

C2

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS POR
CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE ÓLEOS E
GORDURAS**

Aluno: Vinicyus Rodolfo Wiggers

Orientador: Prof^ª Dra. Maria Regina Wolf Maciel

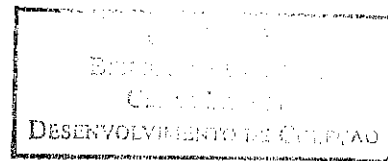
Co-Orientador: Prof. Dr. Henry França Meier

Co-Orientador: Prof. Dr. Antônio André Chivanga Barros

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química

Campinas – SP

2007



UNIDADE BC
Nº CHAMADA: _____
T/UNICAMP W639p
V. _____ EX. _____
TOMBO BCCL 74946
PROC 16.145-07
C _____ D X
PREÇO 11,00
DATA 09/11/07
BIB-ID 414638

Ficha Catalográfica

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

W639p Wiggers, Vinicyus Rodolfo
Produção de biocombustíveis por craqueamento
térmico de óleos e gorduras / Vinicyus Rodolfo
Wiggers.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientadores: Maria Regina Wolf Maciel, Henry
França Meier, Antônio André Chivanga Barros.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Pirólise. 2. Óleos e gorduras. 3. Energia da
biomassa. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Meier,
Henry França. III. Barros, Antônio André Chivanga. IV.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. V. Título.

Título em Inglês: Thermal cracking of fatty acids and vegetables oils for biofuels
production.

Palavras-chave em Inglês: Thermal cracking, Fatty acids and vegetables oils, Biofuels.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos.

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Edson Tomaz, Maria Alvina Krähenbühl, Amílcar Odinir
Stinghen e Waldir Pedro Martignoni.

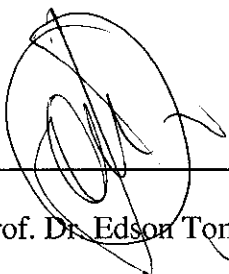
Data da defesa: 10/08/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

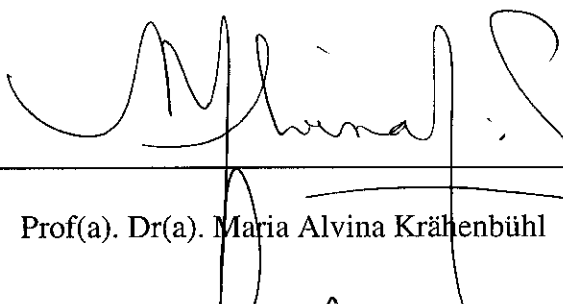
Tese de Doutorado defendida por Vinicyus Rodolfo Wiggers e aprovada em 10 de Agosto de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof(a). Dr(a). Maria Regina Wolf Maciel



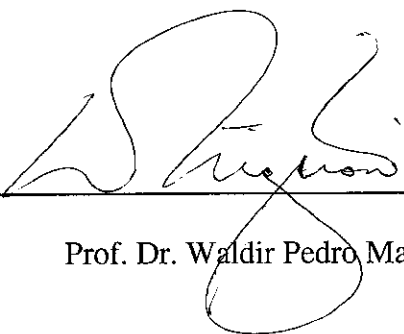
Prof. Dr. Edson Tomaz



Prof(a). Dr(a). Maria Alvina Krähenbühl



Prof. Dr. Amilcar Odinir Stinghen



Prof. Dr. Waldir Pedro Martignoni

2007 52703

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia
Química



Prof(a). Dr(a). Maria Regina Wolf Maciel

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Nilso e Clara, a minha esposa Lilian e a nossa filha Letícia.

AGRADECIMENTOS

Considero a gratidão algo de relevância e por isso espero não cometer injustiças.

Agradeço a DEUS, todo poderoso, que cuidadosamente colocou pessoas preciosas no meu caminho e que me ajudaram até este momento.

Minha gratidão aos meus pais, Nilso e Clara, e meus irmãos, Neimar e Monika, pelo amor e apoio incondicional e a toda família Wiggers.

Aos meus sogros, Wilson e Maria Joseli pelo carinho, apoio e suporte.

A minha esposa Lilian, aqui fico sem palavras para externar todo o seu apoio, ajuda, sacrifício e amor. A nossa filha amada, Letícia, que tanta alegria nos proporciona. A estas duas minha eterna gratidão pelas tantas horas que sacrificaram.

A Profa. Maria Regina Wolf Maciel pela confiança, pela bolsa de estudos e pela paciência na realização deste trabalho.

Agradeço ao Prof. e amigo António André Chivanga Barros, pela confiança, amizade, paciência, contribuições neste projeto e sua sempre pronta disposição para trabalhar.

Ao Prof. e amigo Henry França Meier, um grande cientista e sonhador, pela amizade, confiança, paciência e incentivo. A realização deste trabalho só foi possível graças a você e sou muito grato por fazer parte dele.

Aos professores Edson Tomaz e Rubens Maciel pelas contribuições no exame de qualificação deste trabalho.

Aos professores Edson Tomaz, Maria Alvina Krähenbühl, Amilcar Odinir Stinghen e Waldir Pedro Martignoni, que constituíram a banca desta tese de doutorado e expressaram sua preciosa contribuição.

Aos amigos e colegas de pesquisa Dirceu Noriler e Rodrigo Koerich Decker, pela amizade, ajuda, coleguismo, contribuições, discussões, etc.

Aos amigos Elis Regina Duarte, Fábio R. S. Kasper, Jaci C. S. C. Bastos, Renan César Lindner, Alessandro Trentin, Maximillian Hodapp, Rafael E. Werlich.

Ao Renato Gozdziejewski Jr. da Softllution Software Sollutions, parceiro incansável de trabalho no terceiro turno, sempre disposto a ajudar e colaborar.

Aos professores, Atilano, José Alexandre, Clodoaldo, Edelberto, Laércio, Amilcar e Pablo pela amizade e colaboração.

A todos os professores e funcionários do DEQ-FURB que me acolheram e também colaboraram de alguma forma. Aos alunos de iniciação científica e estagiários que passaram pelo laboratório e deixaram sua contribuição.

Ao Alberto Wisniewski Jr, diretor e técnico de cromatografia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de Blumenau, pela colaboração nas análises cromatográficas, discussões e disposição em ajudar.

A João Jaime Iess, Luiz Carlos Ferracin e a Votorantim Cimentos, pelas análises de Poder Calorífico Superior e confiança nos trabalhos que realizamos juntos.

Aos funcionários da divisão de manutenção da FURB, pela sempre pronta disposição em colaborar independente da burocracia necessária.

Aos funcionários da Fundação Fritz Müller e do Instituto Gene.

Ao DEQ/FURB, instituição que me formou, abriu as portas e transformou a minha vida.

A FEQ-UNICAMP que possibilitou o aprofundamento dos conhecimentos e as condições para que pudesse me dedicar a esse projeto.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

A FAPESC pelos recursos financeiros concedidos aos projetos submetidos com este tema.

A estes e a todos que mesmo não mencionados e que de alguma forma contribuíram para a realização deste projeto, meus sinceros Agradecimentos!!

EPÍGRAFE

Outras Frequências

seria mais fácil fazer como todo mundo faz
o caminho mais curto, produto que rende mais
seria mais fácil fazer como todo mundo faz
um tiro certo, modelo que vende mais

mas nós dançamos no silêncio
choramos no carnaval
não vemos graça nas gracinhas da tv
morremos de rir no horário eleitoral

seria mais fácil fazer como todo mundo faz
sem sair do sofá, deixar a ferrari pra trás
seria mais fácil, como todo mundo faz
o milésimo gol sentado na mesa de um bar

mas nós vibramos em outra frequência
sabemos que não é bem assim
se fosse fácil achar o caminho das pedras
tantas pedras no caminho não seria ruim

Engenheiros do Hawaii - Composição: Humberto Gessinger

RESUMO

A necessidade de diversificação e gradual substituição das atuais fontes de energia demandam o estudo e desenvolvimento de tecnologias alternativas que sejam capazes de substituir os combustíveis fósseis e minimizar os impactos ambientais causados por esses. Nesse sentido, a biomassa apresenta-se como alternativa tecnológica dada sua potencial capacidade de produção de combustíveis líquidos e gasosos capazes de substituírem o petróleo. Devido aos fatores econômicos e ambientais a utilização de óleos vegetais e gorduras residuais constituem-se numa importante fonte de matéria-prima e objeto de investigação científica presente nesse trabalho, em nível de doutorado.

Uma unidade em escala de bancada, com capacidade de produção de até 10 kg/h, foi projetada, construída e utilizada para a execução de experimentos com óleo de soja degomado e óleo de fritura, com o intuito de se avaliar, tecnicamente, a possibilidade de produção de biocombustíveis. Os experimentos seguiram um planejamento experimental variando-se parâmetros de processo e os produtos gerados foram submetidos tanto à análise química por técnicas de cromatografia para determinação da composição em termos de números de carbonos, do poder calorífico superior quanto a procedimentos de determinação das características de destilação dos produtos. Os resultados obtidos com a análise dos produtos possibilitam a produção de biocombustíveis com características similares às da gasolina e do diesel, derivados de petróleo.

ABSTRACT

The necessity of diversificating and substituting the actual energy's sources leads to studies and alternative technology developments able to substitute the fossil fuels and reduce the environment impacts. In this way, the biomass appears as a potential alternative source of solids, gases and liquids fuels able to substitute the petroleum. Due to environmental and economic facts, the use of vegetable oils and waste fatty acids are an important source of feedstock and the scientific study of this work.

A bench scale unit, with 10 kg/h capacity, was projected, built and used to experiments runs with soybean oil and cooking oil to investigate the technical possibility of production of biofuels. The experiments were done following an experimental plan by changing process parameters and the products were chemical analyzed by chromatography to determine the composition in terms of carbon numbers and heat power. A methodology to determine the distillation characteristics of the products leads to the possibility of production of biofuels like the fuels from petroleum.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução	1
1.1. Apresentação	1
1.2 – Objetivos.....	3
1.2.1 – Objetivo Geral	3
1.2.2 – Objetivos Específicos	3
1.3 Organização da Tese.....	4
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	7
2.1. Panorama Energético.....	7
2.1.1 - Energias Não-Renováveis	8
2.1.2 Energias Renováveis	15
2.2 - Os Biocombustíveis e seus Processos de Produção	19
2.2.1 – A Produção do Etanol.....	20
2.2.2 – Produção de Biodiesel	22
2.2.3 – Produção de Bio-óleo	28
2.2.4 – Produção de “Green” diesel e da BioGasolina	31
2.3 – Caracterização dos Produtos da Pirólise.....	37
2.3.1 – Análise Cromatográfica.....	37
2.3.2 – Análises por Curvas de Destilação	37
2.4 - Oportunidades de Investigação Científica.....	38
Capítulo 3 – Projeto e Construção da Unidade Experimental	41
3.1 – Unidade Experimental em Escala Piloto	41
3.2 - Unidade Experimental em Escala de Bancada.....	43
3.2.1 - Estrutura da Unidade de Craqueamento Térmico Contínuo	44

3.2.2 - Seção de Alimentação	47
3.2.3 - Pré-Aquecedor.....	48
3.2.4 - Seção Reacional	49
3.2.5 - Seção de condensação	51
3.2.6 - Seção de separação, coleta e emissões gasosas.....	53
3.2.7 - Instrumentação e controle	55
3.2.8 - Outros.....	66
3.3 – Conclusões Parciais	67
Capítulo 4 - Desenvolvimento de Métodos Experimentais	69
4.1 - Descrição da metodologia	69
4.2 - Calibração da Bomba de Alimentação	69
4.3 - Procedimento Operacional da Unidade.....	70
4.4 - Procedimento de Limpeza do Reator	71
4.5 – Análise dos Produtos	72
4.5.1. Determinação de Rendimento	72
4.5.2 Análise Cromatográfica.....	72
4.5.3 Curva de Destilação a Pressão Atmosférica	74
4.6 – Análise Térmica do Processo	77
4.7 - Planejamento dos Experimentos	82
4.7.1 – Experimentos preliminares.....	82
4.7.2 - Óleo de soja degomado	82
4.8 – Conclusões Parciais	84
Capítulo 5 – Dinâmica do Processo e Ensaios Experimentais	85
5.1 - Óleo de soja degomado	85

5.1.1 – Procedimentos do Experimento 01.....	85
5.1.2 – Procedimentos do Experimento 02.....	89
5.1.3 – Procedimentos do Experimento 03.....	92
5.1.4 – Procedimentos do Experimento 04.....	95
5.1.5 – Procedimentos do Experimento 05.....	98
5.1.6 – Procedimentos do Experimento 06.....	101
5.2 – Conclusões Parciais	106
Capítulo 6 - Resultados e Discussões	107
6.1 - Experimentos Preliminares	107
6.1.1 – Análise dos Resultados do Craqueamento de Óleo de Fritura	107
6.2 - Óleo de soja degomado	112
6.2.1 - Análise Química dos Produtos do Craqueamento do Óleo de Soja Degomado	114
6.2.2 - Análise Térmica	142
6.3 – Conclusões Parciais	144
Capítulo 7 - Conclusões e Sugestões	145
7.1 Conclusões.....	145
7.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros	146
Capítulo 8 - Referências Bibliográficas	147
Apêndice A	159
Apêndice B	163
B.1. Memorial de Cálculo do Pré-aquecedor de nitrogênio	163
B.2. Evolução dos Protótipos	167
Apêndice C	179
Anexo A.....	188

Lista de Figuras

Figura 2.1. Recursos energéticos usados no mundo em 1998 (Hinrichs, 2003).	10
Figura 2.2. Recursos energéticos usados no mundo, em 2004 (MME, 2006).....	11
Figura 2.3. Recursos energéticos usados no Brasil, em 2005 (MME, 2006).	11
Figura 2.4. Porcentuais de consumo dos derivados de petróleo no Brasil, em 2005 (MME, 2006).....	12
Figura 2.5. Evolução do consumo de derivados de petróleo no Brasil (MME, 2006).	13
Figura 2.6. Principais usos do gás natural no Brasil, em 2005 (MME, 2006).....	14
Figura 2.7. Estrutura da oferta interna de energia elétrica no Brasil, em 2005 (MME, 2006).	17
Figura 2.8. Perfil do crescimento da biomassa na matriz energética brasileira (MME, 2006).	19
Figura 2.9. Perfil do crescimento da produção de etanol no Brasil (MME, 2006).....	21
Figura 2.10 Distribuição dos ácidos graxos na composição dos óleos vegetais.....	23
Figura 2.11. Distribuição da composição dos óleos residuais.	25
Figura 2.12. Mecanismo de reação de transesterificação de triglicerídeos (Loterio, 2005)..	26
Figura 2.13. Possíveis reações de decomposição térmica de triglicerídeos (adaptado de Chang e Wan (1947) apud Maher e Bressler (2007)).	35
Figura 2.13. Possíveis reações de decomposição térmica de triglicerídeos (adaptado de Chang e Wan (1947) apud Maher e Bressler (2007)).	36
Figura 3.1. Fluxograma da unidade de craqueamento térmico em escala piloto.....	42
Figura 3.2. Esquemático do reator de leito fluidizado adaptado de Luo (2004).	44
Figura 3.4 Desenho da seção de alimentação.	47
Figura 3.5 Desenho do pré-aquecedor com a serpentina.....	48
Figura 3.6. Desenho do reator usado nos ensaios experimentais.	50

Figura 3.7. Desenho das reduções cônicas e dos flanges de acoplamento.	51
Figura 3.8. Desenho dos trocadores de calor em série.	52
Figura 3.9. Desenho do segundo trocador de calor.	53
Figura 3.10. Desenho dos tambores “flash”.	54
Figura 3.11. Desenho dos reservatórios.....	54
Figura 3.12. Vista do painel de controle do reator.	56
Figura 3.13. Vista do posicionamento dos termopares no reator.	57
Figura 3.14. Vista da medida de temperatura do isolamento do reator.	57
Figura 3.15. Visualização dos CLPs do reator.	58
Figura 3.16. Micro computador usado no controle do reator pirolítico.	59
Figura 3.17. Painel do <i>software</i> supervisor de controle do reator pirolítico.	60
Figura 3.18. Painel do <i>software</i> supervisor de controle do reator pirolítico	61
Figura 3.19. Painel do <i>software</i> supervisor de controle do reator pirolítico.	62
Figura 3.20. Unidade de craqueamento térmico contínuo.....	66
Figura 4.1. Amostras coletadas para análise cromatográfica.	71
Figura 4.4. Vista do cromatógrafo gasoso.	73
Figura 4.2. Esquema de unidade de destilação simples a pressão atmosférica.	75
Figura 4.3. Vista da unidade de destilação simples.....	76
Figura 4.5. Situação física idealizada.	77
Figura 5.1 Perfis de temperatura do estado estacionário do Experimento 1.	86
Figura 5.2. Condições operacionais do Experimento 1.....	87
Figura 5.4 Perfis de temperatura das malhas de controle do Experimento 1.	88
Figura 5.5 Perfis de temperatura média do reator do Experimento 1.....	89
Figura 5.6 Perfis dinâmicos de temperatura até o estado estacionário (Experimento 2).....	90

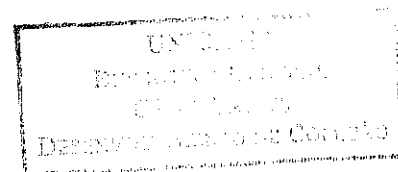
Figura 5.7 Condições operacionais (Experimento 2).	90
Figura 5.8 Perfis de temperatura dos termopares do reator (Experimento 2).....	91
Figura 5.9 Perfis de temperatura das malhas de controle (Experimento 2).....	91
Figura 5.10 Perfil da temperatura média do reator (Experimento 2).....	92
Figura 5.11 Condições operacionais (Experimento 3).	93
Figura 5.12 Perfis de temperatura dos termopares do reator (Experimento 3).....	94
Figura 5.13 Perfis de temperatura das malhas de controle (Experimento 3).....	94
Figura 5.14 Perfil da temperatura média do reator (Experimento 3).....	95
Figura 5.15 Perfis de temperatura do estado estacionário (Experimento 4).....	96
Figura 5.16 Condições operacionais (Experimento 4).	96
Figura 5.18. Perfis de temperatura das malhas de controle do reator (Experimento 4).	97
Figura 5.19. Perfil da temperatura média do reator (Experimento 4).....	98
Figura 5.20. Perfis dinâmicos de temperatura até o estado estacionário (Experimento 5)...	99
Figura 5.21. Condições operacionais (Experimento 5).	99
Figura 5.22. Perfis de temperatura dos termopares do reator (Experimento 5).....	100
Figura 5.23. Perfis de temperatura das malhas de controle (Experimento 5).....	100
Figura 5.24. Perfil da temperatura média do reator (Experimento 5).....	101
Figura 5.25. Condições operacionais (Experimento 6).	102
Figura 5.26. Perfis de temperatura dos termopares do reator (Experimento 6).....	103
Figura 5.27. Perfis de temperatura das malhas de controle (Experimento 6).....	103
Figura 5.28. Perfil da temperatura média do reator (Experimento 6).....	104
Figura 6.1. Cromatogramas das frações orgânicas (Experimento 01).....	109
Figura 6.2. Cromatogramas das frações orgânicas (Experimento 02).....	110
Figura 6.3. Cromatogramas das frações orgânicas (Experimento 03).....	110

Figura 6.4. Comparação entre a gasolina padrão e as amostras coletadas.	111
Figura 6.5. Cromatograma de amostra padrão de n-alcenos.	114
Figura 6.6. Cromatograma do produto 1 do experimento 1.	115
Figura 6.7. Cromatograma do produto 2 do experimento 1.	115
Figura 6.8. Cromatograma do produto 1 do experimento 2.	116
Figura 6.9. Cromatograma do produto 2 do experimento 2.	116
Figura 6.10. Cromatograma do produto 1 do experimento 3.	118
Figura 6.11. Cromatograma do produto 1 do experimento 4.	118
Figura 6.12. Cromatograma do produto 1 do experimento 5.	119
Figura 6.13. Cromatograma do produto 2 do experimento 5.	119
Figura 6.14. Cromatograma do produto 1 do experimento 6.	120
Figura 6.15. Cromatograma do produto 2 do experimento 6.	120
Figura 6.16. Cromatograma de uma gasolina comum.	121
Figura 6.17. Cromatograma de óleo diesel	121
Figura 6.18. Percentuais da composição química em número de carbonos (Experimento 1).	124
Figura 6.19. Percentuais da composição química em número de carbonos (Experimento 2).	124
Figura 6.20. Percentuais da composição química em número de carbonos (Experimento 3).	124
Figura 6.21. Percentuais da composição química em número de carbonos (Experimento 4).	125
Figura 6.22. Percentuais da composição química em número de carbonos (Experimento 5).	125
Figura 6.23. Percentuais da composição química em número de carbonos (Experimento 6).	125

Figura 6.24. Rendimento em produtos líquidos dos experimentos de óleo de soja.	127
Figura 6.25. Porcentagem de compostos com número inferior 23 carbonos na cadeia carbônica.....	128
Figura 6.26. Rendimento dos produtos dos experimentos de óleo de soja.....	128
Figura 6.27. Curva de destilação dos produtos 1 e 2 do Experimento 1.	133
Figura 6.28. Curva de destilação dos produtos 1 e 2 do Experimento 2.	134
Figura 6.29. Curva de destilação do produto do Experimento 3.	134
Figura 6.30. Curva de destilação do produto do Experimento 4.	135
Figura 6.31. Curva de destilação dos produtos 1 e 2 do Experimento 5.	135
Figura 6.32. Curva de destilação dos produtos 1 e 2 do Experimento 6.	136
Figura 6.33. Curvas de destilação da Gasolina A, Óleo Diesel, BioGasolina e “Green” Diesel.	137
Figura 6.34. Percentuais da composição química em número de carbonos da gasolina A e das biogasolinas.	138
Figura 6.36. Percentuais da composição química em número de carbonos do óleo diesel e do “Green” diesel dos experimentos 5-1 e 6-1.....	139
Figura 6.35. Vista dos cromatogramas da gasolina A e das biogasolinas.	140
Figura 6.37. Vista dos cromatogramas do óleo diesel do “Green” diesel dos experimentos 5-1 e 6-1.....	141
Figura A.1. Unidade Piloto Multi-Propósito para Pirólise de Resíduos.....	159
Figura A.2. Vista da Unidade Piloto Multi-Propósito para Pirólise de Resíduos.	160
Figura A.3. Vista do queimador de GLP.....	160
Figura A.4. Vista do sistema de alimentação.	161
Figura A.5. Vista do sistema de separação e reciclo.	161
Figura B.1. Situação física da serpentina de aquecimento do N ₂	164

Figura B.2. Perfil de Temperatura do gás na saída da serpentina.	166
Figura B.3. Vista da serpentina do pré-aquecedor.....	167
Figura B.4. Situação física do reator idealizado.....	168
Figura B.5. Projeto do reator de pirólise.	168
Figura B.6. Vista da montagem do reator.....	169
Figura B.7. Projeto do ciclone.....	169
Figura B.8. Vista do ciclone.....	170
Figura B.9. Vista da bancada de medição de velocidade.	170
Figura B.10. Vista do PT100 e do transmissor de pressão.	170
Figura B.11. Vista do indicador de temperaturas.	171
Figura B.12. Vista do protótipo 1.....	171
Figura B.13. Ilustração esquemática do protótipo 2.....	172
Figura B.14. Projeto do ciclone do tipo “stairmand” e dos tambores “flash”.	172
Figura B.15. Vista do protótipo 2.....	173
Figura B.18. Ilustração esquemática do protótipo 3.....	175
Figura. B.19. Projeto de estrutura metálica de apoio.....	176
Figura B.20. Ilustração do protótipo 4.....	177
Figura B.21. Vista do protótipo 4.....	178
Figura C.1. Vista da seção de alimentação.....	179
Figura C.2. Vista do pré-aquecedor.....	180
Figura C.3 Vista do reator.	181
Figura C.4. Vista das reduções cônicas e flanges de acoplamento.....	182
Figura C.5. Vista da resistência elétrica.	182
Figura C.6. Vista da ligação elétrica das resistências.....	183

Figura C.7. Vista do painel elétrico de controle das resistências	183
Figura C.8. Vista do isolamento térmico do reator.....	184
Figura C.9 Vista dos trocadores de calor.....	185
Figura C.10. Vista da torre de resfriamento.	186
Figura C.11. Vista do segundo trocador de calor em vidro.....	187
Figura C.12. Vista do resfriador de água.....	187
Figura D.1. Certificado de calibração do padrão.....	189
Figura D.2. Certificado de calibração do padrão.....	190
Figura D.3. Certificado de calibração do padrão.....	191
Figura D.4 Certificado de calibração do padrão.....	192



Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Distribuição dos ácidos graxos de óleos vegetais.....	23
Tabela 2.2. Distribuição dos ácidos graxos de gorduras residuais.	25
Tabela. 3.1. Descrição das entradas e saídas analógicas dos CLPs.....	65
Tabela 4.1. Planejamento dos experimentos preliminares com óleo de fritura.....	82
Tabela 4.2 Planejamento Experimental.....	83
Tabela 4.3. Descrição dos experimentos com base no planejamento.....	84
Tabela 6.1. Rendimento dos experimentos preliminares de óleo de fritura.	108
Tabela 6.2. PCS dos biocombustíveis do Experimento 02 e de combustíveis tradicionais.	112
Tabela 6.3. Condições operacionais dos experimentos do óleo de soja.....	113
Tabela 6.4. Composição química dos produtos de cada experimento do óleo de soja.....	123
Tabela 6.5. Rendimentos obtidos dos experimentos do óleo de soja.	126
Tabela 6.6. Valores de PCS para os produtos e o óleo de soja.....	129
Tabela 6.7. Análise química do gás não-condensável do Experimento 3.	130
Tabela 6.8. Experimentos de curvas de destilação a pressão atmosférica dos produtos do craqueamento do óleo de soja degomado.....	132
Tabela 6.9. Composição química da biogásolina, gasolina A, “Green” diesel e óleo diesel.	138
Tabela 6.9. Dados do balanço de energia para os experimentos.....	143
Tabela. D.1. Valores aferidos nos 3 pontos de verificação da calibração.	193

Nomenclatura

A é a área do isolamento (m^2);

$Cp_{(Líquido)}$ é a capacidade calorífica do líquido ($kJ/kg.C$);

$Cp_{(Prod)}$ é a capacidade calorífica dos produtos; ($kJ/kg.C$)

$Cp_{(Vapor)}$ é a capacidade calorífica do vapor ($kJ/kg.C$);

$e(k)$ é o erro no tempo atual;

$e(k-1)$ e $(k-2)$ são os erros nos tempos passados;

$h_{(conv)}$ é o coeficiente de convecção natural ($kJ/m^2.C$);

k é o ganho;

$\dot{m}_{(Líquido)}$ é a vazão mássica de líquido (kg/s);

$\dot{m}_{(Prod)}$ é a vazão mássica de produtos (kg/s);

$\dot{m}_{(Vapor)}$ é a vazão mássica de vapor (kg/s);

$PCS_{(Gás)}$ é o poder calorífico superior dos produtos gasosos (kJ/kg);

$PCS_{(Líquido)}$ é o poder calorífico superior dos produtos líquidos (kJ/kg);

$(q_{forn})_{(Pré-Aquecedor)}$ é a taxa de energia fornecida no pré-aquecedor (kJ/s);

$(q_{forn})_{(Reator)}$ é a taxa de energia consumida no reator (kJ/s)

$(q_{perd})_{(Pré-Aquecedor)}$ é a taxa de energia perdida no pré-aquecedor (kJ/s);

$(q_{perd})_{(Reator)}$ é a taxa de energia perdida no reator (kJ/s);

$q_{(total)}$ é a energia total consumida (kJ/kg);

q_{disp} é a energia disponível dos produtos (kJ/kg);

q_{exc} é percentual de energia excedente (kJ/kg);

q_0 , q_1 e q_2 são parâmetros do controlador;

$T_{(Líquido)}$ é a temperatura do líquido (°C);

$T_{(Reação)}$ é a temperatura de reação (°C);

T_0 é o tempo de amostragem;

T_I é o ganho integral;

T_D é o ganho derivativo.

$u(k)$ é a ação de controle no tempo atual;

$u(k-1)$ é a ação de controle no tempo passado;

$X_{(Gás)}$ é a fração mássica de líquidos

$X_{(Líquido)}$ é a fração mássica de líquidos;

$T_{(amb)}$ é a temperatura ambiente (°C);

$T_{(ext)}$ é a temperatura de parede do isolamento (°C);

$\Delta H_{(vaporização)}$ é a entalpia de vaporização (kJ/kg).

Siglas

ANP: Agência Nacional do Petróleo;

IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change;

MME: Ministério de Minas e Energia;

TEP: Tonelada Equivalente de Petróleo;

USEIA: United States Energy Information Administration.

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Apresentação

Atualmente os combustíveis fósseis, tais como o petróleo, carvão mineral e o gás natural, representam cerca de 85% das fontes mundiais de energia (MME, 2006). Estima-se que, com o crescimento dos países em desenvolvimento, o consumo de energia cresça nas próximas duas décadas para o dobro do consumo atual. Esses combustíveis são utilizados para a produção de energia através da combustão e têm como produtos gasosos os óxidos e monóxidos de carbono, dióxidos de enxofre, entre outros, sendo muitos desses gases causadores do efeito estufa e de fenômenos como a chuva ácida.

Diante da atual necessidade de reduzir as emissões de gases oriundos da queima de combustíveis fósseis, de diminuir a dependência do uso de recursos naturais esgotáveis e garantir o suprimento de energia, faz-se necessário o estudo e desenvolvimento de tecnologias alternativas para a produção de combustíveis e de energia, capazes de atenderem a demanda da sociedade e garantir o desenvolvimento sustentável.

Por isso busca-se desenvolver tecnologias que possibilitam a produção de energias alternativas como a solar, eólica, hídrica e aquela oriunda da biomassa. A energia eólica e a solar ainda apresentam desafios no seu desenvolvimento tecnológico devido à necessidade de estudos científicos fundamentais, principalmente no que tange a acumulação e transmissão, enquanto a hídrica depende da disponibilidade de água, recurso esse cada vez mais escasso e limitado a certas regiões do planeta.

A biomassa apresenta-se como alternativa tecnológica dada sua potencial capacidade de produção de combustíveis líquidos e gasosos capazes de substituírem o petróleo. Assim, as perspectivas do uso da biomassa como fonte natural de energia para a produção de biocombustíveis é uma alternativa viável e natural, principalmente para o Brasil e outros países com grandes reservatórios de biomassa (Rosillo-Calle *et al.*, 2005).

O desenvolvimento tecnológico, no âmbito do uso da biomassa, com elevados teores de carboidratos, possibilitou a sua conversão em álcool etílico, por exemplo, que proporciona inovações mercadológicas principalmente relacionadas com carros movidos a álcool. O avanço dessa tecnologia foi possível dado o sucesso no desenvolvimento de tecnologias agrícolas e dos processos fermentativos.

Além da experiência com a produção de álcool, a biomassa à base de triglicerídeos (óleos vegetais e gorduras animais) tem sido utilizada para a produção de biodiesel por reação de transesterificação alcalina ou esterificação ácida, cujo desenvolvimento de processos tem possibilitado que muitos países adotem a mistura de percentuais de biodiesel no diesel como estratégia para diminuir as taxas de emissões gasosas. O uso destes percentuais tem permitido a diminuição do consumo de diesel e o aumento do uso de biodiesel, gerando, dessa forma, a consciência ambiental das nações. Dentro desta visão, muitos países como os Estados Unidos e países da União Européia buscam ampliar investimentos nas tecnologias de produção e uso do biodiesel que devem impactar no consumo de biodiesel em 20% sobre o combustível fóssil consumido naqueles países (Geraque, 2007).

É nessa perspectiva que o Brasil tem adotado, também, medidas de investimento no desenvolvimento e uso dessa tecnologia, através de financiamentos de pesquisa em universidades e centros de pesquisa, para que esforços possam ser envidados no desenvolvimento de processos contínuos para a produção de biodiesel. Além disso, o Brasil já adotou medidas de obrigatoriedade do uso de 2% de biodiesel no diesel (B2), como primeira medida de impacto.

Aliado ao uso de biomassa no processo de produção de biodiesel, estudos investigativos têm sido desenvolvidos e buscam produzir outros biocomponentes capazes de substituírem os derivados de petróleo, incluindo a gasolina e o diesel. Esses estudos são desenvolvidos tendo como suporte tecnológico o craqueamento térmico (pirólise) que vêm sendo pesquisado por universidades brasileiras, ao longo das últimas três décadas.

O craqueamento térmico de óleos vegetais e gorduras residuais constituem-se no foco deste trabalho de investigação científica, em nível de doutorado, de forma a desenvolver e avaliar a qualidade dos produtos e sub-produtos obtidos, além das

características operacionais de uma unidade multi-propósito projetada, construída, testada e usada nesse trabalho.

O uso de óleo vegetal e gordura residual para esse estudo deve-se aos fatores econômicos e ambientais, destacando-se o seu limitado tempo no processamento de alimentos gerando elevados volumes acumulados, a fácil degradação quando expostos à altas temperaturas e a baixa biodegradabilidade ambiental quando disposto em aterros sanitários, usualmente as gorduras residuais descartadas sem nenhum tipo de tratamento e, na maioria das vezes, são inseridos nas redes de escoamento de águas pluviais e dispersos em meios aquáticos com impactos ambientais relevantes e de difícil quantificação.

1.2 – Objetivos

1.2.1 – Objetivo Geral

O desenvolvimento desse projeto foi possível devido à parceria entre o Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas com o Laboratório de Desenvolvimento de Processos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau e tem como objetivo principal a construção de uma unidade de craqueamento térmico, em escala de bancada, com capacidade de até 10 kg/h, com o intuito de investigar a viabilidade técnica e científica de produção de biocombustíveis derivados do óleo de soja degomado e gorduras residuais.

1.2.2 – Objetivos Específicos

Têm-se como objetivos específicos: a) projeto e construção da unidade de craqueamento térmico, b) testes da operacionalidade da unidade de craqueamento através de ensaios preliminares, c) operação da unidade em processo contínuo com o uso de um

sistema robusto de aquisição de dados e controle do processo, d) realização de ensaios experimentais para determinação de rendimentos do processo, e) caracterização dos produtos obtidos, e f) obtenção de dados que sirvam de base para estudos de ampliação de escala.

1.3 Organização da Tese

Esse trabalho é composto pelos seguintes capítulos:

- Capítulo 1- Introdução: apresentação, objetivos e organização da tese;
- Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica: apresenta uma revisão que aborda as energias renováveis, biocombustíveis e craqueamento térmico;
- Capítulo 3 – Projeto e Construção da Unidade Experimental: descreve as etapas de projeto, montagem e instrumentação;
- Capítulo 4 – Desenvolvimento de Métodos Experimentais: contempla a descrição dos experimentos e os métodos utilizados;
- Capítulo 5 – Ensaios Experimentais: apresenta os experimentos preliminares com óleo de fritura e os ensaios experimentais realizados com óleo de soja degomado;
- Capítulo 6 – Resultados e Discussões: aborda os resultados e discussões sobre os experimentos e a caracterização dos produtos obtidos;
- Capítulo 7 apresenta as conclusões oriundas do desenvolvimento deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

Com as descrições feitas nesse trabalho vislumbra-se a proposição de tecnologia decorrente do desenvolvimento de processo, capaz de oferecer novos horizontes na busca da sustentabilidade ambiental, com potencialidades para o uso de resíduos como fonte de

energias renováveis que culminam na produção de biocombustíveis com características similares aos combustíveis derivados de petróleo, mas com menor impacto ambiental.

Além do mais, as experiências construídas com essa proposta mostram a viabilidade de desenvolvimento de projetos inter-institucionais com formação de parcerias capazes de consolidarem as pesquisas e o desenvolvimento tecnológico no Brasil.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Nesse capítulo apresenta-se a fundamentação teórica com descrição das fontes de energia atuais, tendo como enfoque especial os processos que envolvem a transesterificação e o craqueamento térmico, o que possibilita identificar as principais contribuições presentes na literatura que fundamentam e subsidiam o desenvolvimento científico e tecnológico necessário para a produção de biocombustíveis.

2.1. Panorama Energético

Com base na primeira lei da termodinâmica, a energia se conserva, ou seja, não é perdida nem criada, mas apenas convertida ou redistribuída de uma forma para outra e está presente de diversas formas, com destaque para a energia química, calor, energia da massa, energia elétrica, radiação eletromagnética, energia cinética e potencial (Ristinen, 1998).

Para Hinrichs (2003) a energia desempenha papel vital para a sociedade moderna, pois com ela produz-se bens a partir de recursos naturais e fornecem-se serviços em benefício da população. Dentre esses serviços, pode-se citar o transporte de bens e pessoas, as telecomunicações, fornecimento de calor e água, saneamento, alimentos, entre outros.

Segundo Ishiguro (2002) o padrão de vida de uma sociedade está diretamente ligado ao consumo de energia *per capita*, ou seja, o índice de renda é proporcional ao consumo de energia. Hinrichs (2003) aborda que o padrão de vida e o crescimento econômico são processos atrelados à disponibilidade adequada e confiável de energia.

Para Reis (2003), o planejamento energético é um dos aspectos estratégicos fundamentais para o desenvolvimento de qualquer região ou país e possibilita fortalecer o abastecimento com sustentabilidade.

De acordo com o relatório do IPCC (“Intergovernmental Panel on Climate Change”, 2007) as alterações climáticas decorrentes dos efeitos do aquecimento global, além de irreversíveis, são causadas pelo homem, pois a dependência de um modelo econômico baseado na utilização de combustíveis que promovem o efeito estufa é a causa do aumento da concentração de gases poluentes na atmosfera. O relatório destaca que as principais consequências são o derretimento das calotas polares, aumento da intensidade e força dos furacões e as ondas de calor que se repetirão, cada vez mais. Portanto, a diversificação das fontes de energia e a gradual substituição dos combustíveis de origem fóssil é uma necessidade urgente devida, em grande parte, às alterações do clima.

As fontes de energia mais utilizadas no contexto atual são a biomassa, o carvão, a hídrica, eólica, o gás natural, o petróleo e a energia nuclear. Ishiguro (2002) cita que cerca de um terço (1/3) das energias primárias são utilizadas para a geração de energia elétrica. Com o atual nível de modernização de processos de produção e de tecnologias relacionadas com a qualidade vida, seu consumo aumenta, acentuadamente.

Seja para produção de energia elétrica, calor ou trabalho, as fontes de energia classificam-se em renováveis e não-renováveis. Para Reis (2003) as fontes não-renováveis são aquelas cuja velocidade de consumo é maior que os milhares de anos necessários para a sua formação, destacando-se o gás natural, petróleo e os combustíveis de origem radioativos tais como urânio, plutônio, entre outros. As fontes renováveis são aquelas cuja reposição, pela natureza, é maior do que o consumo, com destaque para as águas dos rios, marés, ventos e o sol, e/ou aquelas cujo manejo pode ser efetuado de maneira sustentável pelo homem, como a biomassa e resíduos animais, humanos e industriais.

2.1.1 - Energias Não-Renováveis

Os combustíveis fósseis constituem-se nos recursos naturais mais utilizados para a produção de energia, destacando-se, o carvão mineral, o gás natural e o petróleo.

Tratando-se de fonte esgotável, as reservas existentes e a descoberta de novas, aliadas a fatores econômicos e de consumo, são de difícil previsão. Por isto, o manejo destes recursos é de extrema importância na sustentabilidade das gerações futuras.

A taxa de crescimento do consumo aumenta a cada ano e as previsões do tempo das reservas são cada vez mais contraditórios entre especialistas no mundo todo. Porém, sabe-se que quando se atingir o “teto mundial de produção”, ou seja, o consumo tornar-se maior ou igual às taxas de produção, ter-se-á um novo marco na história da humanidade.

- **Carvão Mineral**

Entre as energias não renováveis destaca-se o carvão mineral que, para Monteiro (2004) é uma rocha contendo matéria combustível, cujos teores de carbono variam de 50 a 95% e é formada pela fossilização de biomassa devido à compactação, variação de temperatura e pressão em um longo processo geológico.

O carvão mineral tem uma importância histórica, sendo a principal alavanca da Revolução Industrial. As estimativas de reservas de carvão mineral decorrem dos extensos filões que se expandem por grandes áreas e frequentemente na superfície da terra (Hinrichs, 2003). Praticamente, 90% das reservas mundiais de carvão mineral encontram-se no hemisfério norte e envolvem países como a Rússia com 56,5%, os Estados Unidos com 19,5% e a China com 9,5%. A China e os Estados Unidos são os maiores produtores e consumidores mundiais desse minério (Monteiro, 2004).

Com base no USEIA (“United States Energy Information Administration”), Hinrichs (2003), apresenta dados ilustrados na Figura 2.1 que mostram o consumo mundial de energia, com destaque para o óleo, carvão e o gás como as maiores fontes de energia, seguidas pela energia renovável e nuclear.

Esses dados revelam a grande dependência mundial e a importância do carvão como fonte de energia. Com base nos dados do Ministério de Minas e Energia (MME, 2006) do Brasil, o carvão mineral contribuiu, em 2005, com 6,3% na Matriz Energética Brasileira.

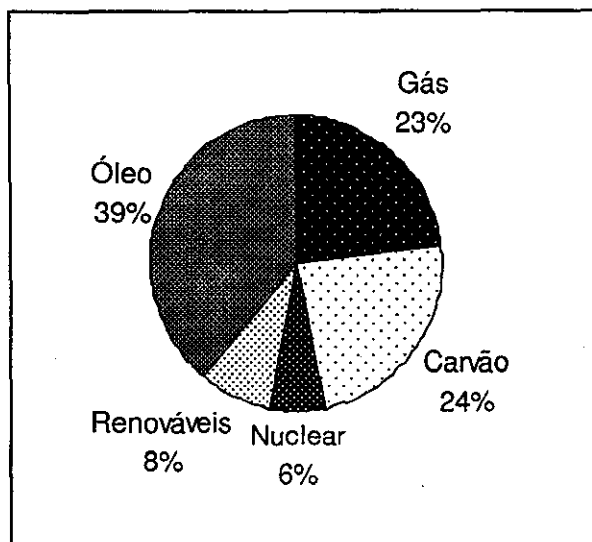


Figura 2.1. Recursos energéticos usados no mundo em 1998 (Hinrichs, 2003).

Porém, o carvão mineral possui inconvenientes causados, em grande parte, pelos altos teores de enxofre, silício, ferro e alumínio e outros, em menores teores. Sua combustão produz resíduos que impactam significativamente sobre os ecossistemas terrestres e aquáticos. Pode-se citar, dentre os impactos causados pela utilização do carvão mineral, a geração de material particulado na atmosfera, monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂) e óxidos de nitrogênio (NO_x) que reagem com o ar e a água, formando ácidos causadores da chuva ácida (Monteiro, 2004).

Os produtos oriundos da combustão do carvão, citados acima, podem inviabilizar o uso desse recurso como fonte de energia, razão para a busca de fontes alternativas de energia de menor impacto sobre o meio ambiente.

- **Petróleo**

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos (compostos de hidrogênio e carbono) cujas estruturas moleculares incorporam de 1 até 100 átomos de carbono e origina-se da decomposição da fauna marinha por bactérias, aliado a altas temperaturas e pressões (Ristinen, 1998). O petróleo e o gás natural formados sob tais condições fluem através de rochas porosas formando depósitos a partir dos quais são extraídos (Hinrichs,

2003). O petróleo é hoje, sem dúvida, a fonte de energia mais utilizada no mundo e constitui-se na maior dependência da sociedade e a de menores reservas globais. As reservas mundiais de petróleo são estimadas, aproximadamente, em 1 trilhão de barris, sendo 65% das reservas localizadas no Oriente Médio e 20% dessas na Arábia Saudita (Hinrichs, 2003).

De acordo com o MME (2006), o petróleo constitui-se no recurso energético mais utilizado no mundo, com 34 % da participação mundial (Figura 2.2) e com 38,7% da oferta de energia brasileira (Figura 2.3).

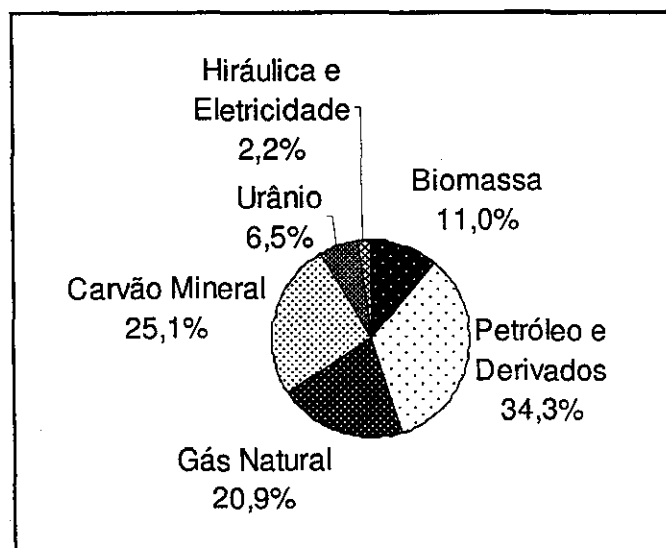


Figura 2.2. Recursos energéticos usados no mundo, em 2004 (MME, 2006).

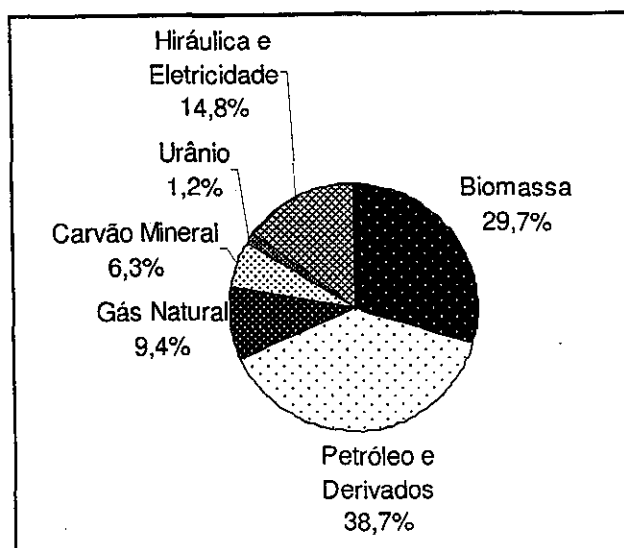


Figura 2.3. Recursos energéticos usados no Brasil, em 2005 (MME, 2006).

O petróleo depois de extraído é processado, utilizando-se operações unitárias apropriadas, de forma a se obter, como produtos, diesel, gasolina, nafta, entre outros. A Figura 2.4 mostra os percentuais de consumo dos derivados de petróleo no Brasil em 2005, percebendo-se maiores percentuais do consumo do diesel, seguido pela gasolina automotiva.

Os dados da Figura 2.4 devem ser avaliados quanto ao impacto do uso desses combustíveis para identificar novas fontes energéticas, a fim de possibilitar a substituição do diesel e gasolina fósseis, por biocombustíveis (biodiesel, álcool e bio-óleo). O MME (2006) observa que o consumo de diesel pelas distribuidoras, em 2006, foi de 36.708.042 m³, volumes que proporcionam altas taxas de emissões gasosas.

A Figura 2.5 descreve o crescimento do uso dos derivados de petróleo no Brasil, de 1970 até 2005 (MME, 2006), com redução no início da década de 80, decorrente da crise do petróleo e da expansão do programa PROALCOOL.

O Brasil ocupa a 16ª posição no ranking de reservas de petróleo, com aproximadamente 16 bilhões de barris, sendo na sua maioria (90%) localizadas no oceano, principalmente no litoral do estado do Rio de Janeiro e levando-se em consideração o volume processado de 622.278.633 milhões de barris de petróleo no ano de 2006, as reservas seriam suficientes para aproximadamente 26 anos de exploração (ANP, 2007).

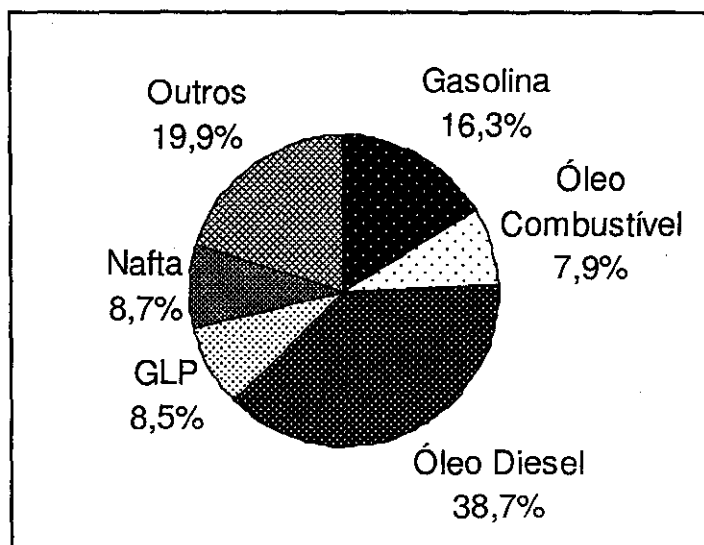


Figura 2.4. Porcentuais de consumo dos derivados de petróleo no Brasil, em 2005 (MME, 2006).

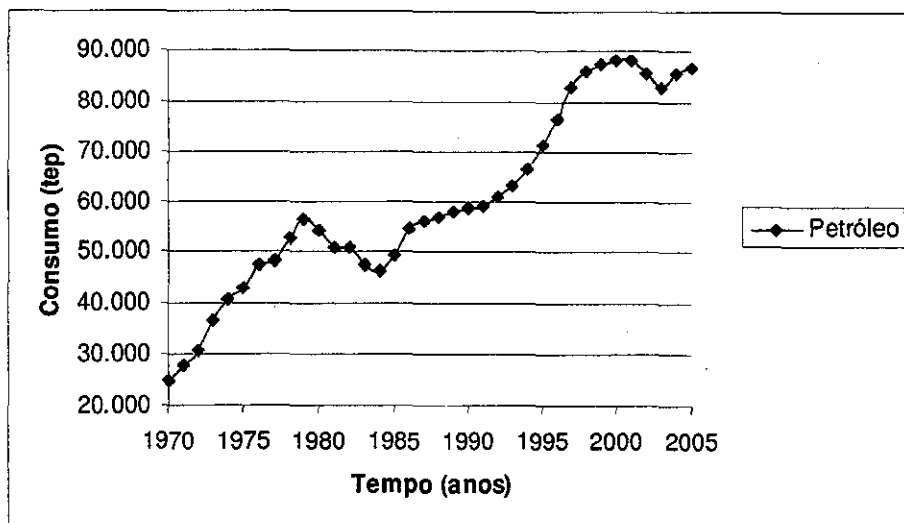


Figura 2.5. Evolução do consumo de derivados de petróleo no Brasil (MME, 2006).

A dependência brasileira no uso de petróleo é maior que a mundial, devido à política de transportes rodoviários adotada no país. Portanto, a estratégia de incentivo e utilização de biocombustíveis é adequada, pois possibilita a diminuição da dependência deste recurso e a minimização dos impactos ambientais decorrentes da sua utilização.

- **Gás Natural**

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, composto por metano (principal componente), etano, propano, butano, entre outros. Possui contaminantes como o dióxido de carbono e gás sulfídrico, que são removidos antes de sua utilização (Reis, 2003).

Assim como o petróleo, o gás natural forma-se a partir da decomposição de matéria orgânica, e é associado ao petróleo ou não associado em reservatórios. É um combustível de baixo custo, alta disponibilidade e usado, atualmente, como substituto do petróleo (Hinrichs, 2003).

A dificuldade na sua utilização decorre dos altos investimentos para construção da malha de gasodutos necessária para sua distribuição. O gás natural tem grande participação na matriz energética mundial, sendo utilizado, principalmente, para aquecimento, geração

de energia elétrica, como combustível industrial, para transporte automotivo e como matéria prima para a indústria química (vide Figura 2.1).

No Brasil, em 2005, o gás natural teve participação de 9,4% na Matriz Energética Brasileira sendo fonte de energia crescente, na estrutura produtiva do país. De acordo com MME (2006) o gás natural é usado para consumo industrial, veicular, geração de energia elétrica, entre outros (Figura 2.6).

De forma a minimizar a dependência do petróleo e do carvão mineral, o aumento da participação do gás natural na Matriz Energética Mundial tem sido constante, com investimentos acentuados dos governos e da iniciativa privada no desenvolvimento de novas tecnologias que demandam o uso desse recurso.

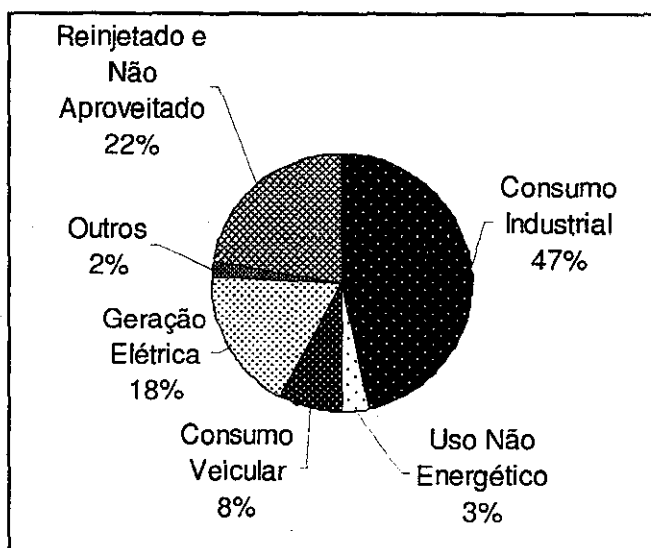


Figura 2.6. Principais usos do gás natural no Brasil, em 2005 (MME, 2006).

- **Nuclear**

A energia nuclear tem como princípio o uso da capacidade energética decorrente da fissão nuclear de isótopos de urânio, plutônio e tório, que liberam grande quantidade de energia térmica (Reis, 2003).

A utilização da energia nuclear é controversa, não somente pelos elevados custos, como também pelo “lixo radiativo” e pela segurança do processo. Grandes esforços têm

sido investidos na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias, nessa área, de forma a garantir a segurança de tais usinas, colocando-as como um dos sistemas mais rigorosamente projetados (Ishiguro, 2002).

A comparação entre as Figuras 2.1 e 2.2 mostra o crescimento de 0,5%, entre 1998 e 2004, na participação da energia nuclear na matriz energética mundial.

No Brasil, a energia nuclear tem participação de 1,2% na sua Matriz Energética decorrente da operação das usinas Angra I e Angra II (Figura 2.3).

Discute-se ainda quanto à conclusão da usina Angra III, que absorveu considerados investimentos e ainda demanda muito mais, mesmo considerando que a conclusão desse empreendimento é importante dado o conhecimento nacional construído no ciclo dos combustíveis nucleares (Reis, 2003).

2.1.2 Energias Renováveis

As energias hídricas, eólica, biomassa e solar, são dependentes da incidência da energia solar sobre a terra e são classificadas como energias renováveis, pois dependem do tempo de vida do sol, suficientemente grande, e não depende da taxa de consumo de energia (Ristinen, 1998).

As energias renováveis têm participação reduzida na Matriz Energética Mundial, fator que demanda o desenvolvimento de tecnologias eficientes de pequena escala que permitam a quebra de monopólios e a autoprodução competitiva de pequenos consumidores (Wander, 2001).

As atuais mudanças climáticas atribuídas aos gases causadores do efeito estufa provocam o surgimento de fenômenos naturais em escala continental nunca antes registrados, podendo-se citar a incidência e força dos furacões na América do Norte, as tempestades na Europa, os ciclones no Sul do Brasil, o aumento do degelo das calotas polares, entre outros fenômenos (IPCC, 2007). Essas mudanças climáticas e as pressões da comunidade internacional para a substituição, urgente, dos combustíveis fósseis têm

proporcionado o desenvolvimento de processos capazes de implementar tecnologias que visam o crescimento do uso de energias renováveis.

- **Hídrica**

Quanto à malha hídrica, o Brasil possui grande capacidade de geração de energias por essa fonte, pois possui grandes bacias hidrográficas e rios espalhados em todo país e com um relevo irregular que possibilita a formação de grandes reservatórios de energia potencial.

Se na Matriz Energética Mundial (Figura 2.2) a energia hídrica participa com apenas 2,2%, no Brasil essa participação atinge patamares de 14,8% (Figura 2.3), evidenciando, desta forma, a importância dessa fonte de energia no desenvolvimento do país.

A energia hídrica é usada para a geração de 85,2% da energia elétrica no Brasil, como se observa na Figura 2.7 na qual se destaca a distribuição das fontes geradoras de desta energia no Brasil (MME, 2006).

A oferta de energia das hidrelétricas no Brasil considera as pequenas centrais hidrelétricas (PCHs) e o percentual de importação da energia da Usina Hidrelétrica de Itaipu (Paraguai), que coloca o Brasil em posição privilegiada no uso de recursos renováveis.

Porém, a água não é utilizada somente para a geração de energia elétrica, pois é um bem de consumo vital para a sobrevivência da humanidade. Levando-se em consideração a dificuldade da convivência harmoniosa do homem com o meio ambiente, a água constitui-se no mais importante recurso natural, portanto, a sua utilização demanda racionalidade.

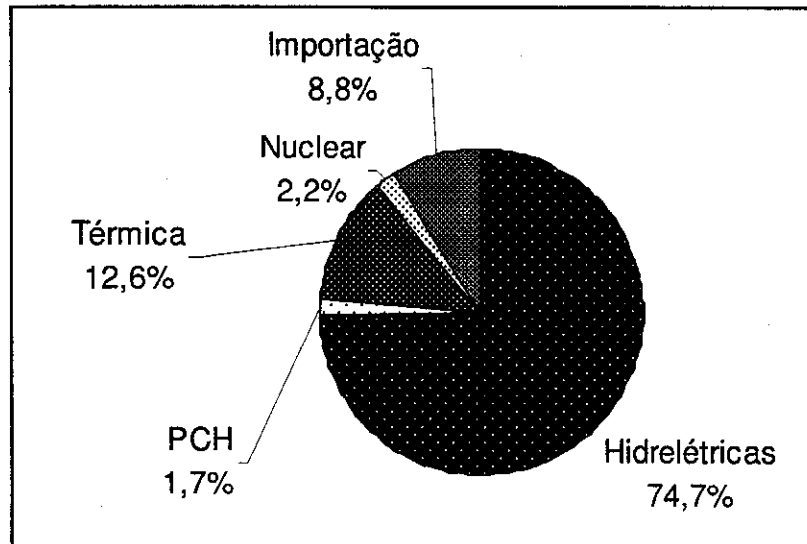


Figura 2.7. Estrutura da oferta interna de energia elétrica no Brasil, em 2005 (MME, 2006).

- **Eólica**

Os ventos são causados principalmente pela diferença de temperatura entre o equador e os pólos e sofrem influência da rotação da terra e da topografia local (Reis, 2003).

Para a utilização dos ventos na geração de energia elétrica, é preciso conhecer dados climáticos e geográficos locais. Os perfis de velocidade mínima, média e máxima, bem como a intensidade e a frequência de ocorrência desses, são dados importantíssimos no projeto, construção e instalação desses geradores de energia.

O princípio de funcionamento desses equipamentos consiste na ação da força do vento que faz girar as pás conectadas a um rotor, que por sua vez, é conectado a uma série de engrenagens de um gerador. A energia gerada em corrente contínua é armazenada em baterias para sua posterior utilização, ou transformada em corrente alternada.

Comparada com outras fontes de energia, apresenta baixo impacto ambiental, destacando-se o ruído e a poluição visual, porém o impacto oriundo do uso de baterias também deve ser considerado. Possui grande vantagem quanto ao tempo de instalação e o pequeno tamanho das unidades geradoras.

A tendência do uso desta forma de energia é crescente e ganhará incentivo com o aprimoramento dos projetos existentes e desenvolvimento de novas tecnologias (Hinrichs, 2003).

- **Solar**

A geração fotovoltaica consiste na conversão de luz solar em eletricidade e é uma das alternativas para a geração de energia. A transmissão de energia do Sol para a Terra se dá através da radiação eletromagnética. Em condições atmosféricas adequadas, céu claro sem nuvens, iluminação ao meio-dia, a intensidade da radiação solar chega a 1 kW/m^2 (constante solar). A radiação solar varia de acordo com a posição geográfica local e o Brasil possui um ótimo índice de radiação solar que atinge patamares de 1.752 a 2.190 kWh/m^2 , principalmente na região Nordeste (Reis, 2003).

As células solares têm custo relativamente alto, e sua penetração no mercado é lenta e depende da redução dos custos de produção e do aumento da eficiência das células (Hinrichs, 2003).

A energia solar, como fonte de energia para as atividades humanas, é vantajosa porque não perturba o equilíbrio térmico da Terra, em comparação com os impactos causados pelo CO_2 , oriundo da combustão de combustíveis fósseis.

- **Biomassa**

Anualmente, segundo Elliott (1993) o processo de fotossíntese produz entre 5 e 8 vezes mais energia em biomassa do que a soma de todas as fontes de energia utilizadas pelo homem. Porém, sua reduzida utilização como fonte de energia, se restringe a apenas 3% nos países desenvolvidos e 35% nos países em desenvolvimento, com média mundial de 10 a 14% (11% em 2004). Para Hamelinck (2006), a biomassa é a mais importante fonte sustentável de energia elétrica e em especial para os biocombustíveis, para uso em transporte.

A maior parte da biomassa utilizada como fonte de energia é usada para produzir calor e conseqüentemente energia elétrica, porém a utilização da cana de açúcar para a

produção de etanol, no Brasil, é o exemplo de sucesso na forma de utilização de biomassa. A Figura 2.8 (MME, 2006) descreve o perfil do crescimento do uso de biomassa como fonte de energia no Brasil, desde 1970, podendo-se destacar o forte crescimento na década de 80 e novamente nesta década, sendo estes impulsionados pelo consumo do etanol.

Portanto, os biocombustíveis, combustíveis derivados da biomassa, constituem-se no grande potencial para substituição dos combustíveis fósseis na atual infra-estrutura de suprimento de energia. Nesse sentido, constituem-se na alternativa de energia renovável para a substituição gradual dos combustíveis fósseis, pois possibilita o manejo sustentável da biomassa utilizada.

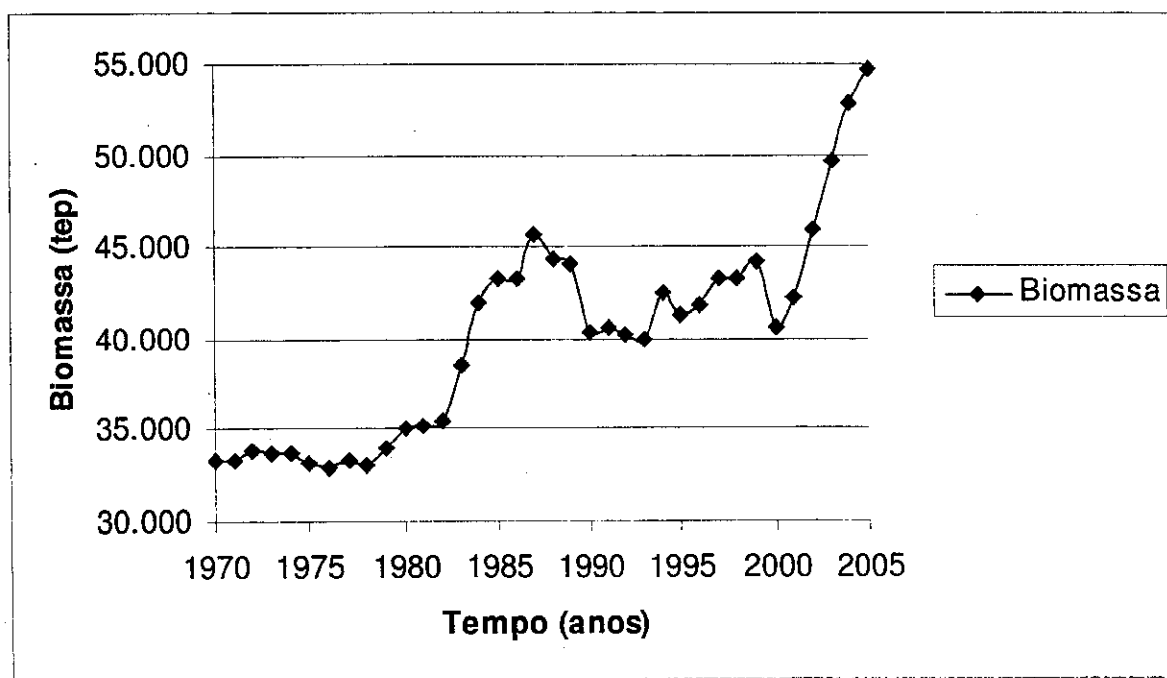


Figura 2.8. Perfil do crescimento da biomassa na matriz energética brasileira (MME, 2006).

2.2 - Os Biocombustíveis e seus Processos de Produção

Para Demirbas (2007) biocombustíveis são combustíveis líquidos ou gasosos usados no setor de transporte, porém toda a biomassa utilizada para a geração de calor e, conseqüentemente, energia elétrica deve ser considerada como biocombustível.

Seu uso está associado à sustentabilidade, alternativa para redução dos gases causadores do efeito estufa, desenvolvimento regional e segurança no suprimento de energia.

Nesse sentido, os processos de fermentação, transesterificação e craqueamento térmico de biomassa de resíduos industriais e domésticos têm sido propostos como soluções alternativas para aumentar a oferta de energia renováveis.

Os biocombustíveis, hoje, possuem dois grandes produtos, o etanol e o biodiesel. O etanol, no Brasil, é obtido a partir da fermentação do caldo de cana, porém já é produzido também a partir de grãos, como o milho, nos EUA. O biodiesel é produzido principalmente a partir de óleos vegetais, com destaque para o óleo de soja, porém pode ser obtido, também, a partir de qualquer gordura vegetal ou animal.

2.2.1 – A Produção do Etanol

A produção de etanol, no Brasil, teve seu início a partir de 1970, em decorrência da crise do petróleo de 1973, sendo criado o PROALCOOL, em 1975. No início o objetivo era utilizar o etanol anidro como aditivo na gasolina, na proporção de até 24%. A partir de 1979 passou-se a produzir o álcool hidratado, para ser usado em motores adaptados com potencialidade de operar com 100% de etanol. Esse programa tinha por objetivo aumentar a capacidade produtiva do etanol através de subsídios, com vistas a diminuir a dependência dos derivados de petróleo, em especial, a gasolina.

A Figura 2.9, obtida a partir de dados do MME (2006), mostra a evolução do programa com base nos volumes de álcool produzido. Observa-se, também, a relação com a queda nos preços do petróleo e o aumento da procura por veículos movidos a gasolina, fatores que geraram oscilações no mercado do etanol brasileiro. A partir de 2004, com o

desenvolvimento dos automóveis com motorização do tipo “flex”, capazes de utilizar tanto gasolina quanto etanol, a produção atingiu patamares de 16 bilhões de litros, em 2005.

O etanol é produzido a partir da fermentação alcoólica de açúcares, tendo como matéria prima a cana de açúcar, utilizada dada sua disponibilidade e custo. Entretanto, investimentos na pesquisa de processos de obtenção do etanol, a partir de celulose, deve-se tornar esta uma importante fonte nos próximos anos.

A fermentação alcoólica contínua é o processo industrial usado para a produção do etanol, mesmo considerando que o etanol é um inibidor do processo fermentativo, que demanda sua remoção contínua para promover melhor desempenho do processo. Segundo Atala (2004) o processo que acopla o fermentador ao evaporador “flash” é o que se apresenta com melhores benefícios, pois possibilita usar altas concentrações de açúcar na alimentação, proporcionando maior produção de etanol e menores custos de destilação.

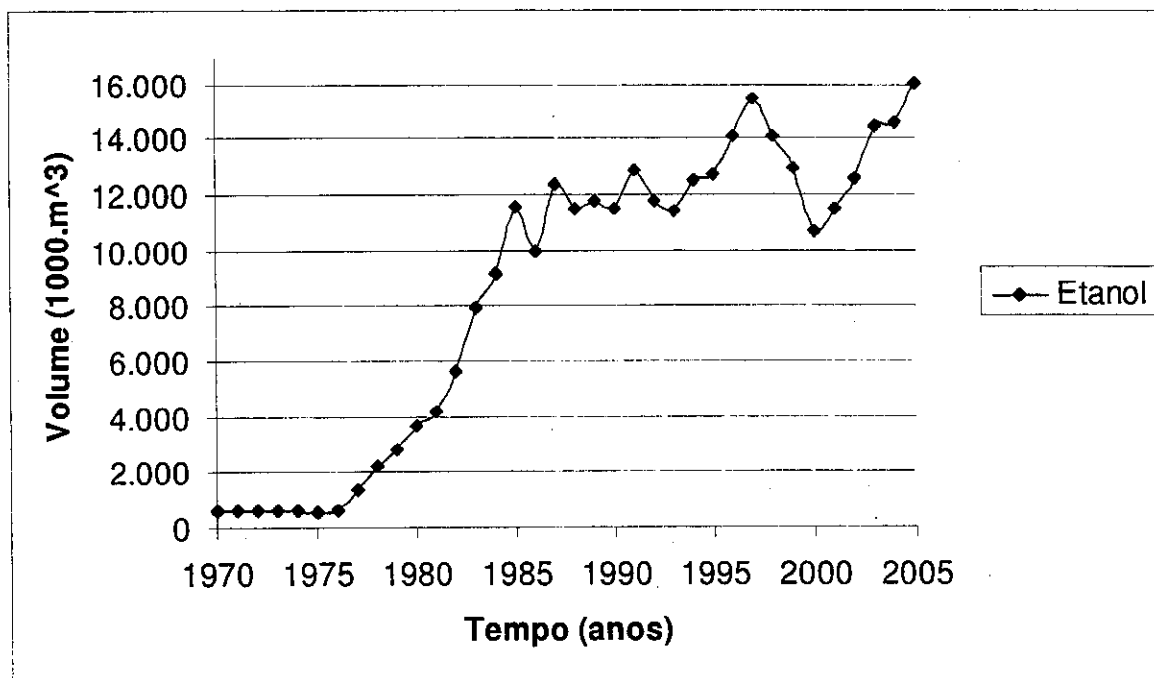


Figura 2.9. Perfil do crescimento da produção de etanol no Brasil (MME, 2006).

A capacidade produtiva descrita coloca o Brasil na vanguarda da utilização de combustíveis a partir de fontes renováveis, por ter o maior programa de substituição da gasolina derivada do petróleo, sendo assim uma referência mundial na produção do etanol.

2.2.2 – Produção de Biodiesel

Ma (1999) define o biodiesel como um combustível alternativo, similar ao diesel, obtido a partir de fontes renováveis como os óleos vegetais e animais. O autor destaca que existem quatro diferentes metodologias para a produção do biodiesel, que consiste no uso direto ou misturas de óleos vegetais, microemulsões, reação de transesterificação e processo de craqueamento térmico (pirólise).

A RESOLUÇÃO ANP Nº42 de 24 de novembro de 2004, define biodiesel como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2004. A legislação Brasileira não permite o uso de óleos vegetais e ácidos graxos não processados como combustíveis. Como a Resolução da ANP não define como biodiesel os produtos derivados do craqueamento térmico aborda-se o tema adiante (ANP, 2007).

Apesar de a maior parte do biodiesel produzido mundialmente, ser proveniente do óleo de soja, este pode ser obtido através de outros tipos de óleo vegetal ou gordura animal. Os óleos vegetais, comumente usados, são os óleos de soja, mamona, palma, girassol, milho, algodão, amendoim, gergelim, entre outros (Marchetti, et al., 2005). A Tabela 2.1, adaptada com informações extraídas do trabalho de Srivastava (2000), Canackci (2007) e Demirbas (2007), apresenta a composição química média básica dos óleos vegetais. Nota-se, por inspeção dos dados, uma grande contribuição dos ácidos C16:0 e C18:1 e C18:2 com relativa variação do percentual em massa entre os tipos de óleos, com exceção do óleo de mamona, que possuem 89.6% de ácido ricinolêico.

A Figura 2.10 mostra a distribuição dos ácidos graxos dos óleos vegetais pelo número de carbonos. Nota-se que existe uma grande distribuição da composição de ácidos

graxos entre os óleos vegetais, o que os torna distintos e demanda características particulares no processamento destes óleos.

Tabela 2.1. Distribuição dos ácidos graxos de óleos vegetais.

Óleos Vegetais	Composição de ácidos graxos (% em massa)								Total
	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Outros	
Óleo de soja	-	10.58	-	4.76	22.52	52.34	8.19	1.61	100
Óleo de mamona	-	1.10	-	3.10	4.90	1.3	-	89.6	100
Óleo de palma	-	42.60	0.30	4.40	40.50	10.1	0.2	1.1	100
Óleo de girassol	-	8.60	-	1.93	11.58	77.89	-	-	100
Óleo de milho	-	11.80	-	2.00	24.8	61.30	-	0.10	100
Óleo de algodão	-	28.70	-	0.9	13.00	57.4	-	-	100
Óleo de amendoim	-	11.40	-	2.40	48.30	32.00	0.90	4.00	100
Óleo de gergelim	-	13.00	-	4.00	53.00	30.00	-	-	100

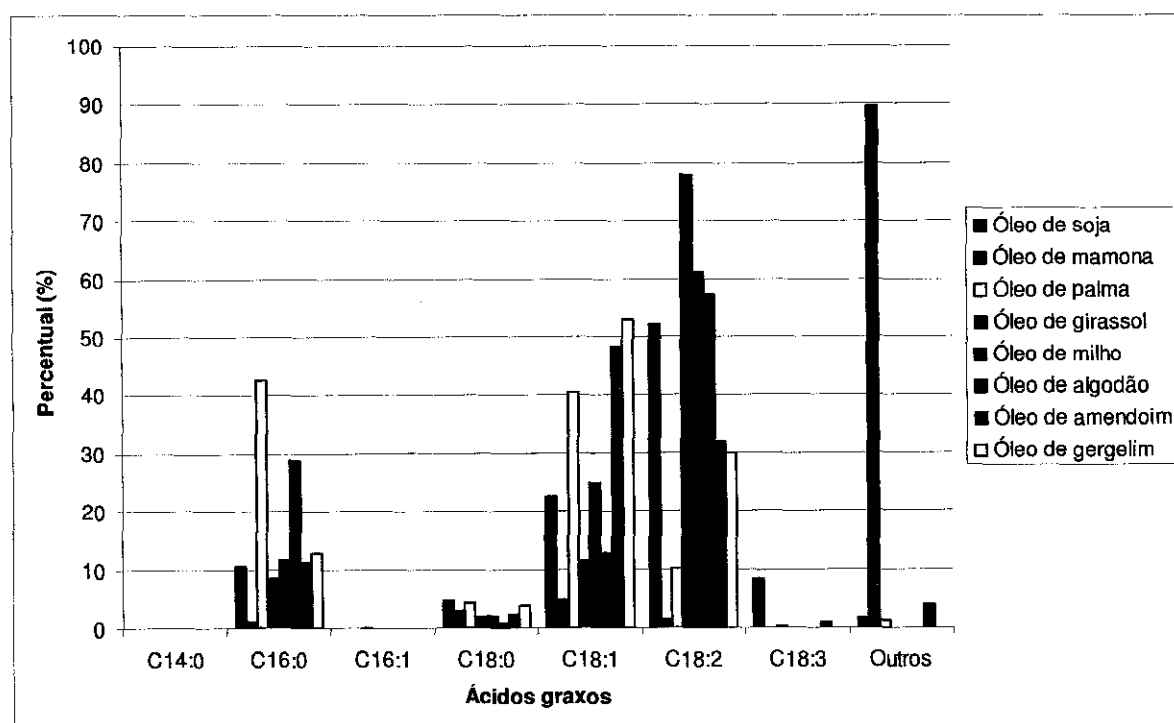


Figura 2.10 Distribuição dos ácidos graxos na composição dos óleos vegetais.

Stigset (2007) cita que os óleos e gorduras residuais constituem-se na matéria-prima de maior interesse na produção e processamento de biodiesel. Esse tipo de resíduo é considerado matéria-prima alternativa para a produção de biocombustíveis, e é gerado de diversas maneiras. Os óleos de frituras usados no processamento de alimentos em quantidades significativas e sem destino final adequado (Moreira et al., 2004) podem ser usados na produção de biodiesel. Outras matérias-primas em investigação são os óleos e gorduras de animais (sebos bovinos, óleos de peixes, óleos de aves, óleos de suínos, entre outros), devido a sua semelhança estereoquímica aos óleos vegetais.

A Tabela 2.2 apresenta a composição básica de resíduos gordurosos extraída dos trabalhos de Canakci (2007) e Adebajo, (2005), Bellaver (2004), Wust (2004) e Goodrum (2003). Por análise desses dados, observa-se uma grande semelhança nos percentuais de ácidos graxos. A Figura 2.11 apresenta a variação da composição de ácidos graxos dos óleos residuais.

Com exceção do óleo de peixe, percebe-se entre os demais, uma similaridade entre os percentuais de ácidos graxos C18:1 e C16:0, (que representam aproximadamente 70% e 20% da composição, respectivamente) nos óleos residuais em comparação com os óleos vegetais. É uma grande vantagem, em termos de versatilidade de matéria-prima, o que possibilita a mistura, armazenamento e utilização conjunta desses resíduos.

A produção de biodiesel, ou ésteres de ácidos graxos, a partir de materiais gordurosos, por reação de esterificação/transesterificação, tem sido investigada, com profundidade, por diversos autores (Srivastava, 2000, Demirbas, 2003, Marchetti et al., 2005; Wang et al. 2006; Dorado *et al*, 2006, Meher et al., 2006; Zheng et al., 2006; Canakci, 2007 entre outros).

Em síntese, consiste na reação entre triglicerídeos de ácidos graxos e um álcool anidro (metanol ou etanol), na presença de um catalisador homogêneo (ácido ou uma base) ou heterogêneo (argilo-minerais como as zeólitas e a alumina), com a produção dos ésteres de ácidos graxos e da glicerina.

A Figura 2.12 apresenta o mecanismo de transesterificação proposto por Lotero *et al* (2005), que consiste na formação do diglicerídeo, na etapa de reação, monoglicerídeo na

2ª Etapa da reação, respectivamente, observa-se que cada etapa da reação ocorre a formação de uma molécula de ester (biodiesel) como principal produto da reação.

Tabela 2.2. Distribuição dos ácidos graxos de gorduras residuais.

Óleos Residuais	Composição de ácidos graxos (% em massa)								Total
	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Outros	
Óleo de fritura	1.45	20.51	3.58	11.43	41.87	13.98	1.41	5.77	100
Óleo de aves	0.57	22.76	8.37	5.36	42.07	17.14	1.07	2.66	100
Óleo de suínos	1.40	24.10	2.4	14.00	39.40	14.20	0.8	3.70	100
Sebo bovino	2.73	22.99	2.86	19.44	41.60	3.91	0.49	5.98	100
Óleo animal misturado com óleo de fritura	1.52	22.39	3.14	12.81	42.53	12.07	0.81	4.73	100
Óleo de caixa de gordura	2.20	23.00	3.73	13.60	41.60	11.50	0.30	4.07	100
Óleo de Peixe	6.00	10.00	0	2.00	24.00	2.00	25.00	31.00	100

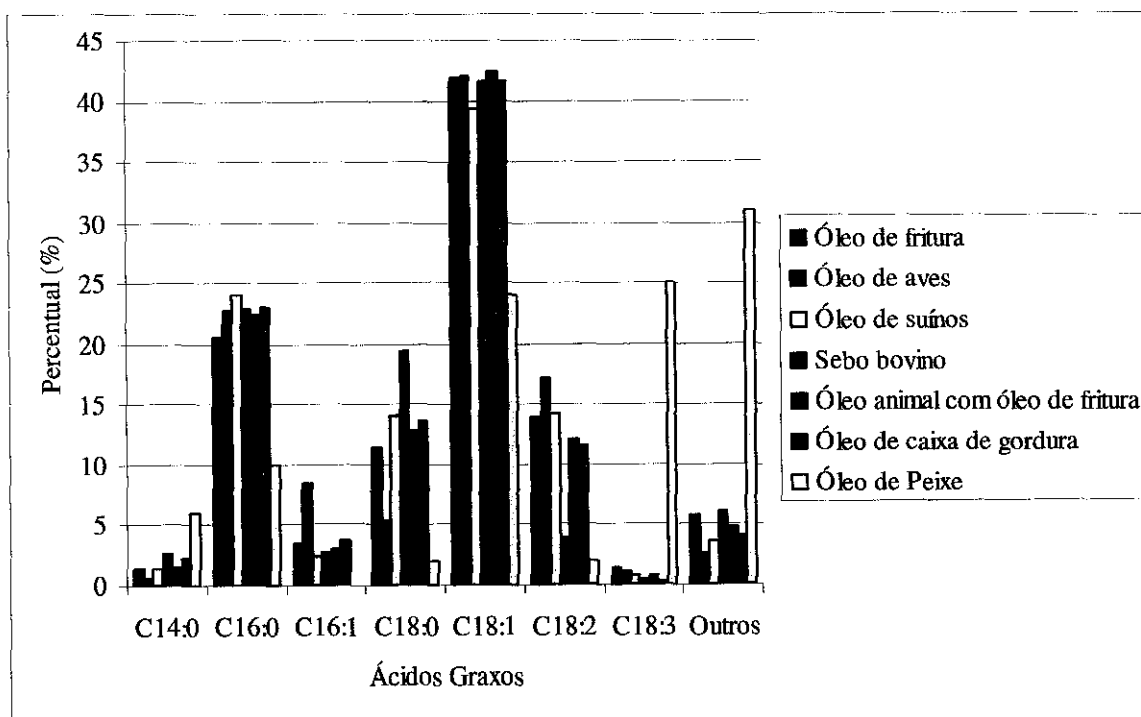


Figura 2.11. Distribuição da composição dos óleos residuais.

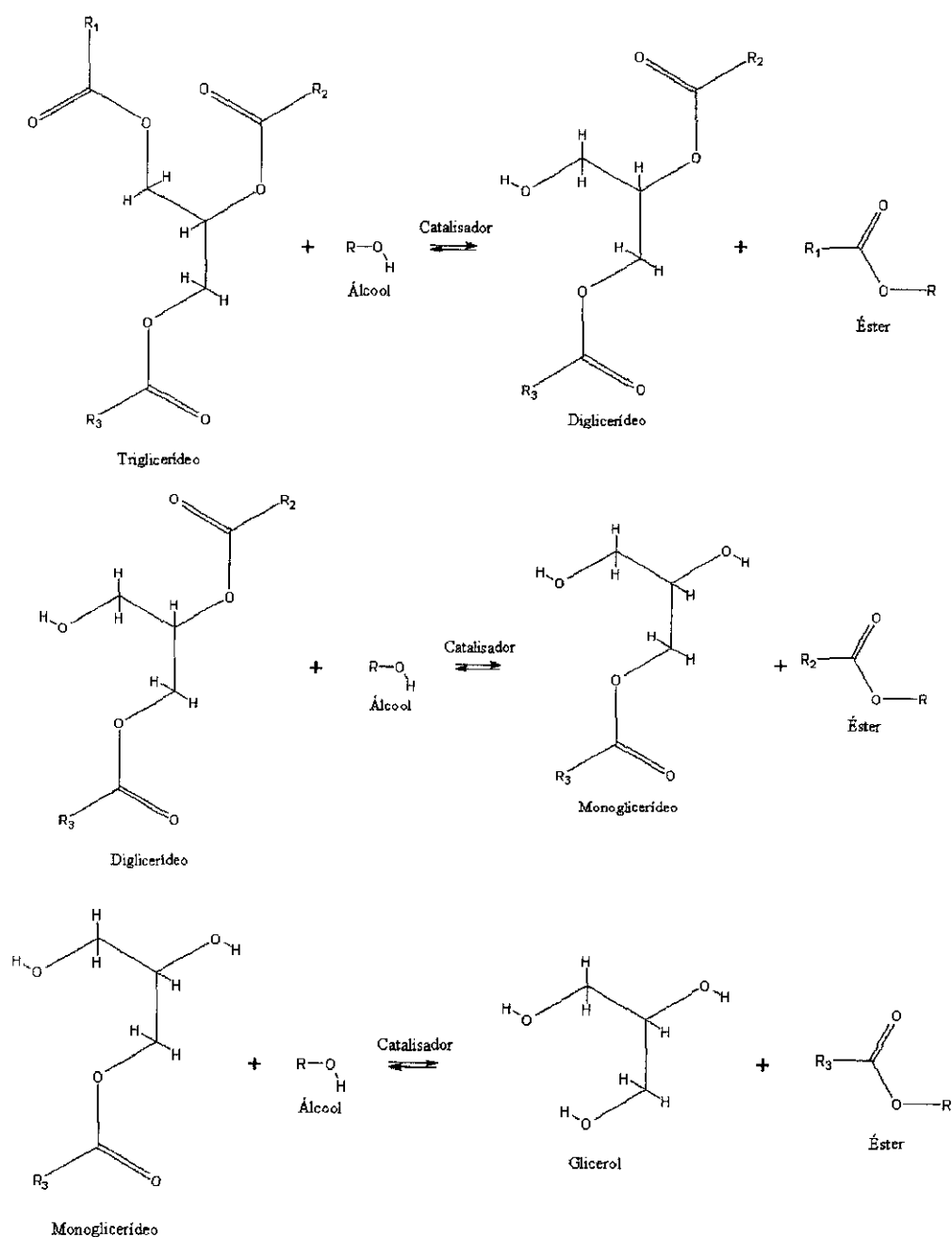


Figura 2.12. Mecanismo de reação de transesterificação de triglicerídeos (Loterio, 2005).

Os materiais gordurosos transesterificados ou esterificados (biodiesel) possuem propriedades físicas semelhantes ao diesel mineral, porém o biodiesel contém na sua estrutura molecular, átomos de oxigênio que melhoram a combustão e diminuem as

emissões de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos (Canacki *et al* (2006), Çetinkaya *et al* (2005), Tashtoush *et al* (2003)).

Bellaver (2004) aponta que o Brasil atingiu, em 2001, a taxa de geração de gorduras de origem animal (subproduto da industrialização de animais) da ordem de 1.715.000 toneladas/ano. Quando comparado com o consumo de diesel de 2006, situado na ordem de 31.201.835 toneladas/ano (densidade do diesel de 850 kg/m^3), vislumbra-se a possibilidade de se produzir combustível B5 (95% de diesel e 5% de biodiesel m/m) oriundo da gordura animal.

A literatura apresenta vários trabalhos que procuram quantificar os resíduos gordurosos gerados pela população. De acordo com Supple *et al* (2002) nos Estados Unidos (EUA) são produzidos, anualmente, de 700.000 a 1.000.000 toneladas de óleo de fritura e no Canadá esse valor é da ordem de 120.000 toneladas (Zheng *et al* (2003)). Considerando o consumo anual de diesel dos dois países, 178.000.000 de toneladas para os EUA e 23.000.000 de toneladas para o Canadá, pode-se concluir que seria possível a produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos e óleo de fritura suficiente para preparar uma mistura volumétrica com diesel a 0,5% ou um B 0,5 para ambos os países. Isso confirma a importância dos resíduos gordurosos como fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel.

O estágio atual da produção de biocombustíveis tem apontado para a necessidade da produção contínua (Ma, 1999), de forma a atender a demanda emergente e crescente do mercado de combustíveis. Entretanto, as tecnologias disponíveis, implantadas ou em implantação em escala industrial, estão centradas na produção de ésteres via esterificação/transesterificação de óleos vegetais por processo descontínuo, utilizando a catálise homogênea ácido-base por rota metílica e etílica.

Esses processos demandam equipamentos de grande porte para produção em larga escala e implicam em uma série de etapas de purificação do biocombustível, o que produz grandes quantidades de efluentes, e em um alto consumo energético para a recuperação e a desidratação do excesso de álcool empregado para deslocar o equilíbrio da reação reversível, uma vez que o álcool hidratado retarda a velocidade de reação.

Além desse inconveniente da transesterificação, o alto índice de acidez dos óleos e gorduras residuais influencia negativamente no processo, sendo necessária a realização de duas etapas, uma ácida para remoção dos ácidos graxos livres e outra básica, aumentando os custos do processo, bem como a presença de sólidos e emulsões que demandam etapas de refino e purificação, antes da reação (Ma, 1999, Wang *et al.*, 2006).

Esses fatores têm dificultado a viabilidade técnica e econômica do processo de produção de biodiesel por transesterificação alcalina ou esterificação ácida, a partir de resíduos gordurosos.

2.2.3 – Produção de Bio-óleo

O bio-óleo bruto, biocombustível ou **bio-óleo** como vem sendo chamado, é o líquido obtido do craqueamento térmico ou pirólise de biomassa composta por materiais lignino-celulósicos e que pode ser usado como combustível líquido ou fonte de produtos químicos. O bio-óleo vem sendo estudado por vários autores, citando-se Pakdel (1991), Bridgwater (1996), Idem (1997), Karaosmanoglu (1999), Rocha *et al* (2002), Bridgwater (2003), Peters (2003), Branca (2003a), Branca (2003b), Rath *et al* (2003), Wiggers (2003), Luo *et al* (2004), Adebajo (2005), Antonakou *et al* (2006), Wiggers (2006), Bridgwater (2006), Maher (2007) e Zhang (2007).

O bio-óleo é uma mistura orgânica muito complexa, formada por centenas de compostos de vários grupos químicos (Rosillo-Calle *et al.*, 2005). O bio-óleo é derivado das reações de despolimerização e fragmentação da celulose, hemicelulose e lignina e possui coloração forte marrom, odor característico de fumaça e irritante aos olhos, é instável a altas temperaturas e possui poder calorífico na faixa de 17MJ/kg (Meier, 1999, Bridgwater, 2000, Czernik, 2004).

O bio-óleo pode ser obtido também a partir de qualquer matéria prima ou resíduos de origem orgânica (Ex. resíduos alimentícios, agrícolas, florestais, animais, industriais, plásticos e domésticos).

Mesmo não considerados como fonte renovável, mas com apelo ecológico, dentre os resíduos citados, a pirólise de plásticos vem sendo discutida na comunidade científica internacional como uma fonte de óleo combustível e de produtos químicos, devido, em grande parte, ao grande volume desse resíduo gerado diariamente. Trabalhos relevantes sobre o tema são descritos por Williams (1997), Bockhorn (1998), Milne (1999), Pinto *et al* (1999a e 1999b), Karayildirim *et al* (2001), Ceamanos *et al* (2002), Bhaskar *et al* (2003) e Demirbas (2004).

Todos esses trabalhos usam plásticos encontrados nos lixos municipais e dão enfoque ao rendimento em produtos líquidos e a composição dos produtos gerados com a pirólise de resíduos plásticos. A maior preocupação destes processos consiste na geração de dioxinas devido à presença do PVC. Desta forma, alguns trabalhos direcionam seus estudos à pirólise fracionada, que consiste, na primeira etapa, em liberar o cloro e neutralizá-lo (Bockhorn, 1998 e Bhaskar *et al* 2003). As placas e circuitos eletrônicos de computadores, televisores, aparelhos de som e eletrônicos são também resíduos aptos à pirólise, com a vantagem da recuperação dos metais preciosos como o ouro, platina e prata. Trabalhos sobre pirólise deste tipo de resíduo podem ser encontrados em Chien *et al* (2000), Hairston (2002) e Mazzocchia *et al* (2003).

Trabalhos sobre a pirólise de bagaço da cana de açúcar (Pindoria *et al* (1999), Das (2004), Gerçel (2002), Tsai (2006)), bagaço do girassol (Pütün *et al* (1996)), bagaço da soja (Pütün (2002), Sensöz (2006)), casca de arroz (Tsai (2006)), palha de colza (Karaosmanoglu (1999)), grãos de cártamo (Beis (2002)), bagaço de azeitona (Çaglar (2002), Taralas (2006)), linhaça (Acikgoz (2004)), também vêm sendo investigados com intensidade.

Uma grande parte desses trabalhos utiliza a termogravimetria, que é a técnica mais usada para caracterizar os efeitos da temperatura, taxa de aquecimento, atmosferas de reação, pressões e composições de amostra em ensaios de pirólise, com o intuito de se avaliar os produtos obtidos (Demirbas, 2003, Ceamanos *et al*, 2002).

O processo de craqueamento térmico ou pirólise é definido como a mudança química por ação do calor (Baum, 1974), ou seja, é um processo de decomposição química ou degradação por ação do calor e/ou catalisadores em atmosfera livre de oxigênio

(Rosillo-Calle *et al.*, 2005), no qual as cadeias carbônicas são fracionadas em cadeias menores (Demirbas, 2007).

Processos de pirólise com baixa temperatura e alto tempo de residência favorecem a produção de carvão, cuja técnica é chamada de pirólise lenta. Quando a pirólise ocorre em altas temperaturas e elevado tempo de residência, proporciona o aumento da taxa de conversão de biomassa em gás, sendo chamada de gaseificação. Por outro lado, com temperaturas moderadas e com reduzido tempo de residência, a formação de líquidos é favorecida (Bridgwater, 2003), denominada de pirólise rápida.

O processo de pirólise lenta vem sendo amplamente utilizado na produção de carvão, apesar da obtenção de outros produtos (líquidos e gasosos) (Demirbas, 2006).

A gaseificação de biomassa é outra forma de pirólise que ocorre em altas temperaturas e mediante reação de reforma com vapor dos produtos gasosos para a produção de CO e H₂. Para Demirbas (2007) é uma alternativa com viabilidade econômica, porém, segundo Zhang (2007), pesquisas que visam o desenvolvimento de equipamentos, nessa área, são urgentes devido à complexidade do processo.

Para Demirbas (2007) os recursos tecnológicos de conversão de biomassa em energia são importantes, mas o processo de craqueamento térmico ou pirólise rápida é a mais importante técnica de conversão térmica de biomassa.

A maioria dos estudos de pirólise estuda a composição química dos produtos somente para as condições operacionais que maximizam a fração de líquido podendo-se destacar Maggi (1994), Meier *et al* (1997), Milne *et al* (1997) e Oasmaa (2002).

A pirólise rápida possibilita que a biomassa seja decomposta para gerar vapores e carvão. Após a reação, os vapores são condensados para formar o bio-óleo. Contrariamente à pirólise lenta, a pirólise rápida é um processo avançado que exige cuidadoso controle para gerar altas frações de líquido. Bridgwater (2000, 2003) define como principais características do processo de pirólise rápida de biomassa:

- Altas taxas de aquecimento e de transferência de calor;
- Pequeno diâmetro das partículas, para alimentação sólida;
- Cuidadoso controle de temperatura da reação, na faixa dos 500°C;

- Pequeno tempo de residência, na faixa de 2 segundos;
- Resfriamento rápido dos vapores para obtenção de grande fração de líquidos.

Bridgwater (2006) aponta o reator, embora com custo de 10 a 15% sobre o investimento da planta, como o coração do processo de pirólise rápida e descreve os principais tipos de reatores construídos e testados nos últimos 15 anos:

- Leito fluidizado borbulhante: tem a vantagem de ser tecnologia conhecida, simples de construir e operar com temperatura controlada com alta taxa de transferência de calor para as partículas de biomassa. Tem rendimento em líquidos na faixa de 70 a 75%;
- Leito fluidizado circulante: tem características semelhantes ao leito fluidizado borbulhante exceto no tempo de residência do carvão igual ao dos vapores e gases não-condensáveis que proporciona o aumento da fração de sólidos;
- Pirólise ablativa: consiste no contato direto da biomassa com as paredes quentes de um reator sob vácuo. À medida que a biomassa se liquefaz formam-se vapores e novas partículas são mecanicamente alimentadas. A taxa da reação é limitada pela pressão, velocidade de alimentação e a taxa de transferência de calor entre o reator e o aquecedor. Não há necessidade de um gás inerte o que torna o equipamento menor e seu custo reduzido;
- Leito móvel: em princípio uma tecnologia simples, mas não obteve sucesso em seu desenvolvimento devido às baixas taxas de transferência de calor entre o gás quente e os sólidos. Altos fluxos mássicos de gás são necessários para uma eficiente transferência de calor que resulta no uso de grandes equipamentos e reduz a coleta de líquidos devido à baixa pressão parcial do vapor.

2.2.4 – Produção de “Green” diesel e da BioGasolina

Os produtos derivados do craqueamento térmico de biomassa, a base de triglicerídeos, vêm sendo denominados de “green” diesel ou ecodiesel e de biogasolina (Lima *et al*, (2004) e Boerrigter, 2002).

Devido aos fatores ambientais, econômicos e sociais, os óleos vegetais constituem-se numa importante fonte de biomassa para produção de energia.

Muitos estudos foram realizados durante a 1ª e 2ª Guerras Mundiais sobre o craqueamento de óleos vegetais para a produção de combustíveis (Ma, 1999), estudos esses limitados aos métodos e instrumentos analíticos da época (Alencar, 1983). Demirbas (2003) relata que em 1947, a China usou, em larga escala, o craqueamento do óleo de Tungue saponificado para a produção de um óleo cru que, quando refinado produzia diesel e pequenas quantidades de gasolina. Desde a crise do petróleo, na década de 80, estudos vêm sendo realizados nessa direção e intensificados devido às preocupações climáticas e a necessidade urgente de se reduzir os gases causadores do efeito estufa.

Alencar (1983) realizou experimentos de pirólise em escala de laboratório de três tipos de óleos vegetais brasileiros, óleo de babaçu, óleo de pequi e óleo de palma, para a produção de biocombustíveis e observou que os produtos líquidos compunham-se, basicamente, de alcanos e alcenos de cadeia carbônica linear.

O efeito da presença de um catalisador na pirólise de óleos usados de girassol, foi objeto de estudo de Dandik (1999), tendo usado Na_2CO_3 e sílica-alumina como catalisadores, em um reator de 210 mm de comprimento e 45 mm de diâmetro interno. Os produtos obtidos consistiam de hidrocarbonetos líquidos e gasosos, ácidos carboxílicos, CO , CO_2 , H_2 , H_2O , coque e um óleo residual. A conversão máxima de 73,2% do óleo foi obtida a 420°C, utilizando-se Na_2CO_3 como catalisador.

Hu *et al* (2000) otimizaram o processo de craqueamento térmico de metil ricinolato (biodiesel de mamona) para aumentar os rendimentos de heptaldeído e ácido undecilênico, mediante variação das temperaturas de operação e de pré-aquecimento dos reagentes em um reator tubular de 50 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro interno. A estrutura do reator consiste de uma seção de pré-aquecimento empacotado com anéis de cerâmica. A mistura de alimentação foi diluída na proporção de 1:1 do metil ricinolato com água, com rendimentos de heptaldeído e ácido undecilênico na faixa de 28% e 47,9%,

respectivamente. Estes produtos são importantes precursores químicos para a produção das lactonas, amplamente usadas nas indústrias de aromas.

A pirólise dos óleos vegetais da Macaúba foi investigada por Fortes (2004), que usou um filamento pirolítico (Girdel Pyrolyser 75-Py-1) acoplado a um cromatógrafo (Finnigan Mat model 1020 automated CG/MS/DS) em atmosfera inerte (He) e oxidativa (O_2/N_2 , 1:1), e identificaram mais de 30 compostos constituídos basicamente por ácidos carboxílicos, aldeídos, álcoois, alcenos e alcadienos, sendo classificados como biocombustíveis.

A conversão do óleo de palma, de soja e de mamona em diesel por craqueamento térmico, utilizando um reator batelada com capacidade de cinco litros, foi investigada por Lima *et al* (2004). Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura entre 350 a 400°C e os produtos foram analisados por técnicas de cromatografia gasosa e infravermelho. Olefinas, aldeídos, parafinas e ácidos carboxílicos foram detectados. A influência da presença de um catalisador também foi avaliada mostrando significativa melhora na qualidade do biocombustível derivado do óleo de soja.

A produção de diesel e produtos químicos, a partir de gorduras animais foi estudada por Adebanjo (2005), tendo submetido a gordura de suínos ao processo de pirólise em reator de leito fixo a uma taxa de 5 g/h tendo nitrogênio como gás de arraste. A influência da temperatura, tempo de residência e diâmetro de partículas de catalisador sobre o rendimento e composição dos produtos foi observada. Os produtos gasosos foram compostos por hidrocarbonetos (C_1 - C_3), CO , CO_2 e H_2 e com um poder calorífico entre 68-165 MJ/m³, e os produtos líquidos consistiram de alcanos cíclicos e lineares, alcenos, aromáticos, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos.

Os produtos obtidos da transesterificação e pirólise do óleo de palma e de soja foram submetidos à análise para determinar o poder calorífico superior (PCS) (DeOliveira *et al*, 2006). Segundo os autores, o biodiesel do óleo de soja obtido por transesterificação possui 9.099,4 kcal/kg enquanto o bio-óleo obtido da pirólise do óleo de soja tem 9.476,9 kcal/kg. Os resultados obtidos possibilitaram concluir que os produtos da pirólise têm maior PCS do que os produtos da transesterificação.

As olefinas são importantes matérias primas para a produção de polímeros. A otimização do processo de craqueamento térmico do óleo de canola, utilizado para sua obtenção, foi realizada por Sadrameli (2007), que utilizou dados experimentais para o ajuste de um modelo semi-empírico e, através de simulações de condições operacionais, maximizar o rendimento das olefinas.

O craqueamento do óleo de palma da Malásia, sob a presença de um catalisador em um reator do tipo “riser” foi investigado por Tamunaidu (2007) que avaliou o efeito da temperatura (400-500°C), a razão de catalisador e o tempo de residência (10 a 30s) sobre as frações de bio-gasolina e do gás combustível. As melhores condições de operação que garantiram maiores frações de gasolina foram de 450°C, 5 gramas de óleo por grama de catalisador e tempo de residência de 20 s.

A variedade dos produtos formados no craqueamento térmico de óleos à base de triglicerídeos é decorrente da complexidade reacional do processo e da qualidade da matéria prima utilizada, parâmetros estes de difícil controle nos processos de craqueamento térmico.

A Figura 2.13 apresenta as possíveis reações que ocorrem, simultaneamente, no craqueamento de biomassa, à base de triglicerídeos. Esse mecanismo de reação foi proposto por Chang e Wan em 1947 e apresentado no trabalho de Maher e Bressler (2007).

A reação do craqueamento de triglicerídeos inicia-se com a decomposição dos mesmos, seguida da decomposição dos ácidos graxos e das cetonas e da acroleína. A decomposição em elementos consiste na quarta etapa da reação seguida da desidrogenação de parafinas com decomposição parcial dessas. A reação reversa da decomposição das parafinas com a isomerização e conseqüente aromatização das mesmas também ocorre.

As reações de polimerização de olefinas, bem como as reações de decomposição para diolefinas e hidrocarbonetos acetilênicos, também estão presentes, seguidas das aromatizações e reações de hidrogenação e isomerização de olefinas.

1) Decomposição dos Triglicerídeos

$$\begin{array}{c} R_1 \\ \parallel \\ O \\ | \\ H-C \\ / \quad \backslash \\ H-C \quad C-H \\ | \quad \quad | \\ H-C \quad C-H \\ / \quad \backslash \\ R_3 \quad O \\ \parallel \quad | \\ O \quad H \end{array} \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R_2 \\ | \\ H-C \\ / \quad \backslash \\ H-C \quad C-H \\ | \quad \quad | \\ H-C \quad C-H \\ / \quad \backslash \\ R_3 \quad O \\ \parallel \quad | \\ O \quad H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H \\ \parallel \\ H \\ | \\ H-C \\ / \quad \backslash \\ H-C \quad C-H \\ | \quad \quad | \\ H-C \quad C-H \\ / \quad \backslash \\ H \quad O \\ \parallel \quad | \\ O \quad H \end{array} + \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R_1 \\ | \\ H-C \\ / \quad \backslash \\ H-C \quad C-H \\ | \quad \quad | \\ H-C \quad C-H \\ / \quad \backslash \\ R_3 \quad O \\ \parallel \quad | \\ O \quad H \end{array} + \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R_3 \\ | \\ H-C \\ / \quad \backslash \\ H-C \quad C-H \\ | \quad \quad | \\ H-C \quad C-H \\ / \quad \backslash \\ R_2 \quad O \\ \parallel \quad | \\ O \quad H \end{array} + \begin{array}{c} H \\ \parallel \\ R_2 \\ | \\ H-C \\ / \quad \backslash \\ H-C \quad C-H \\ | \quad \quad | \\ H-C \quad C-H \\ / \quad \backslash \\ H \quad O \\ \parallel \quad | \\ O \quad H \end{array}$$

2) Decomposição dos Ácidos Graxos

$$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R-C \\ | \\ H-O \end{array} \longrightarrow CO_2 + R-H$$

$$2 \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R-C \\ | \\ H-O \end{array} \longrightarrow CO_2 + H-O-H + \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R-C \\ | \\ R \end{array}$$

3) Decomposição das Cetonas e da Acroleína

$$2 \begin{array}{c} H \\ \parallel \\ R_2-C=O \end{array} \longrightarrow 2 CO + \begin{array}{c} H \\ \parallel \\ R-C=CH-R \end{array}$$

$$\begin{array}{c} H \\ \parallel \\ H-C=CH-H \\ | \\ H-C=O \end{array} \longrightarrow CO + \begin{array}{c} H \\ \parallel \\ H-C=CH-H \end{array}$$

$$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R-C \\ | \\ H-C \\ / \quad \backslash \\ H \quad R \end{array} \longrightarrow R-R + \begin{array}{c} H \\ \parallel \\ H-C \\ | \\ H-C=O \end{array}$$

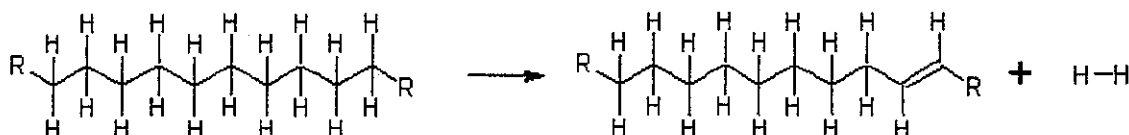
$$2 \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R-C \\ | \\ H-C \\ / \quad \backslash \\ H \quad R \end{array} \longrightarrow 2 R-R + CO + \begin{array}{c} H \\ \parallel \\ H-C \\ | \\ H-C=CH-H \end{array}$$

4) Decomposição em Elementos

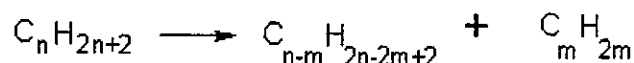
$$\begin{array}{c} H & H & H & H & H & H & H & H & H & H \\ | & | & | & | & | & | & | & | & | & | \\ H-C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C \\ | & | & | & | & | & | & | & | & | & | \\ H & H & H & H & H & H & H & H & H & R \end{array} \longrightarrow nC + (n+1)H-H$$

35

5) Desidrogenação de Parafinas

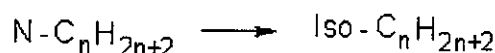


6) Decomposição Parcial de Parafinas

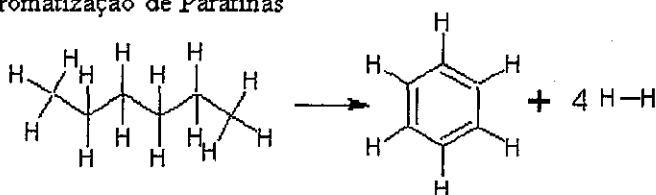


7) Alquilação de Parafinas (Reação Reversa de 6)

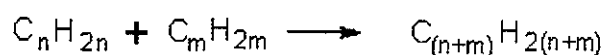
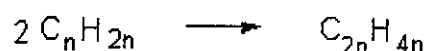
8) Isomerização de Parafinas



9) Aromatização de Parafinas



10) Polimerização de Olefinas



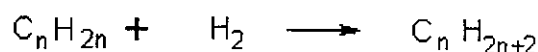
11) Decomposição de Olefinas -Reação Reversa de 10)

12) Decomposição de Olefinas para Diolefinas

13) Decomposição de Olefinas para Hidrocarbonetos Acetilênicos

14) Aromatização ou Ciclização de Olefinas

15) Hidrogenação de Olefinas



16) Isomerização de Olefinas

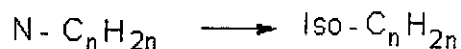


Figura 2.13. Possíveis reações de decomposição térmica de triglicerídeos (adaptado de Chang e Wan (1947) apud Maher e Bressler (2007)).

2.3 – Caracterização dos Produtos da Pirólise

2.3.1 – Análise Cromatográfica

A cromatografia é um dos métodos modernos de análise e amplamente utilizado devido à facilidade de separação, identificação e quantificação das espécies químicas. Gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados utilizando-se a técnica de cromatografia gasosa. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária e uma fase móvel (Collins *et al*, 2006).

Vários pesquisadores têm utilizado as técnicas de cromatografia gasosa para análise dos produtos do craqueamento térmico de biomassa à base de triglicerídeos podendo-se destacar Lima *et al* (2004), Fortes (2004), Adebajo (2005) e Tamunaidu (2007).

2.3.2 – Análises por Curvas de Destilação

O método da destilação por temperatura de ponto de bolha (TPB) possibilita a descrição das curvas de temperaturas de ebulição obtidas por acumulação da massa ou volume da fração do destilado num processo de destilação simples (batelada). A curva construída é dependente da volatilidade dos compostos constituintes da mistura e é o método comumente utilizado para a caracterização do óleo cru da extração do petróleo e possibilita a predição das frações de petróleo possíveis para cada tipo de óleo (Behrenbruch, 2007).

Investigações têm sido direcionadas com o intuito de obter dados básicos da mistura para caracterização do óleo cru, com destaque para os trabalhos desenvolvidos por Miquel *et al* (1992), que obtiveram dados do comportamento da volatilidade de uma mistura de hidrocarbonetos e propuseram um sistema de caracterização baseado na seleção de pseudo-frações usando o método de destilação por temperatura do ponto de bolha. Haynes (1991)

apresenta uma aproximação contínua para o uso de dados de destilação (TPB) para caracterização dos componentes pesados e leves no equilíbrio líquido-vapor.

O método experimental da destilação TPB descrito no método ASTM D2892 (American Society of Testing and Materials, 1999) pode ser usado para análise de misturas de hidrocarbonetos, incluindo óleo cru, condensados e frações de petróleo. Os experimentos da destilação TPB são executados por destilação simples do óleo cru ou, frações de petróleo numa coluna de fracionamento padrão operados em condições específicas. A destilação é realizada à pressão atmosférica a partir da temperatura de bolha inicial até o momento em que não há mais incremento de temperatura do vapor. A curva resultante desse processo é dependente do tipo e da quantidade de hidrocarbonetos presentes na mistura analisada.

Esse método é um dos métodos utilizados para avaliar a qualidade dos combustíveis (gasolina e diesel) comercializados, o que possibilita identificar combustíveis adulterados. Nessa perspectiva, Oliveira *et al* (2004), desenvolveram estudo experimental de análise de adulteração da gasolina no Brasil, utilizando curvas de destilação obtidas com a destilação TPB, tendo identificado o reflexo de solventes no comportamento da curva de destilação desses combustíveis. Para os autores, os perfis das curvas de destilação possibilitam identificar a gasolina adulterada e esse método pode ser usado pelos laboratórios de análise de combustíveis para análise da qualidade dos mesmos.

2.4 - Oportunidades de Investigação Científica

Por análise do levantamento bibliográfico realizado, observa-se que o Brasil constitui-se no país com melhores índices de utilização de energias renováveis, maior programa de produção de biocombustíveis para substituição da gasolina, baseado na produção do etanol, e iniciou um ambicioso programa nacional de produção de biodiesel para substituição gradual do diesel fóssil.

Com o crescente interesse nos processos térmicos de conversão de biomassa em biocombustíveis e produtos de química fina, o processo de craqueamento térmico aparece

como uma oportunidade de desenvolvimento tecnológico. Observa-se que a produção de bio-óleo, a partir de biomassa composta por materiais lignino-celulósicos vem sendo pesquisada com intensidade e aplicada a uma ampla gama de produtos e resíduos. A opção pelo craqueamento térmico de biomassa, à base de triglicerídeos, é viável para a produção de biocombustíveis, com significativas vantagens sobre o processo de transesterificação, incluindo menores custos de produção e produtos compatíveis com o padrão atual de motores à combustão interna (Stumborg *et al*, 1996, Maher e Bressler, 2007).

A possibilidade da utilização de óleos vegetais ou residuais para a produção de biocombustíveis com características similares aos fósseis e compatíveis com a maneira atual de utilização, representa uma alternativa em potencial. A importância das gorduras residuais como matéria prima para a produção de biocombustíveis é confirmada pelos volumes gerados e disponibilizados e conseqüente comparação com o consumo de combustíveis.

O uso do craqueamento térmico, ou pirólise, para a conversão de compostos predominantemente constituídos por triglicerídeos é uma promissora tecnologia para a produção de biocombustíveis, embora ainda não estudada extensivamente (Maher, 2007). Segundo o mesmo autor, a otimização da reação, a caracterização e propriedades dos produtos e estratégias de ampliação de escala são oportunidades de pesquisa nessa área.

A análise da revisão bibliográfica permitiu identificar lacunas no desenvolvimento da técnica de craqueamento térmico de biomassa, à base de triglicerídeos, uma vez que a maioria dos estudos disponibilizados na literatura são realizados em equipamentos de termogravimetria, filamentos pirolíticos acoplados a cromatógrafos gasosos, e equipamentos em escala de laboratório com pequena capacidade de produção (g/h) ou utilizando-se processos em batelada.

Diante do exposto, identificam-se como oportunidades de investigação a operação da reação de craqueamento térmico em processo contínuo e em escala de bancada, com capacidade média de produção (kg/h) para se obter boa avaliação dos rendimentos e qualidade dos produtos, bem como, a operacionalização do processo. A necessidade de se conhecer, em profundidade, a operação do craqueamento térmico é necessária para que os

estudos de craqueamento com a utilização de catalisadores possam ser direcionados de uma maneira eficaz.

A realização de experimentos com óleos vegetais e residuais com a adição de água, (Hu *et al*, 2000), representa uma oportunidade de pesquisa, uma vez que a necessidade de estudos operacionais, de otimização da reação e estratégias de “*scale-up*” ainda são limitações tecnológicas que devem ser exploradas.

Com base no exposto, esse trabalho de pesquisa científica e tecnológica, em nível de doutorado, buscou direcionar o foco de forma a atender os seguintes desafios:

- Desenvolvimento do processo contínuo do craqueamento térmico ou pirólise;
- Desenvolvimento experimental de uma planta em escala de bancada com capacidade de até 10 kg/h e com sistema robusto de aquisição de dados e controle do processo;
- Realização de ensaios experimentais para determinação de rendimentos e caracterização de produtos;
- Aquisição de dados como subsídios para estudos de ampliação de escala do processo.

Com base nesses objetivos, apresentam-se, a seguir, o projeto, construção e descrição da unidade, em escala de bancada, do processo contínuo de craqueamento térmico.

Capítulo 3 – Projeto e Construção da Unidade Experimental

Nesse capítulo apresenta-se a descrição do projeto e construção da unidade de craqueamento térmico utilizada em escala de bancada que possibilitou a obtenção dos biocombustíveis mediante condições operacionais definidas.

3.1 – Unidade Experimental em Escala Piloto

O trabalho de desenvolvimento experimental para aquisição de dados experimentais, teve como primeira etapa a proposição de uma unidade piloto multi-propósito de pirólise (UPMP) de resíduos com capacidade de aproximadamente 25 kg/h (Wiggers *et al*, 2003). A unidade foi construída de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 3.1. O Apêndice A apresenta a unidade piloto de craqueamento térmico através de fotografias.

A unidade piloto consiste de cinco seções reacionais, do tipo casco-tubo com um metro cada, cujas correntes dividem-se em um circuito de gás de combustão e um circuito de gás de reciclo e mistura reacional. O gás (GLP), utilizado como fonte de energia, entra em um queimador que promove a mistura para queima GLP-AR em uma fornalha, onde os gases gerados pela combustão escoam pelo reator através do espaço anular devido a uma depressão, gerada por um exaustor, para promover a tiragem dos gases.

Pode-se iniciar o entendimento do circuito da mistura reacional a partir do gás de reciclo e adição de nitrogênio. Essa corrente segue e são adicionados os resíduos através de uma rosca dosadora controlada por um inversor de frequência. Segue-se, então, para o ciclone e em seguida para o condensador.

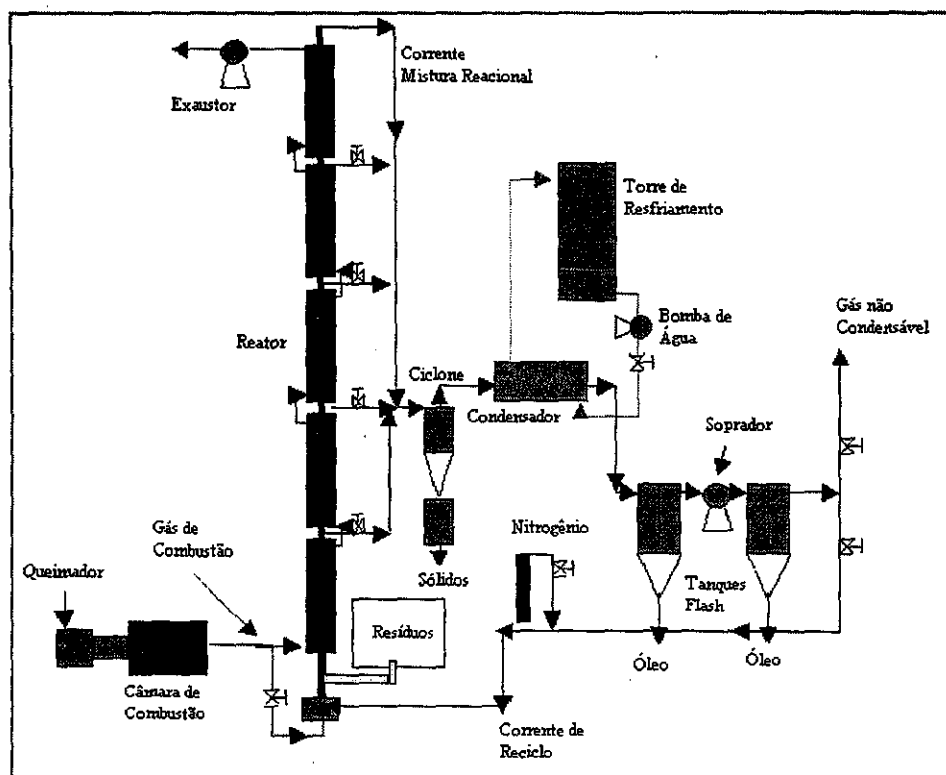


Figura 3.1. Fluxograma da unidade de craqueamento térmico em escala piloto.

O condensador forma um circuito fechado com uma torre de resfriamento de água. Depois da obtenção dos produtos condensáveis, essa corrente segue para um tambor “flash” que promove a separação gás-líquido. A corrente gasosa resultante segue para um soprador com a finalidade de incrementar a velocidade do gás de reciclo, passando por mais um tambor “flash” para a retirada de eventuais condensáveis oriundos do aumento da pressão. Então, fraciona-se a corrente de gases não-condensáveis, sendo que uma fração do gás é reciclo e a outra segue para o tratamento.

Experimentos foram realizados nessa unidade, utilizando-se como matéria-prima, resíduos poliméricos e biomassa a partir de lignino-celulósicos (serragem), porém, problemas com transferência de calor, forte influência das condições atmosféricas (chuvas, ventos fortes), elevado tempo de aquecimento (12 a 14 horas) e dificuldades para o alcance e manutenção de um regime de estado estacionário do processo, a necessidade de elevado tempo de duração dos experimentos para que se obtivessem resultados quantitativos dificultaram a continuidade dos experimentos nessa escala.

Propostas de mudanças nas condições operacionais (Wiggers *et al*, 2004) e na geometria do reator com base nas análises numéricas e simulações em 1-D e 3-D possibilitaram o redirecionamento do estudo (Wiggers *et al*, 2005). Porém, o alto custo financeiro envolvido para a implementação das mudanças inviabilizou a continuidade do trabalho nessa escala.

Para atender a necessidade de obtenção de dados quantitativos e qualitativos que subsidiassem os estudos de ampliação de escala do processo redirecionou-se a estratégia para a construção de uma unidade em escala de bancada.

3.2 - Unidade Experimental em Escala de Bancada

Após estudos bibliográficos antecédidos por um levantamento diversificado, encontrou-se no trabalho realizado por Luo (2004) (Figura 3.2) um reator tubular de leito fluidizado com diâmetro de 80 mm e com altura variável de 700 a 1200 mm. Um conjunto de 3 resistências elétricas de 2 kW constituem a fonte da energia térmica necessária para a pirólise de biomassa. A biomassa é alimentada a uma taxa de 3 kg/h por uma rosca dosadora e o nitrogênio é usado como gás inerte à taxa de 3 a 6 Nm³h⁻¹. De posse desse trabalho, decidiu-se reproduzir e incrementar a unidade experimental de bancada de processo contínuo de pirólise proposta por Luo (2004).

A unidade proposta por Luo (2004) consiste de um reservatório de gás nitrogênio conectado a um totalizador mássico e a um medidor de vazão de gás nitrogênio, reservatório de biomassa acoplado ao alimentador do tipo rosca dosadora, pré-aquecedor de gás nitrogênio, ciclone com reservatório de sólidos, condensador e reservatório para o bio-óleo. A unidade contém, ainda, um sistema de aquisição de dados que são armazenados em um micro-computador.

A primeira etapa consistiu no dimensionamento do pré-aquecedor de nitrogênio. O aquecimento do gás é realizado através do escoamento desse em uma serpentina de aço

inserida em um forno elétrico. A metodologia que foi utilizada para o dimensionamento da serpentina, construída e inserida no pré-aquecedor está apresentada no Apêndice B.

O projeto e experimentação de protótipos possibilitaram diversas versões da planta, onde a ocorrência de problemas que limitavam a execução dos experimentos foi gradativamente solucionada, com a implementação de modificações após cada experimento.

O histórico de evolução dos diversos protótipos está apresentado no Apêndice B, no qual se pode observar a evolução que possibilitou o estágio atual da unidade de bancada de craqueamento térmico (Figura 3.3).

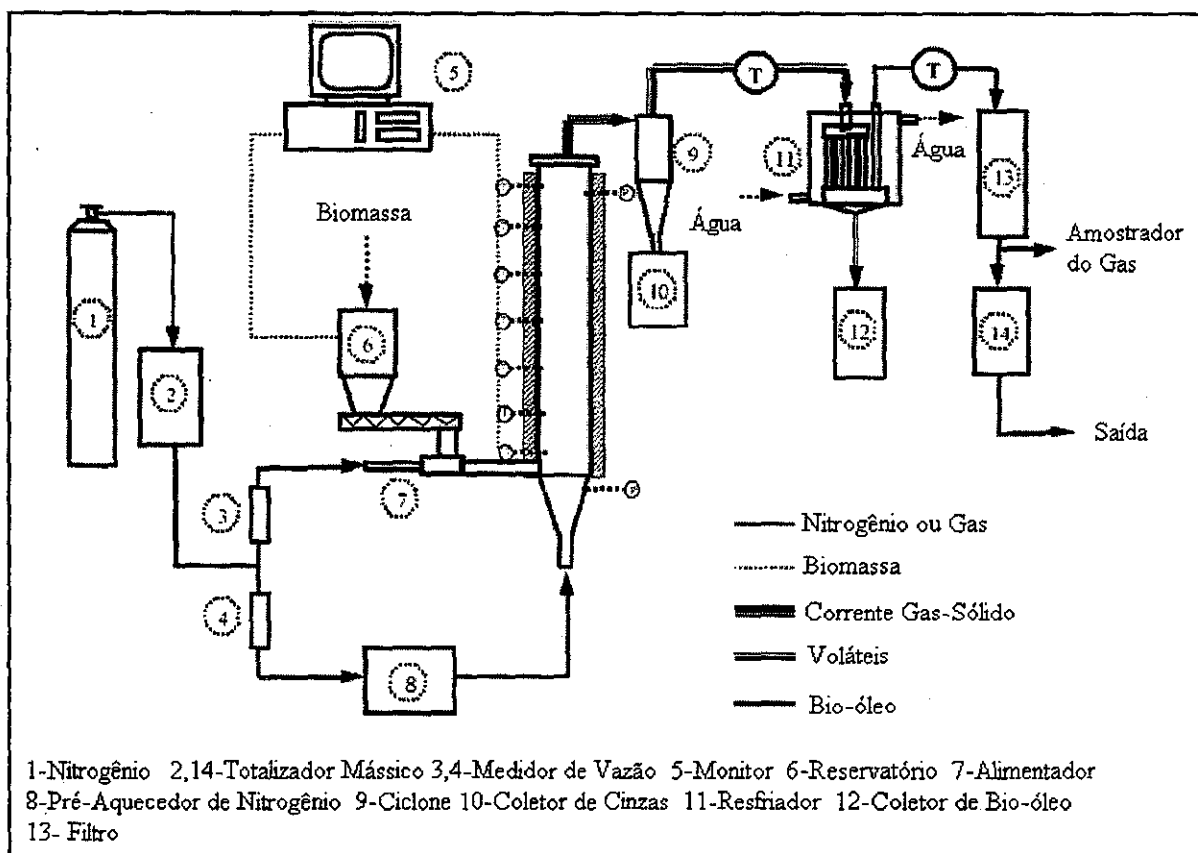


Figura 3.2. Esquemático do reator de leito fluidizado adaptado de Luo (2004).

3.2.1 - Estrutura da Unidade de Craqueamento Térmico Contínuo

Após os diversos aperfeiçoamentos dos protótipos da unidade de craqueamento térmico foi possível a construção e a realização de experimentos na unidade que está representada na Figura 3.3 para o processamento de resíduos gordurosos e a obtenção dos produtos denominados de biocombustíveis.

Para iniciar a descrição da unidade, divide-se essa em sete seções operacionais, conforme se apresenta a seguir:

- Seção de alimentação;
- Seção de pré-aquecimento;
- Seção reacional;
- Seção de condensação;
- Seção de separação, coleta e emissão dos gases não-condensáveis;
- Seção de instrumentação e controle;
- Outros.

A seção de alimentação é responsável pela recepção do óleo e da gordura e o seu bombeamento para o pré-aquecedor, que tem a finalidade de elevar a temperatura e promover a vaporização do material antes da entrada no reator. O reator é operado de forma isotérmica e é nessa seção que ocorrem as reações de craqueamento. Os gases e vapores produzidos seguem para a seção de condensação onde sofrem resfriamento e então os gases não-condensáveis e líquidos obtidos seguem para a separação e armazenamento da fase líquida e emissão da fase gasosa.

A seção denominada de “instrumentação e controle” compõe todos os sensores de medição, controladores e micro-computador que são responsáveis pela aquisição de dados e controle operacional da unidade. A seção “outros” é composta de equipamentos que não utilizados diretamente no craqueamento de óleos e gorduras.

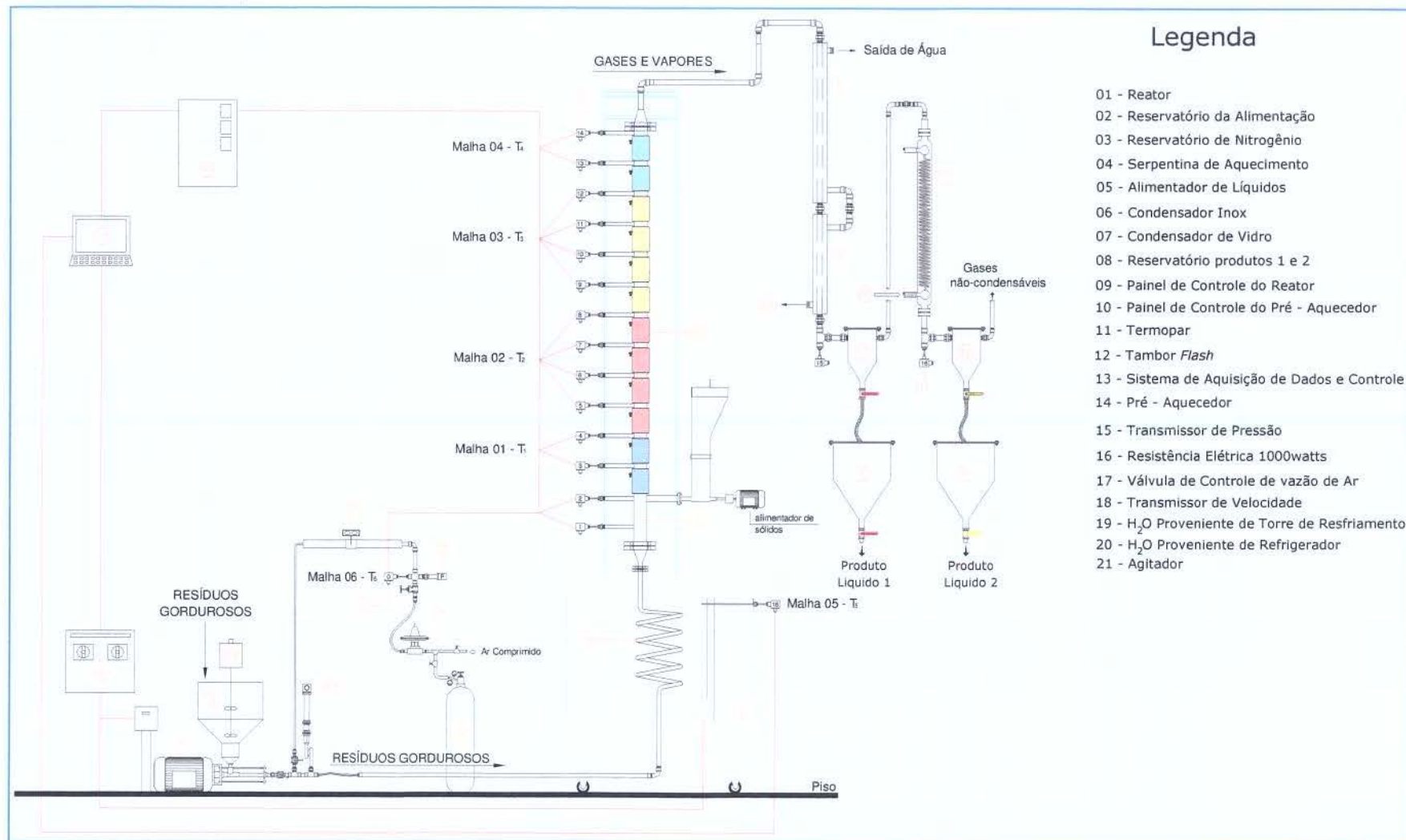


Figura 3.3. Esquema da unidade de craqueamento térmico projetada e construída.

3.2.2 - Seção de Alimentação

A seção de alimentação (Figura 3.4 e Figura C.1 (Apêndice C)) é composta por (a) uma bomba dosadora de deslocamento positivo do tipo “Nemo” (0 a 13 litros por hora), (b) reservatório com capacidade para aproximadamente 20 kg de gordura, (c) um agitador mecânico, (d) inversor de frequência que atua na rotação do motor e por consequência na vazão de alimentação, (e) um transmissor de pressão, (f) tubo para entrada de gás nitrogênio e (g) mangueira que conecta a seção de alimentação com a serpentina do pré-aquecedor.

A escolha do modelo de bomba dosadora do tipo “Nemo” deve-se ao fato de esse modelo de bomba manter a vazão de alimentação constante até valores de 8 kg/cm^2 de contra pressão. Em razão dessa característica, e por medida de segurança, instalou-se um transmissor de pressão na saída da bomba. A bomba é controlada por um inversor de frequência, modelo Danfoss, que pode ser operado remotamente. O acionamento/desligamento do inversor é feito através do “software” de controle da unidade de craqueamento térmico, que promove o desligamento da bomba em função do aumento da pressão na saída da mesma.

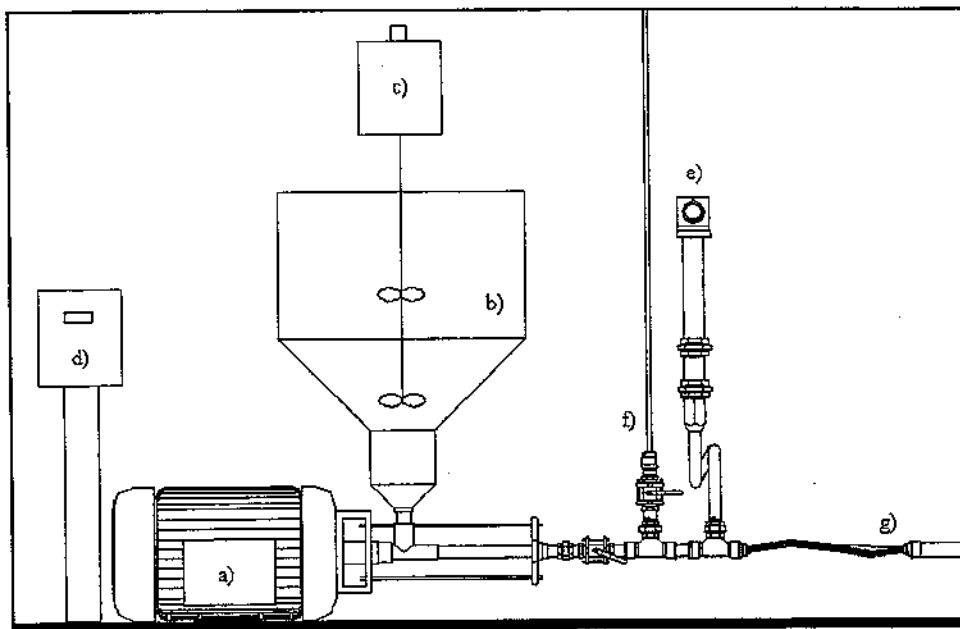


Figura 3.4 Desenho da seção de alimentação.

3.2.3 - Pré-Aquecedor

O pré-aquecedor (Figura 3.5 e Figura C.2) (item 14 da Figura 3.3) é composto por (a) um forno elétrico da marca Jung (Blumenau-SC), com potência de 30 kW e temperatura máxima de operação de 1000°C, (b) serpentina em aço inox 316, com comprimento total de 6000 mm e diâmetro externo de 22,2 mm e espessura de parede de 2,1 mm, (c), termopar, (d) resistências elétricas e (e) isolamento térmico de manta de fibra cerâmica.

O pré-aquecedor possui painel de controle (item 10 da Figura 3.3) conectado ao sistema de aquisição de dados para controle do processo. A temperatura do pré-aquecedor é aferida por um termopar do tipo K, que transmite o sinal a um controlador do tipo PID que atua de acordo com o *set-point* desejado. A temperatura de saída do material orgânico da serpentina (aferida no termopar 01 do reator) depende da temperatura do pré-aquecedor, que geralmente, para o caso do material gorduroso, com vazão mássica de 3 kg/h, a diferença entre a temperatura do forno e a temperatura de saída da serpentina é de aproximadamente 45°C.

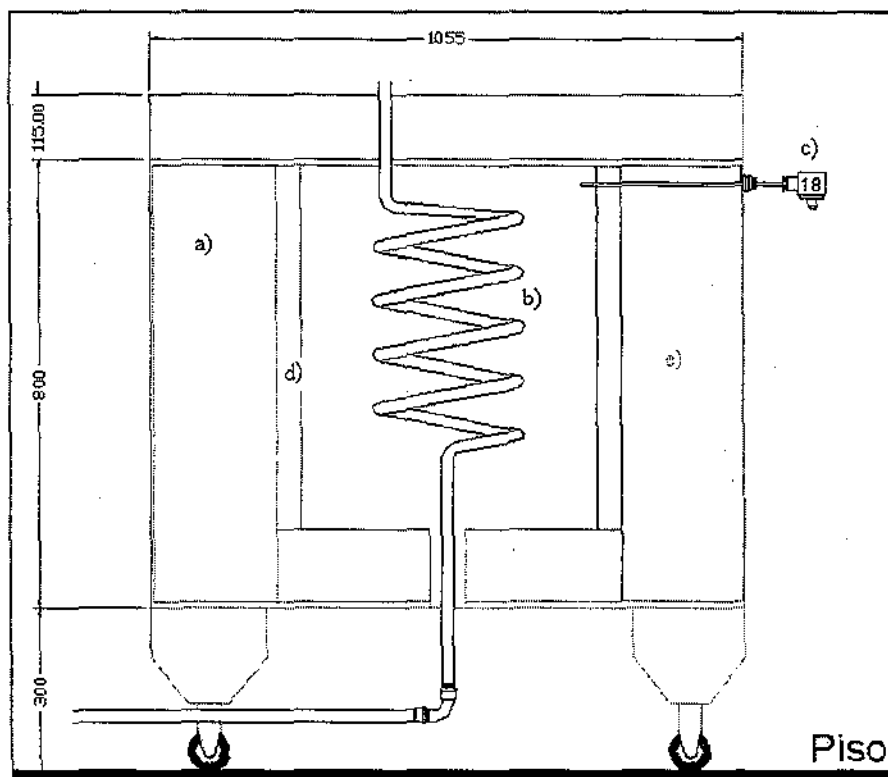


Figura 3.5 Desenho do pré-aquecedor com a serpentina.

3.2.4 - Seção Reacional

O reator construído em aço inox 316 (Figura 3.6 e Figura C.3) com 2310 mm de comprimento, 73,03 mm de diâmetro externo e 3,05 mm de espessura de parede, é composto por 14 pontos para aquisição de dados de temperatura através de termopares.

Está acoplado ao pré-aquecedor e as tubulações de saídas por flanges de $\frac{1}{2}$ e de $2^{1/2}$ polegadas e reduções cônicas (Figuras 3.7 e Figura C.4) para acoplamento dos diferentes diâmetros.

Ao longo do reator estão dispostas 12 resistências elétricas do tipo abraçadeira em cerâmica (Figura C.5) de 1 kW cada, numeradas 1 a 12 (a partir da base do reator) e arranjadas em 4 malhas de controle. A estratégia adotada nessa proposta metodológica é garantir a isotermicidade no reator tubular, de forma a ser considerado como um reator de mistura perfeita, facilitando, assim, a aquisição de dados da reação de pirólise.

Devido às altas temperaturas empregadas, as ligações elétricas das resistências (Figura C.6) com o painel de controle (Figura C.7), não podem ser feitas com fios elétricos normais. Para contornar esse problema utilizaram-se fios de aço inox com proteção de “miçangas” de cerâmica, para promover o isolamento elétrico.

O isolamento térmico do reator (Figura C.8) foi construído com manta de fibra cerâmica, material com baixa condutividade térmica e capaz de suportar altas temperaturas.

As juntas utilizadas para vedação dos flanges são do tipo papelão denominadas de “TEAPLAC” e produzidas pela “TEADIT”, que suportam até 850°C de temperatura, e são substituídas a cada desmonte.

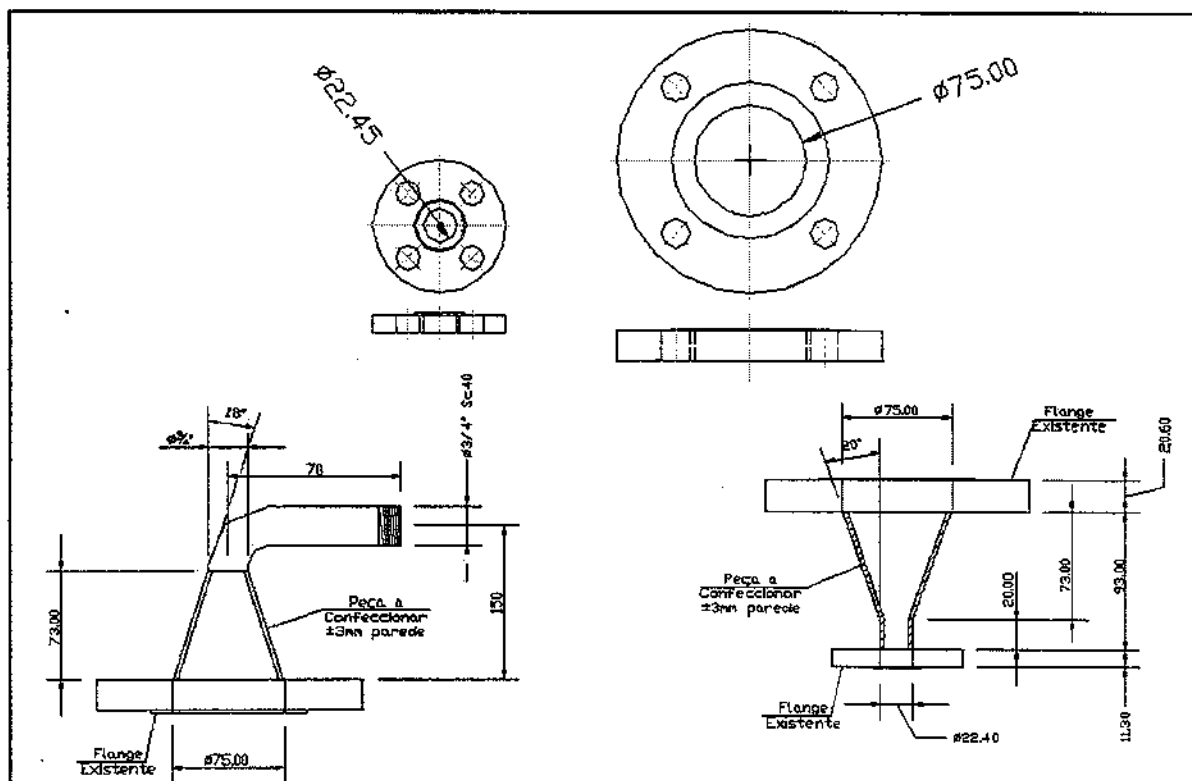


Figura 3.7. Desenho das reduções cônicas e dos flanges de acoplamento.

3.2.5 - Seção de condensação

A seção de condensação é composta por dois trocadores de calor. O primeiro trocador (Figura 3.8 e Figura C.9) é um conjunto de dois trocadores em série de aço inox 304 do tipo casco tubo com um passe na carcaça ($d=50,08$ mm) e um passe no tubo ($d=21,54$ mm) com 1520 mm de comprimento (item 6 da Figura 3.2) usando a água proveniente da torre de resfriamento (Figura C.10) como líquido de resfriamento. A torre é da marca Semco-Bac com capacidade de $4,5 \text{ m}^3/\text{h}$ (temperaturas de entrada de 35°C e de saída de $29,5^\circ\text{C}$ e do bulbo úmido de 26°C). Uma bomba é utilizada para o fluxo de água em contra-corrente no conjunto dos trocadores de calor em série.

O segundo trocador de calor (Figura 3.9 e Figura C.11) é de vidro com diâmetro de carcaça de 80 mm e serpentina interna de 3 passes na carcaça, cujo líquido de

resfriamento escoa na serpentina em contra-corrente. Seu acoplamento com as tubulações de inox é possível mediante uso de flanges de teflon, cuja limitação de operação é decorrente da resistência térmica, situada na faixa de 260°C, o que levou à instalação antecipada dos trocadores em inox, referenciados no parágrafo anterior.

O fluido de refrigeração usado é água gelada proveniente de um resfriador de água (Figura C.12) marca Ártico com capacidade de refrigeração de 150 litros. Uma bomba e tubulações com isolamento térmico possibilitam o transporte de água de condensação e seu consequente retorno para o refrigerador.

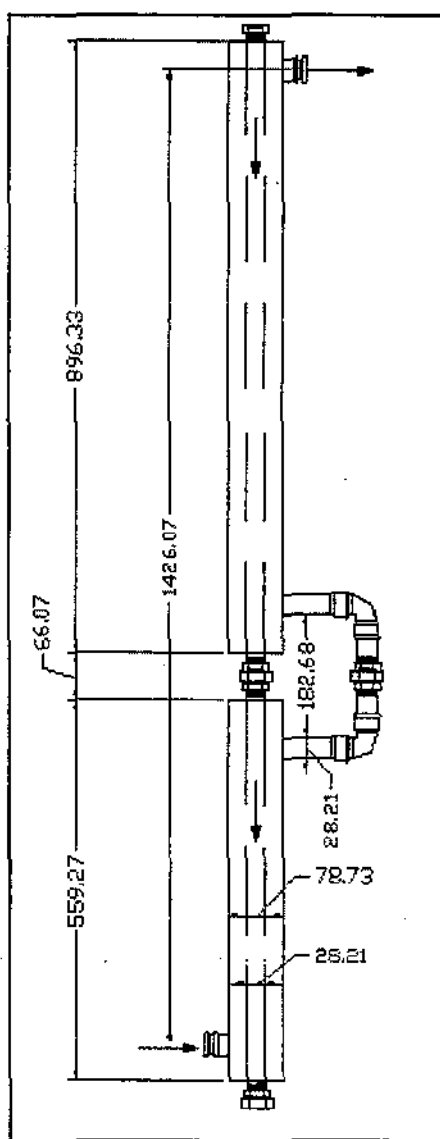


Figura 3.8. Desenho dos trocadores de calor em série.

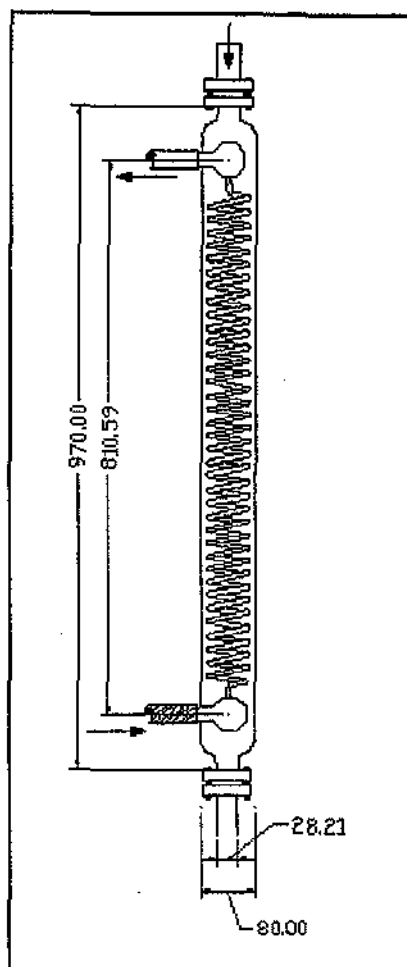


Figura 3.9. Desenho do segundo trocador de calor.

3.2.6 - Seção de separação, coleta e emissões gasosas

Cada conjunto de trocador de calor está conectado a um separador gás-líquido do tipo tambor “*flash*” (Figura 3.10 e Figura C.13), que por sua vez está conectado a um reservatório de produtos (Figura 3.11 e Figura C.14) com capacidade de 40 litros cada.

Os produtos recuperados no segundo trocador de calor são estocados no reservatório e os gases não condensáveis são exauridos no sistema de exaustão instalado no laboratório. Para caracterização desses gases foi instalado um sistema de coleta de amostras gasosas anterior ao duto de exaustão. Após separação do segundo trocador, existe uma

seção para coleta de gás que, logo após, segue para um exaustor que dilui o gás não-condensável com ar atmosférico e dispõe na atmosfera.

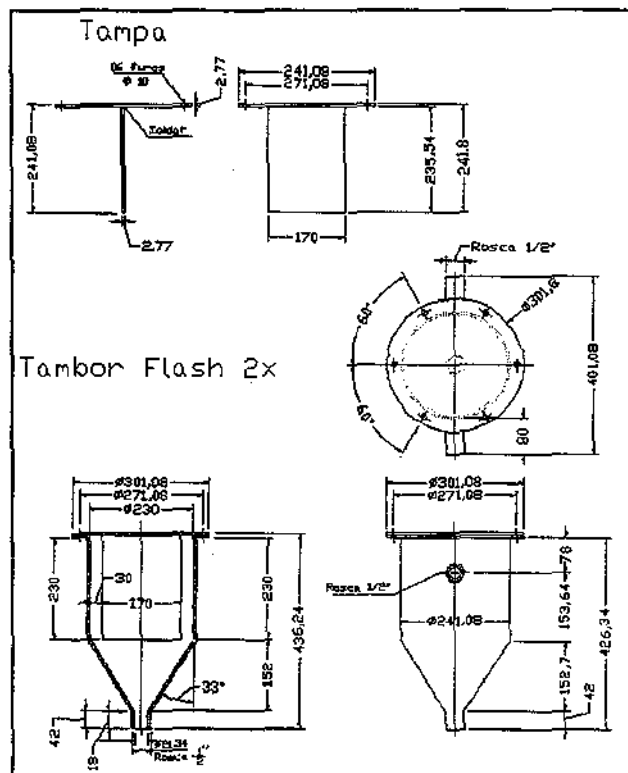


Figura 3.10. Desenho dos tambores "flash".

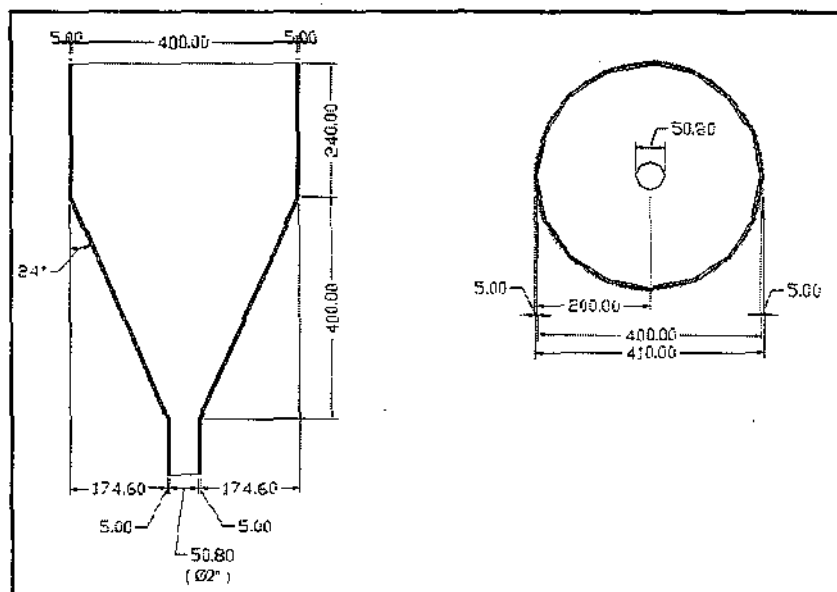


Figura 3.11. Desenho dos reservatórios.

3.2.7 - Instrumentação e controle

Para a medição das temperaturas, dada a faixa de operação (acima de 600°C), utilizou-se o modelo de termopar do tipo “k” recomendado por Bega *et al* (2003). Os termopares do tipo “k” são construídos por uma liga de cromel (Ni-Cr10) e uma liga de alumel (Ni95,4-Mn1,8-Si1,6-Al1,2) e operam na faixa de 0 a 1.200°C em atmosfera inerte ou oxidante e possuem uma margem de erro de $\pm 0,75\%$ do fundo de escala. Os termopares utilizados foram construídos segundo a norma ITS 90, pela Samrello Instrumentação Industrial de Blumenau-SC, com 300 mm de comprimento e 8 mm de espessura da haste em aço inox 316. Cabos de compensação do tipo “k” são usados para conectar os termopares aos transmissores de temperatura, localizados no painel de controle (Figura 3.12), que convertem o sinal de tensão em sinal de corrente 4-20 mA.

A medida de temperatura do pré-aquecedor, devido a sua configuração e potência instalada, necessita de uma metodologia diferenciada, pois o campo eletromagnético formado interfere na medida de temperatura, uma vez que o termopar é referenciado na mesma fonte de alimentação da resistência. Para contornar este problema, utiliza-se um linearizador (transmissor de temperatura) isolado óptica e galvanicamente (fonte 24V) do sistema. Esta estratégia eliminou os problemas de interferência de medida.

Para a medida de pressão na saída da bomba de alimentação utiliza-se um transmissor de pressão PSI-420 que opera na faixa de 0 a 10 Bar.

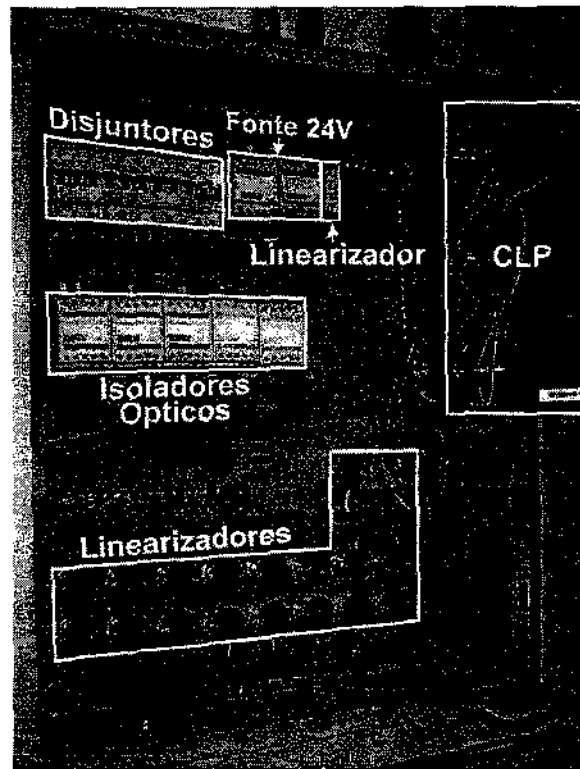


Figura 3.12. Vista do painel de controle do reator.

No reator foram instalados 14 termopares numerados de 1 a 14 a partir da saída do pré-aquecedor até a saída do reator, além do termopar tipo “k” do pré-aquecedor e dois medidores de temperatura do tipo PT-100 para aferição da temperatura na saída dos condensadores e um PT-100 para a medida da temperatura do isolamento do reator (Figura 3.14). Completam o sistema de medição um PT-100, um transmissor de pressão e um transmissor de velocidade do ar para medição da vazão de gás nitrogênio, quando usado.

Os termopares estão todos alinhados e posicionados no reator de maneira que o sensor (ponta da haste) fique alocado no centro da seção transversal do reator (Figura 3.13), padronizando a leitura dos dados de temperatura.

A calibração do sistema de medição de temperatura foi aferida no dia 22/11/2006 tendo o método de comparação com o padrão como referência. O certificado de calibração do padrão e as diferenças entre o sinal padrão e o sinal medido para cada termopar encontram-se no Anexo A.

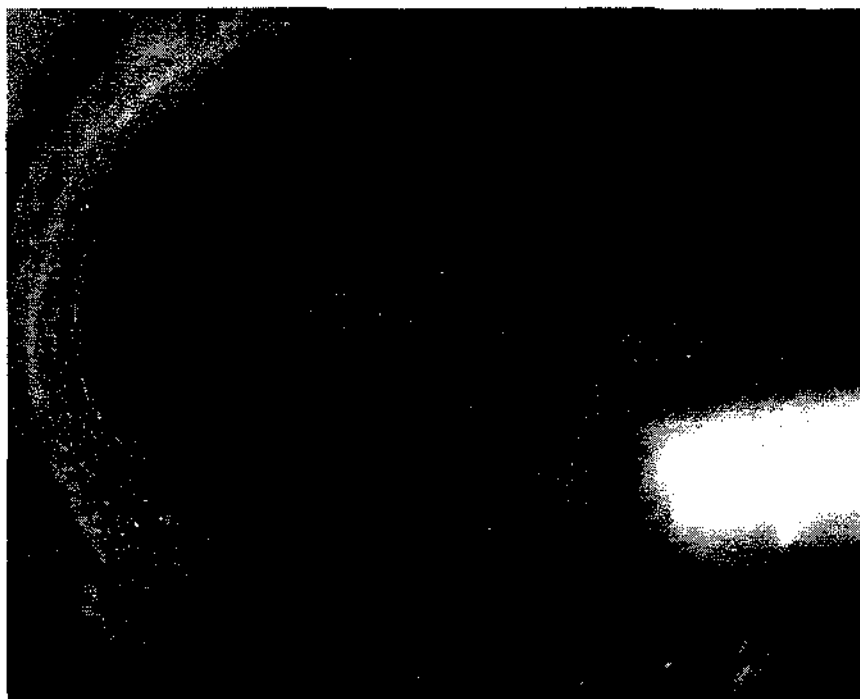


Figura 3.13. Vista do posicionamento dos termopares no reator.

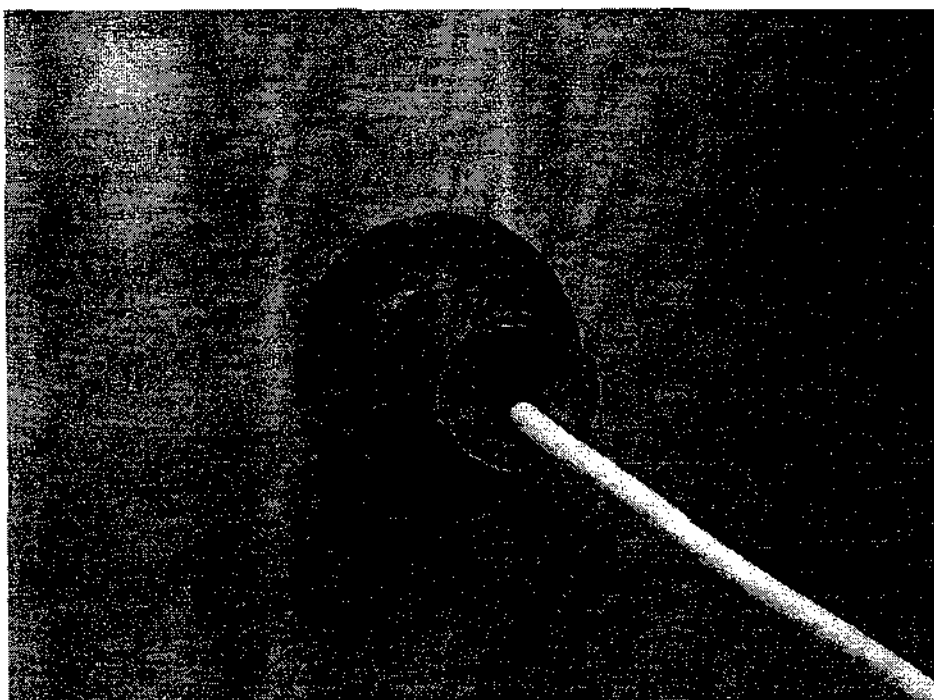


Figura 3.14. Vista da medida de temperatura do isolamento do reator.

Para o controle operacional da unidade são utilizados três controladores lógico programáveis (CLP) denominados CP1000 (Figura 3.15) e fabricados pela Softlution – Software Solutions Ltda. de Blumenau- SC. Cada controlador tem oito entradas analógicas, duas saídas analógicas e duas saídas digitais que podem ser ligados em rede, não havendo restrição quanto ao número de controladores, além da existência de um software interno de gerenciamento de endereços e interface com micro computador.

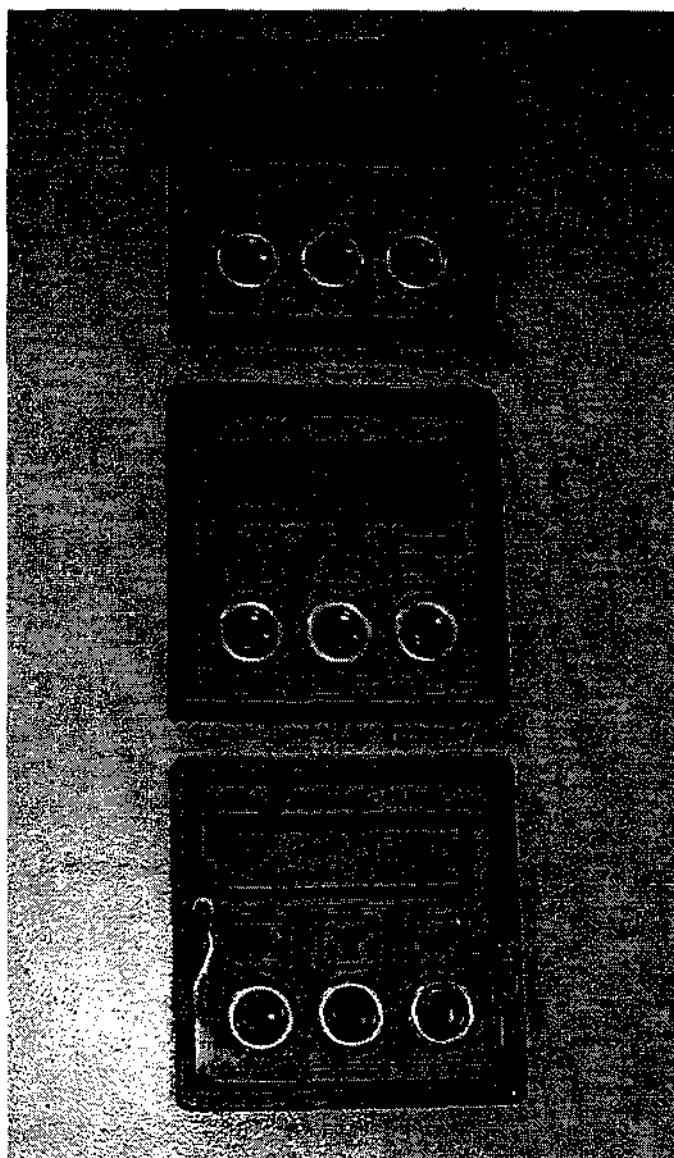


Figura 3.15. Visualização dos CLPs do reator.

A interface usuário/máquina é realizada através de um “software” supervisor do tipo SCADA (*software control and data acquisition*) (Figura 3.17, 3.18 e 3.19) e um micro-computador (Figura 3.16) com processador Pentium IV de 3,3 Ghz e 1 Gb de memória ram. Através do “software” supervisor desenvolvido, também, pela Softllution - Software Sollutions é possível ligar/desligar todas as malhas de controle, acompanhar “online” todas as variáveis de processo (temperatura, pressão, velocidade, vazão, entre outros) com atualização a cada segundo, registrar o consumo energético individual de cada malha de controle das resistências e armazenar essas informações em um banco de dados, resgatadas através de um arquivo de dados (formato .dat) para tratamento *off-line*.

Na Figura 3.17 se mostra a tela principal do “software” com destaque para as malhas de controle de temperatura do reator e do pré-aquecedor. A Figura 3.18 registra uma imagem do “software” com a janela do arquivo de entrada a partir do qual são armazenados todos os dados adquiridos e a Figura 3.19 mostra a imagem do software com a janela dos dados energéticos por malha de controle de temperatura e o consumo energético total, bem como a evolução do processo para acompanhamento “online”.



Figura 3.16. Micro computador usado no controle do reator pirolítico.

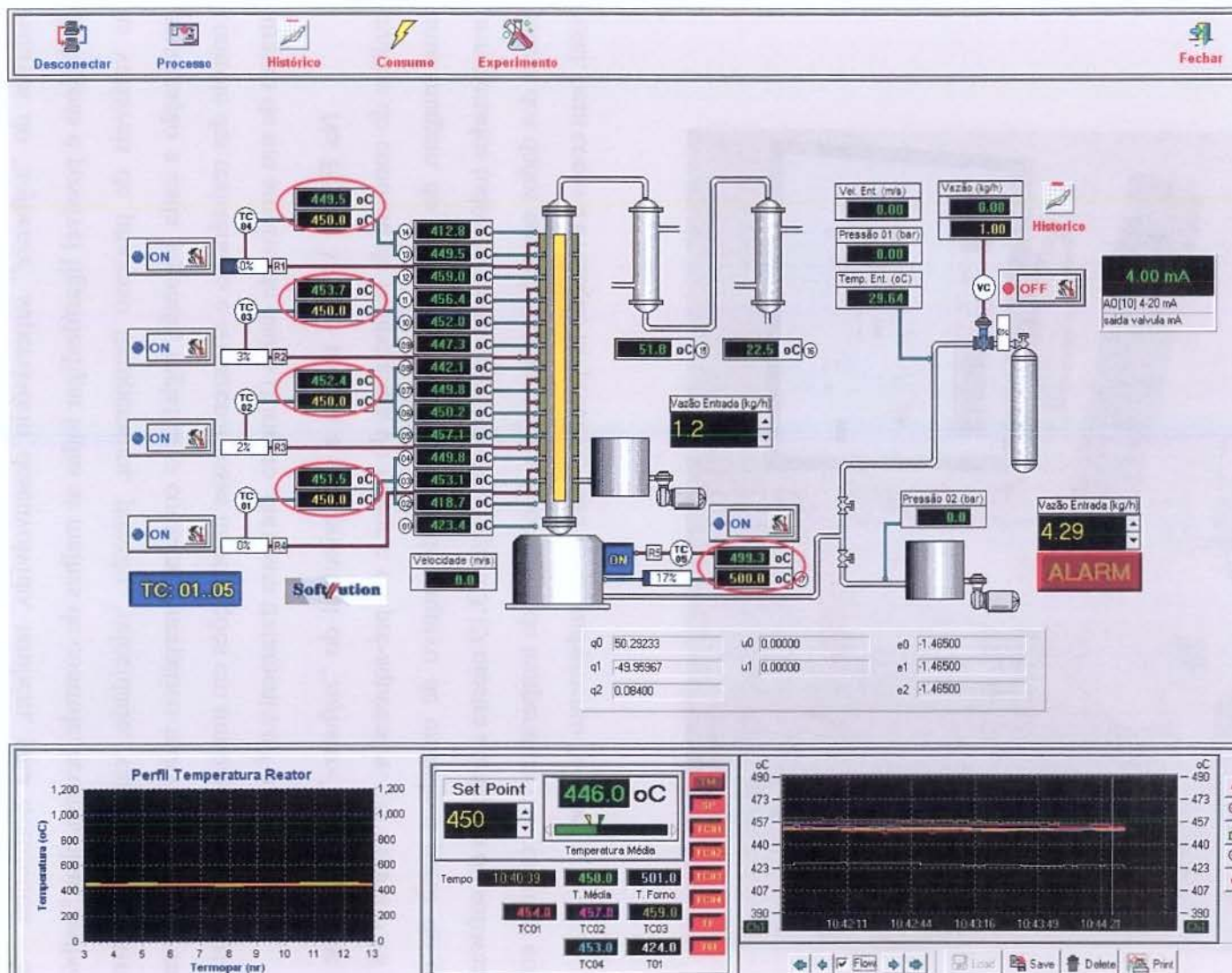


Figura 3.17. Painel do software supervisor de controle do reator pirolítico.

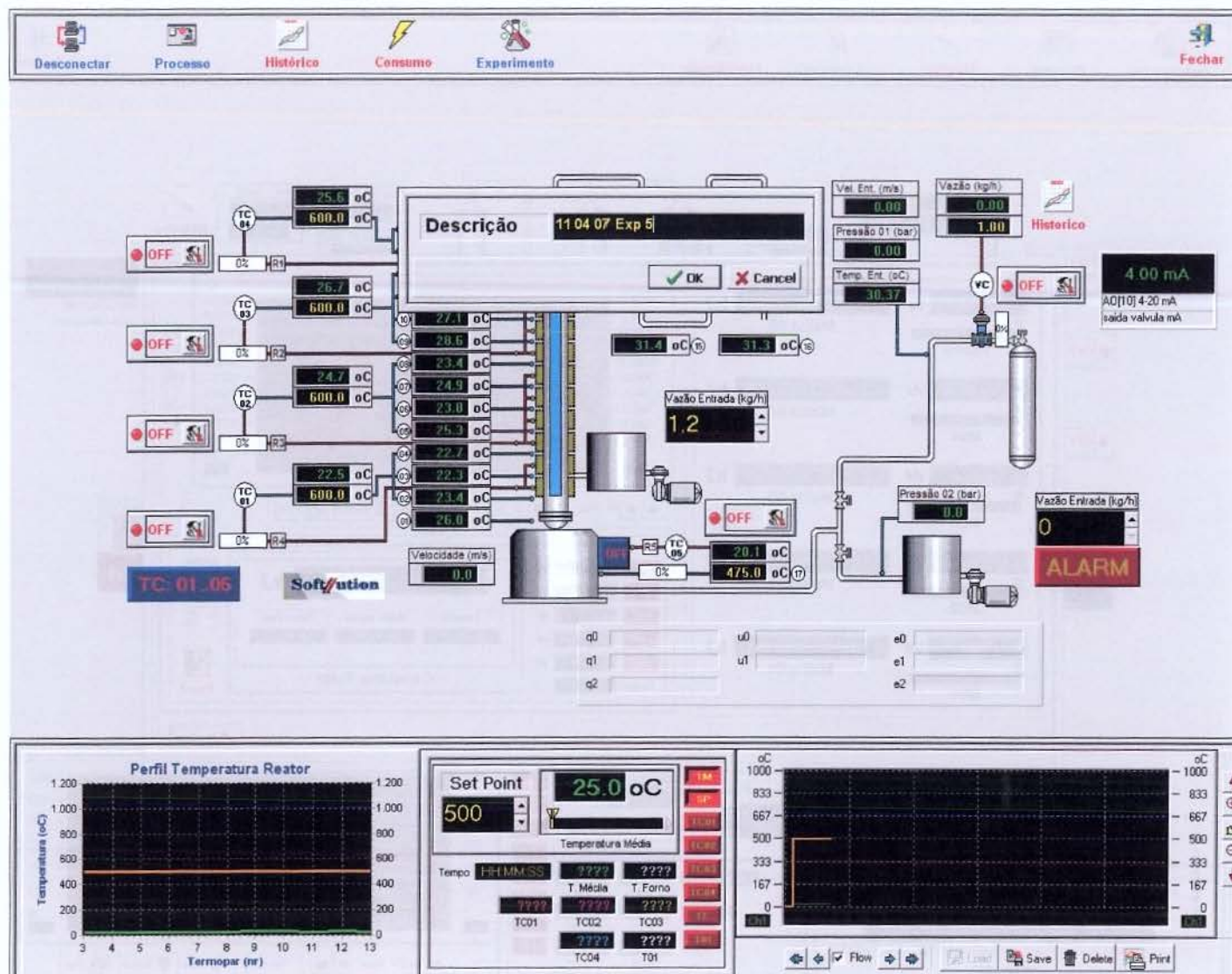


Figura 3.18. Pannel do *software* supervisorio de controle do reator pirolitico

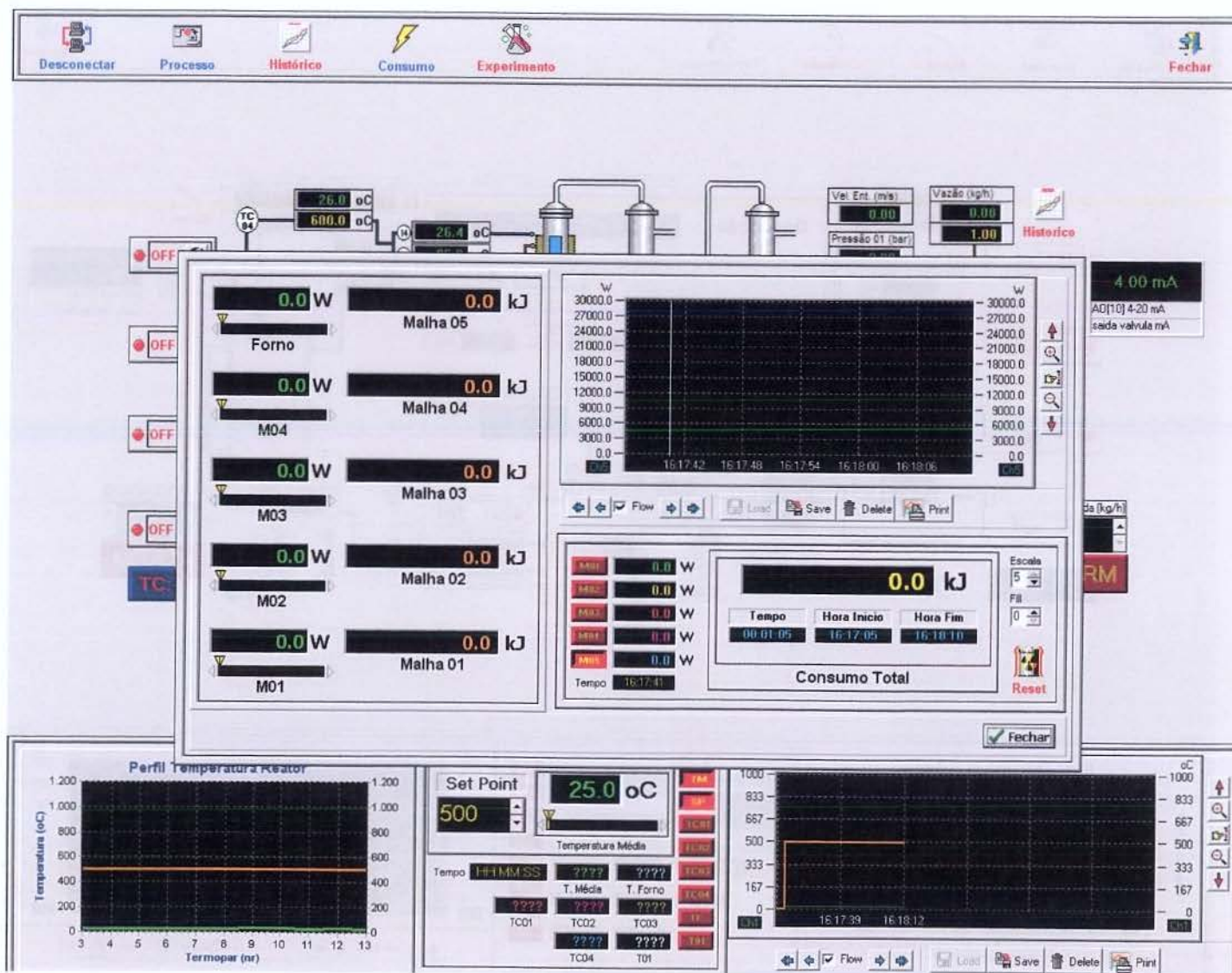


Figura 3.19. Painel do software supervisor de controle do reator pirolítico.

As malhas de controle das resistências do reator e do pré-aquecedor utilizam o controlador PID com discretização pelo método trapezoidal apresentado por Isermann (1981) e descrito pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned} u(k) &= u(k-1) + q_0 e(k) + q_1 e(k-1) + q_2 e(k-2) \\ q_0 &= k \left(1 + \frac{T_0}{2T_I} + \frac{T_D}{T_0} \right) \\ q_1 &= -k \left(1 + 2 \frac{T_D}{T_0} - \frac{T_0}{2T_I} \right) \\ q_2 &= k \frac{T_D}{T_0} \end{aligned} \tag{3.1}$$

Onde:

$u(k)$ é a ação de controle no tempo atual;

$u(k-1)$ é a ação de controle no tempo passado;

$e(k)$ é o erro no tempo atual;

$e(k-1)$ e $e(k-2)$ são os erros nos tempos passados;

q_0 , q_1 e q_2 são parâmetros do controlador;

k é o ganho;

T_0 é o tempo de amostragem;

T_I é o ganho integral;

T_D é o ganho derivativo.

A Figura 3.4 apresenta 6 malhas de controle assim distribuídas:

- Malha 01: Controle das resistências 1 e 2 do reator;
- Malha 02: Controle das resistências 3, 4, 5 e 6;
- Malha 03: Controle das resistências 7, 8, 9 e 10;
- Malha 04: Controle das resistências 11 e 12;

- Malha 05: Controle da temperatura do pré-aquecedor;
- Malha 06: Controle da vazão de nitrogênio;
- Controle de segurança da bomba de alimentação em função da pressão na saída da bomba.

A malha 06 não é utilizada quando da operação de craqueamento térmico de óleos vegetais e resíduos gordurosos.

As malhas de controle de temperatura do reator estão assim distribuídas quanto ao número de resistências (2:4:4:2) devido à necessidade de se atender a norma de equilibrar a demanda de energia das fases R, S, T (trifásico), então, as malhas 1 e 4 estão ligadas em 1 fase, as malhas 2 e 3 nas fases remanescentes.

As malhas 1, 2, 3 e 4 utilizam como variáveis controladas temperaturas médias e como variáveis manipuladas as resistências elétricas. A malha 01 tem como variável controlada a temperatura média dos termopares 3 e 4, a malha 02 utiliza a temperatura média dos termopares 5, 6, 7 e 8, a malha 03 tem como referência a temperatura média dos termopares 9, 10, 11 e 12 e a malha 04 utiliza a temperatura 13. A malha de controle 05 atua no controle de temperatura do pré-aquecedor e tem como variável controlada o termopar do pré-aquecedor.

A malha 06 que controla a vazão mássica de nitrogênio afere a velocidade, pressão e temperatura do gás e, por inferência do cálculo da vazão mássica, atua sobre uma válvula agulha com atuador pneumático e proporcional de controle de vazão de gás.

O controle de segurança desliga a bomba alimentadora caso a pressão na saída ultrapasse o valor de 0,4 Bar.

A Tabela 3.1 apresenta o esquema de ligação das entradas e saídas dos controladores. Por inspeção da Tabela 3.1 pode-se verificar que se procurou alocar, no mesmo controlador, as variáveis controladas com as variáveis manipuladas a fim de otimizar o gerenciamento de informações entre os controladores.

Tabela. 3.1. Descrição das entradas e saídas analógicas dos CLPs.

Descrição das variáveis de entrada e saída dos controladores do Reator de Craqueamento Térmico de Resíduos						
Cp1000 [1]	Analogic input	Descrição	Digital output	Descrição	Analogic output	Descrição
	0	Termopar 1	8	Malha 01	10	-
	1	Termopar 2	9	Malha 02	11	-
	2	Termopar 3				
	3	Termopar 4				
	4	Termopar 5				
	5	Termopar 6				
	6	Termopar 7				
	7	Termopar 8				
Cp1000 [2]	Analogic input	Descrição	Digital output	Descrição	Analogic output	Descrição
	0	Termopar 9	8	Malha 03	10	-
	1	Termopar 10	9	Malha 04	11	-
	2	Termopar 11				
	3	Termopar 12				
	4	Termopar 13				
	5	Termopar 14				
	6	15 - PT100 Condensador 1				
	7	16 - PT100 Condensador 2				
Cp1000 [3]	Analogic input	Descrição	Digital output	Descrição	Analogic output	Descrição
	0	PT100 - Válvula	8	Malha 05	10	Malha 06
	1	Pressão Válvula	9		11	Bomba Nemo
	2	Prassão Bomba Nemo				
	3	Anemômetro				
	4	Termopar Pré-Aquecedor				
	5	17 - PT100 Temp. Isol. Reator				
	6	18 - PT100 Temp. Isol Pré-Aque				
	7					

3.2.8 - Outros

Dado o caráter multi-propósito da unidade, um sistema de alimentação de sólidos, composto por reservatório, motor elétrico e redutor de velocidade acoplado a uma rosca transportadora e controlado por inversor de frequência, um sistema de alimentação de gás nitrogênio composto por cilindro, válvula de controle de vazão, transmissor de velocidade do ar e medidas de pressão e temperatura (item 3, 11, 15, 17, 18) foram acoplados. Esses sistemas foram idealizados para possibilitar o uso da pirólise de biomassa para craqueamento térmico de lignino-celulósicos. A Figura 3.20 mostra uma imagem panorâmica da unidade de craqueamento térmico contínuo construída para a realização dos experimentos.



Figura 3.20. Unidade de craqueamento térmico contínuo.

3.3 – Conclusões Parciais

Durante a realização da etapa de projeto e construção da unidade experimental e evolução operacional dos protótipos, muitas barreiras foram superadas.

A dificuldade financeira foi vencida com a submissão e aprovação de dois projetos à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Santa Catarina (FAPESC), com a utilização da taxa de bancada do CNPq e com o redirecionamento de recursos oriundos de projetos com financiamento privado.

O redirecionamento da pesquisa para uma unidade em escala de bancada mostrou-se adequado e possibilitou a construção de uma unidade com robusto sistema de controle e que permite a realização de experimentos de craqueamento térmico de biomassa.

A dedicação integral ao projeto foi fundamental para que sua execução fosse possível, pois a construção de uma planta experimental envolve distintas áreas do conhecimento e necessita do envolvimento de profissionais de outras áreas, portanto a execução de vários trabalhos em equipe foi imprescindível para atingir os objetivos propostos.

O envolvimento de alunos de iniciação científica e estagiários do curso de engenharia química da FURB também teve contribuição significativa, uma vez que houve trabalhos de manutenção na planta, o que compreende o desmonte, limpeza, substituição de peças, montagem, etc. e a realização de experimentos demanda uma certa logística de preparo das amostras, coleta dos produtos, armazenamento, recipientes, longos períodos de execução dos experimentos.

Os investimentos realizados em materiais e equipamentos, de forma a operacionalizar a planta com segurança, permitiu que todas as experimentações realizadas fossem concluídas sem a ocorrência de incidentes e acidentes. Essa unidade permite a execução de experimentos de investigação científica de craqueamento térmico de óleos e gorduras para a obtenção de biocombustíveis e aquisição de dados experimentais de rendimento e consumo energético do processo, cujos métodos utilizados estão descritos no próximo capítulo.

Capítulo 4 - Desenvolvimento de Métodos Experimentais

Nesse capítulo descrevem-se as metodologias científicas empregadas para realização de experimentos na unidade de craqueamento térmico com óleo de fritura e óleo de soja degomado cujos resultados estão presentes nesse trabalho.

4.1 - Descrição da metodologia

A metodologia consiste na execução de experimentos baseados em um planejamento experimental do tipo 2ⁿ, (Barros *et al*, 2003), com o intuito de se verificar a eficácia do processo com base no rendimento em produtos líquidos e na conversão de matéria-prima em produtos, para aferir as melhores condições operacionais do craqueamento térmico para cada tipo de resíduo.

De posse dos dados experimentais, faz-se o fechamento dos balanços de massa e energia, com o intuito de se determinar a energia consumida em cada ensaio.

4.2 - Calibração da Bomba de Alimentação

Para cada tipo de matéria-prima usada, a bomba “Nemo” foi calibrada para se determinar a vazão mássica em função da frequência, uma vez que a bomba dosadora é volumétrica. O procedimento de calibração consiste na alternância da frequência da bomba e registro da massa bombeada. Este procedimento é repetido em três vezes para assegurar a calibração.

4.3 - Procedimento Operacional da Unidade

A metodologia empregada para a realização dos experimentos consiste em iniciar o aquecimento da unidade através do ativamento das malhas de controle do pré-aquecedor e do reator até atingir as condições de operação do experimento. O incremento no aquecimento segue a atualização progressiva de “*set-point*” de 50 em 50 °C, até a temperatura de operação desejada, procedimento esse realizado num espaço de tempo de aproximadamente 2 horas.

Após esse procedimento, inicia-se a alimentação de água, na mesma vazão mássica do experimento a ser realizado de forma a viabilizar condições estáveis de operação da planta. Esse procedimento é realizado por um período de aproximadamente 3 horas.

Nos gráficos de acompanhamento “*online*” dos perfis de temperatura do reator, identifica-se a estabilidade do processo. Uma vez atingida a condição estável com água, inicia-se a alimentação da matéria-prima do experimento, de forma a atingir o novo estado estacionário do processo, pois a temperatura de saída da serpentina do pré-aquecedor muda de substância para substância. Esse procedimento experimental leva em torno de 3 horas.

Com o uso do material gorduroso acompanham-se novamente os perfis de temperatura, até o estado estacionário do processo, quando se esgota o reservatório da bomba e conseqüente adição da massa gordurosa para aquisição de dados experimentais. Adicionado o material do experimento, nove minutos são necessários para o fechamento das válvulas na entrada dos reservatórios, abaixo dos condensadores, para esgotar seu conteúdo, e registra-se, no “*software*”, novo arquivo de dados relacionado com aquele ensaio experimental. Os nove minutos foram determinados experimentalmente como o tempo necessário para que o material adicionado na bomba chegue ao condensador (vazão de 3 kg/h). Esse período de tempo pode ser identificado na transição de alimentação de água para alimentação de óleo, com a presença de gases não-condensáveis.

Iniciado o experimento, o processo segue sua operação até o esgotamento do material gorduroso adicionado (Ex. 10 kg) no reservatório da bomba, e quando do

esgotamento desse, procede-se um novo experimento mediante adição de nova amostra ou quantidade extra do mesmo material e após 9 minutos encerra-se o arquivo de dados do ensaio, fecham-se as válvulas de entrada dos reservatórios e esvaziam-se os produtos que são armazenados em reservatórios plásticos, que são pesados e identificados.

Amostras de 5 ml de cada produto de cada experimento são retiradas, etiquetadas e enviadas para a análise cromatográfica (Figura 4.1) e amostras de 100 ml são destiladas usando o método de destilação simples com a finalidade de obter as curvas de destilação dos produtos do craqueamento térmico e compará-las com as curvas da gasolina e do diesel derivados de petróleo.

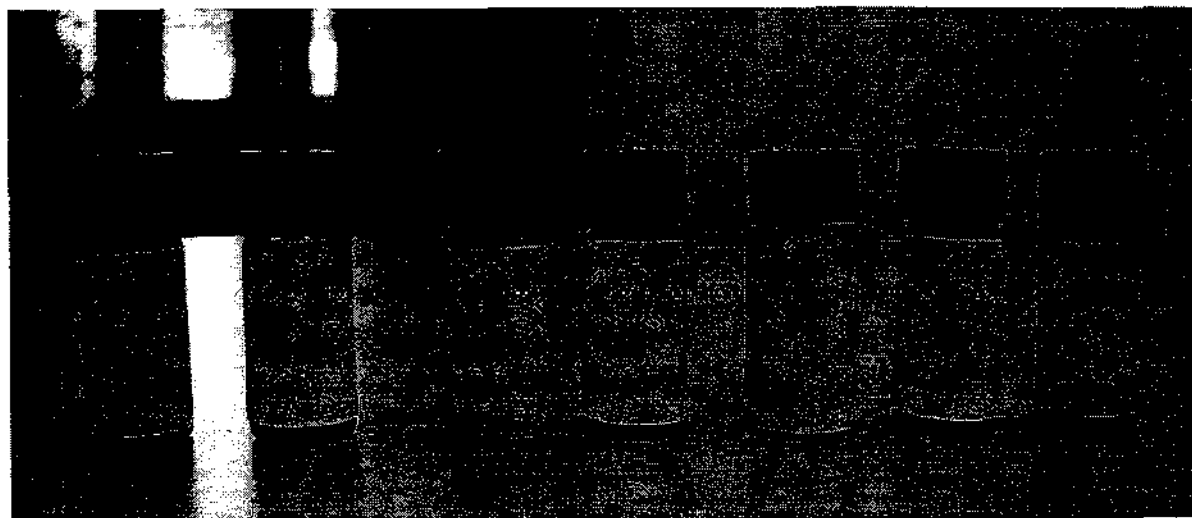


Figura 4.1. Amostras coletadas para análise cromatográfica.

4.4 - Procedimento de Limpeza do Reator

Observou-se durante os ensaios experimentais a ocorrência de formação de coque e incrustações no reator e nas tubulações. Este inconveniente leva a entupimento e conseqüente aumento de pressão colocando em risco a segurança do local, uma vez que se

trabalha com elevadas temperaturas e material inflamável. Para se evitar o desmonte do equipamento para limpeza, utiliza-se um procedimento de limpeza com queima controlada.

O procedimento de limpeza consiste na alimentação de água por um período de aproximadamente 1 hora, para limpeza e arraste com vapor superaquecido. Após, gás nitrogênio é alimentado no reator, para arraste de voláteis e demais substâncias, por aproximadamente 2 horas. Em seguida, adiciona-se ar atmosférico proveniente de um compressor, para que o processo de queima controlada ocorra, promovendo limpeza no reator. Uma vez identificada a combustão dentro do reator, através da inspeção do aumento exponencial das temperaturas, a alimentação de ar é fechada quando valores superiores a 700 °C são identificados. Esse procedimento é realizado até a estabilidade de temperaturas em patamares baixos, em aproximadamente 8 horas.

4.5 – Análise dos Produtos

4.5.1. Determinação de Rendimento

A determinação do rendimento em produtos líquidos do craqueamento térmico ou pirólise é feita utilizando-se a Equação 4.1

$$\text{Rendimento em Produtos Líquidos} = \frac{\text{Massa de Produtos Líquidos}}{\text{Massa de Biomassa Total}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

Na Equação 4.1, a massa de produtos líquidos corresponde à soma das massas obtidas nos dois trocadores e considera-se que a massa remanescente é gás não-condensável à temperatura e pressão ambientes.

4.5.2 Análise Cromatográfica

Para as análises dos produtos, as frações orgânicas obtidas do craqueamento térmico oriundas do primeiro e segundo condensadores, foram analisadas em um Cromatógrafo Gasoso Varian CP-3800 (Figura 4.4) equipado com Detector de Ionização por Chama e coluna CP Sil 8Cb Low Bleed (30 m x 0,25 mm – filme 0,25 μ m), com injetor a 250 °C, detector a 280 °C e forno 60 °C (5 min) – 5 °C min⁻¹ @ 250 °C (12 min).

A análise de identificação qualitativa dos compostos é realizada através de comparação com o padrão de série homóloga de n-alcenos e a quantificação dos compostos é relativa, sendo função da área individual de cada pico com a área total do cromatograma.

Estabelece-se, como critério de compostos desejáveis, aqueles com número inferior a 23 carbonos (<C23) na cadeia carbônica. Dentro dessa análise, quantifica-se a percentagem de compostos situados na faixa de C4 a C10, que são os compostos que compõem a gasolina, de C11 a C22, compostos que compõem o diesel e de C23 e maiores.

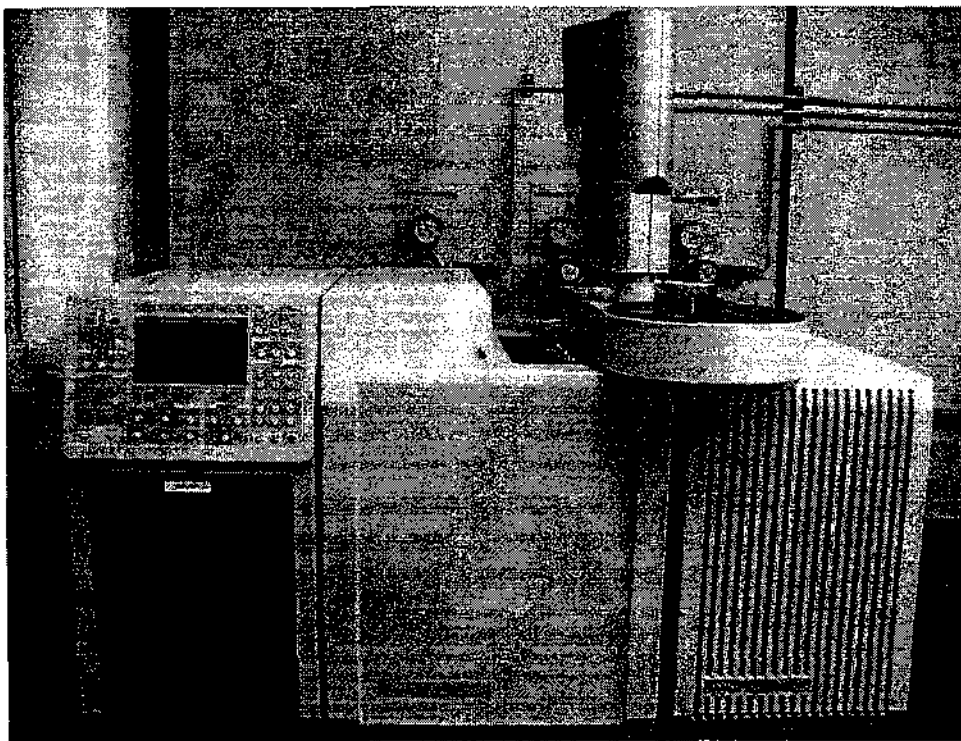


Figura 4.4. Vista do cromatógrafo gasoso.

Uma amostra de gás coletada durante o experimento 3 foi submetida à análise química em um cromatógrafo Shimadzu GC-17A equipado com detector de ionização por chama com coluna Carboxem 1000 (60/80) (4,57 m x 3,17 mm) com injetor a 100 °C, detector a 280 °C e forno 40 °C (6 min) – 20 °C min⁻¹ @ 220 °C (20 min) e a quantificação absoluta e a identificação dos compostos da fase gasosa foram realizadas usando misturas padrões comerciais fornecidas pela White Martins S.A.

As análises são realizadas no Laboratório de Cromatografia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de Blumenau da Universidade Regional de Blumenau (IPTB-FURB), laboratório credenciado junto a ANP e responsável pela monitoração da qualidade dos combustíveis do Estado de Santa Catarina. As análises de poder calorífico superior (PCS) dos produtos líquidos foram realizadas utilizando-se o equipamento IKA CCT 2000 que opera segundo a ASTM 240D. Com a coleta de uma amostra do gás não-condensável é possível calcular o PCS do gás de acordo com a correlação proposta por Ravich (1977) e apresentada na Equação (4.2).

$$PCS = 30,2.CO + 30,5.H_2 + 61.H_2S + 95.CH_4 + 166C_2H_6 + 237C_3H_8 + 307C_4H_{10} + 377C_5H_{12} + 150C_2H_4 + 220C_3H_6 + 290C_4H_8 + 360C_5H_{10} + 350C_6H_6 \quad (4.2)$$

4.5.3 Curva de Destilação a Pressão Atmosférica

Considerando a relevância científica do método descrito, utiliza-se o método da destilação simples à pressão atmosférica para caracterização dos produtos 1 e 2 dos experimentos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 do craqueamento de óleo de soja degomado com o intuito de comparação com os dados das curvas de diesel e gasolina fósseis.

O procedimento utilizado para a realização da curva de destilação é baseado nas especificações de operação e aparato experimental contidas na Norma Brasileira ABNT 9619 (NBR, 2005) que se refere à destilação simples à pressão atmosférica de produtos de petróleo.

O aparato experimental da unidade de destilação montado de acordo com a Figura 4.2 consiste de balão de destilação de 125 ml com esferas de vidro, cabeça de destilação com um PT-100 para aferir a temperatura de entrada do vapor no condensador, condensador, banho termostático responsável pelo resfriamento da água do condensador, alonga, uma fonte de calor (manta aquecedora), os suportes do balão e do condensador, uma proveta de 100 ml para coletar o destilado e um béquer com água resfriada cujo tamanho possibilite o condicionamento da proveta para manter o condensado sob resfriamento e evitar a vaporização dos compostos voláteis.

O método consiste na coleta de 100 ml de amostra em uma proveta, cuja massa é aferida em uma balança analítica e a amostra acondicionada em um balão de destilação de 125 ml com massa conhecida. Com a unidade de destilação montada (Figura 4.3) a amostra é submetida a aquecimento lento e gradativo para vaporização dos compostos do bio-óleo. A partir de 5 ml (início de graduação da proveta) anota-se o incremento do volume de ml em ml com a respectiva temperatura indicada no PT-100 até o instante em que não ocorre mais incremento de temperatura e até o esgotamento do volume do balão. Em seguida, o volume e a massa de condensado na proveta são anotados juntamente com a massa remanescente no balão de destilação.

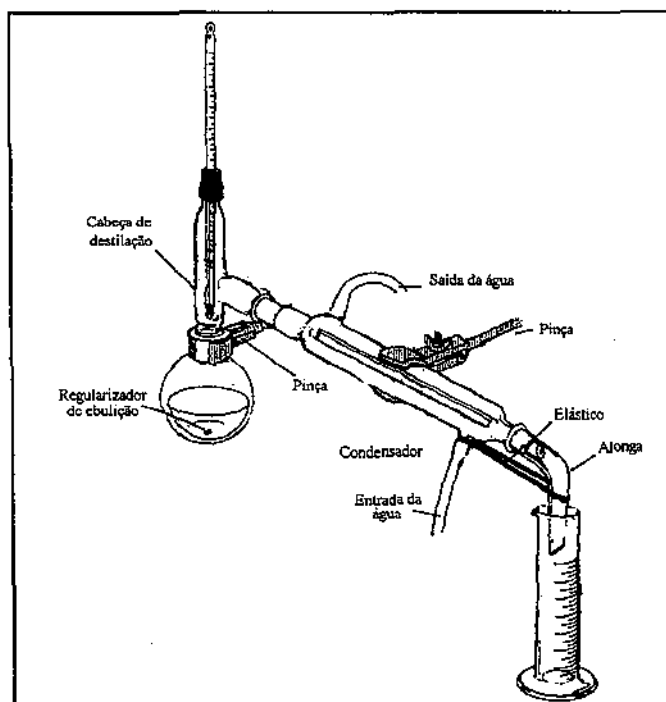


Figura 4.2. Esquema de unidade de destilação simples a pressão atmosférica.

A NBR 9619 referencia que a temperatura do banho do condensador deve situar-se na faixa de 0-5°C para a gasolina de 0-60°C para o diesel; como as amostras de bio-óleo contém produtos das duas faixas de compostos, inicia-se a destilação com a temperatura do banho na faixa de 4°C e quando a temperatura do vapor na entrada do condensador atinge 200°C, a cada 50°C incrementa-se a temperatura do banho em 10°C. Esse procedimento é necessário para evitar a solidificação de material no condensador.

O método descrito acima e um aparato de destilação simples idêntico ao da Figura 4.3, porém com um balão com capacidade de 3 litros, foi utilizado para a realização de cortes e a obtenção de amostras de produtos na faixa de TPB final da gasolina de 220°C, de acordo com a portaria ANP 309 (ANP, 2007) que descreve as especificações da gasolina, e de produtos na faixa do diesel ($150 < \text{TPB} < 407^\circ\text{C}$), com base na portaria da ANP 310 (ANP, 2007) que apresenta as especificações do diesel.

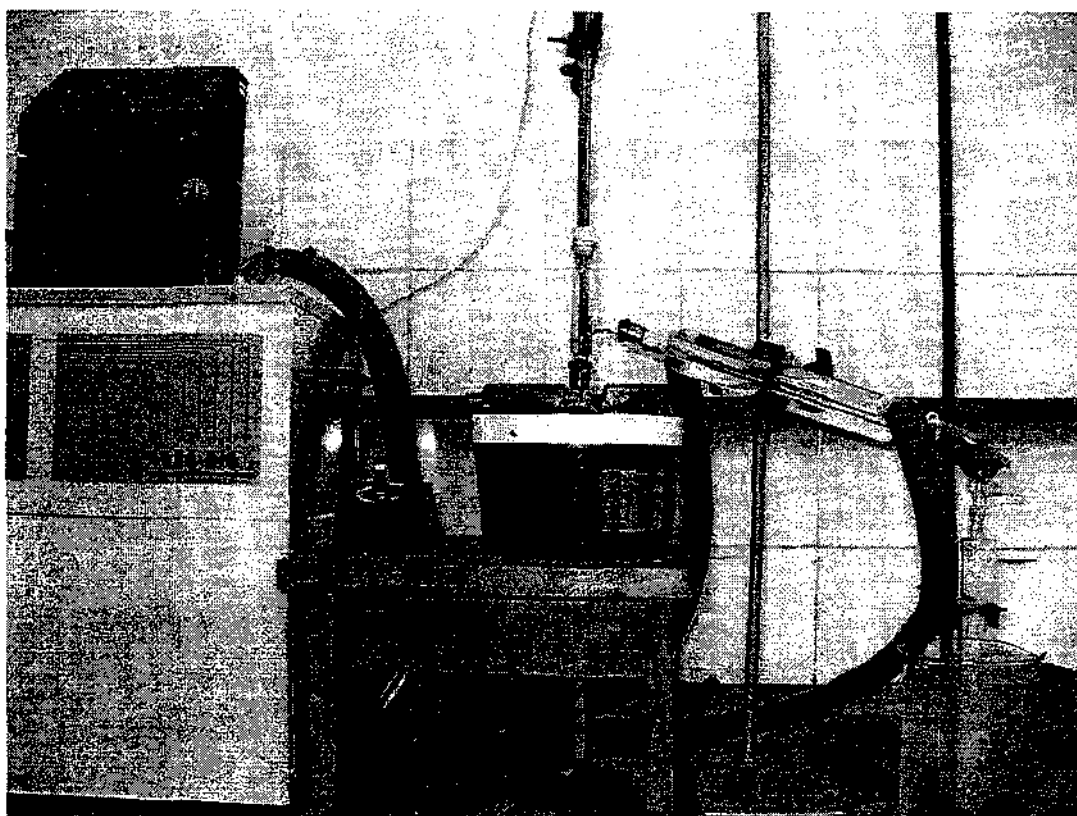


Figura 4.3. Vista da unidade de destilação simples.

4.6 – Análise Térmica do Processo

Para determinação da entalpia de reação e da entalpia de vaporização idealiza-se a situação física descrita na Figura 4.5 onde, tanto o pré-aquecedor quanto o reator são considerados como sistemas de mistura perfeita conectados em série e para isso admite-se que todo o líquido alimentado no pré-aquecedor é vaporizado e que todo o vapor sofre reação no reator e se transforma em produtos, que a operação do reator é isotérmica e admite-se o estado estacionário.

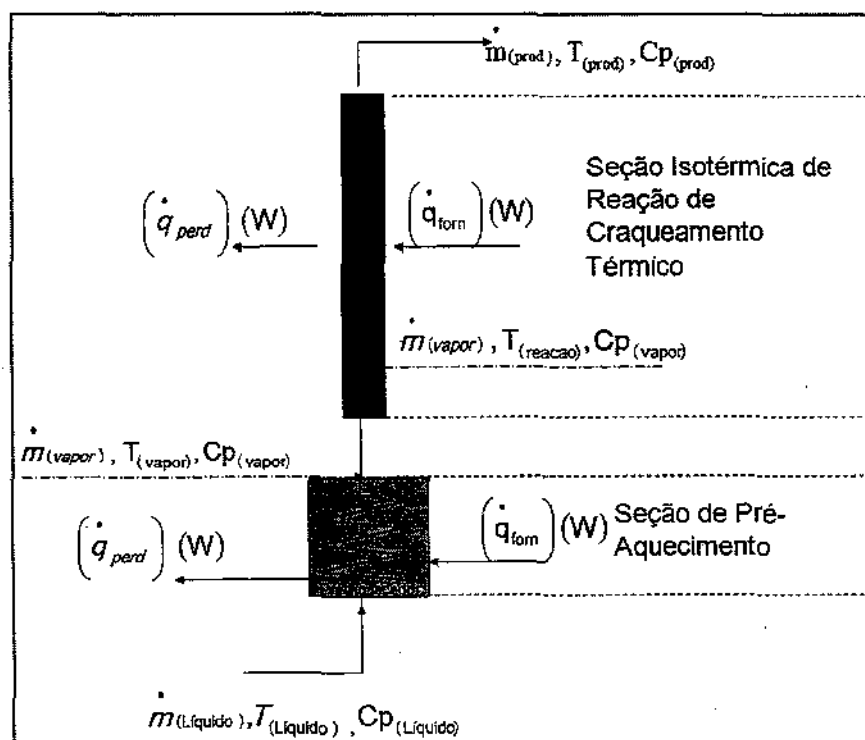


Figura 4.5. Situação física idealizada.

Assim, os balanços transientes de massa e energia do pré-aquecedor e do reator ficam:

Balanço de massa para o pré-aquecedor,

$$\frac{d}{dt} [m_{(Pré-Aquecedor)}] = \dot{m}_{(Líquido)} - \dot{m}_{(Vapor)}; \quad (4.3)$$

Balanço de energia para o pré-aquecedor,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [m_{(Pré-aquecedor)} \cdot Cp_{(Vapor)} \cdot T_{(Vapor)}] &= [\dot{m}_{(Líquido)} Cp_{(Líquido)} T_{(Líquido)}] - \\ &[\dot{m}_{(Vapor)} Cp_{(Vapor)} T_{(Vapor)}] - [\Delta H_{(Vaporização)} \cdot \dot{m}_{(Líquido)}] - (\dot{q}_{perd})_{(Pré-Aquecedor)} + \\ &(\dot{q}_{forn})_{(Pré-Aquecedor)} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Balanço de massa para o reator,

$$\frac{d}{dt} [m_{(Reator)}] = \dot{m}_{(Vapor)} - \dot{m}_{(Prod)}; \quad (4.5)$$

Balanço de energia para o reator,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [m_{(Reator)} \cdot Cp_{(Prod)} \cdot T_{(Reação)}] &= [\dot{m}_{(Vapor)} Cp_{(Vapor)} T_{(Vapor)}] - \\ &[\dot{m}_{(Prod)} Cp_{(Prod)} T_{(Reação)}] - [\Delta H_{(Reação)} \cdot \dot{m}_{(Vapor)}] - (\dot{q}_{perd})_{(Reator)} + \\ &(\dot{q}_{forn})_{(Reator)} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Onde:

$\dot{m}_{(Líquido)}$ é a vazão mássica de líquido (kg/s);

$\dot{m}_{(Vapor)}$ é a vazão mássica de vapor (kg/s);

$\dot{m}_{(Prod)}$ é a vazão mássica de produtos (kg/s);

$Cp_{(Líquido)}$ é a capacidade calorífica do líquido (kJ/kg.C);

$T_{(Líquido)}$ é a temperatura do líquido (°C);

$Cp_{(Vapor)}$ é a capacidade calorífica do vapor (kJ/kg.C);

$Cp_{(Prod)}$ é a capacidade calorífica dos produtos; (kJ/kg.C)

$T_{(Reação)}$ é a temperatura de reação (°C);

$\Delta H_{(vaporização)}$ é a entalpia de vaporização (kJ/kg);

$(\dot{q}_{perd})_{(Pré-Aquecedor)}$ é a taxa de energia perdida no pré-aquecedor (kJ/s);

$(\dot{q}_{forn})_{(Pré-Aquecedor)}$ é a taxa de energia fornecida no pré-aquecedor (kJ/s);

$(\dot{q}_{perd})_{(Reator)}$ é a taxa de energia perdida no reator (kJ/s);

$(\dot{q}_{forn})_{(Reator)}$ é a taxa de energia consumida no reator (kJ/s)

Considerando a operação em estado estacionário para a determinação das entalpias de vaporização e de reação tem-se:

Balanco de massa para o pré-aquecedor,

$$\dot{m}_{(Líquido)} = \dot{m}_{(Vapor)} \quad (4.7)$$

Balanco de massa para o reator,

$$\dot{m}_{(Vapor)} = \dot{m}_{(Prod)} \quad (4.8)$$

Ou globalmente,

$$\dot{m}_{(Líquido)} = \dot{m}_{(Vapor)} = \dot{m}_{(Prod)} \quad (4.9)$$

Balanco de energia para o pré-aquecedor,

$$\Delta H_{(vaporização)} = \frac{[\dot{m}_{(Líquido)} Cp_{(Líquido)} T_{(Líquido)}] - [\dot{m}_{(vapor)} Cp_{(vapor)} T_{(vapor)}] - (q_{perd})_{(Pré-Aquecedor)} + (q_{forn})_{(Pré-Aquecedor)}}{\dot{m}_{(Líquido)}} \quad (4.10)$$

Balço de energia para o reator,

$$\Delta H_{(Reação)} = \frac{[\dot{m}_{(vapor)} Cp_{(vapor)} T_{(vapor)}] - [\dot{m}_{(Prod)} Cp_{(Prod)} T_{(Reação)}] - (q_{perd})_{(Reator)} + (q_{forn})_{(Reator)}}{\dot{m}_{(vapor)}} \quad (4.11)$$

Considerando conhecidas as vazões mássicas, temperaturas, capacidades caloríficas e a energia fornecida tanto para o pré-aquecedor quanto para o reator, para o cálculo das entalpias é necessário estimar a energia perdida no pré-aquecedor e no reator, e para isso utiliza-se a Equação (4.12) onde o coeficiente de convecção natural é calculado a partir do número de Grashof (Gr_L) (Kreith, 2003).

$$q_{1(perd)} = h_{(conv)} \cdot A (T_{(ext)} - T_{(amb)}) \quad (4.12)$$

De posse das variáveis de processo como, a energia total consumida durante o experimento e os valores de poder calorífico superior (PCS) dos produtos, é possível realizar a análise térmica do processo. A energia total consumida no reator é obtida através da Equação (4.13)

$$q_{(total)} = \frac{(q_{forn})_{(Pré-Aquecedor)} + (q_{forn})_{(Reator)}}{\dot{m}_{(Líquido)}} \quad (4.13)$$

A energia remanescente disponível, admitindo-se que todos os produtos sejam utilizados como combustíveis é quantificada na Equação (4.14) através da determinação do PCS dos produtos,

$$q_{disp} = PCS_{(Líquido)} \cdot X_{(Líquido)} + PCS_{(Gás)} \cdot X_{(Gás)} \quad (4.14)$$

De posse dos valores de energia total consumida durante o experimento e com a energia disponível dos produtos, é possível calcular o percentual de energia excedente através da Equação (9),

$$q_{exc} = \frac{q_{Total}}{q_{disp}} \cdot 100 \quad (4.15)$$

Onde:

A é a área do isolamento (m^2);

$h_{(conv)}$ é o coeficiente de convecção natural ($kJ/m^2\text{°C}$);

$T_{(ext)}$ é a temperatura de parede do isolamento ($^{\circ}C$);

$T_{(amb)}$ é a temperatura ambiente ($^{\circ}C$);

$q_{(total)}$ é a energia total consumida (kJ/kg);

$PCS_{(Líquido)}$ é o poder calorífico superior dos produtos líquidos (kJ/kg);

$X_{(Líquido)}$ é a fração mássica de líquidos;

$PCS_{(Gás)}$ é o poder calorífico superior dos produtos gasosos (kJ/kg);

$X_{(Gás)}$ é a fração mássica de líquidos

q_{disp} é a energia disponível dos produtos (kJ/kg);

q_{exc} é percentual de energia excedente (kJ/kg).

4.7 - Planejamento dos Experimentos

Neste item faz-se a descrição dos experimentos realizados quanto aos parâmetros de operação usados, com destaque para as temperaturas de operação, teor de água na mistura, vazão mássica e tempo de operação. Todos os parâmetros de operação possibilitaram a obtenção de dados experimentais que resultaram nos produtos da reação.

4.7.1 – Experimentos preliminares

Foram realizados experimentos preliminares para a verificação da viabilidade técnica do craqueamento térmico de triglicerídeos utilizando-se óleo de fritura. Os experimentos com óleo de fritura foram idealizados de acordo com a Tabela 4.1 e consistem da variação da temperatura de craqueamento térmico com uma alimentação de 3 kg/h e uma concentração de água na solução de 50%.

Tabela 4.1. Planejamento dos experimentos preliminares com óleo de fritura.

Experimento	Temperatura (°C)	Concentração de água (%)	Vazão mássica (kg/h)	Tempo de operação (h)
1	475	50	3	1
2	525	50	3	1
3	575	50	3	1

4.7.2 - Óleo de soja degomado

As variáveis utilizadas no primeiro planejamento experimental foram a temperatura de craqueamento e a concentração de água, que possibilitaram avaliar a influência do teor de água na reação de craqueamento de óleo de soja, tendo como base o trabalho desenvolvido por Hu *et al* (2000), que utilizaram água na produção de produtos químicos, a partir do metil ricinolato. Para cada experimento foram alimentados 10 kg de solução a uma vazão mássica fixa de 3 kg/h e a temperatura do pré-aquecedor fixa com um “set-point” de 475 °C.

Para os experimentos com o óleo de soja degomado, elaborou-se o planejamento experimental presente na Tabela 4.2. e com sua descrição detalhada na Tabela 4.3.

Com a execução deste planejamento experimental consolidou-se a metodologia de execução sistemática de experimentos, para cada tipo de matéria-prima, que permitiu identificar as condições operacionais que favorecem a produção de líquidos (biocombustíveis) com um bom rendimento em produtos desejáveis.

Os resultados experimentais de análise química dos produtos e a análise térmica do processo permitirão identificar viabilidade técnica e a condição operacional adequada que servirá de base para o projeto conceitual básico para ampliação de escala do processo.

Tabela 4.2 Planejamento Experimental.

Planejamento Experimental		
Experimento.	Temperatura	Água:Óleo
1	+	+
2	+	-
3	-	+
4	-	-
5	+/-	+/-
6	+/-	-

Tabela 4.3. Descrição dos experimentos com base no planejamento.

Experimento	Temperatura de craqueamento (°C)	Concentração de água no óleo (%)	Massa de óleo (kg)	Massa de água (kg)	Vazão Mássica (kg/h)
Exp. 01	600	10	9	1	3
Exp. 02	600	0	10	0	3
Exp. 03	450	10	9	1	3
Exp. 04	450	0	10	0	3
Exp. 05	525	5	9,5	0,5	3
Exp. 06	525	0	10	0	3

4.8 – Conclusões Parciais

A execução dos experimentos com base nas metodologias descritas nesse capítulo permite identificar condições operacionais eficazes e obter dados experimentais sobre os rendimentos em produtos líquidos e gasosos, a energia consumida durante o processo, a entalpia da reação de craqueamento e de vaporização do óleo além da análise físico-química dos produtos.

Capítulo 5 – Dinâmica do Processo e Ensaios Experimentais

Nesse capítulo apresentam-se os ensaios experimentais planejados e realizados de acordo com a metodologia descrita no capítulo anterior, utilizando-se a unidade de craqueamento térmico que possibilitou a obtenção de biocombustíveis.

5.1 - Óleo de soja degomado

5.1.1 – Procedimentos do Experimento 01

Baseado na metodologia descrita e no planejamento experimental elaborado e descrito nas Tabelas 4.1 e 4.2, a Figura 5.1 descreve-se os perfis dinâmicos de temperatura do reator durante a alimentação de óleo para atingir a condição estacionária do processo, isto é, o procedimento anterior à realização dos experimentos.

Na Figura 5.1 nota-se o incremento da temperatura pelo perfil do termopar 01, que mede a temperatura de saída do pré-aquecedor até o alcance de uma condição de estabilidade e a variação dos perfis de temperatura média das malhas de controle do reator. Observa-se que o perfil de temperatura média da malha 01 apresenta comportamento distinto do perfil das demais malhas de controle e com o alcance do estado estacionário ocorre a sobreposição dos valores de temperatura média para todas as malhas de controle e assim identificada a condição de estabilidade do processo.

Uma vez alcançado o estado estacionário do processo, adiciona-se a matéria relacionada ao experimento 1 (10000 g). A Figura 5.2 descreve as condições operacionais do experimento 1 com alimentação da mistura com 9000 g de óleo de soja degomado e 1000 g de água a uma vazão mássica de 3,06 kg/h totalizando o tempo de operação de 11.740 segundos de experimento.

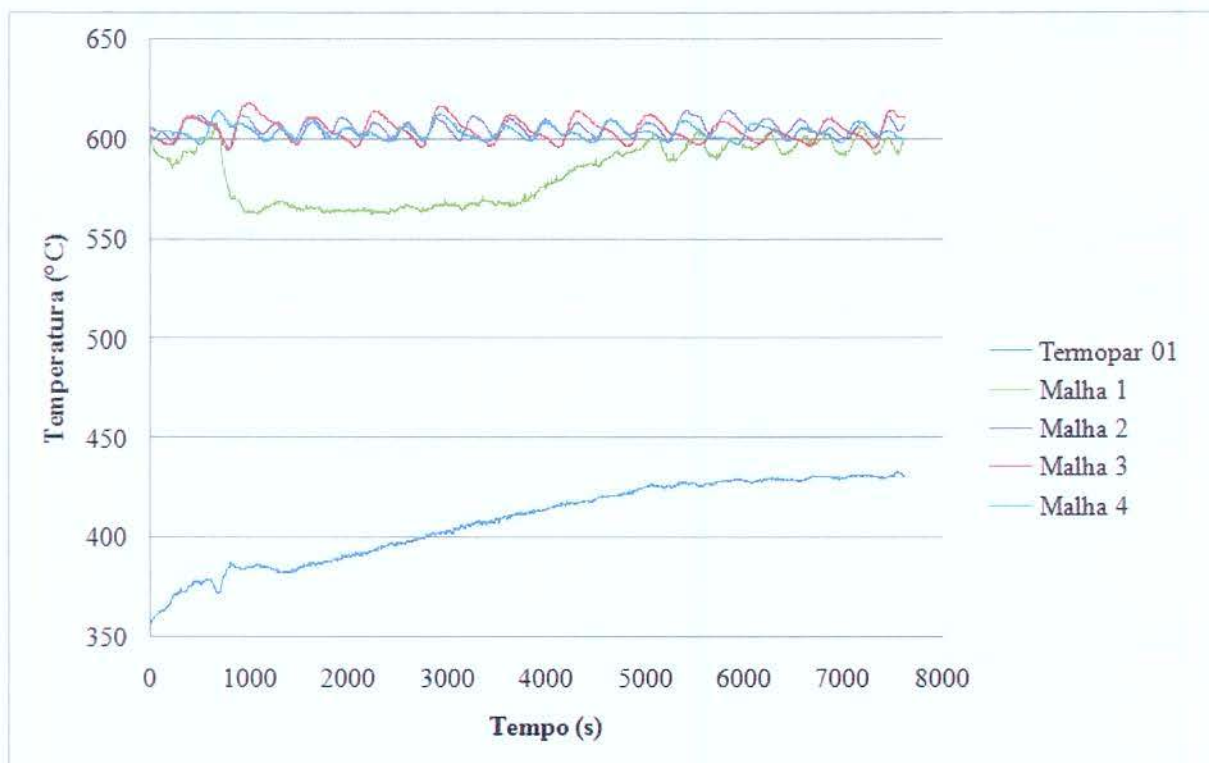


Figura 5.1 Perfis de temperatura do estado estacionário do Experimento 1.

A temperatura média de operação do reator situou-se na faixa 604,9 °C e a da saída do pré-aquecedor com 439,9 °C. Os produtos obtidos em cada reservatório foram separados da fração aquosa por decantação e quantificados, sendo a massa orgânica 1, resultante do primeiro condensador, de 1.840 gramas e a massa orgânica 2, do segundo trocador, de 1.240 gramas e a fração aquosa com 1.080 gramas (Figura 5.2) totalizando aproximadamente 34% de rendimento em produtos líquidos coletados.

A Figura 5.3 descreve os perfis de temperatura de todos os termopares do reator (3 ao 13) e as Figuras 5.4 e 5.5 descrevem os perfis de temperatura das temperaturas médias das malhas de controle do reator e da temperatura média do reator durante o experimento 1. Ressalta-se que os gráficos do Experimento 1 apresentam oscilações após 2.000 segundos até próximo de 4.000 segundos, decorrente do micro-computador utilizado para aquisição de dados e controle do reator ter sofrido uma trava de sistema operacional, gerando a descontinuidade observada e inconsistência temporária dos dados experimentais obtidos.

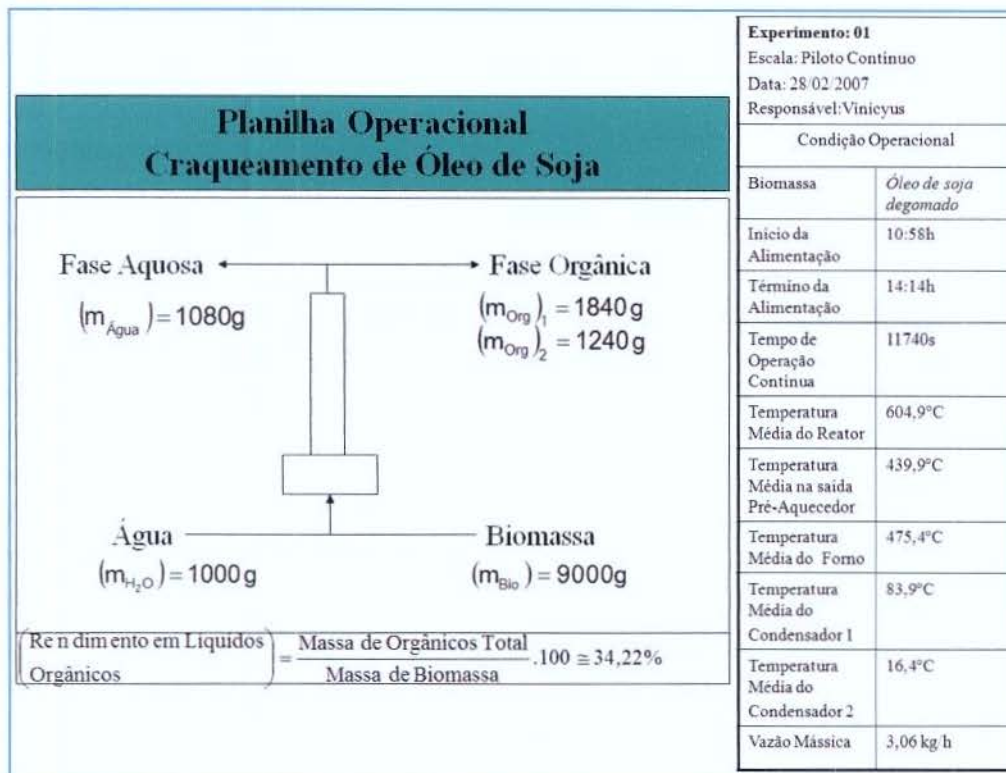


Figura 5.2. Condições operacionais do Experimento 1.

Na Figura 5.3 observa-se que os perfis de temperatura do reator apresentam o mesmo comportamento dos perfis das temperaturas médias apresentados na Figura 5.4. Apesar das oscilações decorrentes da trava do sistema operacional, as temperaturas médias das malhas de controle ficaram na faixa de “set-point”, 600°C.

Na Figura 5.4 nota-se que o perfil de temperatura da malha 1 está abaixo do perfil das outras malhas, devido ao fato de que nessa malha se recebe os vapores da saída do pré-aquecedor, que estão com temperatura mais baixa.

A Figura 5.5 apresenta o perfil da temperatura média do reator que permaneceu logo acima da temperatura de “set-point” com temperatura média de 604,9 °C, durante o experimento.

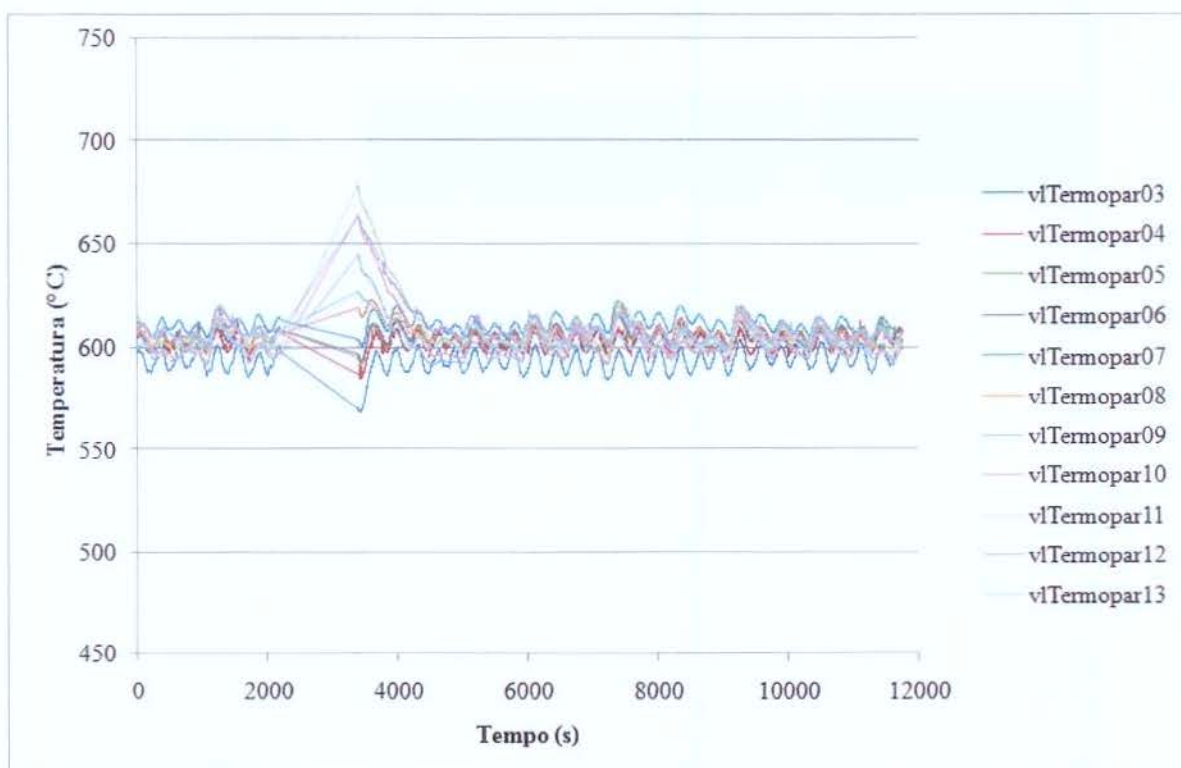


Figura 5.3. Perfis de temperatura dos termopares do reator.

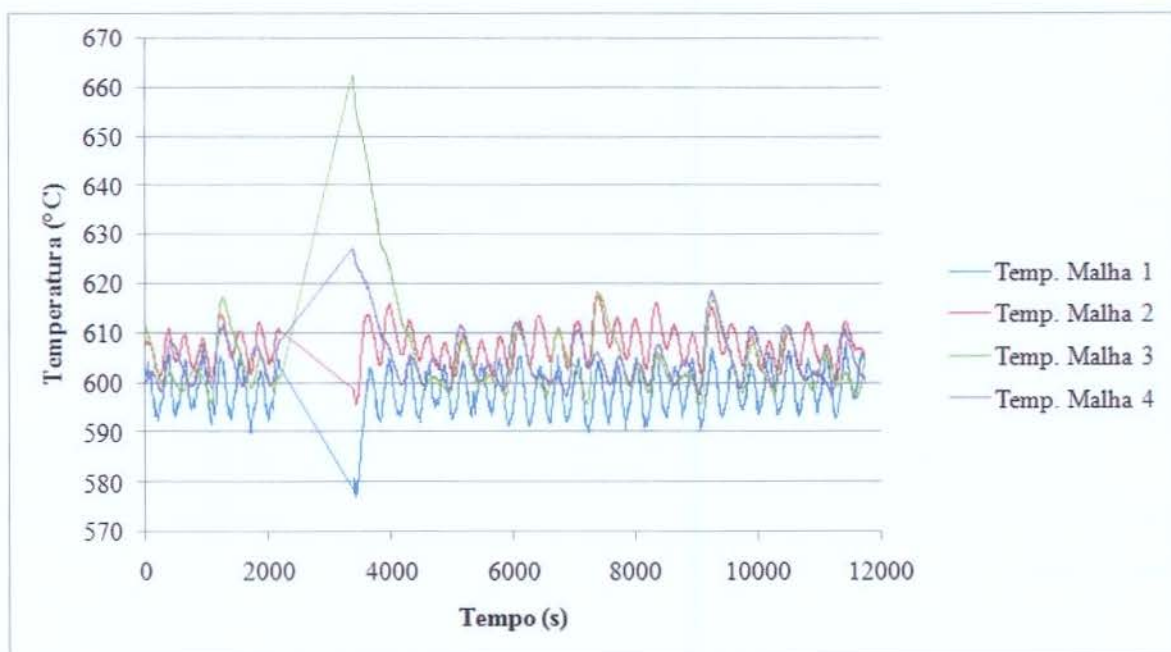


Figura 5.4 Perfis de temperatura das malhas de controle do Experimento 1.

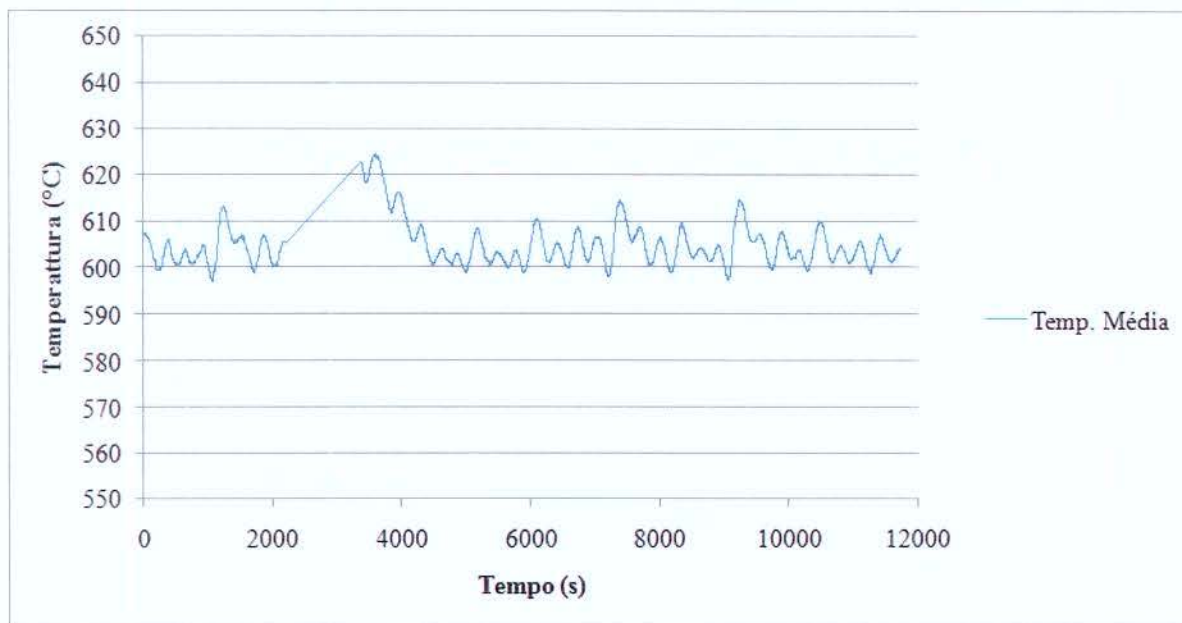


Figura 5.5 Perfis de temperatura média do reator do Experimento 1.

5.1.2 – Procedimentos do Experimento 02

Na Figura 5.6 está descrita a dinâmica do experimento 2 na qual se observa o comportamento da temperatura com o tempo das 4 malhas de controle e da temperatura de saída do pré-aquecedor até o instante em que a condição de estado estacionário é alcançada.

As condições operacionais do experimento 2 presentes na Figura 5.7 apresentam a alimentação de 10000 g de óleo de soja degomado com vazão mássica de 3,05 kg/h totalizando 11.786 segundos de execução do experimento. A temperatura média de operação foi de 604,8 °C e a temperatura de saída do pré-aquecedor foi de 436,49 °C. Os produtos obtidos totalizaram 2.140 gramas da massa orgânica 1 e de 2.060 gramas da massa orgânica 2, totalizando 42% de rendimento em produtos líquidos.

As Figuras 5.8, 5.9 e 5.10 descrevem os perfis de temperatura do reator, das temperaturas médias das malhas de controle e a temperatura média do reator. A Figura 5.8 descreve os perfis de temperatura de todos os termopares do reator, mostrando que houve similaridade no comportamento de todos os termopares, sem grandes desvios em relação à média.

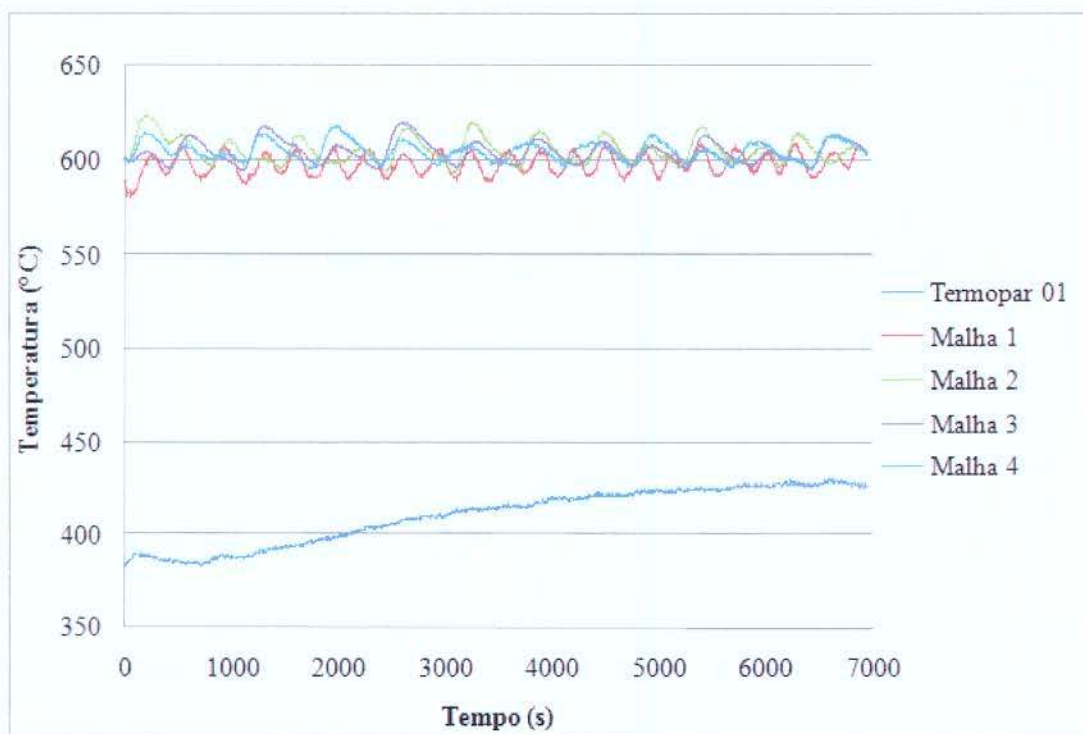


Figura 5.6 Perfis dinâmicos de temperatura até o estado estacionário (Experimento 2).

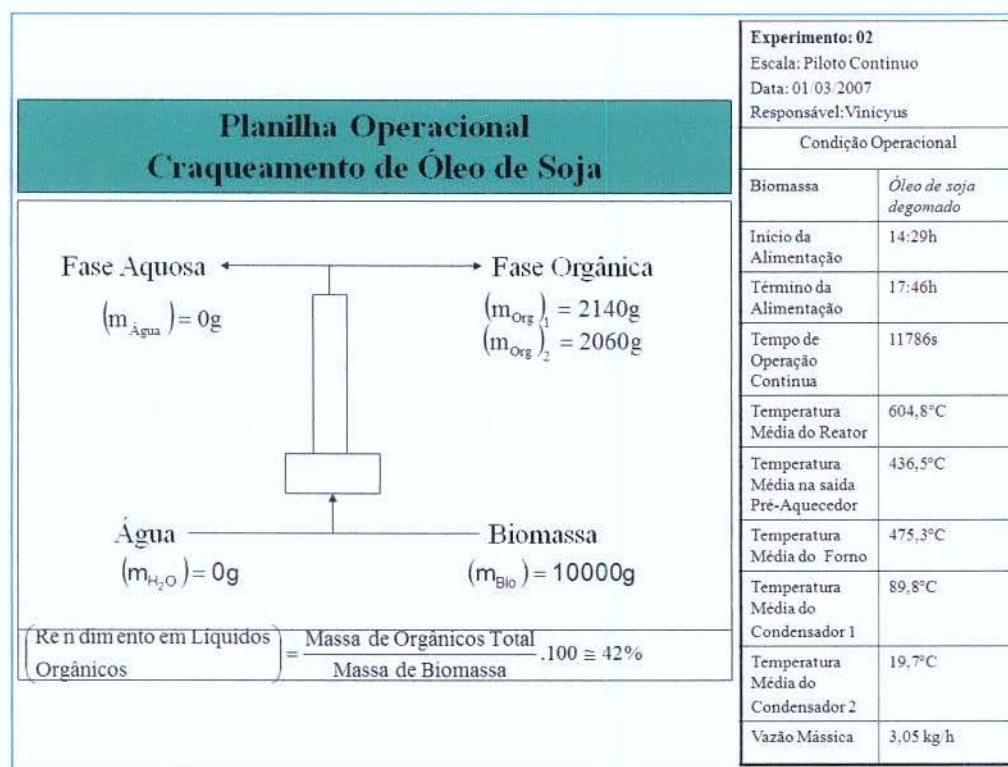


Figura 5.7 Condições operacionais (Experimento 2).

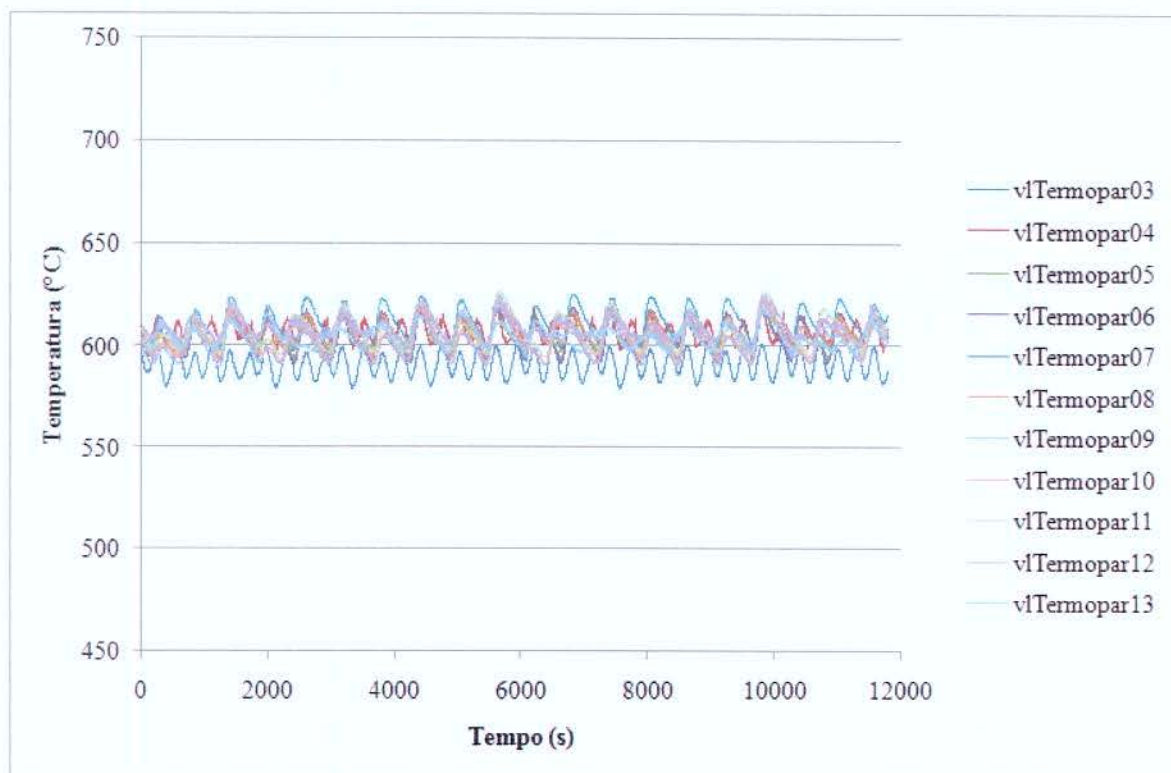


Figura 5.8 Perfis de temperatura dos termopares do reator (Experimento 2).

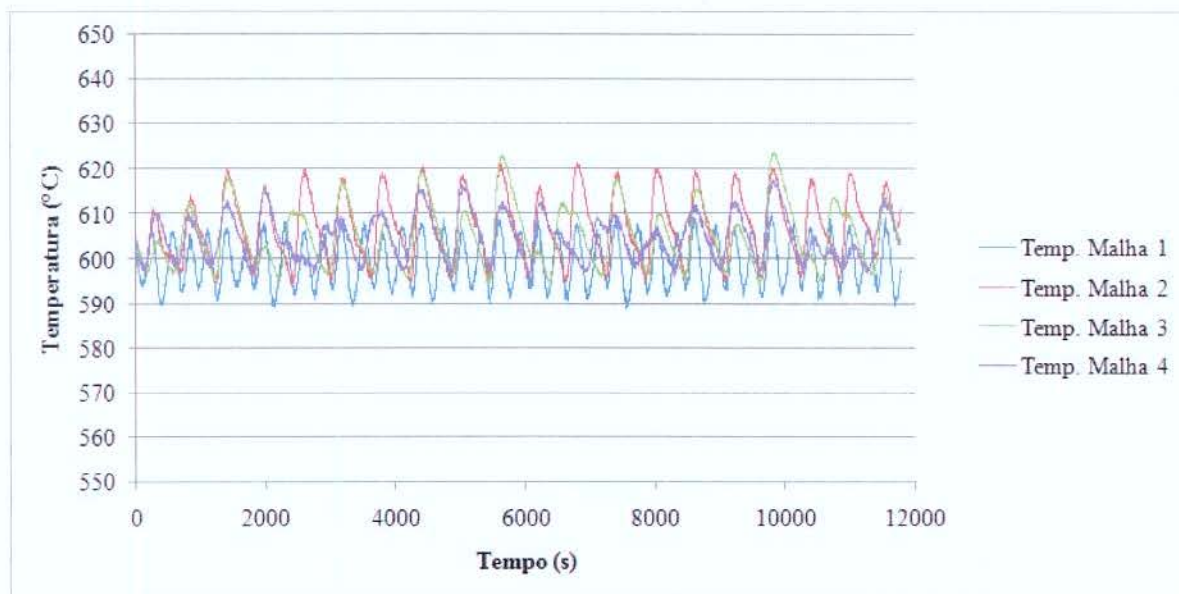


Figura 5.9 Perfis de temperatura das malhas de controle (Experimento 2).

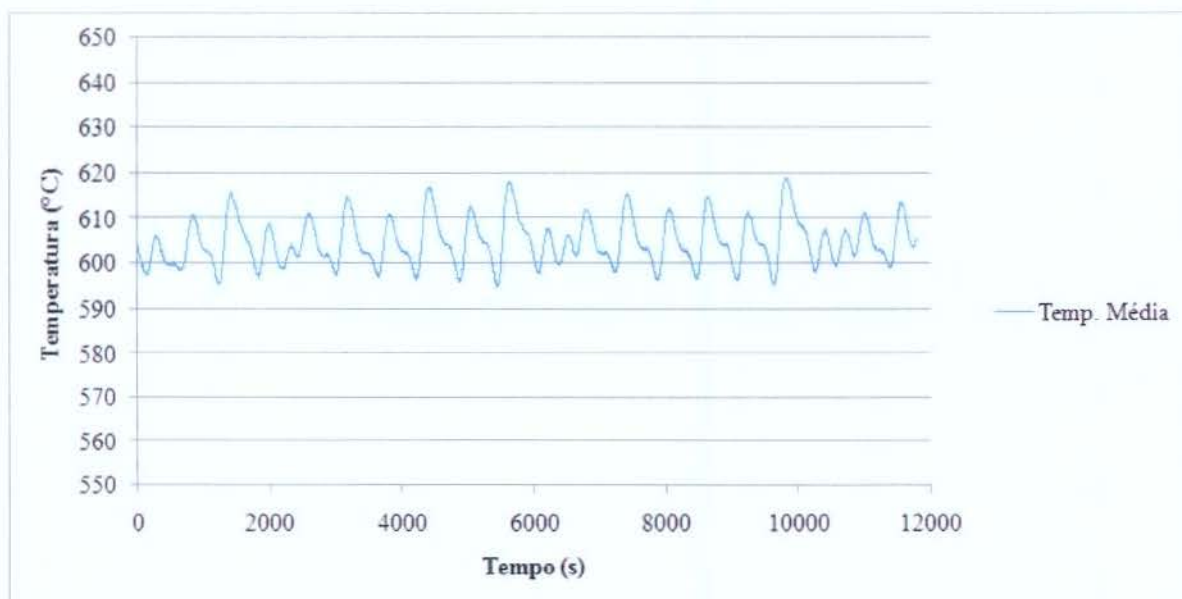


Figura 5.10 Perfil da temperatura média do reator (Experimento 2).

Pode-se observar que os perfis de temperatura média registradas pelas malhas de controle sofreram variação significativa com fortes perturbações (Figura 5.9), porém apresentam temperatura média próxima do “*set-point*”.

O perfil de temperatura média do reator, que forneceu o valor de 604,8°C, se manteve relativamente acima da temperatura de “*set-point*” do experimento, (Figura 5.10).

5.1.3 – Procedimentos do Experimento 03

As condições operacionais do experimento 3 estão presentes na Figura 5.11. e consistiu na alimentação de 10000 g de óleo de soja degomado com vazão mássica de 3,05 kg/h, e realizado em 11.817 segundos. A temperatura média de operação foi de 448,5 °C e a temperatura média de saída do pré-aquecedor de 436 °C, sendo os produtos obtidos todos no primeiro reservatório e quantificados em 8.780 gramas (massa orgânica 1).

As Figuras 5.12, 5.13, 5.14 apresentam os perfis de temperatura durante o ensaio e representam as temperaturas do reator, as temperaturas médias das malhas de controle e a temperatura média do reator. Na Figura 5.12 descrevem-se os perfis de temperatura de todos os termopares do reator e nota-se uma grande similaridade no seu comportamento. A Figura 5.13 mostra que os perfis de temperatura das temperaturas médias das malhas de controle 1, 2, 3, e 4 são similares e a Figura 5.14 mostra o perfil da temperatura média do reator que situou-se na faixa de “*set-point*” desejada. Por inspeção dessas figuras, nota-se que os perfis de temperatura situaram-se mais próximos das temperaturas de “*set-point*” do que os experimentos 1 e 2. Atribui-se isso à influência causada pela diminuição dos gradientes de temperatura.

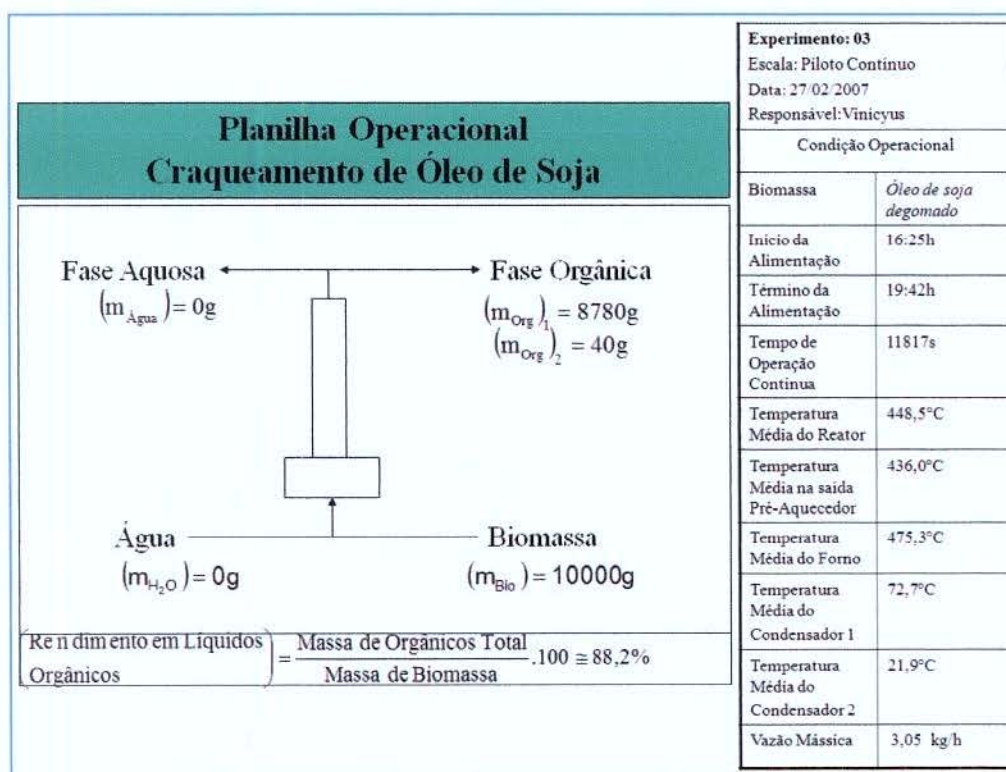


Figura 5.11 Condições operacionais (Experimento 3).

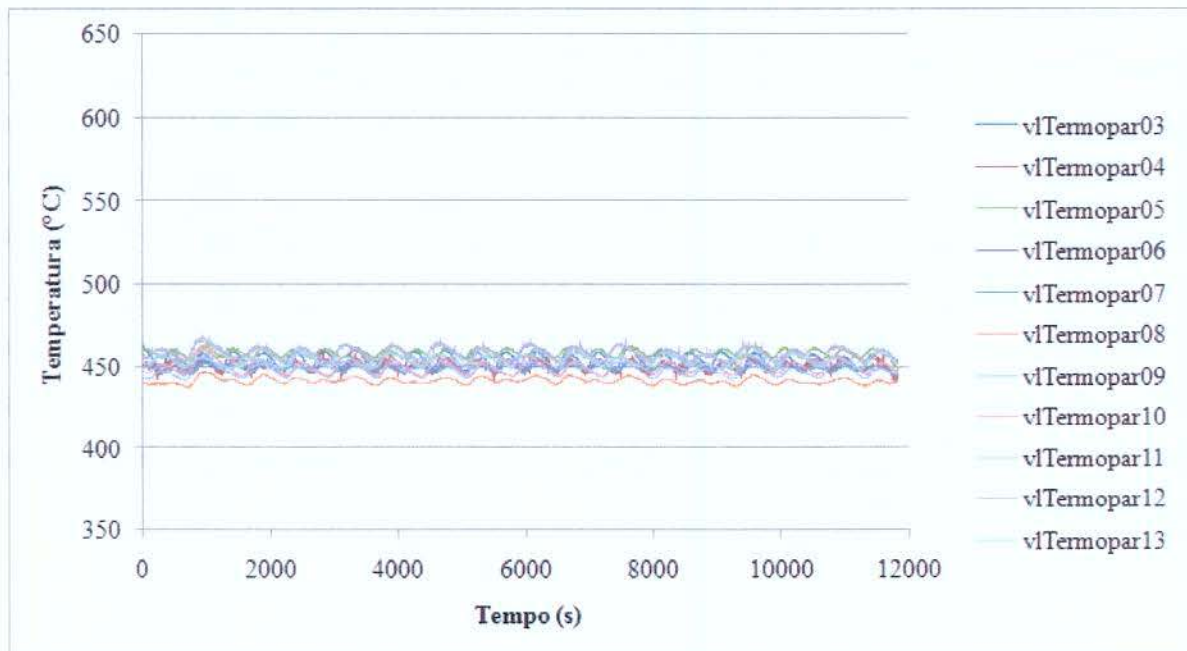


Figura 5.12 Perfis de temperatura dos termopares do reator (Experimento 3).

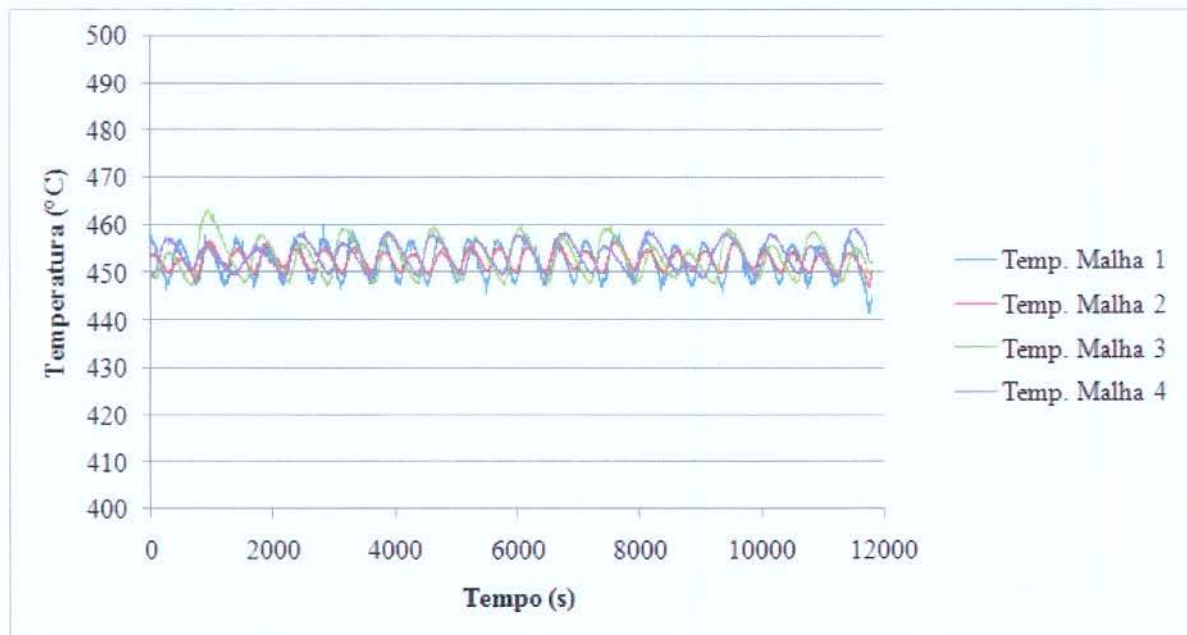


Figura 5.13 Perfis de temperatura das malhas de controle (Experimento 3).

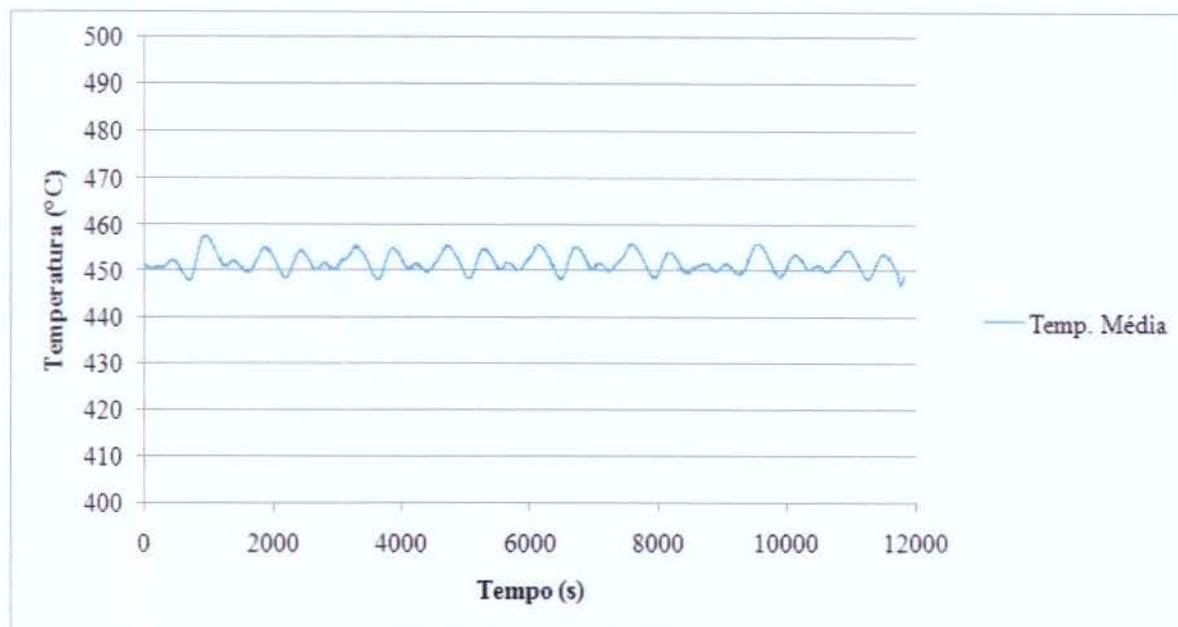


Figura 5.14 Perfil da temperatura média do reator (Experimento 3).

5.1.4 – Procedimentos do Experimento 04

As condições operacionais do experimento 4 estão descritas na Figura 5.16 enquanto que a dinâmica do processo descrita na Figura 5.15. A Figura 5.16 mostra a alimentação da mistura de 9000 g de óleo de soja degomado com 1000 g de água a uma vazão mássica de 3,06 kg/h totalizando 11.763 segundos de experimento com temperatura média de operação de 452,3 °C. A temperatura de saída do pré-aquecedor situou-se na faixa de 436,3 °C e os produtos (massa orgânica 1), condensados na temperatura de aproximadamente 72°C e todos obtidos no primeiro reservatório, foram separados da fração aquosa por decantação e quantificado em 8.260 gramas, fornecendo um rendimento em produtos líquidos de aproximadamente 88%.

A Figura 5.17 mostra os perfis de temperatura dos termopares 3 ao 13 do reator enquanto que a Figura 5.18 descreve os perfis de temperaturas médias das malhas de controle 1, 2, 3 e 4 e a Figura 5.19 apresenta o comportamento da temperatura média do reator ao longo do experimento.

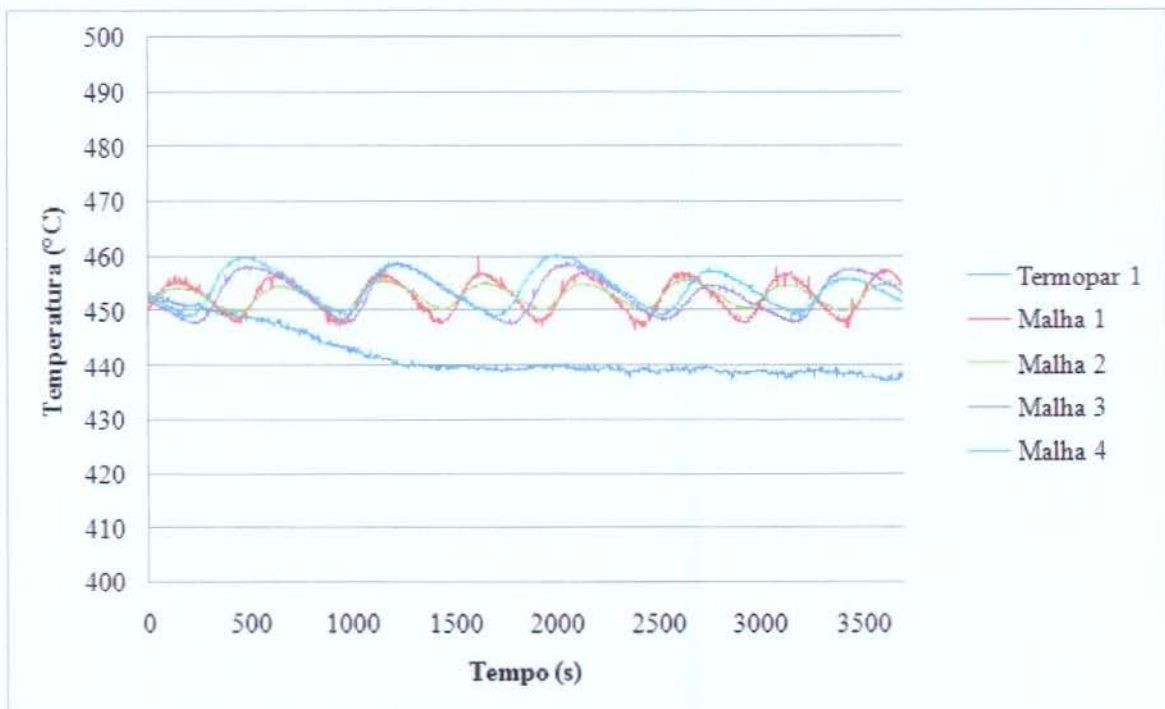


Figura 5.15 Perfis de temperatura do estado estacionário (Experimento 4).

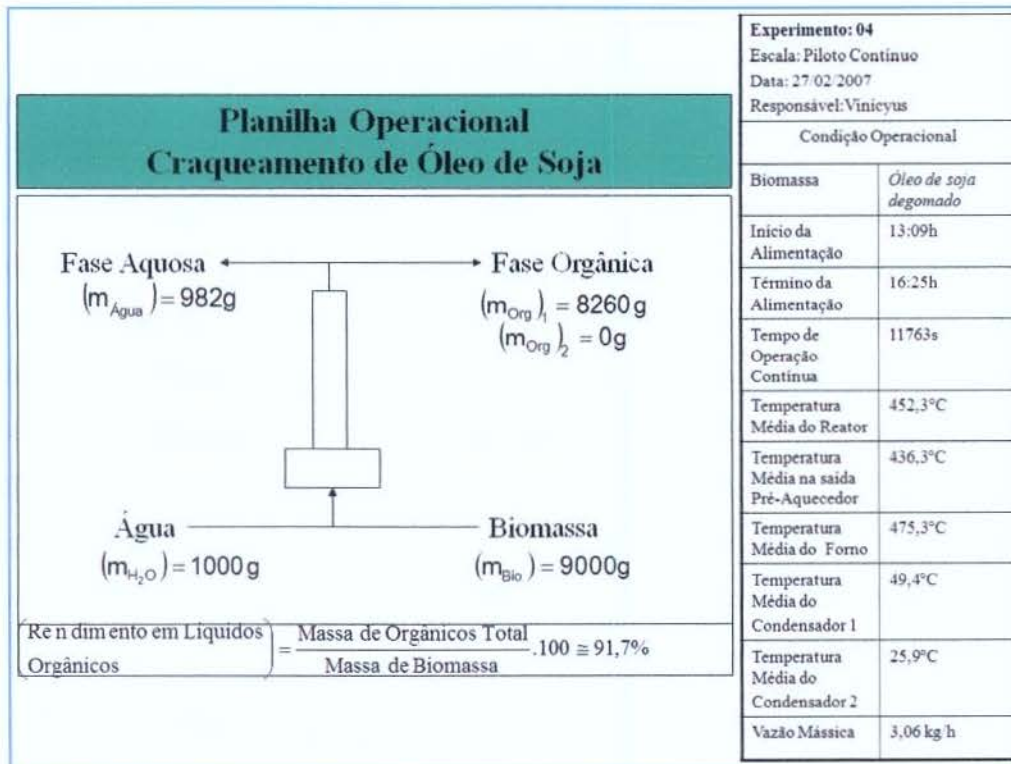


Figura 5.16 Condições operacionais (Experimento 4).

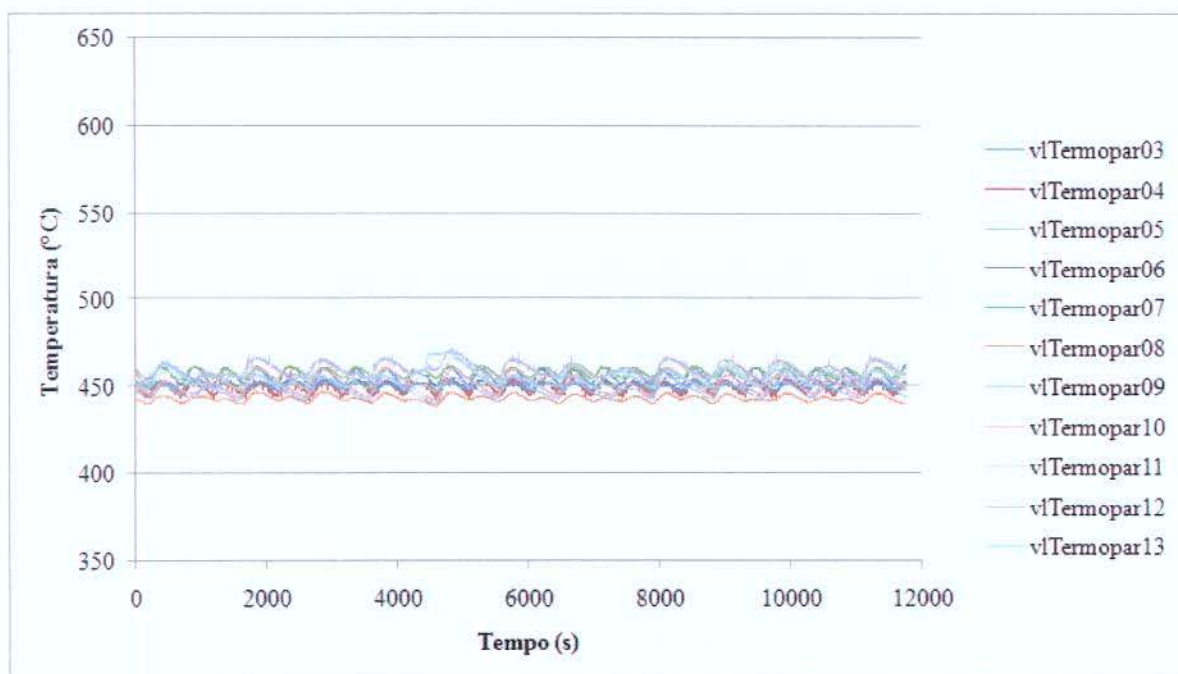


Figura 5.17 Perfis de temperatura dos termopares do reator (Experimento 4).

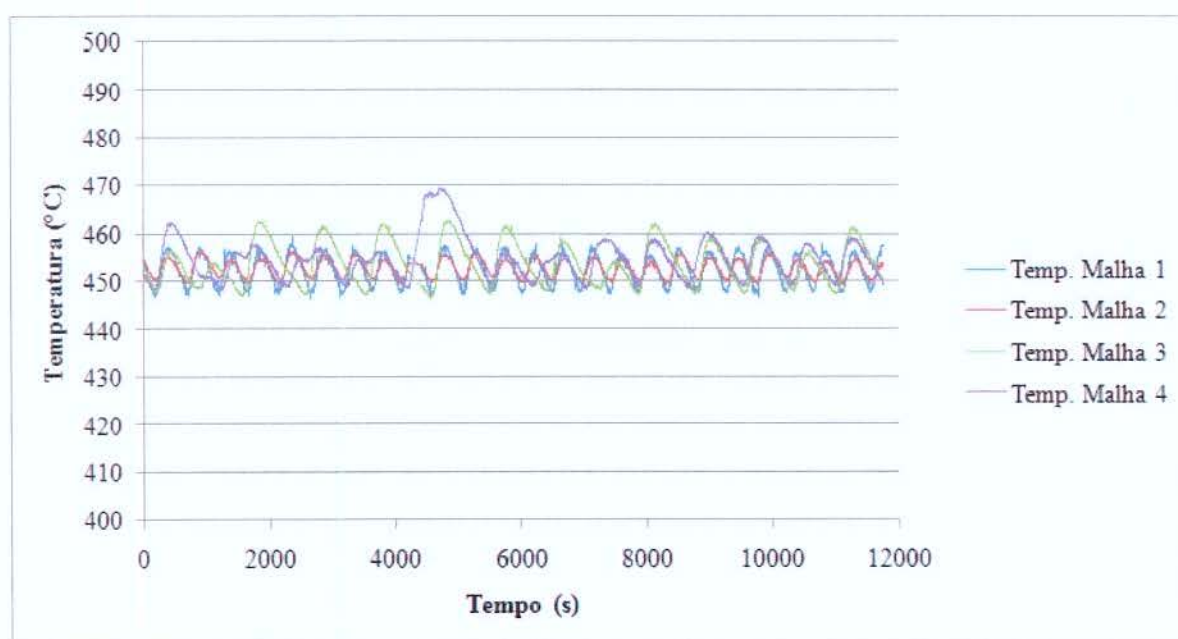


Figura 5.18. Perfis de temperatura das malhas de controle do reator (Experimento 4).

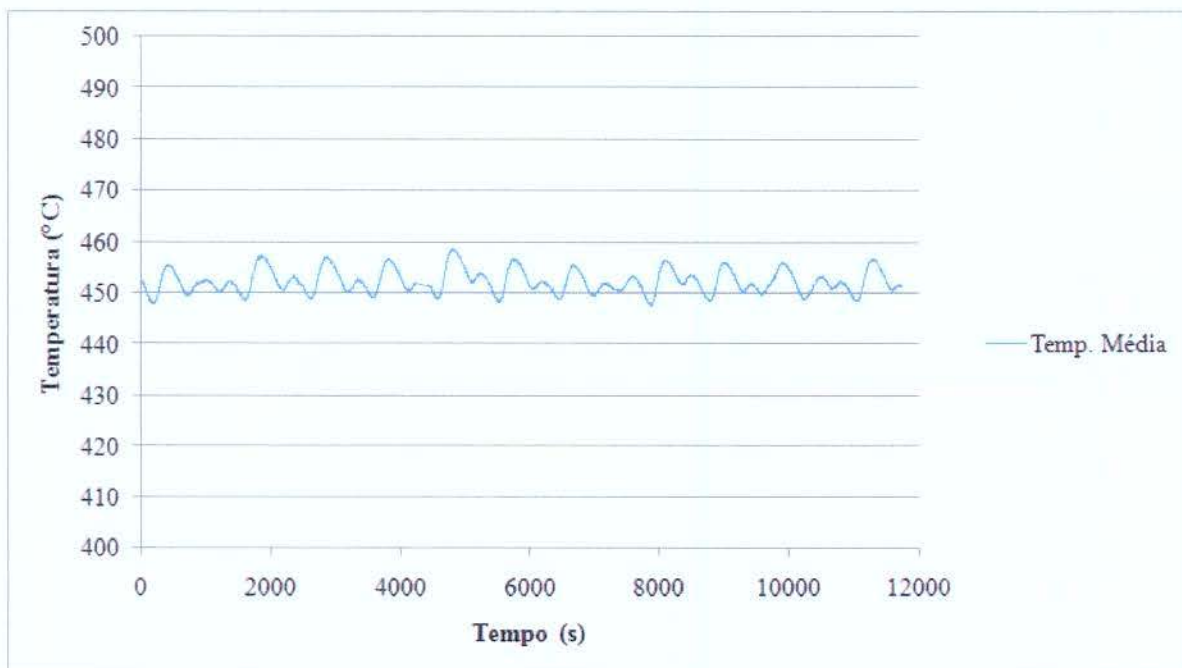


Figura 5.19. Perfil da temperatura média do reator (Experimento 4).

5.1.5 – Procedimentos do Experimento 05

Para a realização do experimento 05 a dinâmica do processo até a condição de estabilidade do mesmo é apresentada na Figura 5.20, tendo a malha 01 com maior instabilidade.

A Figura 5.21 apresenta as condições operacionais do experimento 5 que consiste da alimentação de 9500 g de óleo de soja degomado com 500 g de água a uma vazão mássica de 2,97 kg/h e o experimento realizado em 12.110 segundos. A temperatura média do reator foi de 524,5 °C e a temperatura média de saída do pré-aquecedor de 415,0 °C. A fração aquosa foi separada por decantação e totalizou 480 gramas, a massa orgânica 1 foi quantificada em 6.140 gramas e 560 gramas para a massa orgânica 2.

As Figuras 5.22, 5.23 e 5.24 descrevem os perfis de temperatura de operação do experimento 5. Na Figura 5.22 observa-se uma boa estabilidade dos perfis, com maior instabilidade térmica na Malha 1 (Figura 5.23)

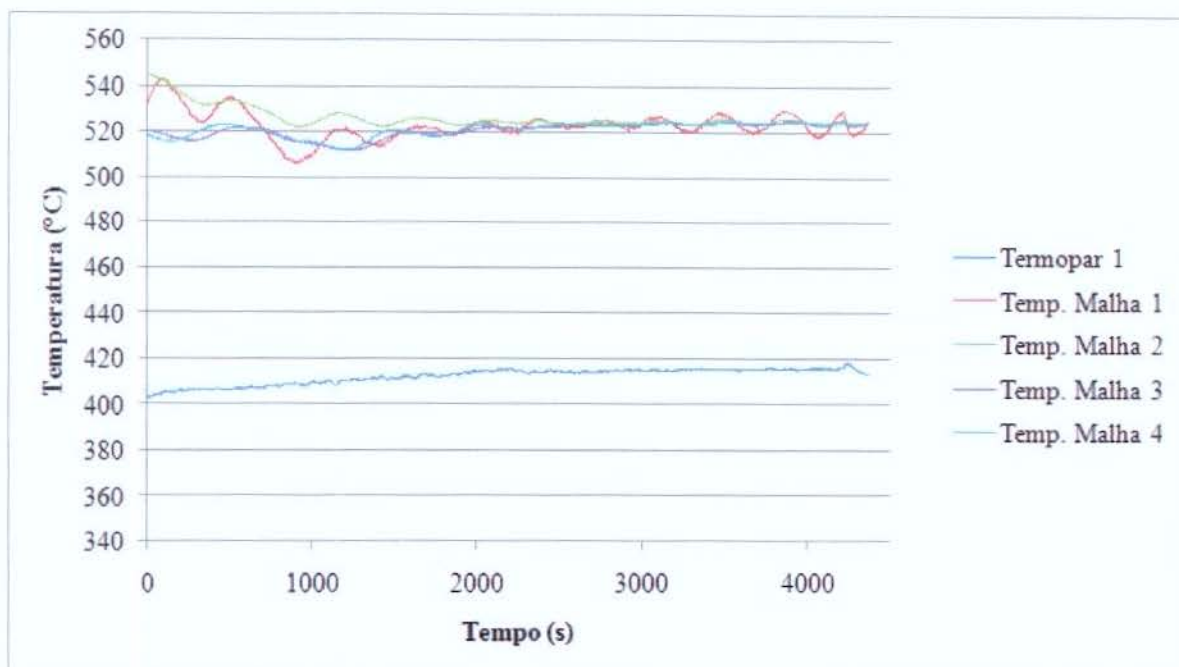


Figura 5.20. Perfis dinâmicos de temperatura até o estado estacionário (Experimento 5).

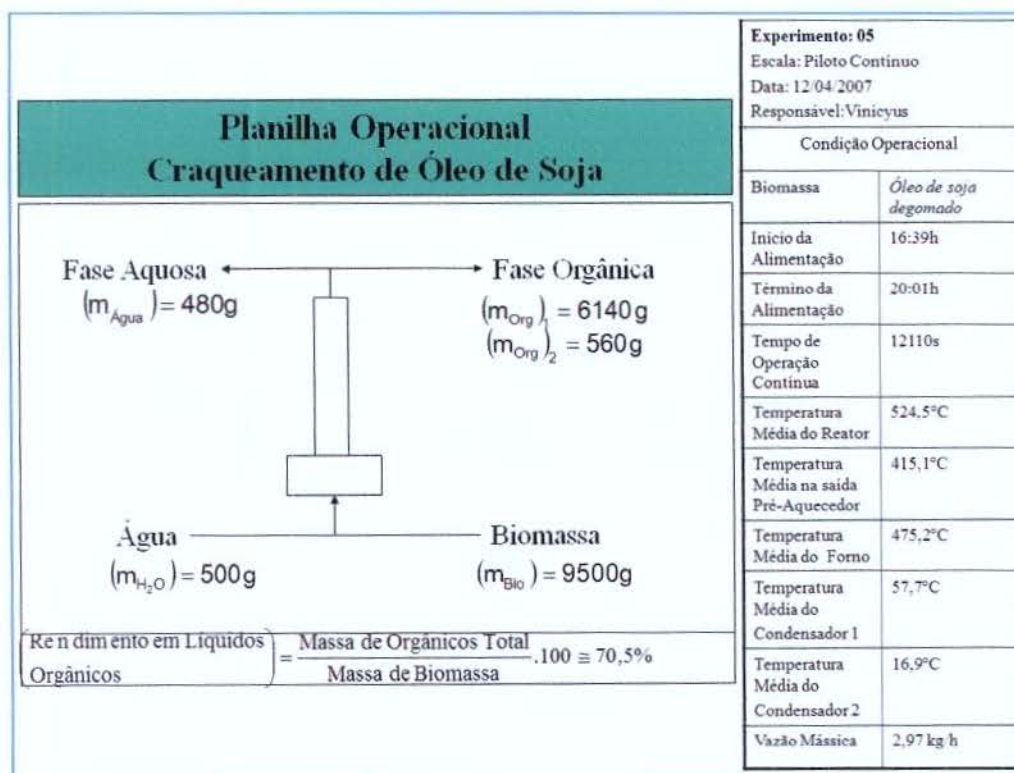


Figura 5.21. Condições operacionais (Experimento 5).

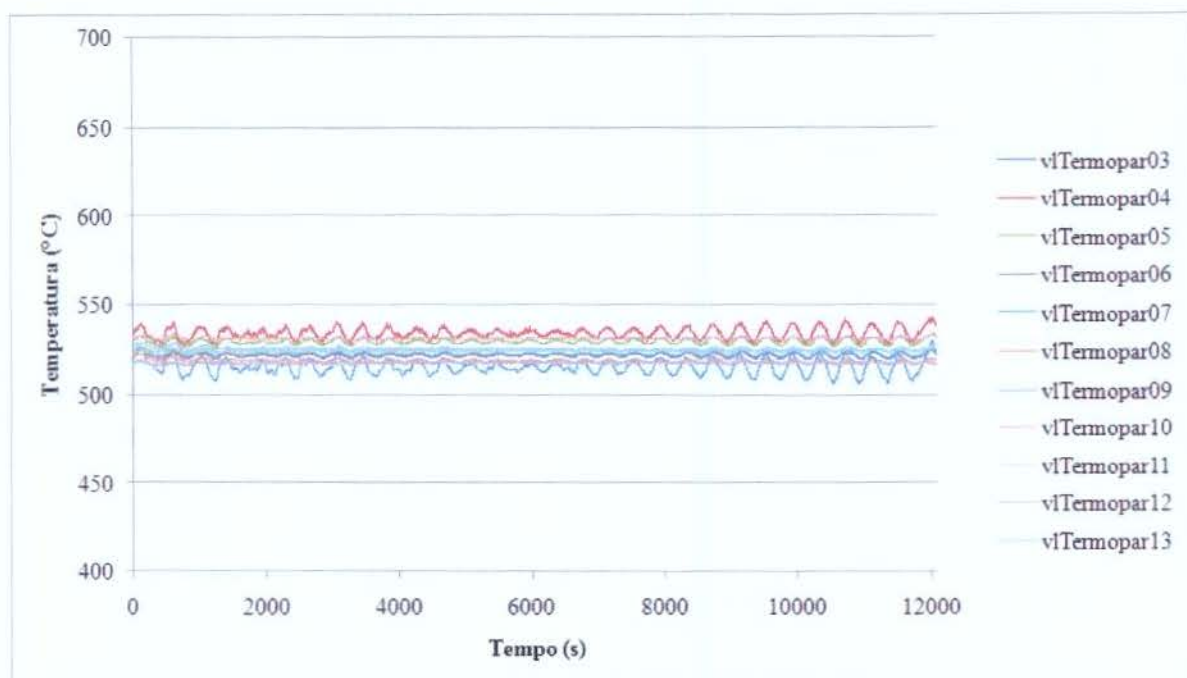


Figura 5.22. Perfis de temperatura dos termopares do reator (Experimento 5).

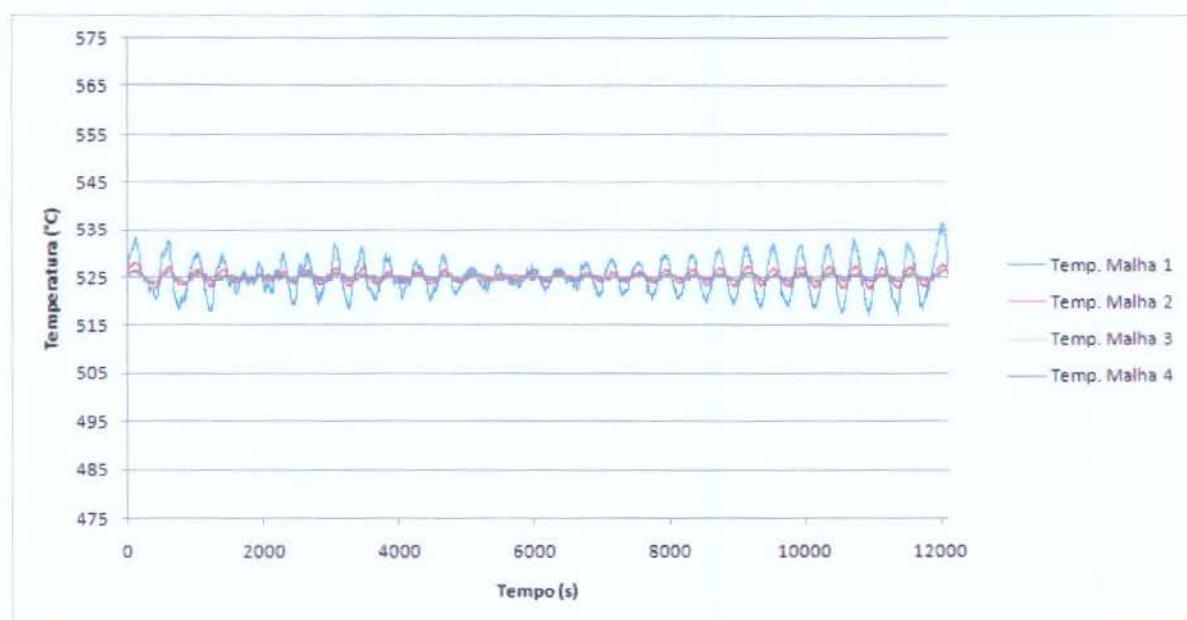


Figura 5.23. Perfis de temperatura das malhas de controle (Experimento 5).

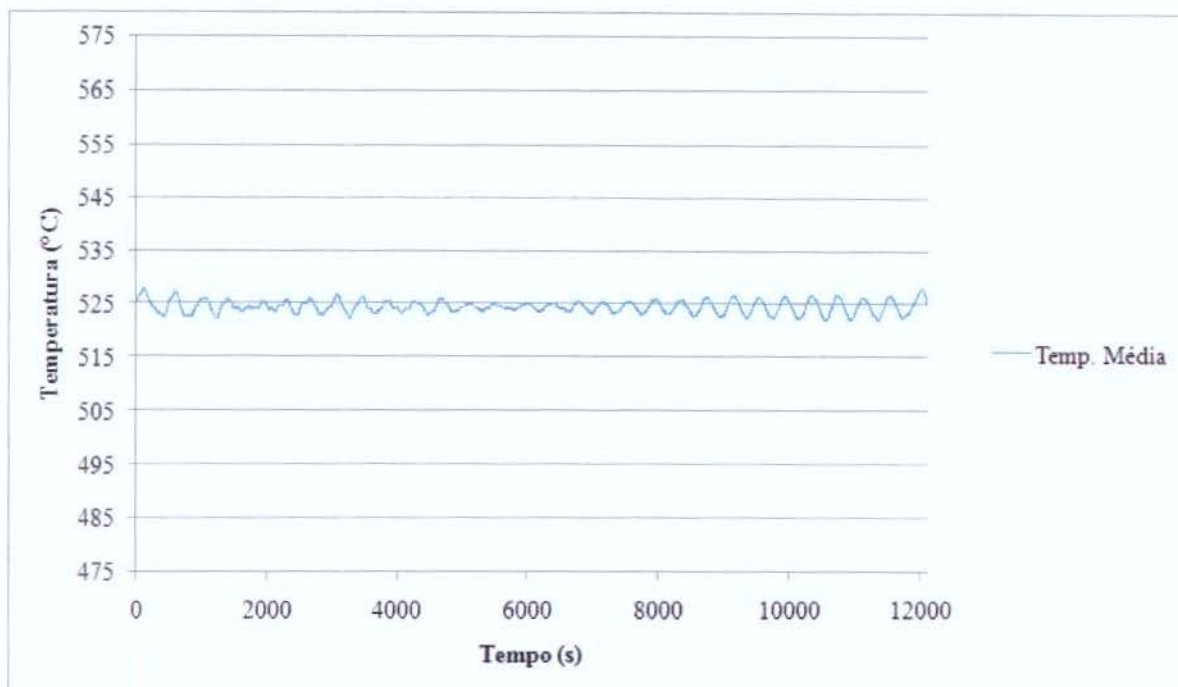


Figura 5.24. Perfil da temperatura média do reator (Experimento 5).

Observa-se nas Figuras 5.22, 5.23 e 5.24 uma sensível melhora dos perfis de temperaturas deste experimento em relação aos experimentos anteriores. Isso é decorrente da evolução no ajuste dos parâmetros do controlador PID utilizado, trabalho desenvolvido com a colaboração do Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química da FURB.

5.1.6 – Procedimentos do Experimento 06

O experimento 6 foi realizado na sequência do experimento 5 dada a similaridade das condições de operação, portanto esse experimento não teve o procedimento dinâmico até a condição de estado estacionário.

A Figura 5.25 ilustra as condições operacionais do experimento 6, com massa alimentada de 10000 g de óleo de soja degomado com vazão mássica de 3,00 kg/h e tempo total de operação de 11.981 segundos.

A temperatura média de operação foi de 524,3 °C com temperatura de saída do pré-aquecedor de 417,9 °C. Os produtos obtidos nos reservatórios totalizaram 6.360 gramas da massa orgânica 1 e 880 gramas da massa orgânica 2, o que representa o valor aproximado de 72,6% de rendimento em líquidos coletados.

A Figura 5.26 mostra os perfis de temperatura dos termopares 3 ao 13 do reator durante o período de execução do experimento, enquanto que as Figuras 5.27 e 5.28 descrevem os perfis dinâmicos de temperatura média das malhas 1, 2, 3 e 4 e da temperatura média do reator no experimento 6.

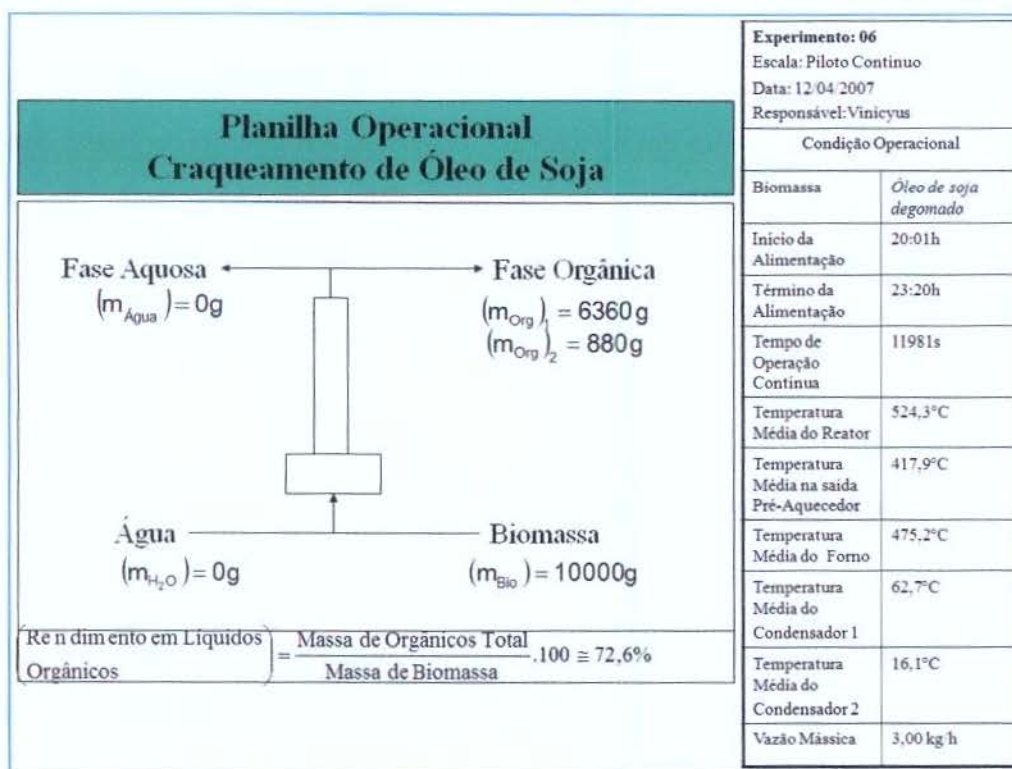


Figura 5.25. Condições operacionais (Experimento 6).

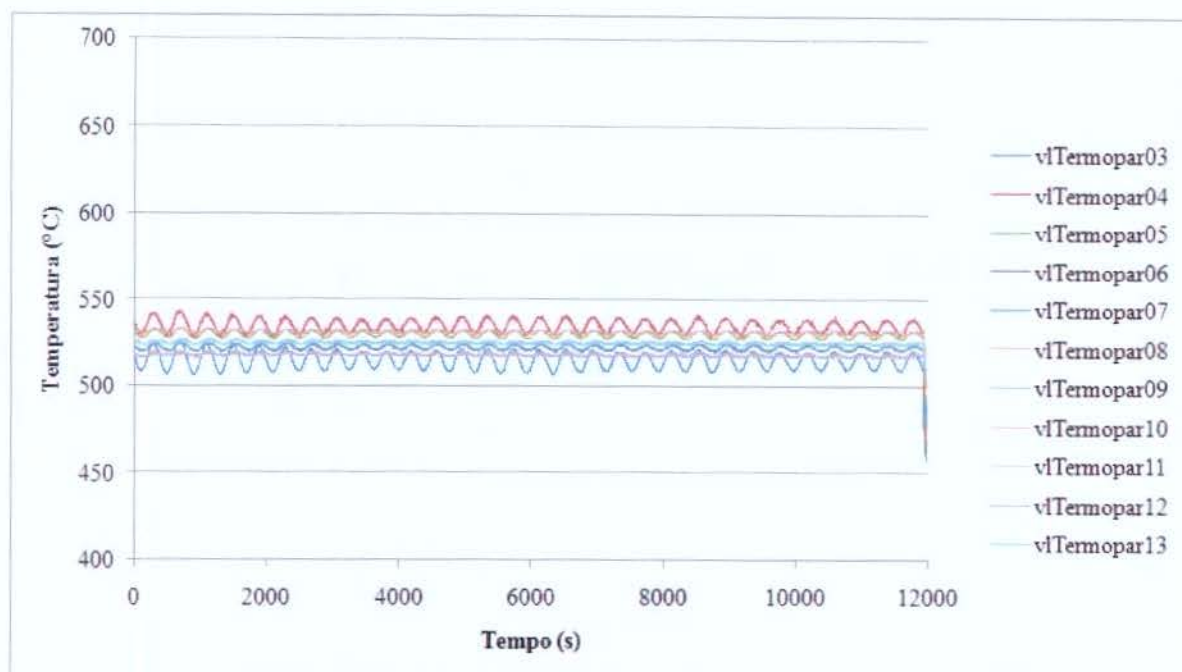


Figura 5.26. Perfis de temperatura dos termopares do reator (Experimento 6).

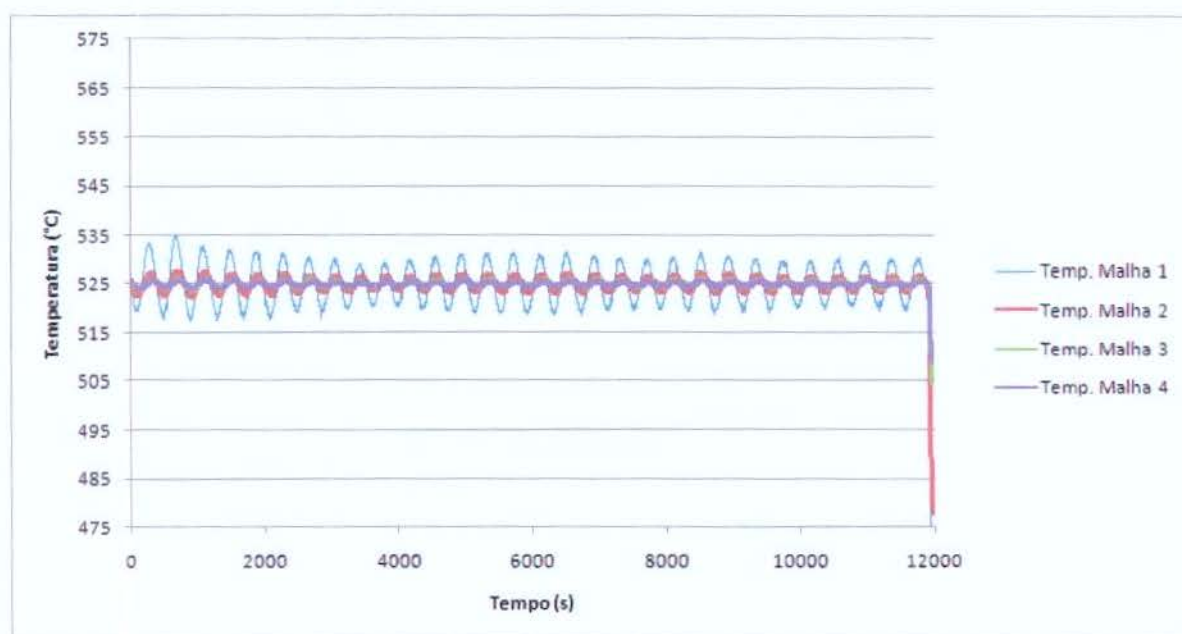


Figura 5.27. Perfis de temperatura das malhas de controle (Experimento 6).

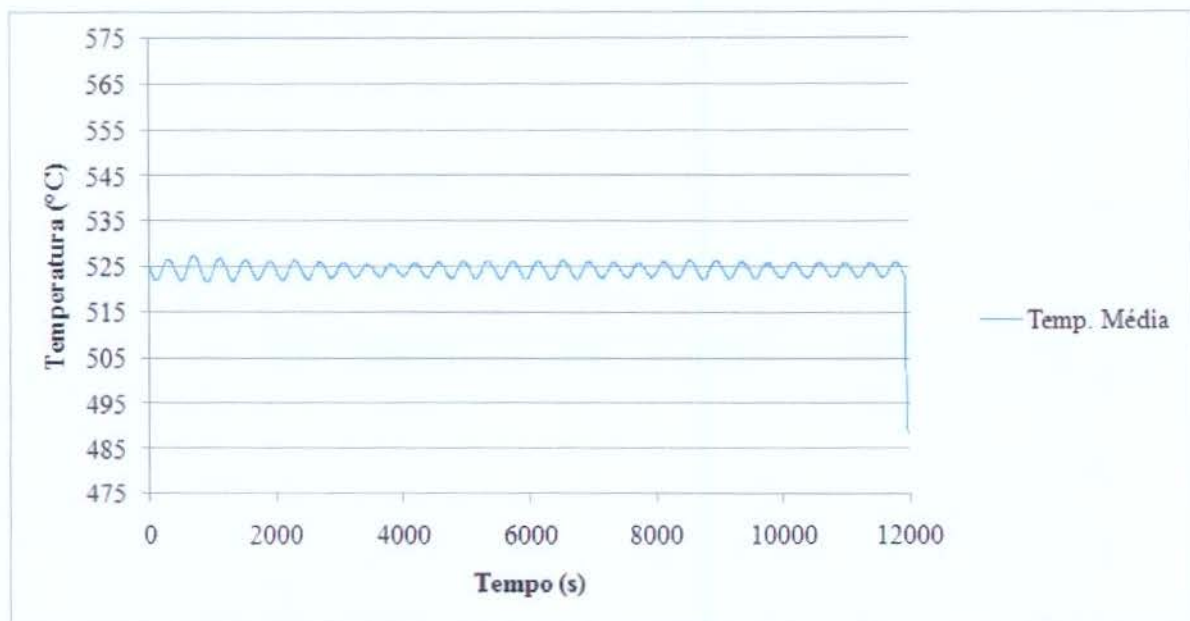
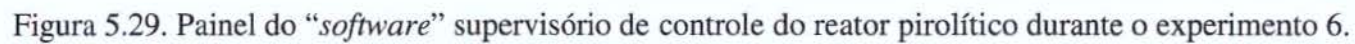


Figura 5.28. Perfil da temperatura média do reator (Experimento 6).

A Figura 5.29 mostra uma vista do software de aquisição e controle do reator durante a realização do experimento 06. Observa-se, por inspeção da figura, que as malhas de controle do reator estão em sintonia com o “*set-point*” do experimento.



5.2 – Conclusões Parciais

Por análise da dinâmica do processo de todos os experimentos realizados, nota-se que houve sensível evolução no controle de temperatura das malhas do reator. Pode-se concluir que houve estabilidade operacional da unidade durante a execução dos experimentos, o que confere confiabilidade na análise dos resultados apresentados no capítulo a seguir.

Capítulo 6 - Resultados e Discussões

Nessa seção apresentam-se os resultados, análises e discussões de experimentos preliminares e os experimentos descritos no Capítulo 4. O item 6.1 apresenta os ensaios preliminares realizados com óleos residuais de fritura. O item 6.2 apresenta os resultados e discussões dos dados experimentais realizados com óleo de soja degomado. A partir desse momento, denomina-se a massa orgânica condensada e coletada no reservatório do primeiro trocador de calor de produto 1 e a massa orgânica condensada e coletada no reservatório do segundo trocador de produto 2.

6.1 - Experimentos Preliminares

Os experimentos preliminares foram realizados para verificação da viabilidade técnica da proposta de craqueamento térmico de resíduos gordurosos e consistiram na execução ensaios com óleo de fritura, no Protótipo 4 apresentado na Figura B.23 (Anexo B).

6.1.1 – Análise dos Resultados do Craqueamento de Óleo de Fritura

Para a realização dos experimentos preliminares utilizou-se óleo de fritura como resíduo gorduroso por ser o mais tradicional e abundante. O procedimento experimental consistiu no “*start-up*” da unidade, através do ativamento das malhas de controle, de acordo com o “*set-point*” desejado. Para obtenção da condição estável, alimentou-se água até o estado estacionário, identificado pelos perfis dinâmicos de temperatura.

Os experimentos de craqueamento térmico foram realizados a uma taxa de alimentação de 3 kg/h por um período de 1 hora variando-se a temperatura de operação com o intuito de avaliar o rendimento experimental em produtos líquidos, com base nas taxas de conversão dos reagentes em produtos orgânicos. As temperaturas de operação testadas foram 475, 525 e 575 °C.

O rendimento em produtos líquidos dos experimentos realizados com óleo de fritura são apresentados da Tabela 6.1:

Tabela 6.1. Rendimento dos experimentos preliminares de óleo de fritura.

Experimento	Faixa de Temperatura (°C)	Produtos		
		Líquidos (%)	Gasosos (%)	Sólidos (%)
01	475	63	20	17
02	525	77	33	0
03	575	56	44	0

A Tabela 6.1 mostra que a temperatura intermediária proporcionou rendimento em produtos líquidos de 77 %. O aumento da temperatura do processo levou à redução no rendimento da operação. Fato justificado dada a tendência de maiores fragmentações dos compostos iniciais levando à formação de compostos com cadeias moleculares menores e, conseqüentemente, uma fração gasosa maior. Tais componentes, quando formados, são de difícil condensação, inviabilizando, desta forma, a sua recuperação nos dois condensadores presentes na unidade de craqueamento térmico (Protótipo 4). Quando se trabalha com temperaturas menores que as temperaturas intermediárias, o rendimento também é baixo devido à dificuldade de quebra da estrutura molecular dos componentes presentes no óleo de fritura utilizado e a formação de uma borra em estado semi-sólido.

Os produtos líquidos obtidos foram divididos em dois produtos, considerando que a unidade tem dois condensadores que possibilitam o pré-fracionamento. Nos experimentos realizados, o produto líquido 1 foi condensado a uma temperatura de aproximadamente 268 °C e o produto líquido 2 em torno de 17 °C.

- **Análise Cromatográfica**

As frações orgânicas do experimento 01 oriundas do primeiro condensador (Produto 1) e do segundo condensador (Produto 2) foram analisadas por técnicas de cromatografia (Figura 6.1). Os cromatogramas das frações orgânicas obtidas nos Experimentos 02 e 03 são apresentados nas Figuras 6.2 e 6.3, respectivamente. Pode-se observar que apesar da mudança na temperatura de craqueamento, ambas as frações apresentam similaridades entre os experimentos realizados.

A inspeção dos cromatogramas permite somente uma análise qualitativa, porém suficiente para identificar que há uma grande quantidade de compostos e que a reação de craqueamento térmico de triglicerídeos é possível tecnicamente. Nota-se também, que o uso dos dois trocadores de calor possibilita concentrar os compostos mais leves no produto 2 e os mais pesados no produto 1.

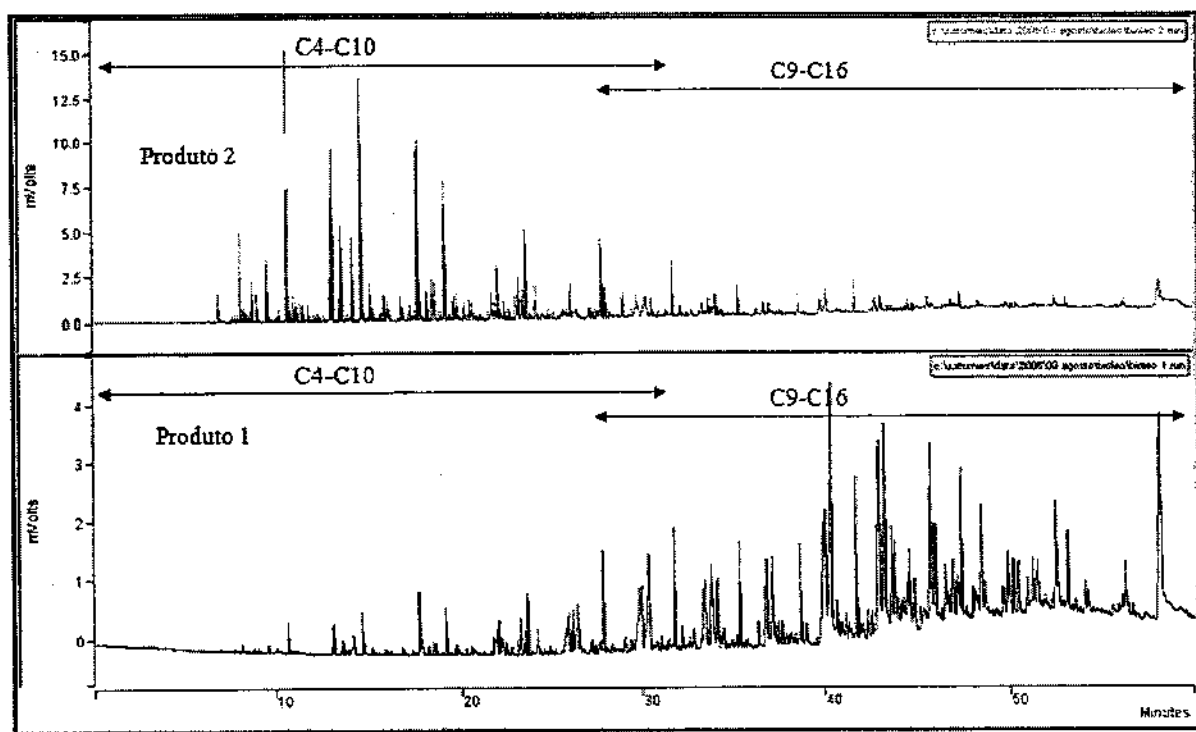


Figura 6.1. Cromatogramas das frações orgânicas (Experimento 01).

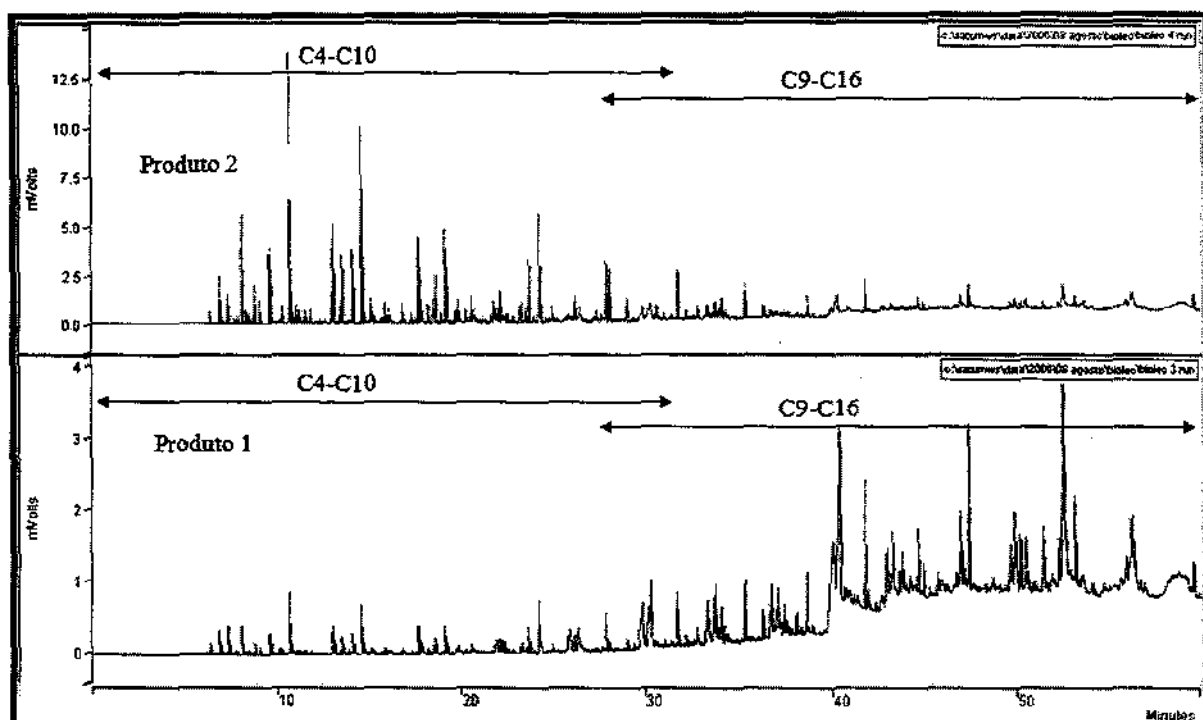


Figura 6.2. Cromatogramas das frações orgânicas (Experimento 02).

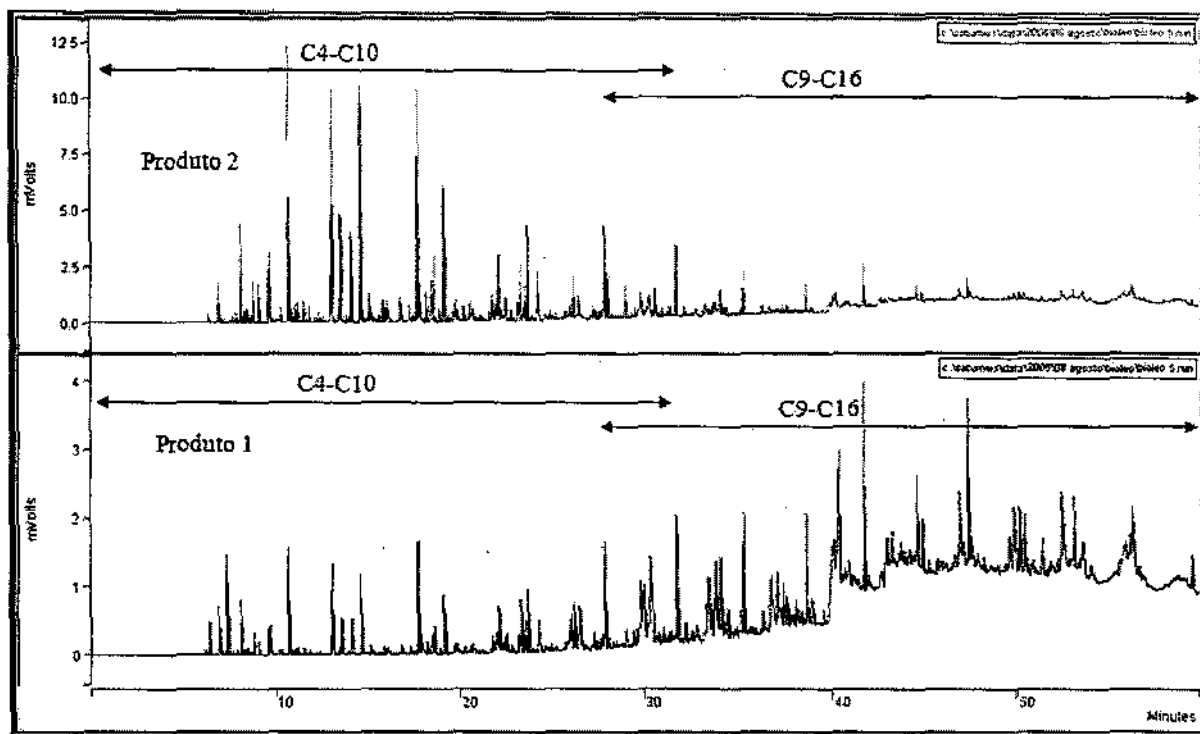


Figura 6.3. Cromatogramas das frações orgânicas (Experimento 03).

Os dados cromatográficos dos Produtos 2 dos Experimento 01, 02 e 03 foram comparados, qualitativamente, com uma amostra de gasolina comum analisada sob as mesmas condições de análise (Figura 6.4), e os resultados mostram uma possível similaridade entre as frações, como descrita nas análises anteriores.

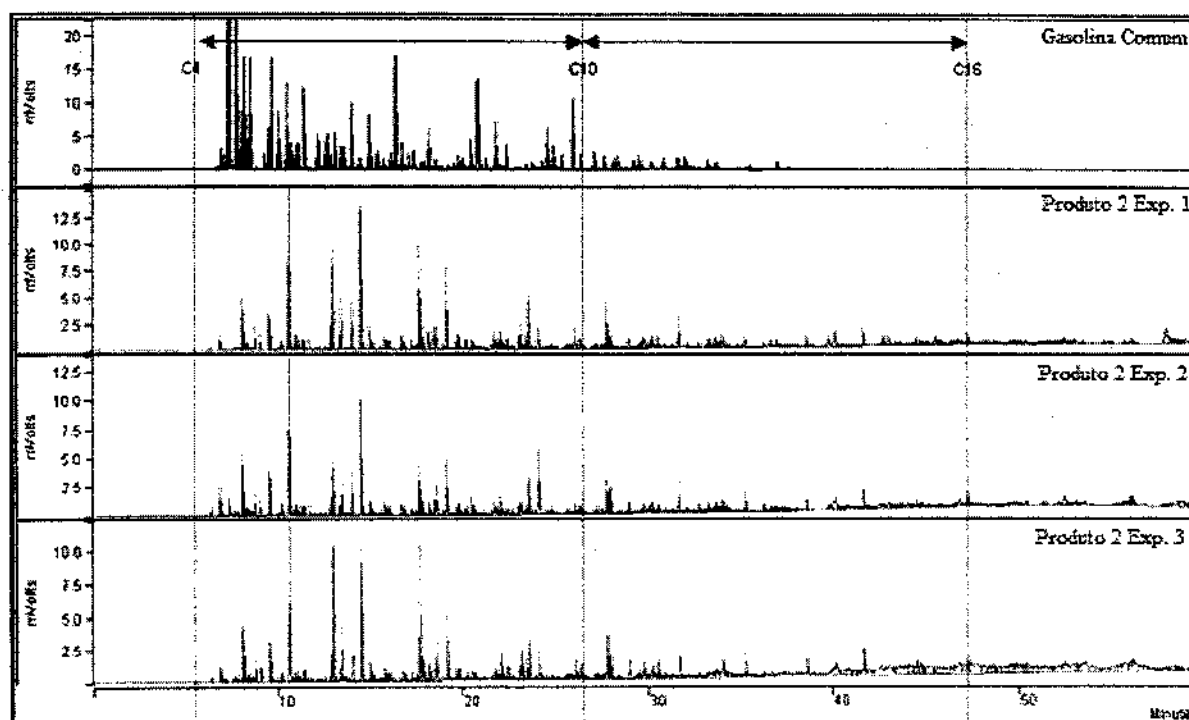


Figura 6.4. Comparação entre a gasolina padrão e as amostras coletadas.

- **Análise de Poder Calorífico Superior**

Considerando-se o rendimento apresentado na Tabela 6.1, as amostras dos Produtos 1 e 2 do Experimento 2 foram submetidas, também, à análise química para determinação do Poder Calorífico Superior (PCS) e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6.2. Os valores do PCS dos respectivos produtos confirmam a similaridade física e química entre os biocombustíveis oriundos de óleo de fritura e aqueles oriundos do petróleo e o etanol.

Os biocombustíveis obtidos por craqueamento térmico do óleo de fritura mostram similaridade numérica na capacidade energética próxima dos combustíveis fósseis e

superior ao etanol, permitindo identificar viabilidade técnica, tecnológica e científica do processo de craqueamento térmico de óleos e gorduras.

Tabela 6.2. PCS dos biocombustíveis do Experimento 02 e de combustíveis tradicionais.

Resíduo	PCS(cal/g)
Produto 1	9445
Produto 2	9763
Diesel	10830
Gasolina	11230
Etanol	7090

6.2 - Óleo de soja degomado

Os resultados experimentais do craqueamento térmico do óleo de soja degomado planejados no item 4.7.2 são analisados nesta seção, com foco nos produtos obtidos em cada experimento e na análise do consumo energético da unidade.

De forma sintética, a Tabela 6.3 mostra as condições operacionais de cada experimento realizado, destacando-se o tempo, as temperaturas médias e o tempo de residência de cada experimento. O tempo de residência foi calculado utilizando-se a densidade dos produtos como função da temperatura de operação e do peso molecular médio das fases líquida e gasosa em função da composição de topo do reator.

A Tabela 6.3 mostra que os tempos de duração dos experimentos ficaram todos em torno de 3,5 horas. Todos os experimentos tiveram as temperaturas médias de operação bem próximas do “*set-point*” com erro de aproximadamente 5 °C para os experimentos 1 e 2. Nota-se que a temperatura média do pré-aquecedor foi praticamente igual a do “*set-point*” enquanto que a temperatura de saída do pré-aquecedor variou para os experimentos 5 e 6, fato este que pode ser atribuído a pequena variação na vazão mássica.

A temperatura média de saída do pré-aquecedor, na faixa de 430 °C, é superior a temperatura de ebulição do óleo situado na faixa de 380 °C e existe a possibilidade de ocorrência de reação na saída do pré-aquecedor.

Observa-se, também, que apesar da vazão mássica ter sido constante, o tempo de residência calculado variou significativamente, causado pela variação da densidade em função da temperatura, o que acarreta em condições experimentais diferenciadas. Nota-se que os tempos de residência calculados aproximam-se das condições operacionais usadas no craqueamento do óleo de palma por Tamunaïdu (2007), que obteve melhores rendimentos na faixa de 20 s.

Tabela 6.3. Condições operacionais dos experimentos do óleo de soja.

Condições Operacionais	Experimentos					
	01	02	03	04	05	06
Tempo de Operação (h)	3,26	3,27	3,28	3,27	3,36	3,32
Concentração de água (%)	10	0	0	10	5	0
Temperatura média do reator (°C)	604,9	604,8	448,5	452,3	524,5	524,3
Temperatura média do pré-aquecedor (°C)	475,43	475,28	475,27	475,32	475,21	475,21
Temperatura média de saída do pré-aquecedor (°C)	439,93	436,49	436,00	436,32	415,04	417,90
Temperatura média do condensador 1 (°C)	83,89	89,82	72,68	49,40	57,74	62,76
Temperatura média do condensador 2 (°C)	16,47	19,70	21,87	25,99	16,92	16,12
Vazão mássica (kg/h)	3,06	3,05	3,05	3,06	2,97	3,00
Tempo de residência(s)	10,32	12,32	37,90	36,12	22,54	24,82

6.2.1 - Análise Química dos Produtos do Craqueamento do Óleo de Soja Degomado

Nesta seção apresentam-se os resultados das análises químicas dos produtos do craqueamento térmico do óleo de soja.

- **Análise Cromatográfica dos Produtos Líquidos**

Na Figura 6.5 caracteriza-se cromatograficamente a amostra de n-alcenos utilizada como padrão para identificação dos compostos em termos de número de carbonos, dos produtos do craqueamento. As Figuras 6.6 e 6.7 ilustram os cromatogramas para identificação e quantificação dos compostos dos produtos 1 e 2 do experimento 1.

Por análise da Figura 6.6 nota-se a presença de grande quantidade de compostos orgânicos com estrutura molecular distribuídos entre C4 e C21 e na Figura 6.7 identifica-se concentração maior dos compostos situados na faixa de 4 a 9 (C4-C9) carbonos em sua estrutura molecular.

As Figuras 6.8 e 6.9 apresentam os cromatogramas dos produtos 1 e 2 do experimento 2, com destaque para o produto 2 que possui concentração maior de compostos mais leves em relação ao produto 1 que tem em sua composição maior concentração de compostos mais pesados.

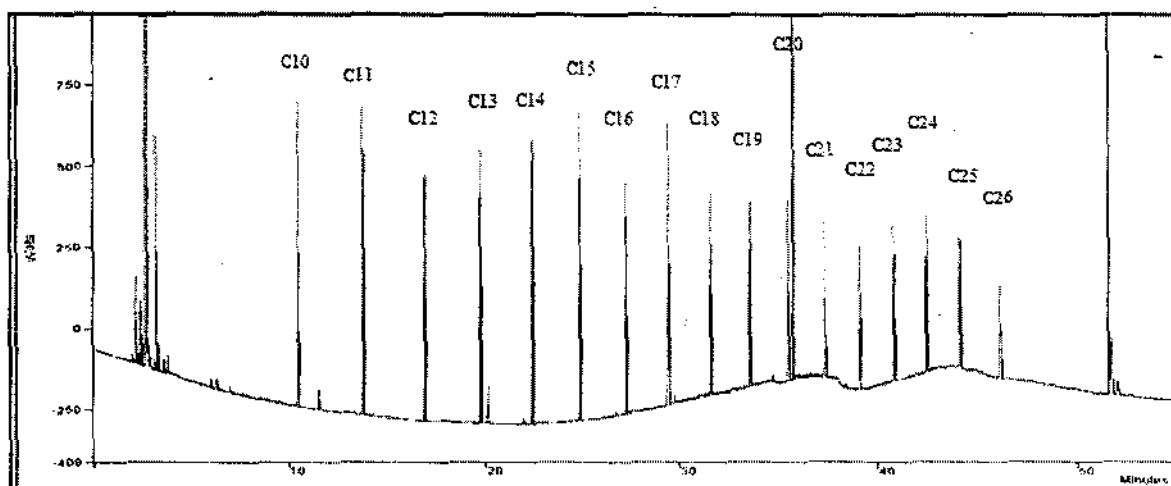


Figura 6.5. Cromatograma de amostra padrão de n-alcenos.

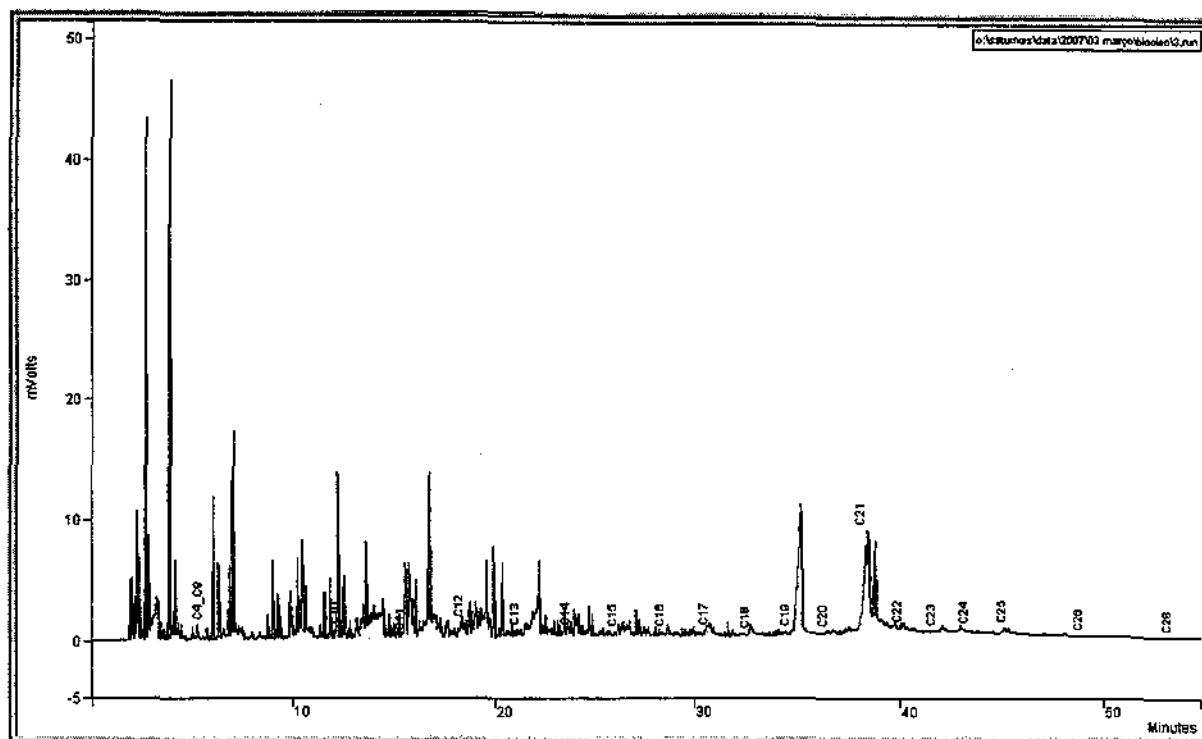


Figura 6.6. Cromatograma do produto 1 do experimento 1.

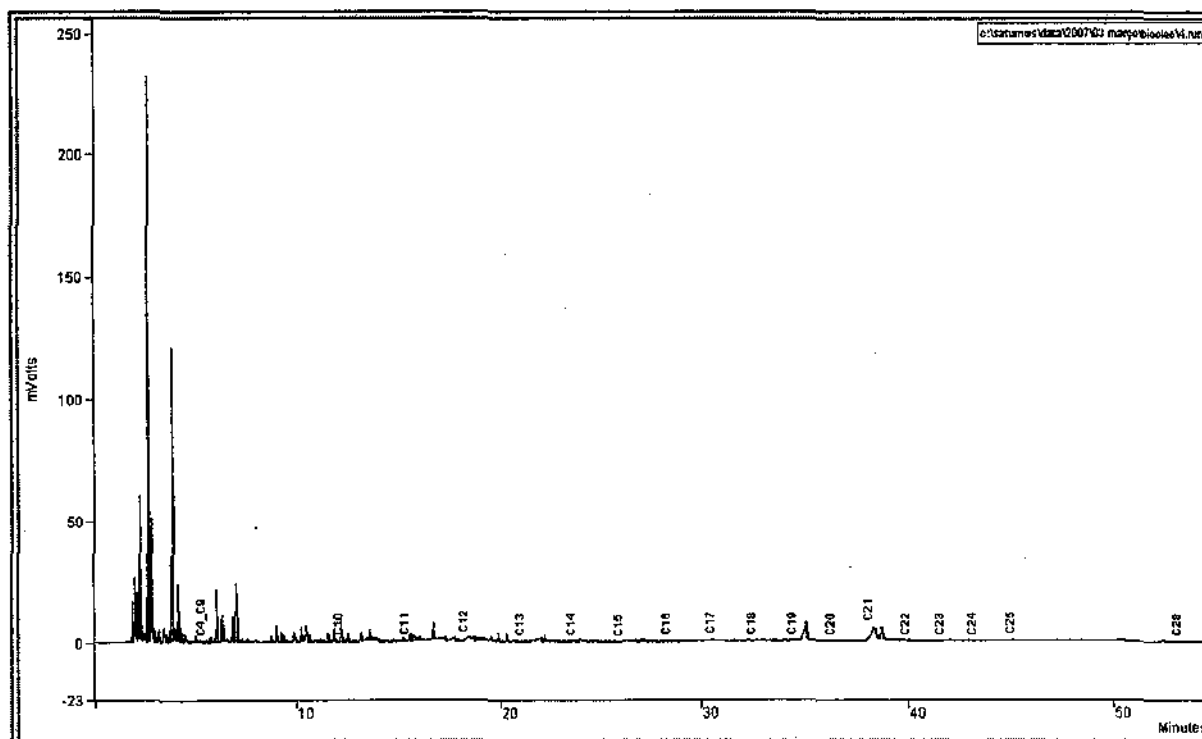


Figura 6.7. Cromatograma do produto 2 do experimento 1.

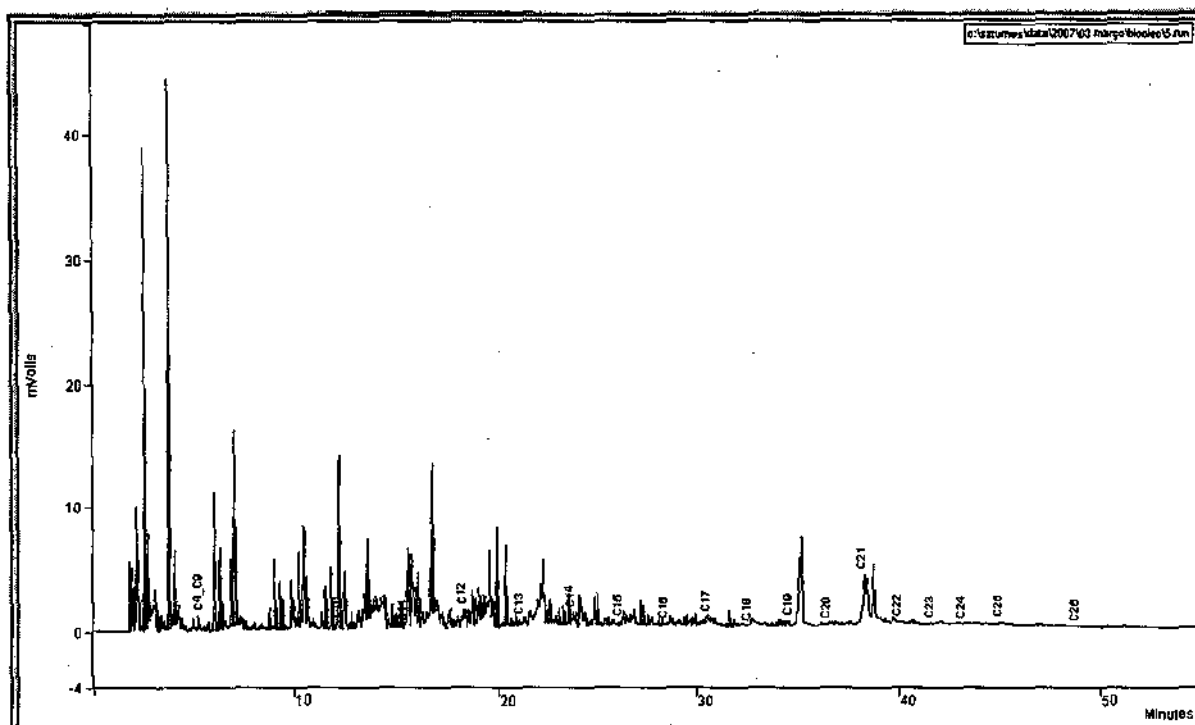


Figura 6.8. Cromatograma do produto 1 do experimento 2.

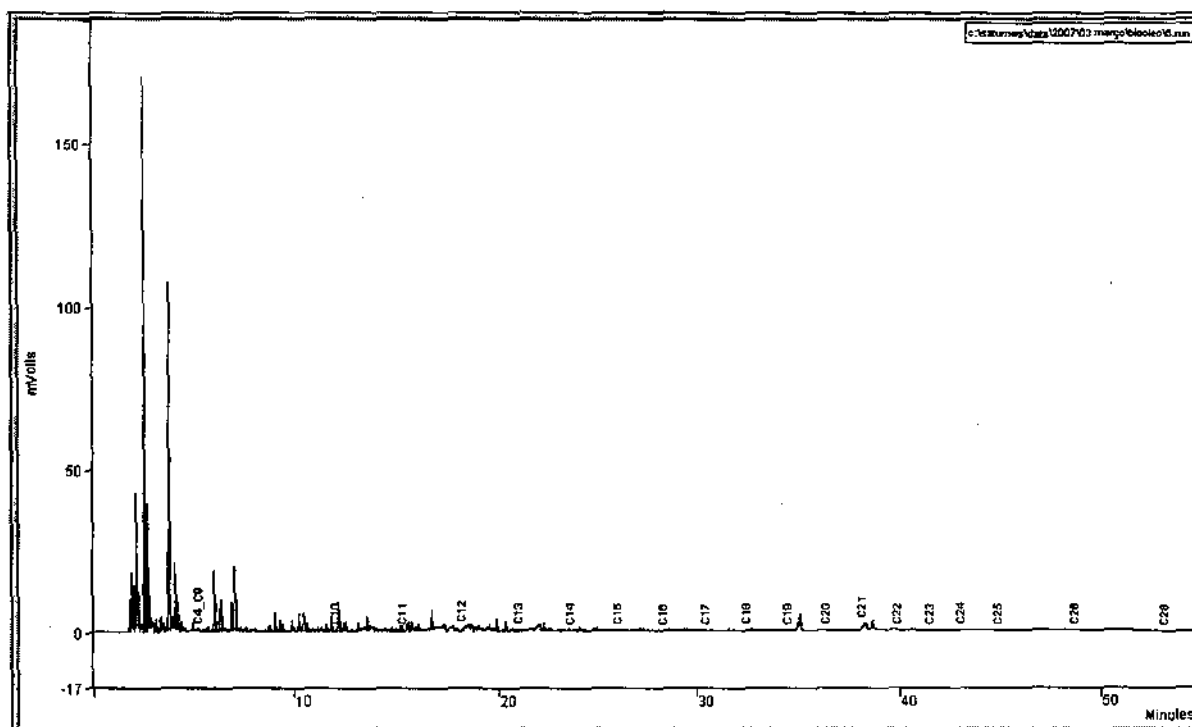


Figura 6.9. Cromatograma do produto 2 do experimento 2.

A Figura 6.10 descreve a distribuição dos compostos do experimento 3 que juntamente com o experimento 4 (Figura 6.11), possuem somente 1 produto e é possível identificar grande quantidade de compostos com 21 carbonos (C21) na sua estrutura.

As Figuras 6.12 e 6.13 apresentam as imagens dos cromatogramas dos produtos 1 e 2 do experimento 5 e as Figuras 6.14 e 6.15 mostram a distribuição dos compostos dos produtos 1 e 2 do experimento 6. Apresenta-se, ainda, para efeitos de comparação, nas Figuras 6.16 e 6.17 os cromatogramas da gasolina e do óleo diesel sob as mesmas condições de análises. Observa-se similaridade nas características dos cromatogramas dos biocombustíveis com os combustíveis fósseis principalmente no que se refere aos compostos, em termos de número de carbonos na estrutura molecular, que variam de 4 a 28 carbonos.

Na Figura 6.12 observa-se uma boa distribuição dos compostos conforme os números de carbonos, já na Figura 6.13 houve uma concentração maior dos compostos situados na faixa da gasolina. Comportamento similar é observado nas Figuras 6.14 e 6.15. Por inspeção das Figuras 6.16 nota-se que a gasolina não possui compostos acima de 12 carbonos na composição e que o óleo diesel (Figura 6.17) possui uma boa distribuição dos compostos desde C9 até C22 na sua composição.

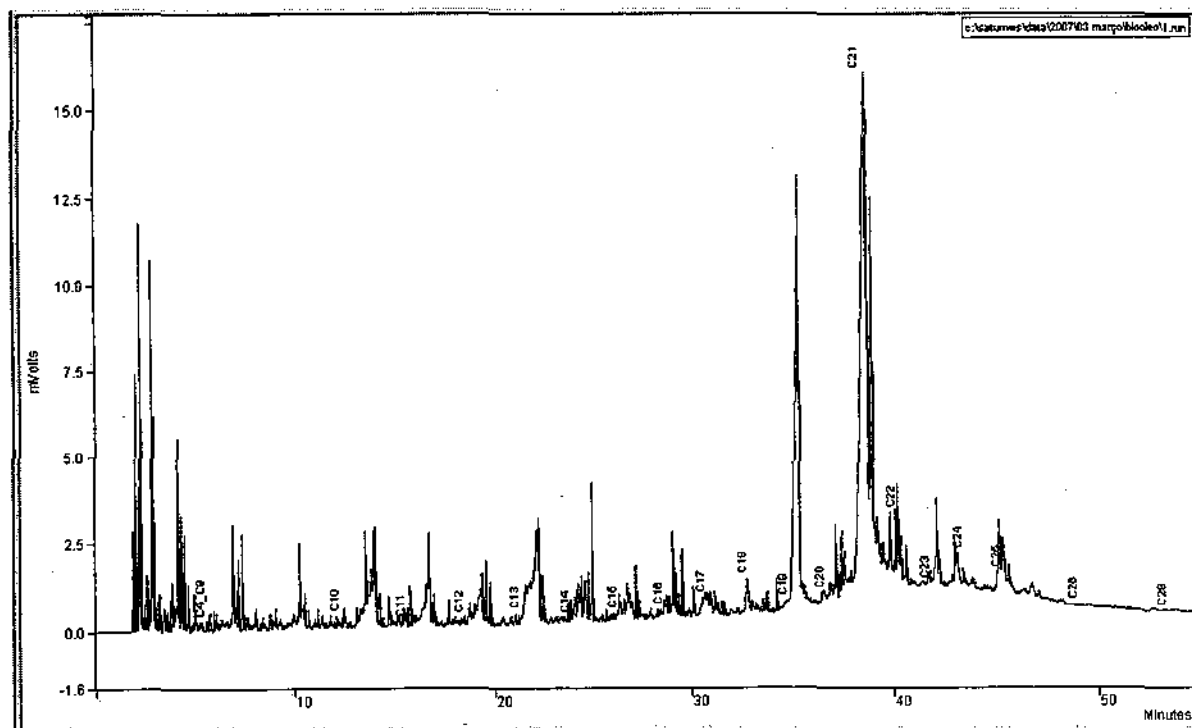


Figura 6.10. Cromatograma do produto 1 do experimento 3.

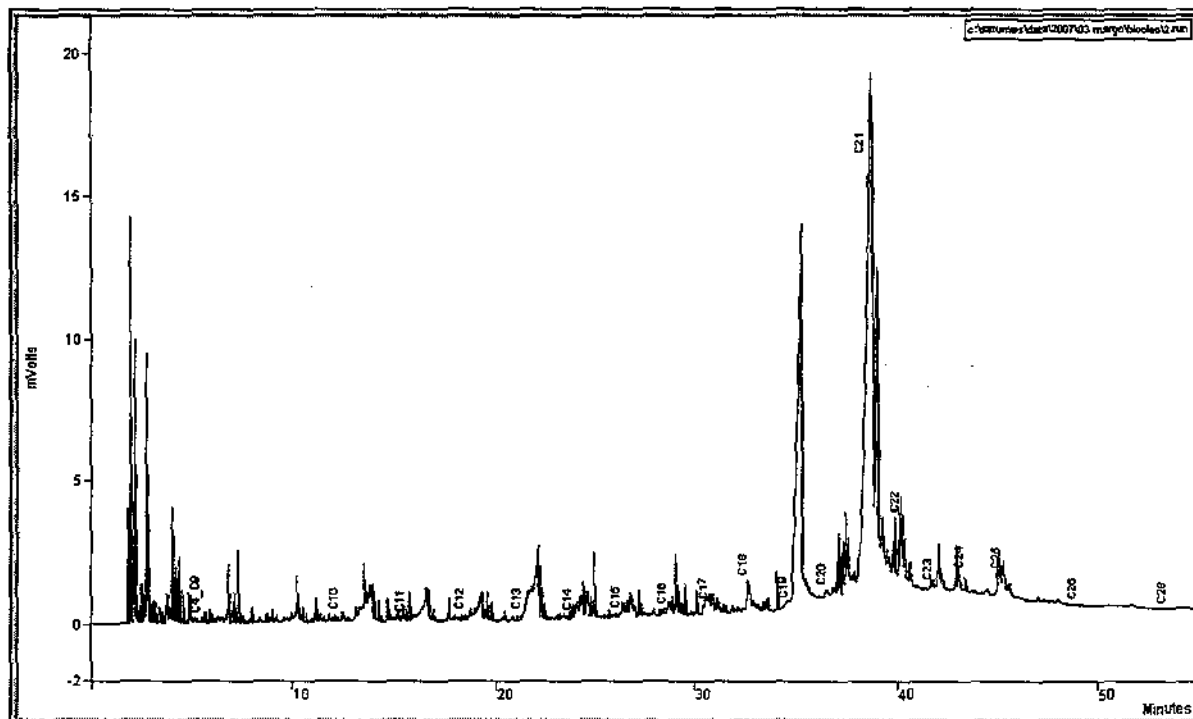


Figura 6.11. Cromatograma do produto 1 do experimento 4.

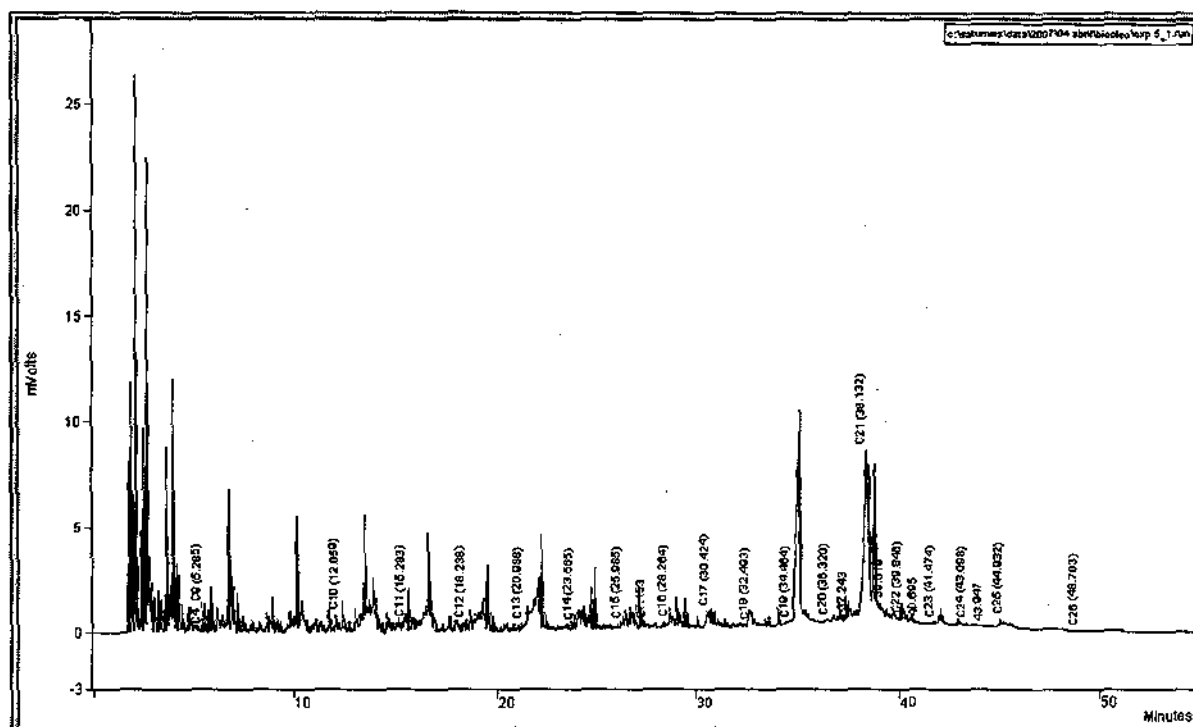


Figura 6.12. Cromatograma do produto 1 do experimento 5.

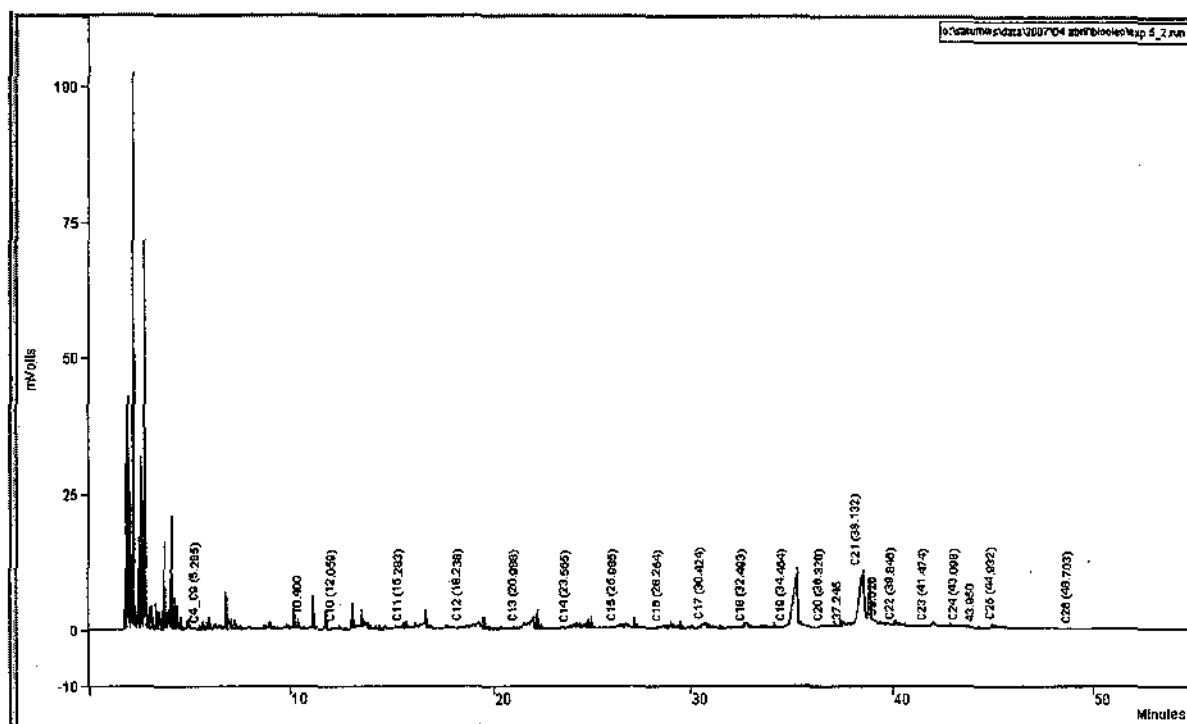


Figura 6.13. Cromatograma do produto 2 do experimento 5.

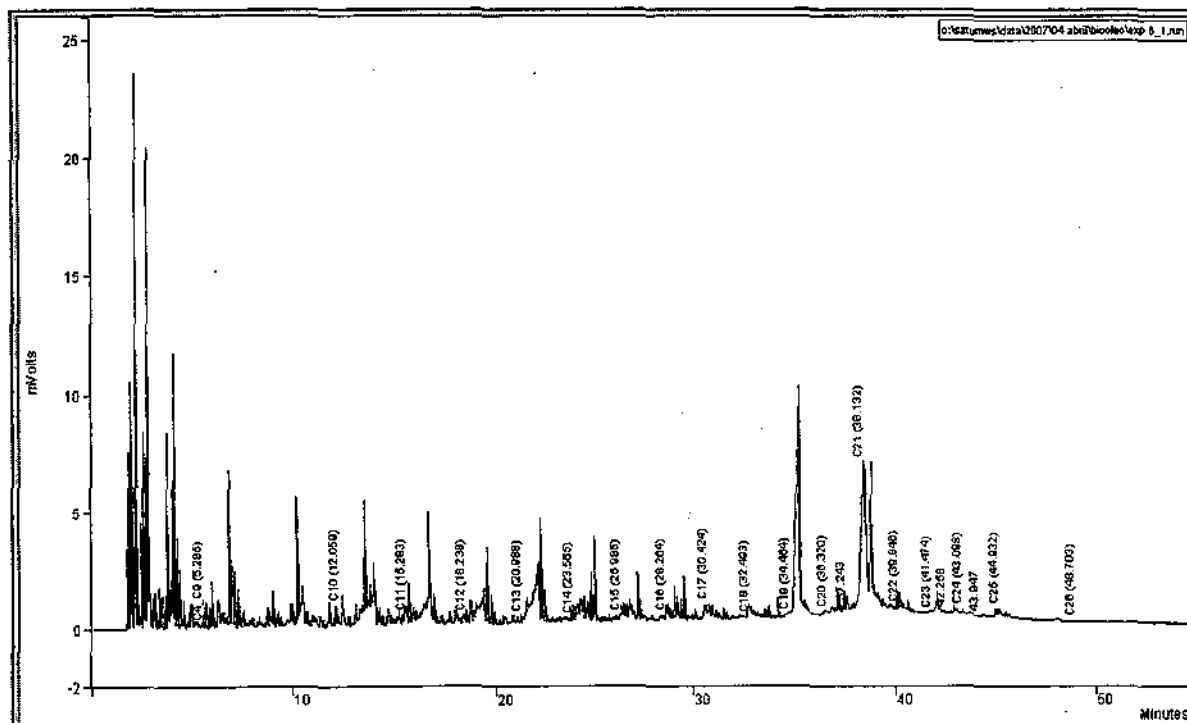


Figura 6.14. Cromatograma do produto 1 do experimento 6.

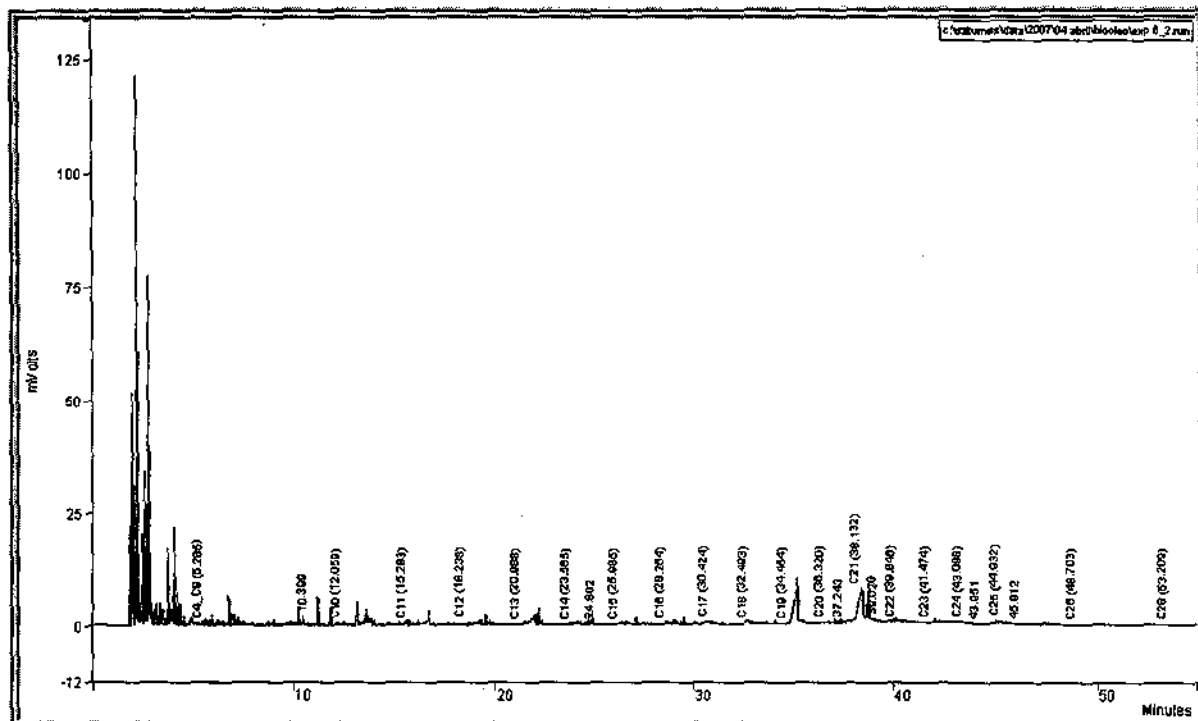


Figura 6.15. Cromatograma do produto 2 do experimento 6.

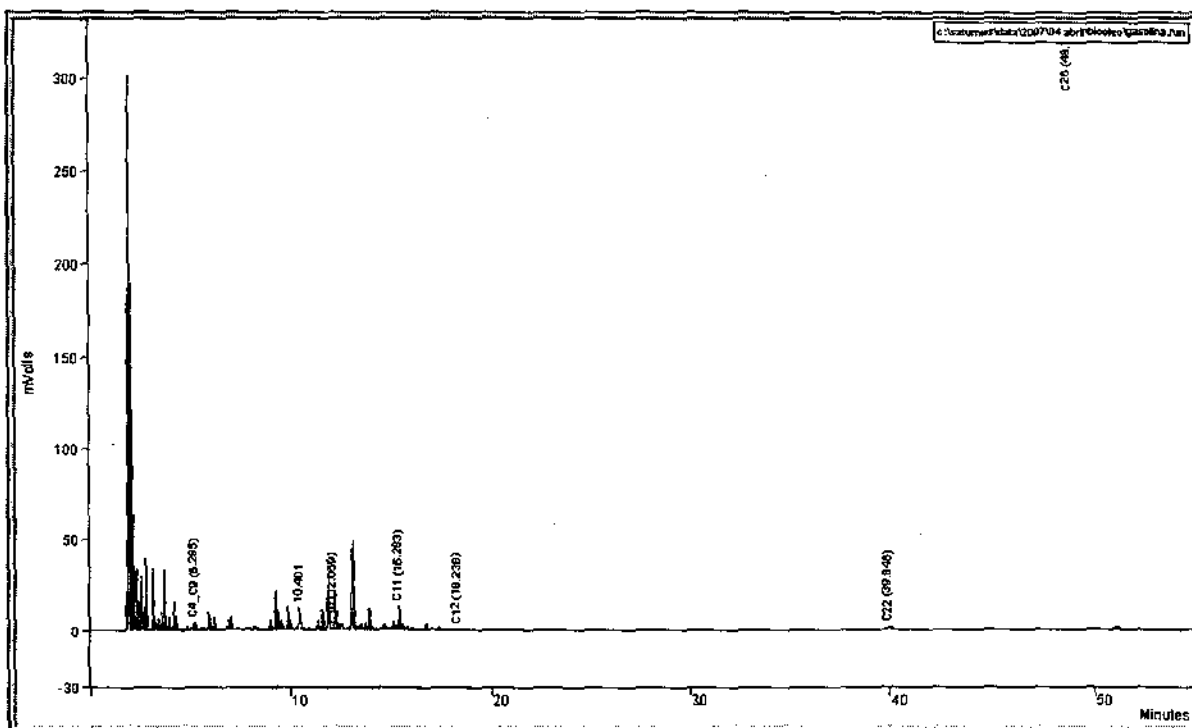


Figura 6.16. Cromatograma de uma gasolina comum.

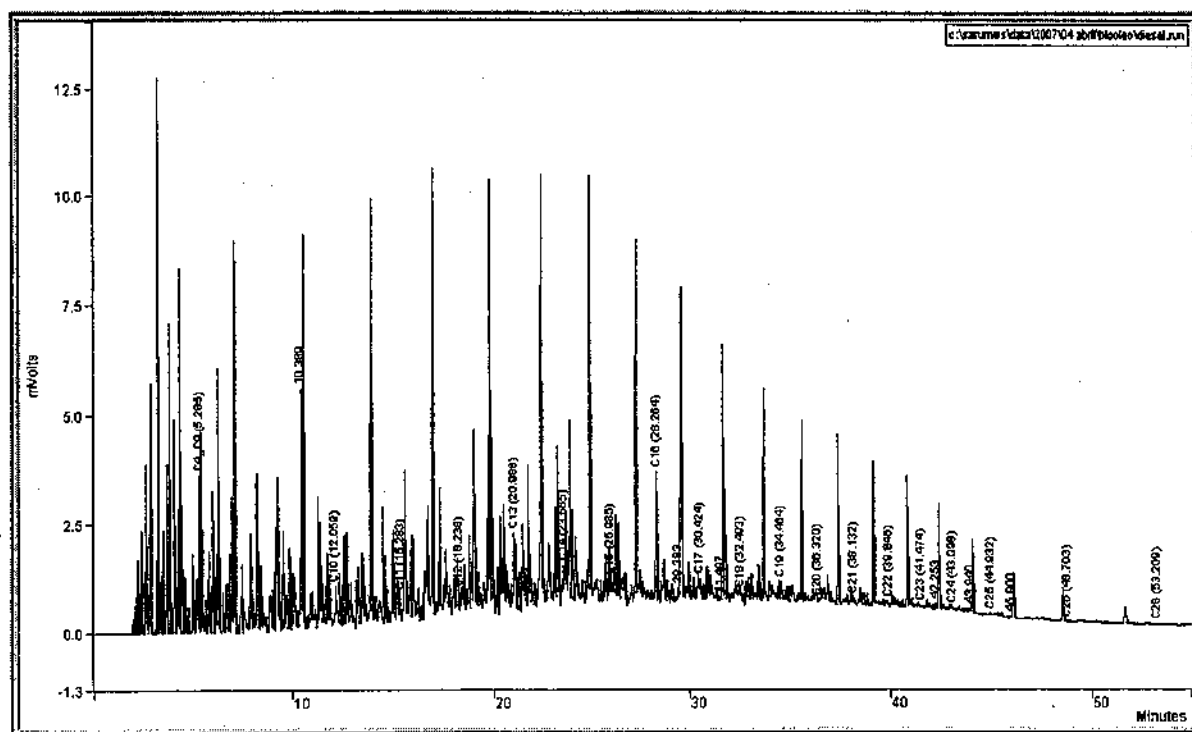


Figura 6.17. Cromatograma de óleo diesel .

Nota-se que o produto 2 apresenta componentes com mais de 12 carbonos (Figuras 6.7, 6.9, 6.13 e 6.15) diferentemente da análise da amostra de gasolina apresentada na Figura 6.16. Para melhorar a qualidade deste combustível é necessário implementar processos de purificação, destacando-se a destilação simples ou fracionada.

A comparação da Figura 6.17 com as Figuras 6.14, 6.12, 6.11, 6.10 e 6.8 mostram que os produtos apresentam os componentes em termos de número de carbonos que estão contidos no diesel, porém a diferença encontra-se numa maior concentração de leves nos produtos, o que também leva a concluir que há a necessidade de implementar processos de purificação.

A Tabela 6.4 descreve as características dos produtos obtidos em termos da composição química e do número de carbonos na cadeia carbônica, de cada produto líquido, resultante das análises cromatográficas realizadas.

Nota-se que o percentual de compostos na faixa de C4-C9 aumenta com a temperatura de operação devido ao incremento das fragmentações, principalmente no produto líquido 2 para os experimentos 1, 2, 5 e 6, pois os compostos mais pesados condensaram no primeiro trocador. Nos experimentos 3 e 4, todos os produtos líquidos foram obtidos no primeiro trocador.

As Figuras 6.18 e 6.19 representam os percentuais da composição química, em termos de número de carbonos, para os experimentos 01 e 02. Nota-se maior concentração dos produtos com maior número de carbonos no produto 1 e dos produtos com menor número de carbonos no produto 2, isto deve-se ao fato de o primeiro trocador operar com temperatura maior do que o segundo, o que acaba concentrando os compostos mais leves no produto 2. Além disso, estes experimentos foram realizados com a temperatura mais alta do planejamento, o que favorece a produção de compostos mais leves.

As Figuras 6.20 e 6.21 mostram a distribuição dos percentuais da composição química dos produtos dos experimentos 03 e 04, respectivamente. Nesses experimentos, percebe-se uma participação menor dos compostos leves, devido ao fato desses experimentos terem sido realizados a temperaturas mais baixas, favorecendo a produção de compostos mais pesados.

Nas Figuras 6.22 e 6.23 encontram-se os percentuais da composição química dos experimentos 5 e 6, onde a concentração de compostos leves é maior que nos experimentos 03 e 04 e inferior às dos experimentos 01 e 02, pelo fato destes experimentos terem sido realizados à temperatura intermediária do planejamento experimental.

Observa-se, por inspeção dos gráficos, que existe a presença de todos os compostos nos produtos 1 e 2 mas com percentuais maiores dos compostos mais leves, no produto 2.

Tabela 6.4. Composição química dos produtos de cada experimento do óleo de soja.

Número de Carbonos	Experimentos									
	01		02		03	04	05		06	
	Produto 1 (20,44%)	Produto 2 (13,78%)	Produto 1 (21,40%)	Produto 2 (20,6%)	Produto 1 (88,2%)	Produto 1 (91,7%)	Produto 1 (65%)	Produto 2 (5,9%)	Produto 1 (63,6%)	Produto 2 (8,8%)
C4-C9	23,7819	59,5919	24,3839	53,544	10,1595	8,7766	25,3753	40,6812	24,5032	41,4905
C10	8,7424	6,6237	9,9499	6,5954	2,3581	1,9656	5,2578	4,3668	5,4806	4,2285
C11	11,4294	5,3875	12,5409	5,7312	3,8634	3,0598	6,8354	3,4927	6,9359	3,3376
C12	7,4306	5,7289	8,6344	6,9374	2,1635	1,5513	4,1023	2,313	4,6574	2,3536
C13	6,6849	3,2491	7,968	4,1262	4,0894	3,2469	5,1138	3,0815	5,7704	3,2738
C14	4,5013	1,7818	5,5563	2,4966	2,2939	1,8311	3,3243	2,0555	3,7512	2,2779
C15	3,0882	1,1013	3,933	1,835	2,4614	1,8992	3,5252	2,2976	3,7664	2,4084
C16	2,3235	0,8186	3,0722	1,5712	2,2808	1,8936	2,9896	2,0422	3,184	2,2724
C17	2,2392	0,9502	2,8628	1,6626	2,3822	2,153	2,9883	2,1574	3,0852	2,3554
C18	1,6974	0,6451	2,1027	1,3079	1,916	2,0708	2,621	1,8582	2,516	2,0608
C19	6,0123	3,6713	4,2175	4,068	9,8746	11,3198	9,4028	7,526	8,5854	7,1039
C20	1,5938	0,1099	1,6139	0,1286	3,4063	4,2283	3,6219	2,4636	3,3059	2,7873
C21	9,5118	5,8452	5,7224	3	23,3085	27,7225	14,302	13,922	12,1276	10,8259
C22	3,448	1,7453	2,0901	1,531	7,9446	9,7982	4,103	4,0382	4,1977	3,7079
C23	2,0978	0,9604	1,5687	1,2385	5,1067	4,5342	2,1593	2,268	2,7829	2,6197
C24	2,0024	0,9118	1,4958	1,2724	4,9381	4,1611	1,8903	2,0249	2,3553	2,3473
C25	1,8815	0,7286	1,3172	1,1826	5,3761	4,6829	1,653	1,8501	1,9647	2,1323
C26	1,497	0,1075	0,9703	1,5741	5,4192	4,499	0,7347	1,5611	1,0302	2,1803
C28	0,0366	0,0419	0	0,1973	0,6577	0,6061	0	0	0	0,2365
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

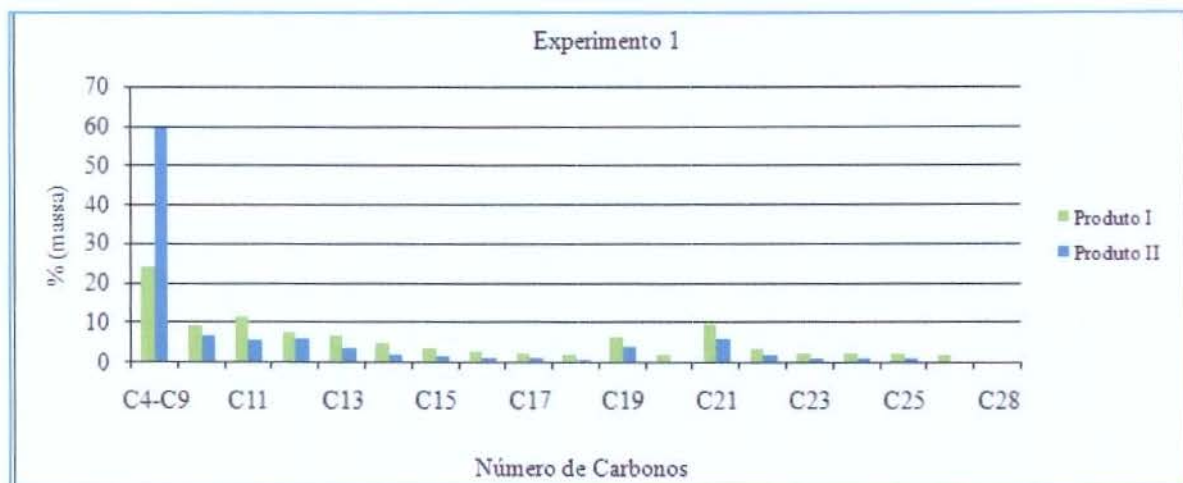


Figura 6.18. Percentuais da composição química em número de carbonos (Experimento 1).

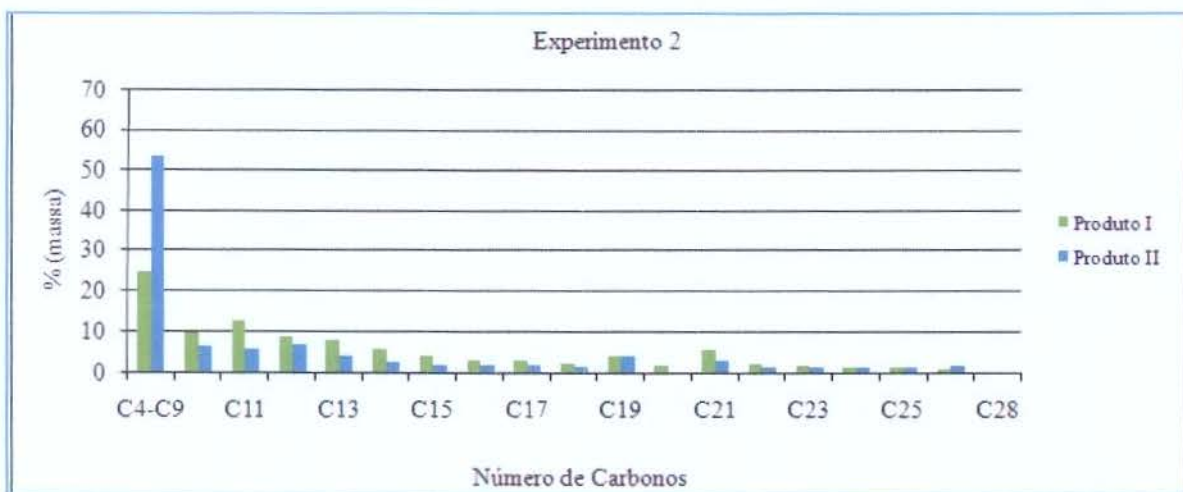


Figura 6.19. Percentuais da composição química em número de carbonos (Experimento 2).

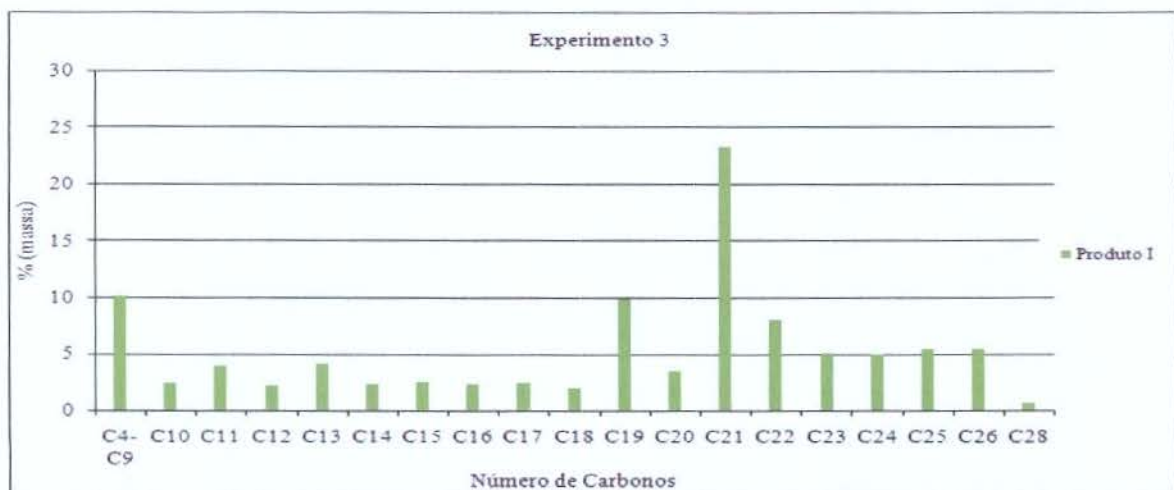


Figura 6.20. Percentuais da composição química em número de carbonos (Experimento 3).

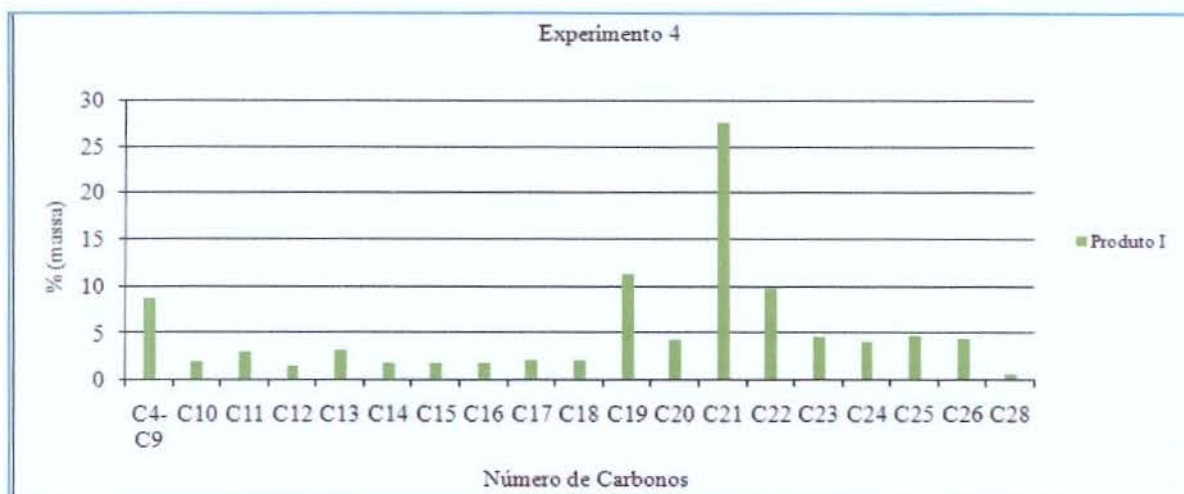


Figura 6.21. Percentuais da composição química em número de carbonos (Experimento 4).

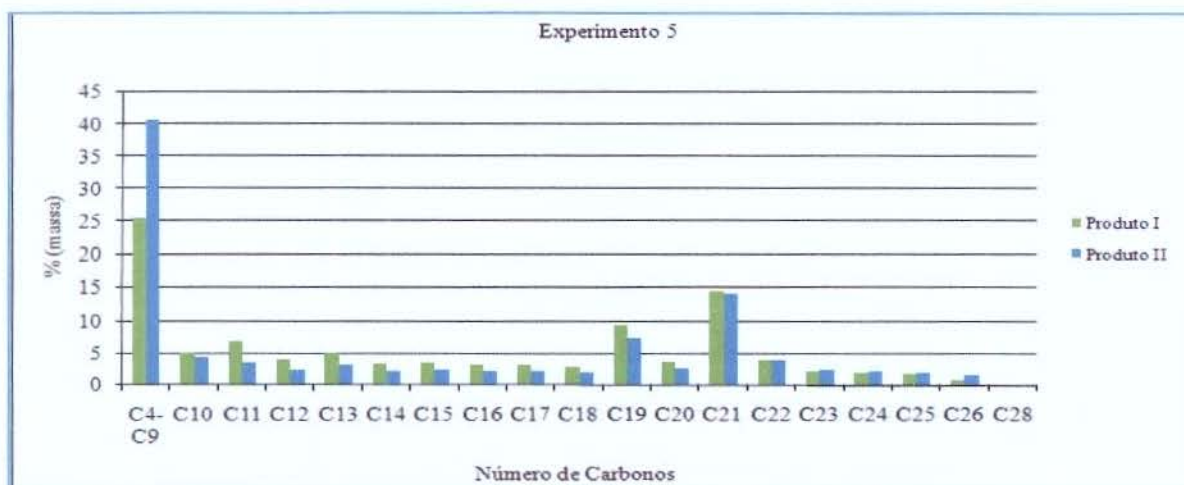


Figura 6.22. Percentuais da composição química em número de carbonos (Experimento 5).

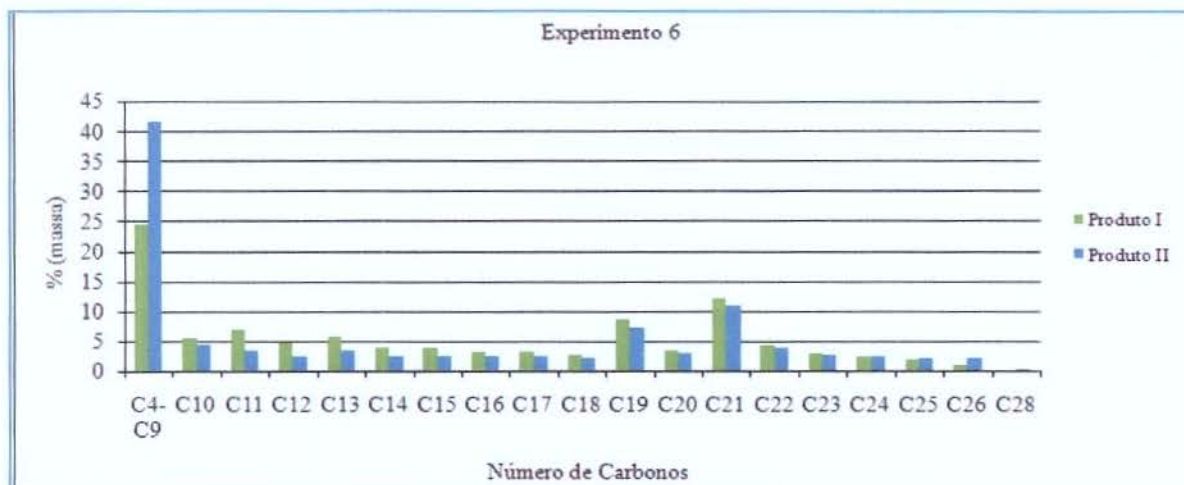


Figura 6.23. Percentuais da composição química em número de carbonos (Experimento 6).

Com base nos resultados apresentados na Tabela 6.4 pode-se quantificar percentual de compostos com mais de 23 (C23) carbonos em sua estrutura, o percentual de compostos com menos de 23 carbonos, o percentual de compostos situados na faixa de C4 a C10 e o percentual de compostos com C11 a C22 que estão apresentados na Tabela 6.5.

Tabela 6.5. Rendimentos obtidos dos experimentos do óleo de soja.

Rendimentos	Experimentos					
	1	2	3	4	5	6
Massa alimentada (kg)	10	9,0	9,0	10	9,5	10
Produto líquido 1 (%)	20,44	21,4	88,2	91,7	65	63,6
Produto líquido 2 (%)	13,78	20,6	0	0	5,9	8,8
Rendimento total em líquidos (%)	34,22	42	88,2	91,7	70,9	72,4
Compostos menores que C23 (%)	94,40	94,59	78,5	81,52	93,46	91,7
BioGasolina (C4-C10)(%)	46,09	46,99	12,52	10,74	31,83	31,89
“Green” Diesel (C11-C22)(%)	48,31	47,60	65,98	70,77	61,63	59,80
Bio-Óleo pesado (C23-C28)(%)	5,60	5,41	21,5	18,48	6,54	8,31
Fração gasosa (%)	65,78	58	11,8	8,3	29,1	27,6

A Figura 6.24 descreve o rendimento em produtos líquidos apresentados na Tabela 6.5 e observa-se que a presença de água proporciona aumento no rendimento de líquidos para o experimento realizado a 450°C. Nessa análise, observa-se a diminuição da massa da fase orgânica e aumento da fração gasosa nos experimentos realizados a 525 e 600°C de temperatura.

Na Figura 6.25 observam-se os percentuais de compostos com cadeia carbônica inferior a 23 carbonos (<23). Nota-se que, quando os percentuais dos experimentos realizados a 525 e 600°C são comparados, os seus valores aproximam-se, enquanto que na comparação dos dados desses experimentos com aqueles realizados a 450°C observa-se uma redução, devido à dificuldade de quebra das cadeias carbônicas em menores

temperaturas. Levando-se em consideração o procedimento para o cálculo do rendimento em produtos líquidos e de produtos desejáveis (diesel e gasolina), os experimentos realizados a 525°C são os mais adequados operacionalmente. Com exceção dos experimentos a 600°C, nos quais o percentual de rendimento foi praticamente o mesmo, a presença de água proporcionou uma conversão menor nos experimentos realizados a 525 e 450°C.

A Figura 6.26 descreve os rendimentos em produtos obtidos dos experimentos de craqueamento térmico do óleo de soja degomado. O produto denominado “Green” diesel quantifica os compostos com número de carbonos na cadeia carbônica na faixa de C11 a C22 e o produto denominado biogasolina de C4 a C10. O percentual de compostos com cadeia de C23 até C28 denomina-se de bio-óleo pesado.

Com a análise dos perfis de rendimento, observa-se que a presença de água proporcionou um aumento da fração de compostos situados na faixa do “green” diesel para as três condições operacionais de temperatura. Com exceção dos experimentos 1 e 2 em que o percentual de óleo pesado ficou parecido, nos experimentos 3, 4, 5 e 6 nota-se que a presença de água diminui a fração de compostos com número de carbonos superior a C22. Pode-se concluir que a ausência de água proporciona uma fração maior de compostos na faixa da biogasolina e atribui-se este fenômeno ao fato de a água promover uma homogeneização térmica dentro do reator, favorecendo as reações.

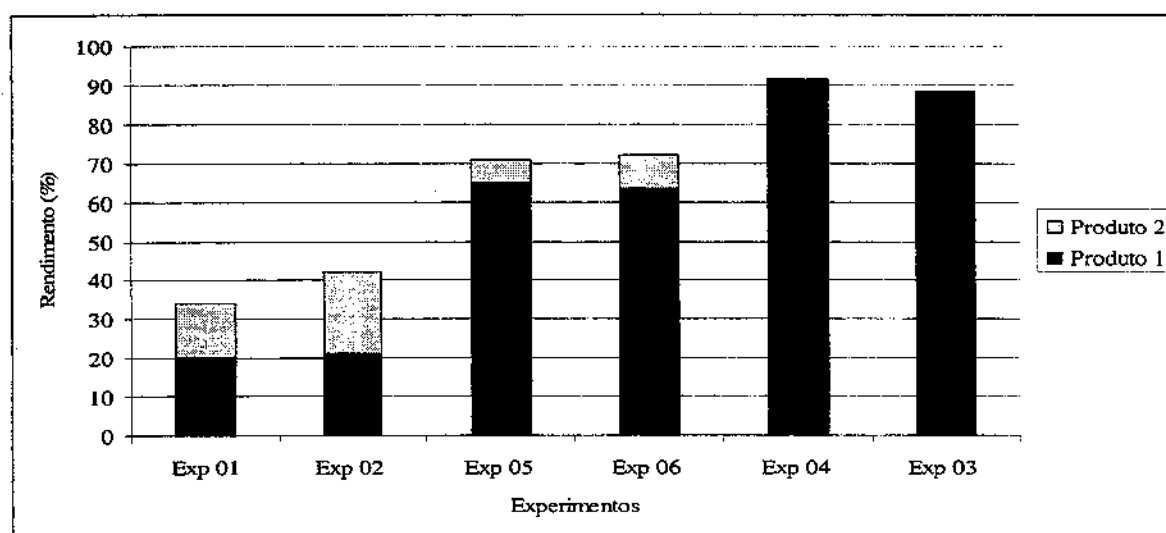


Figura 6.24. Rendimento em produtos líquidos dos experimentos de óleo de soja.

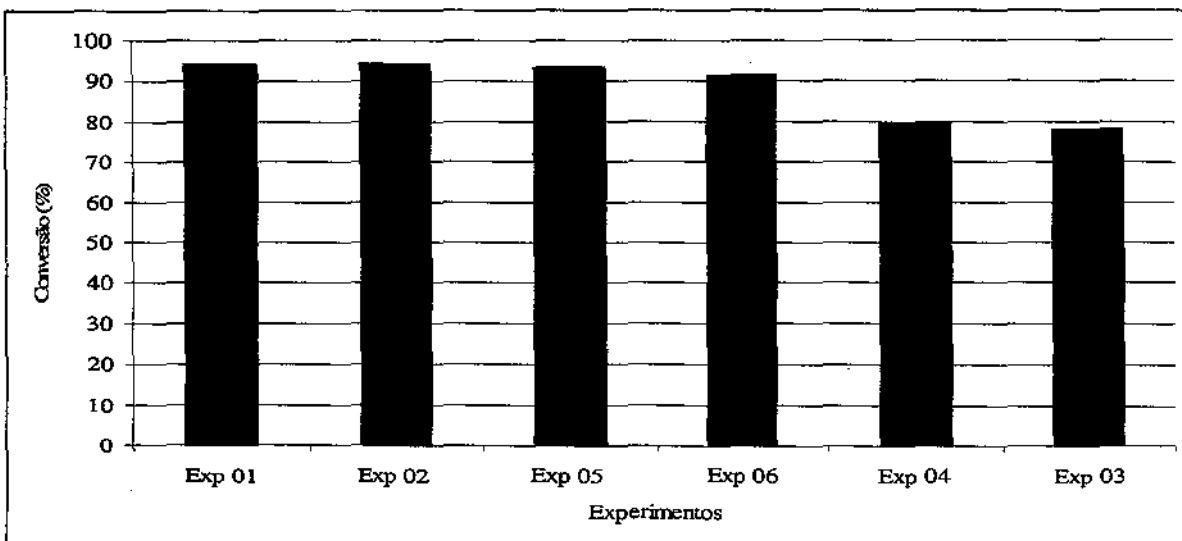


Figura 6.25. Porcentagem de compostos com número inferior 23 carbonos na cadeia carbônica.

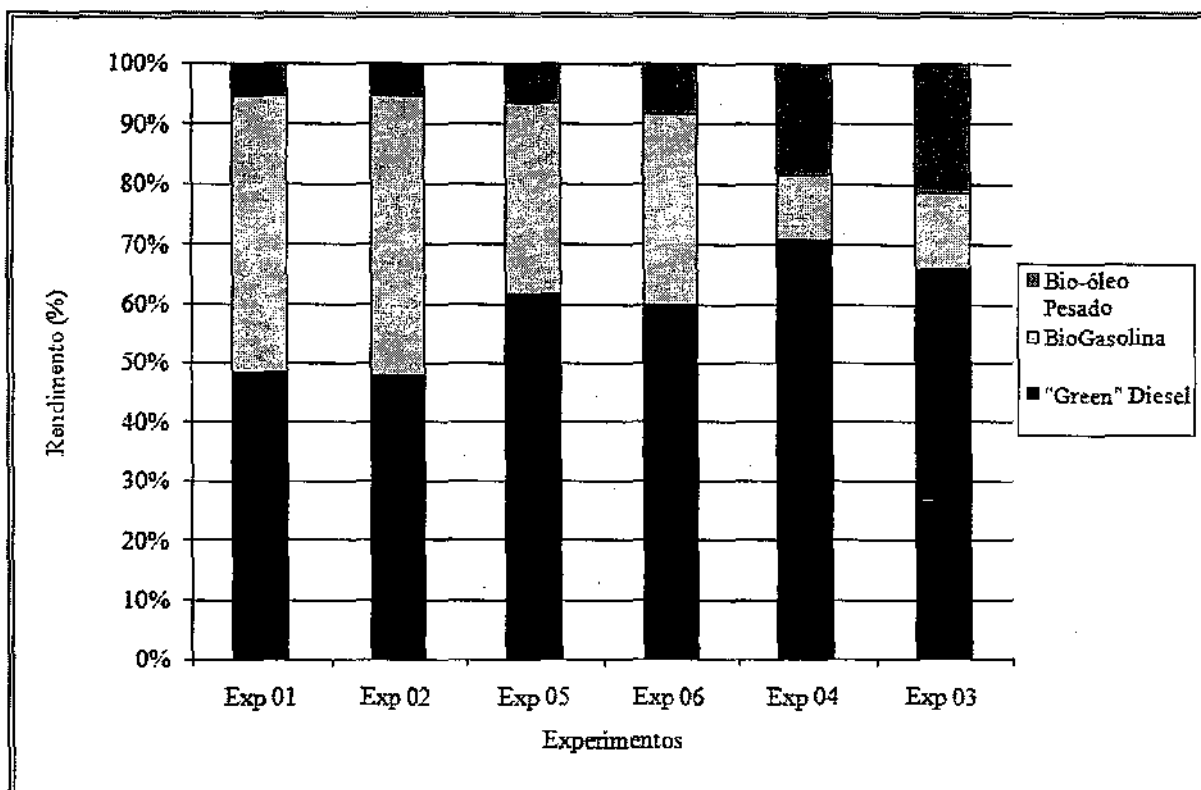


Figura 6.26. Rendimento dos produtos dos experimentos de óleo de soja.

- **Análise de Poder Calorífico Superior dos Produtos Líquidos**

A Tabela 6.6 apresenta os resultados dos ensaios de poder calorífico superior das amostras dos produtos. Percebe-se, por inspeção dos dados presentes na tabela, que os valores obtidos situaram-se próximos de 9476,9 kcal/kg apresentado por DeOliveira (2006).

Tabela 6.6. Valores de PCS para os produtos e o óleo de soja

Experimentos	Produto	Poder calorífico superior (kcal/kg)
1	1	8.994
	2	9.443
2	1	9.156
	2	9.121
3	1	9.777
4	1	9.590
5	1	10.002
	2	9.604
6	1	10.014
	2	10.068
Óleo de Soja		9578

- **Análise Cromatográfica do Produto Gasoso**

Uma amostra gasosa do experimento 03 foi coletada e caracterizada e utilizada como padrão para a análise térmica dos demais experimentos. A Tabela 6.7 apresenta o resultado da análise química desta amostra gasosa coletada. Observa-se que a maioria dos gases presentes na amostra coletada concentram hidrocarbonetos não-condensáveis a pressão e temperaturas ambientes com estrutura molecular constituída de 1 e 6 carbonos, além da presença de hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono.

Nota-se que a presença de oxigênio e nitrogênio na análise química do gás não-condensável decorreu, provavelmente, por contaminação no procedimento de coleta realizado com uma seringa de três vias. Atribui-se isto devido ao fato de a relação N_2/O_2 do ar ser de 3,76 e na amostra de 3,26.

Tabela 6.7. Análise química do gás não-condensável do Experimento 3.

Compostos	Peso Molecular	% em massa
Hidrogênio	2	3,94
Metano	16,04	3,2
Etano	30,069	3,61
Não-Identificado	30,069	5,38
C3-C6	62,111	26,76
CO	28	16,12
CO ₂	44	9,49
Nitrogênio	28	24,12
Oxigênio	32	7,38
Total		100

- **Curvas de Destilação a Pressão Atmosférica**

Com o intuito de se sustentar os resultados das análises cromatográficas foram realizados os procedimentos de destilação simples com o objetivo de traçar as curvas de destilação dos produtos obtidos. A amostra de gasolina pura, denominada de Gasolina A e de Óleo Diesel também foram submetidas a este procedimento metodológico para efeitos de comparação com as curvas dos produtos do craqueamento.

Realizaram-se ensaios de destilação simples para cortes e obtenção de amostras purificadas dentro da faixa da gasolina e do diesel. Assim, usou-se 680 g do **produto 2 do experimento 6** e realizou-se um experimento de destilação simples, tendo-se coletado o volume de condensado até a temperatura final de destilação de 220 °C que totalizaram 200

g de biogasolina destilada, o que representa aproximadamente 29 % do total adicionado. Comparando-se esse dado com o percentual de 45,72 % presente na Tabela 6.4 percebe-se a existência de um erro associado entre a metodologia de quantificação de rendimento dos produtos desejáveis com os dados obtidos pela destilação simples. O mesmo procedimento foi realizado com amostra de 440 g do **produto 2 do experimento 5**, tendo-se coletado 135,6 g de biogasolina, ou seja, aproximadamente 33,9 % contrastando, assim, com os 45,04% indicados na Tabela 6.4. Amostras de 100 ml de cada produto condensado e agora denominado de biogasolina foram submetidas ao procedimento da curva de destilação para descrição das respectivas curvas de cada amostra.

A destilação simples de amostra de 740 g do **produto 1 do experimento 6** também foi submetida ao procedimento de corte tendo-se coletado 540 g de produtos condensados entre as temperaturas de 150 e 375 °C, denominado “Green” diesel, representando 73 % da massa adicionada, sendo superior aos 61,88 % dado na Tabela 6.4. A massa de 660 g do **produto 1 do experimento 5** produziram 520 g de “Green” diesel, ou seja, 79 %, contra os 62,93 % da Tabela 6.4. As curvas de destilação de amostras destes produtos (“Green” diesel) foram determinadas mediante procedimento experimental descrito na metodologia.

A Tabela 6.8 apresenta as variáveis aferidas nos experimentos de curvas de destilação dos produtos derivados do craqueamento do óleo de soja, da amostra de gasolina pura (A) e da biogasolina, do diesel e do “Green” diesel, repectivamente, para efeitos de comparação com os produtos produzidos. Observa-se que a biogasolina produzida tem densidade similar à da gasolina derivada de petróleo e que o “green” diesel apresenta densidade superior ao óleo diesel fóssil. Percebe-se, por inspeção da tabela que a densidade dos produtos diminui após os procedimentos de destilação, fato causado pela separação dos componentes leves dos pesados que são retidos, na forma de borra no balão de destilação. Nota-se também, que existe um percentual de massa não recuperado, devido à volatilização dos compostos leves e a impossibilidade de recuperação dos voláteis presentes e retidos no condensador, na forma de um filme líquido.

Tabela 6.8. Experimentos de curvas de destilação a pressão atmosférica dos produtos do craqueamento do óleo de soja degomado.

Experimentos		Volume de Amostra(ml)	Massa da Amostra (g)	Densidade (g/l)	Volume de Condensado (ml)	Massa de Condensado (g)	Densidade do Condensado (g/l)	Massa de Borra no Balão (g)	Massa Não Recuperada (g)
1	Fase 1	100	94,17	941,7	92	84,45	917,9	7,2	2,52
	Fase 2	100	90,47	904,7	93	82,38	885,8	5,29	2,8
2	Fase 1	100	94,81	948,1	90	82,46	916,2	10,02	2,33
	Fase 2	100	91,9	919	92	81,8	889,1	7,59	2,51
3	Fase 1	100	91,52	915,2	92	79,45	863,6	5,39	6,68
4	Fase 1	100	89,27	892,7	93	79,92	859,4	4,17	5,18
5	Fase 1	100	86,92	869,2	93	80,11	861,4	4,07	2,74
	Fase 2	100	86,46	864,6	92	76,43	830,8	4,14	5,89
6	Fase 1	100	87,4	874	92	78,71	855,54	5,33	3,36
	Fase 2	100	86,49	864,9	90	75,51	839	4,52	6,46
Gasolina A		100	76,61	766,1	97	74,0	762,88	1,46	0,65
BioGasolina Exp 6 (2)		100	76,54	765,4	96	73,32	763,75	2,22	1
BioGasolina Exp 5 (2)		100	77,54	775,4	98	76,26	778,16	0,99	0,29
Diesel		100	84,2	842	98	82,38	840,61	1	0,82
"Green" Diesel Exp 6 (1)		100	88,02	880,2	98	85,03	867,65	1,49	1,5
"Green" Diesel Exp 5 (1)		100	87,54	875,4	97	84,18	867,83	1,3	2,06

As Figuras 6.27, 6.28, 6.29, 6.30, 6.31, 6.32 descrevem as curvas de destilação dos produtos do craqueamento térmico de óleo de soja degomado. Por inspeção das Figuras 6.27 e 6.28 nota-se que nos dois experimentos o produto 1 concentrou compostos com maior temperatura de ebulição e o produto 2 compostos com menor temperatura de ebulição, porém a partir de 80 ml de volume condensado os dois produtos apresentam comportamento semelhante.

As Figuras 6.29 e 6.30 apresentam as curvas de destilação dos experimentos 3 e 4 geraram somente o produto 1. Nota-se que os dois experimentos tiveram um comportamento bastante similar, apresentando grande concentração de compostos com temperatura de ebulição acima de 300°C

As Figuras 6.31 e 6.32 mostram as curvas de destilação obtidas dos produtos derivados dos experimentos 5 e 6 e nota-se que as curvas dos produtos tem comportamento bastante semelhante. Percebe-se que o volume inicial o produto 2 possui maior concentração de compostos leves, confirmando as análise cromatográficas realizadas, e a partir de 30 ml de volume do condensado o comportamento é similar.

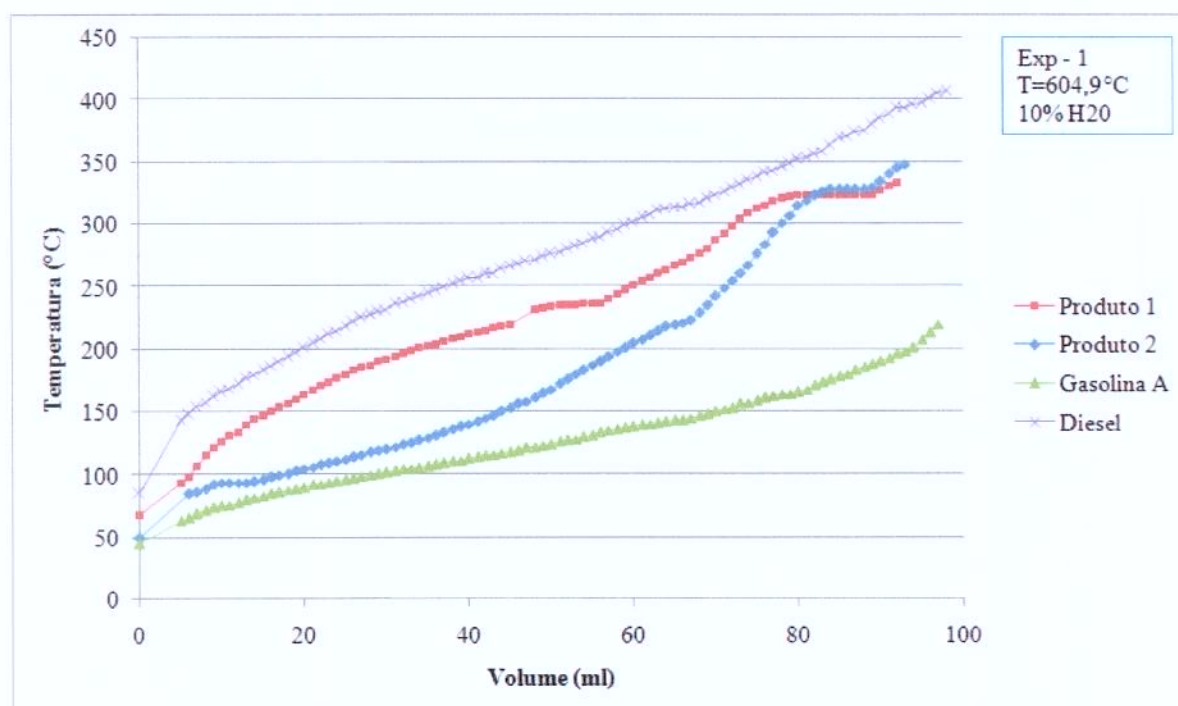


Figura 6.27. Curva de destilação dos produtos 1 e 2 do Experimento 1.

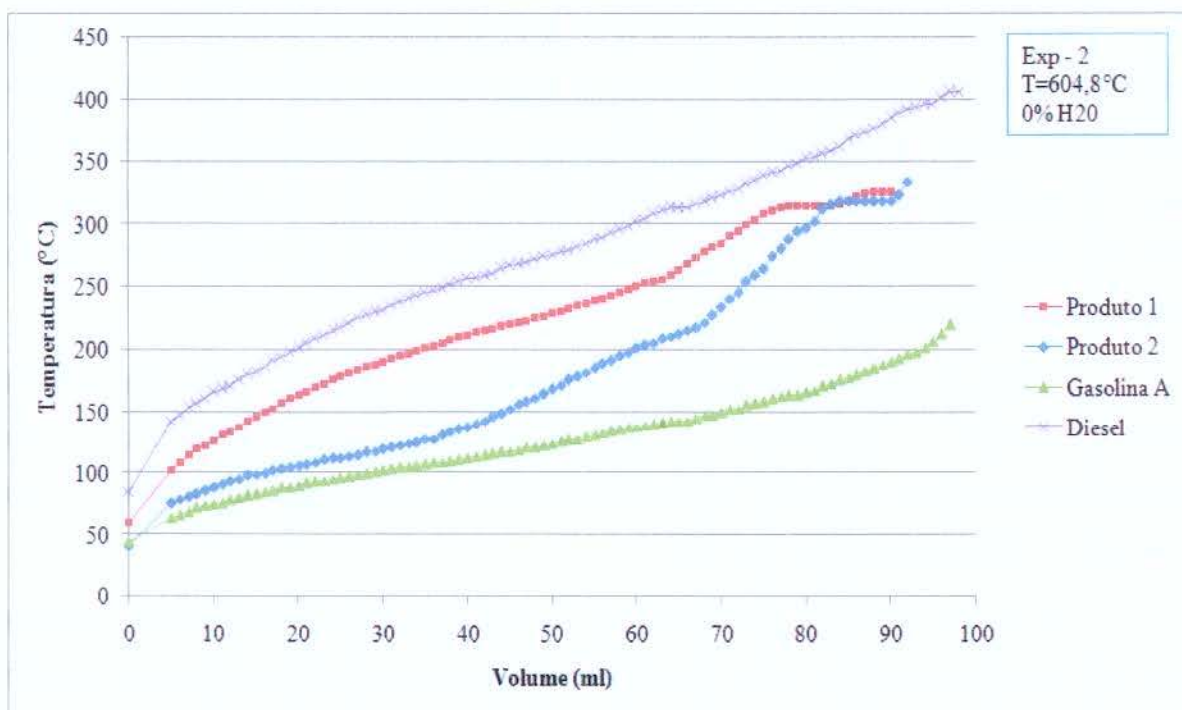


Figura 6.28. Curva de destilação dos produtos 1 e 2 do Experimento 2.

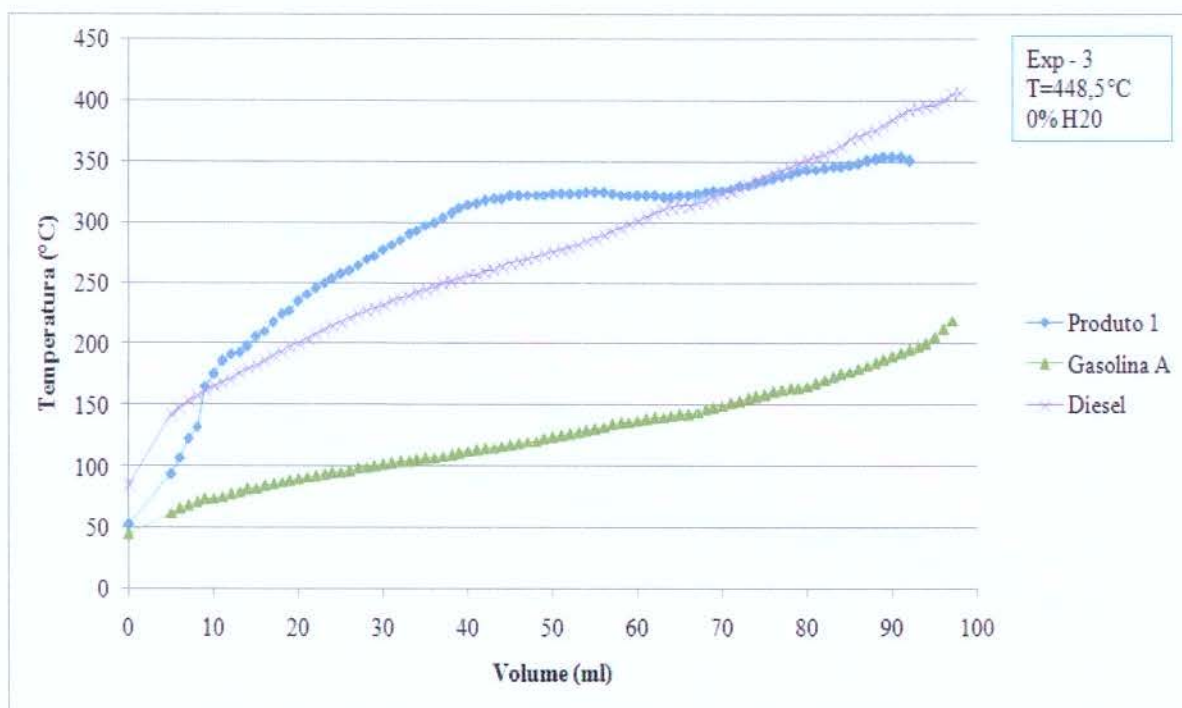


Figura 6.29. Curva de destilação do produto do Experimento 3.

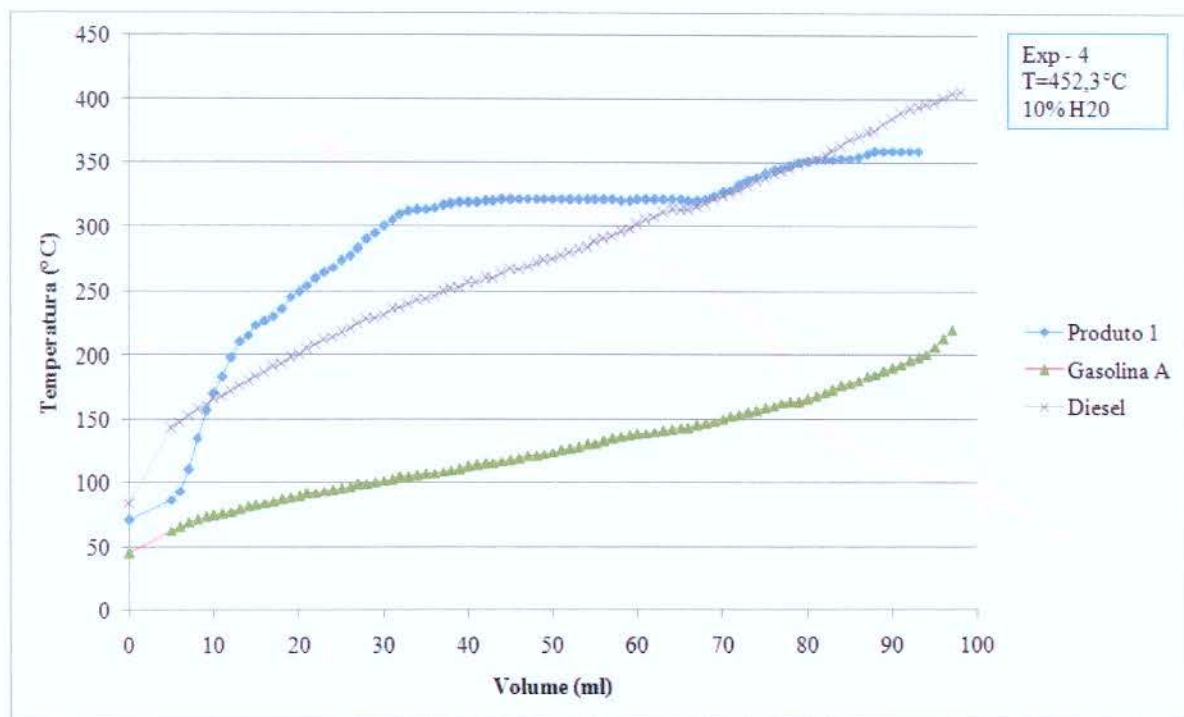


Figura 6.30. Curva de destilação do produto do Experimento 4.

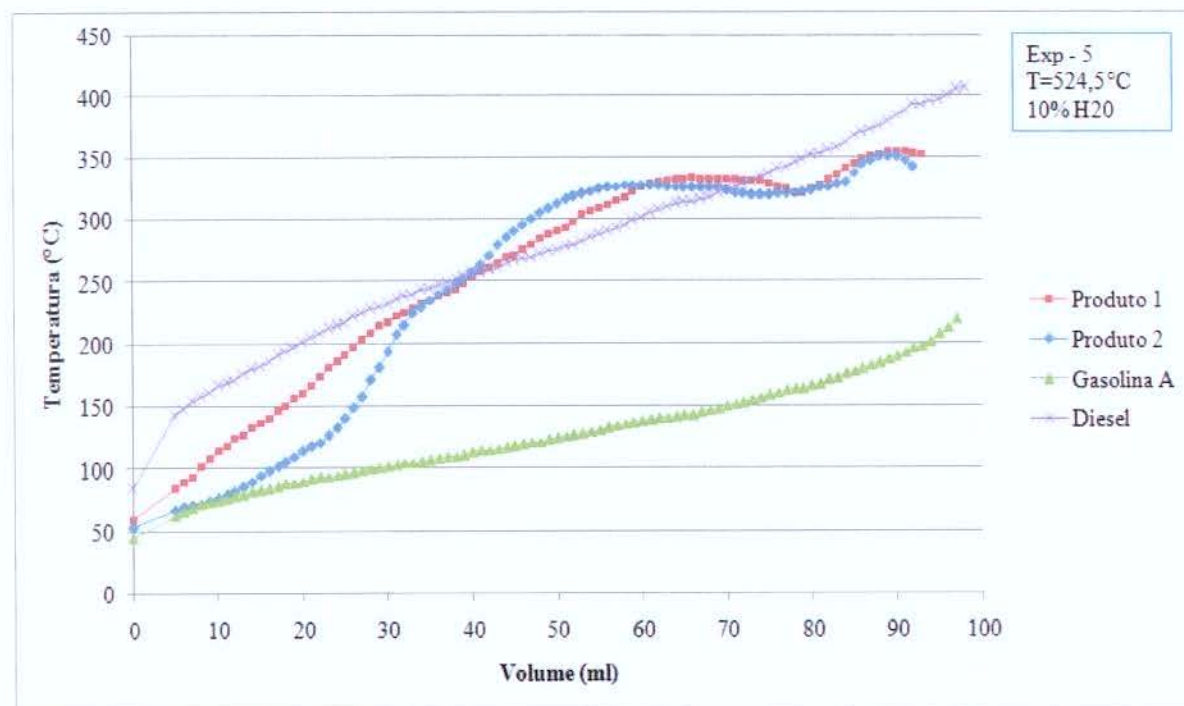


Figura 6.31. Curva de destilação dos produtos 1 e 2 do Experimento 5.

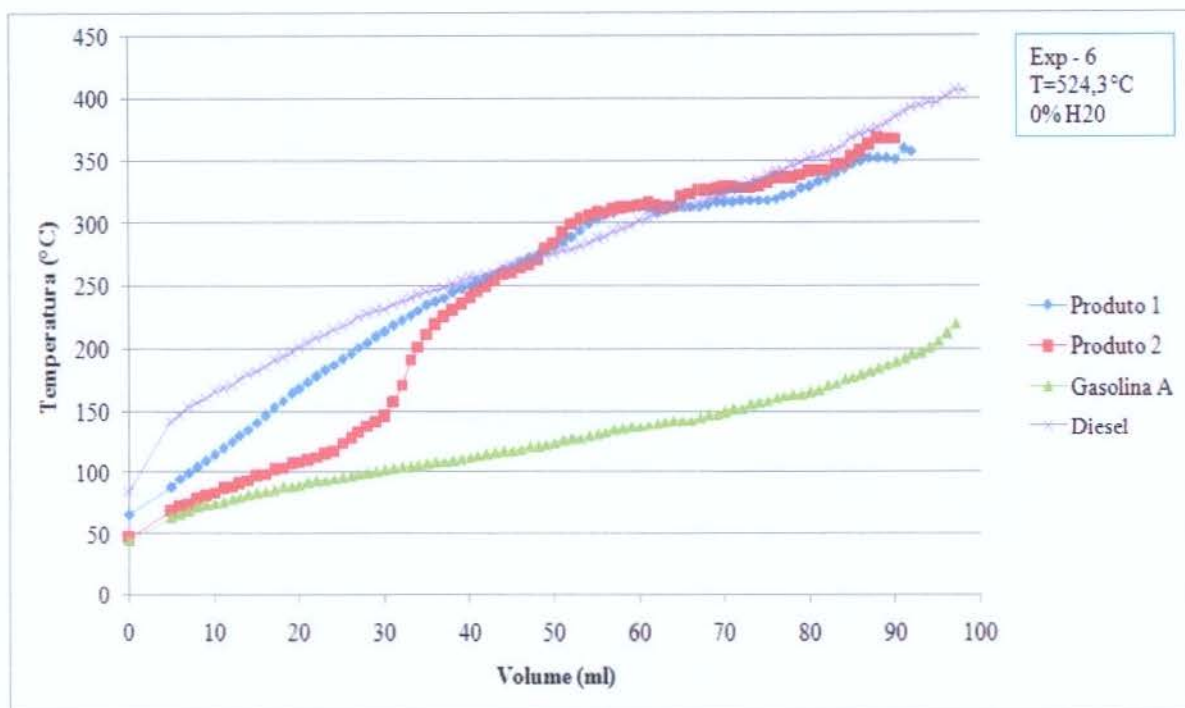


Figura 6.32. Curva de destilação dos produtos 1 e 2 do Experimento 6.

Por análise gráfica nota-se que os produtos obtidos dos experimentos de craqueamento térmico realizados com óleo de soja degomado apresentam curvas de destilação características, com comportamento similar ao dos compostos contidos na gasolina e no diesel e constata-se a necessidade de purificação dos produtos antes de sua análise.

A Figura 6.33 descreve as curvas de destilação da Gasolina A, do Óleo Diesel, da BioGasolina obtidas do produto 2 do experimento 6, da BioGasolina do produto 2 do experimento 5, do “Green” Diesel obtido do produto 1 do experimento 6 e do “Green” Diesel obtido do produto 1 do experimento 5.

Nessa análise observa-se a similaridade entre os perfis da gasolina A com as biogasolinas obtidas por destilação simples. A comparação das curvas de destilação do óleo diesel e de “Green” diesel mostra que, no início da curva, uma quantidade de produtos leves que totalizam aproximadamente 15 ml, fato atribuído à baixa eficiência da destilação simples. A partir desse volume, as curvas praticamente se confundem dada a forte similaridade entre elas, ao longo do incremento do volume com a temperatura. O

comportamento identificado através dessa análise apresenta como recomendação a necessidade de se purificar os produtos do craqueamento térmico por destilação simples nas faixas de vaporização da gasolina e óleo diesel para melhorar a análise qualitativa e quantitativa dos biocombustíveis produzidos.

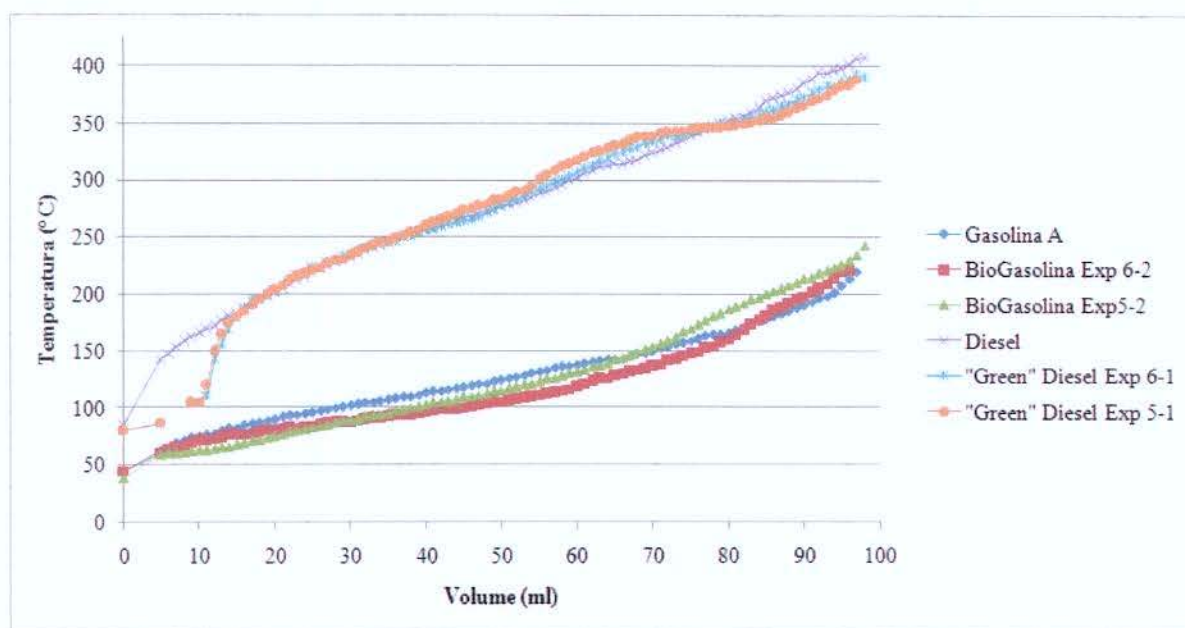


Figura 6.33. Curvas de destilação da Gasolina A, Óleo Diesel, BioGasolina e “Green” Diesel.

• Análise Cromatográfica da BioGasolina e do “Green” Diesel

De posse de amostras dos produtos submetidos à curva de destilação, novamente, esses foram submetidos à análise cromatográfica para identificação e quantificação dos componentes em termos de número de carbonos. A Tabela 6.9 apresenta a composição química resultante das análises. A Figura 6.34 apresenta os percentuais de composição em termos de número de carbonos da biogasolina, gasolina A, óleo diesel e “Green” diesel. Percebe-se por análise gráfica que a biogasolina do produto 2 do experimento 6 (Exp. 6-2) apresenta maior concentração de compostos na faixa de C4-C9. A Figura 6.35 descreve os cromatogramas da gasolina A e das biogasolinas.

Tabela 6.9. Composição química da biogasolina, gasolina A, “Green” diesel e óleo diesel.

Número de Carbonos	Experimentos					
	BioGasolina Exp. 5-2	BioGasolina Exp. 6-2	Gasolina A	“Green” Diesel Exp. 5-1	“Green” Diesel Exp. 6-1	Óleo Diesel
C4-C9	77,67	84,00	81,10	7,3525	10,5180	15,5665
C10	8,10	7,28	8,78	5,6968	4,5760	5,8551
C11	8,15	5,46	6,69	8,7543	8,7955	6,8794
C12	3,77	2,37	2,55	7,2129	7,6581	7,6651
C13	1,80	0,79	0,78	8,7224	9,6297	8,4521
C14	0,36	0,11	0,09	6,0839	6,8087	9,0112
C15	0,15	-	-	6,2299	7,2115	6,8955
C16	-	-	-	5,1953	5,9491	6,1522
C17	-	-	-	4,8182	5,3701	6,2940
C18	-	-	-	3,5096	3,5428	5,0397
C19	-	-	-	8,8048	7,1487	4,2397
C20	-	-	-	3,8156	3,2889	3,6860
C21	-	-	-	8,3463	5,6369	3,1387
C22	-	-	-	3,8806	3,2235	2,6630
C23	-	-	-	2,7578	2,4917	2,3782
C24	-	-	-	2,4510	2,3357	2,0722
C25	-	-	-	2,1095	1,9325	1,5773
C26	-	-	-	2,2834	1,8000	2,0773
C28	-	-	-	0,2322	0,0467	0,3568

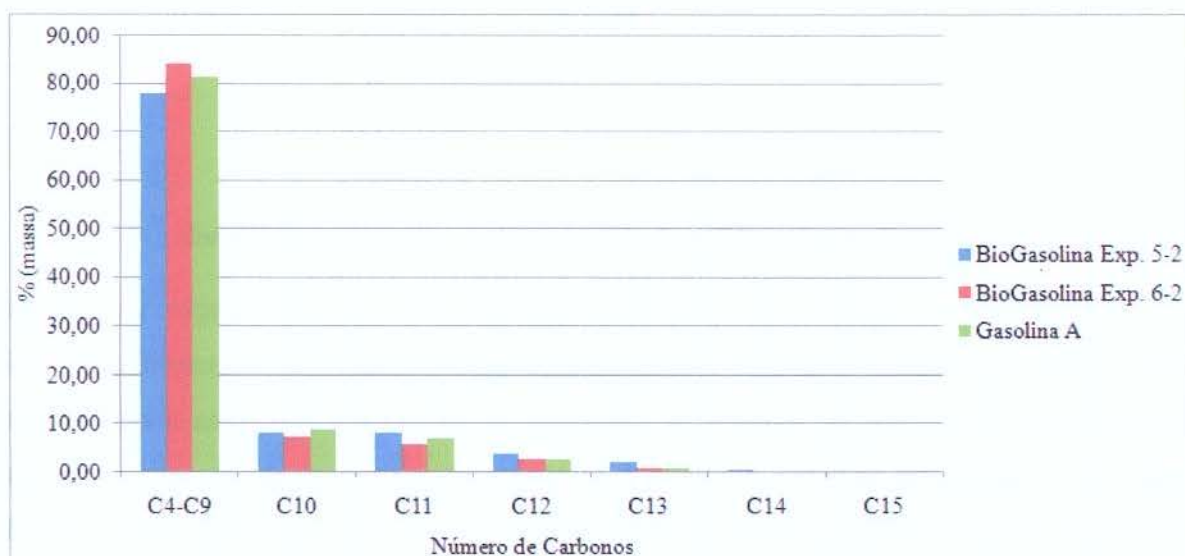


Figura 6.34. Percentuais da composição química em número de carbonos da gasolina A e das biogasolinas.

A Figura 6.36 apresenta os percentuais de composição em termos de número de carbonos do Óleo Diesel e do “Green” Diesel dos experimentos 5-1 e 6-1. Percebe-se que o Óleo Diesel contém uma concentração maior de compostos leves e o “Green” diesel oriundo do experimento 6-1 também tem maior concentração de leves em relação ao oriundo do experimento 5-1. A Figura 6.37 mostra os cromatogramas realizados destas amostras e nota-se a similaridade do Óleo Diesel com a amostra de “Green” Diesel obtida dos experimentos de destilação simples.

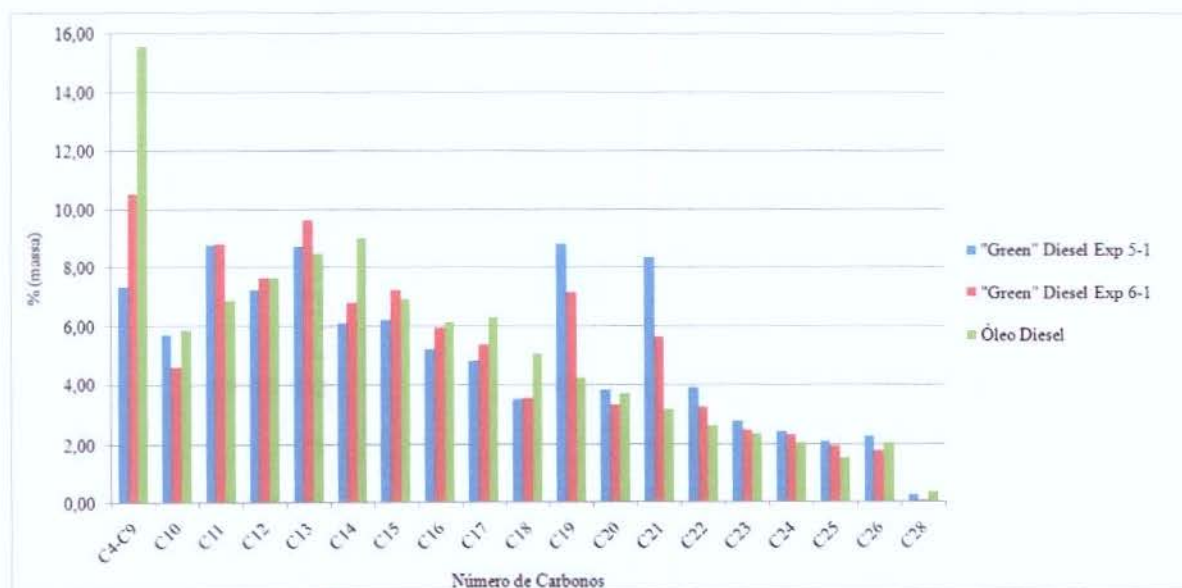


Figura 6.36. Porcentuais da composição química em número de carbonos do óleo diesel e do “Green” diesel dos experimentos 5-1 e 6-1.

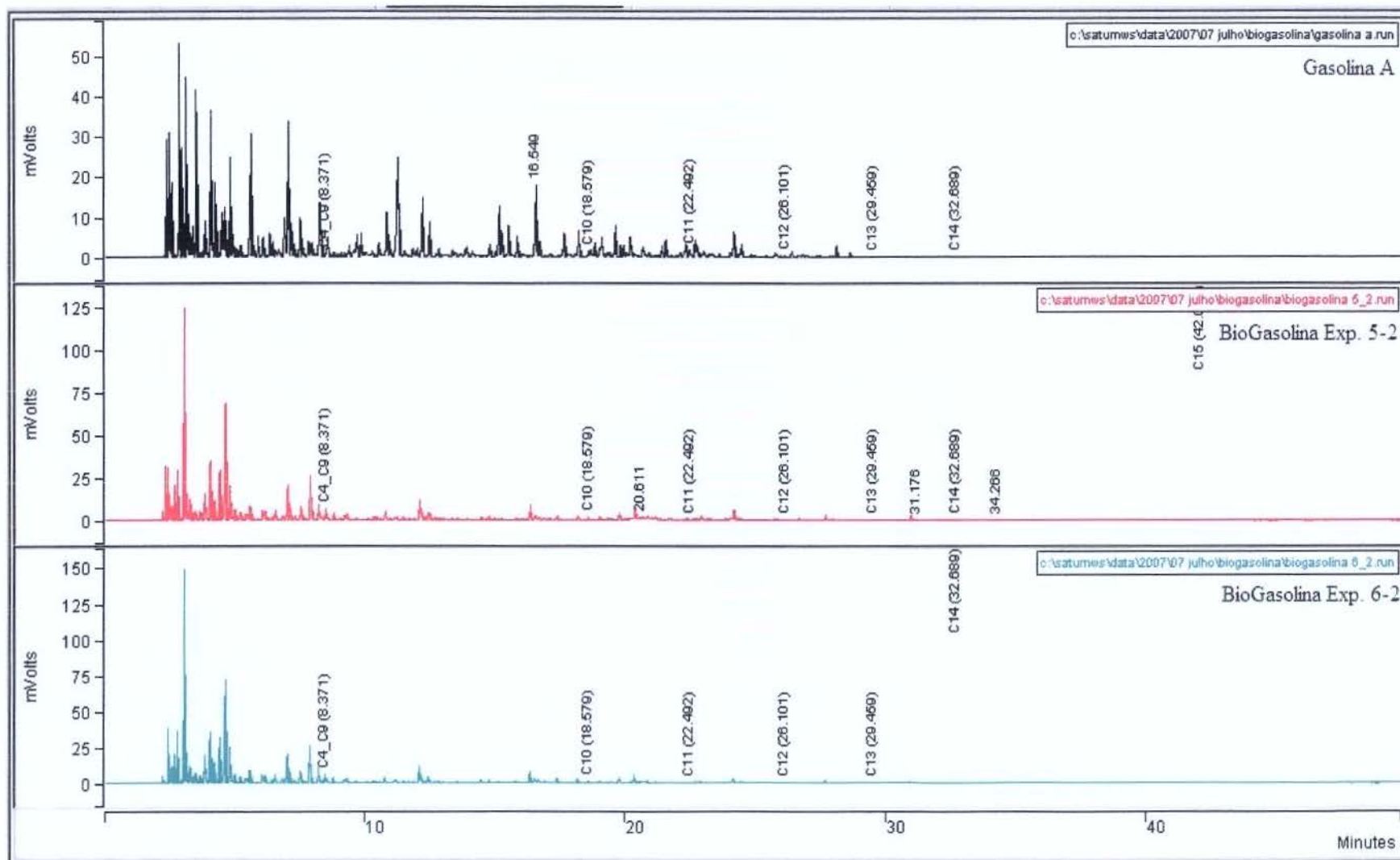


Figura 6.35. Vista dos cromatogramas da gasolina A e das biogasolinas.

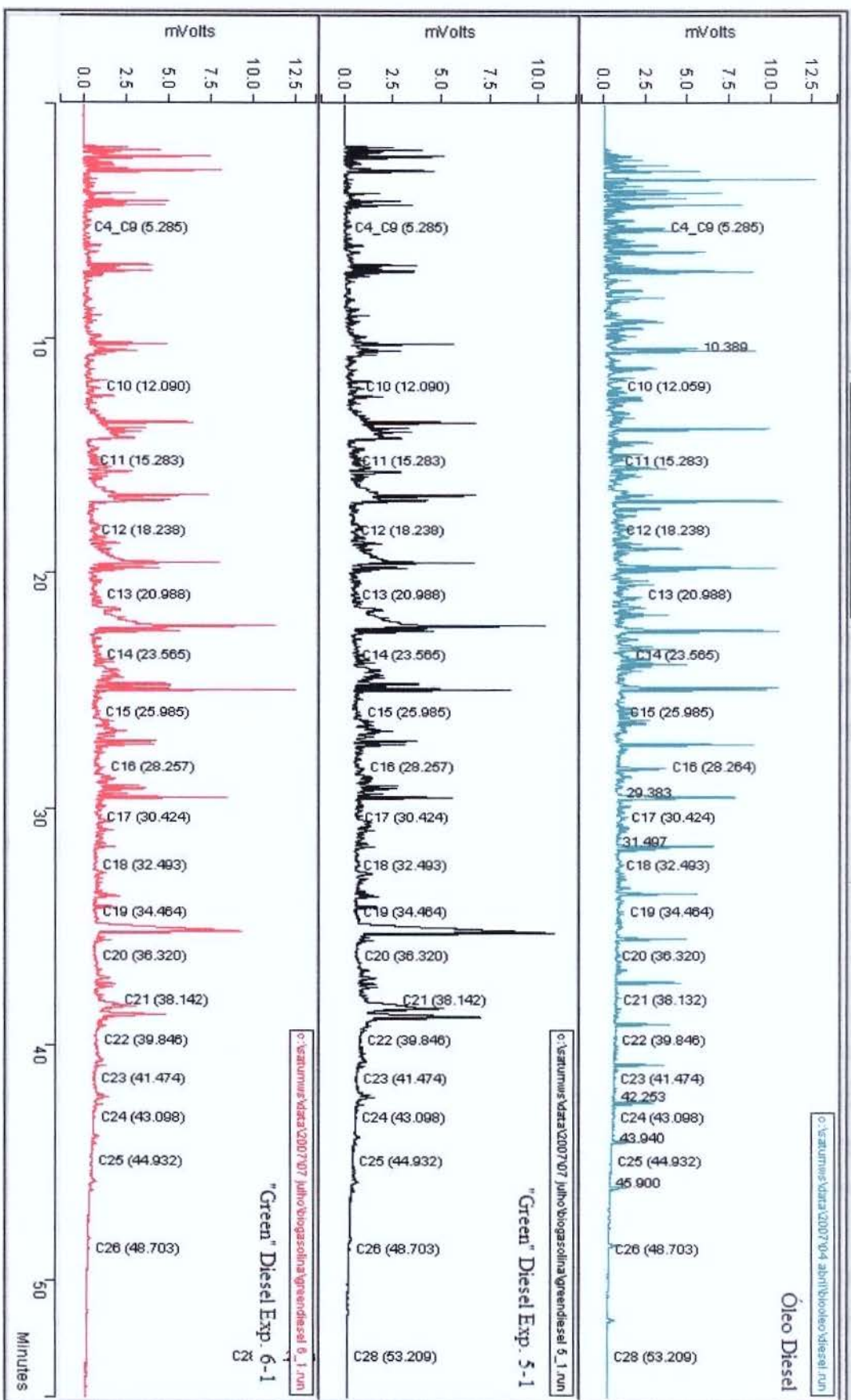


Figura 6.37. Vista dos cromatogramas do óleo diesel do "Green" diesel dos experimentos 5-1 e 6-1.

As análises cromatográficas dos produtos do craqueamento térmico, biogasolina e “Green” diesel juntamente com as curvas de destilação possibilitaram visualizar que existe semelhança físico-química entre os biocombustíveis e os combustíveis derivados de petróleo, principalmente no que se refere às características de destilação. Porém, é necessário o aprofundamento das análises químicas de forma a identificar as classes químicas dos compostos presentes nos biocombustíveis. A pesquisa científica de identificação detalhada dos compostos em função das classes químicas, como por exemplo, olefinas, aromáticos, benzenos, toluenos, xilenos, etc. está sendo investigada por Wisniewski Jr. (2007, em fase de elaboração¹)

6.2.2 - Análise Térmica

De posse dos rendimentos em produtos líquidos dos experimentos, dos valores de PCS dos produtos e dos dados experimentais coletados com base na metodologia descrita no item 4.6, é possível realizar uma análise térmica do processo (Tabela 6.9). Considerando a análise química do gás não-condensável do experimento 03, o valor de PCS do bio-gás calculado foi usado como referência para os demais experimentos nos fechamentos dos balanços de massa e energia da unidade de craqueamento térmico.

A Tabela 6.9 apresenta as variáveis de processo, temperatura, densidade, capacidade calorífica, entalpia de vaporização e entalpia de reação para cada experimento, bem como o resultado dos balanços de energia. Os valores de entalpia de vaporização calculados são próximos do valor de entalpia de vaporização do ácido oléico, 238,62 (kJ/kg), apresentado por Lide (2005). Nota-se uma diferença significativa na energia total

¹ Wisniewski Jr., A. “Aplicação das técnicas de CG/EM_DIC_DCT na caracterização química dos biocombustíveis obtidos pelo craqueamento de óleos e gorduras” Doutorado em Química Analítica. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Santa Catarina.

consumida no reator para os experimentos 1 e 2, fato atribuído a possibilidade de ocorrência de reações exotérmicas conforme o mecanismo proposto da Figura 2.13

Tabela 6.9. Dados do balanço de energia para os experimentos.

Grandezas	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6
Tempo Total de Operação (h)	3,26	3,27	3,28	3,27	3,36	3,32
Vazão mássica (kg/h)	3,06	3,05	3,05	3,06	2,97	3,00
Temperatura de reação (°C)	604,9	604,8	448,5	452,3	524,5	524,3
Temperatura de saída do pré-aquecedor (°C)	439,9	436,5	436,0	436,3	415,0	417,90
Temperatura ambiente (°C)	33,6	37,9	34,5	34,6	29,4	29,5
Temperatura do isolamento (°C)	42,0	42,0	42,0	42,0	42,8	42,2
Temperatura do Isolamento do Pré-Aquecedor (°C)	61,0	65,0	61,6	65,0	55,0	53,0
Densidade do gás no reator (kg/m ³)	1,082	1,27	3,94	3,76	2,26	2,40
Capacidade calorífica do óleo de soja (kJ/kg°C)	3,634	3,634	3,634	3,634	3,634	3,634
Capacidade calorífica do vapor de óleo de soja (kJ/kg°C)	2,948	2,948	2,948	2,948	2,948	2,948
Entalpia de vaporização do óleo (kJ/kg)	227,3	263,2	236,1	243,3	266,4	235,6
Taxa de energia consumida no pré-aquecedor (kJ/s)	1,92	1,97	1,96	2,08	1,92	1,83
Taxa de energia consumida no reator (kJ/s)	2,36	2,44	1,46	1,39	3,38	3,40
Taxa de energia perdida no pré-aquecedor (kJ/s)	0,93	0,96	0,96	1,08	0,91	0,83
Taxa de energia perdida no reator (kJ/s)	0,18	0,1	0,16	0,16	0,30	0,28
Entalpia de reação (kJ/kg)	1833,4	2051,0	1270,0	1165,5	3248,0	3249,0
Taxa de energia total gasta na operação (kJ/kg)	5028,93	5202,46	4039,28	4080,32	6414,69	6258,29
Entalpia dos produtos líquidos (kJ/kg)	38405,7	38252,4	36097,2	40143,7	41785,9	42366,1
Entalpia dos Produtos Gasosos (kJ/kg)	30867,0	30867,0	30867,0	30867,0	30867,0	30867,0
Entalpia Disponível (kJ/kg)	37780,1	33969,3	39739,6	39373,8	38565,1	40494,0
Entalpia excedente (kJ/kg)	32751,2	28766,9	35700,3	35293,5	32150,4	34236,5
Percentual de Energia excedente (%)	86,7	84,7	89,8	89,6	83,4	84,5

6.3 – Conclusões Parciais

Os experimentos preliminares realizados com óleo de fritura foram importantes para identificar a viabilidade técnica do craqueamento térmico contínuo de biomassa à base de triglicerídeos. As análises químicas realizadas por cromatografia desses produtos, embora meramente qualitativas, juntamente com as análises de PCS serviram para confirmar a possibilidade de utilização do craqueamento térmico contínuo de óleos e gorduras para a produção de biocombustíveis.

A execução do planejamento experimental com óleo de soja degomado foi importante para definir a influência da temperatura de operação sobre os produtos e permite identificar condições operacionais que favorecem o rendimento em produtos líquidos.

As avaliações cromatográficas dos produtos líquidos permitiram a análise qualitativa e quantitativa dos produtos em termos de número de carbonos e identificar que a temperatura e a presença de água têm influência nas características físico-químicas dos produtos. A análise da amostra gasosa, realizada, confirmam a possibilidade de utilização do gás como fonte de energia do processo.

A determinação da curva de destilação possibilitou identificar, qualitativamente, que os compostos presentes nos produtos têm comportamento semelhante aos compostos presentes na gasolina e óleo diesel, além da demanda de purificação dos produtos do craqueamento térmico.

A destilação simples como estratégia de corte para a obtenção da BioGasolina e do “Green” Diesel mostrou a possibilidade de produção de biocombustíveis com características de curva de destilação semelhantes aos combustíveis derivados de petróleo.

A determinação do PCS dos produtos contribuiu para a análise térmica do processo e possibilidade de utilização dos produtos gasosos como fonte de energia do processo. Constatou-se que o percentual de energia excedente é superior a 80%, fato que viabiliza economicamente o processo quanto à demanda energética das unidades de craqueamento térmico.

Capítulo 7 - Conclusões e Sugestões

7.1 Conclusões

Com base no desenvolvimento desse trabalho e considerando as análises detalhadas contidas nessa tese, é possível concluir que:

a) A necessidade de desenvolver o processo de craqueamento contínuo impôs vários desafios que levaram ao redirecionamento do projeto, acarretando em atrasos, porém, mostrou-se adequada, uma vez que a produção de biocombustíveis carece de tecnologias em processos contínuos;

b) O desenvolvimento experimental permitiu a construção de uma unidade, em escala de bancada, para a realização de experimentos de craqueamento térmico contínuo de biomassa à base de triglicerídeos;

c) A realização sistemática de experimentos em cada um dos protótipos foi importante para identificar necessidades de adaptações, mudanças, incrementos, entre outros, levando à atual configuração;

d) O robusto sistema de aquisição de dados e controle do processo desenvolvido permite a realização de experimentos em condições operacionais isotérmicas estáveis e de segurança, dado a complexidade do processo, e confere confiabilidade nos resultados experimentais e permite a análise detalhada dos experimentos;

e) A utilização do processo de produção de biocombustíveis como estratégia para destinação final dos resíduos gordurosos mostra-se promissora devido aos volumes disponibilizados atualmente;

f) A realização de um planejamento experimental permite identificar condições operacionais que favorecem a produção de líquidos com bons rendimentos em produtos desejáveis;

g) As análises físico-químicas dos produtos do craqueamento do óleo de soja permitiram identificar e quantificar os compostos, em termos de número de carbonos, e o procedimento de caracterização da destilação dos produtos permitiu identificar a necessidade de purificação dos mesmos;

h) A destilação simples com corte realizada mostra que é possível a obtenção de biocombustíveis (BioGasolina e o “*Green*” Diesel) similares aos combustíveis derivados de petróleo no que se refere ao número de carbonos e perfil característico de destilação;

i) A análise térmica do processo permitiu identificar o consumo energético do processo e as análises físico-químicas dos produtos mostraram a possibilidade de utilização de percentuais dos produtos gasosos como fonte energética do processo.

7.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base no trabalho realizado sugere-se, como atividades futuras, a serem desenvolvidas como continuidade desse projeto de pesquisa:

a) Realizar experimentos com cada tipo de resíduo gorduroso e com uma mistura desses;

b) Instalar sistema de medição da vazão do biogás, para o fechamento do balanço de massa (biogás, líquido e coque);

c) Implementação de uma coluna de fracionamento na saída do reator, com o intuito de aproveitar a energia dos gases e vapores para promover o fracionamento e purificação dos produtos;

d) Análise química detalhada dos biocombustíveis para avaliação precisa da similaridade e diferença dos biocombustíveis com os combustíveis derivados de petróleo;

e) Análise qualitativa e, quantitativa dos gases produzidos e implementar um sistema de coleta e armazenamento do biogás para o aproveitamento da energia;

f) Investigar a viabilidade econômica do processo.

Capítulo 8 - Referências Bibliográficas

ACIKGOZ, C., ONAY, O. KOCKAR, O.M. *Fast pyrolysis of linseed: products yields and composition*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 71 417-429, 2004.

ADEBANJO, A.O., DALAI, A.K., BAKHSI, N.N. *Production of diesel-like fuel and other value-added chemicals from pyrolysis of animal fat*. Energy & Fuels, 19 1735-1741, 2005.

ALENCAR, J.W., ALVES, P.B., CRAVEIRO, A.A. *Pyrolysis of tropical vegetable oils*. J. Agric. Food Chem. 31 1268-1270, 1983.

ANP. (<http://www.anp.gov.br/doc/petroleo/reservas>) acessado em 06/02/2007.

ANP. (http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel.asp) acessado em 12/02/2007.

ANP (http://www.anp.gov.br/doc/legislacao/P309_2001.pdf), acessado em 29/06/2007.

ANP (http://www.anp.gov.br/doc/legislacao/P310_2001.pdf), acessado em 29/06/2007.

ANTONAKOU, E., LAPPAS, A., NILSEN, M.H., BOUZGA, A. STÖCHER, M. *Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of biofuels and chemicals*. Fuel 85 2202-2212, 2006.

American Society of Testing and Materials. *Distillation of crude petroleum*. ASTM D 2892, 1999.

ATALA, D.I.P. *Montagem, instrumentação, controle e desenvolvimento experimental de um processo fermentativo extrativo de produção de etanol*. Campinas, SP. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 172p Tese (Doutorado).

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência*. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2003.

BAUM, B., PARKER C. H. *Solid Waste Disposal Volume 2 Reuse, Recycle and Pyrolysis* Arbor Science Publishers Inc, 1974.

BEGA, E.A., DELMÉE, G.J., COHN, P.E., BULGARELLI, R., KOCH, R., FINKEL, V.S. *Instrumentação Industrial*. Rio de Janeiro: Interciência, IBP, 2003.

BEHRENBRUCH, P., DEDIGAMA, T. "Classification and characterization of crude oils based on distillation properties". *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 57 166-180, 2007.

BEIS, S.H., ONAY, Ö., KOÇKAR, Ö.M. *Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and composition*. *Renewable Energy*, 26 21-32, 2002.

BELLAVER, C., ZANOTTO, D.L. *Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal*. Palestra apresentada na Conferência APINCO, Santos-SP, 2004.

BHASKAR, T., UDDIN, M.A., MURAI, K., KANEKO, J., HAMANO, K., KUSABA, T., MUTO, A., SAKATA, Y. *Comparison of thermal degradation products from real municipal waste plastic and model mixed plastics*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70 579-587, 2003.

BOCKHORN, H., HORNUNG, A., HORNUNG, U. *Stepwise pyrolysis for raw material recovery from plastic waste*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 46 1-13, 1998.

BOERRIGTER, H., UIL, H.D. *Green diesel from biomass via fischer-tropsch synthesis: new insights in gas cleaning and process design*. *Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste*, Expert Meeting, France, 2002.

BRANCA, C., BLASI, C.D. *Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528-708 K*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67 207-219, 2003.

BRANCA, C., GIUDICIANNI, P., BLASI, C.D. *CG-MS characterization of liquids generated from low temperature pyrolysis of wood*. *Industrial Engineering Chemical Research*, 42 3190-3202, 2003.

BRIDGWATER, A.V. *Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass*. Catalysis Today, 29 285-295, 1996.

BRIDGWATER, A.V., PEACOCKE, G.V.C. *Fast pyrolysis process for biomass*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 4 1-73 2000.

BRIDGWATER, A.V. *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*. Chemical Engineering Journal, 91 87-102, 2003.

BRIDGWATER, T. *Review biomass for energy*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 86 1755-1768, 2006.

ÇAGLAR, A., DEMIRBAS, A. *Hydrogen rich gas mixture from olive husk via pyrolysis*. Energy Conversion and Management, 43 109-117, 2002.

CANAKCI, M. ERDIL, A., ARCAKLIOGLU, E. "Performance and exhaust emissions of a biodiesel engine" Applied Energy, 83 594-605, 2006.

CANAKCI, M. *The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks*. Bioresource Technology, 98 183-190, 2007.

CEAMANOS, J., MASTRAL, J.F., MILLERA, A., ALDEA, M.E. *Kinetics of pyrolysis of high density polyethylene. Comparison of isothermal and dynamic experiments*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 65 93-110, 2002.

ÇETINKAYA, M., ULUSOY, Y., TEKIN, Y., KARAOSMANOGLU, F. "Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel" Energy Conversion and Management, 46 1279-1291, 2005.

CHIEN, Y., WANG, H.P., LIN, K., HUANG, Y.J., YANG, Y.W. *Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit board wastes*. Chemosphere, 40 383-387, 2000.

COLLINS, H., BRAGA, G.L., BOANTO, P.S. *Fundamentos de cromatografia*. Campinas, SP. Editora da Unicamp, 2006.

CZERNIK, S., BRIDGWATER, A.V. *Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil*. Energy & Fuels, 18 590-598, 2004.

DANDIK, L., AKSOY, H.A. *Effect of catalyst on the pyrolysis of used oil carried out in a fractioning pyrolysis reactor*. Renewable Energy, 16 1007-1010, 1999.

DAS, P., GANESH, A., WANGIKAR, P. *Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products*. Biomass and Bioenergy, 27 445-457, 2004.

DEOLIVEIRA, E., QUIRINO, R.L., SUAREZ, P.A.Z., PRADO, A.G.S. *Heats of combustion of biofuels obtained by pyrolysis and by transesterification and of biofuel/diesel blends*. Thermochemica Acta, 450 87-90, 2006.

DEMIRBAS, A. *Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey*. Energy Conversion and Management, 44 2093-2109, 2003.

DEMIRBAS, A. *Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 72 97-102, 2004.

DEMIRBAS, A. *Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 76 285-289 2006.

DEMIRBAS, A. *Progress and recent trends in biofuels*. Progress in Energy and Combustion Science 33 1-18 2007.

DORADO, M.P., CRUZ, F., PALOMAR, J.M., LÓPEZ, F.J. *An approach to the economics of two vegetable oil-based biofuels in Spain*. Renewable Energy, 31 1231-1237, 2006.

ELLIOT, P. *Biomass-Energy overview in the context of Brazilian biomass-power demonstration*. Bioresource Technology 46 13-22 1993.

FALLA, F.S., LARINI, C., LE ROUX, G.A.C., QUINA, F.H., MORO, L.F.L., NASCIMENTO, C.A.O. *“Characterization of crude petroleum by NIR”* Journal of Petroleum Science and Engineering, 51 127-137, 2006.

FORTES, I.C.P., BAUGH, P.J. *Pyrolysis-GC/MS studies of vegetable oils from Macauba fruit*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 72 103-111, 2004.

GERAQUE, E. *Embriaguez bioenergética*. Jornal Folha de São Paulo, 21 de Janeiro de 2007.

GERÇEL, H.F. *Production and characterization of pyrolysis liquids from sunflower-pressed bagasse*. Bioresource Technology, 85 113-117, 2002.

GOODRUM, J.W., GELLER, D.P., ADAMS, T.T. *Rheological characterization of animal fats and their mixtures with #2 fuel oil*. Biomass and Bioenergy, 24 249-256, 2003.

HAIRSTON, D. *Pyrolysis Gets All Fires Up*. Newsfront, Chemical Engineering. 2002.

HAMELINCK, C.N., FAATJ, A.P.C. *Outlook for advanced biofuels*. Energy Policy, 34 3268-3283, 2006.

HAYNES, H.W., MATTHEWS, M.A., *Continuous-mixture vapour-liquid equilibria computations based on true boiling point distillation*. Ind. Eng. Chem. Res. 30 1911-1915, 1991.

HINRICHS, R.A., KLEINBACH, M. *Energia e Meio Ambiente*. Tradução da 3.ed. norte-americana. São Paulo. Pioneira Thomson Learning, 2003.

HU, H.B., PARK, K.W., KIM, Y.M., HONG, J.S., KIM, W.H., HUR, B.K., YANG, J.W. *Optimization of production temperatures of heptaldehyde and methyl undecenoate from methyl ricinoleate by pyrolysis process*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 6 238-241, 2000.

IDEM, R.O., KATIKANENI, S.P.R., BAKHSHI, N.N. *Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution*. Fuel Processing Technology, 51 101-125, 1997.

IPCC. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, Paris, February, 2007.

ISERMANN, R. *Digital Control Systems*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1981.

ISHIGURO, Y. *A Energia Nuclear para o Brasil*. São Paulo. Makron Books, 2002.

KARAYILDIRIM, T., YANIK, J., UÇAR, S., SAGLAM, M., YÜKSEL, M. *Conversion of plastics/HVGO mixtures to fuels by two-step processing*. Fuel Processing Technology, 73 23-35, 2001.

KARAOŞMANOĞLU, F., TETİK, E., GÖLLÜ, E. *Biofuel production using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapeseed plant*. Fuel Processing Technology, 59 1-12, 1999.

KREITH, F., BOHN, M.S. *Princípios de transferência de calor*. São Paulo, Ed. Pioneira Thomson Learning, 2003.

LIDE, D.R. *CRC Handbook of chemistry and physics*. Internet version, <http://hbcnpnetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, Fl. 2005.

LIMA, D.G., SOARES, V.C.D., RIBEIRO, E.B., CARVALHO, D.A., CARDOSO, E.C.V., RASSI, F.C., MUNDIM, K.C., RUBIM, J.C., SUAREZ, P.A.Z. *Diesel like fuels obtained by pyrolysis of vegetable oils*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 71 987, 2004.

LOTERO, E., LIU, Y., LOPEZ, D.E., SUWANNAKARN, K., BRUCE, D.A., GOODWIN JR. J.G. *Synthesis of biodiesel via acid catalysis*. Ind. Eng. Chem. Res., 44 5353-5363, 2005.

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

MA, F., HANNA, M.A. *Biodiesel Production: A Review*. Bioresource Technology, 70 1-15 1999.

MAGGI, R., DELMON, B. *Comparison between slow and flash pyrolysis oils from biomass*. Fuel, 73 671, 1994.

MAHER, K.D., BRESSLER, D.C., *Production of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals*. Bioresource Technology, 98 2351-2368, 2007.

MARCHETTI, J.M., MIGUEL, V.U., ERRAZU, A.F. *Possible methods for biodiesel production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005.

MAZZOCCHIA C., KADDOURI A., MODICA G., NANNICINI R., AUDISIO G., BARBIERI C., BERTINI F. *Hardware components wastes pyrolysis: energy recovery and liquid fraction valorization*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 70 263-276, 2003.

MEHER, L.C., SAGAR, D.V., NAIK, S.N. *Technical aspects of biodiesel production by transesterification- a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10, 248-268 2006.

MEIER, D. OASMAA, A. PEACOCKE, G.V.C. *Properties of fast pyrolysis liquids: status of test methods*. In advances in Thermochemical Biomass Conversion; Bridgwater, A.V., Boocock, D.G.B., Ed. Blackie: Academic & Professional: London, 1997.

MEIER, D., FAIX, O. *State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials- a review*. Bioresource Technology, 68 71-77, 1999.

MILNE, T., AGBLEVOR, F., DAVIS, M. JOHNSON, D. *A review of the chemical composition of fast pyrolysis oils from biomass*. In advances in Thermochemical Biomass Conversion; Bridgwater, A.V., Boocock, D.G.B., Ed. Blackie: Academic & Professional: London, 1997.

MILNE, B.J., BEHIE, L.A., BERRUTI, F. *Recycling of waste plastics by ultrapyrolysis using an internally circulating fluidized bed reactor*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51 157-166, 1999.

MIQUEL, J., HERNANDEZ, J., CASTELLS, F. *A new method for petroleum fractions and crude oil characterization*. SPE Reserv. Eng. 265-270, 1992.

MONTEIRO, K.V. *Carvão: O combustível de ontem*. Porto Alegre, RS. Núcleo Amigos da Terra Brasil, 2004.

MOREIRA, J., RESENDE, V., OLIVEIRA, I.M. *Transesterificação e Saponificação de Resíduos Gordurosos*. Secretaria de Educação e Inovação – FAPESC, 2004.

MME. *Balanço Energético Nacional 2006 –Relatório Final*. Ministério de Minas e Energia, Brasil, 2006.

NBR 9619, Produtos de Petróleo - Destilação a Pressão Atmosférica, Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2005 2ed.

OASMAA, A, MEIER, D. *Pyrolysis liquid analysis: Results of the IEA-EU Round Robin*. In *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*, Bridgwater, A.V. ed. CPL Press: Newbury, U.K., 2002.

OLIVEIRA, F.S., TEIXEIRA, L.S.G., ARAUJO, M.C.U., KORN, M. "Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves" *Fuel*, 83 917-923, 2004.

PAKDEL, H., ROY, C. *Hydrocarbon content of liquid products and tar from pyrolysis and gasification of wood*. *Energy & Fuels*, 5 427-436, 1991.

PETERS, B., BRUCH, C. *Drying and pyrolysis of wood particles: experiments and simulation*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70 233-250, 2003.

PINDORIA, R.V., CHATZAKIS, I.N., LIM, J.Y., HEROD, A.A., DUGWELL, D.R., KANDIYOTI, R. *Hydropyrolysis of sugar cane bagasse: effect of sample configuration on bio-oil yields and structures from two bench-scale reactors*. *Fuel*, 87 55-63, 1999.

PINTO, F., COSTA, P., GULYURTLU, I., CABRITA, I. *Pyrolysis of plastic wastes 1. Effect of plastic waste composition on product yield*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51 39-55, 1999.

PINTO, F., COSTA, P., GULYURTLU, I., CABRITA, I. *Pyrolysis of plastic wastes 2. Effect of catalyst on product yield*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51 57-71, 1999.

PÜTÜN, A.E., KOÇKAR, Ö.M., YOURGUN, S., GERÇEL, H.F., ANDRESEN, J., SNAPE, C.E., PÜTÜN, E. *Fixed bed pyrolysis and hydropyrolysis of sunflower bagasse: Products yields and compositions*. *Fuel Processing Technology*, 46 49-92, 1996.

PÜTÜN, A.E., APAYDIN, E., PÜTÜN, E. *Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean cake: products yields and composition*. *Energy*, 27 703-713, 2002.

RATH, J., WOLFINGER, M.G., STEINER, G., KRAMMER, G., BARONTINI, F., COZZANI, V. *Heat of wood pyrolysis*. *Fuel*, 82 81-91, 2003.

RAVICH, M.B., "*Eficiência da utilização do combustível*", Ed. Nauka, Moscou, 1977.

REIS, L.B. *Geração de Energia Elétrica: tecnologia, inserção ambiental, planejamento, operação e análise de viabilidade*. 3.ed. Barueri-SP. Manole, 2003.

RISTINEN, R.A., KRAUSHAAR, J.J. *Energy and the environment*. U.S. John Wiley & Sons, Inc. 1998.

ROCHA, J.D. GÓMEZ, E.O., PÉREZ, J.M.M., CORTEZ, L.A.B., SEYE, O., GONZÁLEZ, L.E.B. *The demonstration fast pyrolysis plant to biomass conversion in Brazil*. World Renewable Congress VII, 2002.

ROSILLO-CALLE, F., BAJAY, S.V., ROTHMAN, H. *Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira*. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2005.

SADRAMELI, S.M., GREEN, A.E.S. *Systematics of renewable olefins from thermal cracking of canola oil*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 78 445-451, 2007.

SENSÖZ, S., KAYNAR, İ. *Bio-oil production from soybean (Glycine max L.); fuel properties of Bio-oil*. Industrial Crops and Products, 23 99-105, 2006.

SRIVASTAVA, A., PRASAD, R. *Triglycerides-based diesel fuels*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4 111-113, 2000.

STIGSET, M. *Recuo do petróleo ameaça investimento em biocombustíveis*. Jornal Folha de São Paulo, 21 de Janeiro de 2007.

STUMBORG, M., WONG, A., HOGAN, E. *Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement*. Bioresource Technology, 56 13-18, 1996.

SUPPLE, B., HOLWARD-HILDIGE, R., GONZALEZ-GOMEZ, E., LEAHY, J.J. *The effect of steam treating waste cooking oil on the yield of methyl ester*. J. Am. Oil. Chem. Soc., 79(2) 175-178, 2002.

TAMUNAIDU, P., BHATIA, S. *Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: Optimization studies*. Bioresource Technology, 2007. doi:10.1016/j.biortech.2006.11.028

TARALAS, G., KONTOMINAS, M.G. *Pyrolysis of solid residues commencing from the olive oil industry for potential hydrogen production*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 76 109-116, 2006.

TASHTOUSH, G., AL-WIDYAN, M.I., AL-SHYOUKH, A.O. "Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace" Applied Thermal Engineering, 23 285-293, 2003.

TAI, W.T., LEE, M.K., CHANG, Y.M. *Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 76 230-237, 2006.

WANDER, P.R. *Utilização de resíduos de madeira e lenha como alternativas de energias renováveis para o desenvolvimento sustentável da região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001. 106p. TESE (Doutorado).

WANG, Y., SHIYI O.U., LIU, P., XUE, F., TANG, S. *Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 252 107-112, 2006.

WIGGERS, V.R. *Simulação, Projeto e Construção de uma unidade piloto multi-propósito para pirólise de resíduos*. Universidade Estadual de Campinas, SP. Dissertação de Mestrado 100p, 2003.

WIGGERS, V.R., REBELO, C., MEIER, H.F., BARROS, A.A.C., WOLF-MACIEL, M.R. *Mathematical Modeling And Simulation Of A Pilot Plant Of Solid Waste Pyrolysis*. 16th international Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA), Prague – Czech Republic, 2004.

WIGGERS, V. R. ; NORILER, D. ; MEIER, H.F.; BARROS, A. A. C. ; WOLF MACIEL, M.R. *Modeling and Simulation of a Pyrolysis Pilot Plant for Solid Waste Treatment*. 7th World Congress of Chemical Engineering / 5th European Congress of Chemical Engineering, Glasgow, 2005.

WIGGERS, V.R., MEIER, H.F., BARROS, A.A.C., WOLF MACIEL, M.R. *Fast pyrolysis of raw biomass of Eucaliptus sp. In moving bed reactor*. XXII Congresso Interamericano de Ingeniería Química, Buenos Aires - AR, 2006.

WILLIAMS, E. A., WILLIAMS, P. T. *Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 40-41 347-363, 1997.

WUST, E. Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental, FURB. Blumenau, SC. Dissertação de Mestrado, 113p. 2004.

ZHENG, Y., DUBÉ, M.A., MCLEAN, D.D., KATES, M. *Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis*. Bioresource Technology, 90 229-240, 2003.

ZHENG,S., KATES, M., DUBÉ, M.A., MCLEAN, D.D. *Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil*. Biomass and Energy 30, 267-272 2006.

ZHANG, Q., CHANG, J. TIEJUN, W., YING, X. *Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research*. Energy Conversion and Management, 48 87-92, 2007.

Apêndice A

Abaixo apresentam-se fotos da unidade de craqueamento térmico em escala piloto construída.

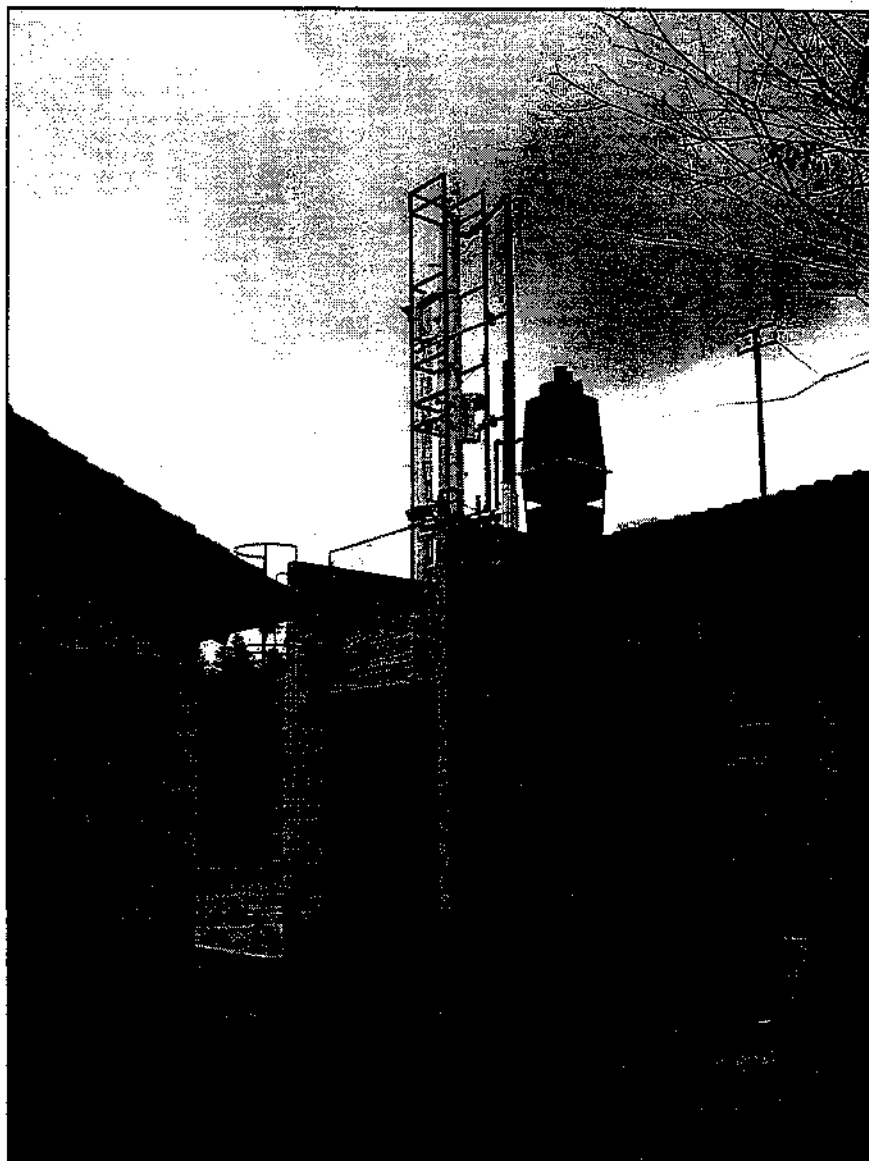


Figura A.1. Unidade Piloto Multi-Propósito para Pirólise de Resíduos.



Figura A.2. Vista da Unidade Piloto Multi-Propósito para Pirólise de Resíduos.

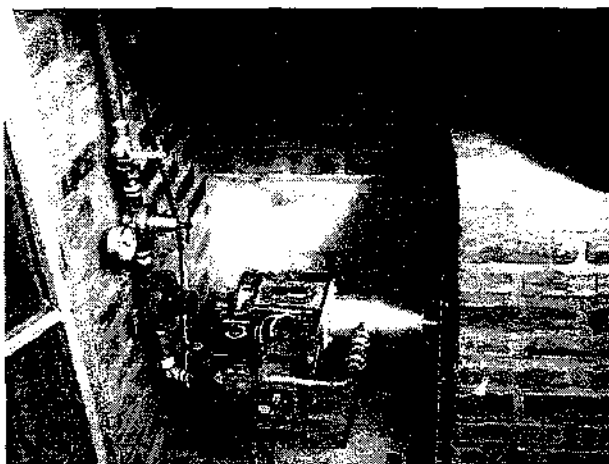


Figura A.3. Vista do queimador de GLP.

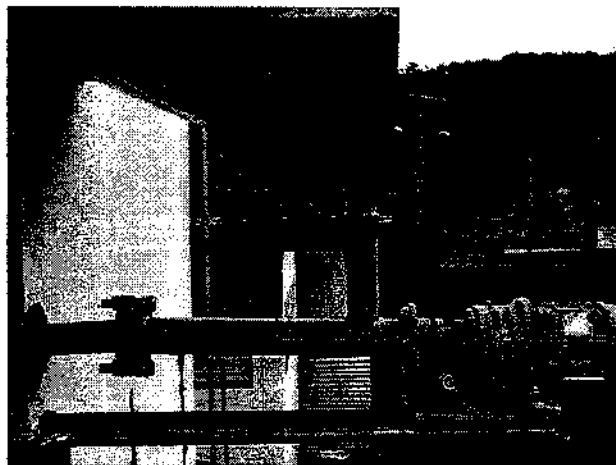


Figura A.4. Vista do sistema de alimentação.



Figura A.5. Vista do sistema de separação e reciclo.

Apêndice B

Este apêndice apresenta a metodologia empregada para projeto do pré-aquecedor e um histórico de figuras e fotos da evolução dos protótipos da unidade de craqueamento térmico em escala de bancada.

B.1. Memorial de Cálculo do Pré-aquecedor de nitrogênio

Este item apresenta a metodologia empregada para determinação do tamanho da serpentina do pré-aquecedor.

Para o dimensionamento da serpentina, partiu-se para a simulação numérica de um modelo matemático que representa-se o fenômeno de aquecimento do nitrogênio na serpentina e para tanto apresenta-se as seguintes hipóteses simplificadoras:

- O forno elétrico atua como um reservatório infinito de calor mantendo constante a temperatura da superfície externa e interna da serpentina;
- O diâmetro do tubo da serpentina é pequeno em comparação com o seu comprimento e com o raio de curvatura das espiras de tal forma que a serpentina pode ser considerada como um tubo reto (Figura B.2);
- A velocidade do escoamento do N_2 no interior da serpentina é suficientemente grande para garantir um escoamento puramente convectivo;
- A temperatura da serpentina é a mesma do forno elétrico.

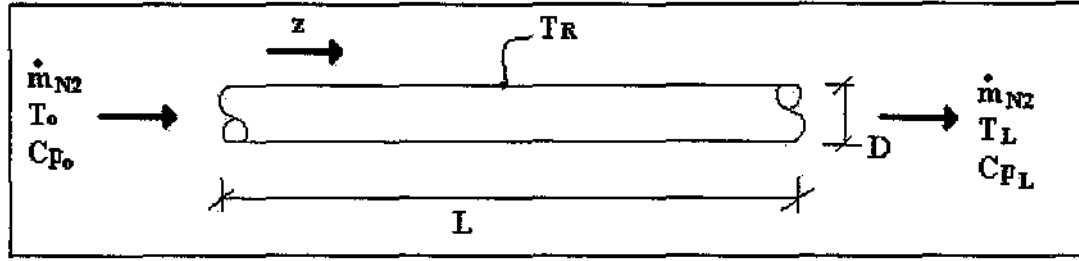


Figura B.1. Situação física da serpentina de aquecimento do N₂.

Os cálculos necessários são possíveis através da solução dos seguintes modelos matemáticos de conservação da massa e energia:

- Conservação da massa

$$\begin{cases} \frac{d}{dz}(\dot{m}_{N_2}) = 0 \\ \dot{m}_{N_2} \equiv \text{cte} \end{cases} \quad (1)$$

- Conservação da energia térmica

$$\begin{cases} \frac{d}{dz}(\dot{m}_{N_2} C_{p_{N_2}} T) = h_{\text{conv}} \pi D_t (T_s - T); \\ C_{p_{N_2}} \dot{m}_{N_2} \frac{dT}{dz} + \dot{m}_{N_2} T \frac{dC_{p_{N_2}}}{dz} = \frac{h_{\text{conv}} \pi D_t}{(T_s - T)} \end{cases} \quad (2)$$

Onde:

$\dot{m}_{N_2}$ é a taxa mássica de nitrogênio (kg/s);

$C_{p_{N_2}}$ é a capacidade calorífica do nitrogênio (J/kg.K);

T é a temperatura do nitrogênio (K);

h_{conv} é o coeficiente de transferência de calor por convecção;

D_t é o diâmetro da serpentina (m);

T_s é a temperatura da serpentina (K).

A dependência das propriedades físicas do gás como capacidade calorífica, massa específica, condutividade térmica e viscosidade (Equação 3) e das propriedades de transporte como Reynolds, Nussel e Prandtl (Equação 4) com a temperatura demandam a utilização das seguintes equações constitutivas:

$$\left\{ \begin{array}{l} Cp_{N_2} = A + BT + CT^2 + DT^3 \\ k_{N_2} = A_k + B_k T + C_k T^2 + D_k T^3 \\ \mu_{N_2} = \frac{(40.785.Fc(PM_{N_2} T)^{0.5})}{Vc^{\frac{2}{3}}.PSI} \\ \rho_{N_2} = \frac{PM_{N_2} p}{R.T} \end{array} \right. \quad (3)$$

Onde para o Cp_{N_2} $A=31,15$, $B=-0.01357$, $C=0,00002.68$, $D=-0,00000001.168$;

k_{N_2} é a condutividade térmica e $A=0,0003919$, $B=0,00009816$, $C=-0,0000005067$, $D=0,00000000001504$;

μ_{N_2} é a viscosidade do nitrogênio (kg/m.s);

PM_{N_2} é o peso molecular do nitrogênio (kg/mol);

ρ_{N_2} é a densidade no nitrogênio (kg/m³);

p é a pressão (atm);

R é a constante dos gases;

$$\left\{ \begin{array}{l} Nu = a Re_d^b Pr^c, a, b e c \text{ são ctes;} \\ Nu \equiv \frac{\overline{h_{conv}} D_t}{k_{N_2}} \\ Re_D = \frac{\rho_{N_2} \cdot \bar{v} \cdot D_t}{\mu_{N_2}} \\ Pr = \frac{Cp_{N_2} \cdot \mu_{N_2}}{k_{N_2}} \end{array} \right. \quad (4)$$

Onde:

Nu é o número de Nussel;

Re_D é o número de Reynolds;

$\bar{v}$ é a velocidade do nitrogênio;

Pr é o número de Prandtl;

Assumindo que a temperatura inicial seja 25°C e o diâmetro interno da serpentina de 18,2mm e o taxa mássica de nitrogênio é de 5kg/h apresenta-se os resultados dos cálculos realizados em linguagem Fortran. A Figura B.3. apresenta o perfil de temperatura do gás na saída em função do comprimento e da temperatura da serpentina. Nota-se que a partir de 4 metros de comprimento da serpentina não há incremento significativo na temperatura de saída do gás e se apresenta suficiente para a operação desejada.

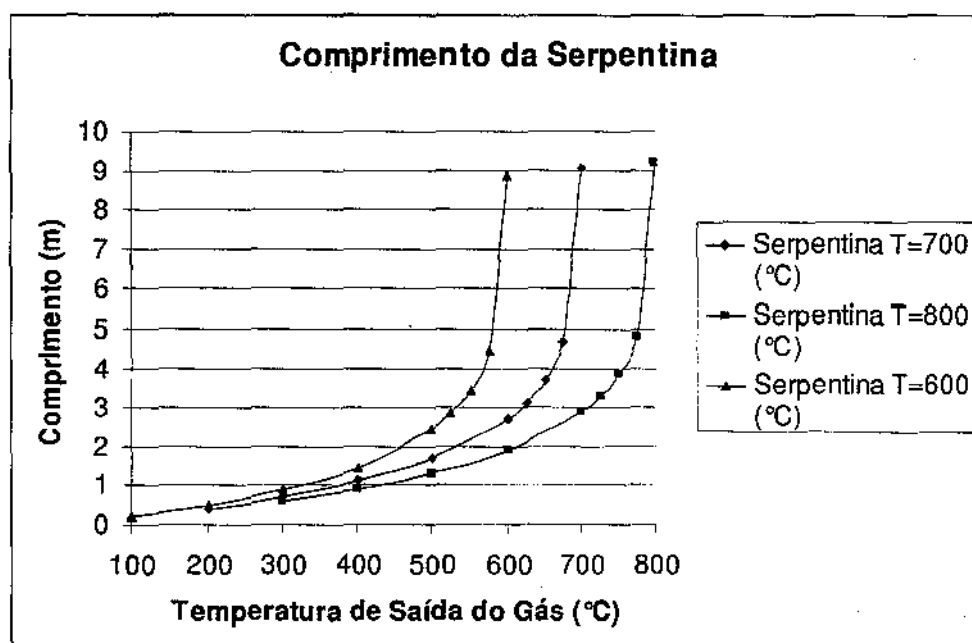


Figura B.2. Perfil de Temperatura do gás na saída da serpentina.

A serpentina foi construída em aço inox 316 com 4 metros de diâmetro e 18,2mm de diâmetro interno e pode ser visualizada na Figura B.4.

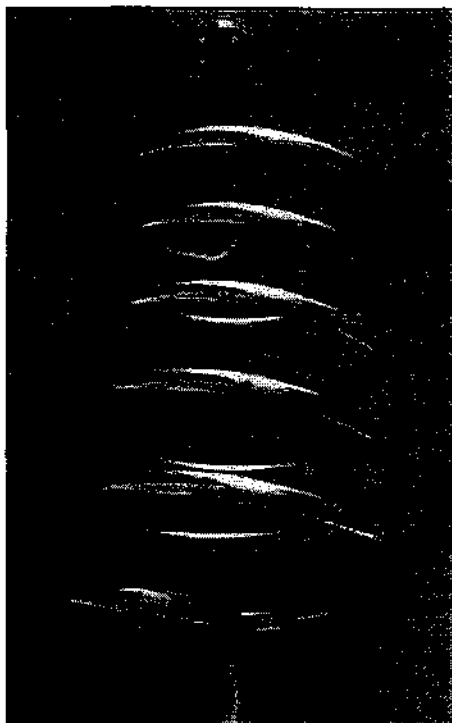


Figura B.3. Vista da serpentina do pré-aquecedor.

B.2. Evolução dos Protótipos

Este apêndice mostra figuras e fotografias que representam a evolução dos protótipos da unidade de craqueamento térmico em escala de bancada.

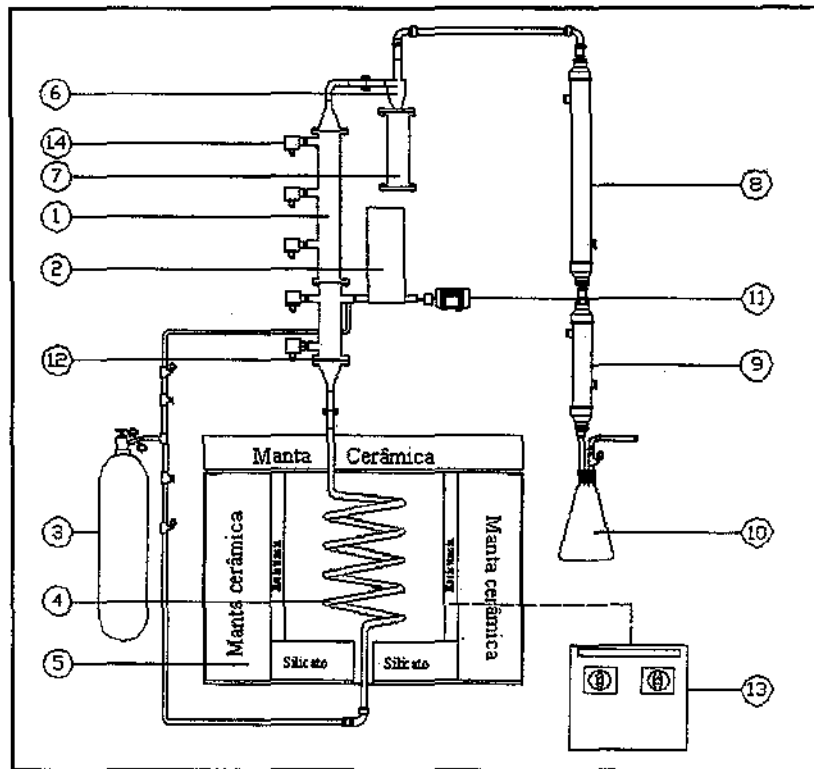


Figura B.4. Situação física do reator idealizado.

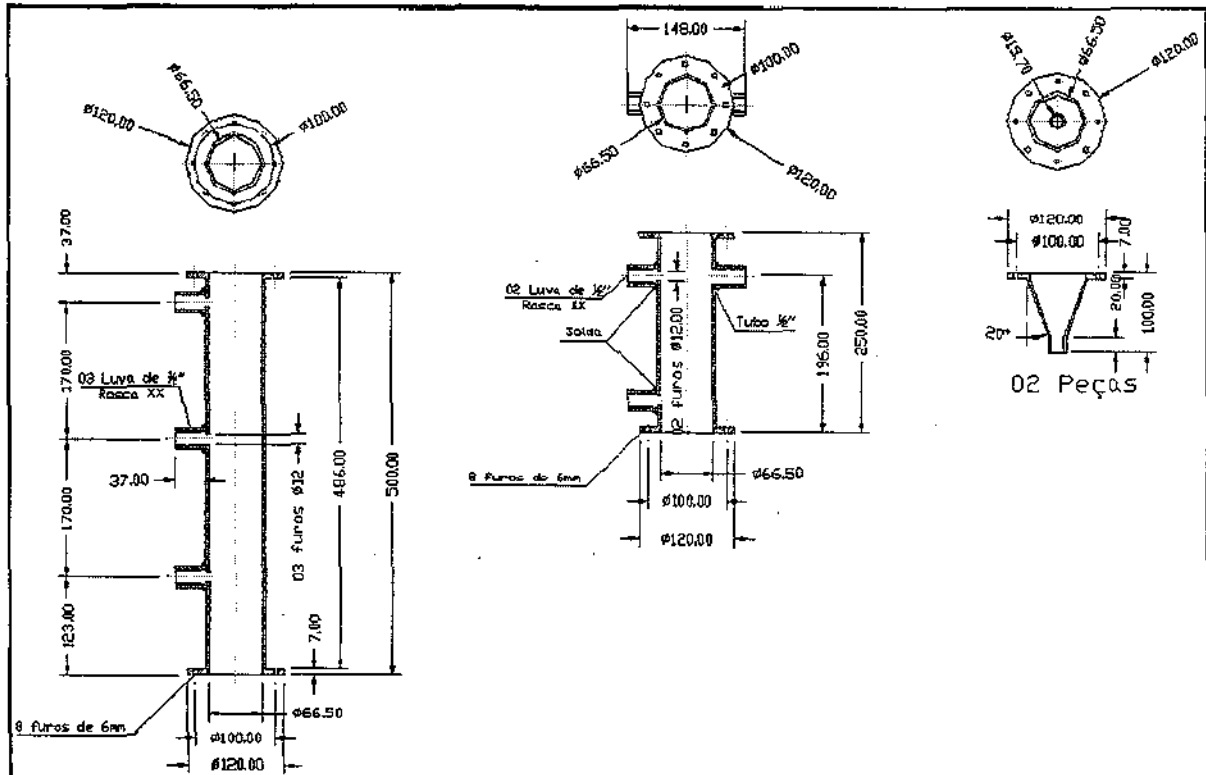


Figura B.5. Projeto do reator de pirólise.



Figura B.6. Vista da montagem do reator.

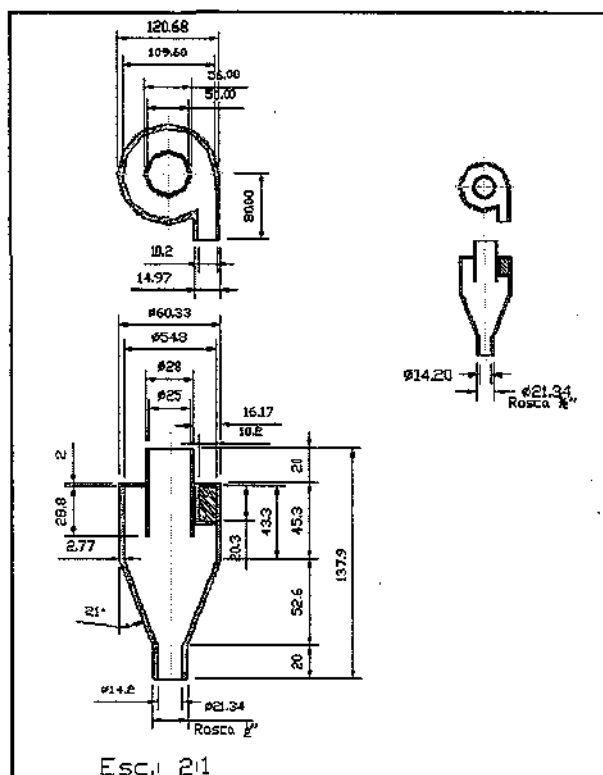


Figura B.7. Projeto do ciclone.

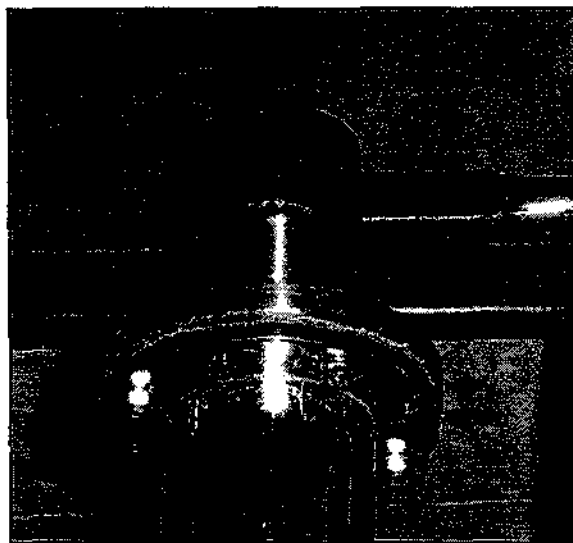


Figura B.8. Vista do ciclone.

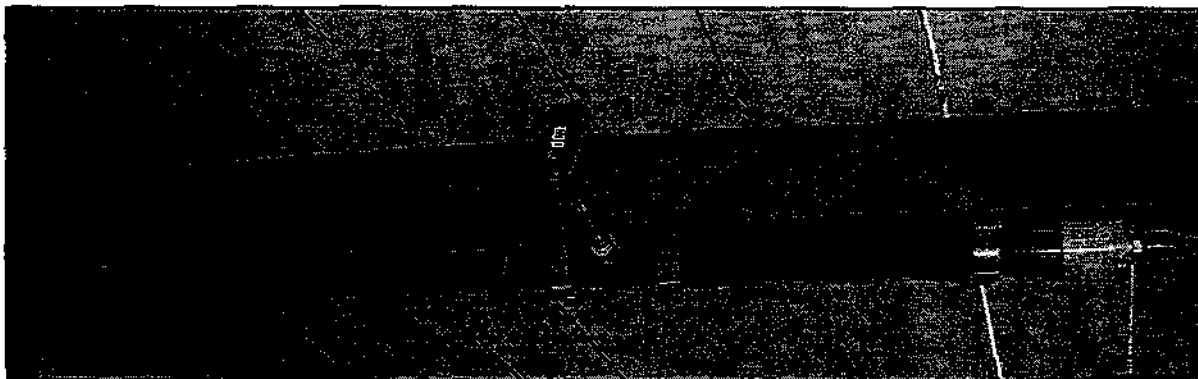


Figura B.9. Vista da bancada de medição de velocidade.

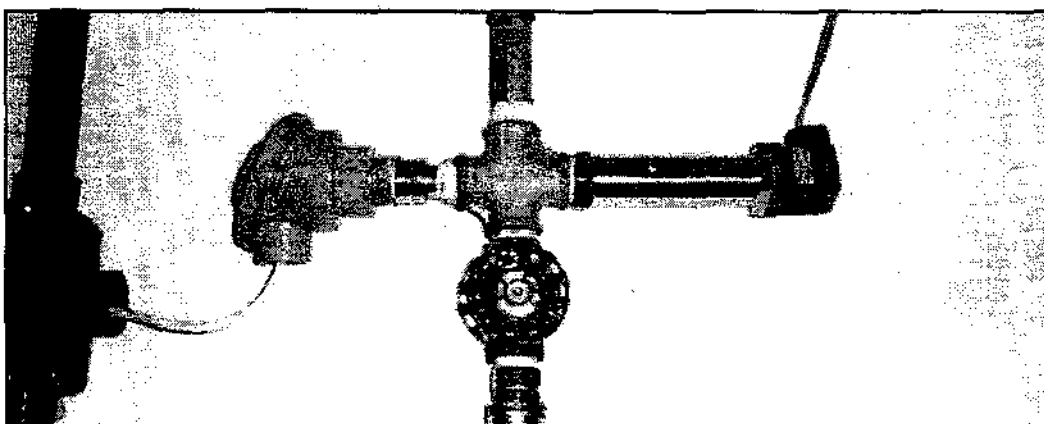


Figura B.10. Vista do PT100 e do transmissor de pressão.

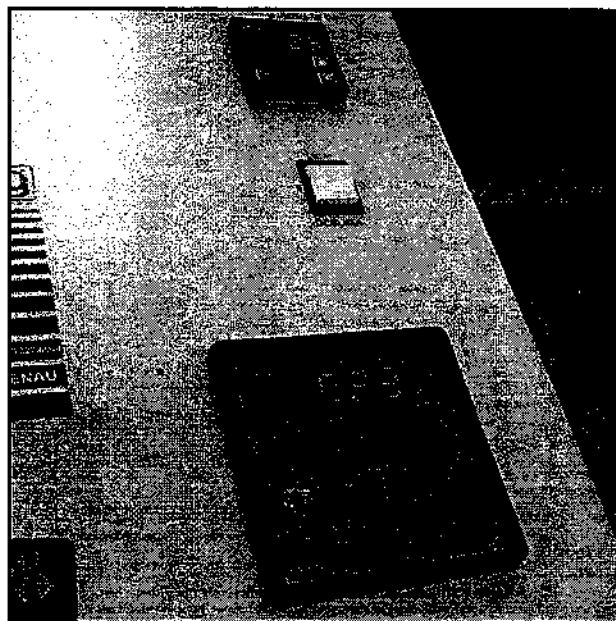


Figura B.11. Vista do indicador de temperaturas.

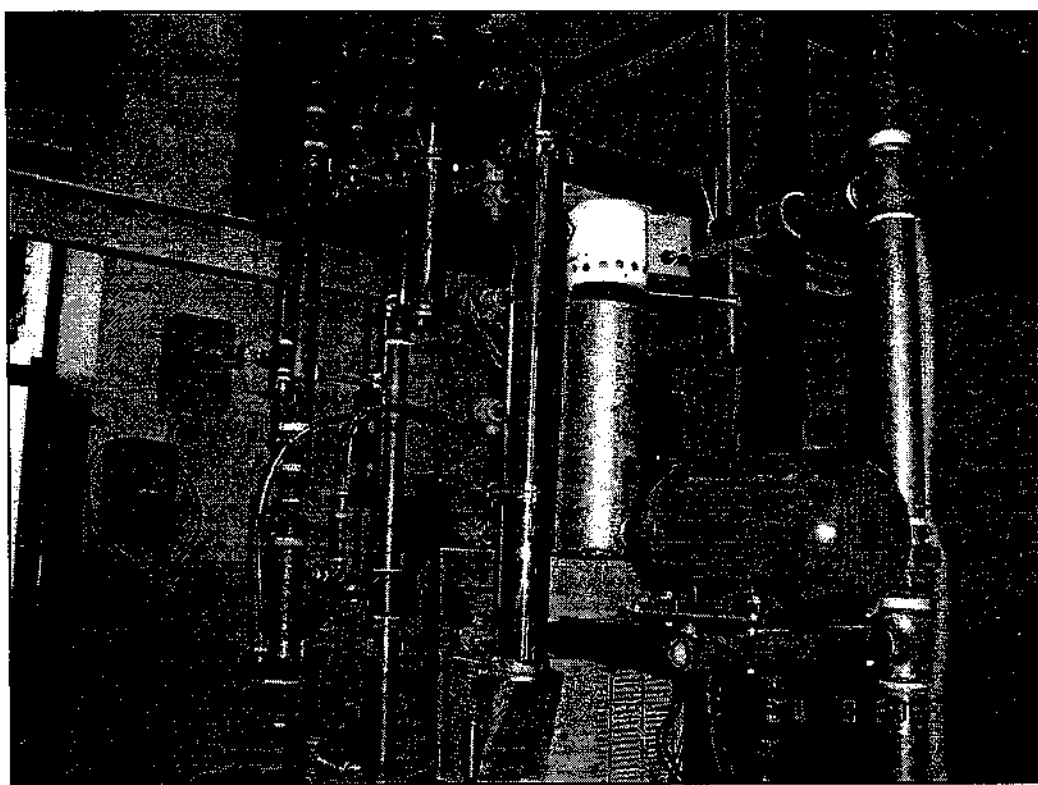


Figura B.12. Vista do protótipo 1.

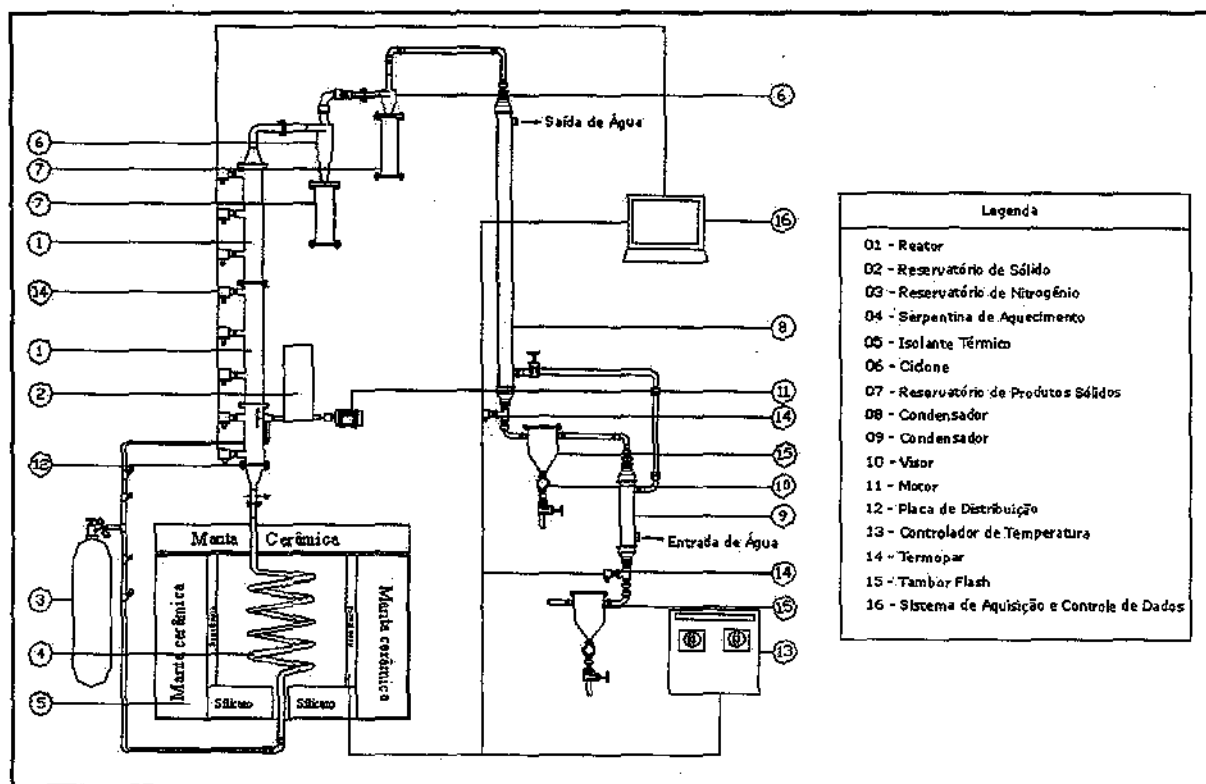


Figura B.13. Ilustração esquemática do protótipo 2.

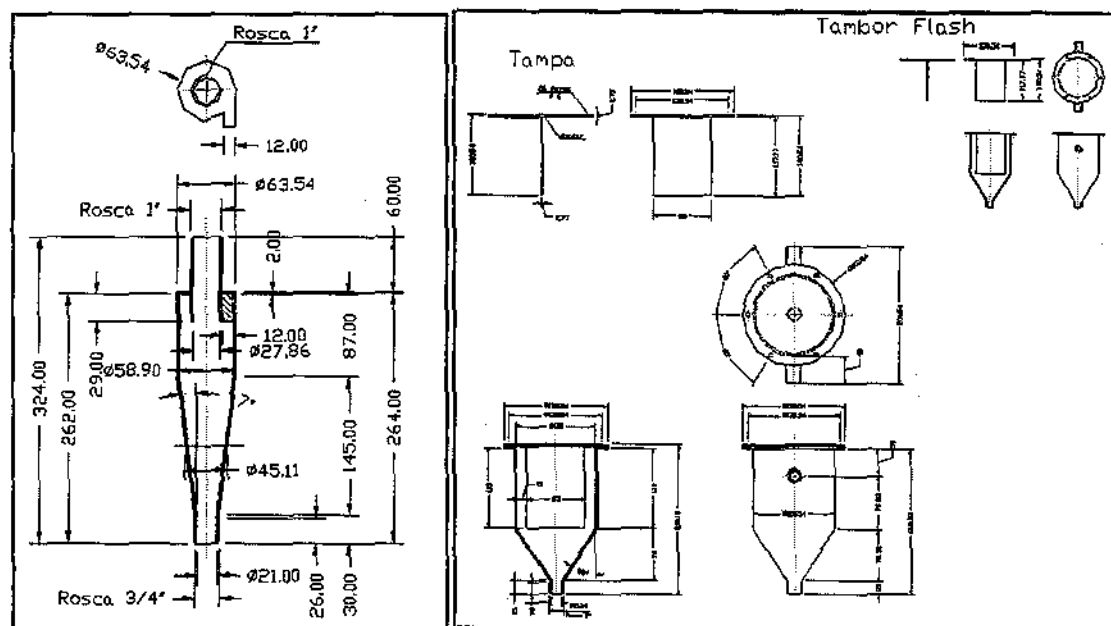


Figura B.14. Projeto do ciclone do tipo "stairmand" e dos tambores "flash".

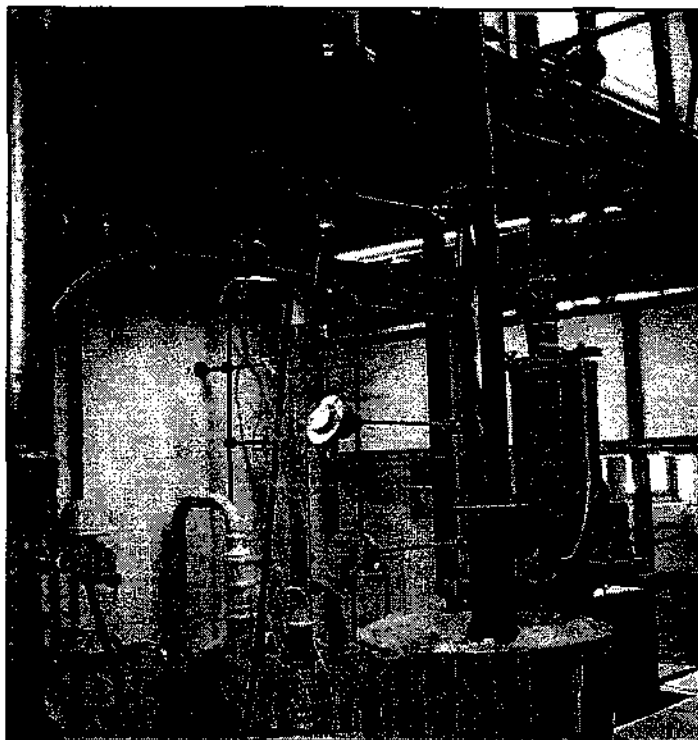


Figura B.15. Vista do protótipo 2.

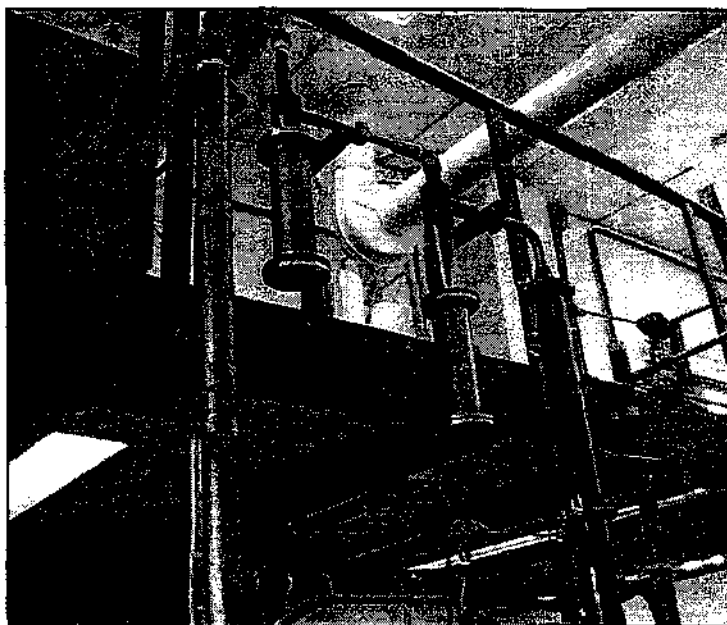


Figura B.16. Vista dos ciclones no protótipo 2.

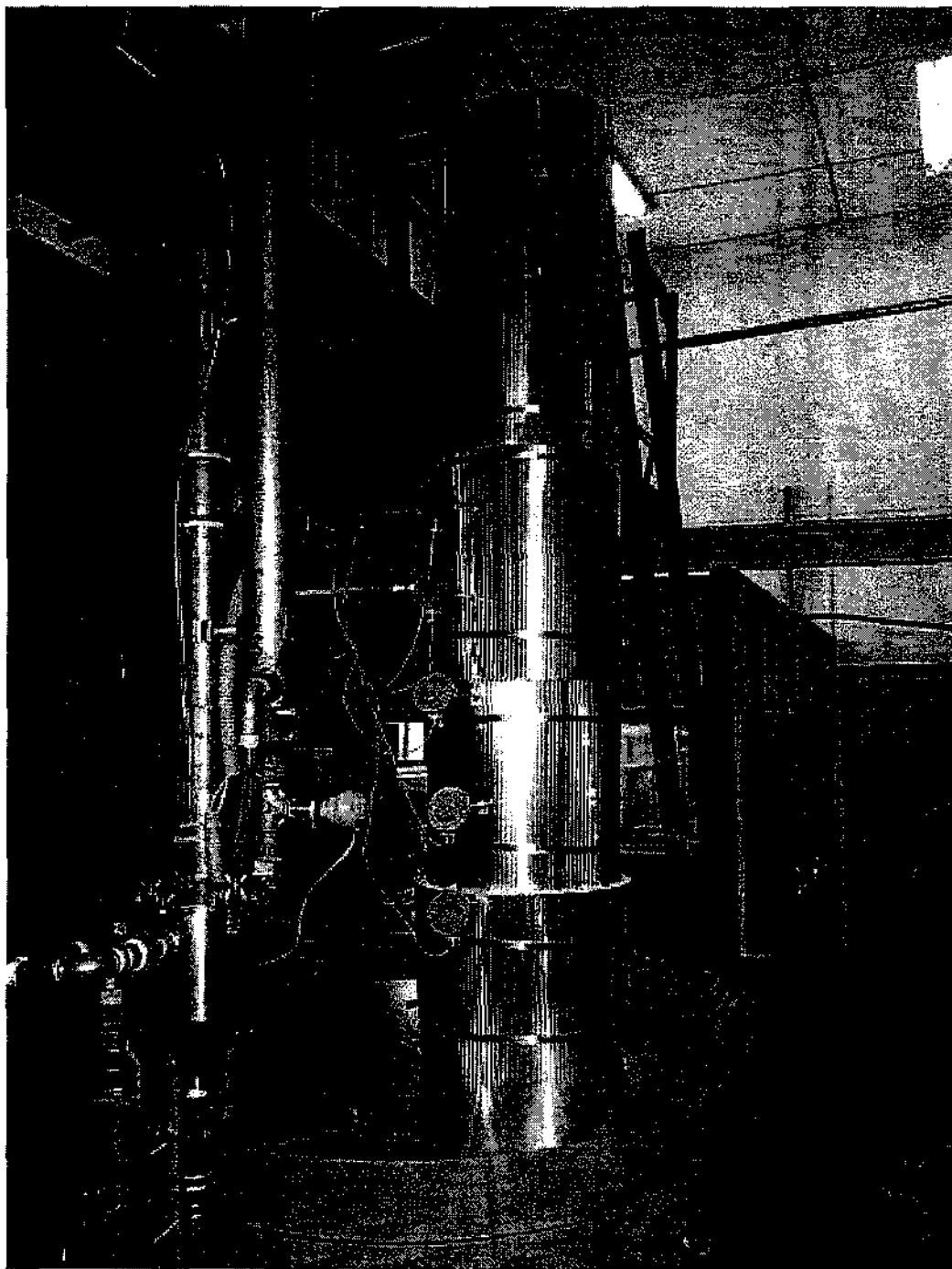


Figura B.17. Vista do protótipo 2 com isolamento térmico.

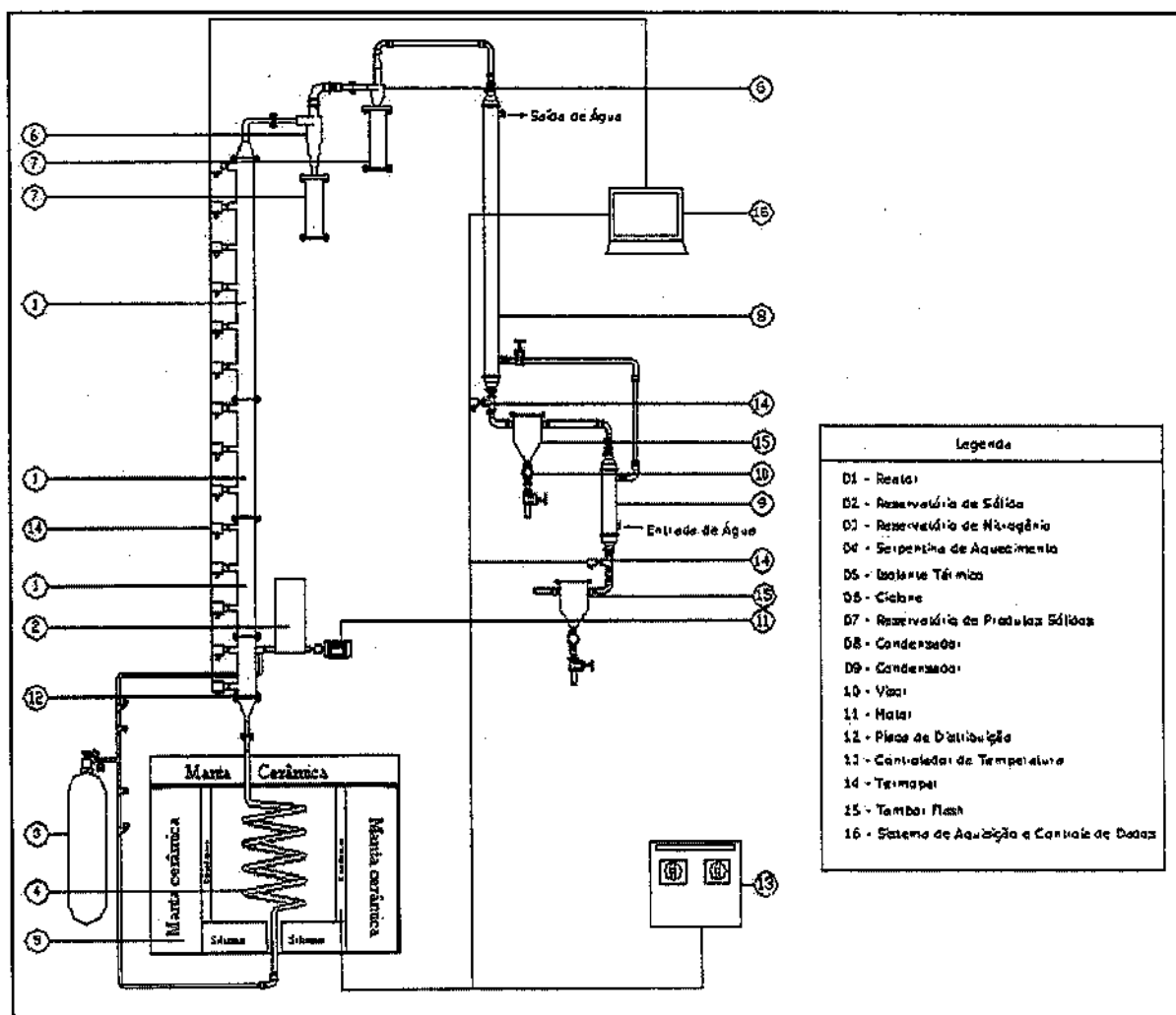


Figura B.18. Ilustração esquemática do protótipo 3.

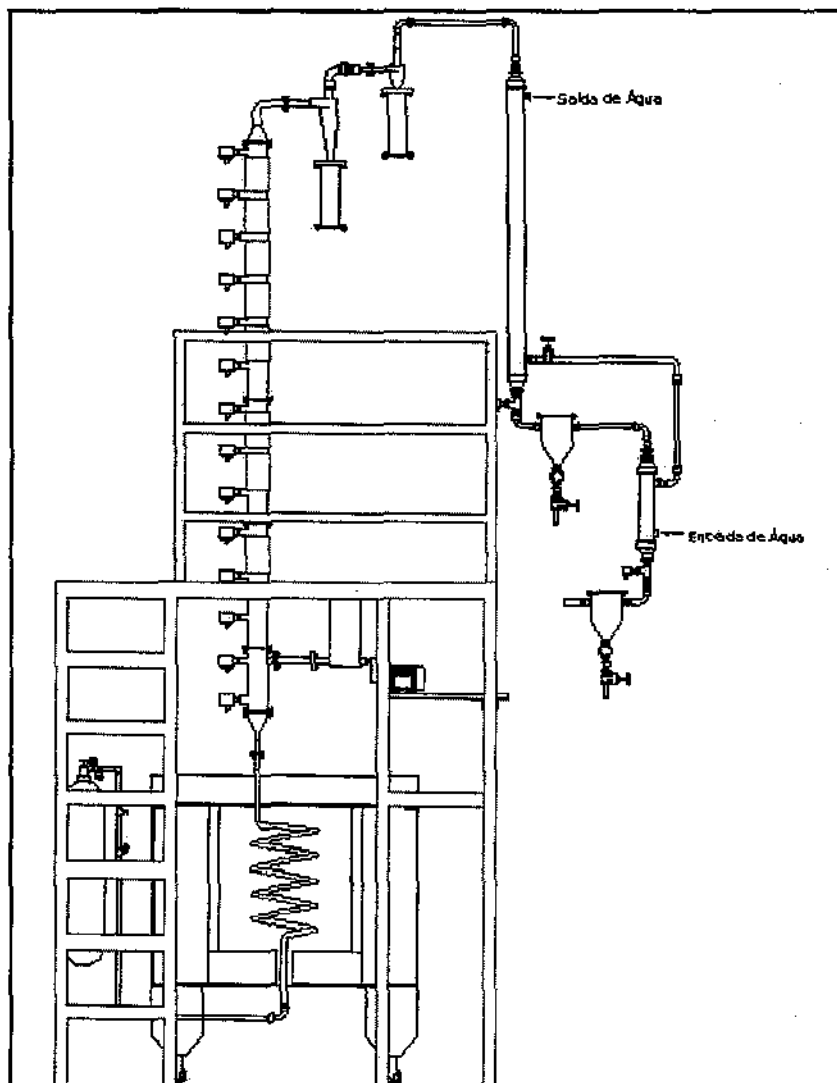


Figura. B.19. Projeto de estrutura metálica de apoio.

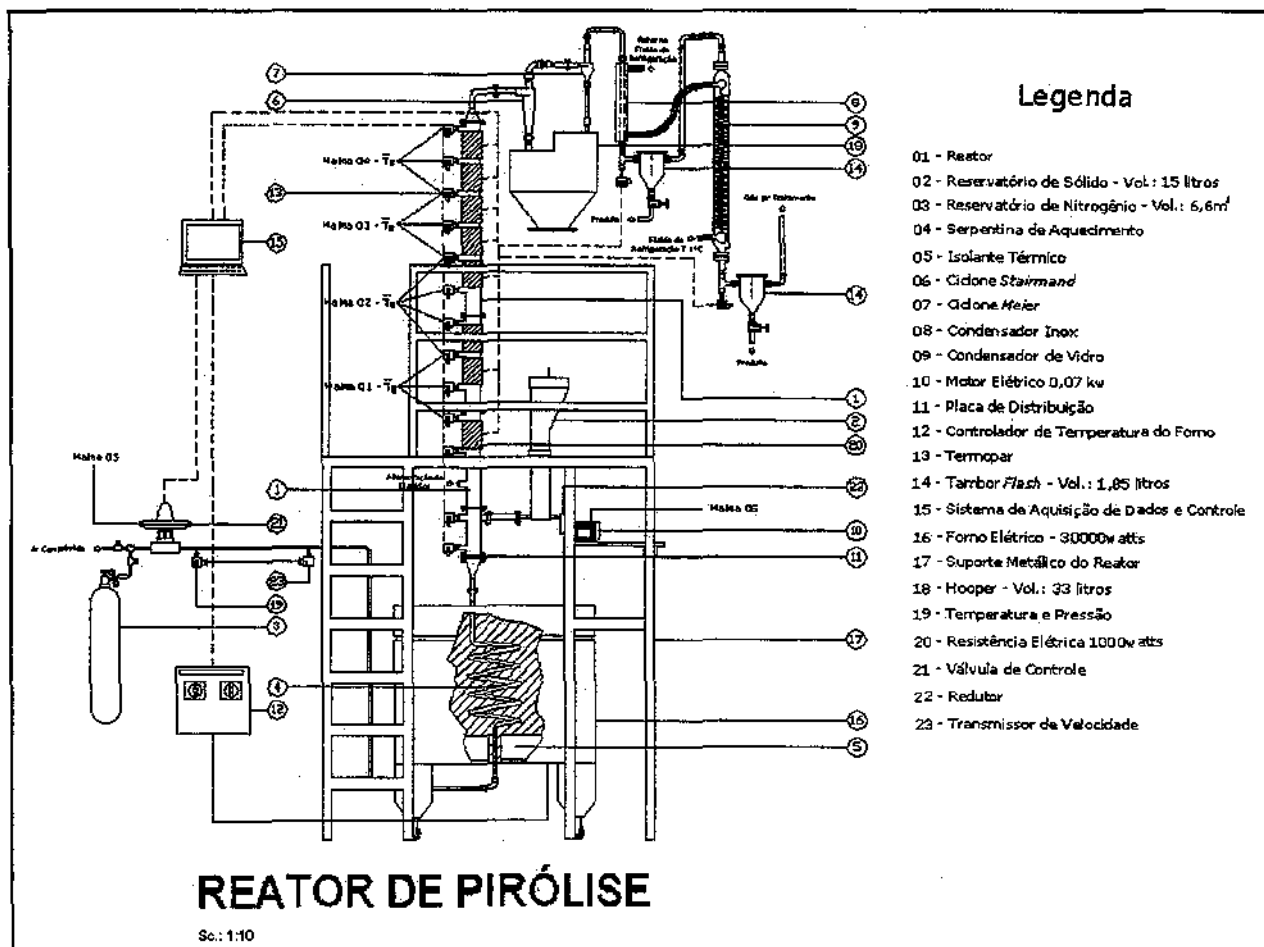


Figura B.20. Ilustração do protótipo 4.



Figura B.21. Vista do protótipo 4.

A transição do protótipo 4 para o 5 (atual) deve-se a necessidade de se eliminar os reator modulares devido a constante necessidade de substituição das juntas grafitadas utilizadas que após cada experimento trincavam e proporcionavam vazamentos.

Apêndice C

Este anexo apresenta as fotos do equipamento descrito na Figura 3.3 do Capítulo 3.



Figura C.1. Vista da seção de alimentação.

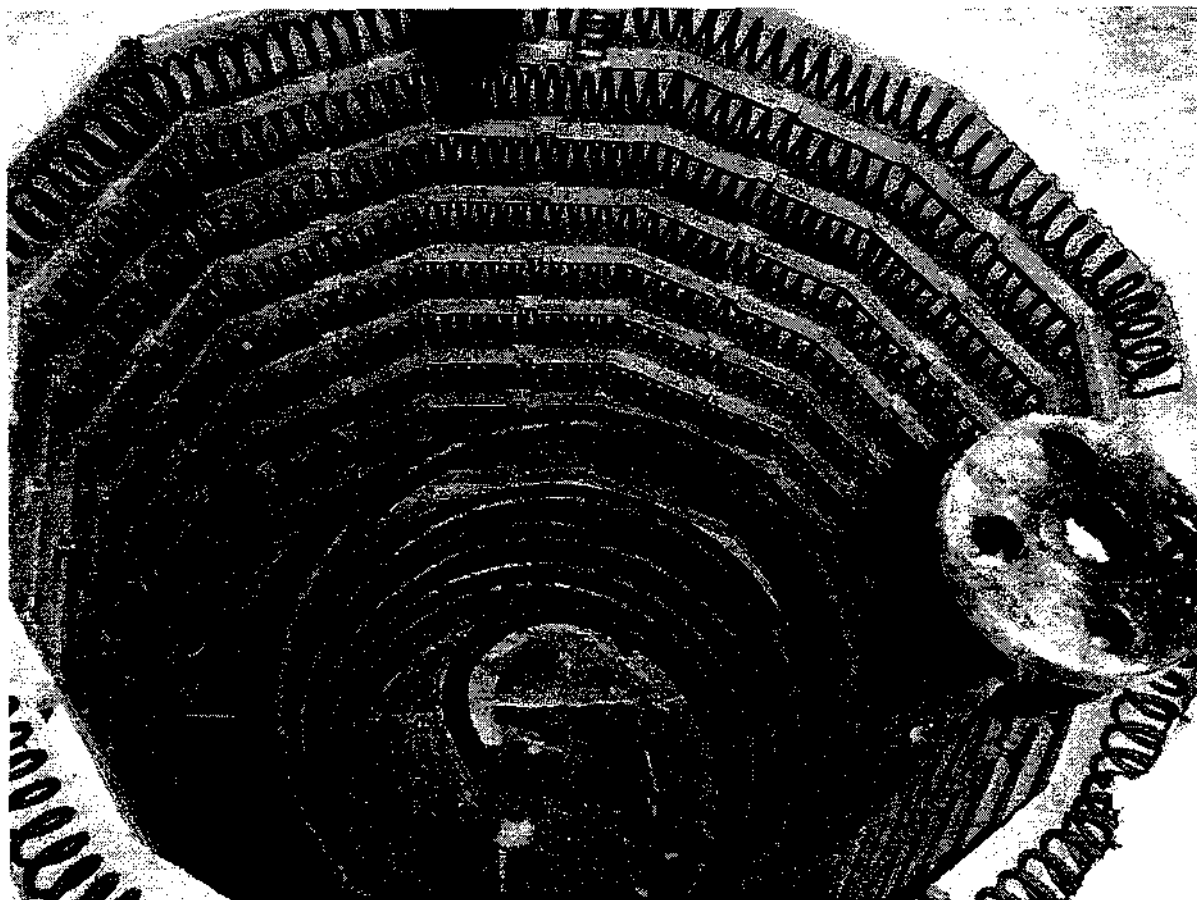


Figura C.2.Vista do pré-aquecedor.

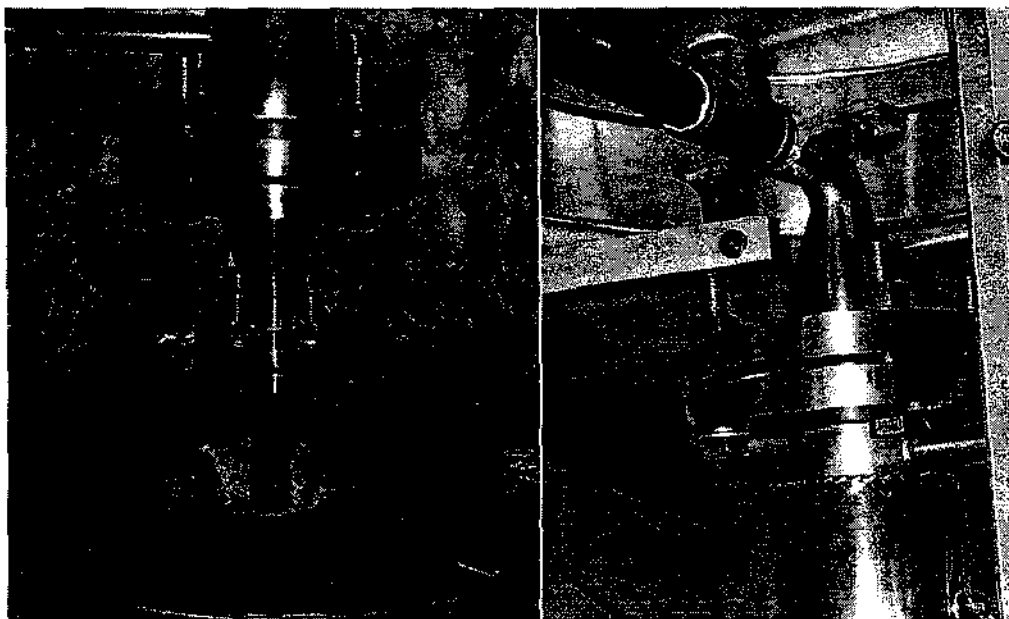


Figura C.4. Vista das reduções cônicas e flanges de acoplamento.



Figura C.5. Vista da resistência elétrica.

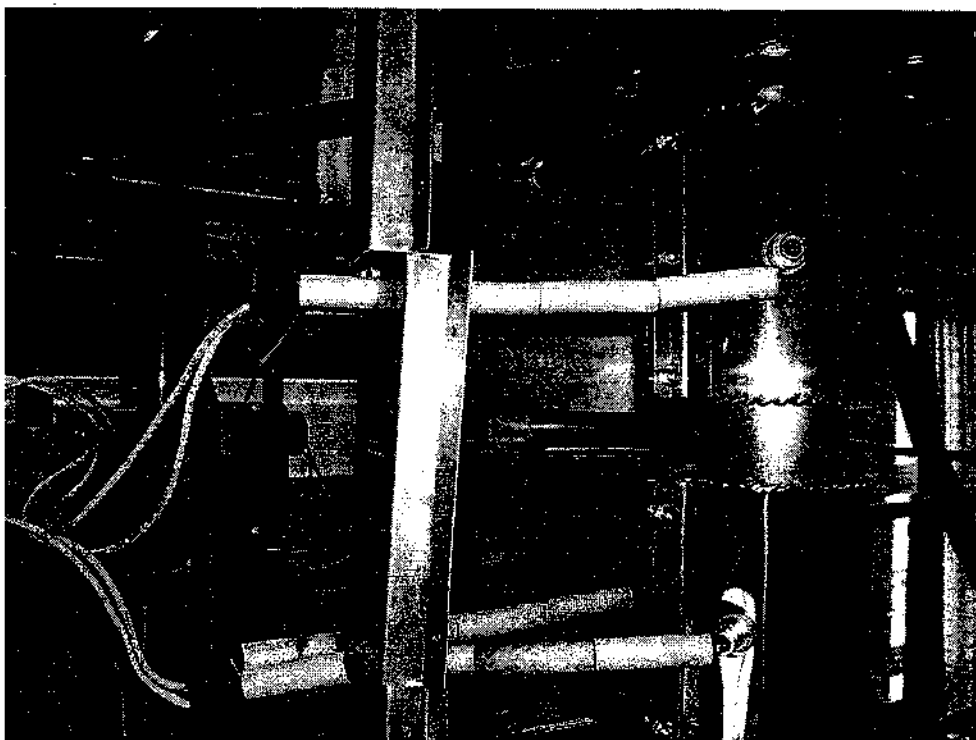


Figura C.6. Vista da ligação elétrica das resistências.

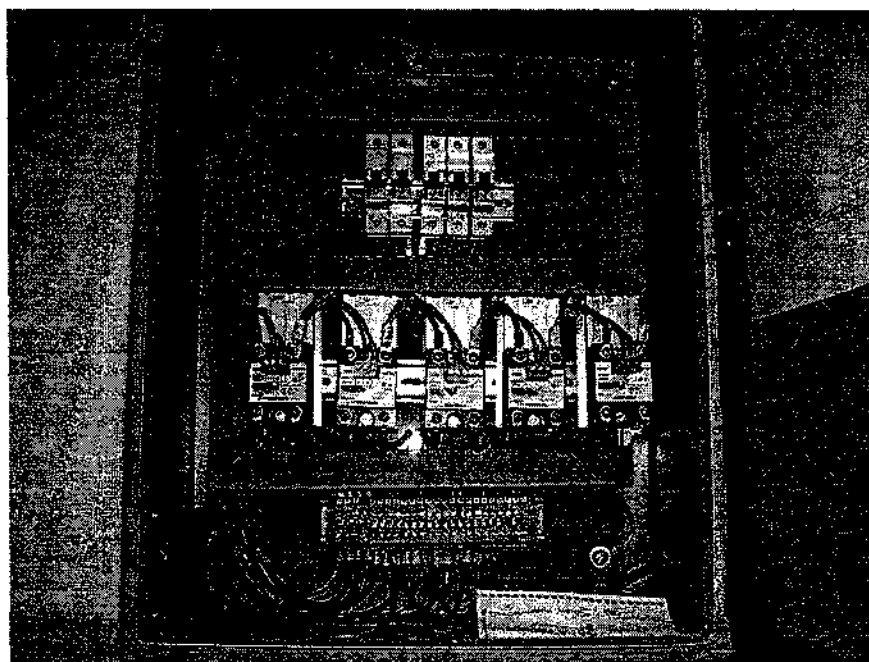


Figura C.7. Vista do painel elétrico de controle das resistências

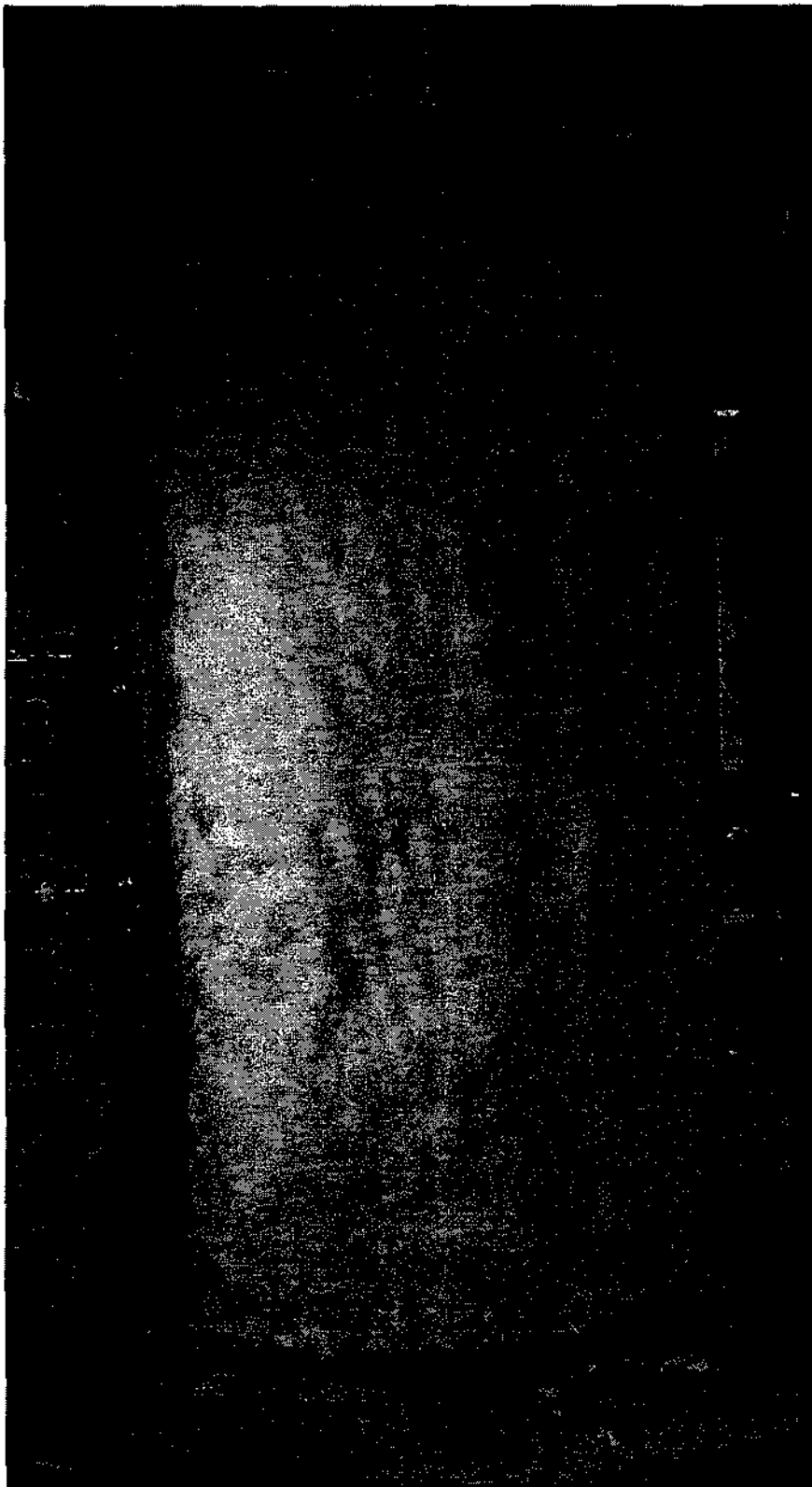


Figura C.8. Vista do isolamento térmico do reator.

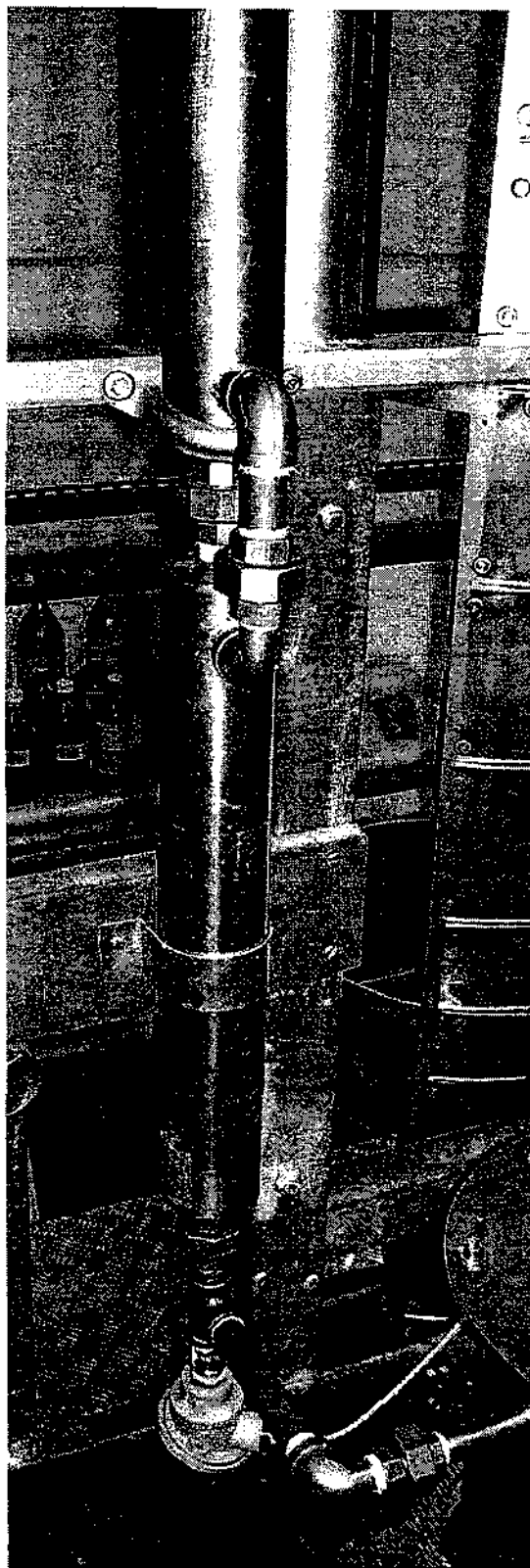


Figura C.9 Vista dos trocadores de calor.

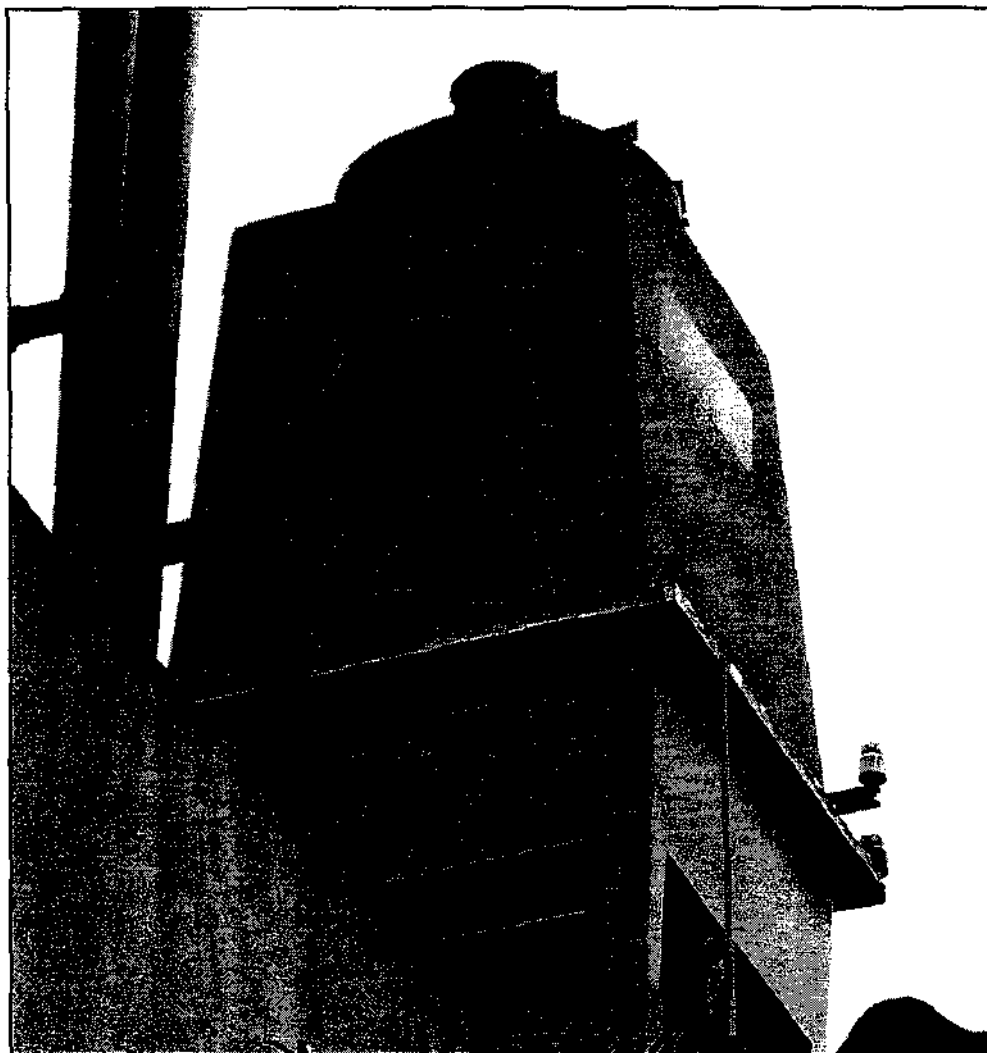


Figura C.10. Vista da torre de resfriamento.

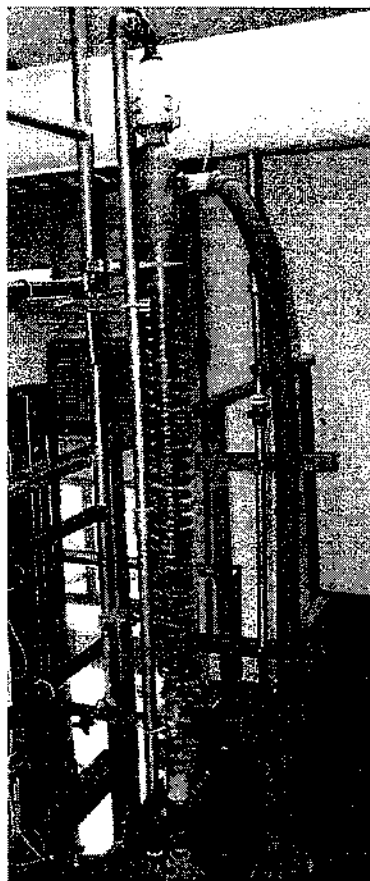


Figura C.11. Vista do segundo trocador de calor em vidro.

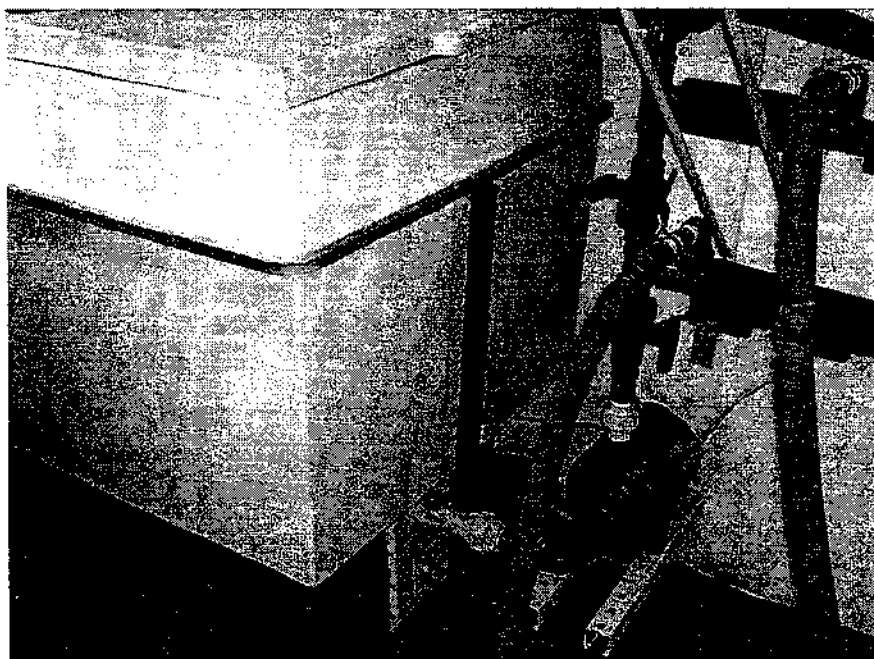


Figura C.12. Vista do resfriador de água.

Anexo A

As Figuras D.1, D.2, D.3 e D.4 são o certificado de calibração do padrão utilizado para calibração dos transmissores de temperatura.

A calibração foi realizada utilizando-se o método de comparação da medida com o padrão em três pontos da escala do termopar (50, 475 e 900°C). E a Tabela D.1 apresenta os valores aferidos para cada termopar.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
LABELO - Laboratórios Especializados em Eletroeletrônica
Calibração e Ensaios

REDE BRASILEIRA DE CALIBRAÇÃO

Laboratório de Calibração Acreditado pela CGCRE/INMETRO de acordo com a
 ABNT NBR ISO/IEC 17025, sob o número 0024.



Certificado de Calibração

Nº E1000/2006

Data: 24/08/2006

Cliente: SAMRELLO - Instrumentação Industrial Ltda.
 Rua. Quatro de Fevereiro, 195 - Itoup. Norte - Blumenau - SC

Características do Objeto:

Nome: Calibrador
 Fabricante: Engistrel Engematic
 Modelo: CD2000

Protocolo Nº: 39010
 Nº de Série: 95-CD-01300
 TAG: PST031

Procedimento(s) de Calibração Utilizado(s):

- 1.04.02 Rev. 3
- 3.01.01 Rev. 4

Método(s) Utilizado(s):

- Comparação direta com o padrão.

Padrão(ões) Utilizado(s):

- Fluke 5720A - Certificado de Calibração nº 01865/2005 do INMETRO/LATCE - Válido até 10/2006
 - Fluke 5520A - Certificado de Calibração nº E0801/2006 do LABELO - Válido até 07/2007
 - Hewlett Packard 3458A - Certificado de Calibração nº E0195/2006 do LABELO - Válido até 03/2007
 - Fluke 6061A - Certificado de Calibração nº R0117/2006 do LABELO - Válido até 04/2007
 - Labelo 10^o - Certificado de Calibração nº F0394/2006 do LABELO - Válido até 08/2007
 - Stanford FS725 - Certificado de Calibração nº 023/2006 do Observatório Nacional - Válido até 06/2008
- Obs.: Padrões rastreados aos padrões primários nacionais e internacionais.*

Observação:

- Os resultados da calibração estão contidos em tabelas anexas, que relacionam os valores indicados pelo instrumento sob teste, com valores obtidos através da comparação com os padrões e as incertezas estimadas da medição (IM)
- A incerteza expandida relatada é baseada em uma incerteza padronizada combinada multiplicada pelos fatores de abrangência "k" informados nas tabelas, para um nível de confiança de aproximadamente 95%.

Cópia
Controlada
 Data: 14/11/06

Handwritten signature

Av. Ipiranga nº 6681, Prédio 30 Bloco 3, Sala 200 - Partenon - CEP 90619-900 - Porto Alegre-RS - Brasil
 Telefone: (51) 3320 3551 - Fax: (51) 3320 3901 - CP 1429 - labelo@pucrs.br - www.pucrs.br/labelo

Figura D.1. Certificado de calibração do padrão.

Laboratório de Calibração Acreditado pelo CGCRE/METRO de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025 sob o número 0024

Certificado de Calibração

Nº E1000/2006

Calibrador - Engistrel Engenharia - CD2000 - 95-CD-01300 - TAG: PST031 - 24/02/2006

Resultado(s) da Calibração:

Tensão Contínua

Faixa: 120mV - Entrada			
VR UMP (mV)	MM UST (mV)	± IM (mV)	k
10,00	10,01	0,02	2,4
60,00	60,01	0,02	2,4
100,00	100,00	0,02	2,4

Faixa: 12V - Entrada			
VR UMP (V)	MM UST (V)	± IM (V)	k
2,000	2,000	0,002	2,4
6,000	6,000	0,002	2,4
10,000	10,000	0,002	2,4

Corrente Contínua

Faixa: 100mA - Entrada			
VR UMP (mA)	MM UST (mA)	± IM (mA)	k
4,00	4,01	0,02	2,4
12,00	12,01	0,02	2,4
20,00	20,00	0,02	2,4

Temperatura (Simulação Elétrica)

Faixa: Termopar J (ITS-90) - Entrada			
VR UMP (°C)	MM UST (°C)	± IM (°C)	k
0	0	2	2,4
200	200	2	2,4
400	400	2	2,4
600	600	2	2,4

Faixa: Termopar K (ITS-90) - Entrada			
VR UMP (°C)	MM UST (°C)	± IM (°C)	k
650	650	2	2,4
800	800	2	2,4
1,000	1,001	2	2,4
1,200	1,201	2	2,4

Faixa: RTD PT-100 - Entrada $\alpha = 3,85 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ - ITS 90 - 3 Fios			
VR UMP (°C)	MM UST (°C)	± IM (°C)	k
-50	-50	2	2,4
-25	-25	2	2,4
0	0	2	2,4
100	100	2	2,4
300	301	2	2,4
600	601	2	2,4

Av. Ipiranga nº 6681, Prédio 30 Bloco 3, Sala 200 - Partenon - CEP 90619-900 - Porto Alegre-RS - Brasil
Telefone: (51) 3320 3551 - Fax: (51) 3320 3901 - CP 1429 - labelo@puccr.br - www.puccr.br/labelo

Figura D.2. Certificado de calibração do padrão.

Laboratório de Calibração Acreditado pelo COCERAN/METRO de acordo com a ABNT/NBR ISO/IEC 17025, sob o número 0024

Certificado de Calibração**Nº E1000/2006**

Calibrador - Engistrel Engematic - CD2000 - 95-CD-01300 - TAG: PST031 - 24/08/2006

Frequência

Faixa: 10kHz - Entrada			
VR UST (kHz)	MM UMP (kHz)	± IM (kHz)	k
0,100	0,101	0,002	2,1
1,000	1,001	0,002	2,1
5,000	5,000	0,002	2,1

Tensão Contínua

Faixa: 120mV - Saída			
VR UST (mV)	MM UMP (mV)	± IM (mV)	k
10,00	10,01	0,01	2,1
60,00	59,98	0,01	2,1
100,00	99,92	0,02	2,1

Faixa: 12V - Saída			
VR UST (V)	MM UMP (V)	± IM (V)	k
2,000	2,000	0,001	2,1
6,000	6,000	0,001	2,1
10,000	10,000	0,001	2,1

Corrente Contínua

Faixa: 100mA - Saída			
VR UST (mA)	MM UMP (mA)	± IM (mA)	k
4,00	4,01	0,01	2,1
12,00	12,00	0,01	2,1
20,00	20,00	0,01	2,1

**Cópia
Controlada**
Data: 14/11/06
V. B. B.

Temperatura (Simulação Elétrica)

Faixa: Termopar J (ITS-90) - Saída			
VR UST (°C)	MM UMP (°C)	± IM (°C)	k
0	0	1	2,1
200	200	1	2,1
400	400	1	2,1
600	599	1	2,1

Faixa: Termopar K (ITS-90) - Saída			
VR UST (°C)	MM UMP (°C)	± IM (°C)	k
650	650	1	2,1
800	800	1	2,1
1,000	999	1	2,1
1,200	1,199	1	2,1

Observações:

- A conversão dos valores de temperatura para resistência e vice-versa está baseada na IEC 751 (1995).
- A conversão dos valores de temperatura para tensão e vice-versa está baseada na IEC 584 (1995).
- A calibração das funções de simulação/medição de termopares foi realizada com a junção de compensação interna da UST configurada para 0°C.

Av. Ipiranga nº 6681, Prédio 30 Bloco 3, Sala 200 - Partenon - CEP 90619-900 - Porto Alegre-RS - Brasil
Telefone: (51) 3320 3551 - Fax: (51) 3320 3901 - CP 1429 - labelo@pucrs.br - www.pucrs.br/labelo

Figura D.3. Certificado de calibração do padrão.

Laboratório de Calibração Acreditado pelo CGCRE/INMETRO de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025 sob o número 0024

Certificado de Calibração**Nº E-1000/2006**

Calibrador - Engstrel Engematic - CD2000 - 95-CD-01300 - TAG: PST031 - 24/08/2006

Convenção:

UMP	—Valor indicado na unidade de medição padrão, corrigidos dos erros sistemáticos.
UST	—Valor indicado na unidade de medição sob teste (em calibração).
VR (Unidade da Grandeza)	—Valor de Referência da Grandeza.
MM (Unidade da Grandeza)	—Resultado obtido da média aritmética das medidas na unidade de medição correspondente.
IM (Unidade da Grandeza)	—Incerteza da medição, caracterizando a faixa de valores dentro da qual se encontra o valor verdadeiro convencional da grandeza medida.

Condições Ambientais:Temperatura: $23^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ Umidade Relativa: $55\% \pm 10\%$

- Este certificado atende aos requisitos de acreditação da CGCRE/INMETRO que avaliou a competência do laboratório e comprovou sua rastreabilidade a padrões nacionais de medida ou ao Sistema Internacional de Unidades - SI).
- Os resultados deste certificado referem-se exclusivamente ao instrumento submetido à calibração nas condições específicas, não sendo extensivos a quaisquer lotes.
- O Certificado de Calibração não deve ser parcialmente reproduzido sem prévia autorização.
- Esta calibração não isenta o instrumento do controle metrológico estabelecido na Regulamentação Metrológica.
- A CGCRE/INMETRO é signatária do Acordo de Reconhecimento Mútuo da ILAC (International Laboratory Accreditation Cooperation).
- A CGCRE/INMETRO é signatária do Acordo Bilateral de Reconhecimento Mútuo com a EA (European Cooperation for Accreditation).
- A CGCRE/INMETRO é signatária do Acordo de Reconhecimento Mútuo da IAAC (Inter-American Accreditation Cooperation).

Denis Corrêa Garcia
 Denis Corrêa Garcia
 Metrologista

14/11/06
 15/11/06

Noara Foietto
 Engª Noara Foietto
 Signatária Autorizada

Av. Itália 11500 - Fone 51 3320 3300 - Sala 200 - Fátima - CEP 96615-900 - Fone 51 3320 3301 - Fax 51 3320 3302 - CEP 1405 - 22940-000 - www.pucrs.br/lapc

Figura D.4 Certificado de calibração do padrão.

Tabela. D.1. Valores aferidos nos 3 pontos de verificação da calibração.

SMP	SMC K 1	SMC K 2	SMC K 3	SMP K 4	SMC K 6	SMC K 7	SMC K 8
50	50.5	50.5	49.1	49.5	50.2	49.8	49.1
475	473.3	473.3	473.6	474.7	474.7	474.4	474.4
900	900.0	900.0	899.7	900.7	900.7	900.2	900.7

SMP	SMC K 9	SMC K 10	SMC K 11	SMC K 12	SMC K 13	SMC K 14	
50	52.7	50.5	49.8	50.9	52.4	51.6	
475	474.7	473.3	472.5	473.6	474.3	472.9	
900	900.3	900.1	899.6	900.3	900.0	900.3	

Obs.: Padrões

Utilizados :

a) Calibrador microprocessado, marca Enginstrel, mod. CD 2000, cód. interno PST 031. Rastreabilidade Labelo (RBC).
Certificado de Calibração N° : E1000/2006. Validade : 08 / 2007.

SMP = Sinal medido padrão

SMC K X = Sinal medido sensor cliente

CLIENTE : FURB IPT

Data da calibração 21/11/2006

Registro N° : Teste 11

POP.LAB. 10 rev. _____

Equipamento : Termopar tipo k

Fabricante : Samrello

Modelo : K 300mmx8mm 316

N° Série : _____

Faixa de med. : 50 a 900 °C Menor div. : 0.1 °C

TAG : _____ Ped. : 20944

Data de entrada : 21 /11/2006

Padrões : CD - 2000