativos ficam livres, possibilitando a continuidade da reação. Com isso, a ativação prossegue, aumentando, dessa forma, a área superficial interna. Em altas temperaturas (maiores que 450°C), a reação torna-se muito rápida, a efetividade é baixa e a ativação não é eficiente. Além disso, a reação é altamente exotérmica, tornando-se difícil controlar o experimento e manter o leito de carvão em uma temperatura de ativação constante.

### 5.6.3 Análise dos resultados experimentais

Através da análise dos resultados experimentais (tabelas 5.1 e 5.2), é possível discutir o comportamento geral do processo:

Observou-se que os resultados da área superficial BET, na maioria dos casos, são similares ao índice de iodo da amostra. A figura 5.8 mostra os resultados do índice de iodo e área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) para partículas grandes e pequenas antes do processo de devolatilização. Os resultados indicam que baixas pressões parciais de oxigênio, utilizando  $\text{N}_2$  como diluente, resultam em maiores áreas superficiais e índice de iodo (ver exp. 4). De acordo com RADOVIC et alii (1991 b), os complexos de oxigênio adsorvidos quimicamente no interior dos poros são menos estáveis em baixas pressões parciais de oxigênio, portanto, a quantidade de sítios ativos livres no interior dos poros é maior, o que possibilita um melhor desenvolvimento da área superficial interna. Também é possível que as moléculas de água (vapor d'água) venham a competir com o oxigênio pelos sítios ativos livres.

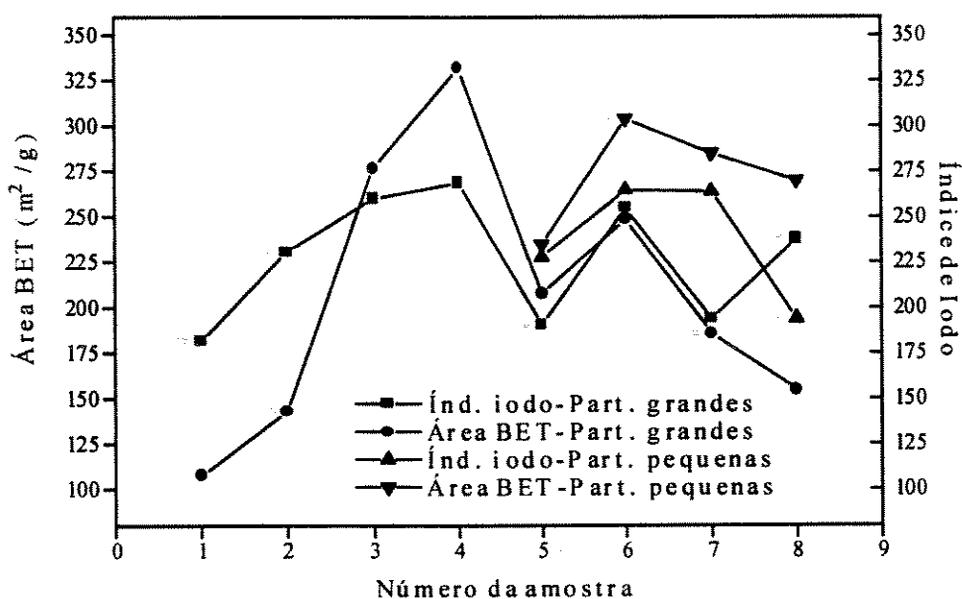


Figura 5.8. Índice de iodo e área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) para partículas grandes e pequenas antes da devolatilização

Verificou-se também, através da análise da tabela 5.1, que a área superficial e o índice de iodo aumentam com o aumento da conversão, embora esta relação não seja proporcional. Até 30% de conversão, ocorre uma maior elevação no índice de iodo. A partir de 30% até 50% de conversão, percebe-se que o aumento no índice de iodo torna-se mais suave (ver exp. 4, 5 e 6). RODRIGUEZ-REINOSO (1991) também verificou que a ativação, utilizando oxigênio como agente ativante, ocorre somente no começo do processo (baixas e médias conversões). Os complexos de oxigênio estáveis adsorvem na entrada e no interior dos microporos, isolando-os de posterior ativação, que prossegue somente na superfície externa da partícula e no interior dos macroporos.

A aplicação de pressões superiores à atmosférica não apresentou melhores resultados de ativação (ver exp. 1 e 2). O aumento da pressão total aumenta a pressão parcial do oxigênio e, como já foi visto anteriormente, menores pressões parciais de oxigênio fornecem melhores resultados.

A devolatilização dos carvões ativados a 950°C, de acordo com norma ASTM D1762-84 (1990), aumenta consideravelmente o índice de iodo e a área BET das amostras (figura 5.9). Esse tratamento térmico, a altas temperaturas, desorve a maior parte dos complexos quimicamente estáveis no interior dos poros durante a ativação, aumentando o volume disponível de poros internos. Este comportamento foi também observado por BESSANT e WALKER (1994). Eles verificaram que a remoção dos complexos de oxigênio através de tratamentos a altas temperaturas, resulta em significantes aumentos na área superficial interna. Pode-se, também, observar, através da análise da tabela 5.1, que os carvões ativados com altos índices de iodo e área BET antes da devolatilização resultam em carvões ativados com maiores índices de iodo e área BET após a devolatilização. Nenhuma relação entre a quantidade de voláteis e o índice de iodo foi observada.

A figura 5.9 mostra os resultados do índice de iodo e área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) para partículas grandes e pequenas após o processo de devolatilização, para as amostras analisadas.

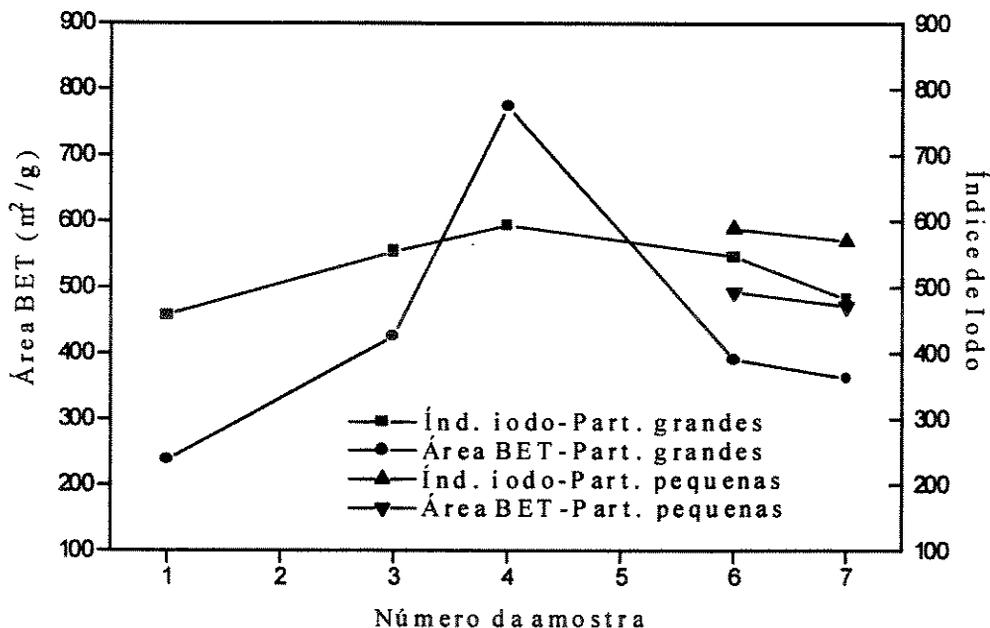


Figura 5.9. Índice de iodo e área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) para partículas grandes e pequenas após a devolatilização

A utilização de partículas menores resulta em maiores índices de iodo, devido a uma melhor difusão do oxigênio no interior da partícula (ver exp. 6, 7 e 8). Nessas partículas, o oxigênio pode penetrar com maior facilidade nos poros internos e o gradiente de concentração é menor do que em partículas pequenas. Portanto, a efetividade e a eficiência de ativação são maiores para partículas menores.

Os resultados da porosimetria de mercúrio (tabela 5.2) indicam uma grande diferença entre as densidades volumétrica e aparente nas amostras analisadas. A densidade volumétrica é determinada pela razão da massa da amostra pelo seu volume antes da intrusão do mercúrio, considerando, dessa forma, todos os poros do material, enquanto que a densidade aparente considera o volume da amostra após a intrusão do mercúrio, descontando-se o volume dos poros. Portanto, observa-se que os carvões ativados analisados apresentam uma alta porosidade.

A área superficial determinada pelo porosímetro não leva em consideração a parcela relativa aos microporos. Observa-se que, na maioria dos casos, a diferença entre as áreas obtidas pelo porosímetro e a área BET é relativamente grande. Portanto, verifica-se que a contribuição dos microporos na área total é muito maior em relação aos macro e mesoporos. Nas amostras devolatilizadas (3, 6 e 7), a parcela da contribuição na área superficial total devido aos microporos é ainda maior. Ressalta-se que uma maior parcela de microporos em um carvão ativado indica sua melhor aplicabilidade para a purificação de gases e águas residuais. Observa-se que a contribuição de macroporos no volume total de poros é dominante, enquanto que a contribuição de mesoporos na área superficial determinada pelo porosímetro é maior, o que significa que apesar de não apresentarem um grande volume, os mesoporos são em número muito maior que os macroporos.

O processo de ativação estudado neste trabalho produz carvões ativados com médios índices de iodo e área BET antes do processo de devolatilização a altas temperaturas. Após a devolatilização, as propriedades obtidas são comparáveis a propriedades de carvões ativados comerciais (CARBOMAFRA, 1997), podendo ser utilizados para a purificação de águas municipais e tratamento de águas residuais. A

aplicação do processo possibilita um alto rendimento de carvão ativado (maior que 20% em relação à biomassa inicial seca) e um curto período de ativação (ao redor de 1 hora), comparados aos processos convencionais, que geralmente, apresentam rendimentos de 5% e ciclos de 15 horas.

Através da análise dos resultados, observa-se que os parâmetros de ativação que fornecem os melhores resultados são: faixa de temperatura de 400 a 450°C, pressão atmosférica, baixas concentração e pressão parcial de oxigênio, médio grau de oxidação (30%) e período de ativação ao redor de 1 hora. A devolatilização a altas temperaturas resulta em melhores propriedades para o carvão ativado.

## **5.7 Obtenção de carvão ativado com altos rendimentos a partir da devolatilização e oxidação de carvão vegetal**

### **5.7.1 Devolatilização dos carvões**

Através dos experimentos descritos, observou-se que a devolatilização a 950°C dos carvões ativados produzidos no Reator de Laboratório aumenta consideravelmente o índice de iodo e a área superficial das amostras. Esse tratamento térmico, a altas temperaturas, desordena a maior parte dos complexos quimicamente estáveis no interior dos poros durante a ativação, aumentando o volume disponível de poros internos (ZHUANG, 1995). A remoção dos complexos de oxigênio, através de tratamentos a altas temperaturas, resulta em significantes aumentos na área superficial interna.

Através da análise desse comportamento, sugeriu-se um novo método de obtenção de carvão ativado. Basicamente, inicia-se com a devolatilização a altas temperaturas em atmosfera inerte, do carvão vegetal obtido na etapa de pirólise, obtendo-se um carvão vegetal com teor de voláteis praticamente nulo. Em seguida, submete-se o carvão devolatilizado a uma etapa de oxigenação a baixas temperaturas, onde “carrega-se” os poros do carvão com oxigênio, que é adsorvido quimicamente, transformando-se em complexos de oxigênio no interior dos poros. Novamente, submete-se o carvão a uma

etapa de devolatilização a altas temperaturas, onde os complexos de oxigênio formados na etapa de oxigenação irão desorver, carregando consigo átomos de carbono do interior dos poros, resultando em um aumento da área superficial interna e do volume de poros. Essa última etapa é chamada de ativação. As etapas de oxigenação podem se repetir consecutivamente, aumentando ainda mais a área superficial interna.

### 5.7.2 Experimental

Baseando-se na teoria descrita na seção anterior, alguns experimentos foram conduzidos no Grupo Combustíveis Alternativos - UNICAMP. Para isso, utilizou-se cadinhos de porcelana com tampa e uma mufla elétrica com temperatura controlada. O procedimento das etapas de devolatilização e ativação é descrito a seguir: amostras de  $1,0 \pm 0,1g$  são secadas e colocadas nos cadinhos de porcelana com tampa, prevenindo-se a entrada de ar. A mufla elétrica é ajustada para as temperaturas de 750 ou 950°C, dependendo-se do experimento. Com a porta da mufla aberta, os cadinhos são colocados por 1 minuto sobre a porta da mufla ( $\sim 300^\circ C$ ) e então por 3 minutos na borda da mufla ( $\sim 500^\circ C$ ). Posteriormente, os cadinhos são colocados no fundo da mufla, com a porta fechada, onde permanecem por 6 ou 11 minutos, dependendo-se do experimento. Para a etapa de oxigenação, os cadinhos, sem tampa, em contato com o ar (oxigênio), foram colocados no interior da mufla, na temperatura de oxigenação.

Utilizou-se nos experimentos, amostras de carvão vegetal de eucalipto, produzido no Reator de Laboratório (ver tabela 3.4, amostra 6). As condições utilizadas para as etapas de devolatilização e ativação foram temperaturas de 750 e 950°C e tempo total de 10 e 15 minutos, dependendo do ensaio. Para a etapa de oxigenação, as condições foram temperaturas de 300 e 350°C e tempo de oxigenação de 45, 90, 120 e 180 minutos. Observou-se que, a temperaturas de 300°C, a velocidade de adsorção do oxigênio, formando complexos, era muito lenta, portanto, a maioria dos ensaios foi realizada a 350°C, onde essa velocidade é muito maior. Após esse procedimento, o índice de iodo e a área superficial BET foram determinados (ver Apêndice 4). A porosimetria de mercúrio foi realizada para duas amostras.

A tabela 5.4 descreve os parâmetros utilizados nos ensaios, enquanto que as tabelas 5.5 e 5.6 fornecem os resultados obtidos e a caracterização das amostras.

Tabela 5.4. Parâmetros utilizados nos ensaios de devolatilização, oxigenação e ativação de carvão vegetal

Amostra	T <sub>1</sub>	t <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	t <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	t <sub>3</sub>
1	750	15	300	180	750	15
2	750	10	350	45	750	10
3	750	15	350	45	750	15
4	950	10	350	45	950	10
5	950	15	350	45	950	15
6	750	15	350	90	750	15
7	750	15	350	120	750	15
8	950	15	350	90	950	15
9	950	15	350	120	950	15

T<sub>1</sub> - Temperatura de devolatilização (°C)

t<sub>1</sub> - Tempo de devolatilização (minutos)

T<sub>2</sub> - Temperatura de oxigenação (°C)

t<sub>2</sub> - Tempo de oxigenação (minutos)

T<sub>3</sub> - Temperatura de Ativação (°C)

t<sub>3</sub> - Tempo de Ativação (minutos)

Tabela 5.5. Resultados obtidos nos ensaios de devolatilização, oxigenação e ativação de carvão vegetal

Amostra	Conversão (% b.s.)				Rendimento Total* (% b.s.)	Índice de Iodo	Área BET (m <sup>2</sup> /g)
	Devolatilização	Oxigenação	Ativação	Total			
1	15,2	2,5	14,7	29,4	27,0	522	314
2	14,0	4,2	10,6	26,4	28,2	553	375
3	15,4	4,1	10,7	27,6	27,7	562	387
4	19,5	3,3	7,8	28,1	27,5	577	394
5	20,4	2,2	9,1	29,3	27,1	604	413
6	16,4	7,7	14,6	34,1	25,2	690	435
7	16,6	8,8	14,0	34,6	25,0	698	482
8	20,1	6,7	11,0	33,7	25,4	694	452
9	21,9	8,5	13,9	38,5	23,6	776	512

\*O rendimento total é calculado em relação à biomassa (eucalipto) inicial (Rendimento de pirólise = 38,3%)  
b.s.: base seca

Tabela 5.6. Resultados da análise de porosimetria de mercúrio das amostras de carvão ativado, obtidas nos ensaios de devolatilização, oxigenação e ativação de carvão vegetal

Amostra		6	9
Densidade volumétrica (kg/m <sup>3</sup> )		282	305
Densidade aparente (kg/m <sup>3</sup> )		690	854
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)		17	22,3
Contribuição de macroporos (%)	Volume de poros	95,3	92,7
	Área Superficial	43,2	45,3
Contribuição de mesoporos (%)	Volume de poros	4,7	7,3
	Área Superficial	56,8	54,7

### 5.7.3 Análise dos resultados

Através da análise das tabelas 5.4, 5.5 e 5.6, pode-se observar que:

De um modo geral, quanto maiores a temperatura e o tempo de devolatilização e ativação, maiores são o índice de iodo e a área superficial dos carvões ativados produzidos. A temperaturas e tempos maiores, uma maior quantidade de complexos de oxigênio irão desorver, aumentando, dessa forma, o volume de poros e a área superficial. Apesar disso, se compararmos as amostras 6 e 8, que foram devolatilizadas e ativadas a temperatura respectivamente de 750 e 950°C por 15 minutos, percebe-se que a diferença entre seus índice de iodo e área superficial não é tão significativa. Observa-se o mesmo comportamento entre as amostras 2 e 4 e entre 3 e 5, embora, as diferenças nesses casos já sejam maiores. Uma análise termo-gravimétrica (TGA) da oxidação do carvão de eucalipto, realizada pelo Dr. Gabor Varhegyi (*Hungarian Academy of Sciences*), demonstrou que a dessorção dos complexos de oxigênio no carvão inicia-se a 400°C, apresenta um pico ao redor 700°C, onde a velocidade de dessorção é máxima e termina ao redor de 1000°C. Portanto, a temperaturas maiores que 700°C, a dessorção é mais pronunciada e a maior parte dos complexos são desorvidos. A 950°C, desorvem-se alguns complexos que ainda são estáveis a 750°C, o que faz com que sejam obtidos, maiores índice de iodo e área superficial.

Na etapa de oxigenação, percebeu-se que a 300°C, as taxas de adsorção dos complexos de oxigênio são ainda muito lentas e um longo período é requerido para que se consiga adsorvê-los, o que acaba tornando o processo inviável. A 350°C, apesar de já ocorrer uma perda de material devido à oxidação, a taxa de adsorção dos complexos de oxigênio é muito maior. A temperaturas maiores que 350°C, ocorre a combustão do material. Quanto maior o tempo de oxidação, maiores são o índice de iodo e área superficial do material, pois consegue-se adsorver uma maior quantidade de complexos de oxigênio que, na etapa de ativação, irão desorver e aumentar o volume dos poros. A figura 5.10 mostra os resultados do índice de iodo e área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) para as amostras analisadas.

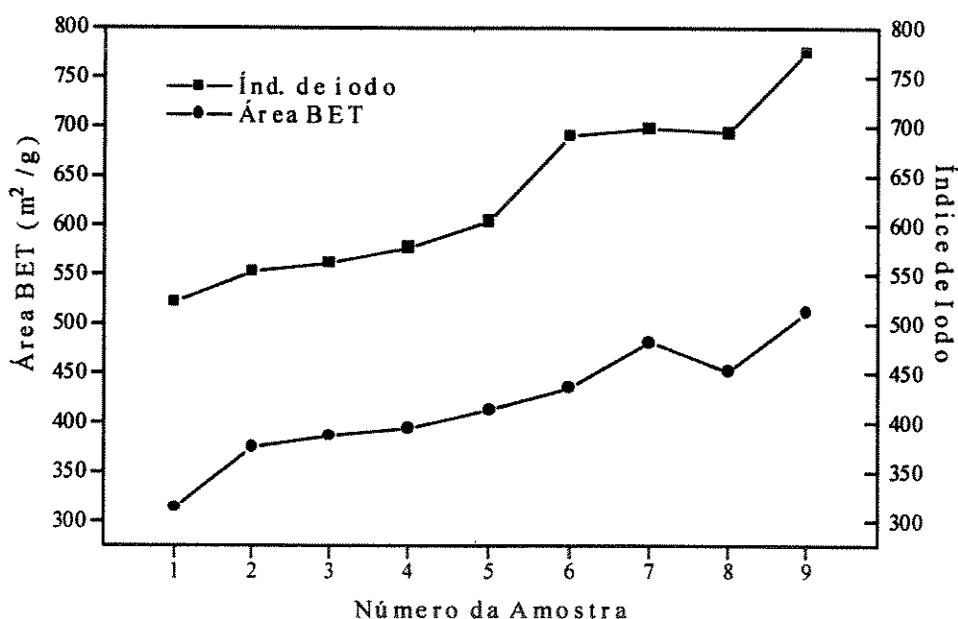


Figura 5.10. Índice de iodo e área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) para as amostras de carvão ativado, obtidas nos ensaios de devolatilização, oxigenação e ativação de carvão vegetal

A área superficial determinada pelo porosímetro (área devida à contribuição de macro e mesoporos) é muito menor que a área BET das amostras, o que significa uma grande contribuição dos microporos na área superficial da amostra, resultando em um carvão ativado de boa qualidade. Observa-se, também, que a contribuição dos macroporos no volume total de poros é predominante.

O processo de ativação estudado produziu carvões ativados com relativamente bons índices de iodo e área superficial interna, que podem ser utilizados para a purificação de águas municipais e tratamento de águas residuais. A aplicação do processo possibilita um alto rendimento de carvão ativado (em geral, maior que 25% em relação à biomassa inicial seca), comparado aos processos convencionais.

## **CAPÍTULO 6**

## Capítulo 6

### Estudo de viabilidade do processo proposto e conclusões finais

#### 6.1 Mercado para carvões vegetal e ativado

##### 6.1.1. Carvão vegetal

Vários setores industriais, estabelecimentos comerciais e residências utilizam carvão vegetal, basicamente, para a geração de energia térmica através da queima, ou como redutor de minérios, no caso do setor siderúrgico. O uso final irá depender de cada setor consumidor. Por exemplo, em residências e estabelecimentos comerciais, geralmente, utiliza-se carvão para a cocção de alimentos, enquanto, que no setor industrial (cimento, química, alimentos, bebidas, papel e celulose, têxtil, etc.), o carvão é consumido como fonte de energia para o processo de produção. Nesses setores, o mercado é relativamente desorganizado, não existe preço fixo, a oferta e a demanda são instáveis e, dependendo do consumidor final, o preço pode variar sensivelmente, chegando até a valores de US\$ 1/kg, como é o caso do carvão para churrasco vendido no varejo. No setor siderúrgico, ao contrário, a demanda apresenta-se praticamente constante e relativamente alta. Para esse setor, o mercado de carvão apresenta uma estrutura mais organizada, com tabela de preços de comercialização. Neste setor, de um lado encontram-se os 82 produtores independentes de ferro-gusa, a maioria em Minas Gerais, responsáveis por uma produção anual em torno de 5 milhões de toneladas de ferro-gusa (ABRACAVE, 1996). Esses produtores independentes utilizam, em grande parte, madeira de origem nativa e, muitas vezes, clandestina, desviada com o objetivo de burlar a lei florestal de Minas Gerais (GLOBO RURAL, 1994). De outro lado, encontram-se as grandes usinas siderúrgicas, responsáveis por uma produção anual de aproximadamente 3 milhões de

toneladas de ferro-gusa baseada em carvão vegetal. Essas siderúrgicas, nos últimos anos, vêm utilizando carvão produzido a partir de madeira reflorestada. O preço de comercialização do carvão depende de sua origem (mata nativa ou reflorestada) e da distância entre o local de produção e o centro consumidor. Estima-se que o preço do carvão aumenta em média US\$ 3/t a cada 100 km transportado. A tabela 6.1 descreve os preços médios em 1995 do carvão vegetal a partir de mata nativa, por região de produção, e do carvão a partir de eucalipto reflorestado.

Tabela 6.1. Preços médios do carvão vegetal a partir de mata nativa, por região de produção, e do carvão a partir de eucalipto reflorestado, em 1995

	Região de Produção	Média Anual (1995) US\$/m <sup>3</sup>	Média entre 1985 e 1995 US\$/m <sup>3</sup>
<b>Nativo</b>	Sete Lagoas	21,24	17,23
	Belo Horizonte	23,00	18,78
	Divinópolis	21,87	18,16
	Rio Doce	22,81	20,01
	Santos Dumont	25,51	10,98
	Pirapora	18,93	15,22
	Montes Claros	18,88	14,76
	Ouro Preto	23,62	18,12
	São Paulo	24,75	17,38
	Rio de Janeiro	31,11	20,14
	Bahia	22,46	17,43
	Espírito Santo	22,13	16,42
<b>Eucalipto</b>	Próximo às Siderúrgicas	25,15	28,07

1 m<sup>3</sup> de carvão vegetal corresponde a aproximadamente 0,25 toneladas

Fonte: (ABRACAVE, 1996)

Observa-se, da tabela 6.1, que a média do preço de comercialização de carvão de mata nativa é menor que o valor de 1995, o que indica um aumento nos últimos anos. Isto se deve à escassez de florestas nas principais regiões de exploração. Por outro lado, o

preço do carvão produzido a partir de árvores reflorestadas, diminuiu em relação à média entre 1985-1995, o que indica uma maior eficiência e, conseqüentemente, uma redução de custos do reflorestamento. Um outro fator importante a ser considerado é que o carvão de eucalipto, devido à sua homogeneidade, é mais adequado que o carvão de mata nativa na produção do ferro-gusa, devido às características dos auto-fornos utilizados. O carvão deve ter alta resistência mecânica e geometria na forma de cubos de dimensões entre 5 e 10 cm. Observa-se, portanto, uma tendência maior para a utilização de carvão vegetal a partir de eucalipto em relação ao carvão derivado de mata nativa. A tabela 6.2 apresenta o consumo de carvão vegetal, por setor consumidor, em 1996.

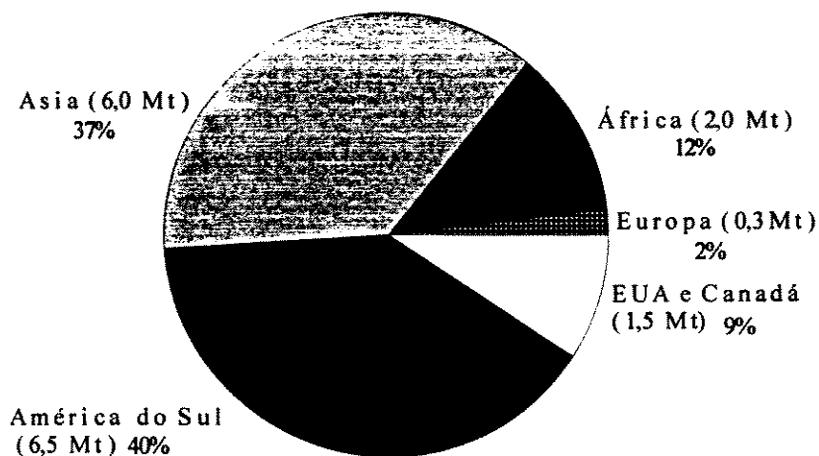
Tabela 6.2. Consumo de carvão vegetal, por setor consumidor, em 1996

Setor	Consumo (10 <sup>3</sup> t)	Proporção (%)
Siderúrgico	5559	81,7
Cimento	486	7,1
Doméstico	611	9,0
Comercial	92	1,4
Indústria Química	20	0,3
Outros	36	0,5

Fonte: (MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA, 1997)

Ressalta-se a importância dos setores doméstico e comercial, pois, apesar de apresentarem demanda relativamente inferior ao setor siderúrgico, o preço de comercialização chega a ser até 10 vezes maior. A indústria de cimento também aparece como um importante setor consumidor de carvão vegetal.

Em nível mundial, o carvão é especialmente utilizado na geração de energia para os setores doméstico e industrial e como matéria-prima em indústrias químicas. Estima-se a produção mundial em torno de 17 milhões de toneladas ao ano. Uma estimativa da produção média de carvão vegetal por região é dada na figura 6.1.



Fonte: (ULLMAN, 1991 b)

Figura 6.1. Produção mundial média de carvão vegetal por região

Pode-se concluir, através da análise da tabela 6.2 e da figura 6.1, que o país que apresenta maior produção mundial de carvão vegetal é o Brasil. Apesar de ser uma indústria de grandes proporções, o carvão no Brasil ainda é produzido com tecnologias primitivas e de baixa eficiência.

A introdução de novas tecnologias, com destaque à pirólise a pressões superiores à ambiente, apresentada neste trabalho, viriam contribuir para a modernização desse setor de produção, aumentando sua eficiência e reduzindo custos e preços, o que levaria a uma maior competitividade do carvão vegetal nacional em relação ao coque metalúrgico importado.

### 6.1.2. Carvão ativado

Ao contrário do carvão vegetal, que apresenta um grande centro de consumo em Minas Gerais, o mercado de carvão ativado é disperso em todo país. Os consumidores deste produto situam-se nos centros urbanos e industriais. A maior parte do carvão ativado comercializado, é destinado para a purificação de águas municipais, gases de escape, ar atmosférico e para alguns processos industriais. Portanto, o consumo é maior em grandes centros urbanos, devido ao grande uso de carvão ativado, principalmente no tratamento de águas.

Dependendo do uso final e da matéria-prima inicial, o carvão ativado pode ser granulado ou pulverizado. O carvão granulado é utilizado na purificação de ar, bebidas, desodorização de câmaras frigoríficas, máscara de gases, tratamento de água em filtros domésticos e industriais, etc.. O carvão pulverizado é utilizado em tratamento de águas municipais, despejos industriais e urbanos, refino de açúcar, etc.. Ressalta-se que o carvão pulverizado é mais barato e apresenta uma maior demanda, principalmente para tratamento de águas municipais.

A produção brasileira de carvão ativado é representada por várias indústrias localizadas nas regiões Sul e Sudeste do país, sendo que os maiores produtores encontram-se no Paraná. Por ser uma produção muito dispersa e não documentada, torna-se difícil quantificá-la. Estimativas indicam que a produção brasileira de carvão gira em torno de 15.000 toneladas por ano. A principal companhia produtora é a Indústria Química Carbomafra, com uma produção anual de 5.600 toneladas (ABIQUIM, 1996). O restante da produção está distribuído entre outras companhias menores.

O preço de comercialização depende exclusivamente das características e do uso final do carvão ativado. Os carvões granulados com maior seletividade (tamanho e distribuição de microporos selecionados) são mais caros, enquanto que carvões pulverizados, de seletividade universal, são mais baratos. O preço no atacado varia de US\$ 4,00 a US\$ 11,00/kg para carvões granulados e entre US\$ 0,60 a US\$ 3/kg para carvões pulverizados (CARBOMAFRA, 1997). Por serem mais caros que o carvão vegetal, os

carvões ativados são menos sensíveis aos custos de transporte. O carvão ativado produzido no Paraná é distribuído por todo o país, sendo que os custos do frete são normalmente incorporados no preço final. Os principais produtores de carvão ativado estão situados no Paraná, principalmente pela grande quantidade de nó de pinho na região, matéria-prima muito utilizada para a produção de carvão ativado pulverizado. Para a produção de carvão granulado, utiliza-se coco de babaçu, casca de dendê e coco da Bahia, transportados, de caminhão, do Nordeste até o Paraná.

As estações de tratamento de água municipais (ETAs) são instalações de grande consumo de carvão ativado pulverizado. Em determinada fase do processo de tratamento, o carvão é adicionado à água, para remoção de impurezas e eliminação de odores. Em seguida, o carvão é removido por filtração, sendo na maioria dos casos, utilizado somente uma vez, sem reaproveitamento posterior. Um exemplo de ETA é a SANASA – Campinas, com uma capacidade de tratamento de aproximadamente 4000 litros/s, ininterruptamente. A dosagem de carvão ativado utilizada depende das condições da água de captação. Em média, consomem-se 4 mg de carvão ativado por litro d'água, embora esse valor possa chegar a 20 mg/litro. Estima-se, portanto, um consumo médio anual de 500 toneladas de carvão. Ressalta-se que, recentemente, o consumo de carvão ativado pela SANASA – Campinas aumentou consideravelmente, devido a problemas de contaminação por algas na água de captação utilizada (MARTINS, 1997).

O Brasil importa, principalmente, carvões ativados especiais, com propriedades e características de adsorção bem definidas e com alta área superficial, geralmente para utilização na mineração e como catalisadores automotivos. As exportações brasileiras do produto são feitas em pequena escala, em geral para países da América do Sul e da África (SECEX, 1995).

A tabela 6.3 mostra as principais importações e exportações brasileiras e o preço de comercialização de carvão ativado em 1994.

Tabela 6.3. Importações e exportações brasileiras e o preço de comercialização de carvão ativado em 1994

País	Importação		Exportação	
	Quantidade (t)	Preço Médio (US\$/kg)	Quantidade (t)	Preço Médio (US\$/kg)
Alemanha	64,5	11,02	0,6	4,83
Argentina	18,0	1,75	170,8	1,15
China	23,0	0,71	-	-
Estados Unidos	533,4	3,88	500,0	1,04
Filipinas	157,5	1,87	-	-
França	100,8	2,94	-	-
Indonésia	226,0	1,15	-	-
Itália	15,4	2,72	-	-
Japão	5,4	11,2	-	-
Países Baixos	16,4	3,2	-	-
Bolívia	-	-	39,3	0,94
Chile	-	-	14,3	1,86
Colômbia	-	-	13,3	1,62
Equador	-	-	38,0	1,04
Espanha	-	-	22,0	0,96
Guatemala	-	-	80,0	0,90
Paraguai	-	-	113,4	1,02
Peru	-	-	0,77	3,52
África do Sul	-	-	72,00	0,66
Uruguai	-	-	31,2	1,44
<b>Total</b>	<b>1160,4</b>	<b>3,83 milhões</b>	<b>1095,7</b>	<b>1,14 milhões</b>

Fonte: (SECEX, 1995)

Através da análise da tabela 6.3, observa-se que, em termos de quantidade de carvão ativado, as exportações e importações brasileiras em 1994 foram praticamente iguais. Em termos econômicos, o valor importado foi maior, pois o Brasil, em geral, importa carvões ativados especiais, com maior valor de mercado.

Em nível mundial, estima-se a produção total de carvão ativado em torno de 400.000 toneladas por ano. O preço da maioria dos carvões varia entre US\$ 0,70 a US\$ 5,50/kg, embora, alguns carvões especiais sejam mais caros. Os Estados Unidos são responsáveis por 40% da produção, a Europa 30% (incluindo países da ex-URSS), a Ásia

20% e os outros países 10%. A capacidade de produção é praticamente igual entre carvões granulados e pulverizados (KIRK, 1992).

Pela análise de mercado realizada, para carvões vegetal e ativado, verifica-se que existe um grande interesse econômico por parte de alguns setores consumidores desses produtos. Muitas vezes, há uma competição de produtos equivalentes importados, como é o caso do coque metalúrgico e de alguns tipos de carvões ativados especiais. Para que o produto nacional passe a ter uma maior competitividade, é necessário que se faça um planejamento no sentido de aumentar a eficiência de produção e, conseqüentemente, obter reduções de custos e preços.

A introdução de tecnologias mais eficientes, como as apresentadas neste trabalho, vêm contribuir positivamente para o planejamento destes setores, através de um melhor aproveitamento da matéria-prima utilizada, menor emissão de poluentes e maior competitividade com produtos importados.

## **6.2 Estimativa da viabilidade técnico-econômica de uma planta industrial para produção de carvão vegetal a pressões superiores à ambiente**

O objetivo desta etapa é realizar uma estimativa de custos e condições de operação de uma planta industrial para a produção de carvão vegetal, através do processo de pirólise a pressões superiores à ambiente. Esta análise é baseada em um estudo técnico-econômico realizado por pesquisadores do HNEI, onde assume-se que, para a planta industrial, o tempo de pirólise se mantenha semelhante ao do Reator de Laboratório, ou seja, por volta de 2 horas e que o processo apresente um rendimento de 45% de carvão vegetal de eucalipto com 80% de carbono fixo e densidade de aproximadamente 250 kg/m<sup>3</sup>, propriedades semelhantes às dos carvões comerciais.

### 6.2.1 Análise técnica

O principal equipamento da planta industrial é o reator de pirólise, sendo, também, o mais caro e importante da instalação. O reator industrial foi projetado para um volume interno de  $22 \text{ m}^3$ , sendo, portanto, chamado de V22. O projeto do V22 é semelhante ao do Reator de Laboratório, sendo constituído, basicamente, de um cilindro externo de aço vedado com uma tampa superior tipo autoclave e por um cilindro interno removível, onde é colocada a biomassa e retirado o carvão após o processo. Para a retirada do cilindro interno na alimentação e descarga é utilizada uma talha ou um guindaste apropriado. Em uma planta com vários V22, um único guindaste pode ser utilizado para todos os reatores. A tabela 6.4 apresenta as características do reator V22.

Tabela 6.4. Dimensões do reator de pirólise em escala industrial (V22)

Dimensões do cilindro externo	2,44 m Diam. x 6 m Comp. x 200 mm Espessura
Dimensões do cilindro interno	2,4 m Diam x 5 m Comp. x 4 mm Espessura
Volume interno	$22 \text{ m}^3$
Área superficial interna do reator	$48 \text{ m}^2$

Um resistor elétrico interno é utilizado para o aquecimento inicial do reator e da carga de biomassa. A partir do momento em que se inicia a geração dos gases de pirólise, estes são recirculados e queimados, gerando energia para a manutenção do processo. A pressão é mantida constante através de uma válvula reguladora de pressão. Quando o processo de pirólise é finalizado, retira-se o cilindro interno com o carvão e coloca-se outro cilindro com nova carga de biomassa, de forma a manter aquecido o corpo principal do reator, minimizando-se as perdas. Ressalta-se que todas as superfícies externas do reator devem ser cobertas com isolantes térmicos. Considerando-se que o carvão vegetal produzido ocupe 80% do volume total do reator, ou seja,  $17,6 \text{ m}^3$ , em duas horas de operação, produzindo um carvão de densidade  $250 \text{ kg/m}^3$ , chega-se a um valor de produtividade média de carvão de  $0,1 \text{ t/m}^3$  por hora para o V22, ou seja, uma produção de aproximadamente 4,4 toneladas por batelada de 2 horas. Essa produtividade é muito maior que os fornos de superfície, que apresentam em média, valores de  $0,0007 \text{ t/m}^3 \cdot \text{hora}$

(ANTAL, 1991). Supondo a utilização de um reator V22 em três turnos diários por aproximadamente 300 dias por ano (80% de capacidade volumétrica de utilização), a produção de carvão seria de 15.840 toneladas anuais.

A operação do sistema requer, basicamente, dez operários não especializados e dois operários especializados por turno de oito horas. Ressalta-se que, para um aproveitamento mais eficiente dos recursos de mão-de-obra disponíveis, e também, do guindaste utilizado para o carregamento da lenha e do carvão, é interessante ter-se um grupo de oito reatores V22 por instalação, utilizando alternadamente o mesmo guindaste e grupo de operários. Dessa forma, os ciclos de carga e descarga devem ser organizados de forma a se alternarem durante as duas horas de operação.

### 6.2.2 Análise econômica

Para uma análise de viabilidade econômica, são confrontados os custos de construção e operação da planta e o preço de mercado de carvão vegetal. Os custos são divididos em custos de equipamentos, materiais permanentes e edificações e custos de operação com matéria-prima, mão-de-obra, energia, etc.. O principal investimento deve ser feito na construção dos reatores, que apresentam uma vida útil média de 20 anos (U.S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE, 1985; WOILER, 1994). A seguir, é apresentada uma estimativa de custos dos principais itens da planta industrial:

Reator V22: Uma estimativa de custos de um reator V22 foi fornecida aos pesquisadores do HNEI, por um fabricante americano de reatores, a “Smith Industries”, localizado em Houston, Texas.

Reator + 2 cilindros internos	US\$ 150.000
Válvulas, instrumentos, aquecedores, tubulações, isolamentos, etc.	US\$ 20.000
Total	US\$ 170.000

Para uma planta com oito V22 o custo total seria de US\$ 1.360.000

Guindaste: O preço estimado de um guindaste, com capacidade de 8 toneladas, é de US\$ 120.000. Ressalta-se que um único guindaste pode ser utilizado para um conjunto de oito reatores.

Instalações Prediais: Sub-estações, sistemas elétricos, sistemas auxiliares, terreno, galpão e escritório. Estima-se o valor, a ser investido, em torno de US\$ 300.000.

Manutenção dos Equipamentos: Estima-se um custo de manutenção dos equipamentos (reatores e guindaste) e instalações prediais em torno de 10% do valor dos mesmos, por ano de operação (WOILER, 1994). Portanto, o custo de manutenção seria  $US\$ 1.780.000 \times 0,10 = US\$ 178.000/\text{ano}$ .

Lenha: Tomando-se como base, a produção de 1 tonelada de carvão vegetal, com rendimento de 45%, são necessárias, 2,2 toneladas de lenha. Assumindo o preço de mercado de US\$ 25/t de lenha (ABRACAVE, 1996) de origem reflorestada, já incluindo o transporte, o custo de matéria-prima é de US\$ 55 por tonelada de carvão vegetal produzido.

Energia Elétrica: Energia elétrica é somente utilizada na partida a frio e no início da pirólise, até o momento em que são formados gases combustíveis, utilizados como fonte de energia, tornando o processo auto-sustentável. Estima-se um consumo de 0,4 MWh por batelada, ou 0,1 MWh por tonelada de carvão. A um preço de US\$ 60/MWh, o custo em energia elétrica é de US\$ 6 por tonelada de carvão.

Mão-de-obra: Para um conjunto de oito V22, assume-se que a mão-de-obra necessária para a operação da instalação seja de 2 operários especializados e 10 não especializados, por turno de oito horas. A tabela 6.5 fornece uma estimativa dos custos de mão-de-obra de uma planta industrial:

Tabela 6.5. Estimativa dos custos de mão-de-obra de uma planta industrial de carvão vegetal

	Número (3 turnos)	Salário Mensal (US\$)	Total mensal (US\$)	Total anual (US\$)
Operários não especializados	30	200	6.000	72.000
Operários especializados	6	1.200	7.200	86.400
Funcionários Administrativos	3	1.100	3.600	43.200
		<b>Total</b>	<b>16.800</b>	<b>201.600</b>

Obs.: Nos salários já estão incluídos os encargos sociais

### Composição de Custos e Receitas:

Custos em Equipamentos e Instalações Prediais: Para os reatores, o guindaste e as instalações prediais, assume-se um financiamento em 5 anos com uma taxa anual de juros de 15%. Portanto, o investimento necessário (em cifras redondas), utilizando juros compostos, é dado a seguir:

8 reatores V22 = 8 x US\$ 170.000 = US\$ 1.360.000

Custo financeiro = US\$ 475.000

Total = US\$ 1.835.000

Guindaste = US\$ 120.000

Custo financeiro = US\$ 42.000

Total = US\$ 162.000

Instalações prediais = US\$ 300.000

Custo financeiro = US\$ 105.000

Total = US\$ 405.000

Total em equipamentos e instalações prediais = US\$ 2.400.000

Para o total de 20 anos de uso, o custo em equipamentos e instalações prediais é de US\$ 120.000/ano

**Total dos custos em equipamentos e instalações prediais = US\$ 120.000/ano**

Custos Operacionais: Os custos de matéria-prima, energia, mão-de-obra e manutenção para o período de um ano são dados a seguir:

Produção de carvão anual por reator = 15.840 toneladas

8 reatores = 126.720 toneladas de carvão por ano

Lenha: US\$ 55 por tonelada de carvão produzido

Total = 126.720 toneladas = US\$ 7.000.000

Energia Elétrica: US\$ 6 por tonelada de carvão produzido

Total = 126.720 toneladas = US\$ 760.300

Mão-de-obra:

Total = US\$ 201.600

Manutenção:

Total = US\$ 178.000

**Total dos custos operacionais = US\$ 8.140.000 /ano**

Ressalta-se que os itens analisados são as principais fontes de custos do processo. Outros gastos menores não são incluídos nessa análise.

**Receita:** Assume-se o preço médio do carvão comercializado na região de Minas Gerais de US\$ 100 por tonelada (ABRACAVE, 1996).

**Total = 126.720 t/ano**

**Receita = US\$ 12.672.000/ano**

**Lucro anual = Receita – Total de custos operacionais**

**Lucro anual = US\$ 12.672.000 - US\$ 8.140.000 = US\$ 4.532.000/ano**

**Descontando-se o investimento total contabilizado anualmente:**

**Lucro anual líquido = Lucro anual – Custo anual de equipamentos e instalações prediais**

**Lucro anual líquido = US\$ 4.532.000 - US\$ 120.000 = US\$ 4.412.000/ano**

Calcula-se a taxa interna de retorno do investimento como sendo a taxa de desconto vigente que tornaria nulo o investimento em equipamentos e instalações prediais em relação ao lucro obtido, de acordo com metodologia apresentada por HARRISON (1976) e MANNARINO (1985):

**Taxa interna de retorno = 189%**

O custo unitário do carvão é calculado como o total anual de custos em equipamentos, instalações prediais e custos operacionais, dividido pela quantidade de carvão produzida anualmente:

**Custo unitário = (US\$ 120.000 + US\$ 8.140.000)/ano ÷ 126.720 t/ano**

**Custo unitário = US\$ 65,2 por tonelada de carvão**

Logicamente, em uma instalação real, irão existir variações dos custos estudados e outros custos menores, não incluídos nesta análise. Estas variações de custos devem ser incorporadas aos custos totais, sendo contabilizados no lucro líquido da instalação. Percebe-se que, com os valores calculados, torna-se viável economicamente a redução do preço de venda do carvão final, atualmente em US\$ 100/t, e, desta forma, proporcionar uma maior competitividade desta tecnologia frente ao coque mineral importado, e até mesmo, ao carvão vegetal derivado de matas nativas, que atualmente é produzido através de tecnologias ineficientes.

A tabela 6.6 mostra os principais resultados da análise de viabilidade técnico-econômica para uma planta industrial de produção de carvão vegetal a pressões superiores à ambiente.

Tabela 6.6. Principais resultados da análise de viabilidade técnico-econômica para uma planta industrial de produção de carvão vegetal a pressões superiores à ambiente

Capacidade da planta	126.720 toneladas de carvão por ano
Produtividade de carvão do reator V22	0,1 t/m <sup>3</sup> por hora
Tempo de depreciação dos equipamentos	20 anos
Custos em equipamentos e instalações prediais	US\$ 120.000/ano
Custos operacionais (lenha, energia elétrica, manutenção e mão-de-obra)	US\$ 8.140.000 /ano
Receita	US\$ 12.672.000/ano
Lucro anual líquido	US\$ 4.412.000/ano
Taxa interna de retorno do investimento	189%
Custo unitário do carvão produzido	US\$ 65,2/t

### 6.3 Conclusões finais

Os processos de pirólise e ativação desenvolvidos neste trabalho são tecnologias alternativas, cujo objetivo principal é aumentar a eficiência em massa do produto final (carvão vegetal ou ativado) em relação ao insumo inicial (biomassa). Indiretamente, podem contribuir para a redução da exploração de matas nativas e da utilização de combustíveis de origem fóssil, proporcionando um uso racional dos recursos derivados de biomassa.

A pirólise de biomassa a pressões superiores à ambiente possibilita a obtenção de altos rendimentos de carvão vegetal em um curto ciclo, comparado aos processos convencionais à pressão ambiente. O carvão vegetal resultante apresenta propriedades energéticas similares aos carvões comerciais, principalmente em termos de poder calorífico e teor de carbono fixo. Dependendo do tipo de biomassa utilizado, é possível obter diferentes tipos de carvão. Por exemplo, no caso do bagaço de cana, palha de cana e gramíneas, o carvão resultante é um carvão pulverizado e com baixa densidade. Para a palha de cana, o carvão apresenta um alto teor de cinzas e, portanto, redução do poder calorífico. Os carvões produzidos a partir desses tipos de biomassa apresentam custos menores em comparação, por exemplo, com o carvão de eucalipto, já que os resíduos citados apresentam menor preço de mercado, produzindo carvões com potencial para utilização energética. A pirólise a pressões superiores à atmosfera, utilizando como matéria prima, madeira reflorestada e resíduos agrícolas e agroindustriais, resulta em uma forma correta e eficiente de obtenção de carvão vegetal, que pode ser utilizado, principalmente, nos setores siderúrgicos, industrial e doméstico. Com isso, nesses setores, o carvão vegetal pode passar a oferecer competitividade em relação aos combustíveis fósseis, com a vantagem de ser um energético nacional e com menores impactos ambientais, por ser de origem renovável.

O desenvolvimento de um modelo matemático para a ativação de carvão vegetal contribuiu para entender e simular o comportamento do processo, de acordo com os parâmetros envolvidos. A análise do módulo de Thiele e da efetividade permitiu verificar a relação entre as taxas da reação de oxidação e da difusão, sendo possível, portanto,

identificar as condições de operação do reator. Verificou-se que o uso de oxigênio como agente ativante requer a aplicação de baixas temperaturas de ativação, em relação ao CO<sub>2</sub> e ao vapor d'água. Em baixas temperaturas, os complexos de oxigênio no interior dos poros são estáveis e a ativação ocorre somente em uma menor extensão em baixos e médios graus de oxidação. A formação desses complexos obstrui as entradas dos poros e a reação de oxidação prossegue somente na superfície externa da partícula e no interior dos macroporos. A devolatilização do carvão ativado aumenta sua área superficial interna disponível, devido à dessorção dos complexos de oxigênio que deixam os poros, proporcionando, dessa forma, um maior número de sítios ativos. Melhores propriedades para os carvões ativados foram obtidas utilizando partículas menores de carvão, sendo que a aplicação de pressões superiores à ambiente não contribuiu positivamente para a obtenção de carvões ativados com maiores áreas superficiais internas. As análises de caracterização realizadas indicaram que os carvões ativados obtidos a baixas temperaturas, antes da etapa de devolatilização, apresentaram médios índice de iodo e área BET. Os carvões ativados obtidos após a etapa de devolatilização apresentaram propriedades comparáveis a carvões ativados comerciais (CARBOMAFRA, 1997), mas com um rendimento final de produção muito maior que os apresentados por processos convencionais. A área superficial determinada pelo porosímetro (área devida à contribuição de macro e mesoporos) é consideravelmente menor que a área BET das amostras, o que significa uma grande contribuição dos microporos na área superficial da amostra. Observa-se, também, que a contribuição dos macroporos no volume total de poros é predominante.

O processo de pirólise a pressões superiores à ambiente já é comercial no Hawaii, através do HNEI, que produz carvão vegetal derivado de conchas de macadamia, com um rendimento em torno de 50%. Apesar de não ser produzido em larga escala, o carvão é comercializado, sendo distribuído, principalmente, para restaurantes da região. Alguns estudos já estão sendo realizados para a implantação de uma grande planta industrial no Canadá, utilizando esta tecnologia.

Os trabalhos experimentais em carvões ativados realizados no HNEI contribuíram para o desenvolvimento de uma nova tecnologia, a criação de uma nova linha de pesquisa

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

e a realização de contatos com empresas do setor. O processo de ativação estudado ainda necessita de maiores desenvolvimentos a nível de protótipo, para que seja possível, desta forma, sua aplicação a nível industrial. Os parâmetros de laboratório obtidos necessitam ser otimizados, através da realização de novos experimentos, para que se tenha condições de operação em uma instalação de maiores proporções. O objetivo principal é o de obter carvões ativados com maior área superficial interna e altos rendimentos em relação à biomassa inicial.

## Referências Bibliográficas

ABIQUIM. *Relatório Anual da Indústria Química – 1996*. São Paulo. 1996

ABRACAVE. *Anuário Estatístico – 1996*. Belo Horizonte. 1996.

ACESITA - CIA DE AÇOS ESPECIAIS ITABIRA S. A. Modernização da produção de carvão vegetal. GERÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO, p.1-9, Belo Horizonte, julho de 1991.

AFZAL, M., MAHMOOD, F., SALEEM, M. Thermodynamics of adsorption of organic vapors on metal-loaded active carbon. *Carbon*, v.31, n.5, p.757-764, 1993.

AGÊNCIA PARA APLICAÇÃO DE ENERGIA. *Relatório de Séries Históricas*. São Paulo, novembro, 1993.

ALMEIDA, M. R., REZENDE, M. E. A. O processo de carbonização contínua da madeira. In: PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DE CARVÃO VEGETAL, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC, 1982. v.1, p.143-156.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D 3286-85, Standard test method for gross calorific value of coal and coke by the isoperibol bomb calorimeter, 1985.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D 4607-86, Standard test method for determination of iodine number of activated carbon, 1986.

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D 1762-84, Standard method for chemical analysis of wood charcoal, 1990.
- ANTAL Jr., M. J., DeALMEIDA, C., SINHA, S., MOK, W. S. L. A new technology for manufacturing charcoal from biomass. In: ENERGY FROM BIOMASS&WASTES, XV Conference, março 1991, Washington D.C.
- ANTAL Jr., M. J., MOK, W. S. L., VÁRHEGYI, G., SZEKELY, T. Review of methods for improving the yield of charcoal from biomass. *Energy&Fuels*, v.4; n.3, p.221-225, 1992. (a)
- ANTAL Jr., M. J., MOK, W. S. L., SZABÓ, P., VÁRHEGYI, G., ZELEI, B. Formation of charcoal from biomass in a sealed reactor. *Industrial&Engineering Chemistry Research*. v.31, n.4, p.1.162-1.166, 1992. (b)
- ANTAL Jr., M. J., SZABÓ, P., VÁRHEGYI, G. Reaction kinetics of the thermal decomposition of cellulose and hemicellulose in biomass materials. In: ADVANCES IN THERMOCHEMICAL BIOMASS CONVERSION, 1992, Interlaken, Suíça, v.2, p.760-770. (c)
- ANTAL Jr., M. J., RICHARD, J. R. Thermogravimetric studies of charcoal formation from cellulose at elevated pressures. In: ADVANCES IN THERMOCHEMICAL BIOMASS CONVERSION, 1992, Interlaken, Suíça, v.2, p.784-785. (d)
- ANTAL Jr., M. J., CROISSET, E., DAI, X., De ALMEIDA, C., MOK, W. S., NORBERG, N. High Yield Biomass Charcoal. *Energy&Fuels*, v.10; n.3, p.652-658, 1996.
- BAKER, E. G., ELLIOTT, D. C. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis oils. In: RESEARCH IN THERMOCHEMICAL CONVERSION, Elsevier Applied Science, Fenix, abril 1988.

- BANSAL, R. C., DONNET, J. B.; STOECKLI, F. *Active carbon*. Marcel Dekker, Inc., v.1, 1989.
- BEENACKERS, A. A. C. M., BRIDGWATER, A. V. Gasification and pyrolysis of biomass in Europe. In: PYROLYSIS AND GASIFICATION, Elsevier Applied Sciences, 1989. v.1, p.129-155.
- BESSANT, G. A. R., WALKER, Jr., P. L. Activation of anthracite: using carbon dioxide versus air. *Carbon*, v.32, n.6, p.1171-1176, 1994.
- BEZZON, G., LUENGO, C. A. Briquetagem de resíduos agrofloretais através de tratamento a altas pressões e temperaturas. In: 1<sup>era</sup> CONFERENCIA IBEROAMERICANA DE INGENIERÍA MECÁNICA, Instituto Superior Politécnico Julio Antonio Mella - ISPJAM", Santiago de Cuba, Cuba. v.1, p.II-3, julho 1993. (a)
- BEZZON, G., LUENGO, C. A. Utilização de resíduos agrofloretais através de compactação a altas pressões e temperaturas. In: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA - COBEM 93, v.2, p.1101-1104, Brasília, dezembro 1993. (b)
- BEZZON, Guilherme. *Síntese de novos combustíveis sólidos a partir de resíduos agrofloretais e possíveis contribuições no cenário energético brasileiro*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1994. Tese (Mestrado) (a)
- BEZZON, G., LUENGO, C.A. Tratamentos térmicos e mecânicos para a produção de combustíveis sólidos a partir de resíduos agrofloretais. In: III CONGRESSO DE ENGENHARIA MECÂNICA NORTE-NORDESTE - CEM-NNE/94, Belém. v.1, p.265-269, junho de 1994. (b)

- BEZZON, G. GUERRA, S. M. G. Análise tecnológica e econômica da utilização da palha de cana como energético no Estado de São Paulo. In: "XXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA - CONBEA", Campinas, julho de 1994. (c)
- BEZZON, G., LUENGO, C. A. Carvão vegetal derivado de resíduos agroflorestais: Uma alternativa energética. In: II CONGRESSO DE PLANEJAMENTO ENERGÉTICO, UNICAMP, Campinas, dezembro 1994. (d)
- BEZZON, G., LUENGO, C. A. Energéticos derivados da pirólise de biomassa. In: TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO ENERGÉTICA DE BIOMASSA, Ed. Universidade do Amazonas, 1997, p. 349-372. (a)
- BEZZON, G., LUENGO, C. A., DAI, X., ANTAL, Jr., M. J. High yield carbons from Eucalyptus wood at elevated pressures. In: XXIII Biennial Conference on Carbon, Pennsylvania, v.2, p-258-259, julho 1997. (b)
- BEZZON, G. LUENGO, C. A., CAPOBIANCO, G., DAI, X., ANTAL, Jr., M. J. Experimental and numerical analysis of the Eucalyptus wood activation. In: X<sup>as</sup> JORNADAS ARGENTINAS DE CATALISIS, Universidade de Buenos Aires, setembro, 1997. (c)
- BIO-ALTERNATIVE S.A. Conventional fixed-bed pyrolysis for charcoal an bio-oil. In: BIOMASS PYROLYSIS LIQUIDS UPGRADING AND UTILIZATION, Elsevier Applied Science, 1991. v.1, p.65-70.
- BRIDGWATER, A. V., BRIDGE, S. A. A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies. In: BIOMASS PYROLYSIS LIQUIDS UPGRADING AND UTILIZATION, Elsevier Applied Science, 1991. v.1, p.11-93.

- BROWN, T. C., LEAR, A. E., MA, C., HAYNES, B. C. Surface complexes on carbon during oxidation and gasification. In: FUNDAMENTALS ISSUES IN CONTROL OF CARBON GASIFICATION REACTIVITY, Kluwer Academic Publishers, v.1, p.307-326, 1991.
- BROWN, T. C., HAYNES, B. S. Interaction of CO with carbon and carbon surface oxides. *Energy&Fuels*, v.6, n.2, p.154-159, 1992.
- CARBOMAFRA S. A. Catálogo de produtos. Curitiba, 1997.
- CATURLA, F., MOLINA-SABIO, M., RODRIGUEZ-REINOSO, E. Preparation of activated carbons by chemical activation with  $ZnCl_2$ . *Carbon*, v.29, n.7, p.999-1007, 1991.
- CEMIG – COMPANHIA ENERGÉTICA DE MINAS GERAIS. Uso de energia na indústria de ferro-gusa não integrada em Minas Gerais. Belo Horizonte, 270p. 1988.
- CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR. Utilização do bagaço de cana. In: III SEMINÁRIO DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL, Piracicaba, setembro 1987.
- CIAMPI, G. J. S. *Desenvolvimento de um calorímetro para a determinação do conteúdo energético de combustíveis sólidos*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1992, p.14-83. Tese (Mestrado)
- CORTEZ, L. A. B., SILVA, E. Impacto ambiental do uso energético da biomassa e tecnologias para o controle de emissões. In: TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO ENERGÉTICA DE BIOMASSA, Ed. Universidade do Amazonas, 1997, p. 509-527.

- CROISET, E. *Study of a process development unit for charcoal production at elevated pressures*. Honolulu: Hawaii Natural Energy Institute, University of Hawaii, 1992. Tese (Mestrado)
- CUESTA, A., MARÍNEZ-ALONSO, A., TÁSCON, J. M. D. Correlation between Arrhenius kinetic parameters in the reaction of different carbon materials with oxygen. *Energy&Fuels*, v.7, n.6, p.1141-1145, 1993.
- DAI, X. *Charcoal production and gasification under pressure*. Honolulu: Hawaii Natural Energy Institute, University of Hawaii, 1993. Tese (Mestrado)
- DAI, X., NORBERG, N., ANTAL, Jr., M. J. Production of charcoal and activated carbon at elevated pressures. In: SYMPOSIUM ON MATERIALS AND CHEMICALS SYNTHESIS FROM FOSSIL FUELS AND BIOMASS, Spring ACS Conference, Anaheim, abril 1995.
- DAYTON, D., CHUM, H. L. Symposium on biomass fuels: an introduction. *Energy&Fuels*, v.10, n.2, 1996.
- DIEBOLD, J. P., POWER, A. J. Engineering aspects of the vortex pyrolysis reactor to produce primary oil vapours for use in resins and adhesives. In: RESEARCH IN THERMOCHEMICAL CONVERSION, Elsevier Applied Science, Fenix, abril 1988.
- DU, Z., SAROFIM, A. F., LONGWELL, A. P. Kinetic measurement and modeling of carbon oxidation. *Energy&Fuels*, v.5, n.1, p.214-221, 1991.
- EHRBURGER, P., PUSSET, N., DZIEDZINIL, P. Active area of microporous carbons. *Carbon*. v.30, n.7, p.1105 - 1109, 1992.

- ESSENHIGH, R. H. Rate equations for the carbon-oxygen reaction: an evaluation of the langmuir adsorption isotherm at atmospheric pressure. *Energy&Fuels*, v.5, n.1, p.41-46, 1991.
- EVERET, D. J. Pore systems and their characterization. In: CHARACTERIZATION OF POROUS SOLIDS, Elsevier Science Publishers B.V., p. 1-21, 1988.
- FIGUEIREDO, J., RIBEIRO, F. *Catálise heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbekian, 1989, p.88-109.
- FLOESS, J. K., LEE, K. J., OLEKSY, S. A. Kinetics of oxygen chemisorption on microporous carbons. *Energy&Fuels*, v.5, n.1, p.133-138, 1991.
- FOGLER, H. S. *Elements of chemical reaction engineering*. PTR Prentice-Hall, 2<sup>nd</sup> edition, 1992.
- GERGOVA, K., GALUSHKO, A., PETROV, N., MINKOVA, V. Investigation of the porous structure of activated carbons prepared by pyrolysis of agricultural by-products in a stream of water vapour. *Carbon*, v.30, n.30, p.721-727, 1992.
- GERGOVA, K., PETROV, N., MINKOVA, V. A comparison of adsorption characteristics of various activated carbons. *Chem. Tech. Biotechnol.*, n.56, p.77-82, 1993.
- GLOBO RURAL. *Biomassa: A nova energia da madeira*. Editora Globo, julho 1994, Rio de Janeiro, p.84-92.
- GOMEZ-SERRANO, V., VALENZUELA-CALAHORRO, C., PASTOR-VILLEGAS, J. Characterization of Rockrose wood, char, and activated carbon. *Biomass & Bioenergy*, v.4, n.5, p.355-364, 1993.

- GONZALEZ-VILCHEZ, A., LINARES-SOLANO, J., LOPEZ-GONZALES, D., RODRIGUEZ-REINOSO, F. The controlled reaction of active carbons with air at 350°C. *Carbon*, v.17, p.441-446, 1979.
- GUIMARÃES, A. F. Plantas de carbonização contínua. In: PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DE CARVÃO VEGETAL, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC, 1982. v.1, p.167-174.
- GUZEL, F., TEZ, Z. The characterization of the micropore structure of some active carbons of plant origin by N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorptions. *Separation Science and Technology*, v.28, p.1609-1627, 1993.
- HALL, P. J., CALO, M. Secondary interactions upon thermal desorption of surface oxides from coal chars. *Energy&Fuels*, v.3, n.3, p.370-376, 1989.
- HALL, D. O., HOUSE, J. I. Trees and biomass energy: carbon storage and/or fossil fuel substitution? *Biomass and Bioenergy*, v.6, n1/2, p.11-30, 1994.
- HARRISON, I. A. *Avaliação de projetos de investimento*. Editora Mc Graw-Hill do Brasil Ltda., 1976.
- HASSLER, J. W. Purification with activated carbon. Chemical Publishing CO., INC., 355p., 1974.
- HILL, C. G. *An Introduction to chemical engineering kinetics & reactor design*. John Wiley&Sons, 1977.
- IBAMA. *Anuário Estatístico – 1992*. Brasília, 1992.
- IUPAC – INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure&Appl.Chem.*, v.66, n.8, p.1739-1758, 1994.

- JAGTOYEN, M., DERBYSHIRE, F. Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated. *Carbon*, v.31, n.7, p.1185-1192, 1993.
- JANKOWSKA, H., SWIATKOWSKI, A., CHOMA, J. *Active carbon*. Elis Horwood Limited, v.1, 1991.
- JARONIEC, M., LU, X., MADEY, R. Use of argon adsorption isotherms for characterization microporous activated carbons. *Fuel*, v.69, p.516-518, abril 1990.
- JUDKINS, R. R., FULKERSON, W. The dilemma of fossil fuel use and global climate change. *Energy&Fuels*, v.7, p.14-22, 1993.
- JUVILLAR, J. B., Tecnologia de transformação de madeira em carvão. In USO DA MADEIRA PARA FINS ENERGÉTICOS, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC, 1980. v.1., p.67-82.
- KEIRSSE, H., HARTOYO, W., BUEKENS, A., SCHOETERS, J., JANSSENS, J. Preparation of activated carbon by the partial gasification of charcoal. In: RESEARCH IN THERMOCHEMICAL BIOMASS CONVERSION, Elsevier Applied Science, v.1, p.531-541, 1988.
- KIRCHHOFF, V. Pró-Álcool: em defesa da tecnologia. *Folha de São Paulo*, 05/06/96.
- KIRK, R. E. Encyclopedia of Chemical Technology - Activated carbon. v.4, p.1015-1036, 1992.
- LEE, C. W., JENKINS, R. G., SCHOBERT, H. H. Structure and reactivity of char from elevated pressure pyrolysis of Illinois No. 6 bituminous coal. *Energy&Fuels*, v.6, n.1, p.40-47, 1992.

- LIZZIO, A. A., JIANG, H., RADOVIC, L. R. On the kinetics of carbon (char) gasification: reconciling models with experiments. *Carbon*, v.28, n.1, p.7-19, 1990.
- LÓPEZ-GONZÁLEZ, J. D., MARTÍNEZ-VILCHEZ, F., RODRIGUEZ-REINOSO, F. Preparation and characterization of active carbons from olive stones. *Carbon*, v.18, p.413-418, 1980.
- LOWELL, S., JOAN, E. *Powder surface area and porosity*. Londres: Powder Technology Series, 1989, 234p
- LUENGO, C. A., CENCIG, M. O. Pirólise ultra-rápida de biomassa para obtenção de insumos químicos e energético. In: SEMINÁRIO DE ENERGIA DE BIOMASSA E RESÍDUOS, Belo Horizonte, 1988.
- LUENGO, C. A., CENCIG, M. O. Biomass pyrolysis in Brazil: status report. In: BIOMASS PYROLYSIS LIQUIDS UPGRADING AND UTILIZATION, Elsevier Applied Science, 1991. v.1, p.299-310. (a)
- LUENGO, C. A. Energéticos e redutores de biomassa para a siderúrgia à carvão vegetal. *Grupo Combustíveis Alternativos*, UNICAMP, Campinas, p.1-8, 1991. (b)
- MANNARINO, R. *Engenharia Econômica*. Ed. da Universidade Federal de Ouro Preto, 1985.
- MARTINS, C. *Comunicação Pessoal*. Laboratório de Pesquisas e Desenvolvimento, SANASA – Campinas, novembro, 1997.
- MERCHANT, A., PETRICH, M. Preparation and characterization of activated carbons from scrap tires, almond shells, and Illinois coal. *Chemical Engineering Communications*, v.118, p.251-163, 1992.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. *Balanço Energético Nacional (BEN) 1997*.  
Brasília, 1997.

MORAIS, M. Uma retrospectiva do Pró-Álcool. *Folha de São Paulo*, 23/02/96.

PASA, V. M. D. Comunicação pessoal. Universidade Federal de Minas Gerais, abril  
1997.

PASTOR-VILLEGAS, J., VALENZUELA-CALAHORRO, C., GOMEZ-SERRANO,  
V. Preparation of activated carbon from Rockrose char. Influence of activation  
temperature. *Biomass & Bioenergy*, v.6, n.6, p.453-459, 1994.

PÉREZ, M., MARTÍN-MARTÍNEZ, J. Classification of  $\alpha$ s plots obtained from N<sub>2</sub>/77K  
adsorption isotherms of activated carbons. *Fuel*, v.70, p.877-881, julho 1991.

PONDER, G. R., RICHARDS, G. N. Oxygen and CO<sub>2</sub> gasification of chars from wood  
treated with iron (II) and iron (III) sulfates. *Energy&Fuels*, v.8, n.3, p.705-713,  
1994.

QUANTASORB SORPTION SYSTEM. Manual de Operação, *Quantachrome  
Corporation, Powder Technology - Instrumentation & Services*, Nova York,  
1988.

RADOVIC, L. R., WALKER Jr., P. L., JENKINS, R. G. Importance of carbon active  
sites in the gasification of coal chars. *Fuel*, v.62, p.849-856, 1983.

RADOVIC, L. R., JIANG, H., LIZZIO, A. A. A transient kinetic study of char  
gasification in carbon dioxide and oxygen. *Energy&Fuels*, v.5, n.1, p.68-74, 1991.

(a)

- RADOVIC, L. R., LIZZIO, A. A., JIANO, H. Reactive surface area: an old but new concept in carbon gasification. In: FUNDAMENTALS ISSUES IN CONTROL OF CARBON GASIFICATION REACTIVITY, Kluwer Academic Publishers, v.1, p.235-255, 1991. (b)
- REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E. *The properties of gases & liquids*. McGraw Hill, 1987.
- REZENDE, M. E. A., PASA, V. M. D., LESSA, A. Continuous charcoal production: a brazilian experience. In: ADVANCES IN THERMOCHEMICAL BIOMASS CONVERSION. 1992, Interlaken, Suíça, v.2, p.1289-1298.
- RODRÍGUEZ-MIRASOL, J., CORDERO, T., RODRÍGUEZ, J. J. Activated carbons from CO<sub>2</sub> partial gasification of Eucalyptus kraft lignin. *Energy&Fuels*, v.7, n.1, p.133-138, 1993.
- RODRIGUEZ-REINOSO, F. Controlled gasification of carbon and pore structure development. In: FUNDAMENTALS ISSUES IN CONTROL OF CARBON GASIFICATION REACTIVITY, Kluwer Academic Publishers, v.1, pp. 533-565, 1991.
- ROSA, L. P., CECCHI, J. C. O efeito estufa e a queima de combustíveis fósseis no Brasil. *Revista Ciência Hoje - SBPC*, v.17, n.97, 1994.
- ROSA, L. P. Alcool deve ser mantido, revela estudo. *Folha de São Paulo*, 09/04/96.
- ROSILLO-CALLE, F., REZENDE, M. E. A., FURTADO, F., HALL, D. O., *The Charcoal Dilemma. Finding a Sustainable Solution for Brazilian Industry*. Intermediate Technology Publications, Biomass Users Network, 79 p., 1996.

- ROY, C., BLANCHETTE, D., CAUMIA, B., LABRECQUE, B. Conceptual design and evaluation of a biomass vacuum pyrolysis plant. Universidade de Laval, Canadá, 1992.
- SADI, P. Comunicação pessoal. ACESITA ENERGÉTICA, janeiro 1997.
- SECEX. Consulta de Importação e Exportação. Rio de Janeiro, 1995.
- SKILLE, Jorgan. *Production of activated carbon from biomass*. Honolulu: Hawaii Natural Energy Institute, University of Hawaii, 1995. Tese (Mestrado)
- SMITH, I. M., THAMBIMUTHU, K. V. Greenhouse gas emissions, abatement and control: the role of coal. *Energy&Fuels*, v.7, p.7-13, 1993.
- STOECKLI, H. F. Microporous carbon and their characterization. The present state of the art. *Carbon*, v.28, n.1, p.1-6, 1990.
- TORREGROSA, R., MARTÍN-MARTÍNEZ, J. Activation of lignocellulosic materials: a comparison between chemical, physical and combined activation in terms of porous structure. *Fuel*, v.70, p.1173-1180, outubro 1991.
- ULLMAN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. *Activated Carbon*. v.5, p.124-140, 1991. (a)
- ULLMAN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. *Charcoal*. v.5, p.157-161, 1991. (b)
- U.S GOVERNMENT PRINTING OFFICE. Comparing the Economic Costs of Energy Alternatives. In: ENERGY ALTERNATIVES, A COMPARATIVE ANALYSIS. 1985, Washington D.C., Stock nº 041-011-00025-4, Catalog nº Prex 14.2 EN2.

- VARHEGYI, G., ANTAL Jr., M. J., SZEKELY, T., TILL, F., JAKAB, E. Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric studies of the thermal decomposition of biopolymers. 1. Avicel cellulose in the presence and absence of catalysts. *Energy&Fuels*, v.2, n.2, p.267-272, 1988. (a)
- VARHEGYI, G., ANTAL Jr., M. J., SZEKELY, T., TILL, F., JAKAB, E., SZABO, P. Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric studies of the thermal decomposition of biopolymers. 2. Sugar cane bagasse in the presence and absence of catalysts. *Energy&Fuels*, v.2, n.2, p.273-277, 1988. (b)
- VARHEGYI, G., ANTAL Jr., M. J. Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugar cane bagasse. *Energy & Fuels*, v.3, n.3, p.329-335, 1989.
- VÁRHEGYI, G., ANTAL Jr., M. J., MOK, W. S. L., SZABÓ, P. Kinetics of the thermal decomposition of cellulose in sealed vessels at elevated pressures. Effects of the presence of water on the reaction mechanism. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*; Elsevier Science Publishers B. V.; n.26, p.159-174, 1993.
- VARHEGYI, G. Comunicação entre laboratórios, janeiro 1996.
- WILDMAN, J., DERBYSHIRE, F. Origins and functions of macroporosity in activated carbons from coal and wood precursors. *Fuel*, v.70, pp.655-661, maio 1991.
- WOILER, S., MATHIAS, W. F. *Projetos: Planejamento, elaboração e análise*. Editora Atlas, 1994.
- ZHUANG, Z. G., KYOTANI, T., TOMITA, A. Dynamic behavior of surface oxygen complexes during O<sub>2</sub> chemisorption and subsequent temperature-programmed desorption of calcium-loaded coal chars. *Energy&Fuels*, v.3, n.5, p.566-571, 1989.

ZHUANG, Q. L., KYOTANI, T., TOMITA, A. DRIFT and TK/TPD Analysis of surface oxygen complexes formed during carbon gasification. *Energy&Fuels*, v.8, n.3, p.714-718, 1994.

ZHUANG, Q., KYOTANI, T., TOMITA, A. Dynamics of surface oxygen complexes during carbon gasification with oxygen. *Energy&Fuels*, v.9, n.4, p.630-634, 1995.

## **APÊNDICES**

## Apêndice 1

### **Análise das propriedades energéticas da biomassa e do carvão vegetal**

A descrição detalhada dos métodos de caracterização das principais propriedades energéticas dos diversos tipos de biomassa estudados e dos carvões vegetais produzidos é apresentada a seguir:

**Determinação da umidade:** Fornece o valor da umidade evaporável a 100°C. Pode ser calculada em base seca - b.s. - (porcentagem da massa de H<sub>2</sub>O em relação à massa seca da amostra), ou base úmida - b.u. - (porcentagem da massa de H<sub>2</sub>O em relação à massa total inicial).

**Análise Imediata:** A análise imediata fornece os valores percentuais em relação à massa total de voláteis, carbono fixo e cinzas da amostra, calculados em base seca. A relação entre esses componentes na biomassa ou carvão fornece estimativas da qualidade do material como combustível. O procedimento experimental é descrito a seguir: amostras de  $1 \pm 0,1$  g de carvão são trituradas até passar em uma peneira nº 20 mesh e a seguir colocados em cadinhos de porcelana com tampa, onde são submetidas à temperatura de 105°C em uma estufa para secagem. Para a determinação do teor de voláteis, uma mufla elétrica aquecida a 950°C é utilizada. Com a porta da mufla aberta, os cadinhos com tampa, são colocados por 2 minutos sobre a porta da mufla (~ 300°C) e então 3 minutos na borda da mufla (~ 500°C). Posteriormente, os cadinhos são colocados no fundo da mufla, com a porta fechada, onde permanecem por 6 minutos. A determinação da proporção de voláteis é feita por diferença (em %). As cinzas são determinadas, colocando-se os

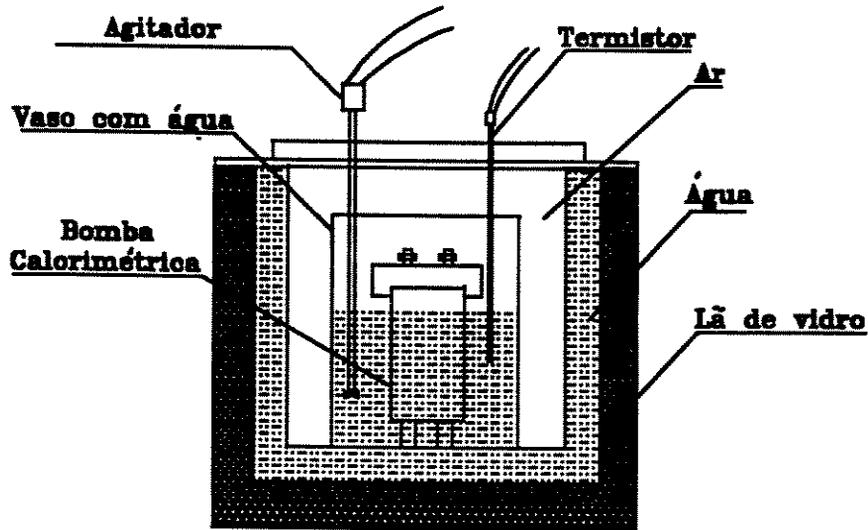
cadinhos, sem tampa, na mufla a 750°C por 6 horas. A determinação do teor de carbono fixo é feita pela diferença percentual dos voláteis e cinzas sobre a massa total. A norma utilizada, neste trabalho, é a ASTM D 1762-84 (1990) e todos os ensaios foram realizados em triplicata.

**Poder Calorífico Superior (PCS):** O poder calorífico é uma das principais características de um material, quando utilizado como combustível. Fisicamente, é a grandeza que fornece a energia térmica produzida em um processo de combustão por unidade de massa do combustível, sendo igual à entalpia padrão de combustão com sinal contrário:

$$PC = -\Delta H_{\text{combustão}} \quad (\text{A.1})$$

O equipamento utilizado para a determinação do poder calorífico das amostras, neste trabalho, foi o calorímetro isoperibólico (ao contrário do adiabático, o calorímetro isoperibólico permite a troca de calor com o meio, desde que sejam realizadas as devidas correções, através da determinação da constante do calorímetro - C), que fornece o valor do poder calorífico superior (PCS), onde a água proveniente da combustão do hidrogênio é condensada ao estado líquido (CIAMPI, 1992).

A técnica para determinação do PCS, pelo calorímetro isoperibólico, consiste em promover a combustão da amostra a ser testada, pela queima de um filamento, através da passagem de uma corrente elétrica, em uma câmara de aço inox com isolamento térmico em atmosfera de oxigênio, saturada com H<sub>2</sub>O. O calor gerado aumenta a temperatura de uma quantidade conhecida de água, contida em um balde metálico e mantida homogênea por um agitador. Esse aumento de temperatura é registrado usando um termistor na água do balde. A figura A.1 mostra um esboço do equipamento.



Fonte: (CIAMPI, 1992)

Figura A.1. Calorímetro isoperibólico utilizado nos ensaios para determinação do PCS

Os primeiros ensaios possuem a função de calibrar o calorímetro, determinando uma constante ( $C$ ), que servirá como um fator corretivo para o cálculo do PCS das amostras desejadas. Para isso, ensaia-se uma amostra padrão com PCS definido (ácido benzóico: PCS= 26.400 kJ/kg).

Tem-se que o calor produzido pela combustão é dado por:

$$Q = C \cdot \Delta T \quad (A.2)$$

Onde  $\Delta T$  é a variação de temperatura, medida pelo termistor no balde de água do calorímetro.

Por outro lado:

$$Q = \text{PCS} \cdot m_C \quad (A.3) \quad \text{onde } m_C \text{ é a massa da amostra}$$

Portanto, de (A.2) e (A.3), temos:

$$PCS = \frac{\Delta T \cdot C}{m_C} \quad (A.4)$$

Para o cálculo de C, tem-se para o ácido benzóico:

$$C = \frac{PCS_{(ac.benzóico)} \cdot m_C}{\Delta T} \quad (A.5)$$

Através de diversos ensaios, chegou-se ao valor da constante C:

$$C = 500 \pm 10$$

Para cada ensaio consegue-se experimentalmente os valores de  $\Delta T$  e  $m_C$ . Utilizando-se (A.4), calcula-se o PCS desejado. A metodologia usada segue a norma ASTM D 3286-85 (1985), para a determinação do PCS, levando-se em conta os detalhes do tipo de aparelho e amostras utilizadas.

### Caracterização dos insumos utilizados nos ensaios experimentais

- Bagaco de Cana:
- Umidade (b.u.):  $47 \pm 1 \%$
- Análise imediata (b.s.):
  - Voláteis:  $79,0 \pm 0,6 \%$
  - Carbono Fixo:  $17,5 \pm 0,4 \%$
  - Cinzas:  $3,5 \pm 0,2 \%$
- Poder calorífico superior (PCS):  $17.300 \pm 200 \text{ kJ/kg}$



## **Apêndice 2**

### **Pirólise a pressões superiores à ambiente em escala experimental**

Descrevem-se em detalhes, neste apêndice, os resultados da pirólise a pressões superiores à ambiente em escala experimental, utilizando a “Célula de Pirólise a Pressões Superiores à Ambiente” (figura 3.1). Os ensaios experimentais foram realizados no GCA-UNICAMP, utilizando, como matéria-prima, o bagaço de cana, serragem e folhas e galhos de eucalipto. A análise dos resultados é descrita na seção 3.3.2.

No caso do bagaço de cana, variou-se a temperatura e pressão de pirólise, mantendo-se constante a umidade inicial (30% b.u.), taxa de aquecimento (4°C/min) e o tempo de residência à temperatura final (20 min). Durante o resfriamento, a célula foi mantida fechada o tempo todo e a umidade inicial e os vapores de pirólise condensados foram incorporados ao carvão, aumentando, dessa forma, sua umidade final. A tabela A.1 descreve os parâmetros utilizados nos ensaios, bem como o rendimento de produção de carvão (b.s.) em relação ao bagaço de cana inicial (b.s.). A tabela A.2 descreve o poder calorífico superior (PCS) e a análise imediata do carvão obtido.

Tabela A.1. Descrição dos ensaios de pirólise a pressões superiores à ambiente e rendimentos de produção de carvão (b.s.) em relação ao bagaço de cana inicial (b.s.)

Ensaio	Temperat. Final (°C)	Pressão (MPa)	Taxa Aquec. (°C/min)	Tempo Residência (min)	Umidade do Bagaço (% b.u.)	Rendimento (± 0,2% em massa seca)
1	400	2,0	4	20	30	53,1
2	400	3,0	4	20	30	53,5
3	400	4,0	4	20	30	54,0
4	450	2,0	4	20	30	50,0
5	450	3,0	4	20	30	50,2
6	450	4,0	4	20	30	50,6
7	500	2,0	4	20	30	48,1
8	500	3,0	4	20	30	48,7
9	500	4,0	4	20	30	49,2

Tabela A.2. Poder Calorífico Superior (PCS) e análise imediata do carvão de bagaço de cana

Ensaio	PCS (± 200 kJ/kg)	Umidade do Carvão (% b.u.)	Voláteis (± 0,4% b.s.)	Carbono Fixo (± 0,4% b.s.)	Cinzas (± 0,2% b.s.)
1	28.300	48,8	47,6	47,4	5,0
2	28.400	48,9	46,3	48,0	5,7
3	28.600	49,1	44,4	50,2	5,4
4	29.100	49,0	43,2	51,3	5,5
5	29.300	48,9	41,7	52,8	5,5
6	29.400	49,7	39,5	55,0	5,5
7	29.700	50,6	35,5	58,9	5,6
8	29.900	53,2	34,4	60,6	5,0
9	30.000	55,0	32,7	62,2	5,1

No caso da serragem e folhas e galhos de eucalipto, variou-se sistematicamente a pressão de pirólise e a umidade inicial da biomassa, mantendo-se constantes a temperatura final de pirólise (500°C), taxa de aquecimento (4°C/min) e o tempo de residência à temperatura final (20 min). Durante o resfriamento, a célula foi aberta à 110°C, possibilitando que os vapores de água formados no processo fossem retirados, reduzindo consideravelmente a umidade do carvão produzido. As tabelas A.3 (serragem) e A.5 (folhas e galhos de eucalipto) descrevem os parâmetros utilizados nos ensaios, bem como o rendimento em massa seca de produção de carvão em relação à biomassa inicial (seca). As tabelas A.4 (serragem) e A.6 (folhas e galhos de eucalipto) descrevem o poder calorífico superior (PCS) e a análise imediata do carvão obtido.

Tabela A.3. Descrição dos ensaios de pirólise a pressões superiores à ambiente e rendimentos de produção de carvão (b.s.) em relação a massa inicial de serragem (b.s.)

Ensaio	Pressão (MPa)	Umid. da Serragem (% b.u.)	Temperat. Final (°C)	Taxa Aquec. (°C/min)	Tempo Residência (min)	Rendimento (±0,2% em massa seca)
1	2,0	0	500	4	20	49,3
2	3,0	0	500	4	20	49,5
3	4,0	0	500	4	20	50,1
4	2,0	20	500	4	20	49,8
5	3,0	20	500	4	20	50,1
6	4,0	20	500	4	20	51,0
7	2,0	40	500	4	20	50,5
8	3,0	40	500	4	20	51,0
9	4,0	40	500	4	20	52,0

Tabela A.4. Poder Calorífico Superior (PCS) e análise imediata do carvão de serragem

Ensaio	PCS ( $\pm 200$ kJ/kg)	Umidade do Carvão (% b.u.)	Voláteis ( $\pm 0,4\%$ b.s.)	Carbono Fixo ( $\pm 0,4\%$ b.s.)	Cinzas ( $\pm 0,2\%$ b.s.)
1	31.100	4,8	35,1	64,3	0,6
2	31.900	4,9	34,4	65,0	0,6
3	32.900	3,5	29,6	69,7	0,7
4	30.700	4,1	35,7	63,7	0,6
5	31.400	3,9	34,5	64,9	0,6
6	32.300	5,0	32,2	67,1	0,7
7	30.300	4,1	38,4	61,0	0,6
8	30.900	4,7	36,5	62,9	0,6
9	31.800	4,9	34,1	65,2	0,7

Tabela A.5. Descrição dos ensaios de pirólise a pressões superiores à ambiente e rendimentos de produção de carvão (b.s.) em relação a massa inicial de folhas e galhos de eucalipto (b.s.)

Ensaio	Pressão (MPa)	Umidade das Folhas (% b.u.)	Temperat. Final ( $^{\circ}$ C)	Taxa Aquec. ( $^{\circ}$ C/min)	Tempo Residência (min)	Rendimento ( $\pm 0,2\%$ em massa seca)
1	2,0	0	500	4	20	47,9
2	3,0	0	500	4	20	48,6
3	4,0	0	500	4	20	49,3
4	2,0	20	500	4	20	48,2
5	3,0	20	500	4	20	49,0
6	4,0	20	500	4	20	49,7
7	2,0	40	500	4	20	49,2
8	3,0	40	500	4	20	49,8
9	4,0	40	500	4	20	50,0

Tabela A.6. Poder calorífico superior (PCS) e análise imediata do carvão de folhas e galhos de eucalipto

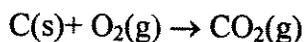
Ensaio	PCS ( $\pm 200$ kJ/kg)	Umidade do Carvão (% b.u.)	Voláteis ( $\pm 0,4\%$ b.s.)	Carbono Fixo ( $\pm 0,4\%$ b.s.)	Cinzas ( $\pm 0,2\%$ b.s.)
1	30.900	4,3	28,7	65,3	6,0
2	31.800	3,9	27,4	66,3	6,3
3	32.800	4,7	26,4	67,2	6,4
4	31.000	4,0	32,2	61,0	6,8
5	31.500	4,1	30,1	63,5	6,4
6	32.200	4,5	27,1	67,2	5,7
7	29.000	4,9	34,1	59,3	6,6
8	29.900	5,2	32,2	61,5	6,3
9	30.700	4,7	31,5	62,5	5,9

## Apêndice 3

### Cálculo do módulo de Thiele ( $\phi$ ) e da efetividade ( $\eta$ )

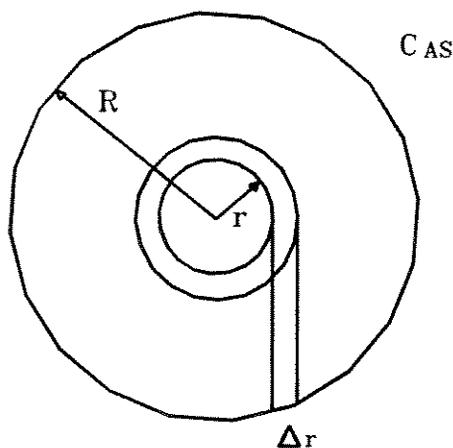
O módulo de Thiele e a efetividade são parâmetros que indicam a relação entre a velocidade de reação e a difusão no interior da partícula em estudo. Esses parâmetros são definidos no desenvolvimento matemático que se segue.

Para os experimentos de ativação, foram utilizados pequenos cubos de eucalipto. Com o objetivo de simplificar o desenvolvimento do modelo matemático, é utilizada uma aproximação para o caso de uma partícula esférica de raio  $R$ , sendo que  $R = L/2$ , onde  $L$  é o comprimento da aresta do cubo de carvão de eucalipto. Verificou-se, através de análise cromatográfica dos gases resultantes da ativação, que a reação química básica que ocorre no processo é:



Portanto, não há mudança no número de moles da fase gasosa. Ressalta-se também que o experimento ocorre em condições isotérmicas.

Para determinar expressões matemáticas, para o módulo de Thiele e a efetividade, é desenvolvida a seguir a análise do balanço de massa do oxigênio entrando, reagindo com o carbono e saindo de uma concha esférica no interior da partícula de carvão. A concha possui raio interno  $r$  e raio externo  $r + \Delta r$  (figura A.2). Considera-se que a concentração de oxigênio na superfície da partícula é  $C_{AS}$  e que existe um gradiente de concentração na direção de  $r$ . A análise é realizada em regime permanente (FOGLER, 1992).



Fonte: (FOGLER, 1992)

Figura A.2. Partícula de carvão para a realização do balanço de massa de oxigênio

O balanço de massa na concha é dado por:

fluxo de A saindo em  $r$  - fluxo de A entrando em  $(r + \Delta r)$  + A consumido na reação = 0  
[mol/s]

$$(-W_{Ar} \cdot 4\pi r^2 \Big|_r) - (-W_{Ar} \cdot 4\pi r^2 \Big|_{r+\Delta r}) + \left( \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{\rho_0}{M_c} \cdot 4\pi r^2 \Delta r \right) = 0 \quad (\text{A.6})$$

Onde:

$W_{Ar}$  - fluxo molar de A por área (mol/m<sup>2</sup>.s)

$$\frac{d\alpha}{dt} - \text{velocidade de conversão} = k_1 C_A \quad (\text{s}^{-1}) \quad (5.12)$$

$\rho_0$  - densidade aparente do carvão  $\cong 700$  kg/m<sup>3</sup>

$M_c$  - massa molecular do carvão  $\cong 0,143$  kg/mol (GOMEZ-SERRANO, 1993)

Substituindo a eq. (5.12) na eq. (A.6), dividindo por  $(-4\pi\Delta r)$ , e tomando o limite para  $\Delta r \rightarrow 0$ , resulta em:

$$\frac{d(-W_{Ar} r^2)}{dr} - k_1 C_A \frac{\rho_0}{M_c} r^2 = 0 \quad (\text{A.7})$$

Para uma reação onde o número de moles na fase gasosa se mantém constante:

$$W_{Ar} = -D_{ef} \frac{dC_A}{dr} \quad (\text{A.8})$$

Onde:

$D_{ef}$  - difusividade efetiva  $(\text{m}^2/\text{s})$

$C_A$  - Concentração da partícula em  $r$   $(\text{mol}/\text{m}^3)$

Substituindo a eq. (A.8) na eq. (A.7), e rearranjando, resulta:

$$\frac{d(D_{ef} \frac{dC_A}{dr} r^2)}{dr} - r^2 k_1 \frac{\rho_o}{M_c} C_A = 0 \quad (\text{A.9})$$

Diferenciando o primeiro termo e dividindo a eq. (A.9) por  $(r^2 D_{ef})$ , obtém-se:

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \left( \frac{dC_A}{dr} \right) - \frac{k_1 \rho_o}{D_{ef} M_c} C_A = 0 \quad (\text{A.10})$$

As condições de contorno para a eq. (A.10) são:

1. A concentração se mantém finita no centro da partícula

$$C_A \text{ é finita em } r = 0$$

2. Na superfície da partícula a concentração  $C_{AS}$

$$C_A = C_{AS} \text{ em } r = R$$

O próximo passo é reescrever a eq. (A.10) em uma forma adimensional. Para isso serão introduzidas as variáveis  $\varphi$  e  $\lambda$ :

$$\varphi = \frac{C_A}{C_{AS}} \quad (\text{A.11})$$

$$\lambda = \frac{r}{R} \quad (\text{A.12})$$

Para  $\lambda = 1$  ( $r = R$ ),  $\varphi = 1$ , e para  $\lambda = 0$  ( $r = 0$ ),  $\varphi$  é finito.

Reescrevendo a eq. (A.10) na forma adimensional, e usando a regra da cadeia, obtém-se a eq. (A.13),

$$\frac{dC_A}{dr} = \left( \frac{dC_A}{d\lambda} \right) \frac{d\lambda}{dr} = \frac{d\varphi}{d\lambda} \left( \frac{dC_A}{d\varphi} \right) \frac{d\lambda}{dr} \quad (\text{A.13})$$

Onde:

$$\frac{dC_A}{d\varphi} = C_{AS} \quad \text{e} \quad \frac{d\lambda}{dr} = \frac{1}{R}$$

Então:

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{d\varphi}{d\lambda} \frac{C_{AS}}{R} \quad (\text{A.14})$$

Usando a regra da cadeia novamente, obtém-se a eq. (5.34):

$$\frac{d^2C_A}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left( \frac{dC_A}{dr} \right) = \frac{d}{d\lambda} \left( \frac{d\varphi}{d\lambda} \frac{C_{AS}}{R} \right) \frac{d\lambda}{dr} = \frac{d^2\varphi}{d\lambda^2} \left( \frac{C_{AS}}{R^2} \right) \quad (\text{A.15})$$

Substituindo as eqs. (A.14) e (A.15) na eq. (A.10) e dividindo por  $\frac{C_{AS}}{R^2}$ , resulta:

$$\frac{d^2\varphi}{d\lambda^2} + \frac{2d\varphi}{\lambda d\lambda} - \frac{k_1 \rho_o R^2 \varphi}{D_c M_c} = 0 \quad (\text{A.16})$$

Finalmente, introduz-se o módulo de Thiele ( $\phi$ ), definido na eq. (5.24):

$$\phi^2 = \frac{k_1 R^2 \rho_o}{M_c D_{ef}} \quad (5.24)$$

Substituindo a eq. (5.24) na eq. (A.16), obtém-se:

$$\frac{d^2 \varphi}{d\lambda^2} + \frac{2d\varphi}{\lambda d\lambda} - \phi^2 \varphi = 0 \quad (A.17)$$

Com o objetivo de resolver a equação diferencial (A.17), introduz-se um novo parâmetro ( $y$ ):

$$y = \varphi \lambda \quad \text{ou} \quad \varphi = \frac{y}{\lambda} \quad (A.18)$$

Então:

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{1}{\lambda} \left( \frac{dy}{d\lambda} \right) - \frac{y}{\lambda^2} \quad (A.19)$$

$$\frac{d^2 \varphi}{d\lambda^2} = \frac{1}{\lambda} \left( \frac{d^2 y}{d\lambda^2} \right) - \frac{2}{\lambda^2} \left( \frac{dy}{d\lambda} \right) + \frac{2y}{\lambda^3} \quad (A.20)$$

Com estas informações, a eq. (A.17) resulta:

$$\frac{d^2 y}{d\lambda^2} - \phi^2 y = 0 \quad (A.21)$$

A solução da equação diferencial (A.21) é dada pela eq. (A.22) (FOGLER, 1992):

$$y = K_1 \cosh \phi \lambda + K_2 \sinh \phi \lambda \quad (\text{A.22})$$

ou

$$\varphi = \frac{K_1}{\lambda} \cosh \phi \lambda + \frac{K_2}{\lambda} \sinh \phi \lambda \quad (\text{A.23})$$

As constantes,  $K_1$  e  $K_2$ , podem ser avaliadas usando as condições de contorno. Para  $\lambda = 0$ ,  $\cosh \phi \lambda \rightarrow 1$ , portanto,  $\frac{1}{\lambda} \rightarrow \infty$ , e  $\sinh \phi \lambda \rightarrow 0$ . A segunda condição de contorno requer que  $\varphi$  seja finito para  $\lambda = 0$ . Portanto,  $K_1$  deve ser zero. A constante  $K_2$  pode ser avaliada através da primeira condição de contorno (i.e.,  $\varphi=1$ ,  $\lambda = 1$ ). Então:

$$K_2 = \frac{1}{\sinh \phi}$$

Finalmente:

$$\varphi = \frac{C}{C_{AS}} = \frac{1}{\lambda} \left( \frac{\sinh \phi \lambda}{\sinh \phi} \right) \quad (\text{A.24})$$

A efetividade ( $\eta$ ) é definida como sendo a razão entre a velocidade real da reação química no interior dos poros e a velocidade de reação, se a superfície no interior dos poros estivesse exposta à concentração da superfície externa da partícula ( $C_{AS}$ ).

$$\eta = \frac{\text{velocidade real da reação}}{\text{velocidade da reação se a superfície interna estiver exposta a } C_{AS}} \quad (5.25)$$

A efetividade possui uma relação direta com o módulo de Thiele. Para valores baixos do módulo de Thiele, a efetividade é próxima ou igual a 1. Com o aumento do

módulo de Thiele, a efetividade decresce e a eficiência do processo também. A seguir, é desenvolvida uma relação matemática entre os dois parâmetros.

Inicialmente, considera-se o denominador da eq. (5.25), para o caso de toda a superfície externa estivesse exposta a  $C_{AS}$ :

velocidade a  $C_{AS}$  = velocidade x massa da partícula

$$= k_1 C_{AS} \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{\rho_0}{M_c} \quad (\text{A.25})$$

Usando as eqs. (A.6), (A.8), (A.11), e (A.12), a velocidade real da reação resulta:

$$\text{velocidade real} = -4\pi R^2 W_{Ar} \Big|_{r=R} = 4\pi R^2 D_{ef} \frac{dC_A}{dr} \Big|_{r=R} = 4\pi R D_{ef} C_{AS} \frac{d\phi}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1} \quad (\text{A.26})$$

Diferenciando a eq. (A.24), e avaliando o resultado a  $\lambda = 1$ , resulta:

$$\frac{d\phi}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1} = \left( \frac{\phi \cosh \lambda \phi}{\lambda \sinh \phi} - \frac{1 \sinh \lambda \phi}{\lambda^2 \sinh \phi} \right) \Big|_{\lambda=1} = (\phi \coth \phi - 1) \quad (\text{A.27})$$

Portanto:

$$\text{velocidade real} = 4\pi R D_{ef} C_{AS} (\phi \coth \phi - 1) \quad (\text{A.28})$$

Substituindo as eqs. (A.25) e (A.28) na eq. (5.25), resulta na equação da efetividade:

$$\eta = \frac{4\pi R D_{ef} C_{AS}}{k_1 C_{AS} \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{\rho_0}{M_c}} (\phi \coth \phi - 1) \quad (\text{A.29})$$

$$\eta = \frac{3}{\phi^2} (\phi \coth \phi - 1) \quad (\text{5.26})$$

## **Apêndice 4**

### **Métodos de caracterização de carvão ativado**

A seguir, são descritos alguns dos principais métodos utilizados para a determinação das propriedades adsorptivas em carvões ativados. Essas análises foram utilizadas para a caracterização das amostras de carvão ativado obtidas experimentalmente (ver Capítulo 5).

### **Determinação do índice de iodo em carvões ativados**

O método para determinação do índice de iodo, utilizado neste trabalho, é descrito pela norma técnica ASTM D4607-86 (1986), que determina o nível relativo de ativação de carvões ativados pela adsorção de iodo em solução aquosa. A quantidade de iodo absorvido (em mg) por 1g de carvão, nas condições descritas neste teste, é chamada de "índice de iodo".

O índice de iodo é um indicador relativo da porosidade em um carvão ativado e não necessariamente mede a habilidade do carvão em absorver outras espécies. Pode ser usado em uma aproximação da área superficial para alguns tipos de carvões ativados. Entretanto, deve-se ressaltar que qualquer relação entre área superficial e índice de iodo não pode ser generalizada. Há variações com mudanças no carvão utilizado, condições de processo e distribuição do volume de poros.

A norma é baseada sobre uma isoterma de adsorção de três pontos. Uma solução de iodo padrão é tratada com três diferentes massas de carvão ativado, sob condições específicas. As soluções de carvão são filtradas para separar o carvão da solução de iodo (filtração). O iodo restante no material filtrado é medido por titulação. A quantidade de

iodo removido por grama de carvão é determinada para cada dosagem de carvão e, do resultado, é determinada uma isoterma de adsorção. A quantidade de iodo adsorvido (em mg) por grama de carvão em uma concentração residual de iodo de 0,02N é chamado de índice de iodo. A concentração de iodo na solução padrão afeta a capacidade do carvão ativado de adsorver o iodo. Portanto, o valor da normalidade na solução de iodo padrão deve ser mantida em um valor constante ( $0,100 \pm 0,001N$ ) para todas as medidas do índice de iodo.

O aparato necessário consiste de várias vidrarias de laboratório, usadas para preparar soluções e misturar o carvão com solução de iodo padrão. Equipamentos de filtração e titulação são requeridos. O método envolve a preparação e padronização de soluções através de titulação. Os cálculos são feitos através de um software em Excel e um gráfico logarítmico, onde plota-se a quantidade de iodo absorvido por grama de carvão (mg/g), em função da quantidade de iodo residual, para cada uma das três dosagens de carvão utilizadas.

### **Método BET Monoponto para determinação de área superficial interna de carvões ativados**

Através da observação experimental da adsorção gasosa sobre um sólido em determinadas condições, é possível determinar algumas características da superfície e dos poros deste sólido (GUZEL, 1993; EVERET, 1988). A adsorção corresponde a interações gás-sólido, podendo ser de natureza eletrostática ou de ligações químicas. A determinação experimental de isotermas de adsorção-dessorção são extremamente úteis para o cálculo de áreas superficiais, volume, distribuição e tamanho de poros em materiais sólidos (IUPAC, 1994). As isotermas são curvas que relacionam volume de gás adsorvido em função da pressão parcial deste gás a uma determinada temperatura (PÉREZ, 1991). Os equipamentos usados para a medição dessas isotermas (adsortômetros de gases) determinam a quantidade de gás condensada na superfície do sólido a uma pressão de vapor de equilíbrio. A área superficial e as características dos poros são, a seguir,

calculadas através de teoria desenvolvida para o tratamento dos dados de adsorção/dessorção.

O equipamento disponível, nas instalações do GCA, é o "Quantasorb Sorption System - Quantachrome" (1988), que emprega a técnica de adsorver um gás (adsorbato) de uma mistura gasosa do próprio adsorbato e um gás de fluxo (inerte) que tem a função de um veículo para a mistura gasosa. Os processos de adsorção e dessorção são monitorados através da medição de mudanças na condutividade térmica da mistura de gases. A razão do adsorbato para o gás de fluxo é estabelecida de tal forma a conseguir uma pressão parcial conhecida do adsorbato na mistura. "Zera-se" o equipamento, a temperatura ambiente, através da passagem do fluxo de gases pela amostra. A adsorção inicia-se através da imersão da amostra em um refrigerante apropriado, por exemplo, o nitrogênio líquido, sendo que um pico de adsorção é produzido nesse instante através da mudança na condutividade térmica da mistura de gases, resultante da redução da concentração do adsorbato, devido à adsorção na superfície da amostra à temperatura mais baixa. Essa diferença de condutividade térmica é registrada em um detector apropriado. A adsorção é finalizada quando não há mais diferença de condutividade térmica entre o gás saindo e entrando do equipamento. O processo de dessorção inicia-se, retirando-se a amostra do refrigerante. Da mesma forma que para a adsorção, um pico de dessorção é registrado. O equipamento, através dos dados da variação da condutividade térmica da mistura de gases, fornece o volume adsorvido ou dessorvido durante o processo.

Foi realizada a determinação experimental da área superficial interna dos carvões ativados produzidos no HNEI através da aplicação do Método BET Monoponto. As medidas de adsorção/dessorção são realizadas em um único ponto de pressão parcial do adsorbato ( $P/P^{\circ} = 0,3$ ) na mistura de gases. Utilizou-se como adsorbato o  $N_2$  a 77 K e o He como gás de fluxo. Essa mistura é indicada para medida de microporos em carvões ativados. O método assume que a intersecção do gráfico BET com o eixo das ordenadas seja zero, já que geralmente é um valor muito pequeno, quando comparado com o coeficiente angular do gráfico de BET. Como referência para o ensaio de dessorção da amostra, injeta-se no equipamento um volume conhecido de nitrogênio, simulando-se um

pico de dessorção. O sinal obtido no integrador serve como um padrão para a medida da área da amostra. Com isso, a equação para o cálculo da área superficial interna se torna:

$$S_t = \frac{A}{A_{cal}} V_{cal} A_{cs} \frac{P_a N}{RT} (1 - P / P^0) \quad (A.30)$$

Onde:  $S_t$ : Área Superficial Interna

A: Sinal do Integrador dado pela Dessorção da Amostra

$A_{cal}$ : Sinal do Integrador dado pela Injeção Padrão de Nitrogênio

$V_{cal}$ : Volume de Nitrogênio Padrão Injetado

$A_{cs}$ : Área Transversal da Molécula do Adsorbato

$P_a$ : Pressão Ambiente

T: Temperatura Ambiente

N: Número de Avogrado =  $6,023 \times 10^{23}$

$\bar{R}$  = 82,1 ml.atm/K.mol

$P/P^0$ : Pressão Parcial do Adsorbato

Usando-se  $P_a = 1$  atm,  $T = 298$  K e  $N_2$  como adsorbato ( $A_{cs} = 16,2 \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup>), tem-se que:

$$S_t = 3,98(1 - P / P^0) \frac{A}{A_{cal}} V_{cal} \quad (A.31)$$

Através da conexão do equipamento a um microcomputador, utilizando um software adequado, foi possível obter os valores da área superficial com maior rapidez e segurança. Para efeitos de aferição e calibração do equipamento, foram realizados vários ensaios com amostras de carvão ativado padrão.

## Porosimetria de mercúrio

O porosímetro de mercúrio é um equipamento utilizado para a caracterização de macro e mesoporos de materiais porosos. Fornece indicações dos valores de densidade geométrica e aparente, área superficial, volume de poros e distribuição dos poros de acordo com seu tamanho, valores úteis para a verificação das propriedades absorventes e aplicações dos carvões ativados. O porosímetro, ao contrário das análises de BET e índice de iodo que refletem primordialmente a contribuição dos microporos na amostra, consegue analisar somente a contribuição de macro e mesoporos, pois o mercúrio não chega a penetrar nos microporos devido à sua pequena dimensão (LOWELL, 1989).

O porosímetro de mercúrio é um equipamento razoavelmente sofisticado e de operação especializada. Consiste basicamente de um tubo, onde coloca-se a amostra sob vácuo. Posteriormente, introduz-se o mercúrio no tubo, que entra em contato com a amostra a uma pressão suficientemente baixa para que não penetre em seus poros. Em seguida, coloca-se o tubo em uma câmara, submergindo-o em um óleo, onde se aplica uma pressão progressiva através de um êmbolo. O equipamento mede eletronicamente o volume de mercúrio absorvido pelo material em função da pressão aplicada. Através da conexão do equipamento a um microcomputador, é possível obter gráficos da absorção do mercúrio em função da pressão aplicada e propriedades da amostra. São fornecidos resultados das densidades geométrica e aparente, área superficial e contribuição dos macro e mesoporos na área superficial e no volume total de poros. Um esquema simplificado do equipamento é dado na figura A.3.

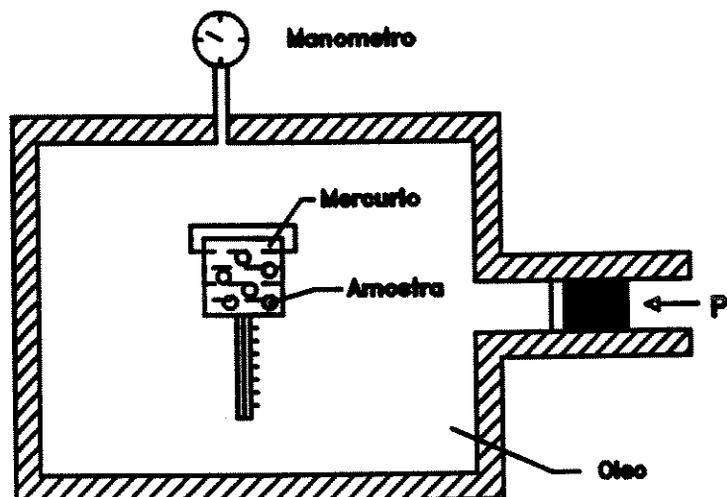


Figura A.3. Porosímetro de mercúrio

O modelo de porosímetro disponível no GCA e utilizado neste trabalho é o "Quantachrome Autoscan Porosimeter - 2.13".