

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE UMA PLANTA LABORATORIAL DE  
PIRÓLISE RÁPIDA EM LEITO FLUIDIZADO APLICADO À CASCA  
DE ARROZ

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*Lucas Manique Raymundo*

Porto Alegre

2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE UMA PLANTA LABORATORIAL DE  
PIRÓLISE RÁPIDA EM LEITO FLUIDIZADO APLICADO À CASCA DE  
ARROZ

*Lucas Manique Raymundo*

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia

*Área de concentração:* Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

*Linha de Pesquisa:* Projeto, Simulação, Modelagem, Controle e Otimização de Processos Químicos e Bioprocessos.

**Orientador:**  
Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Porto Alegre

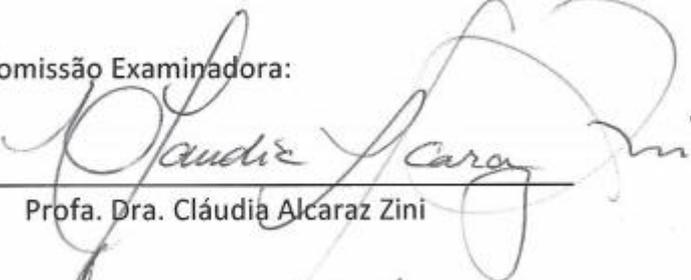
2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Desenvolvimento de uma Planta Laboratorial de Pirólise Rápida em Leito Fluidizado Aplicado à Casca de Arroz*, elaborada por Lucas Manique Raymundo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:



Prof. Dra. Cláudia Alcaraz Zini



Prof. Dr. Fernando Almeida Santos



Prof. Dra. Lucia Allebrandt da Silva Ries



Prof. Dra. Luciane Ferreira Trierweiler

## Resumo

A agroindústria do Brasil gera anualmente cerca de 330.000.000 toneladas de biomassas residuais, materiais que por vezes não possuem aplicação e são descartados de maneira irregular. Com a política nacional de resíduos sólidos, resíduos da classe 2-B como as biomassas não podem mais ser aterrados, sendo obrigatória sua conversão em produtos. Mas como agregar valor a um resíduo com baixo custo, baixa densidade e que se encontra de maneira geograficamente distribuída? A resposta é o processo de pirólise rápida. Nesse trabalho, foi desenvolvida uma planta pré-existente não operacional para estudo do processo de pirólise rápida. O desenvolvimento envolveu o aprimoramento e criação de equipamentos em diversas etapas do processo, como alimentação e separação. Com a planta operacional, foi estudada a pirólise rápida de casca de arroz, um resíduo gerado com excedente aproximadamente constante de 68.000 toneladas mensais no estado do Rio Grande do Sul. O material foi convertido em produtos sólidos, líquidos e gasosos, sendo que o segundo é o produto de interesse chamado de bio-óleo. Nos experimentos foi processado até 1 kg/h de casca de arroz nas temperaturas de operação de 450 °C, 525 °C e 600 °C e as alturas de leito de 4,9 e 6,5 cm. Na maior temperatura foi possível obter o líquido como produto majoritário, com rendimento de até 46% com 4,9 cm de leito. As análises via GC-MS da fase orgânica, com rendimento máximo de 26% a 600 °C com 6,5 cm de leito, mostram que o bio-óleo tem como componentes majoritários compostos e alto valor de mercado. Os cinco principais compostos são coumaran, 2-metoxi-4-vinilfenol, isoeugenol, guaiacol e vanilina, que compõem até 60% da área do cromatograma, o que motiva o estudo de sua quantificação e separação. Os produtos foram obtidos com ótimo aproveitamento das dimensões do reator e baixo consumo de gás de arraste. O alto teor de voláteis no produto sólido e a correlação das variáveis estudadas com o rendimento de líquidos indicam que o grau de pirólise do sólido está limitado pela troca térmica, resultado do baixo grau de agitação utilizado. Através da redução de granulometria das partículas de leito ou aumento do fluxo de nitrogênio espera-se melhorar a troca térmica entre as partículas visando a obtenção de maiores rendimentos de fase orgânica. O trabalho abre caminho para a otimização da produção de bio-óleo, estudo de suas aplicações e melhorias no sistema para experimentos mais longos e estáveis.

## **Abstract**

*Brazilian agroindustry generates annually around 330,000,000 tons of residual biomasses, materials that sometimes do not have application and are irregularly disposed of. With the novel national solid waste policy, class 2B residues as biomasses cannot be further landfilled, being mandatory their conversion to products. But how to add value to a low cost, low density, geographically distributed residue? The answer is the process of fast pyrolysis. In this work, a pre-existent, non-operational, bench scale fast pyrolysis plant was developed to study the process. The development involved the improving and creation of equipment in most of the process steps, such as feeding and product separation. With the plant being operational, fast pyrolysis of rice husk was studied, a residue generated with a surplus of almost constant 68,000 tons per month in southern Brazilian state of Rio Grande do Sul. The material was converted in solid, liquid and gaseous products, the second being called bio-oil. In the experiments up to 1 kg/h of rice husk was processed in operational temperatures of 450 °C, 525 °C and 600 °C and bed heights of 4.9 and 6.5 cm. At the highest temperature the pyrolysis liquid was obtained as the major product, with a mass yield of 46% with 4.9 cm of bed. The analyses via GC-MS of the organic phase, obtained with a maximum mass yield of 26% at 600 °C and 6.5 cm of bed, show that the bio-oil has as its major components phenolic compounds of high market value. The five most important compounds are coumaran, 2-methoxy-4-vinylphenol, isoeugenol, guaiacol and vanillin, composing 60% of the chromatograms' area, which motivates the study of their quantification and separation. The products were obtained with great use of the reactor dimensions and very low carrier gas consumption. The high content of volatiles in biochar and the correlation between the studied variables and the liquid yields indicate that the degree of pyrolysis in the solid matrix is limited by heat exchange, resulting from the low degree of agitation used. By reducing the diameter of the bed of particles or increasing nitrogen flow it is expected to improve the heat transfer between the particles in order to obtain higher organic phase yields. This work opens the way for bio-oil production optimization, studies of its applications and improvements of the system for longer and more stable experiments.*

“O tempo corre veloz e a vida escapa das nossas mãos; mas pode escapar como areia ou como sementes”.

(Thomás Merton)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler pela orientação em mais este trabalho e à CAPES pelo fomento.

Àqueles que estiveram ao meu lado e participaram diretamente das vitórias sobre os muitos desafios do processo de pirólise rápida. Minha companheira Gabriela Scheibel Cassol, profa. Dra. Juliana da Silveira Espindola, M. Sc. Juliano Antônio Sebben, Eng. Ruddy Renato Bazan Antequera, Gabriel Agnischock da Silveira, Wagner Rui, Emilly da Rocha e Pablo Vinícius da Luz Martins.

À M. Sc. Eliane Lazzari pela especial colaboração no desenvolvimento da metodologia experimental e auxílio na análise dos produtos, e também à profa. Rosângela Assis Jacques do Instituto de Química da UFRGS.

A Dra. Fernanda Cabral Borges e Dr. Akwasi A. Boateng pelas importantes contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais Julio Moises Nunes Raymundo e Silvana Pacheco Manique por sempre terem me incentivado e acreditado no meu trabalho.

## SUMÁRIO

<b>Capítulo 1 – Introdução</b> .....	<b>i</b>
1.1 Motivação .....	i
1.2 Processos Termoquímicos .....	iii
1.3 Objetivos do trabalho .....	iv
<b>Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>5</b>
2.1 Casca de Arroz .....	5
2.1.1 Disponibilidade e Aplicações .....	6
2.1.2 Caracterização da casca de arroz .....	9
2.2 Pirólise Rápida .....	11
2.2.1 Pirólise .....	11
2.2.2 Pirólise rápida .....	12
2.2.3 Condições de pirólise rápida .....	15
2.2.4 Processo de pirólise rápida .....	16
2.2.5 Pré-tratamento da biomassa .....	16
2.2.5.1 Secagem .....	16
2.2.5.2 Moagem .....	17
2.2.6 Alimentação .....	17
2.2.7 Reator de Pirólise Rápida .....	18
2.2.8 Separação de Sólidos .....	19
2.2.9 Separação de Líquidos .....	20
2.2.10 Pirólise Rápida de Casca de Arroz .....	21
2.2.10.1 Pirólise de Celulose .....	22
2.2.10.2 Pirólise de Hemiceluloses .....	23
2.2.10.3 Pirólise de Lignina .....	25
2.2.10.4 Pirólise de material lignocelulósico e interações .....	27
2.2.11 Influência das variáveis de operação .....	27
2.2.11.1 Temperatura .....	29

2.2.11.2	Tempo de residência dos voláteis .....	29
2.2.11.3	Vazão de alimentação .....	30
2.2.11.4	Altura de leito .....	30
2.2.11.5	Grau de agitação.....	31
2.2.11.6	Diâmetro de partícula e material do leito .....	31
2.2.11.7	Consumo de gás de arraste .....	32
2.2.11.8	Gás de arraste.....	32
2.2.11.9	Granulometria da biomassa .....	32
2.3	Caracterização do bio-óleo .....	33
2.3.1	Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (GC-MS).....	33
2.3.2	Titulação de Karl Fischer .....	37
2.3.3	Medição de Viscosidade .....	37
2.3.4	Acidez (pH).....	38
2.3.5	Massa específica .....	39
2.3.6	Poder Calorífico.....	39
2.3.7	Análise Elementar .....	39
2.4	Caracterização do <i>biochar</i> .....	40
2.4.1	Análise próxima.....	42
2.4.2	Análise elementar .....	43
2.4.3	Poder Calorífico.....	44
2.4.4	Área BET .....	44
2.4.5	Microscopia eletrônica .....	44
2.4.6	Infravermelho próximo .....	45
2.5	Caracterização do gás .....	46
<b>Capítulo 3 – Materiais e Métodos.....</b>		<b>48</b>
3.1	Estágio Inicial da Planta de Pirólise Rápida.....	49
3.1.1	Reator de leito fluidizado.....	49

3.1.2	Sistema de alimentação de gases .....	51
3.1.3	Sistema de alimentação .....	52
3.1.4	Sistema de aquecimento .....	53
3.1.5	Transmissão de temperatura.....	54
3.1.6	Sistema de separação de sólidos (Ciclone) .....	54
3.1.7	Sistema de condensação térmica .....	54
3.2	Pré-processamento da biomassa.....	57
3.2.1	Moagem da casca de arroz .....	57
3.2.2	Classificação da casca de arroz moída .....	57
3.2.3	Secagem .....	58
3.2.4	Armazenamento .....	58
3.3	Caracterização da biomassa .....	58
3.3.1	Análise próxima.....	58
3.4	Definição dos Pontos de Operação.....	58
3.4.1	Escolha de variáveis .....	60
3.4.2	Cálculo da granulometria do leito.....	60
3.4.3	Cálculo do fluxo mássico do gás de arraste .....	60
3.5	Planejamento experimental .....	61
3.5.1	Continuação do planejamento experimental .....	63
3.6	Procedimento Experimental .....	63
3.6.1	Aquecimento.....	63
3.6.2	Fluidização .....	63
3.6.3	Alimentação .....	63
3.6.4	Finalização.....	64
3.6.5	Extração e lavagem .....	64
3.6.6	Armazenamento das amostras .....	64
3.7	Estimação de Rendimentos .....	64
3.7.1	Biomassa pirolisada .....	64
3.7.2	Biochar .....	64

3.7.3	Alcatrão.....	65
3.7.4	Bio-óleo.....	65
3.7.5	Gás e perdas.....	66
3.8	Cálculo de Indicadores Experimentais.....	66
3.8.1	Taxa de alimentação.....	66
3.8.2	Temperatura.....	66
3.8.3	Pressão de operação.....	66
3.9	Caracterização do bio-óleo.....	67
3.9.1	Titulação de Karl Fischer.....	67
3.9.2	Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (GC-MS).....	67
3.9.3	Análise do teor de cinzas.....	68
3.10	Caracterização do <i>biochar</i> .....	68
3.10.1	Análise próxima.....	68
<b>Capítulo 4 – Resultados e Discussão.....</b>		<b>69</b>
4.1	Contribuições para o desenvolvimento do equipamento.....	70
4.1.1	Adaptação do reator para biomassas grossas.....	70
4.1.2	Sistema de Alimentação.....	71
4.1.2.1	FASE I: Alimentação Manual.....	71
4.1.2.2	FASE II: Alimentação contínua.....	72
4.1.3	Sistema de aquecimento.....	74
4.1.3.1	Equipamentos de aquecimento.....	75
4.1.4	Melhoria do sistema de separação de sólidos (Ciclone).....	78
4.1.5	Melhoria do Sistema de refrigeração.....	78
4.1.6	Sistema de condensação eletrostática.....	79
4.1.7	Sistema de controle e aquisição de dados.....	81
4.1.7.1	Entradas e medições.....	81
4.1.7.2	Saídas e atuadores.....	81

4.1.7.3	Controlador Lógico Programável – CLP .....	81
4.1.7.4	Sistema de supervisão e aquisição de dados .....	82
4.2	Caracterização da biomassa .....	83
4.3	Rendimentos obtidos e pontos de operação .....	83
4.3.1	Influência das variáveis estudadas.....	86
4.3.2	Comparação com resultados de pirólise rápida de casca de arroz em leito fluidizado 87	
4.3.2.1	Considerações finais.....	89
4.4	Caracterização dos bio-óleos obtidos em diferentes temperaturas .....	90
4.4.1	Influência da temperatura na composição dos bio-óleos .....	92
4.4.2	Produtos principais obtidos .....	93
4.5	Comparação dos bio-óleos coletados por diferentes métodos .....	94
<b>Capítulo 5 – Conclusões e Trabalhos Futuros.....</b>		<b>95</b>
5.1	Conclusões .....	95
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	96
<b>Capítulo 6 – Referências.....</b>		<b>97</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: A) Fontes de energia primária do Brasil; B) Variação das fontes de energia primária entre os anos de 2013 e 2014.....	ii
Figura 2: Fluxograma do processo de beneficiamento de arroz.....	6
Figura 3: Produção nacional de casca de arroz por região.....	7
Figura 4: Calendário de Plantio do Arroz.....	7
Figura 5: Beneficiamento de arroz no estado do Rio Grande do Sul durante o ano de 2014 .....	8
Figura 6: Destinação e disponibilidade da casca de arroz no RS.....	9
Figura 7: Representação dos monômeros mais abundantes de celulose, hemiceluloses e lignina. ....	11
Figura 8: Fluxograma de um processo típico de pirólise rápida.....	16
Figura 9: Sistema de alimentação de rosca e silo duplo. ....	18
Figura 10: Aparato de condensação de contato direto ( <i>quenching</i> ) .....	21
Figura 11: mecanismos de pirólise sugeridos para a celulose. ....	23
Figura 12: mecanismos de pirólise sugeridos para o xilano.....	24
Figura 13: Mecanismos de pirólise sugeridos para o <i>orto-acetilxilano</i> e <i>4-orto-metilglucoronoxilano</i> . ....	24
Figura 14: Compostos gerados na pirólise de celulose e hemiceluloses. ....	25
Figura 15: Compostos gerados no craqueamento de lignina.....	26
Figura 16: Variação da viscosidade do bio-óleo com o tempo a 20 e 60 °C. ....	38
Figura 17: Imagens de microscopia eletrônica do <i>biochar</i> de casca de arroz (a) seção transversal (b) seção longitudinal (c) poros criados no interior do carvão.....	45
Figura 18: Fluxograma de processo do equipamento de pirólise rápida laboratorial no estágio inicial da dissertação.....	48
Figura 19: A) Esquema tridimensional B) projeto bidimensional com cotas em mm C) Reator de pirólise rápida .....	50
Figura 20: Esquema de montagem de cada FIC .....	52

Figura 21: Reator de pirólise com sistema de alimentação por pistão.....	52
Figura 22: Projeto e imagem da resistência de aquecimento de gás de arraste (esquerda) e reator com isolamento cerâmico rígido.....	53
Figura 23: Condensadores utilizados experimentalmente e modelos 3D .....	56
Figura 24: Balões de coleta de bio-óleo .....	56
Figura 25: Distribuição granulométrica da casca de arroz moída.....	57
Figura 26: Processo de escolha do ponto de operação para o reator de leito fluidizado. ....	59
Figura 27: Fluxo mássico mínimo de fluidização de SiC com diferentes diâmetros em diferentes temperaturas. ....	61
Figura 28: Fluxograma de operações e materiais envolvidos no experimento .....	65
Figura 29: Alcatrão impregnado em uma mangueira .....	66
Figura 30: Produtos não detectados por GC-MS.....	68
Figura 31: Fluxograma de processo do equipamento de pirólise rápida laboratorial..	69
Figura 32: Ilustração do entupimento causado pelo erro de solda .....	70
Figura 33: Sistema de alimentação manual .....	71
Figura 34: Sistema de alimentação (A) Sistema sendo recarregado durante alimentação (B) Engrenagem dosadora em funcionamento. ....	73
Figura 35: Desenho técnico do mecanismo dosador de biomassa.....	73
Figura 36: Curvas de alimentação x tensão do dosador de biomassas.....	74
Figura 37: Ilustração do sistema de aquecimento .....	76
Figura 38: Forno de aquecimento aberto com reator; destaque para furos e canaleta de aquecimento.....	76
Figura 39: Curva de aquecimento do reator de pirólise rápida .....	77
Figura 40: Ciclone Lapple e Coletor de carvão .....	78
Figura 41: Diagrama da fonte de alta tensão .....	79
Figura 42: Precipitador real e ilustrações de geometria e funcionamento (potenciais elétricos aproximados). ....	80
Figura 43: Tela de operação do sistema supervisório.....	82
Figura 44: Medidas de temperatura no reator de leito fluidizado durante o experimento 3. ....	85

Figura 45: Efeito da temperatura nos rendimentos dos produtos da pirólise rápida realizada com 4,9 cm e 6,5 cm de leito. .... 86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Produção e Potencial Energético de Biomassas Residuais Segundo sua Cadeia Geradora. ....	i
Tabela 2: Produção Mundial de Arroz no Ano de 2014 .....	6
Tabela 3: Composição elementar e próxima de cascas de arroz. ....	9
Tabela 4: Minerais presentes na cinza de casca de arroz .....	10
Tabela 5: Composição química de cascas de arroz. ....	10
Tabela 6: Poder calorífico da casca de arroz .....	11
Tabela 7: Rendimentos esperados em cada modo de pirólise para biomassas lenhosas. ....	12
Tabela 8: Características negativas do bio-óleo, causas e efeitos .....	13
Tabela 10: Equipamentos de separação de sólidos utilizados na literatura .....	20
Tabela 11: Equipamentos de captura de líquidos utilizados na literatura.....	20
Tabela 12: Rendimentos dos produtos da pirólise rápida em leito fluidizado e leito jorrante conforme a composição, pré-tratamento e ponto de operação utilizado. ....	28
Tabela 13: Propriedades térmicas dos materiais utilizados como leito.....	32
Tabela 14: Análises de bio-óleo apresentadas na literatura. ....	33
Tabela 14: Parâmetros das análises GC-MS .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Tabela 15: Compostos identificados e não identificados pelos autores organizados por grupo funcional.....	35
Tabela 16: Compostos identificados e não identificados pelos autores.....	36
Tabela 18: Análises de acidez do bio-óleo.....	38
Tabela 19: Poder calorífico mássico e volumétrico dos bio-óleos e diesel.....	39
Tabela 20: Composição de biomassas e bio-óleos gerados .....	40
Tabela 21: Análises de <i>biochar</i> realizadas por fonte.....	41
Tabela 22: Balanço de energia de um processo de pirólise .....	41
Tabela 23: Análise próxima do <i>biochar</i> .....	42
Tabela 24: Análise elementar e teor de cinzas.....	43

Tabela 25: Poder calorífico do <i>biochar</i> e casca de arroz.....	44
Tabela 26: Área superficial específica do <i>biochar</i> de casca de arroz .....	44
Tabela 27: Rendimentos mássicos dos produtos da pirólise rápida .....	46
Tabela 28: Informações construtivas do reator de pirólise rápida. ....	49
Tabela 29: Dimensões Características do ciclone do tipo Lapple. ....	54
Tabela 30: Níveis do planejamento experimental.....	61
Tabela 31: Parâmetros fixados no planejamento experimental.....	62
Tabela 32: Parâmetros de análise cromatográfica.....	67
Tabela 32: Análise próxima da casca de arroz utilizada .....	83
Tabela 33: Análise elementar da casca de arroz utilizada <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
Tabela 34: Rendimentos dos produtos obtidos nos experimentos .....	83
Tabela 35: Comparação do melhor ponto experimental com a literatura .....	88
Tabela 36: Composição de bio-óleo segregada por grupos funcionais.....	90
Tabela 37: Principais compostos identificados nos bio-óleos.....	91
Tabela 38: Produtos majoritários presentes nos bio-óleos, aplicações e valores .....	93
Tabela 39: Rendimentos e composição dos bio-óleo coletados por diferentes métodos .....	94



# Capítulo 1 – Introdução

## 1.1 Motivação

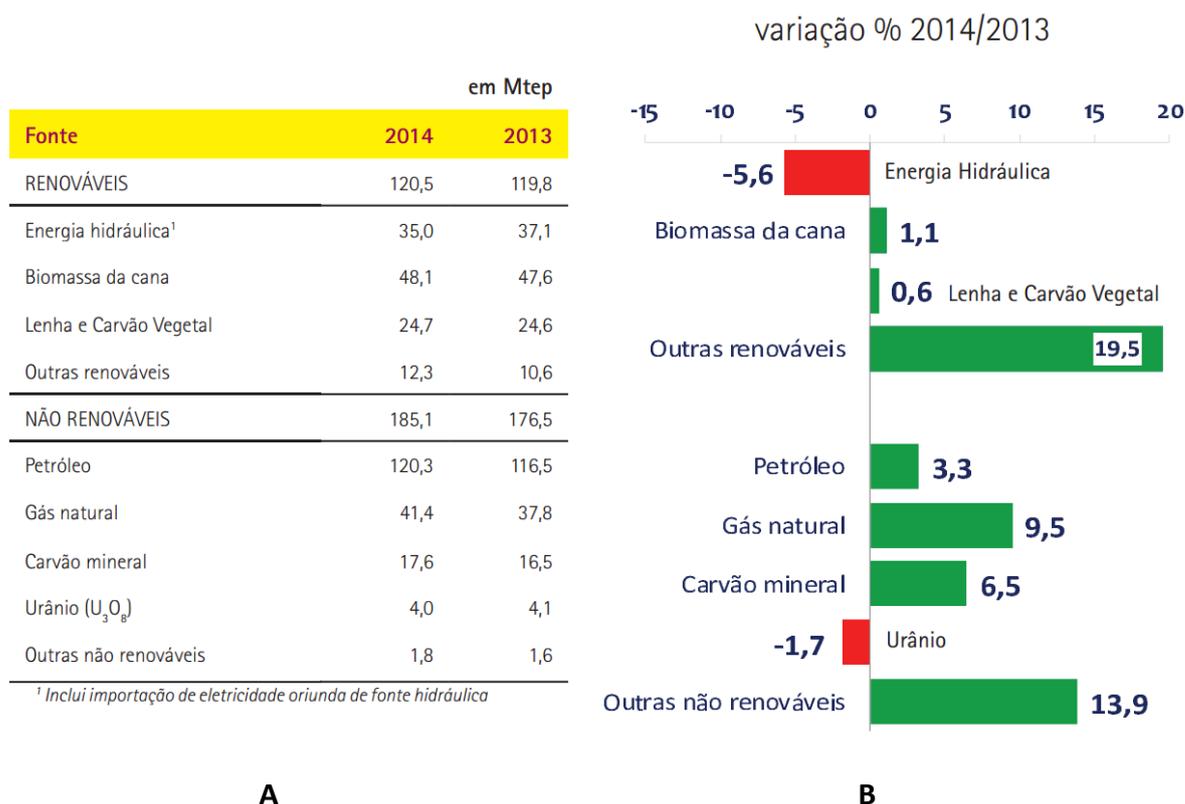
O Brasil é um país de economia altamente voltada para a agricultura e, por consequência, é gerador de uma vasta quantidade de resíduos agroindustriais. As cadeias produtivas da Cana-de-açúcar, Madeira, Arroz, Milho, Trigo e Café são os maiores geradores de resíduos em massa, somando cerca de 330.000.000 de toneladas no ano de 2010, do qual grande parte é descartada no meio ambiente (Dias *et al.*, 2012). Com a implantação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), resíduos que se enquadram na classe 2-B como as biomassas, devem ter, obrigatoriamente, uma destinação sustentável, não mais sendo permitida sua disposição em aterros e no meio ambiente.

**Tabela 1: Produção e Potencial Energético de Biomassas Residuais Segundo sua Cadeia Geradora.**

PRODUTO	PRODUÇÃO 2010 [t]	Coeficientes técnicos	Resíduos Gerados / Ano [t]	PCI [kcal/kg]	Energia [Mtep]
Cana-de-Açúcar	602.896.000	0,27 t de bagaço / t de cana moída	166.776.000	3870	64,2
		0,2 t de palhada / t de colmos (70% utilizável)	84.405.440	3087	25,9
Madeira	ND	Resíduo de processamento mecânico	50.778.000	3888	19,6
Arroz	11.236.000	1,3 a 1,8 t hastes e folhas / t grãos com casca	14.719.000	3344	4,9
		0,22 t cascas / t grãos colhidos	3.371.000	3200	1,0
Milho	55.681.000	2,2 a 2,9 t folhas e talos/ t grãos	11.378.000	4024	4,5
		0,3 a 0,9 t de sabugos/ t grãos	3.793.000	4201	1,5
Trigo	6.171.000	1,4 t hastes e folhas / t grãos com casca	8.639.000	4000	3,4
Café	2.906.000	1 t casca / t de café beneficiado	2.688.000	4018	1,0
		0,25 t pergaminhos / t café beneficiado	726.500	4403	0,3

*Fonte: Dias (2012)*

Além dessa motivação, o Brasil tem tido queda na contribuição de fontes renováveis no fornecimento de energia primária, especialmente devido à queda de produção de energia hidráulica. Desta forma, o crescimento da demanda de energia tem sido provido por fontes não renováveis como petróleo e gás natural, sendo que deste último cerca de 40% vem de importação (BEN, 2015).



**Figura 1: A) Fontes de energia primária do Brasil; B) Variação das fontes de energia primária entre os anos de 2013 e 2014.**

*Fonte: Balanço Energético Nacional 2015*

Em um país onde 11% da energia primária é fornecida por bagaço de cana, é imprescindível que os demais resíduos agroindustriais não sejam vistos apenas como um problema a ser tratado, mas como um importante recurso para manter a matriz energética do país sustentável, seja através da transformação em energia ou conversão em produtos não-energéticos. Caso toda a quantidade de biomassa residual descrita na Tabela 1 pudesse ser completamente aproveitada, haveria um ganho potencial da ordem de 80 Mtep na matriz energética primária brasileira, suficiente para substituir 42% das energias não renováveis.

No estado do Rio Grande do Sul, um resíduo com grande potencial de utilização é a casca de arroz, com um montante nacional de cerca de 3.350.000 toneladas anuais das quais o estado é responsável por 60% (Dias *et al.*, 2012). Estima-se que cerca de 44% da casca de arroz é queimada para secagem do próprio arroz ou produção de energia elétrica, entretanto, os 56% restantes se encontram geograficamente distribuídos em pequenas usinas de beneficiamento (Fontoura, 2015), um potencial inexplorado de cerca de 500 ktep. Devido à pequena escala das beneficiadoras, não é possível o investimento em usinas elétricas, assim há o descarte indevido ou o custoso transporte para aplicações externas.

Entretanto, resíduos agroindustriais como a casca de arroz encontram-se disponíveis de maneira geograficamente distribuída, não existem grandes reservas pontuais como no caso de petróleo, gás natural e carvão mineral. A distribuição no campo ou em pequenas usinas e as baixas densidades são desafios à aplicação de biomassas residuais, pois é inviável o transporte para aplicação em indústrias tradicionais de grande porte.

Uma das alternativas é a produção de briquetes e péletes. A briquetagem ou a peletização consistem na compactação desses resíduos, de modo a obter produtos com densidade mássica e energética superiores às dos resíduos originais (Dias *et al.*, 2012). Entretanto, devido ao teor de sílica de quase 15% presente na casca de arroz, há rápida abrasão de quaisquer peças móveis que entrem em contato como material. Além disso, estes processos tem consumo elevado de energia, de 30 a 150 kWh/t, sem que haja a conversão química, de forma que todo o produto gerado é transportado e deixa a beneficiadora para ter as mesmas aplicações que teria a casca *in natura*.

Uma possível solução para a problemática da casca de arroz seria a utilização de uma plataforma de bio-refinarias descentralizadas, conforme apresentado por (Borges, 2014). Nesse contexto, são utilizados equipamentos em pequenas escalas ou mesmo móveis em ambiente de campo. A plataforma objetiva gerar economia ao evitar o transporte das biomassas até um processo de larga escala, sendo transportado apenas o excedente de produtos. Dentro dessa linha, se encaixam processos biológicos e termoquímicos de conversão, apresentados na sessão a seguir.

## 1.2 Processos Termoquímicos

Biomassas residuais podem ser convertidas em formas mais valiosas por processos de princípios físicos, térmicos e biológicos. O processamento biológico geralmente caracteriza-se por ter poucos produtos e alta seletividade (Bridgwater, 2012), como a fermentação para produção de etanol ou digestão anaeróbia para produção de metano. Entretanto, são processos que consomem tempos da ordem de dias (Shen *et al.*, 2015) e que muitas vezes consomem apenas uma parte do material. Processos térmicos, por outro lado, geram produtos diversos, mas possuem a vantagem de serem bastante rápidos se comparados aos processos biológicos (Bridgwater, 2012). Outra vantagem desses processos é que geralmente precedem o uso de água e não geram efluentes. As rotas termoquímicas mais comuns são combustão, gaseificação e pirólise (Fernández, Arenillas e Menéndez, 2011), brevemente descritos a seguir.

### Combustão

Em processos de combustão, a biomassa é misturada a oxigênio gasoso em quantidades maiores ou iguais à estequiometria para combustão completa, a matéria prima é oxidada à temperaturas entre 700 e 1500 °C gerando principalmente água e dióxido de carbono (Udomsirichakorn e Salam, 2014). A energia liberada pela combustão é utilizada para geração de energia elétrica ou para suprir demandas de aquecimento (Shen *et al.*, 2015).

### Gaseificação

Na gaseificação oxigênio é introduzido sob a forma de ar, oxigênio puro ou vapor de água em quantidades inferiores à estequiométrica de combustão. As temperaturas características de gaseificação são entre e 600 e 1100 °C e os produtos gerados são gasosos como H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, e hidrocarbonetos leves (Udomsirichakorn e Salam, 2014).

### Pirólise

Pirólise é a degradação térmica da biomassa sem adição de oxigênio, convertendo-a em três categorias de produtos: sólidos, o carvão, líquidos, compostos condensáveis quando resfriados até temperatura ambiente, e gasosos, produtos da gaseificação (Fernández, Arenillas e Menéndez, 2011). A distribuição dos produtos de pirólise é dependente da composição da biomassa, mas não somente disso. Parâmetros de processo como temperatura, taxa de aquecimento do reagente, tempo de reação, podem ser alterados para que se obtenham rendimentos maiores de cada produto (Bridgwater, 2012).

Os produtos líquidos da pirólise possuem alta densidade, bombeabilidade e facilidade de armazenamento. O modo de pirólise que leva à maior seletividade de produtos líquidos é a pirólise rápida, com temperaturas de cerca de 500 °C, taxas de aquecimento da ordem de 1000 °C/s e tempos reacionais inferiores a 2 segundos. As condições de aquecimento podem ser obtidas em reatores de leito fluidizado por meios convencionais, através da queima dos produtos gasosos e sólidos. Também é estudada a pirólise com aquecimento via micro-ondas devido ao seu efeito diferenciado de aquecimento volumétrico e seletivo das partículas.

Ao compararmos os processos termoquímicos para conversão de casca de arroz, a pirólise rápida apresenta uma série de vantagens:

- Menores temperaturas: o que torna o processo energeticamente menos custoso.
- Aproveitamento da sílica: devido às menores temperaturas, a sílica presente no carvão está em sua forma amorfa, comercialmente desejável.
- Produto transportável: o líquido de pirólise pode ser facilmente conduzido à aplicações externas, enquanto o gás de síntese deve ser consumido localmente.
- Menor reator: devido ao pequeno tempo reacional o reator de pirólise rápida é mais compacto do que os de gaseificação e combustão.

Tais vantagens apontam para o potencial da utilização da pirólise rápida em plataforma descentralizada para o processamento da casca de arroz, sendo esse o foco desta dissertação.

### 1.3 Objetivos do trabalho

O objetivo geral do trabalho foi a obtenção dos produtos de pirólise rápida de casca de arroz para que fosse possível iniciar a avaliação da aplicabilidade desses produtos no mercado, tendo em vista seus rendimentos e qualidades. Como objetivos específicos, listam-se:

1. Desenvolvimento do equipamento de bancada de pirólise rápida para possibilitar o estudo experimental.
2. Obtenção de uma metodologia experimental de operação e quantificação de produtos.
3. Realização de experimentos de pirólise rápida de casca de arroz.
4. Caracterização e comparação da qualidade dos produtos produzidos nos experimentos.

## Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Este capítulo é constituído por um levantamento bibliográfico dos principais assuntos necessários para o desenvolvimento desse trabalho. São discutidas a disponibilidade e aplicações atuais da casca de arroz e suas características relevantes. Em seguida, é apresentado e revisado o processo de pirólise rápida e, ao final, há um foco na pirólise rápida da biomassa casca de arroz. Após o entendimento do processo, são mostrados os métodos e resultados da caracterização dos produtos bio-óleo, *biochar* e gás.

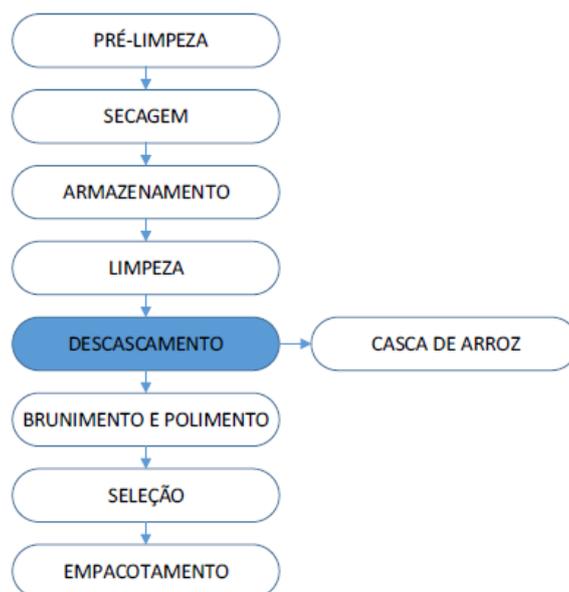
### 2.1 Casca de Arroz

Um grão de arroz é formado por três estruturas principais: endosperma, farelo e casca. O endosperma é o produto principal, a porção consumida como arroz beneficiado. Para que o arroz chegue ao mercado consumidor, passa pelo processo de beneficiamento, onde a casca de arroz é o principal resíduo gerado, sendo de 20% a 34% do peso do grão inicial (Dias *et al.*, 2012; Fontoura, 2015). As etapas de beneficiamento são mostradas na Figura 2 a seguir.

Independente do tipo de arroz vendido, como integral ou parboilizado, a etapa de descascamento está sempre presente, havendo nenhuma ou diversas etapas posteriores, respectivamente. Num processo de beneficiamento completo, além da casca de arroz, são gerados o Farelo e a Quirera (Fontoura, 2015).

- Farelo: gerado na etapa de brunimento, 9% do peso inicial.
- Quirera: gerada pela quebra de grãos, 5% do peso inicial.

Farelo e Quirera possuem aplicação imediata como alimento animal, enquanto a casca de arroz, por ter baixo valor nutritivo e alto teor de sílica, não pode ser aplicada para este fim e fica reservada a aplicações do ramo termoquímico (Guimarães, 2014).



**Figura 2: Fluxograma do processo de beneficiamento de arroz**

*Fonte: (Fontoura) (2015)*

### 2.1.1 Disponibilidade e Aplicações

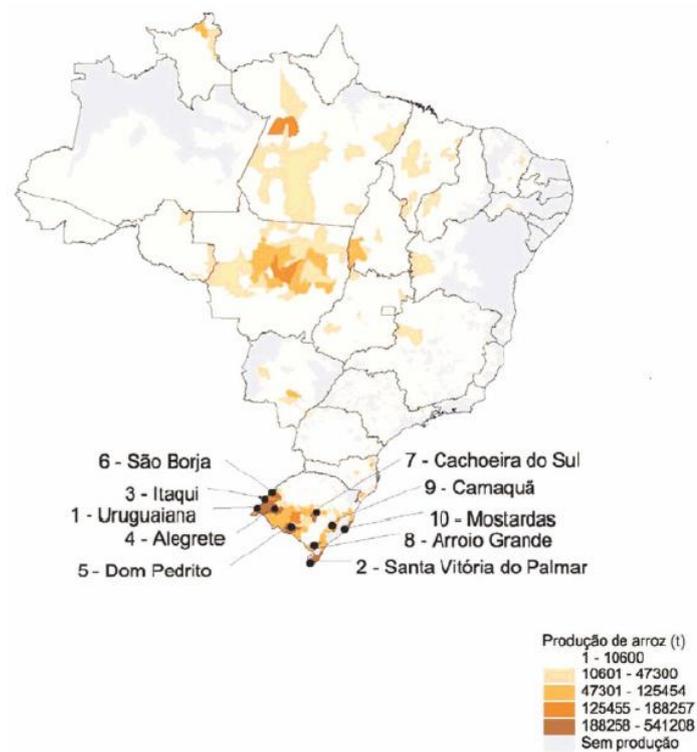
O arroz é a terceira *commodity* agrícola mais produzida no mundo, com 740 milhões de toneladas anuais. Como visto na Tabela 2, o Brasil é o nono maior produtor mundial, com uma safra de mais de 12 milhões de toneladas em 2014 (Faostat, 2014).

**Tabela 2: Produção Mundial de Arroz no Ano de 2014**

País	Produção [t]	%TOTAL
China	206,51	27,9%
Índia	157,20	21,2%
Indonésia	70,85	9,6%
Bangladesh	52,23	7,0%
Vietnã	44,97	6,1%
Tailândia	32,62	4,4%
Myanmar	26,42	3,6%
Filipinas	18,97	2,6%
Brasil	12,18	1,6%
Japão	10,55	1,4%

*Fonte: (Faostat, 2014)*

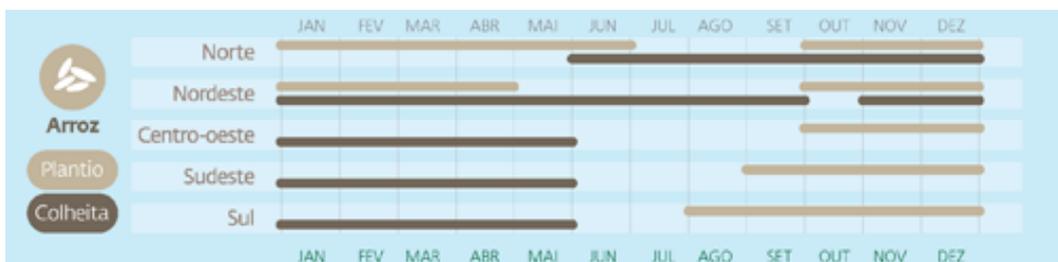
Somente o estado do Rio Grande do Sul é responsável por 67% da produção nacional, mais de 8 milhões de toneladas anuais (Fontoura, 2015). Os dez municípios de maior produção nacional de arroz são apresentados na Figura 3. A produção no RS está concentrada na metade sul, regiões de terras baixas e planas onde pode ser realizado o alagamento para produção de arroz.



**Figura 3: Produção nacional de casca de arroz por região**

*Fonte: (Almeida) (2010)*

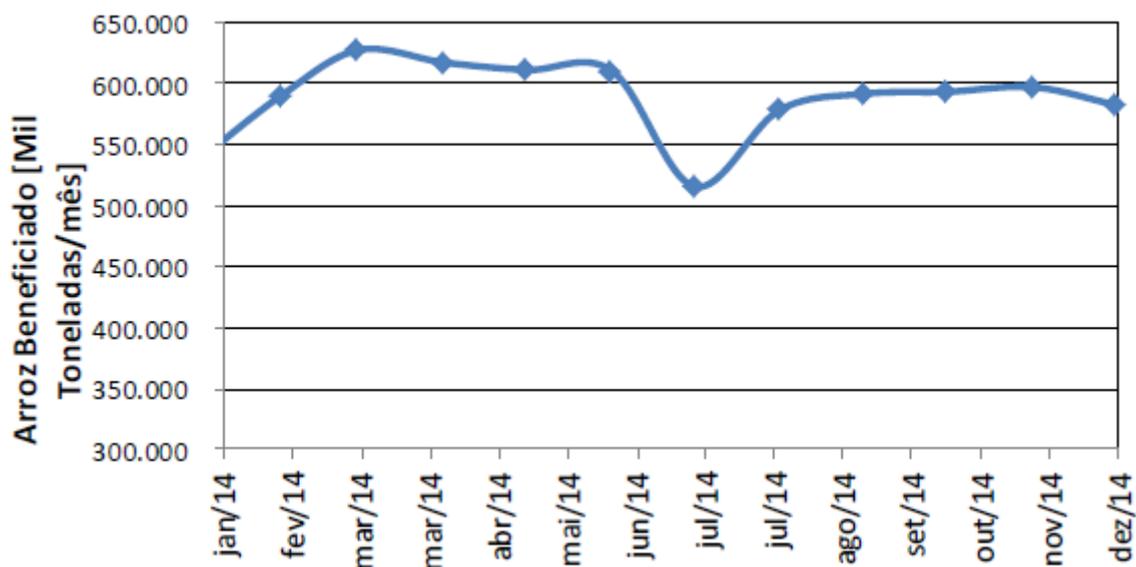
Segundo o calendário nacional de plantio, Figura 4, o período de colheita de Arroz na região Sul do país acontece no período de Janeiro a Maio.



**Figura 4: Calendário de Plantio do Arroz**

*Fonte: (Mapa) (2015)*

Entretanto, como se pode ver na Figura 5, o beneficiamento de arroz no RS acontece durante o ano todo, com uma média de 580 kt/mês, variando entre 520 kt em Julho a 630 kt em março. A condição de continuidade de beneficiamento, e, conseqüentemente, de geração de casca de arroz, é ideal para a utilização desse resíduo em processos.



**Figura 5: Beneficiamento de arroz no estado do Rio Grande do Sul durante o ano de 2014**

*Fonte: (Fontoura) (2015)*

Segundo estes dados, cerca de 7 milhões de toneladas são beneficiadas no RS anualmente. Utilizando o coeficiente técnico sugerido por (Dias *et al.*, 2012), 22% de peso em casca, estima-se uma produção anual de 1,54 milhões de toneladas de casca de arroz.

Entretanto, nem todo o material está disponível, parte da casca de arroz já possui aplicação nos processos de produção de energia elétrica e secagem do próprio arroz beneficiado.

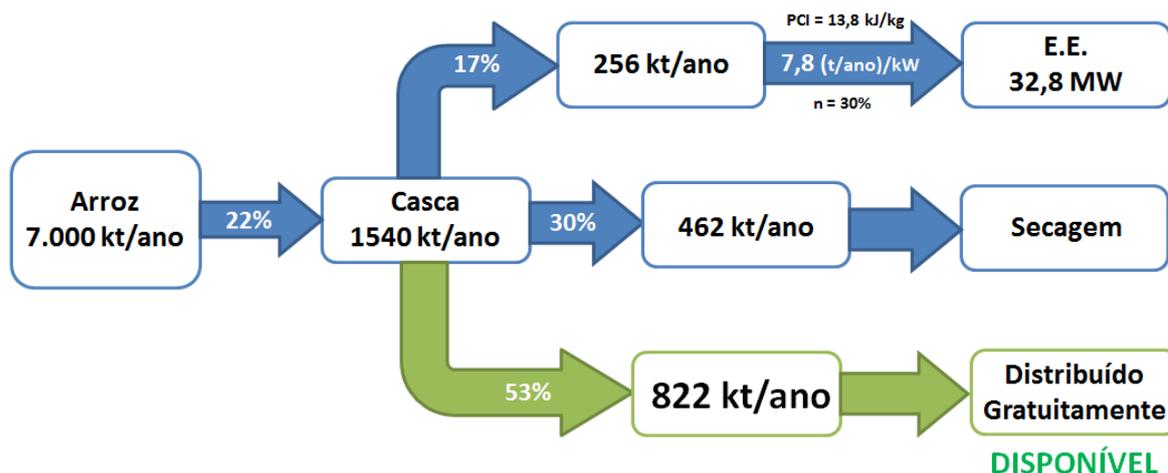
#### Produção de Energia Elétrica

Segundo a pesquisa realizada por (Fontoura) (2015), existem 6 unidades de geração de energia elétrica a partir de casca de arroz no RS., com uma potência outorgada total de 32,8 MW.

Foi utilizado um coeficiente de consumo de casca de 7,8t/kW/ano, o valor é equivalente a produção de energia elétrica de 3988 kJ/kg de casca de arroz, ou uma eficiência energética de 30% em relação ao PCI de 13776 kJ/kg. Com o coeficiente, estima-se o consumo de casca para produção de 32,8 MW elétricos em 256 kt/ano.

#### Secagem de Arroz

Ainda segundo dados de (Fontoura) (2015), as beneficiadoras de arroz que não possuem geração de energia elétrica utilizam cerca de 30% da casca para suprir o calor necessário para queima do material a ser beneficiado. O restante da casca é distribuído gratuitamente.



**Figura 6: Destinação e disponibilidade da casca de arroz no RS**

Conciliando os dados e indicadores, estima-se que 822 kt/ano ou 53% da casca de arroz do estado estão potencialmente disponíveis uma taxa quase constante ao longo de todos os meses do ano para utilização como matéria-prima para o processo de pirólise rápida (Figura 6).

### 2.1.2 Caracterização da casca de arroz

A casca de arroz é um material sólido que *in natura* possui de 8 a 12 mm de altura e de 2 a 3 mm de largura. A massa específica aparente do material depende do grau de moagem e compactação, variando entre 130 kg/m<sup>3</sup> para casca *in natura* (Dias *et al.*, 2012), 230 kg/m<sup>3</sup> para casca moída (Li *et al.*, 2011) e até 800 kg/m<sup>3</sup> em forma de peletes (Dias *et al.*, 2012).

A composição de cascas de arroz baseada na análise próxima e elementar encontradas na literatura são mostradas na Tabela 3.

**Tabela 3: Composição elementar e próxima de cascas de arroz.**

INDICADORES	Alvarez <i>et al.</i> (2014)	Guo <i>et al.</i> (2011)	Chen <i>et al.</i> (2011)	Heo <i>et al.</i> (2010)	Ji-Lu (2007)
C	42,0%	40,0%	35,4%	42,2%	
H	5,4%	6,4%	4,2%	6,5%	
N	0,4%	0,5%	0,4%	1,1%	
O	39,3%	40,7%	46,5%	38,3%	
Cinzas	12,9%	12,3%	13,6%	11,9%	18,8%
Voláteis	70,5%	61,0%	62,4%		64,3%
Carbono fixo	16,6%	14,5%	14,6%	78,8%	9,2%
Umidade	1,1%	12,3%	9,0%	9,3%	7,7%

O material possui elevado teor de cinzas, constituídas em até 98% de sílica, SiO<sub>2</sub>, o que torna a casca de arroz bastante dura e abrasiva (Alvarez, 2014; Almeida, 2010),

dificultando quaisquer tratamentos físicos, como moagem e pelletização (Dias *et al.*, 2012). A sílica e demais minerais abundantes são mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4: Minerais presentes na cinza de casca de arroz**

Composto	Massa%
SiO <sub>2</sub>	98,02%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,52%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11%
MnO	0,01%
MgO	0,11%
CaO	0,23%
Na <sub>2</sub> O	0,10%
K <sub>2</sub> O	0,38%
TiO <sub>2</sub>	0,02%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08%
Outros	0,42%

*Fonte: Alvarez et al. (2014)*

Quanto à composição química, a casca é constituída principalmente de celulose, hemiceluloses, lignina e sílica (Almeida, 2010). As análises composicionais são apresentadas na Tabela 5 abaixo.

**Tabela 5: Composição química de cascas de arroz.**

Componente	Guo <i>et al.</i> (2011)	Chen <i>et al.</i> (2011)
Celulose	37,2%	36,8%
Hemocelulose	23,9%	20,6%
Lignina	12,8%	14,9%
Cinzas	12,3%	13,6%
Outros	13,8%	14,2%

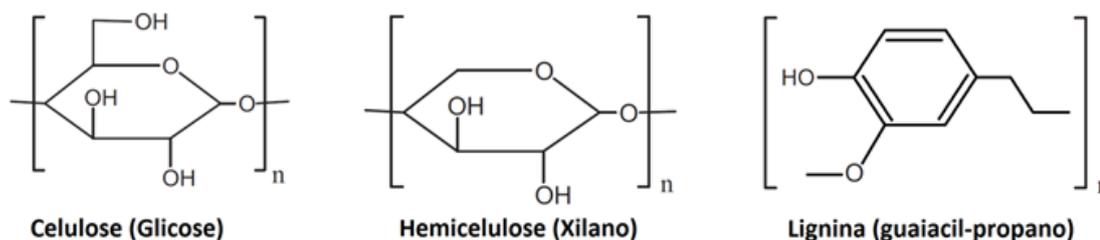
- **Celulose:** principal componente da parede celular de vegetais. Consiste em um polímero de unidades de glicose ligadas através de átomos de oxigênio (Almeida, 2010).

- **Hemiceluloses:** polissacarídeos não celulósicos amorfos presentes na biomassa. São também conhecidos como pentosanos por serem geralmente constituídos por unidades de pentoses, sendo as mais frequentes o xilano (Almeida, 2010) e o glucomanan (Zhu, 2010).

- **Lignina:** A lignina é o material amorfo que cerca as fibras de celulose e as une. Diferente da celulose, é um polímero heterogêneo irregular, formado pela polimerização

de três tipos de monômeros de fenil-propano, guaiacil-propano (4-hidroxi-3-metoxifenilpropano), siringil-propano (3,5-dimetoxi-4-hidroxifenilpropano), e p-hidroxifenilpropano com diferentes tipos de ligações. É o material mais complicado e menos entendido que compõe as biomassas. Também é o mais estável termicamente (Zhu, 2010).

Na Figura 7 são mostrados os monômeros representativos de celulose hemiceluloses e lignina. No caso dos dois últimos, são mostrados seus monômetros mais abundantes.



**Figura 7: Representação dos monômeros mais abundantes de celulose, hemiceluloses e lignina.**

- **Silica:** A sílica na casca de arroz se encontra em sua forma hidratada. Após a pirólise rápida, ou se queimada em temperaturas abaixo de 800 °C, encontra-se na sua forma amorfa.

Devido ao teor de oxigênio elevado, característico das biomassas lignocelulósicas, e o conteúdo de cinzas, a casca de arroz possui poder calorífico particularmente baixo se comparada a outros combustíveis. Os valores encontrados na literatura são mostrados na Tabela 6.

**Tabela 6: pode calorífico da casca de arroz**

<b>Autor</b>	<b>PCI [MJ/kg]</b>
Ji-Lu, 2007	13,4
Dias <i>et al.</i> , 2012	13,4
Alvarez <i>et al.</i> , 2014	15,7*

\* - estimado a partir do PCS e teor de hidrogênio

## 2.2 Pirólise Rápida

### 2.2.1 Pirólise

Pirólise é a degradação térmica de um material sem adição de oxigênio. A pirólise lenta de biomassas lenhosas, ou carbonização, é utilizada há milênios para a produção de carvão vegetal. No entanto, toda pirólise converte a biomassa bruta em três categorias de produtos: sólidos, o carvão, líquidos, os quais correspondem aos compostos condensáveis quando resfriados até temperatura ambiente, e gases (Fernández, Arenillas e Menéndez, 2011).

A distribuição dos produtos de pirólise é dependente da composição da biomassa, mas não somente disso. Parâmetros de processo como temperatura, taxa de

aquecimento do reagente, tempo de reação, podem ser alterados para que se obtenham rendimentos maiores de cada produto (Bridgwater, 2012). De fato, estes e demais parâmetros podem ser utilizados em faixas muito amplas, caracterizando diversos modos de pirólise (Basu, 2010). Na Tabela 7, são caracterizados alguns modos de pirólise com suas temperaturas e tempos de reação aproximados. Os rendimentos apresentados para cada categoria de produto são rendimentos mássicos em base seca esperados para pirólise de biomassas lenhosas.

**Tabela 7: Rendimentos esperados em cada modo de pirólise para biomassas lenhosas.**

Modo	Temperatura	Tempo de reação	Líquido	Sólido	Gasoso
Rápida	500 °C	1 s	75%	12%	13%
Intermediária	500 °C	10 a 30 s	50% (2 fases)	25%	25%
Carbonização	400 °C	dias	30%	35%	35%
Gaseificação	750 a 900 °C	minutos	5%	10%	85%
Torrefação	290 °C	10 a 60 min	0% (não coletado)	80%	20%

*Fonte: (Bridgwater, 2012)*

### 2.2.2 Pirólise rápida

No processo de pirólise rápida, a biomassa é aquecida e se decompõe muito rapidamente formando altas quantidades vapores orgânicos, aerossóis e água. Após um curto tempo de reação, os produtos são resfriados e condensados e a reação de pirólise encerrada. O alto rendimento em produtos líquidos e a similaridade de composição elementar destes com a biomassa pode caracterizar a pirólise rápida como um processo de conversão da biomassa sólida em biomassa líquida (Bridgwater, 2012), agregando vantagens, a citar:

- **Densificação:** o líquido da pirólise de biomassa possui massas específicas aparentes até 10 vezes maiores que do material original, de cerca de 1200 kg/m<sup>3</sup> (Bridgwater, 2012). O valor de densidade aparente final do líquido é similar aos mais altos que podem ser obtidos por processos físicos de compactação da biomassa, como a briquetagem e peletização (Dias et al., 2012).

- **Bombeável:** por se tratar de um líquido, o produto pode ser bombeado, dispensando mão de obra extra para a operação de carregamento.

- **Armazenável:** pode ser armazenado em tanques em pressão atmosférica, não havendo a necessidade de compressores e vasos de pressão, como é o caso dos gases.

Desta forma, a conversão de biomassa em produtos líquidos a partir da pirólise rápida pode viabilizar o transporte e, conseqüentemente, as aplicações externas desse material

em processos de grande escala para produção de energia elétrica e calor ou mesmo upgrade para produção de combustíveis e químicos (Bridgwater, 2012; Shen *et al.*, 2015).

O líquido gerado pela pirólise rápida é chamado de bio-óleo, um líquido marrom escuro com odor bastante característico de fumaça. A coloração e opacidade do líquido se devem, em parte, à presença de micro partículas de carvão, quando as partículas são removidas pela filtração a quente, o óleo se torna mais marrom avermelhado e translúcido (Bridgwater, 2012). O bio-óleo é bastante fluido, pois possui umidade de cerca de 30%, a qual não é separada facilmente. Sem umidade, a fase orgânica do óleo pode ter uma viscosidade cinemática bastante elevada, da ordem dos 120 mm<sup>2</sup>/s ou cS (Ji-Lu, 2007).

Apesar do nome, bio-óleo, não possui similaridades com o petróleo. Seu poder calorífico gira em torno de 17 MJ/kg, menos da metade do petróleo. Esses e demais problemas se devem especialmente ao alto conteúdo de oxigênio do bio-óleo, assim como na biomassa inicial. Os compostos oxigenados são ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, éteres, fenóis, alguns dos quais são altamente reativos e corrosivos. De fato, a composição dos bio-óleos é bastante complexa, os compostos estão presentes em dezenas e até mesmo centenas. Algumas características negativas do bio-óleo são sumarizadas na Tabela 8.

**Tabela 8: Características negativas do bio-óleo, causas e efeitos**

<b>Característica</b>	<b>Causa</b>	<b>Efeito</b>
<b>Acidez</b>	Ácidos carboxílicos provenientes da degradação de biopolímeros	Corrosão de recipientes e tubulações
<b>Envelhecimento</b>	Reações secundárias como polimerização	Aumento na viscosidade
<b>Metais Alcalinos</b>	Separação incompleta dos sólidos, os metais alcalinos estão presentes no carvão	Envenenamento do catalisador Formação de escória Dano à turbina Deposição de sólidos na combustão Erosão e Corrosão Envelhecimento do óleo Sedimentação
<b>Carvão</b>	Separação incompleta do carvão durante o processo	Bloqueio de filtros Bloqueio do catalisador Bloqueio do injetor do motor Envenenamento por metais alcalinos
<b>Cloro</b>	Contaminantes na alimentação da biomassa	Envenenamento do catalisador no beneficiamento
<b>Coloração</b>	Quebra dos biopolímeros e carvão	Descoloração de alguns produtos como resinas
<b>Contaminação da alimentação</b>	Más práticas de colheita	Os minerais do solo atuam como catalisadores e podem haver aumento da vazão de sólidos
<b>Baixa destilabilidade</b>	Mistura reativa de produtos de degradação	Bio-óleo não pode ser destilado - geralmente o máximo é 50% Líquido começa a reagir em temperaturas inferiores a 100°C e se decompõe em temperaturas superiores a 100°C
<b>Alta viscosidade</b>		Alta queda de pressão Alto custo das bombas

		Baixa atomização
<b>Baixa razão H:C</b>	Biomassa possui uma razão baixa H:C	Beneficiamento dos hidrocarbonetos é mais difícil
<b>Incompatibilidade de materiais</b>	Fenóis e aromáticos	Destruição de vedações e juntas
<b>Baixa miscibilidade com hidrocarbonetos</b>	Natureza oxigenada do bio-óleo	Integração na refinaria é dificultada
<b>Nitrogênio</b>	Contaminantes na alimentação da biomassa	Odor desagradável
	Alto teor de nitrogênio, como na forma de proteínas, nos resíduos	Envenenamento do catalisador no beneficiamento NOx na combustão
<b>Alto teor de oxigênio</b>	Composição da biomassa	Baixa estabilidade
		Imiscibilidade com hidrocarbonetos
<b>Separação de fases ou heterogeneidade</b>	Alta concentração de água na alimentação	Separação de fases parcial
	Alta concentração de cinzas na alimentação	Separação de fases parcial
	Ineficiente separação do carvão	Camadas Baixa mistura Dificuldade na manipulação, armazenamento e processamento
<b>Odor</b>	Aldeídos e outros compostos orgânicos voláteis, muitos provenientes da hemiceluloses	Enquanto não tóxico, o odor é frequentemente desprezado
<b>Sólidos</b>	Semelhante ao carvão	Sedimentação
	Partículas vindas do reator, como areia Partículas provenientes da contaminação da alimentação	Erosão e Corrosão Entupimentos
<b>Estrutura</b>	A estrutura particular é causada pela rápida despolimerização e resfriamento dos vapores e aerossóis	Susceptibilidade ao envelhecimento como aumento de viscosidade e separação de fases
<b>Enxofre</b>	Contaminantes na alimentação da biomassa	Envenenamento do catalisador no beneficiamento
<b>Sensibilidade à temperatura</b>	Reações incompletas	Decomposição irreversível do líquido em duas fases em temperaturas acima de 100°C
		Irreversível aumento da viscosidade em temperaturas acima de 60°C Potencial separação de fases acima de 60°C
<b>Toxicidade</b>	Degradação dos biopolímeros	Toxicidade é positiva, mas pequena Toxicidade ambiental é negligenciável
<b>Viscosidade</b>	Composição química do bio-óleo	Bastante alta e variável com o tempo Maior influenciada pela temperatura do que pelos hidrocarbonetos
<b>Umidade</b>	Reações de desidratação	Efeito complexo na viscosidade e estabilidade: aumento de umidade gera menores valores de poder calorífico, densidade, estabilidade e aumenta o pH
	Umidade da biomassa	Afeta o catalisador

*Adaptado de Bridgwater, 2012.*

Devido a estas características, o bio-óleo não possui aplicações imediatas em motores automotivos, podendo ser utilizada apenas na queima em motores de combustão externa ou caldeiras e nem pode ser armazenado por muitos dias. Por isso, antes da aplicação como combustível, por exemplo, usualmente os bio-óleos devem ser encaminhados a

processos de beneficiamento ou remoção de oxigênio e conversão (Bridgwater, 2012) como:

- **Hidrotratamento**
- **Craqueamento catalítico de vapores**
- **Esterificação**
- **Gaseificação seguida de síntese de hidrocarbonetos ou álcoois**

As aplicações visando obtenção de compostos de química fina a partir do bio-óleo geralmente envolvem pré-tratamentos da biomassa como desmineralização, acidificação, basificação para direcionalização dos produtos de interesse. Também para essa aplicação é necessário pós-tratamento intenso para a separação dos diversos compostos gerados, sendo que existe uma série de patentes dos métodos desenvolvidos, especialmente para o caso da levoglicosana (Zhu, 2010; Shen *et al.*, 2015).

### 2.2.3 Condições de pirólise rápida

Para que uma pirólise seja rápida e gere os produtos líquidos de interesse, devem ser cumpridas algumas condições básicas, listadas abaixo:

- **Taxa de transferência de calor alta:** as taxas de transferência e aquecimento na interface reacional das partículas devem ser de  $10^3$  a  $10^5$  °C/s (Zhu, 2010). Geralmente é necessário que a biomassa seja moída até cerca de 3 mm (aproximadamente 7 *mesh*) para que se obtenham essas taxas (Bridgwater, 2012).

- **Temperatura de pirólise moderada:** a temperatura do meio reacional controlada em torno de 500 °C rende a maior quantidade de líquidos para a maioria das biomassas (Bridgwater, 2012). Valores de 400 a 650 °C são os mais encontrados na literatura de pirólise rápida (Shen *et al.*, 2015).

- **Tempo de residência dos vapores curto:** os vapores da pirólise devem permanecer nas condições reacionais, ou dentro do reator, por tempos geralmente inferiores a 2 segundos (Zhu, 2010), (Shen *et al.*, 2015) para que sejam minimizadas reações secundárias (Bridgwater, 2012). Há registros na literatura de tempos de 0,5 (Heidari *et al.*, 2014) até cerca de 4 segundos (Heo *et al.*, 2010).

- **Remoção rápida do carvão:** o tempo de contato do carvão com os vapores da pirólise pode favorecer reações de craqueamento, levando a maiores rendimentos de gases e reduzindo o de líquidos (Alvarez *et al.*, 2014).

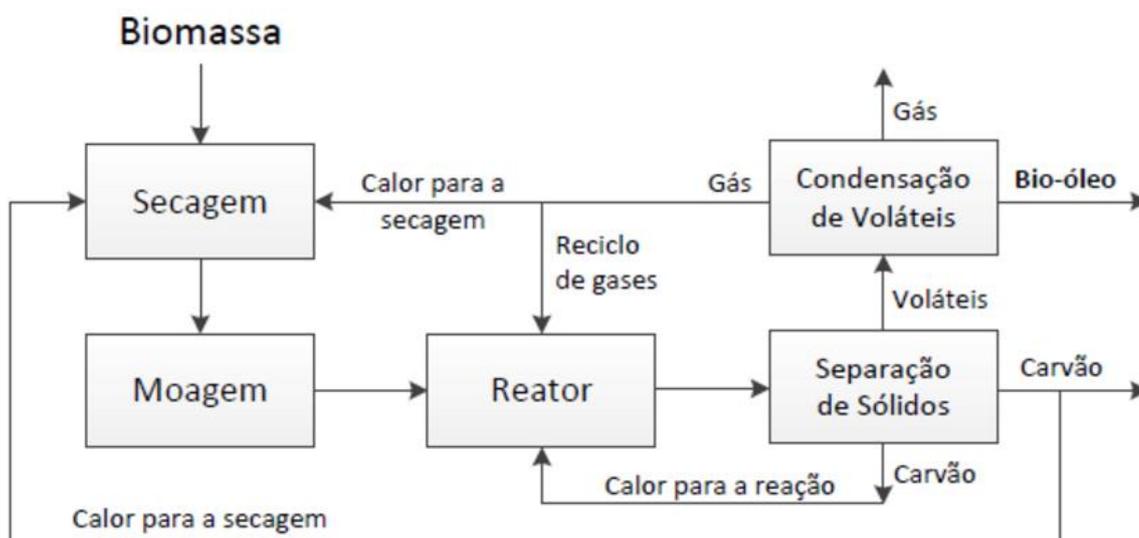
- **Resfriamento rápido dos vapores:** o resfriamento e condensação dos produtos devem ser rápidos para minimizar o tempo de exposição dos vapores a temperaturas reduzidas evitando reações de formação de carvão (Bridgwater, 2012).

- **Secagem da biomassa:** A água presente na biomassa é incorporada aos produtos de pirólise. Por esta razão, na maioria das aplicações de pirólise rápida é também

realizada a secagem da biomassa até que se atinja 10% de umidade ou menos (Bridgwater, 2012).

#### 2.2.4 Processo de pirólise rápida

Existe uma grande variedade de equipamentos que atendem às condições de pirólise rápida, especialmente no que diz respeito ao projeto do reator (Bridgwater, 2012). Entretanto, de maneira geral, o processo de pirólise rápida possui etapas de pré-tratamento da biomassa, de reação e de separação e armazenamento dos produtos. Na Figura 8 a seguir são mostradas algumas das etapas típicas do processo de pirólise e algumas correntes de reciclo de energia e massa características da maioria das conformações encontradas.



**Figura 8: Fluxograma de um processo típico de pirólise rápida**

Fonte: (Espindola, 2014).

#### 2.2.5 Pré-tratamento da biomassa

##### 2.2.5.1 Secagem

Usualmente as biomassas são secas antes de serem pirolisadas para minimizar o conteúdo de água no produto líquido final, uma vez que a aplicação mais comumente avaliada é como combustível. Procedimentos de secagem na literatura envolvem a secagem em estufas a temperaturas de 50 a 110 °C e períodos de 12 a 24 horas (Heo *et al.*, 2010) (Hsu, Huang e Kuo, 2015). É importante ter em mente que a pirólise da celulose começa em temperaturas de 150 °C (Zhu, 2010), de forma que deve haver cuidado quando utilizadas correntes de processo mais quentes para aproveitamento energético na secagem.

Apesar disso, água pode ser gerada por reações de desidratação de polissacarídeos (Zhu, 2010), especialmente na presença de catalisadores como as zeólitas (Jae *et al.*, 2014). Vapor d'água presente no meio reativo pode deslocar o

equilíbrio de algumas reações de reforma e desidratação (Udomsirichakorn e Salam, 2014), o que pode aumentar a conversão de compostos intermediários como os furanos (Gilbert *et al.*, 2014), tornando a etapa de secagem desnecessária.

#### 2.2.5.2 Moagem

As partículas devem ser moídas para que se atendam as demandas de transferência de calor da pirólise rápida. Geralmente as biomassas devem ser moídas até pelo menos cerca de 3 milímetros para que haja bons rendimentos (Bridgwater, 2012). A granulometria da biomassa aparece como variável estudada na literatura (Heidari *et al.*, 2014), sendo que a sua redução leva ao aumento na produção de líquidos.

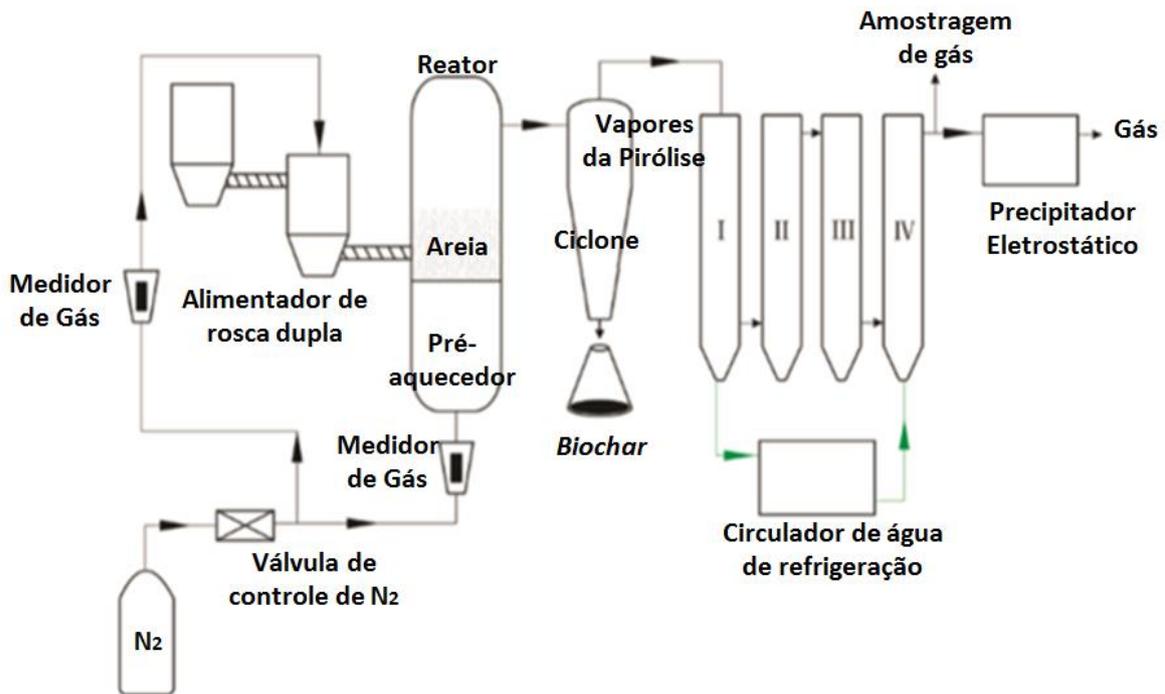
Como já foi mencionado, é importante que as partículas, após sua desvolatilização, deixem o reator de pirólise e sejam rapidamente separadas dos vapores. Em reatores de leito fluidizado, arrastado ou de jorro, as partículas são arrastadas para fora do reator por uma corrente gasosa. Assim, se uma partícula for fina demais, deixará o reator rapidamente, podendo sofrer uma reação incompleta. Se as partículas forem grossas demais, além da deficiência na troca térmica, podem acabar se acumulando no ambiente reacional, causando problemas de escoamento.

#### 2.2.6 Alimentação

A taxa de aquecimento das partículas de biomassa dentro do reator é dependente da taxa de alimentação (Espindola, 2014), assim a taxa de alimentação também é um parâmetro avaliado em experimentos. A taxa de alimentação também afeta o tempo de residência dos voláteis e grau de agitação no reator, devido ao aumento do fluxo de vapores, o que pode evitar reações secundárias de quebra e aumentar o rendimento de líquidos (Heo *et al.*, 2010; Heidari *et al.*, 2014).

O sistema de alimentação mais comum para sistemas de pirólise é o de rosca e silo (Figura 9), pois a taxa de alimentação é contínua e pode ser controlada ao se modificar a velocidade de rotação do motor (Espindola, 2014).

A alimentação deve ser rápida para evitar que aconteçam reações de pirólise lenta no caminho da biomassa até o interior do reator. Certos sistemas possuem duas roscas, uma de rotação lenta, para definição da taxa de alimentação, e outra rápida, para fazer o rápido transporte da biomassa diretamente ao meio onde ocorre o aquecimento e se inicia a pirólise rápida (Heo *et al.*, 2010; Heidari *et al.*, 2014).



**Figura 9: Sistema de alimentação de rosca e silo duplo.**

*Fonte: (Chen et al.) (2011)*

Alguns alimentadores apostam na inserção de biomassa pela parte superior do reator, para que a biomassa caia no meio de aquecimento por gravidade (Alvarez *et al.*, 2014; Borges, 2014; Hsu, Huang e Kuo, 2015). Um problema da alimentação pelo ramo superior é que partículas finas de biomassa podem ser arrastadas para fora do reator sem que cheguem ao meio reacional.

### 2.2.7 Reator de Pirólise Rápida

O reator é o principal equipamento do processo e é onde existe o maior tipo de variações e pesquisa, uma vez que existem diversas maneiras de atender as condições de pirólise rápida. As principais variações encontradas estão no tipo de agitação, ou contato entre partículas sólidas e os gases e vapores, e no método de aquecimento do reator (Basu, 2010). Os principais tipos de reator são:

- **Leito fixo**
- **Leito fluidizado**
- **Leito transportado**

Existem ainda variações desses, como o leito jorrante (Alvarez *et al.*, 2014), leito circulante e outros princípios como fornos rotativos e reatores ablativos (Bridgwater, 2012). O reator mais utilizado é o de leito fluidizado borbulhante (Heo *et al.*, 2010; Heidari *et al.*, 2014; Jae *et al.*, 2014), devido à sua boa troca térmica e relativa simplicidade construtiva (Bridgwater, 2012).

Quanto aos métodos de aquecimento dos reatores, os mais comuns são:

- **Através da superfície do reator:** com uso de fontes externas de calor.
- **Através do gás de fluidização:** o gás utilizado para fluidização e arraste dos produtos pode ser pré-aquecido a temperaturas superiores à de reação para fornecer calor ao sistema. O problema comum desse tipo de aquecimento é a baixa capacidade de armazenamento de calor da corrente gasosa. Os fluxos mássicos típicos de gás são baixos, da ordem de 1 grama de gás de arraste por grama de biomassa para leitos borbulhantes, como em (Heidari *et al.*, 2014). Assim a temperatura de entrada do gás deve ser muito maior que a reacional para transportar o calor necessário, o que pode gerar pontos quentes e priorizar reações de geração de gases (Bridgwater, 2012).
  - **Através do material do leito:** o material do leito pode ser removido do reator, aquecido externamente e reintroduzido ao reator. É o método mais utilizado em leitos transportados, onde geralmente existe um segundo reator de combustão em paralelo com o de pirólise, no qual o leito é aquecido (Bridgwater, 2012).
  - **Queima parcial:** é feita a injeção de ar ou oxigênio em algumas zonas do reator, entretanto essa técnica pode gerar pontos quentes, gerando mais gases e menos líquidos (Bridgwater, 2012).
  - **Micro-ondas:** radiação eletromagnética na frequência de micro-ondas pode ser utilizada como fonte de aquecimento para a pirólise (Fernández, Arenillas e Menéndez, 2011; Yin, 2012). As vantagens desse tipo de aquecimento são o aquecimento seletivo da biomassa em detrimento da estrutura do reator, o aquecimento interno da partícula pela penetração de micro-ondas e a alta densidade energética dos equipamentos geradores de radiação (Fernández, Arenillas e Menéndez, 2011; Yoshikawa, 2011; Borges, 2014). Desvantagens são o uso de energia elétrica, o que pode agregar custos, e as limitações de materiais construtivos e sensores compatíveis com o campo elétrico (Javadi, 1995).

### 2.2.8 Separação de Sólidos

O tempo de residência dos vapores e do carvão é controlado pela taxa de fluidização. Carvão e vapores deixam o reator ainda em temperatura elevada, sendo necessária uma separação rápida entre sólido e gás, uma vez que o carvão, em altas temperaturas, atua como um efetivo catalisador de quebra dos vapores da pirólise.

Comumente, a remoção do carvão da corrente gasosa se faz através de ciclones, pois estes possuem vantagem de baixo custo de instalação, baixa perda de carga no processo, resistência à corrosão e simplicidade de projeto e manutenção. Entretanto, o ciclone pode ter baixa eficácia para partículas abaixo de seu diâmetro de corte, e geralmente não são dimensionados ciclones para diâmetros de corte abaixo de 50  $\mu\text{m}$ .

Sendo assim, algumas partículas finas de carvão podem passar pelo ciclone sem serem separadas. A presença de partículas de carvão no líquido de pirólise rápida promove o seu envelhecimento, tornando-o instável. Em consequência destes limites, sistemas de coleta de sólidos para pirólise rápida utilizam ciclones em conjunto com separadores para partículas menores.

Chen *et al.* (2011) estudaram a instalação de um filtro a quente em série com o ciclone previamente utilizado. Foi observada uma queda no rendimento de líquidos de

41,7% para 39,5% e aumento do teor de água, no entanto, foi observada uma redução na acidez e da quantidade de metais alcalinos no líquido. Também foi observada queda no teor de hidrocarbonetos leves na corrente gasosa, evidenciando redução da quebra de vapores. A Tabela 9 a seguir mostra os equipamentos de separação de sólidos utilizados na literatura.

**Tabela 9: Equipamentos de separação de sólidos utilizados na literatura**

<b>Ji-Lu (2007)</b>	<b>Heo et al. (2010)</b>	<b>Guo et al. (2011)</b>	<b>Chen et al. (2011)</b>	<b>Hsu et al. (2015)</b>	<b>Alvarez et al. (2015)</b>
2 Ciclones em série	Ciclone	Ciclone	Ciclone + filtro	Ciclone	Ciclone + filtro

### 2.2.9 Separação de Líquidos

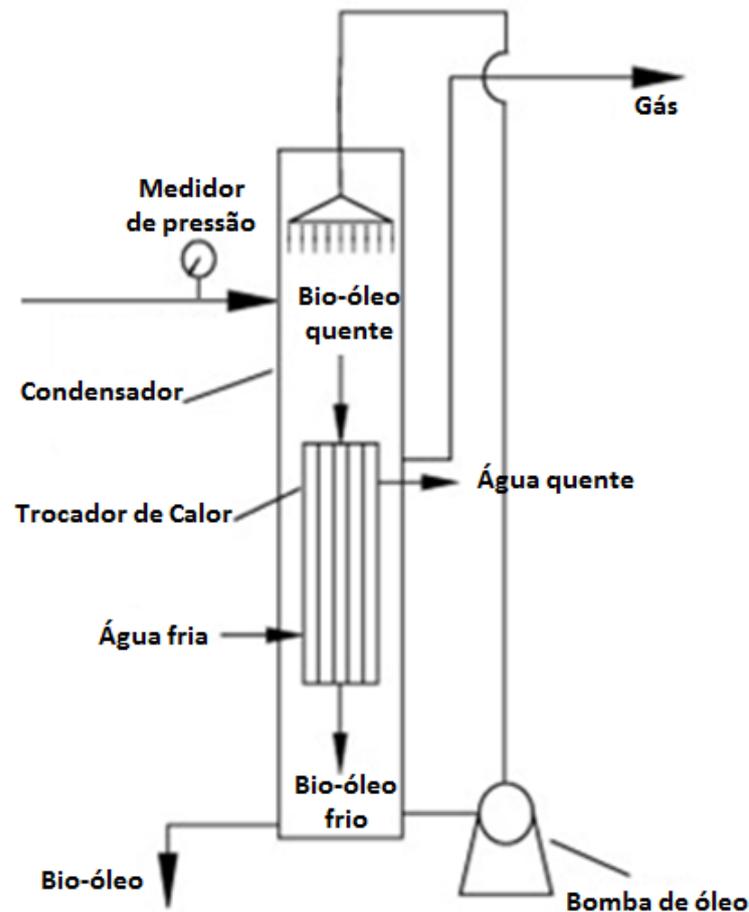
Os produtos gasosos da pirólise rápida que deixam o reator consistem em aerossóis, vapores e gases não condensáveis. A fim de encerrar rapidamente a reação de pirólise e minimizar reações secundárias a condensação deve ser feita de forma rápida. Os vapores condensáveis produtos da pirólise rápida, geralmente possuem uma pequena pressão parcial frente ao gás de arraste utilizado para o regime de leito fluidizado. Esta consideração é de extrema importância para o projeto dos condensadores, pois interfere no tempo necessário para que estes vapores se condensem.

**Tabela 10: Equipamentos de captura de líquidos utilizados na literatura**

Referência	Condensação	Coalescência
<b>Ji-Lu (2007)</b>	Condensador direto ( <i>quenching</i> ) resfriado por água	-
<b>Heo et al. (2010)</b>	2 condensadores indiretos resfriados por etanol a -25 °C	Precipitador eletrostático
<b>Guo et al. (2011)</b>	Condensador direto ( <i>quenching</i> ) + 2 condensadores indiretos	-
<b>Chen et al. (2011)</b>	Condensador indireto resfriado por água	-
<b>Hsu et al. (2015)</b>	Trap com água + Trap com gelo	-
<b>Alvarez et al. (2015)</b>	Condensador indireto resfriado por água da torneira	2 Filtros de coalescência

Muitos autores utilizam condensadores de resfriamento indireto. Devido à suposta trivialidade dos sistemas usualmente não são fornecidos muito detalhes, apenas as temperaturas de operação ou do fluido de refrigeração, que vão de água gelada (Chen et al. 2011) e banhos de gelo até banhos de gelo seco com acetona a -55 °C (Jae et al., 2014). Ji-Lu (2007), no entanto, sugere que é muito importante que se utilize

condensação de contato direto (Figura 10), porque o processo se torna mais veloz evitando quebras secundárias e aumentando o rendimento.



**Figura 10: Aparato de condensação de contato direto (*quenching*)**

*Adaptado de: Ji-Lu (2007)*

Enquanto os vapores são mais facilmente condensados apenas pelo resfriamento, os aerossóis formados são de difícil separação. Dessa forma, torna-se necessária a utilização de equipamentos que envolvam a coalescência ou aglomeração destas gotículas. Segundo Bridgwater (2012) nenhum método é tão eficaz na coleta dos aerossóis quanto o precipitador eletrostático. Entretanto, Alvarez *et al.* (2014) utiliza filtros de coalescência como uma alternativa para esse equipamento.

#### 2.2.10 Pirólise Rápida de Casca de Arroz

Devido ao teor de voláteis de até 70%, espera-se que a pirólise rápida de casca de arroz gere pelo menos 30% de carvão e até 70% de óleo e gases.

Se forem obtidos rendimentos maiores que 30% de carvão, é sabido de antemão que deve haver voláteis presentes nessa fração e que a pirólise do sólido foi incompleta. As cinzas também costumam se conservar no resíduo sólido, como existe cerca de 16% de carbono fixo e 14% de cinzas, o teor de cinzas no carvão deve se aproximar de 50% a medida que a desvolatilização do sólido for mais completa.

Sabe-se também que o rendimento máximo de produção de bio-óleo a partir dessa biomassa é de 70% (Alvarez *et al.*, 2014). Sendo assim, se o teor de bio-óleo for inferior ao teor de voláteis e, ao mesmo tempo, o rendimento de carvão estiver próximo do mínimo, há geração de gás e devem ser exploradas condições que desfavoreçam o processo de gaseificação.

A casca de arroz é formada por 37 % de celulose, 21 % de hemiceluloses e 15% de lignina (Chen *et al.*, 2011), espécies com perfis de pirólise bastante diferentes. Pode ser desafiador encontrar um ponto de operação que priorize a geração de líquidos a partir de todas as espécies envolvidas. Entretanto, conhecer os produtos gerados a partir da pirólise de cada componente é importante para que se encontre o ajuste desse ponto.

### 2.2.10.1 Pirólise de Celulose

A pirólise de celulose começa em temperaturas baixas, de 150 °C. Em temperaturas abaixo de 300 °C a pirólise de celulose envolve, principalmente, a redução do grau de polimerização, formação de radicais livres, desidratação, formação de grupos carbonila e carboxila, grupos tipo hidroperóxido R-O-O-H, e liberação de CO e CO<sub>2</sub>, restando ao fim um resíduo carbonáceo e quase nenhum líquido (Zhu, 2010).

Acima de 300 °C ocorre a formação de até 87% de líquidos. A celulose se decompõe formando celulose ativada, a partir daí os processos de despolimerização e quebra de anel se tornam importantes (Zhu, 2010).

A despolimerização forma principalmente anidro-oligossacarídeos, levoglicosana e outros anidroaçúcares monoméricos, furanos, ciclopentanonas, piranos e outros derivados (Zhu, 2010).

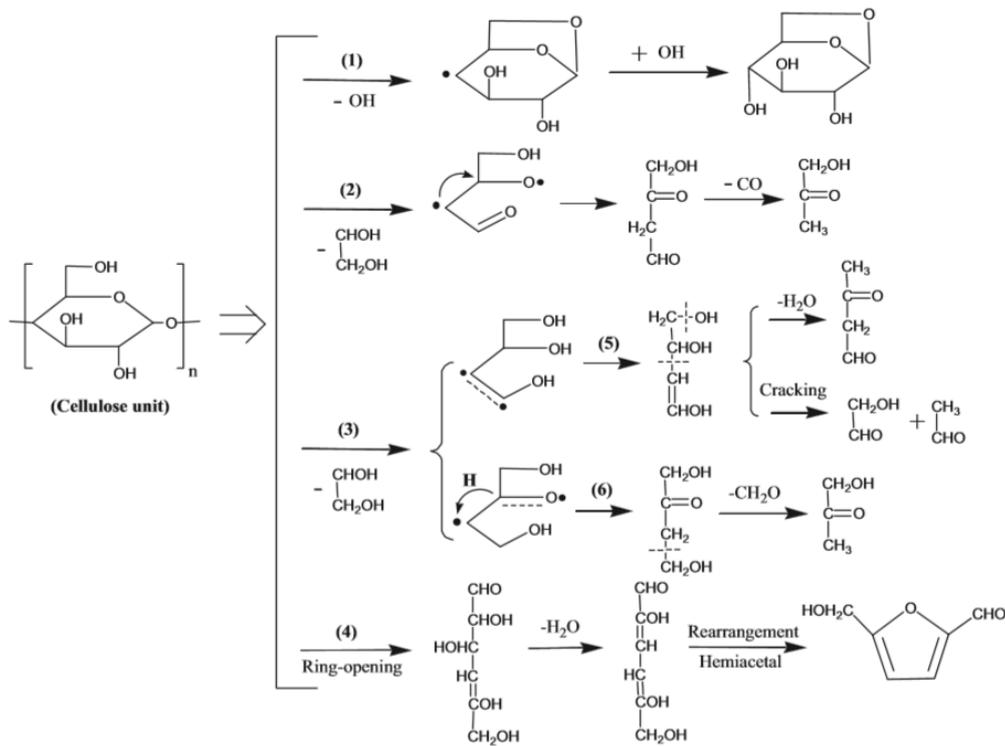
A levoglicosana é o principal produto decorrente da despolimerização. A levoglicosana foi gerada com 50% de rendimento a partir da pirólise de celulose cristalina a 400 °C, por isso é um produto e intermediário importante, e são muito estudados os mecanismos da sua decomposição térmica. Acima de 600 °C costuma haver uma forte queda no rendimento de levoglicosana (Shen *et al.*, 2015).

O hidroxiacetaldeído (glicolaldeído) e o acetol (hidroxiacetona) são os principais produtos da quebra de anel, formados em rendimentos de até 19% e 6%, respectivamente, em pirólises a temperaturas mais altas de 450 a 930 °C. Isso indica que esses produtos têm uma relação com a pirólise da levoglicosana (Shen *et al.*, 2015).

A quebra de anel produz também outras carbonilas lineares, alcoóis lineares, esteres e outros (Zhu, 2010).

A levoglicosana é produzida em teores reduzidos na pirólise de biomassa em relação à pirólise de celulose pura, pois alguns minerais presentes na biomassa, os cátions alcalinos, favorecem a formação dos produtos de quebra de anel (Shen *et al.*, 2015).

Os mecanismos principais de decomposição da celulose, segundo (Shen *et al.*) (2015), são mostrados na Figura 11.



**Figura 11: mecanismos de pirólise sugeridos para a celulose.**

Fonte: (Shen et al.) (2015)

### 2.2.10.2 Pirólise de Hemiceluloses

O mecanismo de pirólise da hemiceluloses recebe menor atenção do que o de celulose. Ambas, celulose e hemiceluloses são formadas por polissacarídeos, portanto suas pirólises geralmente são consideradas análogas. No entanto, hemiceluloses são menos estáveis termicamente do que a celulose, e geralmente presume-se que devido à falta de cristalinidade. De fato, a pirólise rápida de glucomanans, que são hexoses, gera produtos análogos ao da celulose, mas a pirólise de xilano é bastante diferente (Zhu, 2010).

O xilano não forma levoglicosana por despolimerização, e tem rendimento de carvão mais alto do que a pirólise de celulose. Ponder & Richards (apud Zhu, 2010), explicam a possível causa para essa diferença. Na pirólise de celulose, o cátion glicosil, gerado pela quebra dos polissacarídeos de glicose, pode rapidamente formar um 1,6-anidrido estável com o grupo hidroxila primário no carbono 6, ao fim formando a levoglicosana, que é volátil.

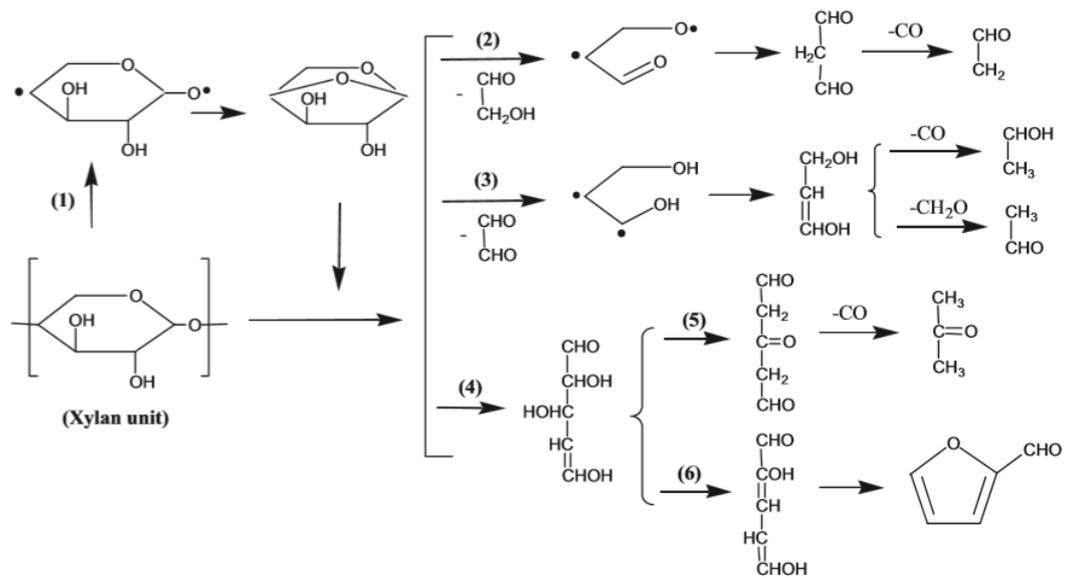


Figura 12: mecanismos de pirólise sugeridos para o xilano.

Fonte: (Shen et al.) (2015)

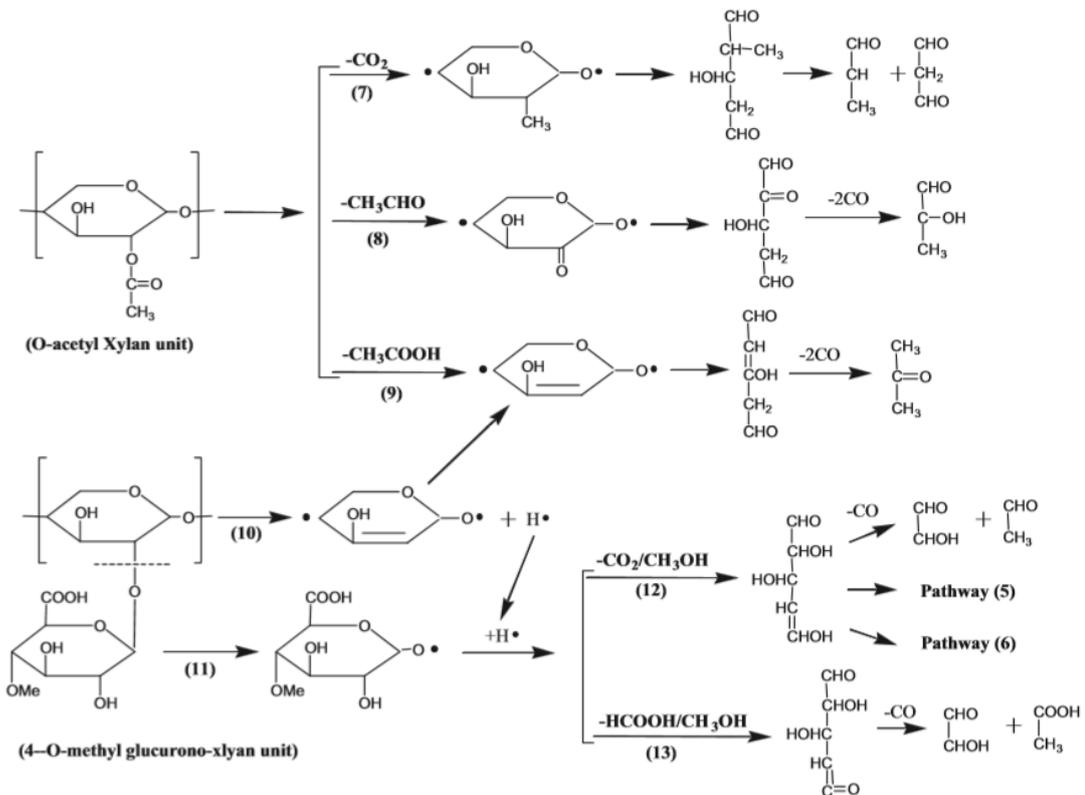


Figura 13: Mecanismos de pirólise sugeridos para o orto-acetilxilano e 4-orto-metilglucuronoxilano.

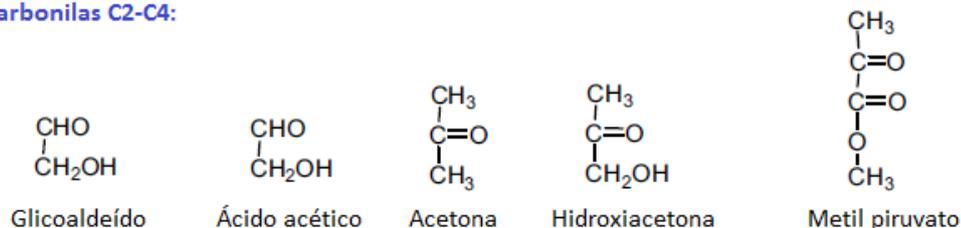
Fonte: (Shen et al.) (2015)

Não existe um mecanismo factível de estabilização molecular por formação de anidrido para o cátion xilosil e, por isso, o xilano tende a seguir mecanismos não

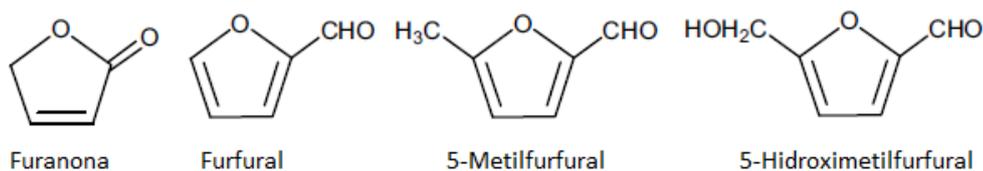
específicos de desidratação, formando mais carvão e menos voláteis (Zhu, 2010). Nas Figuras Figura 12 e Figura 13 são mostrados os mecanismos de pirólise dos componentes da hemiceluloses xilano, orto-acetilxilano e 4-orto-metilglucoronoxilano apresentados por Shen *et al.* (2015) e Zhu (2010).

Para facilitar a identificação, são sumarizados na Figura 14 a seguir os compostos principais gerados a partir da pirólise dos polissacarídeos celulose e hemiceluloses.

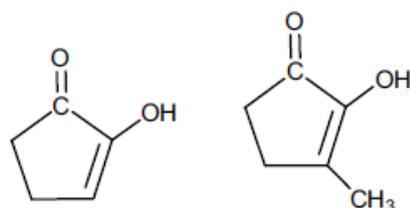
#### Carbonilas C2-C4:



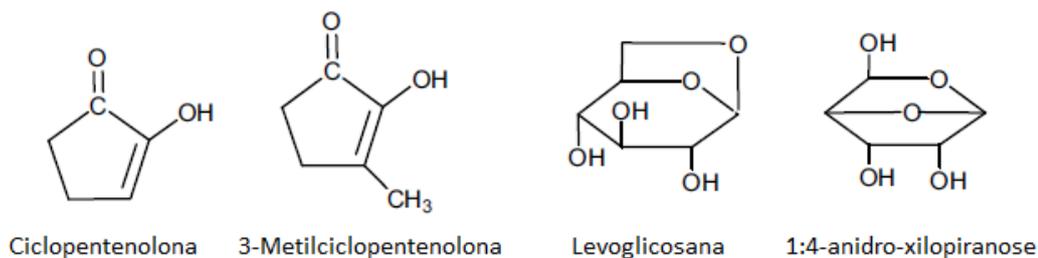
#### Compostos relacionados ao Furano:



#### Ciclopentenolonas:



#### Açúcares anidros:



**Figura 14: Compostos gerados na pirólise de celulose e hemiceluloses.**

*Adaptado de (Shen et al., 2015)*

#### 2.2.10.3 Pirólise de Lignina

A lignina é mais termicamente estável do que celulose, a pirólise de lignina ocorre entre 200 e 500 °C (Shen *et al.*, 2015), no entanto a pirólise de lignina a 200 °C envolve apenas o amolecimento térmico (Zhu, 2010).

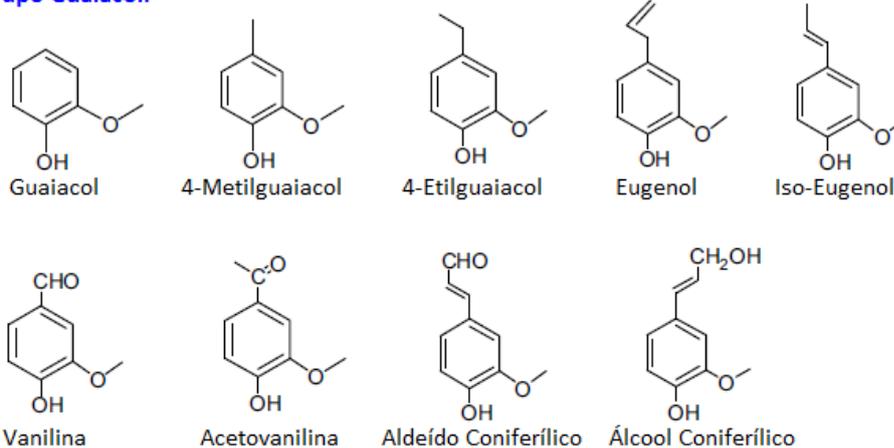
A pirólise rápida de lignina gera mais carvão que a de celulose, de 30 a 50% (Shen *et al.*, 2015), e, conseqüentemente, menos líquidos. O produto líquido da lignina é formado por oligômeros, ou ligninas pirolíticas, compostos fenólicos monoméricos e compostos leves como metanol, hidroxiacetaldeído e ácido acético (Zhu, 2010).

As ligninas pirolíticas são formadas em rendimentos superiores aos compostos monoméricos e leves, formando de 13 a 28% do peso de bio-óleos brutos em base seca. Esses compostos podem ter pesos moleculares de 650 a 1300 g/mol (Zhu, 2010) e contribuem para a instabilidade e baixa qualidade dos bio-óleos de pirólise (Shen *et al.*, 2015).

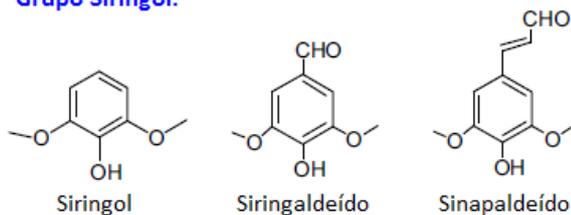
É difícil entender a pirólise de lignina se comparada à de celulose e hemiceluloses, uma vez que são formados diversos compostos aromáticos diferentes e a estrutura da lignina é mais complexa e variável com a origem da biomassa. Para um melhor entendimento, sugere-se a revisão feita por (Shen *et al.*, 2015).

Devido às muitas diferentes estruturas geradas, os compostos aromáticos podem ser classificados em grupos conforme o número de ligações –OCH<sub>3</sub> e –OH no grupo benzil. Na Figura 15 são mostrados os produtos da pirólise de lignina divididos em grupos guaiacol, siringol, fenol, cresol e catecol.

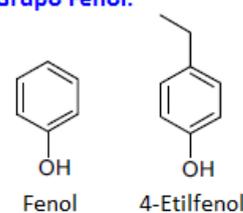
#### Grupo Guaiacol:



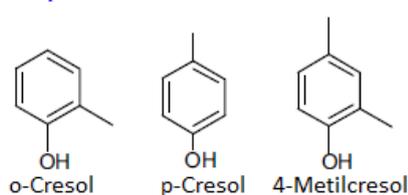
#### Grupo Siringol:



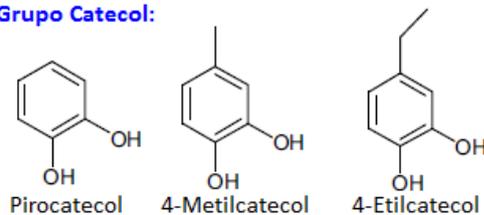
#### Grupo Fenol:



#### Grupo Cresol:



#### Grupo Catecol:



**Figura 15: Compostos gerados no craqueamento de lignina**

*Adaptado de (Shen et al., 2015)*

#### 2.2.10.4 Pirólise de material lignocelulósico e interações

A pirólise de um material lignocelulósico não pode ser simplesmente entendida como a soma da pirólise de celulose, hemiceluloses e lignina. Estudos feitos utilizando misturas dos três componentes para simulação de biomassa mostram que existem interações tanto na fase sólido quanto na fase vapor. Os vapores liberados pela celulose, por exemplo, podem dificultar a pirólise de lignina, assim como a presença de lignina na fase sólido pode promover a conversão de celulose em levoglicosana (Shen *et al.*, 2015).

A presença de vapor d'água também é um aspecto que pode afetar os produtos da pirólise, uma vez que, conforme foi apresentado, a água participa de várias das reações envolvidas no processo. Assim, o processo de secagem da biomassa e a umidade inicial devem ser observados.

De maneira similar, o gás de arraste utilizado pode afetar a pirólise. Quando os produtos gasosos da pirólise são utilizados como gás de arraste, o equilíbrio das reações é alterado, podendo levar à redução do rendimento de gás e aumento do rendimento de líquidos (Heo, 2010).

De fato, a química envolvida no reciclo de gases de pirólise pode ser bastante complexa. Na pirólise rápida do bagaço de Guayule em leito fluidizado, o reciclo de 70 a 85% do gás mostrou efeito contrário. Houve uma drástica redução no rendimento de líquidos em relação à pirólise com nitrogênio como gás de arraste, de 49% para 34%. Por outro lado, o teor de oxigênio no líquido orgânico sofreu uma redução de 21% para 8%, com a geração de hidrocarbonetos aromáticos e alquil fenóis (Boateng *et al.*, 2015). Os mecanismos reacionais não são entendidos pelos autores e não existem registros semelhantes para a casca de arroz.

Tentar mensurar e comparar os produtos da pirólise rápida de diferentes biomassas, seus rendimentos e sua composição, em diferentes condições pode ser difícil, mesmo entre biomassas lignocelulósicas. É importante ter em mente que, mesmo quando comparando apenas um tipo de biomassa, já existem variações na composição e estrutura do material conforme as condições edafoclimáticas da região de cultivo.

#### 2.2.11 Influência das variáveis de operação

Na Tabela 11 a seguir são apresentados resultados da literatura obtidos para pirólise rápida de casca de arroz em reatores de leito fluidizado e leito jorrante, os quais são similares na forma de operar. Os pontos mostrados são aqueles em que os autores obtiveram o maior rendimento de líquidos.

Para definição do ponto de operação foram utilizados índices que mensuram e mostram as principais características da pirólise rápida. É através da modificação desses índices que os pesquisadores podem melhorar os resultados obtidos em seus experimentos, sendo que muitos deles costumam ser variáveis de planejamentos experimentais.

É também muito importante observar esses índices para que se possam reproduzir resultados e também compará-los com rigor científico, encontrando com mais facilidade causas e consequências. Entretanto, em muitas referências bibliográficas esses índices

não são encontrados ou não há informação suficiente para calculá-los, seja por negligência do autor ou proteção de resultados, por isso existem espaços em branco na Tabela 11.

**Tabela 11: Rendimentos dos produtos da pirólise rápida em leito fluidizado e leito jorrante conforme a composição, pré-tratamento e ponto de operação utilizado.**

INDICADORES	Hsu et. al. (2015)	Guo et. al. (2011)	Ji-Lu (2007)	Heo et. al. (2010)	Alvarez et. al. (2014)	
<b>RENDIMENTOS DOS PRODUTOS</b>						
%líquido total	29%	46%	45%	50%	60%	70%
%líquidos orgânicos		30%	34%		45%	53%
%água		16%	11%		15%	17%
%sólidos	39%	29%	42%	32%	31%	25%
%gás	32%	25%	12%	18%	9%	5%
<b>COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA</b>						
%C		40,0%		42,2%		42,0%
%H		6,4%		6,5%		5,4%
%O		40,7%		38,3%		39,3%
%cinzas		12,3%	18,8%		11,9%	12,9%
%voláteis		61,0%	64,3%	} 78,8%		70,5%
%carbono fixo		14,5%	9,2%			16,6%
%umidade		12,3%	7,7%		9,3%	1,1%
<b>PRÉ-TRATAMENTO</b>						
<b>Secagem</b>	50 °C, 12h		110°C, 24h			
<b>dp_biom [um]</b>		450	3192	2500	815	
<b>PARÂMETROS DE OPERAÇÃO</b>						
<b>T [°C]</b>	600	520	450	450	450	
<b>tres voláteis [s]</b>	0,80	t<1	1,52	4,07	3,60 > t > 0,24	
<b>vazão de alimentação [kg/min.m<sup>2</sup>]</b>	5,1		31,7	0,5	0,2	
<b>altura de leito [cm]</b>	7,8			13,6	6,0	
<b>v/vmin_flu</b>	1,5		18,9	6,7	1,2 (jorro)	
<b>dp_leito [um]</b>	420		450	40	465	
<b>material do leito</b>	Pérolas de vidro		Areia	Al2O3	Areia	
<b>consumo de gás de arraste [ggás/gbiom]</b>	1,56		1,10	2,29	11,46	
<b>gás de arraste</b>	N2	N2	N2	N2	Reciclo	N2

Os dados de análise elementar estão em base úmida e com cinzas. Os principais índices da Tabela 11 são descritos e comentados a seguir:

### 2.2.11.1 Temperatura

Trata-se da temperatura de operação dentro do reator de pirólise. Usualmente a medida é feita através de termopares no interior do leito fluidizado e na altura livre (*freeboard*), mas na maioria das aplicações não são utilizados gradientes entre os dois setores.

A temperatura, como em quase todos os processos, é definidora dos produtos gerados. Os melhores rendimentos de líquidos são obtidos por Heo *et al.* (2010), Ji-lu (2007) e Alvarez *et al.* (2014) a 450 °C, sendo que em seus estudos é observada a queda de rendimento com aumento da temperatura até 600 °C. Correlações diferentes entre temperatura e rendimento podem ser encontradas, com pontos máximos em temperaturas superiores a 450 °C, como em Guo *et al.* (2011).

A temperatura pode ser também manipulada para deslocar a composição dos produtos em direção aos compostos mais leves, ou em direção aos fenólicos derivados de lignina, nesse caso o rendimento máximo de líquidos será reduzido devido à gaseificação. Mesmo assim, Alvarez *et al.* (2014) demonstra em seu reator de leito jorrante um rendimento de 67% a 600 °C.

### 2.2.11.2 Tempo de residência dos voláteis

Após a quebra dos biopolímeros da biomassa em compostos voláteis, estes últimos se vaporizam e são levados pelo gás de arraste para fora do reator. O tempo de residência dos voláteis é o tempo que esses compostos passam dentro do reator de pirólise ou nas condições de pirólise.

O tempo de residência dos voláteis pode ser aproximado facilmente ao se considerar um escoamento empistonado no reator. O fluxo de gases é aproximado através da vazão de gás de arraste, considerando-o um gás ideal para prever a expansão devido ao aumento de temperatura, decorrente da mudança de temperatura ambiente para a de pirólise. Esse cálculo é melhor explicado na seção de materiais e métodos.

Quando significativo, pode-se somar a vazão de produtos, geralmente 70% dos produtos da pirólise de casca de arroz são vapores e gases leves. A massa molar dessa mistura fica entre 60 e 100 g/gmol, assim pode-se estimar o fluxo molar e a vazão volumétrica, também por gases ideais.

Os tempos de residência de Heo *et al.* (2010) e Ji-lu (2007) são bastante elevados para pirólise rápida, e mesmo assim apresentam bons rendimentos de líquidos. Junto a isso Hsu *et al.* (2015) e Guo (2011), que têm tempos de residência menores do que 1s apresentam rendimentos menores.

De fato, o tempo de residência é definidor da composição do líquido obtido, pois é uma medida do tempo que o vapor tem para se quebrar em compostos menores, mas é possível obter bons rendimentos dentro de um amplo intervalo. Isso evidencia a importância das demais variáveis do processo e equipamentos, como temperatura, grau de agitação e o sistema de condensação de líquidos utilizado.

### 2.2.11.3 Vazão de alimentação

Nesta dissertação se propõe utilizar a vazão de alimentação como um índice de comparação operacional, a qual é aqui definida como sendo a razão entre a taxa de alimentação de biomassa e a área da seção do reator de leito fluidizado. É uma medida do fluxo de produtos no reator e também da capacidade térmica do sistema. Valores altos são desejáveis porque, em termos de projeto, significa que será necessário um reator menor para uma dada taxa de alimentação de biomassa.

Existe uma grande variação nesse índice, existem rendimentos de líquido eficientes com valores altos (Ji-lu, 2007) e baixos (Heo, 2010). Supõe-se que os valores baixos são devido à baixa capacidade de troca térmica dos fornos laboratoriais, o que é evidenciado pelo tempo de espera de horas para que o reator atinja a temperatura experimental (Heo, 2010). Além disso, os valores reduzidos podem ser associados ao excesso de cautela no dimensionamento do sistema de alimentação ou simplesmente à falta de motivação por parte dos autores em analisar a taxa de alimentação como variável do processo.

O autor com maior vazão de alimentação é Ji-Lu (2007), apresentando um rendimento de até 45% em bio-óleo a 450°C. Apesar disso, o reator desse autor é grande em relação aos outros, pois tem 2m de altura, enquanto a maioria dos autores trabalha na faixa de 30 a 40 cm (Heo *et al.*, 2010; Hsu *et al.*, 2015), por isso também seu tempo de residência é elevado mesmo com vazões de nitrogênio grandes, se o reator tivesse 35 cm, o tempo de residência seria de 0,27 s, entretanto não seria possível operar no mesmo grau de agitação, como será descrito a seguir.

### 2.2.11.4 Altura de leito

A altura de leito se refere à altura do leito de inertes quando estático. O leito tem por função a troca térmica com as partículas de biomassa, sendo assim, um leito maior representa uma troca térmica mais intensa. Altura de leito e vazão de alimentação poderiam ser condensados em apenas um índice semelhante ao fator de diluição, dando uma razão entre taxa de alimentação e massa de leito. Não se procedeu desta forma porque a altura de leito não é um índice apenas relacionado à troca térmica, mas também à fluidodinâmica do reator.

Nos casos onde a alimentação é inserida pela lateral do reator a altura do leito é de extrema importância, pois pode definir se o ponto de alimentação está submerso ou não, agindo mais ou menos sobre as partículas o que pode alterar completamente os resultados obtidos. É o caso de Ji-Lu (2007), entretanto, sua altura de leito não é informada, o que levanta uma série de dúvidas devido à altura incomum do reator e alta vazão de alimentação utilizada.

Nesse momento vale lembrar que a altura de leito não afeta a vazão mínima de fluidização, apenas a perda de carga associada ao leito, mas essa perda de carga costuma ser baixa em relação ao restante do sistema, como ciclones e condensadores. Dito isto, pode-se alterar a altura de leito sem que se altere o grau de agitação do sistema, e sem que haja variações relevantes de pressão.

### 2.2.11.5 Grau de agitação

O grau de agitação é a razão entre a vazão utilizada e a vazão mínima de fluidização para as partículas utilizadas no leito. O grau de agitação pode ser alterado de duas formas, alterando a vazão de gás de arraste ou modificando a morfologia das partículas do leito. A primeira opção leva inevitavelmente à alteração do tempo de residência, caso não se deseje isso, deve-se selecionar partículas de diferente granulometria, formato ou massa específica.

O aumento do grau de agitação promove a troca térmica entre as partículas no leito e a mistura, homogeneizando os materiais introduzidos. Ao se comparar os dados de Heo *et al.* (2010) e Ji-lu (2007) com os de Hsu (2015), nota-se a influência do grau de agitação no rendimento de líquidos. É também afirmado no artigo de Alvarez *et al.* (2014), com o maior rendimento da literatura, que o sucesso se deve especialmente à boa agitação desse sistema.

Observando isso, sugere-se para o reator de leito fluidizado que se escolha o tempo de residência a ser estudado e se utilize o maior grau de agitação possível através da escolha das partículas de leito e biomassa. Deve-se tomar cuidado, pois a vazão de arraste teórica é de 48 vezes a vazão mínima de fluidização, mas a altura atingida pelas partículas fluidizadas pode atingir o topo do reator em graus de agitação menores. Isso fará com que elas deixem o reator, e, quanto maior a altura inicial de leito, em menores graus de agitação isso deve ocorrer.

O maior grau de agitação é aplicado por Ji-lu (2007), e isso é possível justamente por seu reator ser mais alto que o dos demais. Seu resultado mostra pirólise incompleta do material, o que se pode observar pelo rendimento de carvão bastante acima do limite mínimo de 28%, conforme a análise da casca. Nesse caso, possivelmente a velocidade de gás de arraste está tão elevada que é capaz de arrastar para fora do reator até uma casca de arroz inteira e semi-pirolisada.

### 2.2.11.6 Diâmetro de partícula e material do leito

Como já foi mencionado, o diâmetro e forma das partículas do leito pode ser modificado para que se altere o grau de agitação. A relação entre o tamanho das partículas do leito e da biomassa é importante, pois afeta a mistura entre os dois materiais. Partículas maiores e mais pesadas tendem a se direcionar para o fundo do leito fluidizado, assim, se houver uma grande diferença pode haver a separação de leito e biomassa, que devem ficar em contato.

Quanto ao material do leito, os autores utilizam quaisquer materiais inertes, sem que haja alguma justificativa em especial para a escolha. Seria de interesse escolher um material com uma capacidade calorífica e condutividade térmica elevada. Na Tabela 12 são mostradas o calor específico à pressão constante e condutividade térmica dos leitos. Segundo as informações, a alumina de Heo *et al.* (2010) é um material ideal devido à boa condutividade. Além dela, o carbetto de silício, utilizado nesse trabalho, é um bom condutor de calor.

No caso de estudos de pirólise rápida catalítica, o catalisador pode ser utilizado como leito, no entanto a morfologia deve atender às restrições de fluidização e arraste e, para isso, pode ser necessário utilizar aglutinantes e aditivos.

**Tabela 12: Propriedades térmicas dos materiais utilizados como leito**

	SiC	AlO <sub>3</sub>	Areia	Vidro
Cp <sub>25°C</sub> [kJ/kg.K]	0,75	0,82	0,73	0,73
k [W/m.K]	120	30	1,4	1,4

#### 2.2.11.7 Consumo de gás de arraste

O consumo de gás de arraste é a razão entre a taxa de injeção de gás de arraste e de biomassa. É um indicador para o qual se deve manter um valor baixo, porque o gás de arraste, assim como a biomassa e os produtos da pirólise, precisa ser aquecido e resfriado pelo aparato de pirólise, consumindo energia. Desta forma, se o consumo de gás de arraste for elevado, o consumo energético por unidade de biomassa se tornará muito elevado, e os custos associados impeditivos.

Para os equipamentos laboratoriais, o índice de consumo de gás de arraste mostra a diluição dos produtos no gás de arraste, quanto maior o índice, maior a diluição. Produtos voláteis muito diluídos podem levar à dificuldades na etapa de condensação, pois podem ser formadas gotas muito pequenas de líquido que são carregadas na forma de névoa, levando à necessidade de equipamentos de coalescência. Alvarez *et al.* (2014) tem um consumo elevado de 11,5 e ,possivelmente por isso, seu equipamento possui dois filtros de coalescência.

#### 2.2.11.8 Gás de arraste

O gás de arraste mais utilizado na literatura é o nitrogênio, pois é inerte na temperatura de pirólise e mais barato que o Hélio, por exemplo. Esses gases são usados em equipamentos laboratoriais para condução de experimentos, mas, devido ao alto custo, não poderiam ser utilizados em plantas de pirólise de maior escala.

Reatores do tipo cone rotativo, ablativo, rosca e outros que não utilizam fluidos para transporte tem a vantagem de não utilizarem gás de arraste. Entretanto, o uso de reciclo dos gases da pirólise é uma opção para o reator de leito fluidizado e leito jorrante, podendo inclusive contribuir para o aumento de rendimento e melhoria do produto líquido, como já foi mencionado. Heo *et al.* (2010) e Boateng *et al.* (2015) utilizam essa rota, porém a aplicação do segundo autor não permite a substituição total do nitrogênio como gás de arraste, pois até 85% dos gases são reciclados. Outra opção, sugerida por Ji-lu (2007) é a queima de carvão e utilização dos gases da queima como gás de arraste para a pirólise.

#### 2.2.11.9 Granulometria da biomassa

A granulometria do material pirolisado é definida no pré-tratamento, sendo uma das variáveis estudadas na literatura (Heidari *et al.*, 2014). Como se pode ver, para o caso da

casca de arroz Heo *et al.* (2010) e Ji-lu (2007) não utilizaram uma etapa de moagem e obtiveram bons rendimentos de líquidos. Alvarez *et al.* (2014) também menciona que realizou a moagem da casca de arroz somente devido às limitações de seu alimentador de biomassas.

## 2.3 Caracterização do bio-óleo

Existe uma série de análises que podem ser realizadas para levantamento das características do bio-óleo, elas são sumarizadas na Tabela 13 e comentadas a seguir.

**Tabela 13: Análises de bio-óleo apresentadas na literatura.**

ANÁLISES BIO-ÓLEO	Hsu <i>et al.</i> (2015)	Guo <i>et al.</i> (2011)	Heo <i>et al.</i> (2010)	Ji-Lu (2007)	Alvarez <i>et al.</i> (2014)
Titulação Karl-Fischer		X	X	X	X
GC-MS	X	X	X	X	X
Medição de Viscosidade		X		X	
Acidez (pH)		X		X	
Massa Específica				X	
Poder Calorífico		X	X	X	
Análise Elementar		X	X	X	
Cinzas			X		
Teor de Sólidos		X	X		
TG-FTIR		X			

### 2.3.1 Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (GC-MS)

A cromatografia gasosa é uma técnica utilizada na separação e análise de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada em um fluxo de gás, adequado para cada detector, denominado gás de arraste. O fluxo de gás junto com a amostra vaporizada passa por uma coluna através da qual os componentes da amostra se deslocam em diferentes velocidades influenciadas pelo grau de interação de cada componente com a fase estacionária não volátil (Uniprote-MS, 2016).

Acoplada à espectrometria de massas, a cromatografia gasosa combina as vantagens da cromatografia, como a alta seletividade e eficiência de separação, com as vantagens da espectrometria de massas, que é uma poderosa ferramenta física capaz de caracterizar moléculas pela medida da relação massa/carga de seus íons, possibilitando a identificação de compostos desconhecidos, quantificação de compostos conhecidos e obtenção de informação estrutural de moléculas (Uniprote-MS, 2016).

A cromatografia gasosa com espectrometria de massas é a única análise realizada por todos os autores da Tabela 13. Possivelmente se trata da análise mais relevante na caracterização de bio-óleo, pois permite a identificação dos compostos químicos presentes na amostra. Os parâmetros utilizados pelos autores são mostrados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, nota-se que, apesar da relevância, frequentemente não são compartilhados detalhes da metodologia de preparação de amostra, de análise e de tratamento de dados nos artigos de pirólise rápida.

Devido à falta de informação é difícil fazer uma comparação entre os resultados obtidos pelos autores. Na Tabela 15 são mostrados os grupos de compostos obtidos pelas fontes, foram realizadas análises semi-quantitativas, exceto por Hsu (2015), onde é mostrada apenas uma figura do cromatograma com alguns picos identificados, dessa fonte foi feito somente um ranking conforme a altura dos picos. Os resultados das três primeiras colunas possuem diferenças significativas, mesmo sendo resultados de pirólises rápidas conduzidas às mesmas temperaturas e com rendimentos similares. Certamente demais variáveis experimentais influenciam as variações observadas, mas deve-se ter em mente a incerteza sobre os métodos utilizados ao se observarem os dados apresentados.

**Tabela 14: Parâmetros das análises GC-MS**

PARÂMETROS GC-MS	Hsu et. al. (2015)	Guo et. al. (2011)	Heo et. al. (2010)	Ji-Lu (2007)	Alvarez et. al. (2015)
Equipamento	220-MS, Agilent Varian		HP 5973 inert	QP5050A	Shimadzu UP-2010S
Coluna	VF-5MS	DB-WAXetr (30 m; 0,25 mm; 0,25 um)	HP-5MS (30 m; 0,25 mm; 0,25 um)		
Gás de Arraste	N <sub>2</sub>		He		
Biblioteca de espectros		NBS	Wiley 7n	NIST 98	
Temperatura de Injeção	150 °C			230 °C	
Temperatura de Interface				230 °C	
Temperatura do Forno	35 °C 1 min+ 35 - 240, 10°C/min + 240 °C 23 min	35 °C 1 min+ 35 - 240, 8°C/min + 240 °C 21 min		60 - 260 °C, 10°C/min	
Fluxo total	1 mL/min			30,2 mL/min	
Corte de Solvente				2,5 min	

Na Tabela 16 são apresentados todos os compostos informados pelos autores, também organizados por grupo. Os compostos presentes contemplam oxigenados que são produtos típicos da reação de pirólise, alguns já apresentados anteriormente, exceto pelo tolueno encontrado por Ji-lu (2007), mais comumente visto na pirólise rápida catalítica (Jae, 2014). Também, especialmente nos resultados de Ji-lu (2007) e Heo *et al.* (2010), dá-se falta de alguns compostos chave, como ácido acético, aldeídos, fenol, cresóis e outros. Entretanto, devido à grande quantidade de compostos não identificados ou não informados, não se pode concluir qualquer coisa.

Informações sobre o tratamento da amostra, como qual solvente foi utilizado e se foi realizada alguma extração, seriam relevantes para o julgamento dos dados. Dentro da metodologia de análise, seria crucial que se conhecessem ao menos a coluna cromatográfica utilizada e o corte de solvente. Quanto ao tratamento dos dados, seria recomendada uma maior documentação dos critérios utilizados na identificação, como correlação mínima de espectro de massas e índice de retenção. No geral o que se percebe

é que, devido à busca da aplicação do bio-óleo como combustível, não existe uma forte preocupação com uma caracterização completa das amostras de líquidos.

**Tabela 15: Compostos identificados e não identificados pelos autores organizados por grupo funcional.**

GRUPOS	Alvarez et. al. (2015)	Heo et. al. (2010)	Ji-Lu (2007)	Guo et. al. (2011)	Hsu et. al. (2015)
ÁCIDOS	17,7%	5,1%	12,4%	15,1%	-
ALDEÍDOS	4,6%	0,0%	3,8%	7,6%	5°
CETONAS	16,6%	2,8%	4,6%	20,8%	
FENÓIS	19,5%	29,2%	0,0%	18,5%	1°, 2°, 3°, 4°, 7°, 8°
ÉTERES	5,7%	0,0%	0,0%	0,0%	
FURANOS	8,8%	2,3%	0,0%	0,0%	
SACARÍDEOS	2,3%	9,4%	0,0%	6,2%	
HIDROCARBONETOS	0,0%	0,0%	5,0%	0,0%	
NÃO IDENTIFICADOS / NÃO INFORMADOS	22,2%	51,2%	74,3%	31,8%	

Tabela 16: Compostos identificados e não identificados pelos autores

COMPOSTOS	Alvarez <i>et al.</i> (2014)	Heo <i>et al.</i> (2010)	Ji-Lu (2007)	Guo <i>et al.</i> (2011)	Hsu <i>et al.</i> (2015)
<b>ÁCIDOS</b>	<b>17,7%</b>	<b>5,1%</b>	<b>12,4%</b>	<b>15,1%</b>	
ácido acético	6,62%	3,30%		13,49%	
ácido propanoico	1,80%	1,70%		1,65%	
ácido 2-oxopropanóico	5,26%				
ácido 4-oxopentanóico	2,54%				
ácido hexadenóico		0,10%			
ácido fórmico			7,69%		
ácido 8-hidroxibutírico			2,31%		
ácido 3-metilbenzóico			1,15%		
ácido 1,2-benzenodicarboxílico			1,22%		
<b>ALDEÍDOS</b>	<b>4,6%</b>	<b>0,0%</b>	<b>3,8%</b>	<b>7,6%</b>	
formaldeído	0,88%				
butanodial	2,31%				
2-hidroxilbenzaldeído			1,85%		
3,5-dimetil-4-hidroxilbenzaldeído			1,92%		
5-hidroximetil-2-furaldeído			1,45%		
acetaldeído				3,58%	
furaldeído				3,18%	5°
4-Hidroxi-3-metoxibenzaldeído				0,80%	
<b>CETONAS</b>	<b>16,6%</b>	<b>2,8%</b>	<b>4,6%</b>	<b>20,8%</b>	
1-hidroxi-2-propanona	2,54%			11,08%	
1-hidroxi-2-butanona				2,43%	
2-butanona	2,72%				
1,3-ciclopentanodiona	5,14%				
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopentanona	2,56%	0,90%		1,99%	
2-ciclopentan-1-ona		0,70%		2,62%	
2-metil-2-ciclopentan-1-ona			1,42%		
3-metil-2-ciclopentan-1-ona		0,70%			
2,6-dimetil-4H-piran-4-ona			2,15%		
1-(4-hidroxi-3-metoxi)acetofenona			1,00%		
2(5H)-furanona				2,24%	
5-metil-2(5H)-furanona				0,44%	
<b>FENÓIS</b>	<b>19,5%</b>	<b>29,2%</b>	<b>0,0%</b>	<b>18,5%</b>	
<b>ALCIL-FENÓIS</b>	<b>7,00%</b>	<b>21,40%</b>	<b>0,00%</b>	<b>4,99%</b>	
fenol	0,88%	3,00%		3,59%	4°
cresóis	4,88%	4,50%			1°; 8°
metilcresóis		2,30%		1,40%	
etilfenóis		3,50%			3°
4-vinilfenol		5,50%			
4-etil-3-metilfenol		0,70%			
4-(2-propenil)fenol		1,10%			
2-metil-6-(2-propenil)fenol		0,80%			
<b>GUAIACÓIS</b>	<b>6,23%</b>	<b>0,90%</b>	<b>0,00%</b>	<b>3,16%</b>	
guaiaicol	2,20%	0,70%		1,71%	7°
4-metilguaiaicol	1,07%				
3-metoxi-2-metilfenol		0,20%			
eugenol	1,87%			1,45%	
<b>CATECÓIS</b>	<b>6,27%</b>	<b>6,90%</b>	<b>0,00%</b>	<b>8,93%</b>	
catecol	1,61%	5,10%		5,00%	2°
hidroquinona				0,60%	
metilcatecol	3,84%	1,80%		2,55%	
etilcatecol				0,78%	
<b>SIRINGÓIS</b>	<b>0,00%</b>	<b>0,00%</b>	<b>0,00%</b>	<b>1,44%</b>	
Siringol				1,44%	
<b>ÉTERES</b>	<b>5,7%</b>	<b>0,0%</b>	<b>0,0%</b>	<b>0,0%</b>	
2,2,4-trimetil-1,3-dioxilano	4,53%				
<b>FURANOS</b>	<b>8,8%</b>	<b>2,3%</b>	<b>0,0%</b>	<b>0,0%</b>	
Coumaran	5,03%				
2,5-dimetilfuranó		2,30%			
<b>SACARÍDEOS</b>	<b>2,3%</b>	<b>9,4%</b>	<b>0,0%</b>	<b>6,2%</b>	
Levoglicosana	1,51%	9,40%		5,46%	
<b>HIDROCARBONETOS</b>	<b>0,0%</b>	<b>0,0%</b>	<b>5,0%</b>	<b>0,0%</b>	
Tolueno			5,00%		6°
<b>NITROGENADOS</b>	<b>2,6%</b>	<b>0,0%</b>	<b>0,0%</b>	<b>0,0%</b>	
<b>NI</b>	<b>22,2%</b>	<b>51,2%</b>	<b>74,3%</b>	<b>31,8%</b>	

### 2.3.2 Titulação de Karl Fischer

A titulação de Karl Fischer permite a quantificação de água de uma amostra através de reações químicas que consomem essa água. Uma quantidade conhecida de reagente é adicionada a uma amostra umida, consumindo uma quantidade, também conhecida após calibração, de água. Para determinar se a amostra titulada está seca, existe um indicador químico ou eletrônico.

Três autores utilizam essa análise para quantificar a água presente no bio-óleo gerado, enquanto Alvarez *et al.* (2014) utiliza um GC-FID. Conforme mostrado na Tabela 11, as quantias de água geradas na pirólise rápida convencional não sofreram grandes variações com o ponto de operação utilizado. A água gerada fica misturada aos líquidos orgânicos obtidos, assim a umidade do bio-óleo varia conforme o rendimento de fase orgânica obtido, sendo maior quanto menor for esse rendimento.

### 2.3.3 Medição de Viscosidade

A medida da viscosidade cinemática pode ser um indicador do envelhecimento do bio-óleo, pois este envolve a repolimerização dos compostos oxigenados e compostos de peso molecular maior tendem a aumentar a viscosidade. Essa análise foi realizada por Ji-lu (2007) observando o aumento de viscosidade com o tempo nas temperaturas de armazenamento de 20 °C e 60 °C. Os testes foram conduzidos segundo a norma ASTM D-445-88 e mostram uma rápida elevação da viscosidade em um período de apenas 5 dias (ver Figura 16). A 20 °C, há um salto de 127 para 142 mm<sup>2</sup>/s em 5 dias, uma variação de 12%, enquanto a 60 °C a variação no mesmo período é mais drástica de 40 para 70 mm<sup>2</sup>/s, aumento de 75% em relação ao valor original.

A viscosidade não mostra apenas quanto o bio-óleo é instável e tem sua composição variada com o tempo. Onde se busca a aplicação do líquido da pirólise como combustível a viscosidade deve ser reduzida. No caso do diesel, por exemplo, a viscosidade máxima é de 5,5 mm<sup>2</sup>/s a 40°C (PETROBRAS, 2016), no entanto uma mistura de 25% de bio-óleo com 74% de diesel e 1% de emulsificante produzida por Ji-lu (2007) apresentou o elevado valor de 73 mm<sup>2</sup>/s a 20°C. Para a utilização como lubrificantes o valor de viscosidade deve ser no mínimo estável o que, de fato, não acontece com um bio-óleo comum. Além disso, a exposição às peças em movimento costuma aquecer o lubrificante, o que pode promover ainda mais a repolimerização do óleo.

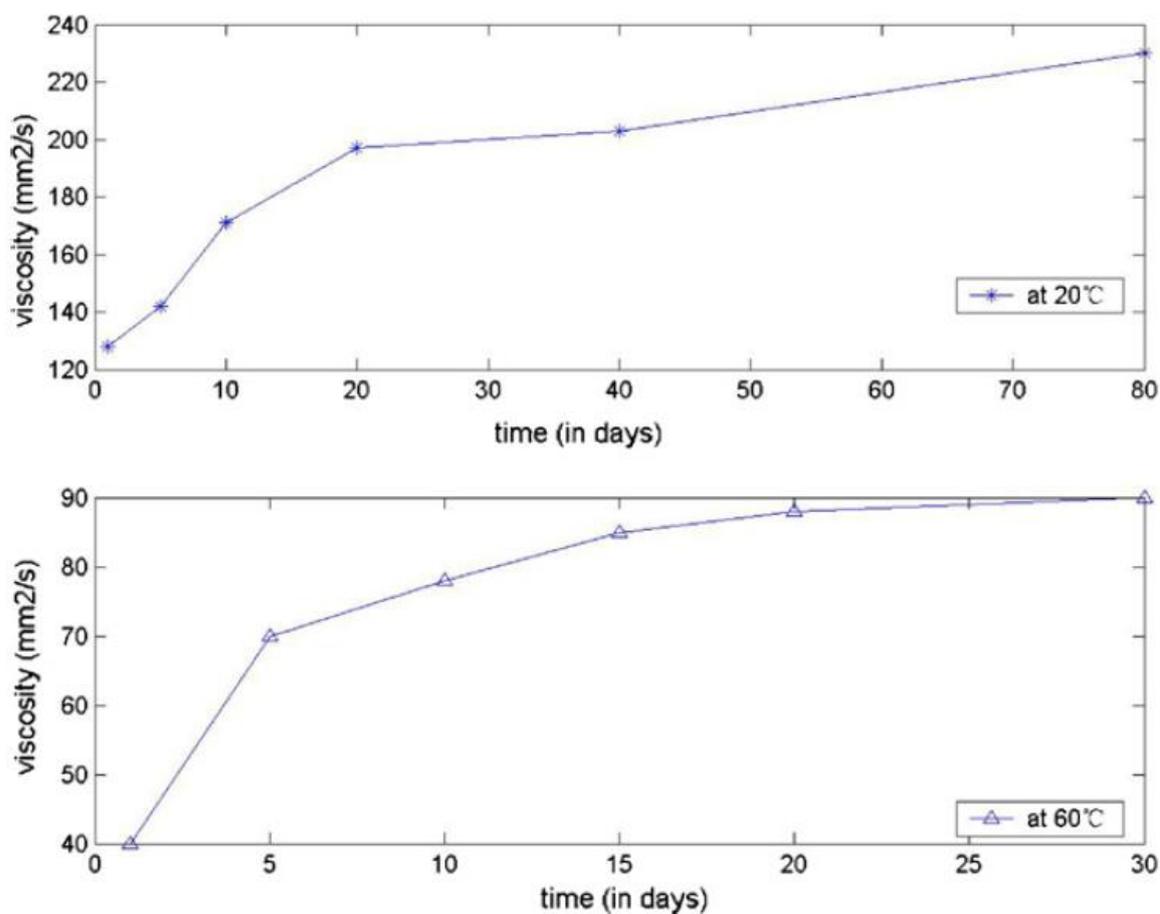


Figura 16: Variação da viscosidade do bio-óleo com o tempo a 20 e 60 °C.

Fonte: Ji-lu (2007)

#### 2.3.4 Acidez (pH)

A análise do pH pode ser feita por meios convencionais. Usualmente os bio-óleos possuem pH reduzido devido aos ácidos carboxílicos presentes em sua composição (Ji-lu 2007). Os resultados de Ji-lu (2007) e Guo *et al.* (2011) são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17: Análises de acidez do bio-óleo

	Guo <i>et al.</i> (2011)	Ji-Lu (2007)
pH	3,36	2,80

A elevada acidez do bio-óleo também o torna corrosivo. Ensaios de Ji-lu (2007) com tiras polidas de cobre e aço inoxidável (classe não especificada) mostram perda de massa de 0,6% e 1,0%, respectivamente. Isso significa que devem ser utilizados materiais extremamente resistentes à corrosão para o armazenamento de bio-óleo bruto.

### 2.3.5 Massa específica

A massa específica dos bio-óleo costuma ser da ordem de 1200 kg/m<sup>3</sup> (Bridgwater, 2012), de fato, Ji-lu (2007) obteve um valor de 1190 kg/m<sup>3</sup>. O valor é maior que o da água e que o de hidrocarbonetos que ficam entre 700 e 900 kg/m<sup>3</sup>.

### 2.3.6 Poder Calorífico

O poder calorífico é uma das propriedades mais importantes para aqueles que estudam o bio-óleo quando o objetivo é aplica-lo como combustível. Apesar da massa específica elevada, a umidade e o oxigênio presente nos compostos contribuem para que o bio-óleo tenha uma densidade energética baixa. Os valores de poder calorífico encontrados na bibliografia são apresentados na Tabela 7 abaixo. Para cálculo do poder calorífico volumétrico foi considerada a massa específica de 1,2 kg/L para os bio-óleos e 0,85 kg/L para o óleo diesel.

**Tabela 18: Poder calorífico mássico e volumétrico dos bio-óleos e diesel**

PCI	Ji-Lu (2007)	Heo <i>et al.</i> (2010)	Guo <i>et al.</i> (2011)	ÓLEO DIESEL
PCI mássico [MJ/kg]	17,4	23,3	13,4	43,0
PCI volumétrico [MJ/L]	20,9	28,0	16,0	36,6

O poder calorífico do bio-óleo de Heo *et al.* (2010) mostra o potencial que o bio-óleo gerado com reciclo de gases da pirólise tem para a aplicação como combustível.

### 2.3.7 Análise Elementar

A análise elementar é uma técnica utilizada para a determinação da composição de uma determinada amostra. A análise elementar pode ser quantitativa, quando se determina a proporção dos elementos constituintes de uma molécula, ou qualitativa, quando se determina os elementos químicos que compõem uma determinada molécula (Central Analítica do IQ-USP, 2008).

Trata-se da combustão de uma determinada substância na presença de oxigênio onde, no caso de compostos orgânicos e organometálicos, o carbono é convertido em dióxido de carbono, o hidrogênio em água e o nitrogênio em gás nitrogênio. A análise é realizada a partir da combustão de uma quantidade definida de amostra em oxigênio e medindo os produtos relevantes, usando como princípio de medição as mudanças na condutividade térmica da corrente de gases gerados (Central Analítica do IQ-USP, 2008).

Os compostos orgânicos são constituídos de elementos básicos como carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e halogêneos. Por meio deste procedimento é possível definir as fórmulas brutas dos compostos orgânicos, sendo que o teor de oxigênio é geralmente obtido por diferença. Como já foi mencionado, a composição dos bio-óleos é bastante parecida com a da biomassa geradora. Uma comparação é realizada na Tabela

19. Como se pode observar, o teor de oxigênio do bio-óleo da pirólise rápida convencional é maior ou semelhante ao da biomassa, isso acontece devido às perdas de carbono e hidrogênio sob a forma de gases como metano e hidrogênio. O oxigênio, por outro lado, mesmo que convertido em água, acaba sendo encaminhado ao bio-óleo aumentando o teor de umidade.

**Tabela 19: Composição de biomassas e bio-óleos gerados**

	Guo <i>et al.</i> (2011)		Heo <i>et al.</i> (2010)		Chen <i>et al.</i> (2011)		Ji-Lu (2007)
	biomassa	bio-óleo	biomassa	bio-óleo	biomassa	bio-óleo	bio-óleo
<b>%C</b>	40,0%	35,6%	48,5%	55,1%	40,9%	35,8%	41,7%
<b>%H</b>	6,4%	7,0%	6,3%	7,2%	4,8%	9,3%	7,7%
<b>%O</b>	40,7%	57,4%	34,6%	37,0%	53,8%	54,4%	50,3%
<b>%N</b>	-	0,0%	-	0,7%	-	0,3%	0,3%
<b>%S</b>	-	-	-	-	-	-	0,2%

## 2.4 Caracterização do *biochar*

As análises mais frequentemente realizadas para caracterização do *biochar* são mostradas na Tabela 20, bem como quais fontes da literatura as realizaram. Como se pode ver, por se tratar de um produto considerado secundário e de natureza mais simples que o bio-óleo, não existe tanta preocupação com a sua caracterização. As análises do *biochar* como análise próxima, elementar e infravermelho próximo (NIR) muitas vezes visam à verificação do grau de pirólise do material sólido e de quanto ainda se pode retirar dele para conversão em bio-óleo e gás.

O tratamento do *biochar* como produto secundário é um erro, uma vez que se trata de um produto com propriedades de densidade bastante parecidas com a da biomassa, de maneira que possui a mesma problemática que sua antecessora. Devido a esse fato o *biochar* necessita de uma aplicação local, tratamento ou destinação com valor agregado. No caso específico da casca de arroz, onde o *biochar* é gerado em maiores quantidades e contém alto teor de sílica, a importância de encontrar sua aplicação e, para isso, sua caracterização, é ainda mais relevante.

**Tabela 20: Análises de *biochar* realizadas por fonte**

<b>ANÁLISES <i>BIOCHAR</i></b>	<b>Hsu <i>et al.</i> (2015)</b>	<b>Guo <i>et al.</i> (2011)</b>	<b>Heo <i>et al.</i> (2010)</b>	<b>Ji-Lu (2007)</b>	<b>Alvarez <i>et al.</i> (2014)</b>
Análise próxima					X
Análise Elementar			X		X
Poder Calorífico				X	X
Área BET					X
Microscopia Eletrônica					X
NIR					

Segundo o balanço energético de Ji-Lu (2007), visto na Tabela 21, o *biochar* da casca de arroz pode conter até 32% da entrada de energia do processo de pirólise, por isso é visto como uma possível fonte de energia para o processo (Bridgwater, 2012). Segundo esses dados, se o carvão e gases forem utilizados para aquecimento podem suprir a demanda energética da pirólise rápida, restando 73% da energia inicial sob a forma de líquido. Entretanto, mesmo que se opte pela queima da casca, ainda deve-se buscar uma destinação para a cinza da casca de arroz.

**Tabela 21: Balanço de energia de um processo de pirólise**

	<b>matéria- prima</b>	<b>aquecimento elétrico</b>	<b>motores</b>	<b>ENTRADA</b>	<b>líquido</b>	<b>gás</b>	<b>carvão</b>	<b>SAÍDA</b>
VALOR [MJ/h]	97,8	43,2	7,2	148,2	71,4	8,7	47,0	127,1
% ENTRADA	66%	29%	5%	100%	48%	6%	32%	86%
% CASCA	100%	44%	7%	152%	73%	9%	48%	130%

*Fonte: Ji-Lu (2007)*

Segundo Fontoura (2015), as aplicações mais viáveis para a cinza de casca de arroz são:

- Produção de zeólitas (catalisadores) para processos químicos
- Produção de concreto
- Produção de concreto de alto desempenho
- Utilização como adubo para aumento de pH do solo

Das alternativas listadas, a utilização em concretos é aquela capaz de absorver as maiores quantidades de cinza com maior facilidade. Além de queima e aplicação da cinza, o *biochar* em si pode ser utilizado, caso haja um mercado que justifique essa alternativa (Bridgwater, 2012), algumas aplicações são as seguintes:

- Como adubo, também para aumento de pH e agregação de demais nutrientes Fontoura (2015)
- Como adsorvedor, passando por um processo de ativação
- Para queima externa, possivelmente passando por compactação
- Como fonte de carbono para eletrodos (Huggins, 2014)

Sabendo do potencial que possui o *biochar* e que é mandatário seu aproveitamento para que o problema da biomassa residual seja resolvido de maneira completa pela pirólise rápida, a caracterização desse material é essencial para embasar a escolha da rota que será tomada. Sendo assim, as análises principais são apresentadas a seguir.

#### 2.4.1 Análise próxima

A análise próxima é um conjunto de técnicas que fornecem informações para a estimativa e determinação dos principais componentes de uma amostra. Trata-se de uma distribuição em categorias com base nas propriedades químicas dos compostos. As principais categorias são:

- Umidade – é a água presente no material em condições normais de temperatura e pressão. É determinada pela perda de massa após ser aquecida sob condições controladas para que a água presente na estrutura do material seja eliminada.
- Voláteis – inclui os compostos de um material, exceto água, que são liberados quando este é exposto a altas temperaturas.
- Carbono fixo – é determinado subtraindo as porcentagens de umidade, voláteis e cinzas da massa original da amostra.
- Cinzas – é a massa restante após a exposição da amostra ao ar em altas temperaturas.

**Tabela 22: Análise próxima do *biochar***

	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C
Voláteis	17,6%	12,7%	12,8%	8,5%
Carbono Fixo	41,6%	36,8%	36,0%	37,7%
Cinzas	40,8%	50,5%	51,3%	53,7%

*Fonte: Alvarez et al. (2014)*

A análise próxima utilizada para avaliação do carvão é uma pirólise lenta seguida de combustão em uma termobalança. A amostra é aquecida em uma termobalança sob um fluxo de gás inerte, usualmente nitrogênio, até a temperatura experimental mais alta, como 600 °C, por exemplo, a qual é mantida por alguns minutos. Assim são obtidos umidade, voláteis e ao final resta uma massa persistente de sólidos. Para obtenção do teor de cinzas, pode-se modificar o gás de arraste de nitrogênio para ar na própria termobalança, no entanto sugere-se realizar uma análise separada em uma mufla. Por

fim, desconta-se o teor de cinzas da massa persistente de sólidos e essa quantia é considerada como carbono fixo.

Os resultados apresentados por Alvarez *et al.* (2014) para diversas temperaturas são mostrados na Tabela 22. O teor de umidade foi ignorado pelo autor, possivelmente porque em tese não existe umidade no carvão após a pirólise, uma vez que esse é gerado e coletado a quente. Como se pode observar, quanto maior a temperatura à qual o sólido é exposto, mais voláteis e carbono fixo deixam a matriz do carvão, enquanto as cinzas permanecem e se tornam o componente majoritário. Apesar do aumento de temperatura desprender mais componentes da matriz sólida, ele também favorece as reações de gaseificação, por isso procura-se encontrar um equilíbrio entre esses dois efeitos.

#### 2.4.2 Análise elementar

A análise elementar, juntamente com a análise próxima, ajuda a entender quanto material ainda se pode remover da matéria-prima sólida. Os resultados de Alvarez *et al.* (2014) juntamente com o teor de cinzas da análise próxima são mostrados na Tabela 23.

**Tabela 23: Análise elementar e teor de cinzas**

	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C
C	47,5%	45,5%	45,2%	43,7%
H	2,1%	2,0%	1,5%	1,2%
N	0,6%	0,5%	0,4%	0,4%
O	9,2%	1,5%	1,7%	0,9%
Cinzas	40,8%	50,5%	51,3%	53,7%

*Fonte: Alvarez et al. (2014)*

A 400 °C, o teor de oxigênio presente no carvão ainda é bastante elevado se comparado com o valor a 450 °C, esse é um resultado interessante, pois mostra uma alternativa para redução da temperatura de operação e teor de oxigênio no bio-óleo. Entretanto foi obtido em um ponto de operação bastante peculiar e com condições de troca térmica ideais, por isso não se sabe se seria viável. Com o aumento de temperatura, se observa a queda de carbono, hidrogênio e oxigênio, correspondentes à queda no teor de voláteis e carbono fixo observados através da análise próxima.

Os valores na Tabela 23 não somam 100%, já que as cinzas foram obtidas por uma metodologia e a quantidade dos elementos por outra. A análise elementar de cinzas foi feita as cinzas da casca de arroz e mostrada na Tabela 4, no entanto sabe-se que parte dos minerais presentes podem se direcionar para o bio-óleo (Bridgwater, 2012), assim não se pode dizer que as cinzas da casca de arroz representam perfeitamente as cinzas presentes no *biochar*. De qualquer forma, o mineral mais abundante em significativa vantagem em relação aos outros é a sílica, de maneira que as aplicações da cinza de casca de arroz são, de maneira geral, aplicações da sílica.

### 2.4.3 Poder Calorífico

Como já foi mencionado, o *biochar* de casca de arroz contém cerca de 30% da energia injetada no processo de pirólise rápida e também compreende cerca de 30% da massa de casca de arroz pirolisada, por isso possui um poder calorífico bastante parecido com o da biomassa. Na Tabela 24 são mostrados os resultados encontrados na literatura.

**Tabela 24: Poder calorífico do *biochar* e casca de arroz**

	Alvarez <i>et al.</i> (2014)				Ji-Lu (2007)	CASCA DE ARROZ
	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C	450 °C	
PCI [MJ/kg]	16,1	14,3	14,4	11,4	13,4*	13,4
%casca	121%	107%	108%	85%	100%	100%

\*-26,74 MJ/kg em base livre de cinzas, supuseram-se 50% de cinzas.

Na segunda linha há uma comparação do poder calorífico do carvão com o da casca de arroz original. O carbono fixo é um combustível com bom poder calorífico, no entanto, o que torna o poder calorífico do carvão tão pobre é o teor de cinzas, que é maior quanto maior a temperatura de geração do carvão.

### 2.4.4 Área BET

A análise pelo método BET fornece a área superficial específica dos materiais, essa área é diretamente proporcional à capacidade de adsorção de um material. Assim, a área BET mostra a capacidade do *biochar* ser utilizado como adsorvedor de poluentes. Os resultados divulgados por Alvarez *et al.* (2014) são mostrados na Tabela 25.

**Tabela 25: Área superficial específica do *biochar* de casca de arroz**

	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C
Área BET [m <sup>2</sup> /g]	10,8	15,1	25,6	32,7

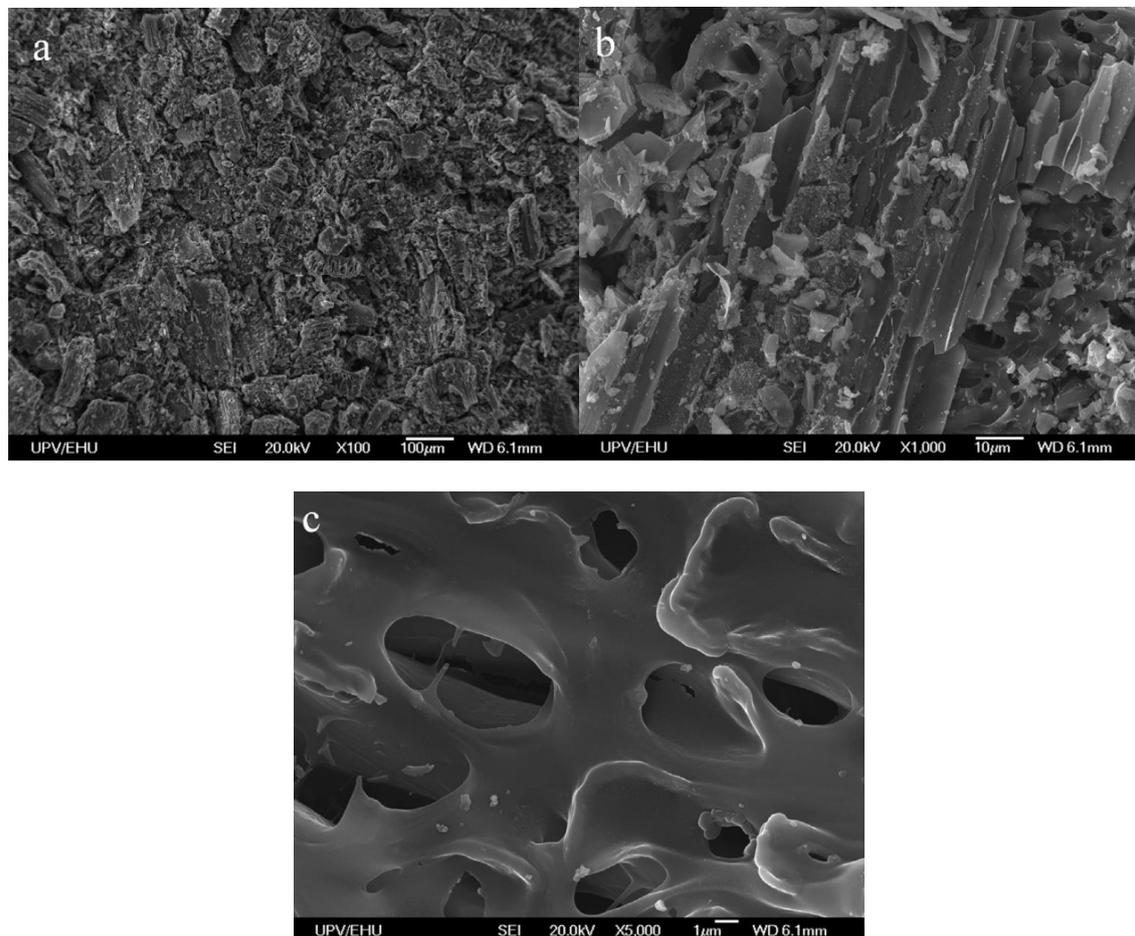
Fonte: Alvarez *et al.* (2014)

O aumento de temperatura leva ao aumento da área específica devido à remoção da matéria volátil, gerando mais poros. As áreas obtidas não são elevadas frente aos carvões ativados, da ordem de 1000 m<sup>2</sup>/g, no entanto o carvão da pirólise pode ser ativado por tratamento químico ou emprego de temperaturas mais altas em pós-tratamento.

### 2.4.5 Microscopia eletrônica

A microscopia eletrônica permite avaliar os efeitos da pirólise rápida na morfologia do material sólido. As imagens obtidas por Alvarez *et al.* (2014) são apresentadas na Figura 17. Segundo o autor, a estrutura globular, vista na Figura 17 (a), se mantém mesmo após o processo de pirólise rápida, ou seja, é similar à da casca de arroz inicial, no entanto tem aparência “quebrada” devido à liberação de voláteis. Na Figura 17 (b) é possível ver

algumas partículas pequenas depositadas na superfície do *biochar*. Há hipóteses de que essas partículas venham da poeira ligada à casca de arroz geradora do carvão e da deposição de carbono pirolítico devido à quebra de compostos. Outra hipótese é que sejam sais inorgânicos que poderiam estar presentes no meio da matriz carbonácea da biomassa (Alvarez *et al.*, 2014). Finalmente, na Figura 17 (c), são mostrados os macroporos gerados na superfície do *biochar*, evidenciados também pelo aumento da área BET citado anteriormente.



**Figura 17: Imagens de microscopia eletrônica do *biochar* de casca de arroz (a) seção transversal (b) seção longitudinal (c) poros criados no interior do carvão**

*Fonte: Alvarez et al. (2014)*

#### 2.4.6 Infravermelho próximo

A espectroscopia na faixa do infravermelho próximo fornece informação sobre as ligações químicas presentes no material, como O-H, C-H e C-O. São justamente estas ligações que devem minguar a medida que o teor de voláteis no *biochar* é reduzido, de forma que o infravermelho é uma análise que permite visualizar de maneira qualitativa o grau de pirólise da amostra. Assim, pode entrar como técnica substituta ou complementar das análises elementar e próxima para o *biochar*.

Chen *et al.* (2011) realizou análises de infravermelho próximo do *biochar* de casca de arroz, no entanto, no referido trabalho, não foram disponibilizadas as imagens dos espectros, sendo apenas comentadas as principais bandas, as quais correspondem as

seguintes ligações: -NH- em  $3445\text{ cm}^{-1}$ , -C=C- em  $1633\text{ cm}^{-1}$ , -CH<sub>3</sub> em  $1413\text{ cm}^{-1}$ , -C-O- em  $1098\text{ cm}^{-1}$ , e aromáticos meta-disubstituídos -C-H- em  $795\text{ cm}^{-1}$ . Não há informações sobre as bandas relacionadas à sílica. Ainda segundo Chen *et al.* (2011), não se encontram bandas relacionadas a ligação C-C, presentes na biomassa original. Em função de essa ligação ser bastante longa e possuir baixa energia de ligação, de  $332\text{ kJ/mol}$ , ela é prontamente quebrada no processo de pirólise, já que as ligações mais fracas são quebradas primeiramente na degradação térmica.

## 2.5 Caracterização do gás

O gás da pirólise compreende uma mistura de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e hidrocarbonetos leves de até 4 carbonos diluídos no gás de arraste. Os componentes da mistura são bastante simples e tem suas propriedades conhecidas, por isso usualmente a análise de cromatografia gasosa é a única realizada para os gases da pirólise.

Geralmente a única possibilidade de aplicação para o gás é a queima para obtenção de energia para o processo. O conhecimento da quantidade dos componentes do gás permite não só a avaliação de suas propriedades de queima, mas também o fechamento do balanço mássico e molar do processo. A observação da quantidade de CO<sub>2</sub> e CO gerados permite avaliar a intensidade das reações de decarboxilação e decarbonilação que ocorrem na quebra dos vapores (Alvarez *et al.*, 2014).

Na Tabela 26 são mostrados os rendimentos mássicos totais dos produtos gasosos em relação à biomassa, calculados a partir dos dados de Alvarez *et al.* (2014). Observa-se que a  $400\text{ °C}$  há pouquíssima geração de gases, ao passo que o teor de oxigênio no carvão (Tabela 23) está ainda em 9%. Elevando a temperatura para  $450\text{ °C}$  observa-se queda no rendimento de *biochar* de 32% para 25%, bem como a redução do teor de oxigênio de 9% para 1% e de carbono de 47% para 45%. Ao mesmo tempo, no gás há um salto na produção de CO e CO<sub>2</sub>, indicando que os dois fenômenos estejam relacionados.

**Tabela 26: Rendimentos mássicos dos produtos da pirólise rápida**

	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C
<b>%sólido</b>	32,0%	25,0%	25,0%	23,0%
<b>%líquido</b>	67,3%	70,5%	69,0%	67,2%
<b>%gás</b>	0,7%	4,5%	6,0%	9,8%
<b>H<sub>2</sub></b>	0,00%	0,01%	0,01%	0,05%
<b>CH<sub>4</sub></b>	0,00%	0,08%	0,16%	0,41%
<b>CO</b>	0,23%	1,71%	2,59%	6,01%
<b>CO<sub>2</sub></b>	0,44%	2,60%	2,99%	2,47%
<b>C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub></b>	0,01%	0,12%	0,24%	0,82%

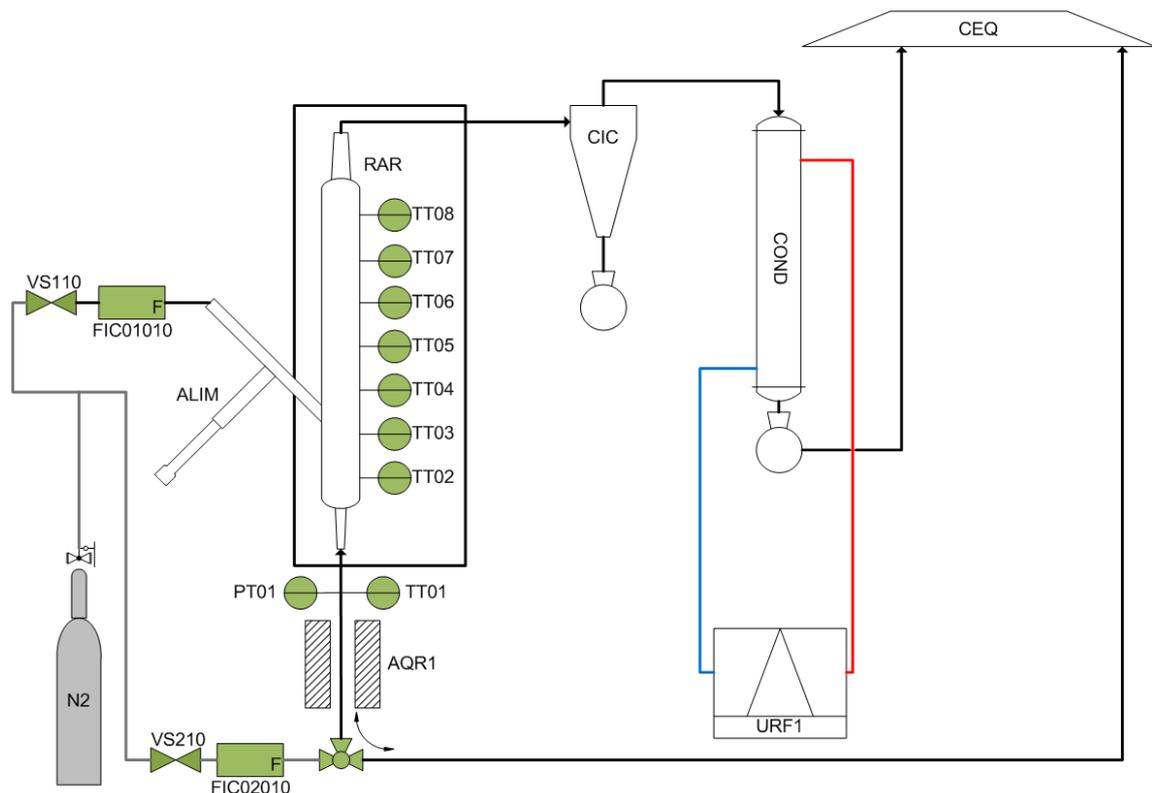
Fonte: Alvarez *et al.* (2014)

---

À medida que a temperatura aumenta, as reações de decarboxilação perdem a força e uma menor quantidade de CO<sub>2</sub> é gerado, ao passo que as reações de decarbonilação, formação de metano e de hidrogênio se tornam mais importantes. A 600 °C nota-se um aumento importante na geração de hidrocarbonetos leves devido à quebra cada vez mais intensa das espécies pesadas.

## Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Nesse capítulo são discutidos os materiais utilizados e etapas do procedimento experimental. Primeiramente é apresentado o estado dos equipamentos experimentais no início desta dissertação. Em seguida, são apresentados os pré-processamentos e caracterização da casca de arroz, metodologia de definição de pontos de operação e planejamento de experimentos. Por fim, são descritos o procedimento experimental, método de estimação de rendimentos e finalmente a caracterização dos produtos.



**Figura 18: Fluxograma de processo do equipamento de pirólise rápida laboratorial no estágio inicial da dissertação.**

### 3.1 Estágio Inicial da Planta de Pirólise Rápida

Nesta seção é apresentado o estado do equipamento laboratorial antes das alterações realizadas durante esta dissertação. O estado final é mostrado no capítulo de resultados. O sistema laboratorial compreende as etapas de alimentação (ALIM), reação (RAR), separação de carvão (CIC) e condensação de líquidos (COND), conforme esquematizado na Figura 18. Os equipamentos se encontram todos dentro de uma capela de exaustão (CEQ). Para fornecimento de fluido de resfriamento para a etapa de condensação, existe uma unidade de refrigeração (URF), localizada em uma bancada abaixo da capela.

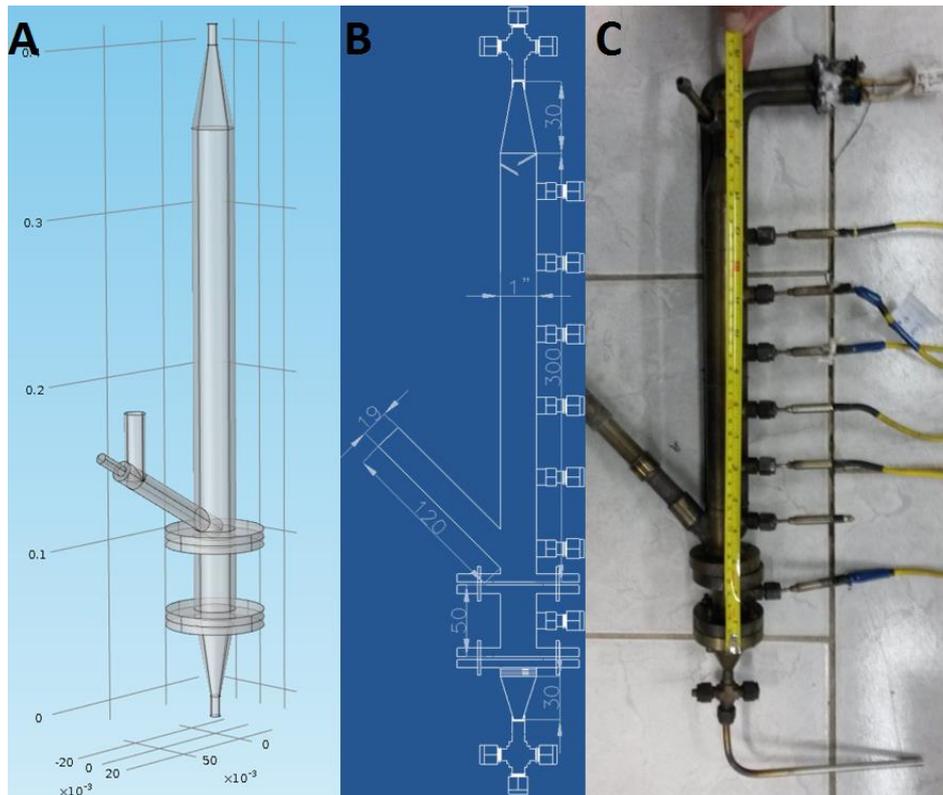
#### 3.1.1 Reator de leito fluidizado

O reator utilizado na planta de pirólise rápida foi projetado por (Borges, 2014), as condições de projeto previam a fluidização de areia com 0,1 mm de diâmetro, cerca de 115 mesh Tyler, em 10 vezes sua vazão mínima de fluidização com um tempo de residência de 1 segundo utilizando nitrogênio. Previu-se também uma entrada lateral em 45° de ângulo com a horizontal para alimentação de biomassa via pistão. Seguindo os resultados de (Borges, 2014), uma geometria aproximada foi construída e tem as seguintes propriedades:

**Tabela 27: Informações construtivas do reator de pirólise rápida.**

<b>Reator de Pirólise Rápida</b>		
Material	Aço Inoxidável ASTM-304	
Massa	2200	g
<b>Tubo Vertical</b>		
Comprimento	350	mm
Diâmetro Nominal	1	pol
Diâmetro Interno	23	mm
Área da Seção	410	mm <sup>2</sup>
Volume Interno	133	cm <sup>3</sup>
<b>Tubo Lateral (Alimentação)</b>		
Comprimento	120	mm
Diâmetro Nominal	¾	pol
Diâmetro Interno	16	mm

Na Figura 19 a seguir são mostrados desenhos do reator de pirólise rápida, ao lado é mostrado o reator real, construído em aço inox.



**Figura 19: A) Esquema tridimensional B) projeto bidimensional com cotas em mm C) Reator de pirólise rápida**

Observando a Figura 19, é possível identificar alguns itens estruturais do reator:

1. Cruzeta inferior: no fundo do reator existe uma cruzeta de  $\frac{1}{4}$ " por onde é injetado o gás de fluidização, eram previstos aqui tomadas de temperatura e pressão, no entanto foram retirados devido à forte restrição do fluxo. Atualmente, a cruzeta inferior auxiliar no pré-aquecimento do gás de fluidização entrante.
2. Cone inferior: no topo dessa peça existe uma malha de aço de 120 mesh tyler para contenção do sólido fluidizado e distribuição do gás de arraste. O cone é conectado por flange a uma seção de prolongamento.
3. Seção de prolongamento: essa seção independente contém o leito fluidizado e foi prevista para que pudesse ser modificada a altura de alimentação de biomassa.
4. Tubo vertical: é o principal componente do reator, nele existe o espaço para escoamento dos produtos da pirólise e fluidização do leito de partículas inertes. É conectado à seção de prolongamento por flange.
5. Tubo lateral: o tubo lateral é a via de alimentação de biomassa, a ele são conectados os sistemas de alimentação. Encontra-se soldado ao tubo principal do reator a cerca de 70 mm de altura da malha de sustentação do leito.
6. Entradas laterais para termopares: existem sete entradas laterais de  $\frac{1}{4}$ " onde podem ser inseridos termopares para acompanhamento do perfil de temperatura durante o aquecimento do reator e reação de pirólise.

7. Chicanas: situadas na parte superior do tubo vertical, tem a função de evitar perdas de leito inerte durante possíveis golfadas de vazão.
8. Cone superior: o cone superior tem a função de suavizar a saída de vapores e carvão da pirólise, evitando entupimentos na redução de diâmetro. O diâmetro deve ser reduzido para minimizar o tempo de residência dos produtos em condições que não sejam as do reator de pirólise.
9. Cruzeta superior: foi soldada uma cruzeta à parte superior do reator para direcionamento da saída de produtos e medições de pressão e temperatura. Também aqui não são realizadas medições para evitar restrição do fluxo.

### 3.1.2 Sistema de alimentação de gases

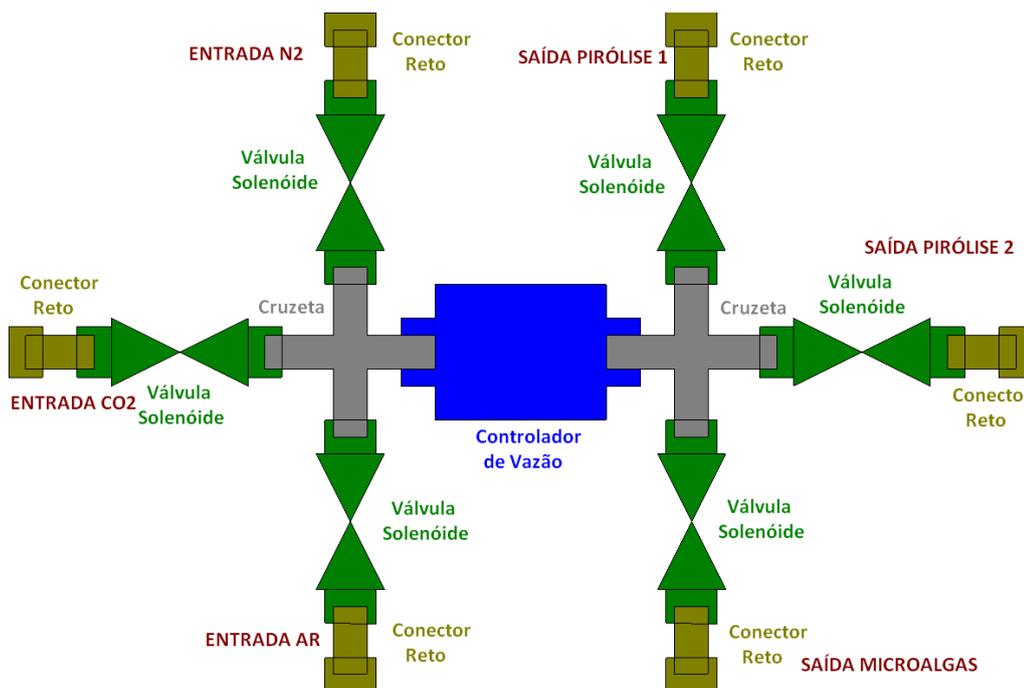
O sistema de alimentação de gases fornece, atualmente, nitrogênio, ar e gás carbônico à planta de pirólise rápida e a uma planta de criação de microalgas. Situa-se fora da bancada de operação em um painel dedicado. Os componentes principais do sistema são seis controladores de vazão mássica (FICs) da marca OMEGA. Estão presentes seis aparelhos:

- 3x FMA5520: 0 a 10 NL/min
- 1x FMA5512: 0 a 0,5 NL/min
- 2x FMA5508: 0 a 0,1 NL/min

Cada controlador de vazão recebe um sinal de Setpoint de 0 a 5 V DC do sistema de controle, mostra a leitura de vazão em um display embarcado e envia ao controle um sinal de 0 a 5 V DC com a leitura de vazão atual. Além disso, cada um possui um conjunto de válvulas solenoides acionadas via CLP, conforme visto na Figura 20, de maneira que pode enviar um dos três gases disponíveis a um dos seguintes destinos:

- Saída Pirólise 1: entrada inferior dos reatores de pirólise rápida.
- Saída Pirólise 2: entrada lateral e/ou auxiliar dos reatores.
- Saída Microalgas: utilização na planta de microalgas

Desta forma é possível injetar uma mistura definida de gases a uma das saídas utilizando-se dois ou mais controladores de vazão. No momento, entretanto, como se utiliza apenas nitrogênio, geralmente são utilizadas apenas dois FICs de maior vazão, como mostrado na Figura 31. Com a vazão fixada, é possível acompanhar, no sistema supervisor, a leitura de pressão de um transmissor de pressão manométrica (PT01), situado em linha à montante do reator de pirólise.



**Figura 20: Esquema de montagem de cada FIC**

### 3.1.3 Sistema de alimentação

A alimentação de biomassa ao reator é realizada pela entrada lateral do reator, a motivação para esse método na fase de projeto era inserir a biomassa diretamente para dentro do leito inerte fluidizado. A injeção usual pela parte superior do reator não era possível de antemão devido à limitação de altura da capela de exaustão.



**Figura 21: Reator de pirólise com sistema de alimentação por pistão.**

Na fase do projeto, previu-se a injeção de biomassa utilizando um pistão manual e uma injeção auxiliar de nitrogênio, visto na Figura 21. O sistema previa a alimentação de

20 g de biomassa sem possibilidade de recarga. Os testes de pirólise com esse sistema não foram satisfatórios devido aos constantes entupimentos, dificuldade no manuseio do sistema e, conseqüentemente, da taxa de alimentação.

#### 3.1.4 Sistema de aquecimento

O sistema de aquecimento inicial tinha por objetivo aquecer o reator de pirólise utilizando apenas uma corrente de gás de arraste pré-aquecida. Baseado em simulações prévias, foi projetada e construída uma resistência de passagem e um isolamento cerâmico rígido para o reator, mostrados na Figura 22. O sistema mostrou eficaz no pré-aquecimento do gás de arraste, entretanto, na prática, não era eficiente no aquecimento do reator devido a alguns aspectos, a citar:

- Baixa potência útil

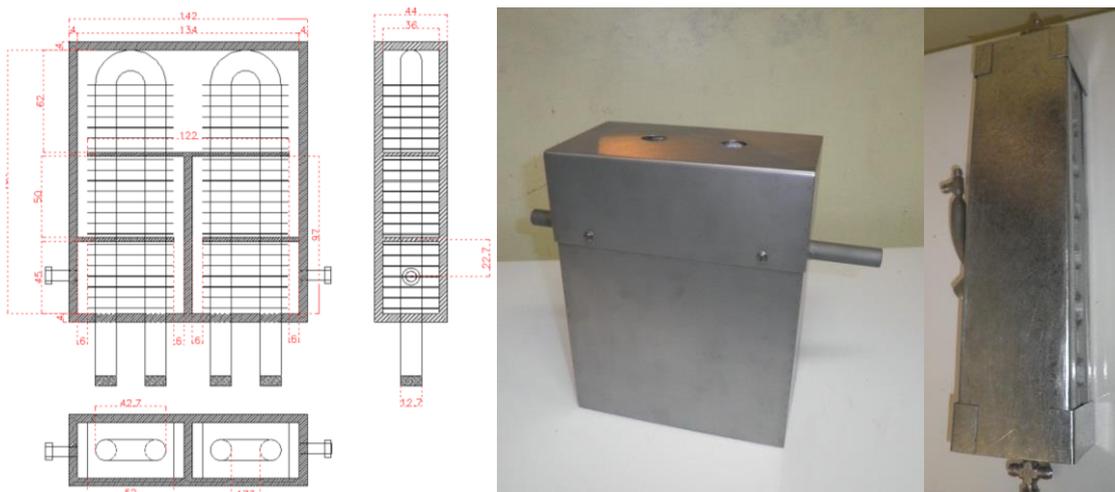
O sistema geraria uma corrente da ordem de 10 g/min de nitrogênio aquecida até 700 °C, carregando cerca de 200 W de calor em relação a um corpo a 25 °C. A potência foi insuficiente frente ao calor necessário para aquecer e manter aquecido o reator de 2,2 kg de aço inox, que pode ser aquecido através desse sistema apenas até 70 °C.

- Deficiência de isolamento térmico do sistema

O isolamento térmico do reator não possuía dimensões nem material adequados para manter o reator aquecido. Além disso, a tubulação pré e pós-reator não possuía isolamento térmico algum.

- Ausência de controle interno

O sistema possuía uma potência de aquecimento de 1400 W para que houvesse um aquecimento rápido, entretanto não havia controle da temperatura interna do forno, o que levou à sua destruição.



**Figura 22: Projeto e imagem da resistência de aquecimento de gás de arraste (esquerda) e reator com isolamento cerâmico rígido.**

### 3.1.5 Transmissão de temperatura

Ao longo do reator de pirólise existem sete tomadas laterais de  $\frac{1}{4}$ ", separadas uma da outra por 5 cm de altura, que são utilizadas para a inserção de sensores de temperatura. Atualmente, são utilizados termopares do tipo K devido à sua robustez e baixo custo. Os termopares tem a ponta inserida dentro da seção de prolongamento e tubo vertical do reator, permitindo a leitura de temperatura do leito fluidizado e dos produtos da pirólise.

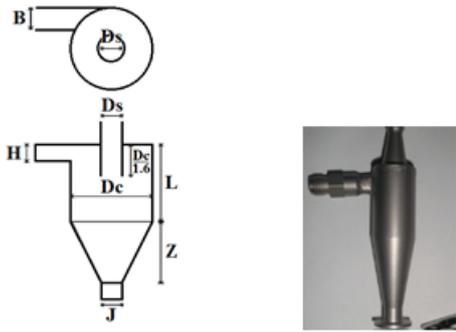
### 3.1.6 Sistema de separação de sólidos (Ciclone)

Após o reator de pirólise, há um ciclone de tipo Lapple para separação dos sólidos. O carvão e biomassa não pirolisada são coletados na parte inferior do ciclone, enquanto uma mistura de vapores de bio-óleo e gases combustíveis é conduzida à parte superior.

O ciclone foi projetado com um diâmetro de corte ( $D_{cp}$ ) de  $6,5 \mu\text{m}$ , visando capturar com 100% de eficiência partículas de carvão com  $65 \mu\text{m}$  de diâmetro e massa específica ( $\rho_p$ ) de  $97 \text{ kg/m}^3$ . A velocidade de entrada do ciclone ( $v_{in}$ ) escolhida foi de  $10 \text{ m/s}$  e a viscosidade ( $\mu$ ) e massa específica do gás ( $\rho$ ) foram de  $0,035 \text{ cP}$  e  $0,472 \text{ kg/m}^3$ , referentes ao nitrogênio a  $450^\circ\text{C}$  (Borges e Trierweiler, 2012). O diâmetro do ciclone ( $D_c$ ) foi calculado em  $17 \text{ mm}$  pela Equação (1) segundo a metodologia de (Lapple, 1951). A Tabela 28 apresenta as dimensões características do ciclone Lapple.

$$D_c = \frac{40 \cdot \pi \cdot v_{in} \cdot (\rho_p - \rho) \cdot D_{cp}^2}{9 \cdot \mu} = 17 \text{ mm} \quad (1)$$

Tabela 28: Dimensões Características do ciclone do tipo Lapple.

Parâmetro	Correlação	Geometria Ciclone Lapple
<b>B</b>	$0,25 D_c$	
<b>D<sub>s</sub></b>	$0,50 D_c$	
<b>H</b>	$0,50 D_c$	
<b>L</b>	$2,00 D_c$	
<b>z</b>	$2,00 D_c$	
<b>J</b>	$0,25 D_c$	

### 3.1.7 Sistema de condensação térmica

O sistema de condensação térmica consiste em uma série de condensadores alimentados por uma unidade de refrigeração de fluido.

- **Sistema de refrigeração**

A refrigeração conta com um compressor de  $1 \frac{1}{2}$  CV de potência e uma bomba de  $\frac{1}{2}$  CV, capaz de fornecer uma vazão de até  $130 \text{ L/min}$  de fluido refrigerado, dependendo das

restrições ao fluxo. O sistema utiliza um controlador de temperatura modelo TLZ-10 com a medida de temperatura feita por um termistor. A definição da temperatura de operação e o acionamento do sistema são manuais e independentes do sistema de controle da planta de pirólise.

O líquido aquecido, vindo da bancada de operação, é refrigerado ao passar por um resfriador de placas e armazenado em um reservatório, onde está a medição de temperatura. O controlador liga e desliga o compressor de refrigeração, mantendo a temperatura no reservatório com uma histerese positiva de 2 °C, ou seja, desligando o compressor ao chegar na temperatura de setpoint, T, e ligando o compressor ao chegar em T+2°C. O fluido frio no reservatório é então bombeado e enviado de volta aos condensadores por uma linha de mangueiras de silicone de ½".

- **Condensadores**

Nos condensadores parte dos voláteis e a maioria da água são condensados através do seu resfriamento. Na planta laboratorial são utilizados dois tipos de condensadores, de bolas e espiral, apresentados na Figura 23.

#### Condensador de esferas:

O condensador de esferas possui um tubo interno de 12 mm de diâmetro intercalado com 8 esferas de 30 mm de diâmetro, com uma área de troca térmica de aproximadamente 260 cm<sup>2</sup>. Esse modelo possui as vantagens de ser bastante resistente a entupimentos e de ser facilmente lavado mecanicamente devido ao maior espaço interno e facilidade de acesso.

#### Condensador Espiral:

O condensador modelo espiral tem um tubo interno de 6 mm que percorre 15 voltas dentro da camisa de resfriamento, tendo uma área de troca térmica de cerca de 330 cm<sup>2</sup>. Esse modelo é de difícil lavagem, pois não há a possibilidade de intervenção mecânica. Sua vantagem está na centrifugação da névoa passante, o que auxilia na condensação dos líquidos.

Ambos condensadores são de vidro borossilicato devido à resistência química do material, o que permite a utilização de diversos solventes para lavagem. Além disso, é possível a visualização interna do equipamento, qualidades que facilitam o processo de limpeza.

Do lado da camisa de refrigeração (externo), os condensadores possuem duas entradas de ½" para o fluido, uma no topo e uma no fundo. Opera-se em contra-corrente, injetando fluido frio pelo fundo e os vapores da pirólise pela parte superior. Sabe-se que o vidro não é bom condutor de calor, com condutividade térmica de apenas 1,4 W/m.K, entretanto, através da leitura de temperatura de saída, tem mostrado um resfriamento suficiente da chegando em média a 5°C acima da temperatura do fluido refrigerante já no primeiro condensador.

Abaixo dos condensadores existe uma junta esmerilhada macho para acoplamento dos coletores de líquidos. Para coleta, são utilizados balões de vidro de 80 mL de volume.

Os balões possuem uma junta esmerilhada fêmea na parte superior para engate no condensador e um tubo lateral de 5 mm de diâmetro. Ao tubo lateral, são conectadas mangueiras de silicone para encaminhar os vapores restantes à entrada do próximo condensador, conforme visto na Figura 24.

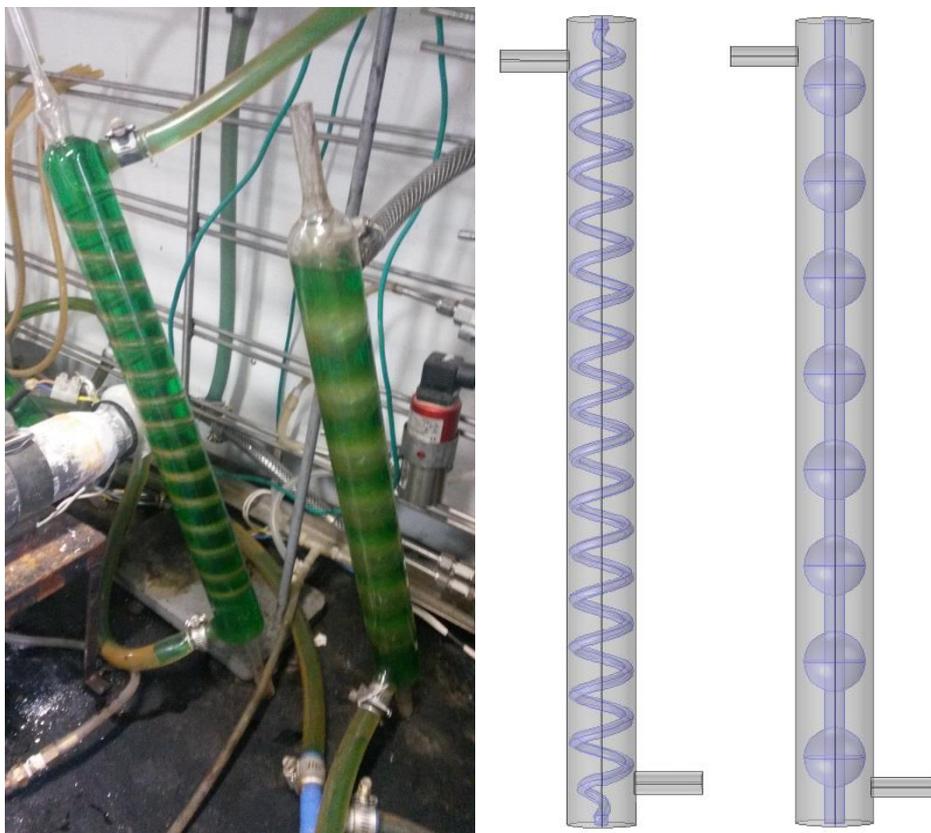


Figura 23: Condensadores utilizados experimentalmente e modelos 3D

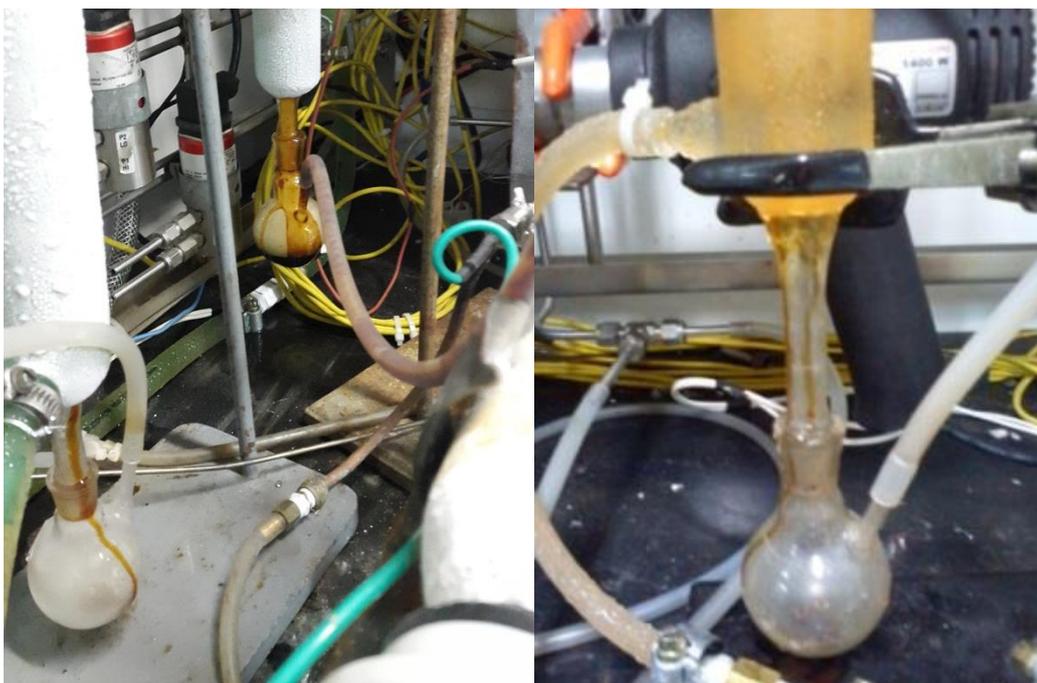


Figura 24: Balões de coleta de bio-óleo

Os líquidos condensados se depositam nas paredes dos condensadores e no fundo dos balões. Atualmente não são pirolisadas quantidades suficientes para preencher os balões de coleta.

## 3.2 Pré-processamento da biomassa

Para o pré-processamento da casca de arroz, foram realizadas a moagem, classificação granulométrica e secagem. A secagem é a última etapa, seguida apenas do armazenamento, para evitar que a amostra exposta à se umidifique novamente.

### 3.2.1 Moagem da casca de arroz

A casca *in natura* foi inicialmente moída em um processador de alimentos por 1 h. O aparelho é preenchido e opera fechado, por isso foram utilizadas bateladas de 200 g de casca. A primeira moagem serve apenas para facilitar a inserção de casca no segundo moedor, pois o mesmo tende a rejeitar a admissão da casca inteira, arremessando-a para fora.

Após a primeira moagem, as bateladas foram novamente moídas em um moinho de facas, que opera continuamente. Foi utilizada no fundo do moinho uma peneira de 355  $\mu\text{m}$ , ou 42 mesh Tyler. As granulometrias intermediárias, de 42 a 100 mesh Tyler, foram obtidas em maior abundância e mais rapidamente com esse aparelho.

### 3.2.2 Classificação da casca de arroz moída

A casca moída foi classificada utilizando um conjunto de 5 peneiras e uma base para coleta de fundo. Em cada classificação, foram peneiradas 200 g de biomassa. As peneiras são agitadas por uma plataforma vibratória por um período de 30 minutos. A distribuição granulométrica da casca de arroz moída é mostrada na Figura 25 a seguir.

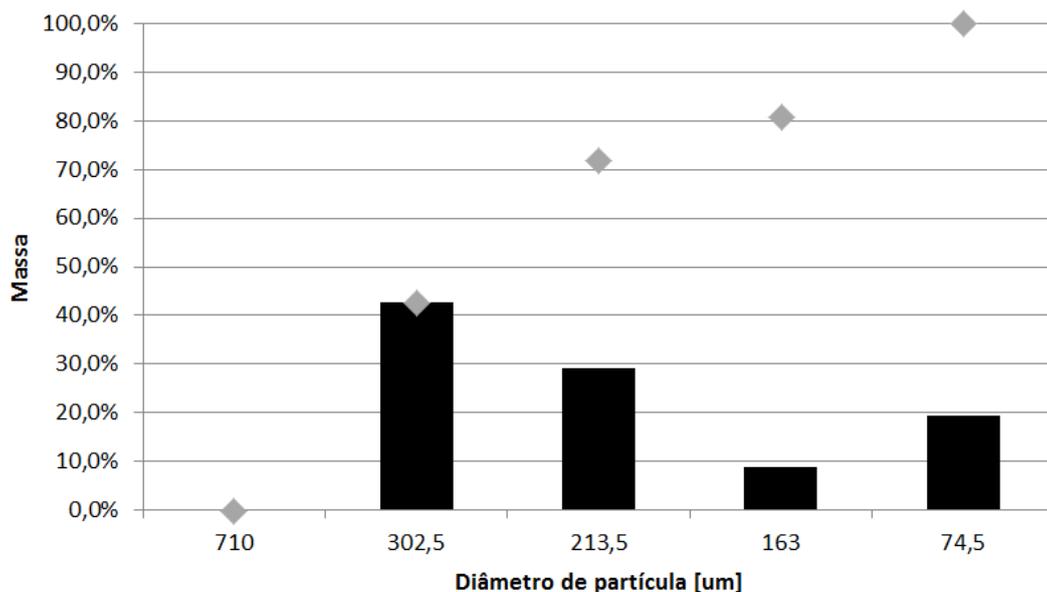


Figura 25: Distribuição granulométrica da casca de arroz moída

### 3.2.3 Secagem

A casca de arroz moída foi seca em estufa a 80 °C por um período de 24 horas. Dentro da estufa, para comportar as porções de biomassa, foram usadas plataformas de papel alumínio. Procura-se não formar camadas mais grossas do que 2 cm de altura para evitar a influência da transferência de massa no processo.

### 3.2.4 Armazenamento

Após a secagem, a biomassa foi armazenada em recipientes de polietileno com tampa de rosca para vedação. Para garantir que a biomassa permaneça seca, foram colocadas porções de sílica gel dentro dos recipientes.

## 3.3 Caracterização da biomassa

### 3.3.1 Análise próxima

A Análise termogravimétrica foi realizada em uma termobalança *SDT Q600*. A rampa de aquecimento foi de 20 °C/min até 800 °C e depois estável por 20 minutos a 800°C. Foi utilizado apenas nitrogênio como gás de arraste. O teor de cinzas foi obtido separadamente colocando as amostras expostas ao ar em uma mufla a 600°C por um período de 24 h.

## 3.4 Definição dos Pontos de Operação

O reator de leito fluidizado é o equipamento mais importante de todo o processo de pirólise rápida, a ele estão associadas as principais variáveis de processo. Para que seja operado de forma correta dentro dos pontos de operação desejados, foi utilizada a metodologia apresentada na Figura 26, descrita a seguir.

As variáveis que podem ser controladas no sistema de pirólise rápida são temperatura, fluxo mássico de nitrogênio e taxa de alimentação. Entretanto, existem parâmetros de entrada associados à escolha do leito que devem ser modificados antes do experimento, sendo o próprio material escolhido, altura de preenchimento e granulometria.

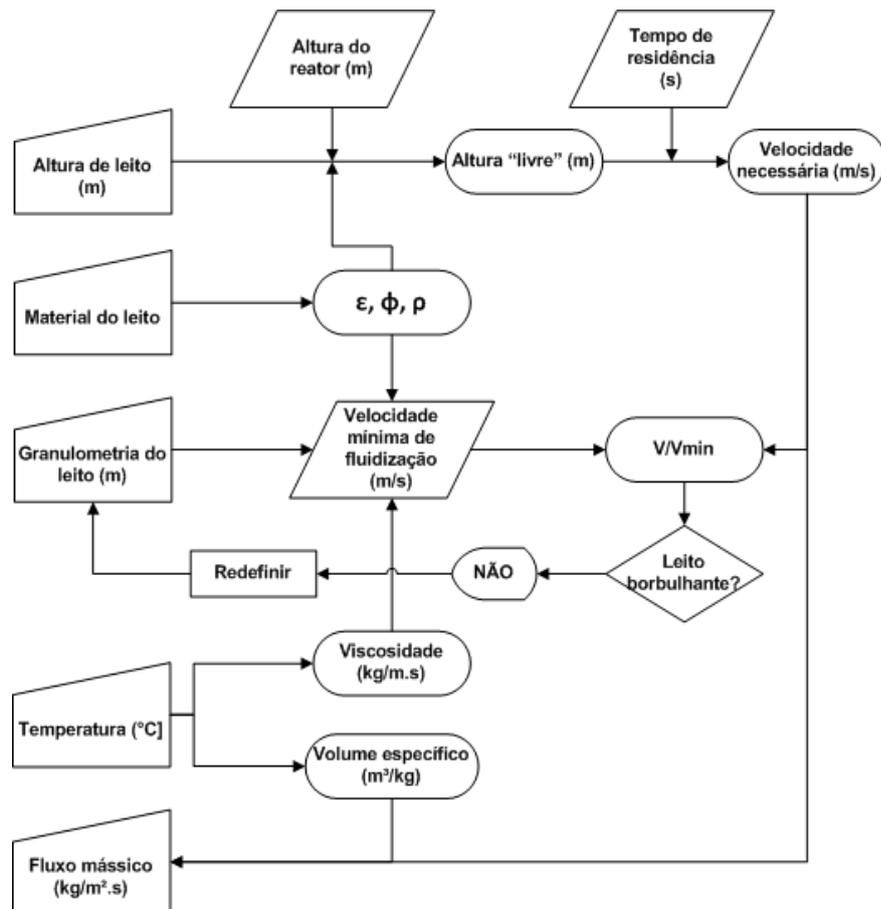
Os parâmetros que se deseja explorar geralmente são temperatura e tempo de residência dos vapores, sendo o último estimado pela Equação (2):

$$t_{res} = \frac{h_{reator} - h_{leito} \cdot (1 - \varepsilon)}{v_{gás}} \quad (2)$$

Onde no numerador  $h_{reator}$  é a altura do reator,  $h_{leito}$  é a altura de leito carregada e  $\varepsilon$  sua porosidade, descrevendo o caminho livre para o gás passante. No denominador aparece  $v_{gás}$ , a velocidade do gás de arraste, dada pela Equação (3):

$$v_{gás} = \frac{\dot{m}_{gás}}{\rho_{gás} \cdot A_{S reator}} \quad (3)$$

Onde  $\dot{m}_{gás}$  é a taxa mássica de gás,  $\rho_{gás}$  sua massa específica e  $A_{S reator}$  a área da secção do reator cilíndrico.



**Figura 26: Processo de escolha do ponto de operação para o reator de leito fluidizado.**

O efeito da taxa de alimentação de biomassa na redução do tempo de residência, e em  $\dot{m}_{\text{gás}}$ , pode ser estimado caso se conheçam os rendimentos de produto gás e vapor da pirólise, bem como seus pesos moleculares aproximados. É também possível fazer uma estimativa através da pressão do sistema durante a alimentação, uma vez que existe uma relação desta com a vazão de gases, como será descrito adiante. A vazão extra de vapores da pirólise não é contabilizada para fins de fluidização, porque a vaporização não se dá necessariamente abaixo ou mesmo dentro do leito. No entanto, quando elevada, a vazão de produtos poderia levar ao arraste inesperado de leito para fora do reator.

A temperatura e a pressão afetam a operação de sistemas partícula-fluido porque afetam a massa específica e viscosidade dos gases. O aumento de temperatura reduz a massa específica e aumenta a viscosidade do gás. O aumento de pressão aumenta a massa específica do gás, enquanto sua influência na viscosidade é desprezível. A viscosidade dos gases afeta essencialmente velocidade mínima de fluidização, conforme será visto a seguir.

A pressão de operação do sistema não é controlada, mas costuma ser próxima à ambiente, com valores típicos inferiores a 200 mbar manométricos decorrentes apenas da perda de carga nos equipamentos. A perda de carga média associada apenas ao leito fluidizado é igual à razão entre seu peso e a área do reator, com valor de 8,3 mbar para um leito de 35 g, por exemplo.

### 3.4.1 Escolha de variáveis

Inicialmente são escolhidos temperatura e tempo de residência desejados, bem como taxa de alimentação, material de leito e a altura de leito estático. É definida a velocidade de gás de arraste necessária através da Equação (2).

### 3.4.2 Cálculo da granulometria do leito

A granulometria do leito influencia a velocidade mínima do gás de arraste para que haja fluidização. Para o leito fluidizado borbulhante, sugere-se operar a velocidades superiores a 4 vezes a mínima de fluidização (Jae *et al.*, 2014). O cálculo da velocidade mínima de fluidização pode ser obtido experimentalmente ou obtido pela equação de Ergun (Kunii, Levenspiel e Levenspiel, 1991):

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \left( \frac{d_p v_{mf} \rho_{gás}}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \left( \frac{d_p v_{mf} \rho_{gás}}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_{gás} (\rho_s - \rho_{gás}) g}{\mu^2} \quad (4)$$

Onde  $d_p$  é o diâmetro das partículas do leito,  $v_{mf}$  a velocidade mínima de fluidização,  $\mu$  é a viscosidade do gás,  $\varepsilon_{mf}$  é a porosidade do leito no início da fluidização,  $\phi_s$  é a esfericidade das partículas,  $\rho_s$  a massa específica dos sólidos e  $g$  a constante gravitacional. A escolha do diâmetro de partícula deve ser tal que:

$$v_{mf} \leq \frac{v_{gás}}{4}. \quad (5)$$

A velocidade mínima de fluidização do carbetto de silício utilizado como leito neste estudo foi obtida experimentalmente à temperatura ambiente em uma réplica do reator em vidro. Com os dados experimentais são estimados os parâmetros para a equação de Ergun, esses são utilizados para o cálculo da velocidade mínima de fluidização para as temperaturas de operação do processo.

### 3.4.3 Cálculo do fluxo mássico do gás de arraste

O fluxo mássico de gás de arraste é calculado pela Equação (3). Devido às reduzidas pressões do processo, a massa específica do gás ( $\rho_{gás}$ ) é aproximada pela lei dos gases ideais, enquanto a viscosidade do gás é aproximada por correlações empíricas.

A Figura 27 mostra o fluxo mássico mínimo de fluidização ( $\dot{m}_{gás}/A_{S\ reator}$ ) calculado a partir da Equação de Ergun para partículas de carbetto de silício de diferentes diâmetros em diferentes temperaturas de operação. São apresentados os diâmetros correspondentes a 80, 60, 48, 42, 28 e 24 *mesh* Tyler. Percebe-se uma redução da ordem de 30% no consumo de gás de arraste com o aumento da temperatura de 450 °C para 650 °C. O fenômeno se deve à redução de massa específica e aumento da viscosidade do gás de arraste.

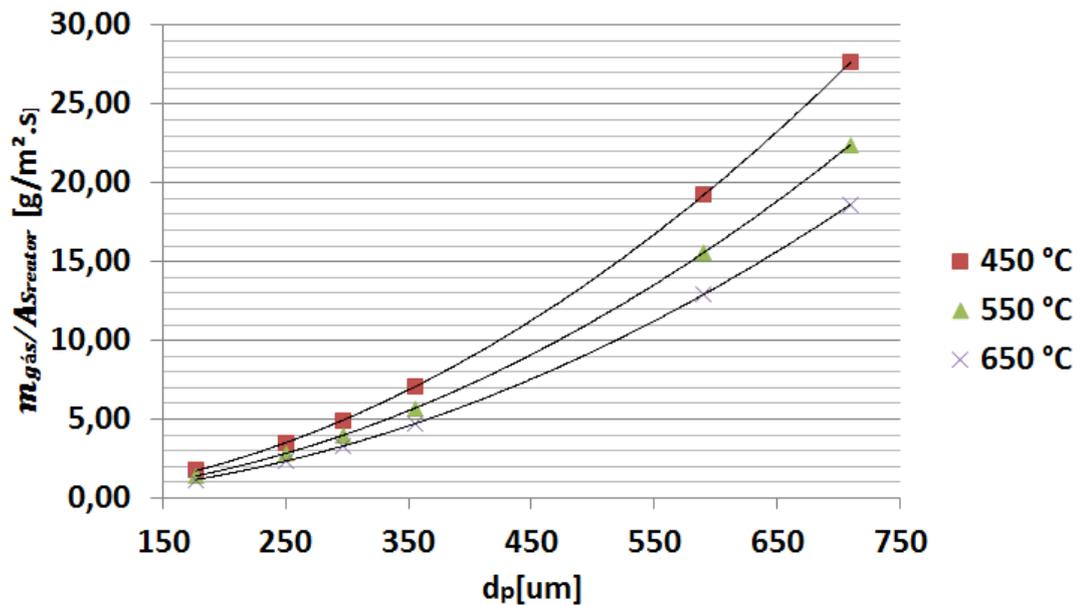


Figura 27: Fluxo mássico mínimo de fluidização de SiC com diferentes diâmetros em diferentes temperaturas.

### 3.5 Planejamento experimental

Para a primeira etapa do planejamento experimental, optou-se por explorar a temperatura como variável, sendo que é a que possui maior influência sobre os produtos. Foi utilizado um planejamento experimental fatorial  $2^1$  com repetição no ponto central, os níveis são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29: Níveis do planejamento experimental

Nível	-1	0	+1
T [°C]	450	525	600

Os parâmetros que foram fixados são listados na Tabela 30. A primeira observação pertinente sobre os parâmetros fixados é a utilização de carbetos de silício como material de leito. Como foi visto anteriormente, o carbetos de silício é um bom condutor térmico e também é um bom absorvedor de micro-ondas. O material foi escolhido por existir também no laboratório um sistema de pirólise rápida auxiliada por micro-ondas em desenvolvimento, assim, para permitir a comparação entre os resultados da técnica comum e via micro-ondas, optou-se por utilizar o mesmo material em ambas.

**Tabela 30: Parâmetros fixados no planejamento experimental**

PARÂMETRO	VALOR	DESCRIÇÃO
$d_{p\_biom}$ [ $\mu\text{m}$ ]	<b>220</b>	Casca moída de 42 a 100 mesh Tyler
$t_{res\ voláteis}$ [s]	<b>0,35</b>	Calculado a 525 °C, a vazão de nitrogênio é 8,4 NL/min
vazão de alimentação [kg/min.m <sup>2</sup> ]	<b>35,0</b>	0,8 kg/h ou 13,3 g/min
altura de leito [cm]	<b>4,9</b>	Carga de 30 g de SiC
$v/v_{min\_flu}$	<b>2,7</b>	$v = 73\text{ cm/s}$ : $v_{min\_flu} = 27\text{ cm/s}$
$d_{p\_leito}$ [ $\mu\text{m}$ ]	<b>472</b>	Partículas de 28 a 42 mesh Tyler
material do leito	SiC	Material absorvedor de microondas
consumo de gás de arraste [g <sub>gás</sub> /g <sub>biom</sub> ]	<b>0,68</b>	9,6 g/min de N <sub>2</sub> : 13,3 g/min de biomassa
gás de arraste	<b>N<sub>2</sub></b>	Inerte e barato

A segunda observação está no grau de agitação, que está abaixo do valor de 4,0. Isso é uma consequência da utilização do carbeto de silício como leito, pois não havia material mais fino disponível para utilização. Por outro lado, não foi aumentada a vazão de nitrogênio porque o tempo de residência se tornaria curto demais e temia-se o arrasto de partículas de biomassa para fora do reator sem que houvesse pirólise.

Inicialmente pretendia-se utilizar a casca de arroz *in natura*, mas o diâmetro da biomassa passou a ser reduzido com uma etapa de moagem, que foi inclusa por dois motivos principais:

#### Bloqueio de fluidização

Observou-se em testes de fluidização a frio que a biomassa *in natura* era capaz de impedir a fluidização. Uma quantia de carvão da casca de arroz *in natura*, obtido em experimentos prévios, foi alimentado ao reator frio operando na vazão experimental. Observou-se que o carvão se deslocava através do reator, se depositando, por fim, acima do leito de carbeto de silício, onde ficava estático, formando um leito fixo.

Após o acúmulo de uma quantia de carvão, a fluidização do leito inerte abaixo da camada de carvão cessava. Esse fenômeno se deve possivelmente à razão entre o diâmetro do reator e o tamanho das partículas ser demasiadamente baixa, como o carvão praticamente a mesma forma da casca original, suas partículas possuem até 12 mm de comprimento e 3 mm de largura, enquanto o reator tem apenas 22 mm de diâmetro. Desta forma, trabalhar com a casca de arroz *in natura* só será possível em um reator de maior diâmetro.

### Bloqueio do alimentador

Nos testes da casca de arroz inteira com o alimentador contínuo, o mecanismo travou devido ao atrito das partículas grandes com a armadura. Com a biomassa moída não há restrição do fluxo qualquer, inclusive sendo possível mover a roda dosadora manualmente com facilidade.

#### *3.5.1 Continuação do planejamento experimental*

Após a conclusão da primeira fase de experimentos, observou-se que a casca de arroz não estava sendo completamente pirolisada nas temperaturas de 450 e 525 °C. Assim optou-se por aumentar o parâmetro altura de leito de 49 para 65 mm e verificar se haveria melhoria nos rendimentos, o que se esperava devido à aproximação com a altura de alimentação e aumento da inércia térmica. Deste modo, foi realizado o mesmo planejamento anterior, variando temperatura, para uma nova altura de leito.

## **3.6 Procedimento Experimental**

### *3.6.1 Aquecimento*

O início do processo de aquecimento define o início do procedimento experimental. Os mecanismos de aquecimento são acionados e a temperatura acompanhada pelo sistema supervisor. Durante o processo é pesado e injetado o leito de inertes. O reator pode apresentar diferenças de temperatura de até 50 °C entre um ponto e outro até que se inicie a fluidização.

### *3.6.2 Fluidização*

A fluidização reduz os gradientes de temperatura para a faixa dos 5 °C, com o seu início passa a ser monitorada a pressão do sistema. A pressão inicial do sistema todo, sem vazamentos, costuma ficar na casa dos 70 mbar manométricos.

A fluidização é feita utilizando ar até que se esteja próximo da temperatura experimental, para economia de nitrogênio, após a troca de gases se aguarda cerca de 5 minutos antes de realizar a alimentação de biomassa para purga de oxigênio do sistema.

### *3.6.3 Alimentação*

O carregamento de biomassa no silo é realizado previamente, durante a etapa de aquecimento do reator, a porção inserida no silo é pesada, contendo cerca de 150 g. Apesar de se pretender pirolisar 100 g de casca, é alimentada uma quantidade maior de biomassa para que não haja problemas na entrada de material no dosador, garantindo uma taxa de alimentação constante. Com o silo carregado e a fluidização com nitrogênio estabelecida, aguarda-se somente que a temperatura experimental seja atingida para alimentação de biomassa ao reator.

Através do acionamento da alimentação elétrica pelo operador, o motorreductor começa a girar e após cerca de ¼ de volta inicia a descarga de biomassa. Há um aumento da pressão, observado pelo operador via supervisor, que estabelece um padrão oscilatório. Esse padrão ocorre devido à baixa rotação do alimentador e as sucessivas

golfadas de biomassa pela descarga dos pequenos setores do dosador, são 30 ciclos por minuto na rotação de 3 rpm.

#### 3.6.4 Finalização

Antes que acabe toda a biomassa do silo, a alimentação é cessada. Após o cessar da alimentação, desligam-se os mecanismos de aquecimento do sistema. A fluidização é continuada por mais alguns minutos para que o restante de *biochar* saia de reator e o bio-óleo escorra até os recipientes. O carvão e o bio-óleo dos recipientes são removidos e quantificados.

#### 3.6.5 Extração e lavagem

Após a remoção do bio-óleo que escorreu até os recipientes, ainda resta o bio-óleo impregnado nos condensadores e no precipitador eletrostático. Essas frações de produto são extraídas através da lavagem dos equipamentos com diclorometano. O extrato é deixado em uma capela de exaustão para evaporação do solvente volátil até que a amostra tenha uma massa constante, o que resta após essa evaporação é quantificado como bio-óleo.

Apesar disso, nem todo o resíduo é removido na extração. Após esse procedimento, é realizada uma lavagem mecânica dos condensadores e precipitador com escovas e o uso de acetona. A lavagem é conduzida até que os equipamentos fiquem clarificados.

Após o resfriamento do reator, o mesmo é aberto para remoção do resíduo sólido contido em seu interior, que consiste do carvão de silício misturado à uma pequena quantidade de carvão que não foi arrastado.

#### 3.6.6 Armazenamento das amostras

Os bio-óleos obtidos foram armazenados em tubos de ensaio e durans de vidro com tampas plásticas. Os frascos foram mantidos em um *freezer* a -25 °C para minimizar o efeito de envelhecimento do bio-óleo.

### 3.7 Estimação de Rendimentos

A seguir são descritos os processos de quantificação dos produtos gerados e cálculo dos rendimentos. Para melhor entendimento do que será explicado, a Figura 28 sumariza as operações e os materiais envolvidos no experimento de pirólise rápida, identificando também as frações que são quantificadas para cálculo dos rendimentos.

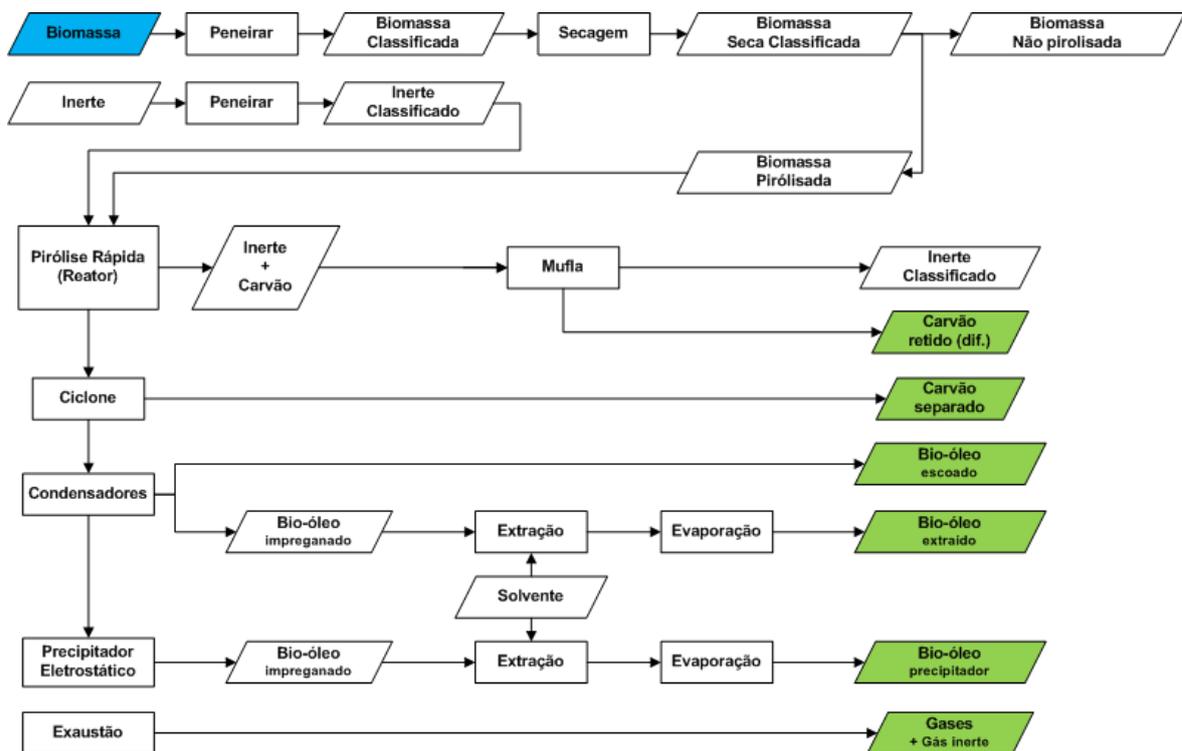
#### 3.7.1 Biomassa pirolisada

A quantidade de biomassa assumida como pirolisada é a injetada no silo de alimentação subtraída da biomassa restante nesse silo após o experimento.

#### 3.7.2 Biochar

O *biochar* é quantificado pela soma de duas frações. A primeira é aquela retida pelo ciclone, que fica depositada no coletor de sólidos, um erlenmeyer, e pode ser simplesmente pesada. A segunda fração de *biochar* é destruída e sua massa obtida por diferença. A mistura de leito e *biochar* retido dentro do reator é colocada na mufla para

queima do carvão, ao fim da queima as cinzas são sopradas, a massa inicial reduzida da remanescente é a massa de carvão retido.



**Figura 28: Fluxograma de operações e materiais envolvidos no experimento**

Eventualmente, durante a etapa de lavagem dos condensadores, foi coletada uma quantia de *biochar*. Para quantificação dessa quantia, o caldo de carvão e acetona foi coletado e deixou-se evaporar o solvente, e os sólidos pesados posteriormente.

### 3.7.3 Alcatrão

Na mangueira que conecta o ciclone ao primeiro condensador, existe a formação de um material negro que é líquido enquanto aquecido, após o resfriamento, no entanto, o material se solidifica e assume uma aparência vítrea, conforme visto na Figura 29. Esse material é considerado alcatrão, pois apesar de ser sólido é solúvel em diclorometano. Devido à diferença entre essa fração e o bio-óleo, ela é quantificada separadamente. A quantificação é feita pela pesagem da mangueira antes e após o experimento, a diferença de peso é considerada alcatrão.

### 3.7.4 Bio-óleo

O bio-óleo, conforme mencionado, é obtido em três frações distintas:

- 1 Bio-óleo bruto: é aquele que escorre até os coletores de líquido, a quantificação é feita por pesagem simples do material.
- 2 Bio-óleo extraído: extraído com solvente, após evaporado o solvente a fração é pesada.

- 3 Bio-óleo do precipitador: também extraído com solvente, pesado após a evaporação.



**Figura 29: Alcatrão impregnado em uma mangueira**

### 3.7.5 Gás e perdas

Atualmente não existe equipamento que faça a análise da saída de gases ou meça a vazão de saída do sistema. A quantidade de gás gerada fica simplesmente definida como a entrada de biomassa reduzida de todas as saídas quantificadas. Devido a essa abordagem, quaisquer perdas que ocorram durante as demais operações de quantificação acabam sendo consideradas como gás, por isso o nome “gás e perdas”.

## 3.8 Cálculo de Indicadores Experimentais

Após a realização dos experimentos, os dados salvos pelo supervisor são utilizados para o cálculo de alguns indicadores experimentais, descritos a seguir. Os indicadores podem auxiliar na interpretação dos resultados obtidos, destacando as diferenças entre um experimento e outro.

### 3.8.1 Taxa de alimentação

Através da observação dos dados de pressão salvos no supervisor, é possível identificar exatamente os momentos de início e fim da alimentação, caracterizados pelo aumento e redução do patamar de pressão. Conhecendo o tempo exato de alimentação e a massa alimentada, é calculada a taxa de alimentação real do experimento.

### 3.8.2 Temperatura

Com as leituras de temperatura dos termopares, é possível discriminar as temperaturas máxima, mínima e média do sistema especificamente durante o período de alimentação.

### 3.8.3 Pressão de operação

A pressão do sistema aumenta durante a alimentação de biomassa devido à liberação de voláteis. Da mesma forma que a temperatura, são calculadas as pressões máxima, mínima e média. Também, devido à impregnação do sistema com resíduos sólidos e

líquidos, a perda de carga do sistema antes e após o experimento é diferenciada e utilizada como indicador.

### 3.9 Caracterização do bio-óleo

A seguir são descritas as técnicas utilizadas para caracterização do bio-óleo. As análises indicam o teor de umidade, cinzas e alguns dos compostos orgânicos presentes no bio-óleo.

#### 3.9.1 Titulação de Karl Fischer

A titulação de Karl Fischer dos bio-óleos foi realizada em um Titulador de Karl Fischer Quimis Q349. A determinação do ponto final da titulação é indicada por led e pode ser vista por inspeção visual. O procedimento envolve a calibração inicial do equipamento com três amostras de água de peso conhecido, para que se conheça a equivalência entre massa de titulante utilizado e massa de água na amostra. A partir daí são realizadas as titulações das amostras de bio-óleo, devido ao alto teor de umidade, foram utilizadas alíquotas pequenas da ordem dos 100 mg.

#### 3.9.2 Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (GC-MS)

A análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa das amostras de bio-óleo foi realizada em parceria com o Instituto de Química Analítica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os parceiros disponibilizaram equipamento e desenvolveram a metodologia de análise. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo Shimadzu QP-5050A, utilizando-se os parâmetros descritos na Tabela 31.

**Tabela 31: Parâmetros de análise cromatográfica.**

Parâmetro	Descrição
Coluna	DB-5
Dimensões da coluna	0,25mm; 0,25 µm; 30m
Temperatura do injetor	280 °C
Temperatura da interface	280 °C
Rampa de temperatura	40°C, 2min -> 40-280°C a 3°C/min -> 280°C, 10 min
Corte de solvente	8 min
Gás de Arraste	He, 1 mL/min
Modo de ionização	Impacto eletrônico 70eV
Range de massas	45 a 400 Da
Volume injetado	1 µL (10000 µg/mL)
Modo de injeção	Splitless

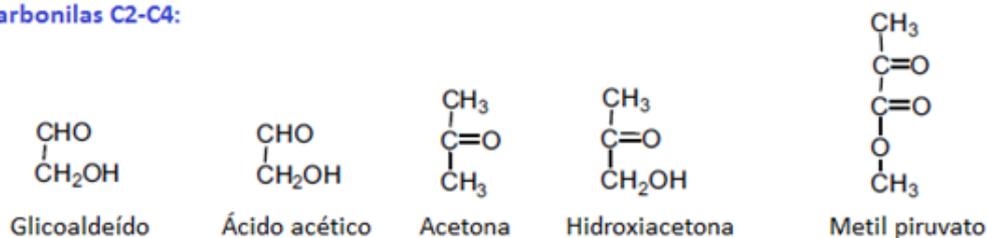
Para a análise via GC-MS, foi necessária uma etapa de pré-tratamento das amostras. Os bio-óleos passam por um processo de extração líquido-líquido com solvente

diclorometano, com o objetivo de extrair os compostos orgânicos da amostra para a fase com solvente, ou fase orgânica, esgotando a fase aquosa, que não pode ser injetada na coluna utilizada. São realizadas lavagens da fase aquosa em um funil de separação até que o solvente fique clarificado, usualmente são necessárias quatro lavagens equivolumétricas, a fase orgânica é passada ainda por um leito de sulfato de sódio seco, para extração de qualquer água residual. Após a extração da fase orgânica, deixa-se o solvente evaporar novamente para que se obtenha da fase pura e então são preparadas soluções em diclorometano contendo 10 ppm da amostra para injeção.

Para identificação dos compostos foi realizada uma análise tentativa. Os espectros de massa dos compostos foram comparados com os da biblioteca Wiley 229. Os índices de retenção dos compostos foram calculados pela metodologia de *Van der Dool e Kratz* através da comparação com um padrão de hidrocarbonetos saturados lineares. Nos compostos sugeridos pela correlação de espectros de massa, é realizada a comparação do índice de retenção calculado no cromatograma com o índice de retenção dos compostos reais na biblioteca online do *NIST*. A concentração dos compostos na amostra é aproximada por uma análise semi-quantitativa, ou seja, aproximada pelas áreas dos picos no cromatograma.

É importante lembrar que alguns produtos importantes da pirólise rápida não podem ser detectados com a metodologia utilizada porque são retidos no corte de solvente ou por permanecerem junto à fase aquosa durante o processo de extração. Esses produtos se tratam especialmente das carbonilas leves, produtos da pirólise de celulose e hemiceluloses, representadas na Figura 30.

#### Carbonilas C2-C4:



**Figura 30: Produtos não detectados por GC-MS**

#### 3.9.3 Análise do teor de cinzas

A análise do teor de cinzas de bio-óleo foi realizada queimando as amostras em uma mufla a 600 °C durante um período de 24 h.

### 3.10 Caracterização do *biochar*

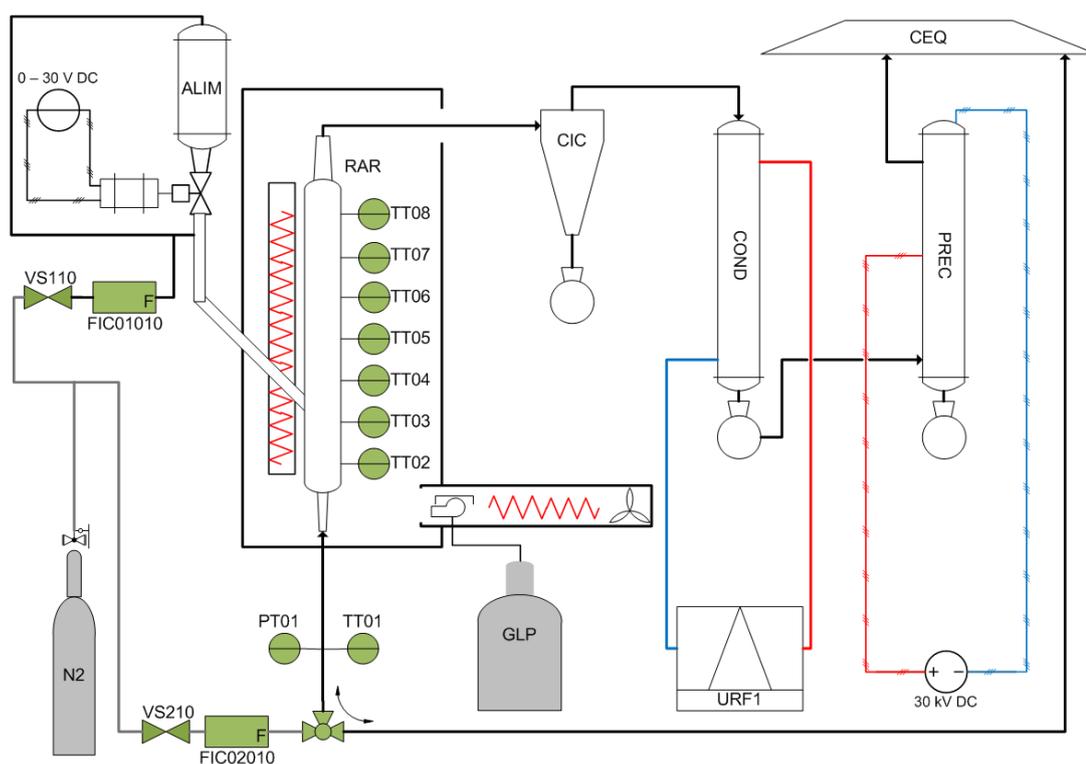
A caracterização do *biochar* foi realizada através da análise próxima, descrita a seguir.

#### 3.10.1 Análise próxima

A metodologia da análise próxima do carvão é a mesma utilizada para a biomassa, descrita na Seção 3.3.1.

## Capítulo 4 – Resultados e Discussão

O primeiro resultado da dissertação foi o desenvolvimento de um equipamento de pirólise rápida funcional e que possibilita o estudo do processo em uma ampla faixa operacional de maneira prática e segura. Sendo assim, as modificações e equipamentos desenvolvidos neste trabalho são apresentados na primeira seção deste capítulo.



**Figura 31: Fluxograma de processo do equipamento de pirólise rápida laboratorial.**

Na sequência, são apresentados a caracterização da biomassa e os resultados obtidos nos planejamentos experimentais realizados no equipamento desenvolvido. Por fim, são

discutidos os rendimentos e características gerais de produtos, influência dos pontos de operação utilizados e compostos obtidos no bio-óleo.

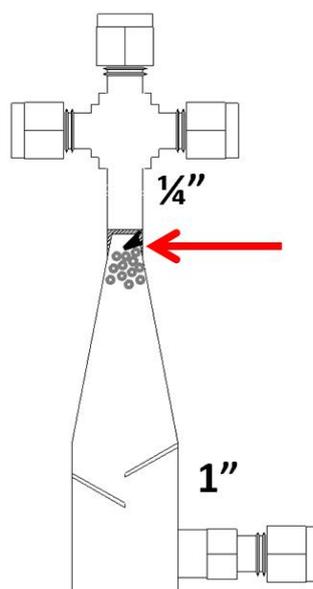
#### 4.1 Contribuições para o desenvolvimento do equipamento

Na Figura 31 é apresentado o fluxograma do equipamento de pirólise em sua versão final, que foi utilizada para os experimentos. Nota-se principalmente a adição do sistema de condensação por precipitação eletrostática (PREC), bem como mudanças no sistema de alimentação (ALIM) e de aquecimento. As modificações realizadas são descritas a seguir, nos itens são também comentadas as motivações para a alteração ou criação de cada elemento, bem como os desafios encontrados para obtenção do resultado final.

##### 4.1.1 Adaptação do reator para biomassas grossas

Quando o reator de pirólise foi projetado, previa-se a utilização de microalgas, com cerca de 65  $\mu\text{m}$  de diâmetro, como material a ser pirolisado. Após iniciados os trabalhos com casca de arroz, desejava-se verificar a possibilidade de utilizar o material *in natura*, podendo ter de 8 a 12 mm de altura e 2 a 3 mm de largura.

O uso da casca, mesmo moída até 42 mesh Tyler, levou o reator a entupimentos a seco com carvão entre o cone e cruzeta superiores, não sendo possível pirolisar mais de cerca de 20g de material. Inicialmente pensou-se que o entupimento se devia à condensação de material em linha ou à redução de diâmetro do reator para a linha, de 23 para cerca de 5 mm. As hipóteses foram avaliadas e a primeira foi eliminada.



**Figura 32: Ilustração do entupimento causado pelo erro de solda**

Durante as inspeções, que envolviam a desmontagem do reator, o mesmo já se encontrava sem quaisquer restrições de fluxo, sendo impossível detectar o ponto de entupimento. Após algumas tentativas, foi realizada uma inspeção indireta muito cuidadosa, com o reator ainda montado. Finalmente, descobriu-se que o entupimento

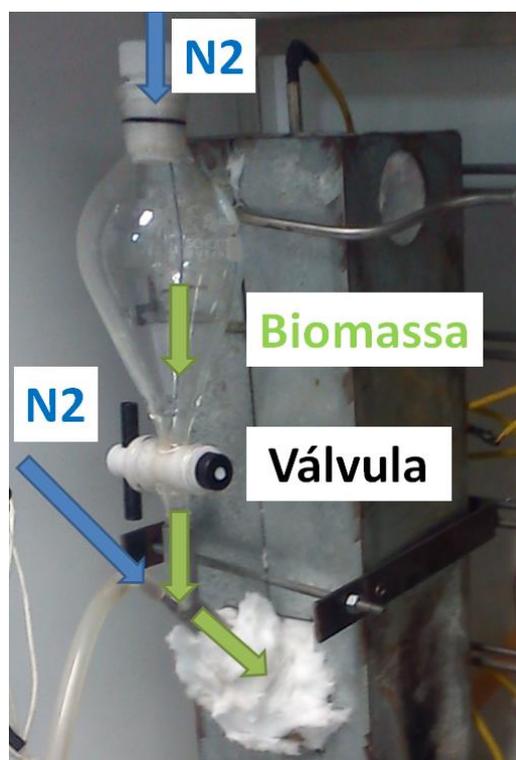
estava associado a uma protuberância interna decorrente de um processo de solda na saída superior do reator. O acidente dava início ao processo de aglomeração de carvão à seco naquele ponto (Figura 32), no entanto, após a desmontagem do sistema, a aglomeração de carvão se desfazia facilmente, caindo de volta ao corpo do reator.

Para resolução desse problema, a cruzeta superior do reator e a linha de saída, de 1/4", foram substituídas por peças com diâmetro de 3/8", tendo o cuidado de evitar a criação de novas protuberâncias durante o processo de solda. Após essa modificação, não houveram mais entupimentos, permitindo que os experimentos fossem mais longos e estáveis.

#### 4.1.2 Sistema de Alimentação

Após as dificuldades com o sistema de pistão foi, então, adotado um sistema de alimentação com balão de decantação similar ao utilizado por Borges (2014) no exterior em seus experimentos de pirólise com micro-ondas.

##### 4.1.2.1 FASE I: Alimentação Manual



**Figura 33: Sistema de alimentação manual**

Para os testes preliminares da planta, foi adaptado um balão de decantação de 250 mL com entrada adaptada ao tubo lateral metálico de 1/2 polegada (Figura 33). O balão possuía uma válvula de teflon para regulagem manual do fluxo de biomassa para dentro do reator. Abaixo da saída inferior, havia uma entrada perpendicular de gás de arraste (injeção inferior) para auxiliar a entrada de material. Esta mesma linha de gás era também conectada à entrada ramo superior do balão (injeção superior), fixada em uma rolha de

silicone, para compensação de pressão enquanto a válvula estava fechada, evitando refluxos de gás e vapor durante sua abertura.

O processo de carregamento do balão com biomassa era realizado com a válvula de teflon e injeção superior fechadas. A rolha de silicone era removida e a biomassa inserida pela junta esmerilhada que a suportava. Não mais do que 5 g de material podiam ser alimentadas, para evitar a compactação excessiva do material particulado, o que causaria dificuldades na passagem pela válvula.

Após a recarga, a rolha era reinserida e a injeção superior aberta para que a pressão interna do balão se equilibrasse com a pressão de operação do reator. A partir desse momento, era possível abrir a válvula, levando a biomassa a uma queda livre até o bocal da entrada lateral, de onde escorregaria até o interior do reator. O sistema ainda apresentava uma série de problemas:

- A válvula constantemente sofria entupimentos, especialmente no caso de partículas mais grossas, de modo que o operador deveria golpear o balão constantemente para descompactar a biomassa e garantir a alimentação.
- Partículas menores tinham a tendência de escorregar mais facilmente e com poucas interrupções, entretanto, era difícil regular a abertura da válvula e não havia forma de se obter uma taxa de alimentação constante.
- Devido às taxas de alimentação pequenas e descontínuas, o vapor gerado era muito diluído se verificava visivelmente a dificuldade na sua condensação.

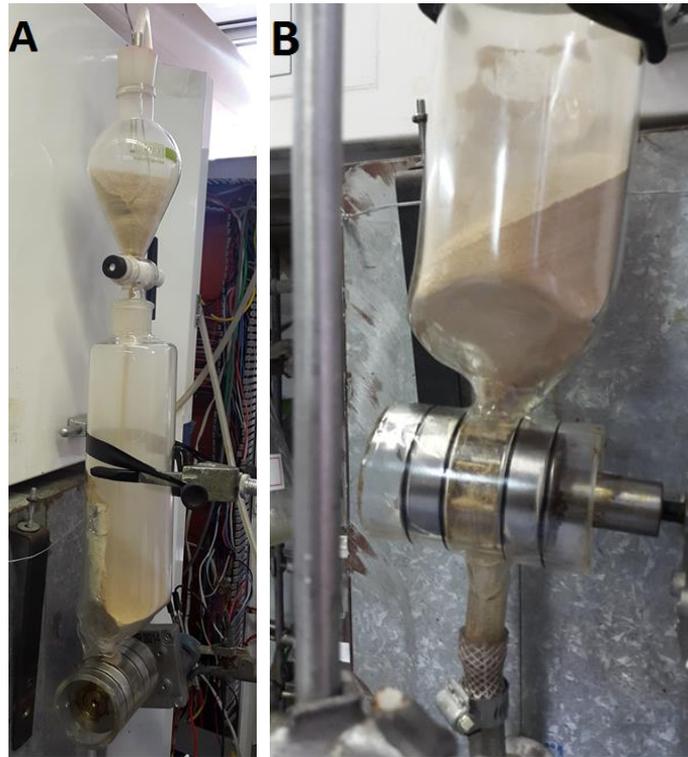
#### 4.1.2.2 FASE II: Alimentação contínua

Para resolver os problemas do sistema manual, foi desenvolvido um sistema de alimentação contínua. Consiste de um silo de vidro, um dosador em forma de roda dentada para alimentação e um tubo de descarga que se conecta à entrada lateral do leito fluidizado, apresentados na Figura 34.

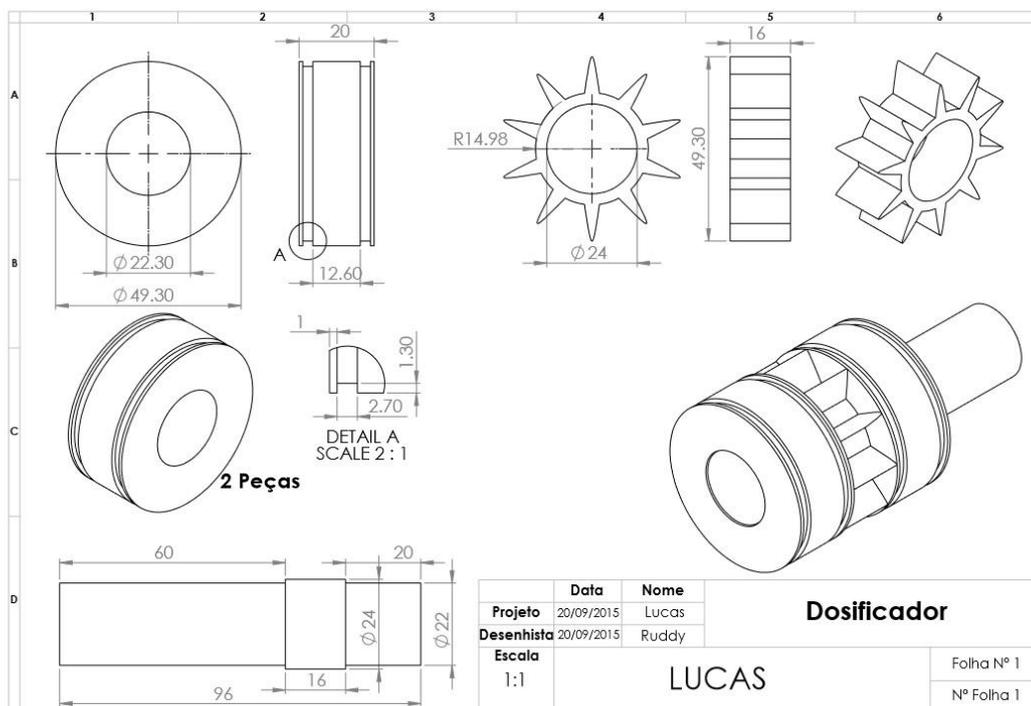
O silo possui um volume total de cerca de 2 litros, podendo comportar até cerca de 500 gramas de casca de arroz moída. O fundo do silo é estrangulado de maneira a encaminhar o material à parte superior da roda dentada, o transporte do material do corpo do silo até a entrada do mecanismo dosador se dá por gravidade. Da mesma forma que no sistema antigo, há uma injeção superior e uma inferior de gás de arraste, visando compensação de pressão e auxílio na alimentação, respectivamente. A parte superior do silo possui uma junta esmerilhada, onde pode ser conectado um airlock para que possa ser feita a recarga manual do silo sem que haja parada na alimentação.

Um desenho do dosador pode ser visto na Figura 35 a seguir, o mecanismo é montado e vedado dentro de uma armadura de vidro que forma uma peça única juntamente com o silo. Foi projetado para que fosse possível injetar 600 g/h tendo em vista a utilização de um motorreductor de 3 rpm, de baixa rotação, porém escolhido em função do seu elevado torque, uma vez que há resistência à rotação devido ao atrito das partículas com a armadura. Tendo em vista uma massa específica de 0,13 g/cm<sup>3</sup>, da biomassa bruta, o volume descarregado por rotação foi calculado em 24,5 cm<sup>3</sup>, levando à descarga

volumétrica de  $4400 \text{ cm}^3/\text{h}$  à 3 rpm. O volume foi dividido em 10 setores para evitar o escorregamento descontrolado de biomassa por folgas entre rotor e armadura.

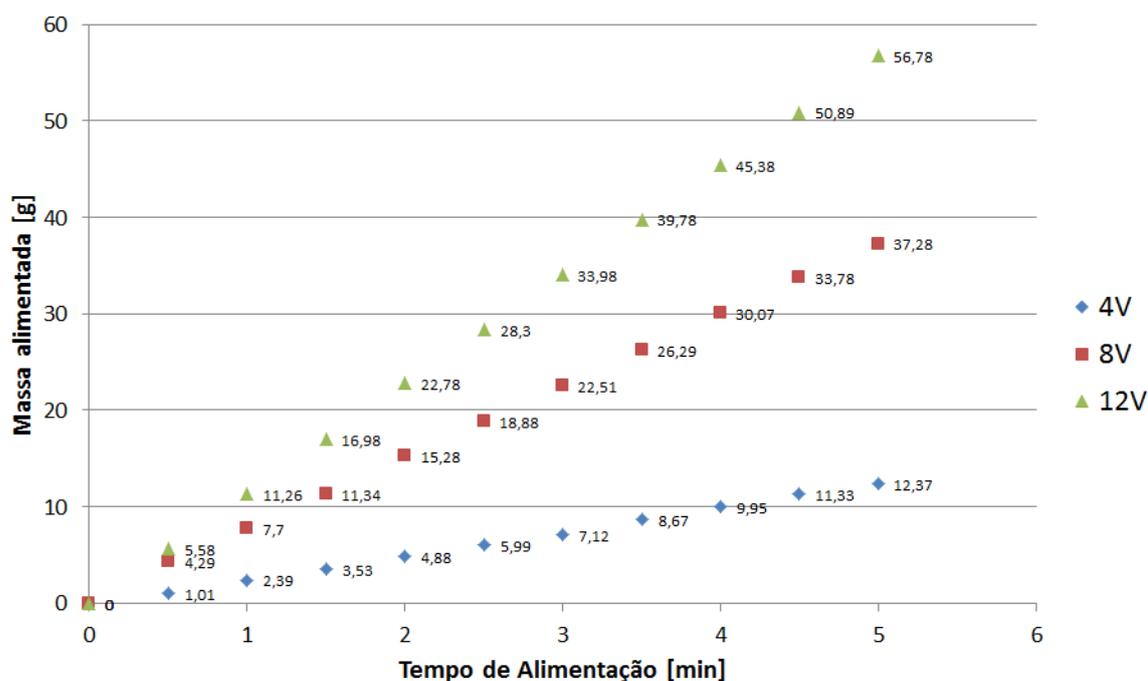


**Figura 34: Sistema de alimentação (A) Sistema sendo recarregado durante alimentação (B) Engrenagem dosadora em funcionamento.**



**Figura 35: Desenho técnico do mecanismo dosador de biomassa**

O motorreductor utilizado opera com um motor de corrente contínua cuja rotação nominal é de 3 rpm a 12 Vdc. Para que variação da taxa de alimentação de biomassa seja possível, o motor é ligado à uma fonte de tensão variável de 0 a 30 Vdc, levando à rotações inferiores e superiores à nominal. Foram realizados levantamentos das taxas de alimentação para as tensões de 4, 8 e 12 Vdc, mostradas na Figura 36, os testes foram realizados com o alimentador desconectado de qualquer equipamento, alimentando a biomassa diretamente a um recipiente em uma balança para que fosse possível realizar as medições.



**Figura 36: Curvas de alimentação x tensão do dosador de biomassas**

Devido às pequenas pressões de operação do reator, abaixo de 250 mbar manométricos, supôs-se que as taxas de alimentação se conservariam com o alimentador conectado ao reator. Após a descarga na parte inferior do dosador, a biomassa entra numa seção de queda livre vertical de 10 cm, onde é realizada a injeção inferior de gás de arraste. O propósito desta queda é acelerar as partículas até que cheguem na entrada lateral do reator, onde escorregam em contato com o tubo de inox e sofrem desaceleração por atrito. Após o escorregamento pela entrada lateral, a biomassa é injetada com velocidade diretamente ao leito fluidizado, concluindo a alimentação.

#### 4.1.3 Sistema de aquecimento

O sistema de aquecimento para o reator de pirólise foi desenvolvido visando o aquecimento rápido e controle robusto de temperatura do ambiente reacional. O reator é o único equipamento aquecido diretamente, operando montado no interior de uma caixa isolante, ou forno.

O forno de aquecimento consiste de uma caixa de aço forrada com uma camada de lã de vidro com 3 polegadas de espessura, responsável pelo isolamento do sistema para

economia de energia e segurança operacional. O forno serve também como suporte para o reator, mantendo a estrutura na posição vertical, condição necessária para o leito fluidizado. Os mecanismos de aquecimento do forno e reator são descritos a seguir.

#### 4.1.3.1 Equipamentos de aquecimento

Existem três equipamentos responsáveis pelo aquecimento do reator, um soprador térmico montado externamente e uma resistência elétrica associada ao corpo do reator.

##### Soprador térmico

Um soprador térmico é um equipamento que gera um fluxo de ar da ordem de 500 L/min aquecido até 600 °C, tendo potências de até 2000 W. Algumas aplicações comuns são:

- Remover e secar tintas, esmaltes e vernizes.
- Secar madeira molhada antes de trabalhos de enchimento.
- Encolher peças de PVC e tubos de isolamento.
- Soldar plásticos.
- Folgar parafusos e porcas enferrujados ou muito apertados.
- Trabalhos gerais de secagem e descongelamento.

Devido à alta temperatura atingida, um aparelho desse tipo foi adaptado para aquecer o forno de pirólise. O soprador foi removido do seu corpo plástico e adaptado dentro de um tubo de gesso para que ficasse isolado e tivesse uma forma compatível com o espaço na bancada.

O circuito elétrico do soprador térmico foi modificado para que o acionamento do ventilador e resistência de aquecimento pudessem ser controlados de maneira independente. O ar quente gerado é direcionado para uma extensão deste tubo, onde existe um queimador de GLP.

##### Queimador

O queimador de GLP tem por objetivo o aumento de potência e temperatura do sistema além dos limites do soprador térmico. Consiste em uma pequena câmara de combustão comercial inserida dentro de um tubo por onde é conduzido o ar já aquecido pelo soprador. A câmara possui elementos de injeção do GLP e entrada de ar que garantem uma boa queima do gás.

O GLP é fornecido por um botijão comercial P-13. O gás combustível passa por uma válvula solenoide controlada e por uma válvula agulha manual, para controle da vazão. Para acionamento da chama, existe uma usina de faiscamento de fogão que alimenta um eletrodo de ignição no bocal da câmara de combustão, a usina é acionada via CLP. A chama é misturada à corrente de ar quente, aumentando sua temperatura.

Finalmente, os gases quentes são injetados no forno através de um orifício de 2". Dentro do forno, os gases passam em volta do reator através de uma canaleta,

aquecendo-o rapidamente por convecção e, por fim, deixam o sistema pelo orifício superior, os detalhes do forno podem ser vistos tanto na Figura 37 quanto na Figura 38. De frente ao orifício superior está o ciclone de separação de sólidos, que recebe o sopro da saída do forno.

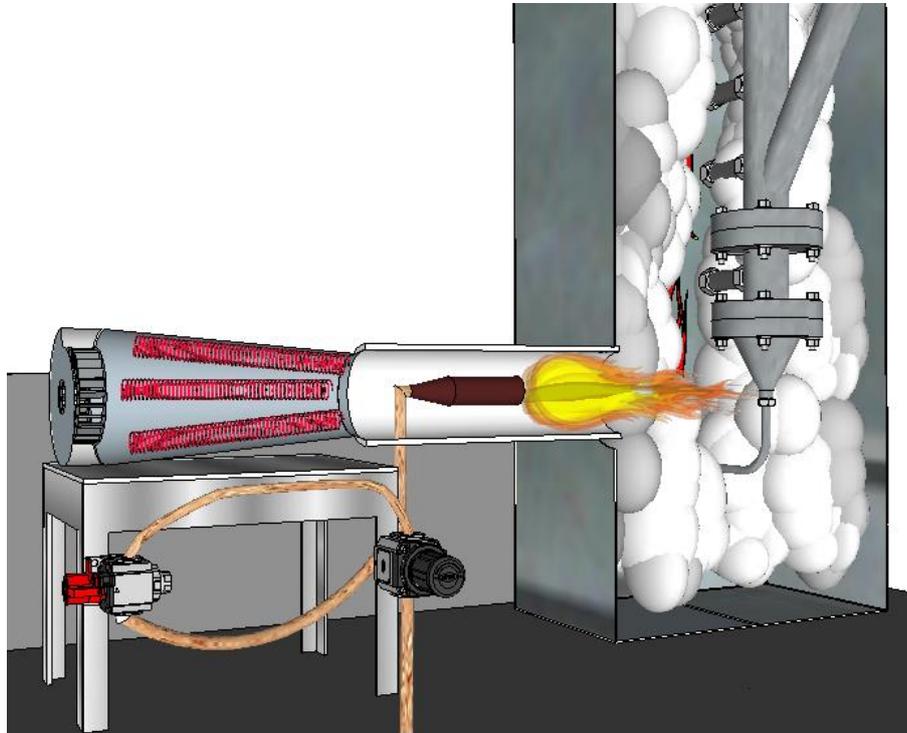


Figura 37: Ilustração do sistema de aquecimento



Figura 38: Forno de aquecimento aberto com reator; destaque para furos e canaleta de aquecimento.

- **Resistência paralela**

Junto ao tubo vertical do reator, está amarrada uma resistência elétrica de 800 W de potência. Ao contrário do restante do sistema de aquecimento, essa resistência aquece mais a parte superior do reator, por isso tem duas aplicações:

- Eliminação de gradientes: quando se deseja uma temperatura homogênea em todo o reator, pode auxiliar na eliminação de gradientes de temperatura durante a etapa de pré-aquecimento do reator.

- Geração de gradientes: permite que se opere com até +200 °C de diferença entre o topo e o fundo do reator.

Essa resistência não é utilizada em aplicações acima de 600 °C.

O sistema de aquecimento pode levar o reator de pirólise até cerca de 900 °C, permitindo também o estudo do processo de gaseificação. Devido à utilização de convecção e chama, é possível levar o reator a temperaturas de pirólise em cerca de 15 minutos, conforme ilustrado na Figura 39 onde é apresentada a curva de aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura de operação. Essa é uma importante vantagem sobre fornos comuns, pois permite a inicialização rápida de experimentos, poupando tempo de operação.

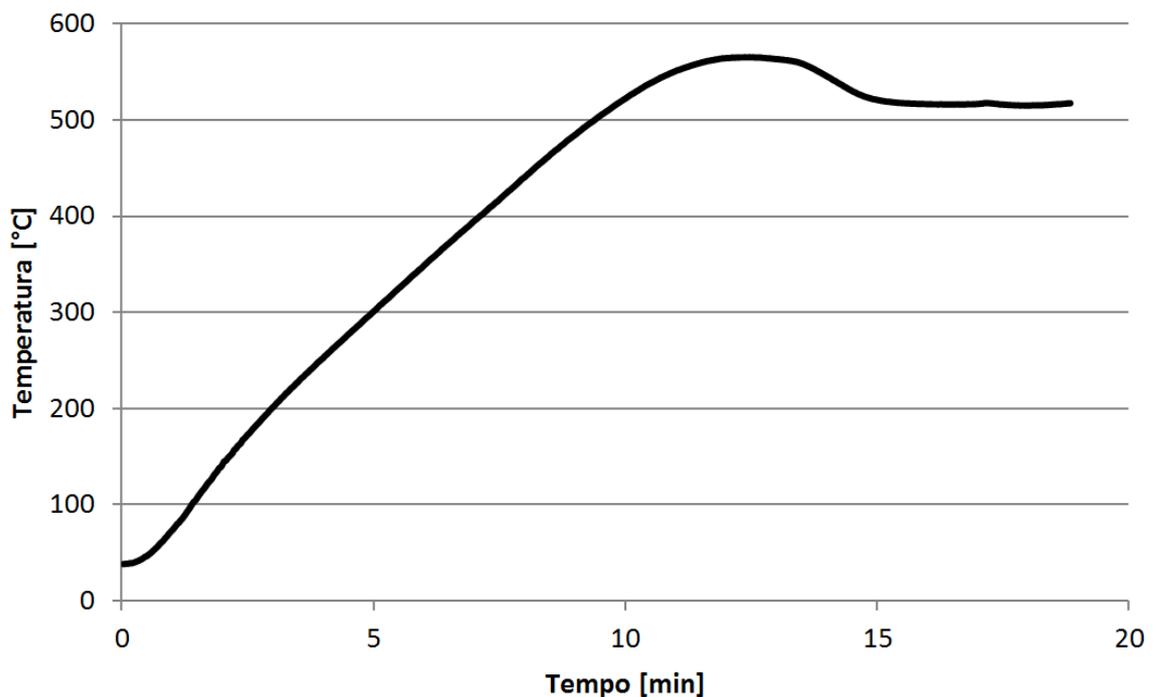


Figura 39: Curva de aquecimento do reator de pirólise rápida

#### 4.1.4 Melhoria do sistema de separação de sólidos (Ciclone)

Inicialmente o ciclone possuía uma pequena junta por pressão, onde era conectado um frasco específico para coleta de *biochar*. A junta não provia uma boa vedação e o frasco tinha capacidade de apenas 5 g. Com o aumento da capacidade do sistema, passou-se a utilizar uma vedação com uma rolha de silicone, material resistente a temperaturas de até 315 °C, que fica externa ao isolamento do ciclone. O sistema é mostrado na Figura 40 a seguir, com ele podem ser facilmente conectados e desconectados frascos Erlenmeyer comerciais de diferentes volumes para a coleta do *biochar*.

Além do novo sistema de vedação, o diâmetro da abertura para a coleta de *biochar* foi trocado de 1/4" para 3/8", seguindo a lógica de adaptação para biomassas grossas aplicada ao reator.



**Figura 40: Ciclone Lapple e Coletor de carvão**

#### 4.1.5 Melhoria do Sistema de refrigeração

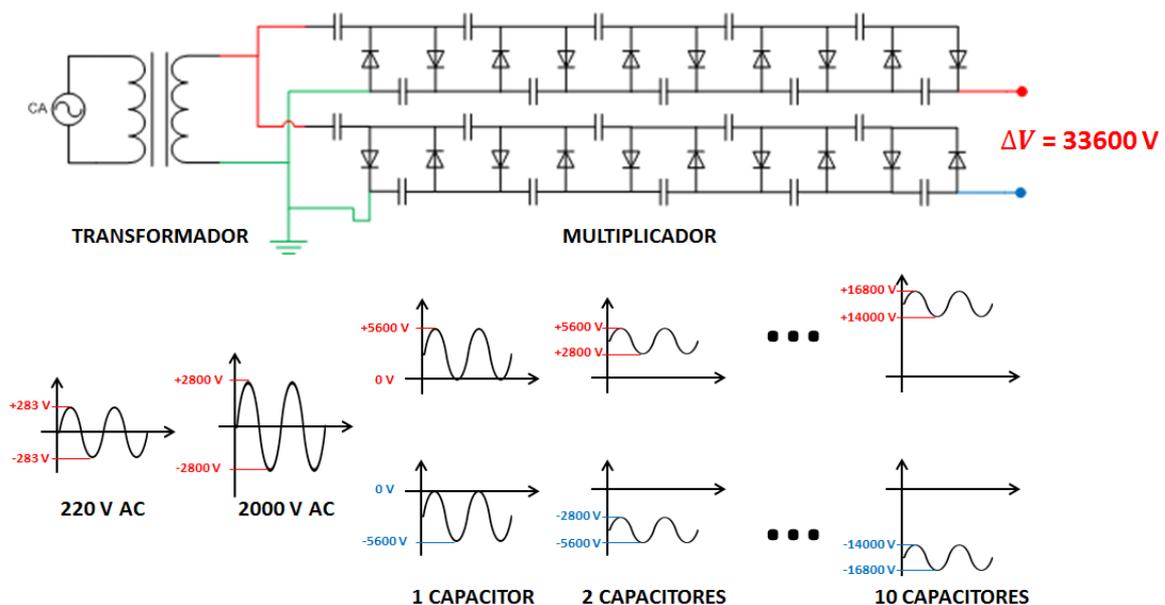
Inicialmente o sistema operava com água, podendo chegar a temperaturas de até 3°C. Após uma fase teste de experimentos, foi trocado o fluido de refrigeração para uma mistura de um anti-congelante a base de etilenoglicol e água, possibilitando a operação até -15 °C, temperatura na qual o compressor de refrigeração chega ao limite de sua capacidade, passando a operar quase 100% do tempo ligado.

#### 4.1.6 Sistema de condensação eletrostática

Após o sistema de condensação a frio, ainda existem pequenas gotas de líquido de pirólise suspensas na corrente de gás de arraste e gases da pirólise, formando uma névoa. O sistema de precipitação eletrostática tem por objetivo a coalescência dessas gotículas, completando a coleta de produtos líquidos e eliminação da névoa.

O princípio de operação do precipitador eletrostático é a aplicação de força eletrostática às gotículas de maneira que estas se dirijam aos coletores. Desta forma, é necessário aplicar um campo elétrico potente capaz de ionizar as gotículas em questão (EPA, 2015), sendo a obtenção do alto potencial elétrico um dos desafios à utilização de precipitadores eletrostáticos. Para o fim de captura de névoas, os precipitadores eletrostáticos úmidos possuem as seguintes vantagens em relação aos filtros de coalescência e ciclones (Thayer School of Engineering, 2015).

- Possuem alta eficiência de coleta, mesmo para diâmetros de gotícula muito reduzidos (menores que  $50\ \mu\text{m}$ ).
- Baixíssima perda de carga.
- Não possuem peças móveis ou consumíveis.
- Operam bem na captura de líquidos.

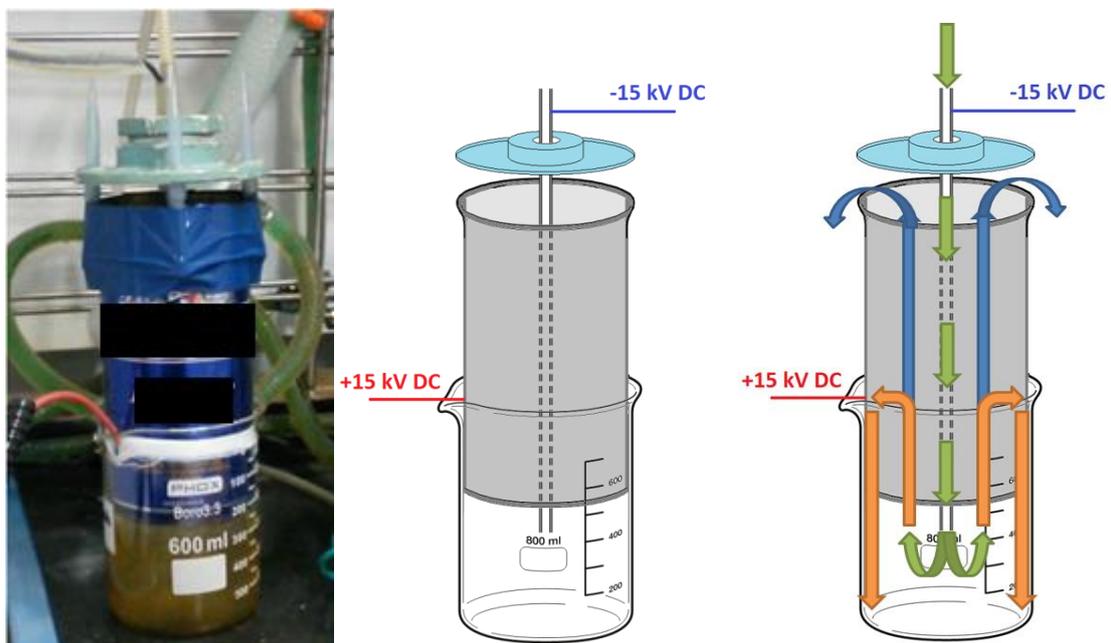


**Figura 41: Diagrama da fonte de alta tensão**

Para operação do precipitador eletrostático laboratorial, foi desenvolvida uma fonte de alta tensão utilizando um transformador e um multiplicador de tensão. O transformador utilizado foi um transformador de forno micro-ondas com alimentação de 220 V corrente alternada, devido à alta tensão necessária para alimentação da válvula magnetron de cerca de 4000 V corrente contínua, o transformador possui um elevado fator de multiplicação de quase 10 vezes. A tensão de saída do transformador, com 2800 V pico a pico corrente alternada, alimenta dois multiplicadores de Cockroft-Walton de

polaridades inversas com 5 estágios cada, construídos com diodos e capacitores de alta tensão. Os multiplicadores geram +16,8kV e -16,8kV corrente contínua assumindo-se que não há corrente, de fato, a tensão é parcialmente reduzida devido às descargas de corona envolvidas no funcionamento do precipitador eletrostático. O diagrama na Figura 41 a seguir descreve os sinais elétricos envolvidos no circuito de alta tensão.

O precipitador eletrostático é um protótipo construído para testes iniciais, consiste em um tubo metálico interno e um externo, de maneira similar a um capacitor de cilindros concêntricos. Ao tubo interno, de aço inoxidável, é conectado o terminal negativo de alta tensão, e ao tubo externo, de alumínio, é conectado o terminal positivo, de maneira que exista cerca de 30kV de diferença de potencial elétrico entre um e outro. O tubo interno, além de estabelecer o campo elétrico e ionizar as gotículas, serve como entrada para a névoa. O tubo externo é encaixado a um becker de vidro para sustentação do sistema e reserva dos líquidos, de maneira que a saída de gases ocorre pela parte superior do equipamento, segundo descrito na Figura 42 a seguir.



**Figura 42: Precipitador real e ilustrações de geometria e funcionamento (potenciais elétricos aproximados).**

Considerando que o volume livre é de 1 litro, o tempo de residência mínimo dos gases no precipitador, considerando um escoamento empistonado, é de 4 segundos, dependendo das vazões de gás de arraste e taxas de alimentação de biomassa utilizadas, que geram vazões máximas de até 15 L/min. Durante esse tempo, as gotículas carregadas negativamente são forçadas às paredes do becker e do tubo metálico externo, se aglutinando e formando uma película de líquido uniforme, enquanto os gases deixam o aparelho limpos. Eventualmente, há quantidade suficiente de líquido para que escorra e se deposite ao fundo por ação da gravidade.

#### 4.1.7 Sistema de controle e aquisição de dados

Foi desenvolvido para a planta um sistema automatizado de controle, instrumentação e aquisição de dados. Este sistema tem os seguintes objetivos:

- Mensurar as diversas variáveis de interesse do sistema;
- Controlar de maneira automatizada as diversas variáveis envolvidas no processo, atuando sobre elas de maneira que estejam de acordo com valores estipulados pelo usuário;
- Fornecer ao operador um sistema supervisão com interface gráfica para monitorar e controlar os dados da planta;
- Armazenar os dados mensurados para análise posterior;

O sistema é composto por um CLP (Controlador Lógico Programável), um computador que executa o software supervisão Elipse E3, e por diversos instrumentos de medição e atuadores conectados ao CLP.

##### 4.1.7.1 Entradas e medições

O CLP possui entradas analógicas (0 a 5Vcc ou 0 a 20mA) e digitais (booleanas, 0 ou 5 Vcc), através das quais os sensores da planta podem transmitir suas medições.

São entradas do sistema: as temperaturas medidas no reator, por termopares do tipo K; a pressão na entrada inferior do reator, medidas com um transmissor de pressão de 0 a 5 Bar; e o valor atual de vazão de nitrogênio informado pelas FICs.

##### 4.1.7.2 Saídas e atuadores

Do mesmo modo que as entradas, o CLP possui saídas analógicas e digitais, através das quais pode ativar os atuadores a ele conectados.

São saídas do sistema: a referência (*setpoint*) dos controladores de vazão mássica (FICs), um sinal de tensão de 0 a 5 Vcc; as válvulas solenoides e uma válvulas três vias, que são conectadas à saídas digitais do CLP; as resistências de aquecimento do reator, que são acionadas por um sinal de PWM (*Pulse Width Modulation*) gerado pelo CLP, através de saídas digitais conectadas à relés; o soprador térmico, que é acionado por um relé conectado à uma saída digital do CLP; a usina de ignição, que tem o propósito de acender a chama de aquecimento do reator, acionado através de um relé conectado a uma saída digital do CLP.

##### 4.1.7.3 Controlador Lógico Programável – CLP

O CLP é um tipo de computador industrial, e tem o propósito de relacionar os dados de entrada e saída do processo, controlar o estado de variáveis e fazer o sequenciamento de tarefas da planta. Ele foi programado durante este trabalho através do software *WinProLadder* em ambiente Windows, em linguagem *Ladder*.

Foram programadas todas as rotinas de funcionamento de planta, incluindo:

- roteamento das válvulas do sistema de alimentação de gases;
- sistema de segurança para interromper a alimentação de gases no caso de pressão excessiva no reator;
- acionamento da chama em conjunto com o ventilador do soprador térmico;
- controladores em malha fechada para o controle das temperaturas através da atuação na resistência de aquecimento do soprador térmico e da resistência paralela do reator;
- controlador em malha fechada para o controle de acionamento do forno de micro-ondas, componente de um sistema de pirólise assistida por micro-ondas atualmente em desenvolvimento.

#### 4.1.7.4 Sistema de supervisão e aquisição de dados

O CLP conecta-se ao programa supervisorio Elipse E3, rodando em ambiente Windows, através de protocolo Modbus TCP. Através desse protocolo de comunicação industrial, o supervisorio transmite para o CLP e recebe dele valores de entradas e saídas relevantes para o operador da planta.

O software oferece a possibilidade de criação de uma interface gráfica através da qual o usuário pode interagir, em tempo real, com o CLP, monitorando e alterando as variáveis e dispositivos à ele conectados. Uma imagem da interface pode ser vista na Figura 43. Além disso, o software possibilita a criação de um banco de dados no qual são gravados os valores de variáveis de interesse ao longo do tempo de operação da planta.

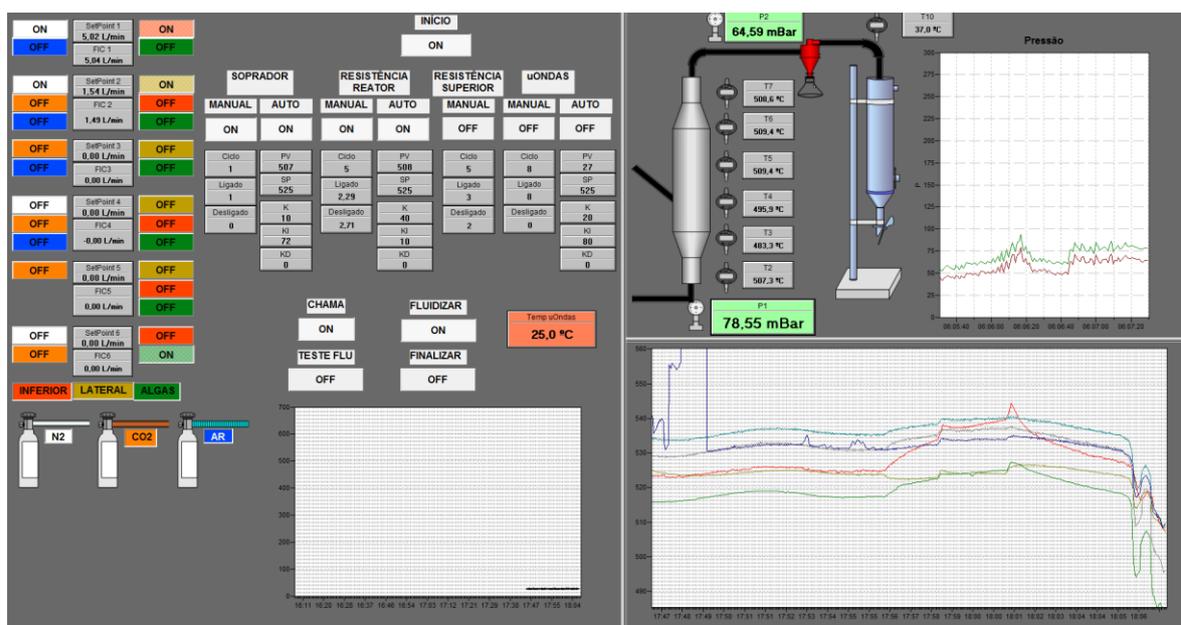


Figura 43: Tela de operação do sistema supervisorio

## 4.2 Caracterização da biomassa

Na Tabela 32 são mostrados os resultados da análise próxima para a casca de arroz utilizada nos experimentos. As características da biomassa são similares às apresentadas pelos demais autores na Seção 2.1.2 acima. Para essas características, espera-se que o rendimento máximo de líquidos seja de 69%, e o rendimento mínimo de sólidos de 31%.

**Tabela 32: Análise próxima da casca de arroz utilizada**

COMPONENTE	COMPOSIÇÃO (%mássico)
Umidade	7,3
Voláteis	61,9
Cinzas	14,3
Carbono Fixo	16,5

## 4.3 Rendimentos obtidos e pontos de operação

**Tabela 33: Rendimentos dos produtos obtidos nos experimentos**

EXPERIMENTO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Tplan [°C]</b>	450	600	525	525	525	525	600	450	525	525
<b>Leito [cm]</b>	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
PRODUTOS OBTIDOS										
<b>%líquido total</b>	14,9	43,3	25,5	29,9	28,3	37,4	39,2	5,4	31,5	28,9
%orgânicos	8,4	23,4	15,2	15,6	18,0	20,3	26,8	0,7	19,0	11,6
%água	6,5	19,9	10,3	14,3	10,3	17,1	12,4	4,7	12,5	17,3
<b>%alcatrão</b>	3,3	3,1	1,5	3,2	4,1	3,6	4,0	2,9	4,5	3,9
<b>%sólidos</b>	60,1	31,3	35,8	36,5	38,1	35,0	31,6	62,5	31,3	33,0
%voláteis	24,2	5,6	13,3	11,5	12,2	8,9	6,4	24,1	8,7	10,1
%fixo	16,2	8,3	8,3	10,0	10,3	10,5	8,9	18,2	9,3	9,3
%cinzas	19,7	17,3	14,1	15,0	15,6	15,5	16,2	20,1	13,3	13,7
<b>%gás + perdas</b>	21,7	22,3	37,2	30,4	29,5	24,0	25,2	29,2	32,7	34,2
PONTO DE OPERAÇÃO										
<b>vazão de alimentação [kg/min.m²]</b>	31,3	32,0	42,0	42,0	37,8	-	29,5	33,4	-	-
<b>v/vmin_flu</b>	2,5	2,8	2,7	2,7	2,7	2,7	2,8	2,5	2,7	2,7
<b>tres voláteis [s]</b>	0,29	0,22	0,23	0,23	0,24	-	0,21	0,28	-	-
<b>consumo de gás de arraste [ggás/gbiom]</b>	0,74	0,72	0,55	0,55	0,61	-	0,78	0,69	-	-
INDICADORES EXPERIMENTAIS										
<b>Tméd [°C]</b>	442	590	504	498	505	-	579	433	-	-
Desvio [°C]	16	18	26	17	15	-	19	16	-	-
Tmin [°C]	409	537	446	469	473	-	537	386	-	-
Tmáx [°C]	477	623	553	533	539	-	624	461	-	-
<b>Pméd [mBar]</b>	125	136	153	145	143	-	191	131	-	-
Desvio [mBar]	18	24	24	27	22	-	29	26	-	-
Pmin [mBar]	72	72	72	76	71	-	112	85	-	-
Pmáx [mBar]	181	204	210	214	195	-	274	179	-	-
Pantes [mBar]	70	71	73	71	71	-	107	68	-	-
Pdepois [mBar]	105	102	105	103	100	-	131	156	-	-

Na Tabela 33 são mostrados os rendimentos obtidos nos experimentos planejados, destacando também o rendimento dos componentes de produtos líquidos e sólidos. Para que se justifiquem os resultados, são mostrados abaixo da seção de rendimentos os

parâmetros de ponto de operação que são variáveis. Ainda abaixo destes, são mostrados os indicadores experimentais calculados através dos dados do sistema supervisorio.

É importante observar que faltam dados para os experimentos 6, 9 e 10. Isto se deve devido a uma falha na operação do sistema supervisorio, que fez com que os dados experimentais desses dias não fossem salvos. Supõe-se que a causa foi uma falha no descarte de dados antigos, o que impossibilitou a entrada de novos dados no sistema.

Nota-se que a vazão de alimentação, parâmetro considerado fixo no planejamento, sofreu variações. As variações ocorrem porque o alimentador não possui sua rotação controlada, assim, mesmo que tenha sido mantida uma tensão de alimentação constante, houve variação na rotação devido a fatores como a vedação utilizada para o rotor e fricção do dosador com a biomassa e armadura.

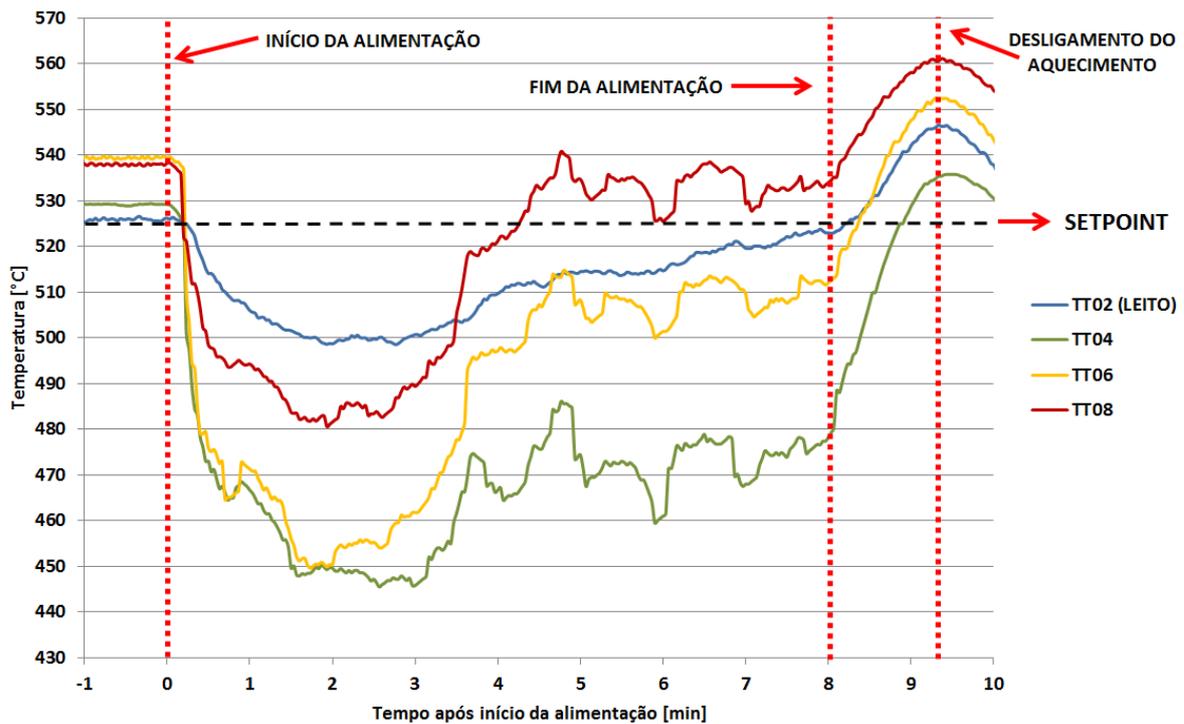
Os indicadores experimentais mostram que o sistema parece ser bastante instável, com temperaturas máxima e mínima por vezes distantes em quase 100 °C. Esses limites se devem ao forte distúrbio térmico que ocorre no sistema ao início da alimentação de biomassa. Conforme apresentado na Figura 44, a resposta do sistema de controle pode levar mais de 8 minutos para estabilizar completamente o sistema, tendo em vista o tempo morto associado à dinâmica de aquecimento do reator, enquanto esse foi o tempo regular de alimentação. A variação de temperatura induz o aumento de variância nos produtos do processo. Para que os experimentos representem uma operação em estado estacionário de um possível equipamento em maior escala, é necessário que sejam conduzidos experimentos cuja duração dilua os efeitos transientes.

Como será comentado a seguir, em algumas situações o ciclone de coleta de sólidos não é capaz de coletar todo o *biochar*. O material sólido não coletado pode se depositar nos condensadores, causando entupimento e podendo levar ao encerramento da operação. O efeito é evidenciado na Tabela 33 pelos indicadores de pressão anterior e posterior à alimentação de biomassa ( $P_{antes}$  e  $P_{depois}$ ), observados com a fluidização por nitrogênio do sistema nessas duas situações. De maneira geral, existe um aumento da ordem de 50%, ou 35 mBar, na perda de carga do sistema, associado à deposição de sólidos no sistema. Sendo assim, a melhoria da coleta de sólidos é crucial para que sejam realizados experimentos mais longos.

Explicados estes detalhes, é possível discutir os resultados. De maneira geral acredita-se que os rendimentos obtidos não foram maiores devido a uma troca térmica pobre nas partículas de casca de arroz, o que motivou ao aumento de altura de leito para a segunda parte do planejamento. Algumas evidências são discutidas abaixo.

- **Maior rendimento na maior temperatura**

Conforme a literatura, o rendimento máximo de bio-óleo obtido nos experimentos costuma estar próximo da temperatura de 450 °C e existe a tendência de queda nesse rendimento com o aumento da temperatura. Nos resultados desse trabalho observa-se uma tendência oposta.



**Figura 44: Medidas de temperatura no reator de leito fluidizado durante o experimento 3.**

- **Teor de voláteis no carvão**

Como se pode ver, a presença de voláteis no *biochar* é bastante elevada. De fato, o resíduo sólido das reações conduzidas a 450 °C apresentava aparência de casca de arroz, contendo pontos com coloração característica do material original. Além disso, o teor de voláteis no char obtido a 600 °C é superior ao obtido por Alvarez *et al.* (2014) em uma temperatura de operação de apenas 400 °C.

Devido à quantidade elevada de sólidos nessas reações, uma boa quantia de carvão passou pelo ciclone, ficando impregnado nos condensadores. Usualmente a soma de líquidos, voláteis no char e gás fica na casa dos 69%, conforme esperado. Entretanto em alguns pontos esse valor é notavelmente ultrapassado, como no caso dos experimentos 3 e 9, possivelmente devido à passagem de uma certa quantidade de char para os condensadores. Esse material que contém cinzas e carbono fixo acaba erroneamente quantificado como gás, produto da matéria volátil na casca de arroz.

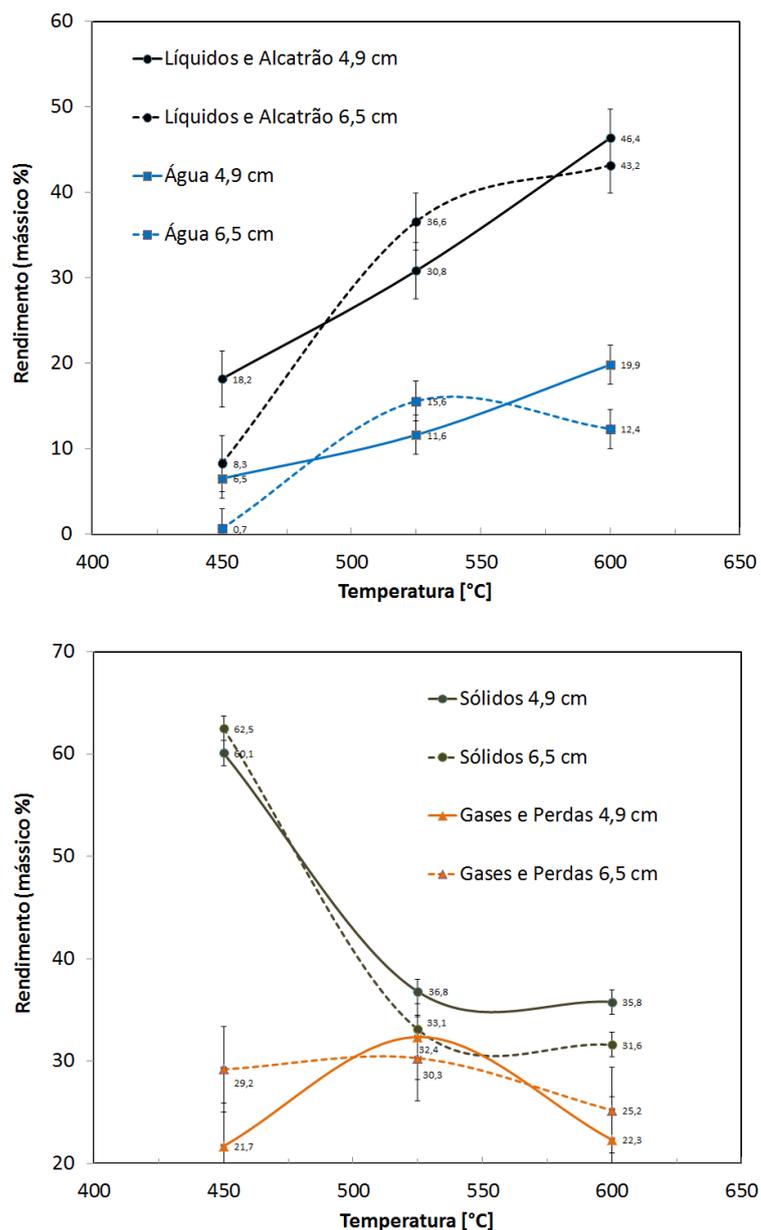
Nas reações a 450°C, por outro lado, a soma desses produtos é muito menor que 69%. Isso se deve possivelmente à subestimação de voláteis no carvão, que é causada pela extrapolação das características do carvão coletado no ciclone ao carvão impregnado nos condensadores. O resultado indica que foi analisado um carvão com menor teor de voláteis do que a totalidade de sólidos de fato contém.

- **Temperaturas mínimas e rendimentos reduzidos**

Pode-se notar uma clara influência da temperatura mínima medida no reator durante o experimento no rendimento de líquidos. Os experimentos 8, 1 e 3, com valores de 386, 409 e 446 °C apresentaram os menores rendimentos de 5, 15 e 25%, respectivamente.

#### 4.3.1 Influência das variáveis estudadas

O efeito da temperatura nos rendimentos de produtos para as alturas de leito de 4,9 e 6,5 cm é demonstrado na Figura 45. O conteúdo de água é discriminado por ser um dos principais componentes do bio-óleo, a diferença entre o rendimento de líquidos e o de água é o rendimento de fração orgânica do bio-óleo, onde estão os produtos de interesse.



**Figura 45: Efeito da temperatura nos rendimentos dos produtos da pirólise rápida realizada com 4,9 cm e 6,5 cm de leito.**

O bio-óleo foi obtido como produto majoritário apenas a 600 °C. Como já foi comentado, existe uma tendência diferente daquela encontrada na literatura no que diz respeito à interação entre temperaturas de pirólise e rendimento de líquidos de gases. Nesse trabalho foram utilizadas altas vazões de alimentação e baixo grau de fluidização, prováveis causadoras das diferenças.

A 450 °C, a biomassa estava praticamente não pirolisada para ambas as alturas de leito devido à baixa agitação e alimentação excessiva, o que reduz a troca térmica. A 525 °C o rendimento de sólidos já se apresenta bastante reduzido, sendo 37% para o menor e 33% para o maior leito, mostrando que o aumento de leito auxiliou na desvolatilização do material, paralelamente, o rendimento de líquidos aumentou de 31% para 37%, enquanto o de gases foi de 32% e 30%, respectivamente.

A 600 °C ocorre aumento do rendimento de líquidos e a redução do rendimento de gases, esse efeito é menos intenso com o leito de 6.5 cm, indicando que a transferência de calor devido ao leito maior já passa de um ponto ideal para a pirólise e começa a favorecer as reações de gaseificação.

A queda de rendimento de perdas e gás de 525 °C para 600 °C em ambas as alturas de leito é um efeito inesperado, pois se sabe que temperaturas maiores tendem a favorecer a gaseificação de voláteis. Uma possível explicação para esse fenômeno é o aumento da velocidade e de viscosidade do gás de arraste com a temperatura, através de dois efeitos:

- Redução do tempo de residência dos voláteis: reduzindo o tempo para reações de gaseificação
- Menor acúmulo de *biochar* no leito: devido ao maior efeito de arraste uma menor quantidade de *biochar* deve se acumular dentro do reator, evitando que atue como catalisador de reações secundárias.

#### 4.3.2 Comparação com resultados de pirólise rápida de casca de arroz em leito fluidizado

Os melhores rendimentos de líquidos deste trabalho foram de 46%, obtidos a 600 °C com 4,9 cm de leito, apesar disso o maior rendimento de fração orgânica foi de 27%, obtida na mesma temperatura com 6,5 cm de leito. Esse resultado é comparado com os melhores resultados da literatura na Tabela 34. Baseadas nesses dados são feitas algumas observações listadas a seguir.

- Influência incomum de temperatura no rendimento de óleo

Ji-Lu (2007), Heo *et al.* (2010) e Alvarez *et al.* (2014) obtiveram o melhor rendimento de líquidos na temperatura de 450 °C, com 45%, 50% e 70%, respectivamente, mostrando também um decréscimo constante dessa fração e aumento de gases conforme houve o aumento de temperatura. A tendência encontrada nesse trabalho é oposta, evidenciando mais uma vez a deficiência de troca térmica e desvio da idealidade.

Tabela 34: Comparação do melhor ponto experimental com a literatura

INDICADORES	Hsu et. al. (2015)	Guo et. al. (2011)	Heo et. al. (2010)		Ji-Lu (2007)	Alvarez et. al. (2014)	Raymundo (2016)
<b>RENDIMENTOS DOS PRODUTOS</b>							
%líquido total	29%	45%	50%	60%	45%	70%	43%
%líquidos orgânicos		30%		45%	34%	53%	27%
%água		16%		15%	11%	17%	12%
%sólidos	39%	29%	32%	31%	48%	25%	32%
%gás	32%	25%	18%	9%	12%	5%	25%
<b>COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA</b>							
%C		40,0%		42,2%		42,0%	
%H		6,4%		6,5%		5,4%	
%O		40,7%		38,3%		39,3%	
%cinzas		12,3%		11,9%	18,8%	12,9%	14,3%
%voláteis		61,0%	}	78,8%	64,3%	70,5%	61,9%
%carbono fixo		14,5%			9,2%	16,6%	16,5%
%umidade		12,3%		9,3%	7,7%	1,1%	7,3%
<b>PRÉ-TRATAMENTO</b>							
Secagem	50 °C, 12h		110°C, 24h		80°C, 24h		
dp_biom [um]		450		2500	3192	815	220
<b>PARÂMETROS DE OPERAÇÃO</b>							
T [°C]	600	520		450	450	450	600
tres voláteis [s]	0,80	t<1		4,07	1,52	3,60 > t > 0,24	0,19
vazão de alimentação [kg/min.m <sup>2</sup> ]	5,1			0,5	31,7	0,2	29,5
altura de leito [cm]	7,8			13,6		6,0	6,5
v/vmin_flu	1,5			6,7	18,9	1,2 (jorro)	2,8
dp_leito [um]	420			40	450	465	472
material do leito	Pérolas de vidro			Al2O3	Areia	Areia	SiC
consumo de gás de arraste [ggás/gbiom]	1,56			2,29	1,10	11,46	0,78
gás de arraste	N2	N2		N2	Reciclo	N2	N2

- Sistemas diluídos apresentam os melhores rendimentos de líquido

Heo *et al.* (2010) e Alvarez *et al.* (2014) trabalham com sistemas bastante diluídos, com taxa de alimentação 0,5 e 0,2 kg/min.m<sup>2</sup> e consumos de gás de arraste de 2,3 e 11,5 unidades mássicas de gás por unidade mássica de biomassa processada, mostrando resultados ideais esperados e os melhores rendimentos de óleo.

- Os maiores rendimentos de líquido estão associados à boa agitação

Os autores que obtiveram os melhores rendimentos de líquidos, Ji-Lu (2007) e Heo *et al.* (2010) operam com graus de agitação de 18,9 e 6,7 respectivamente, tendo uma boa mistura. Alvarez *et al.* (2014), com rendimento de 70%, afirma que o reator de leito de jorro possui altas taxas de transferência de massa.

Hsu *et al.* (2015) obteve 29% de líquidos, 39% de char e 32% de gás operando a 600 °C, 5,1 kg/min.m<sup>2</sup> e um grau de agitação bastante reduzido de 1,5. Os resultados reforçam a hipótese de que existe uma relação entre baixos graus de agitação e a pirólise incompleta, devido ao elevado rendimento de carvão em uma temperatura tão alta.

Por outro lado, Ji-Lu (2007), além de boa agitação, possui alta taxa de alimentação, com 31,7 kg/min.m<sup>2</sup>. O autor apresenta o rendimento máximo de 45% a 450 °C, mostrando que é possível atingir boa troca térmica com uma boa agitação, sem que se faça necessária uma redução da vazão de alimentação.

- O arraste de finos pode ser um redutor de rendimento

Ji-Lu (2007) realizou experimentos com casca de arroz não moída, a 450 °C foram produzidos 45% de líquidos e 42% de char, evidenciando que a pirólise dos sólidos está incompleta. A causa, inicialmente, parece estar associada ao tamanho das partículas de biomassa, pois não há moagem. Entretanto, a casca de arroz *in natura* já tem seu diâmetro inferior ao limite máximo de 3 mm sugerido pela literatura (Bridgwater, 2012).

Apesar disso, Ji-Lu (2007) utiliza um grau de agitação de 18,9 para um leito de areia de 450 µm, correspondente a uma velocidade de gás de arraste de 113 cm/s. A corrente, unida ainda à corrente de produtos, é capaz de arrastar quaisquer pedaços de casca que possuam tamanho similar ao do leito. O arraste das partículas mais finas, se demasiado rápido, evita que haja uma pirólise completa dessa fração. Com o aumento da temperatura, Ji-Lu (2007) apresentou um decréscimo de char, significando uma pirólise mais completa dos sólidos, enquanto os líquidos foram substituídos por gases devido ao tempo de residência elevado de 1,5 s.

O fenômeno é possivelmente similar ao que acontece nesse trabalho. As frações mais finas da casca moída deixam rapidamente o reator, sua pirólise fica incompleta. Com o aumento da temperatura, as partículas foram melhor desvolatilizadas, o que se pode ver pela redução no rendimento de *biochar*. Entretanto, não há redução no rendimento de líquidos devido ao tempo de residência quase oito vezes menor, de 0,19 s.

#### 4.3.2.1 Considerações finais

O rendimento mais alto de líquidos obtido neste trabalho é similar ao de Ji-Lu (2007), Heo *et al.* (2010) e também ao de Guo *et al.* (2011), obtido a 520 °C, entretanto nesse último caso as demais condições não foram fornecidas. O rendimento de líquidos foi superior ao obtido por Hsu *et al.* (2015), possivelmente devido ao maior grau de agitação. De maneira geral, a comparação com a literatura mostra que o rendimento máximo de bio-óleo ainda pode ser aumentado, bem como a temperatura em que esse rendimento é

obtido pode ser reduzida, através do aumento do grau de fluidização. O efeito pode ser alcançado de duas formas:

1. Aumento do fluxo de gás de arraste: no entanto isso viria a reduzir o tempo de residência dos vapores, que já é o menor da literatura, e aumentaria o consumo de gás de arraste.

2. Utilização de partículas de menor diâmetro como leito: mantendo as demais condições constantes, o que tem a vantagem de manter o consumo de gás de arraste baixo e mesmo possibilitando sua redução. Ao mesmo tempo, a redução de diâmetro do leito permite isolar os efeitos de grau de agitação e tempo de residência nos produtos para fins de estudo.

A hipótese da queda no rendimento de líquidos também deve ser testada pela utilização de frações de casca classificadas nas pirólises. Caso seja comprovada a influência da granulometria na produção de líquidos, modificações no processo de moagem devem ser conduzidas para que se obtenham melhores resultados experimentais.

#### 4.4 Caracterização dos bio-óleos obtidos em diferentes temperaturas

As composições dos bio-óleos gerados em diferentes temperaturas nos experimentos desse trabalho são comparadas entre si e com os dados obtidos na literatura na Tabela 35.

**Tabela 35: Composição de bio-óleo segregada por grupos funcionais**

EXPERIMENTO	4,9 cm					6,5 cm					LITERATURA			
	1	3	4	5	2	8	6	9	10	7	Alvarez et. al. (2014)	Heo et. al. (2010)	Ji-Lu (2007)	Guo et. al. (2011)
TEMPERATURA	450	525	525	525	600	450	525	525	525	600	450	450	450	520
RENDIMENTO	15%	26%	30%	28%	43%	5%	37%	31%	29%	39%	70%	60%	45%	46%
ÁCIDO CARBOXÍLICO	1%	4%	3%	4%	2%	8%	5%	3%	3%	2%	18%	5%	12%	15%
ÁLCOOL	0%		0%	0%		1%	0%		0%	2%				
ALDEÍDO	11%	8%	7%	9%	8%	5%	7%	6%	7%	6%	5%		4%	7%
CETONA	9%	11%	12%	11%	9%	10%	10%	11%	11%	14%	17%	3%	5%	19%
ÉSTER	0%	1%	0%	0%	0%	1%	0%	0%	0%	0%				
ÉTER	0%			0%	1%					0%	6%			
FENOL	43%	44%	44%	45%	43%	34%	44%	43%	45%	41%	20%	29%		16%
FURANO	15%	8%	10%	14%	18%	16%	10%	14%	17%	17%	9%	2%		
HIDROCARBONETOS														5%
NI	20%	25%	23%	17%	20%	25%	23%	22%	16%	20%	22%	51%	74%	43%

Nota-se que ácidos carboxílicos e cetonas estão subquantificados em relação aos trabalhos da literatura. Conforme mencionado, alguns desses produtos não puderam ser detectados devido à metodologia de análise. Os ácidos carboxílicos detectados são

apenas aqueles de cadeia longa, advindos de uma pequena fração de extrativos presentes na casca, equanto os autores apresentam o ácido acético, produto majoritário da pirólise rápida, e outros ácidos leves.

Outro indício de que alguns compostos originários de carboidratos estão subestimados é o teor de fenóis, vindos da lignina, que fica na casa dos 40%. Heo *et al.* (2010) alega a maior quantidade desses compostos, com 29%, no entanto possui 51% de compostos não identificados, onde pode haver ainda uma fração de fenóis. De qualquer forma, a metodologia de análise deve ser revisada para que alguns dos produtos faltantes sejam detectados.

Como se pode ver na Tabela 35, diferentemente do rendimento de líquidos, não são observadas tendências claras da influência da temperatura nos grupos de produtos. Isso possivelmente se deve ao fato da reação estar limitada justamente pela troca térmica nas partículas sólidas, gerando uma mistura quase constante de produtos à medida que a desvolatilização se projeta do exterior para o interior das partículas.

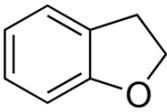
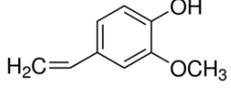
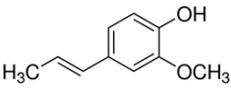
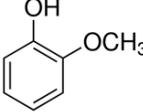
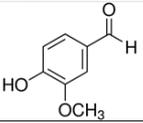
Os principais compostos do bio-óleo obtidos nos experimentos de pirólise rápida são sumarizados na **Erro! Autoreferência de indicador não válida..** São mostrados apenas os compostos para os quais houve uma área relativa superior a 1% em qualquer experimento, uma lista completa pode ser vista no Anexo I deste trabalho. Observa-se que, na temperatura de 600 °C, experimentos 2 e 7, existe uma tendência de redução em guaiacóis e siringóis, acompanhada de um aumento nos alcil-fenóis e catecóis. Alvarez *et al.* (2014) e Heo *et al.* (2010) mostram conteúdos elevados de alcil-fenóis e catecóis em temperaturas mais baixas e tempos de residência mais baixos, isso sugere que, dado o tempo necessário, os guaiacóis são convertidos nesses produtos. De fato, Shen *et al.* (2014) mostra um mecanismo de pirólise proposto para a lignina onde os guaiacóis e siringóis são decompostos em alcil-fenóis e guaiacóis. Esse fenômeno não é observado nesse trabalho devido aos baixos tempos de residência dos vapores, daí a abundância de guaiacóis.

4.4.1 *Influência da temperatura na composição dos bio-óleos***Tabela 36: Principais compostos identificados nos bio-óleos**

EXPERIMENTO	1	3	5	4	2	8	9	10	6	7
TEMPERATURA [°C]	450	525	525	525	600	450	525	525	525	600
RENDIMENTO	14,9%	25,5%	28,2%	29,9%	43,3%	5,4%	31,4%	28,9%	37,4%	39,3%
<b>ÁCIDO CARBOXÍLICO</b>	<b>0,89</b>	<b>3,70</b>	<b>3,95</b>	<b>2,51</b>	<b>1,61</b>	<b>7,70</b>	<b>3,43</b>	<b>2,69</b>	<b>5,40</b>	<b>1,59</b>
ácido hexadecanoico	0,89	2,38	2,35	1,56	1,14	4,34	2,02	1,74	3,25	1,11
ácido 8-heptadecenoico		1,32	1,60	0,95	0,47	2,99	1,27	0,95	2,14	0,48
<b>ÁLCOOL</b>	<b>0,48</b>		<b>0,41</b>	<b>0,26</b>	<b>0,00</b>	<b>0,77</b>		<b>0,29</b>	<b>0,19</b>	<b>1,89</b>
5-metil-1-hexanol										1,89
<b>ALDEÍDO</b>	<b>10,53</b>	<b>7,70</b>	<b>9,12</b>	<b>7,15</b>	<b>7,52</b>	<b>5,41</b>	<b>6,42</b>	<b>6,50</b>	<b>6,58</b>	<b>5,95</b>
3-(p-hidroxi-m-metoxifenil)-2-propenal	5,31		4,50	1,48	3,43			2,92	2,82	
4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído	4,34	5,69	4,12	4,00	3,05	3,83	3,75	2,71	2,89	4,67
<b>CETONA</b>	<b>9,49</b>	<b>11,13</b>	<b>10,81</b>	<b>12,20</b>	<b>8,86</b>	<b>10,01</b>	<b>11,09</b>	<b>11,10</b>	<b>10,33</b>	<b>13,75</b>
2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona		0,56	1,49	1,46	1,11	2,04		2,69	1,90	5,19
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	2,90	3,47	3,31	3,65	2,99	1,91	2,75	2,88	2,94	4,28
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-etanona	1,31	2,02	1,44	1,75	1,69	1,24	1,50	1,14	1,24	1,24
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona	1,99	2,54	1,90	1,95	0,92	1,99	1,81	1,52	1,57	1,17
1-(3,4-dimetoxifenil)-etanona	0,98	0,76	0,91	0,73	0,59	0,98		1,25	1,05	0,62
4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-butanona			0,61	0,52		0,55		0,19	0,37	0,35
1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona	0,52	0,53	0,63	0,75	0,27	0,59	0,52	0,75	0,67	0,50
<b>ÉSTER</b>		<b>0,57</b>	<b>0,24</b>	<b>0,42</b>		<b>0,65</b>	<b>0,07</b>	<b>0,13</b>	<b>0,19</b>	
<b>ÉTER</b>	<b>0,21</b>		<b>0,00</b>		<b>1,36</b>				<b>0,08</b>	
2,5-dimetoxitolueno	0,21				1,36					
<b>FENOL</b>	<b>43,08</b>	<b>43,90</b>	<b>45,23</b>	<b>44,27</b>	<b>42,76</b>	<b>34,27</b>	<b>42,87</b>	<b>45,48</b>	<b>47,16</b>	<b>40,63</b>
<b>ALCIL-FENÓIS</b>	<b>1,57</b>	<b>4,10</b>	<b>3,10</b>	<b>2,72</b>	<b>10,68</b>	<b>1,60</b>	<b>2,69</b>	<b>1,77</b>	<b>2,48</b>	<b>5,71</b>
Fenol	0,62	0,95	0,96	0,93	2,26	0,48	0,69	0,69	0,68	2,05
metilfenóis (cresóis)		1,06	0,60	0,52	3,46	0,17	0,76	0,22	0,54	1,66
etilfenóis	0,95	2,09	1,54	1,28	2,75	0,95	1,21	0,86	1,26	1,84
dimetilfenóis (metilcresóis)					1,01		0,03		0,01	0,16
<b>GUAIACOL</b>	<b>38,69</b>	<b>34,64</b>	<b>38,82</b>	<b>38,67</b>	<b>29,49</b>	<b>30,09</b>	<b>35,56</b>	<b>41,81</b>	<b>41,97</b>	<b>29,84</b>
2-metoxifenol	5,81	6,05	6,28	8,86	5,34	4,44	6,38	7,55	7,96	6,42
4-metil-2-metoxifenol	3,62	5,17	4,41	5,90	4,43	2,46	4,38	4,63	5,32	4,74
4-etil-2-metoxifenol	1,85	2,35	2,18	2,18		1,59	1,89	1,61	2,31	1,21
2-metoxi-4-vinilfenol	11,69	6,67	10,45	8,11	9,23	10,15	10,19	14,77	11,76	8,75
4-alil-2-metoxifenol	2,11	2,64	2,47	2,45	1,98	1,54	1,98	2,00	2,51	1,33
2-alil-6-metoxifenol			1,71							5,52
cis-2-metoxi-4-propenilfenol	1,54	1,35		1,28	1,13	1,01	1,40	0,95	1,48	0,57
trans-2-metoxi-4-propenilfenol	11,65	9,97	10,16	8,88	6,63	8,04	8,80	9,52	10,04	
4-(3-hidroxi-1-propenil)- 2-metoxifenol			0,70	0,60	0,48	0,61	0,29	0,46	0,14	1,20
<b>SIRINGOL</b>	<b>2,82</b>	<b>3,84</b>	<b>3,31</b>	<b>2,74</b>	<b>1,75</b>	<b>2,15</b>	<b>2,83</b>	<b>1,90</b>	<b>2,57</b>	<b>1,49</b>
2,6-dimetoxifenol	2,82	3,27	3,02	2,47	1,46	1,79	2,36	1,73	2,20	1,49
4-alil-2,6-dimetoxifenol		0,57	0,29	0,27	0,29	0,36	0,47	0,17	0,37	
<b>CATECOL</b>		<b>1,32</b>		<b>0,14</b>	<b>0,84</b>	<b>0,43</b>	<b>1,79</b>		<b>0,14</b>	<b>3,59</b>
1,2-benzenodiol		1,32		0,14	0,34	0,43	1,56		0,11	2,16
<b>FURANO</b>	<b>15,17</b>	<b>8,31</b>	<b>13,56</b>	<b>10,47</b>	<b>17,73</b>	<b>16,05</b>	<b>14,30</b>	<b>17,36</b>	<b>14,28</b>	<b>16,63</b>
2,3-dihidro-benzofurano	15,17	8,31	13,56	10,47	17,73	16,05	14,30	17,36	14,28	16,63
<b>NI</b>	<b>20,15</b>	<b>24,69</b>	<b>16,68</b>	<b>22,71</b>	<b>20,16</b>	<b>25,14</b>	<b>21,82</b>	<b>16,45</b>	<b>15,79</b>	<b>19,56</b>

## 4.4.2 Produtos principais obtidos

**Tabela 37: Produtos majoritários presentes nos bio-óleos, aplicações e valores**

Nome	Área máxima	Fórmula	Aplicação	Valor [€/g]
2,3-Dihidrobenzofurano ou Coumaran	18%		Síntese de medicamentos e Experimentos de microbiologia	R\$ 58,84 com 99% de pureza
2-metoxi-4-vinilfenol	15%		Agente aromatizante, aroma de trigo	R\$ 16,64 com 98% de pureza
2-metoxi-4-propenilfenol ou Isoeugenol	13%		Produção de Vanilina, presente como fragrância em produtos de higiene	R\$ 3,39 com 98% de pureza
2-metoxifenol ou Guaiacol	8%		Expectorante, antiséptico, anestésico, produção de eugenol e vanilina, indicador de oxidação	R\$ 1,10 como indicador
4-Hidroxi-3-metoxibenzaldeído ou Vanilina	6%		Aromatizante, aroma de baunilha	R\$ 5,00 grau alimentício

Fonte: Sigma Aldrich (2016)

Os produtos principais em todos os experimentos foram os guaiacóis, com até 40% de área, não há registro de tamanha predominância na literatura. Os compostos mais abundantes desse grupo foram o 2-metoxi-4-vinilfenol, com até 15% da área no experimento 10, e o Iso-Eugenol, ou 2-metoxi-4-propenilfenol, que perfaz até 13% da área do experimento 1 contemplando os isômeros cis e trans. Em seguida há também o guaiacol em si, ou metóxfenol, com até 8% de área no experimento 6.

Outro produto principal é o dihidrobenzofurano, presente em até 18%. A princípio não é possível observar sua relação com a temperatura. Além deste, o aldeído 4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído, conhecido como vanilina, tem até 6% de área. Esses cinco produtos majoritários obtidos experimentalmente são mostrados na Tabela 37.

As áreas de pico dos produtos principais expostas na Tabela 37 certamente motivam a utilização do bio-óleo como fonte de compostos químicos de valor agregado. Conforme discutido por Shen *et al.* (2015) e Zhu (2010), a separação e purificação dos produtos presentes no líquido da pirólise pode representar um enorme desafio devido à complexa matriz da biomassa e do bio-óleo e baixos graus de pureza inicial. No entanto, já existem métodos de obtenção de outros produtos da pirólise em alto rendimento, como levoglicosana, portanto deve ser realizada a avaliação técnica da viabilidade de separação dos produtos mencionados partindo do bio-óleo.

#### 4.5 Comparação dos bio-óleos coletados por diferentes métodos

Os bio-óleos obtidos nos experimentos 4 e 6, a 525 °C com 4,9 e 6,5 cm de leito, respectivamente, foram analisados separadamente conforme a forma de coleta. Na Tabela 38 são mostrados os rendimentos obtidos em cada equipamento e a soma das áreas do cromatograma para cada grupo de compostos.

**Tabela 38: Rendimentos e composição dos bio-óleo coletados por diferentes métodos**

EXPERIMENTO	4			6		
	FONTE	COND	EXTRAÍDO	PREC	COND	EXTRAÍDO
RENDIMENTO	20,3%	7,7%	1,9%	28,2%	7,0%	2,2%
ÁCIDO CARBOXÍLICO	2,2	3,3	3,0	5,0	6,7	6,0
ÁLCOOL	0,3	0,3	0,3	0,1	0,3	1,1
ALDEÍDO	6,0	9,8	9,0	5,7	10,0	6,7
CETONA	13,2	10,4	8,3	10,3	10,0	12,1
ÉSTER	0,5	0,3	0,2	0,0	1,0	0,0
ÉTER	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2
FENOL	47,0	38,7	37,5	49,8	38,7	39,7
FURANO	7,8	16,1	16,0	14,3	13,8	15,9
NI	23,0	21,1	25,8	14,7	19,5	18,3

A maioria do bio-óleo é retida pelos condensadores e, possivelmente por isso há tão pouco óleo coletado pelo precipitador eletrostático, supõe-se que isso se deve à baixa diluição dos vapores. Caso a condensação térmica tivesse pior desempenho, o rendimento possivelmente se deslocaria para o precipitador.

Uma das principais diferenças entre o bio-óleo de condensadores e precipitadores é a umidade, segundo Chen *et al.* (2011) a água se concentra principalmente no condensador, resultando em menos de 10% de umidade no bio-óleo do precipitador. Isso leva a crer que a condensação térmica pode atuar como separadora de água, enquanto a coleta de orgânicos deve ser feita ao máximo no precipitador eletrostático para obtenção de um produto com menor umidade.

Quanto aos grupos funcionais, observa-se que existe maior quantidade de aldeídos no bio-óleo extraído, enquanto os fenóis são mais abundantes na fração do condensador. Ainda não se sabe se as diferenças existem devido às propriedades de condensação desses compostos, afinidade com o solvente usado na extração ou mesmo reações químicas envolvendo o solvente. Caso seja pirolisada uma quantidade maior de biomassa, podem ser obtidos e analisados apenas bio-óleos brutos do condensador e precipitador eletrostático, eliminando a necessidade de extração e a possível influência dos solventes.

## Capítulo 5 – Conclusões e Trabalhos Futuros

### 5.1 Conclusões

Nesse trabalho foi desenvolvido e aprimorado um equipamento de escala laboratorial para o estudo dos parâmetros do processo de pirólise rápida de biomassas com alimentação contínua. O equipamento encontra-se atualmente pronto para a condução de experimentos em diversos pontos de operação de maneira segura, com captura de produtos eficiente e um bom acompanhamento das variáveis experimentais.

Nos experimentos realizados no equipamento, foi possível processar até 1 kg/h de casca de arroz em um reator de leito fluidizado, utilizando-se diferentes temperaturas e cargas de leito. Em dois experimentos, realizados com alturas de leito de 4,9 cm e 6,5 cm na temperatura operacional de 600 °C, o bio-óleo foi obtido como produto majoritário. O rendimento máximo de líquidos foi de 46%, obtido a 600 °C com 4,9 cm de leito, sendo que os três melhores resultados encontrados na literatura são de 70%, 50% e 45%.

Os produtos foram obtidos com ótimo aproveitamento das dimensões do reator, com taxas de alimentação elevadas, de 29,5 kg/min de casca de arroz por metro quadrado de área de seção. Também nota-se que o consumo de gás de arraste foi o mais baixo de toda a literatura, com 0,78 gramas de gás de arraste por grama de biomassa processada, seguido por valores de 1,10, 1,56 e 2,29.

Foi explorado um ponto de operação com tempo de residência de voláteis da ordem de 0,2 s, onde foi possível obter até 26% de rendimento de fase líquida orgânica. Através de análise em GC-qMS, descobriu-se fase orgânica gerada nessas condições contém produtos de alto valor agregado como coumaran, 2-metoxi-4-vinilfenol, isoeugenol, guaiacol e vanilina. Esses cinco produtos possivelmente foram obtidos com grande seletividade, pois juntos compõem até 60% da área do cromatograma, motivando estudos futuros de quantificação e processos de separação para estes compostos.

Embora muitas análises do bio-óleo na literatura contenham muitos compostos não identificados, os compostos com maior área de resposta, como o coumaran, guaiacol,

isoeugenol e vanilina são também apresentados por Alvarez *et al.* (2014), Heo *et al.* (2010) e Guo *et al.* (2011), porém com menor seletividade. Nota-se que as fases orgânicas obtidas possuem área de até 40% de compostos da família dos guaiacóis, além de vanilina e 2-metoxi-4-vinilfenol, e que a seletividade se deve possivelmente devido ao curto tempo de residência.

Os resultados obtidos são bastante positivos e ainda existe espaço para melhorias. O estudo das variáveis de processo e a caracterização dos produtos mostra que o rendimento de líquidos está limitado pela deficiência de troca térmica nas partículas de casca. Os melhoramentos podem ser alcançados através do aumento do grau de agitação, mudanças no processo de moagem e um estudo mais completo das variáveis de processo. Além disso, o gás de arraste ainda pode ser substituído por um gás de pirólise reciclado, aumentando ainda mais o desempenho do processo no quesito de rendimento e qualidade dos líquidos.

Como problemas operacionais, notou-se que o início da alimentação de biomassa ao sistema pode gerar fortes impactos térmicos, os quais o sistema de controle não foi capaz de compensar instantaneamente. O tempo de alimentação, de 8 a 10 minutos (130 a 170 gramas de casca), ainda é curto demais para que o impacto térmico seja completamente estabilizado. Além disso, ainda são necessários processos de extração para quantificação do produto líquido, motivações para que se conduzam experimentos mais longos. Para que isso seja possível, não deve haver entupimentos, portanto serão necessárias melhorias no sistema de coleta de sólidos da planta.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como objetivos futuros, são sugeridos os seguintes:

- Otimização do rendimento de bio-óleo e redução do consumo de gás de arraste através da exploração de novos pontos de operação.
- Estudo da separação dos compostos de valor agregado presentes no bio-óleo.
- Análise dos produtos gasosos via GC-FID.
- Melhorias do sistema de separação de sólidos.
- Teste extensivo do equipamento em estado estacionário, com operação contínua da unidade por períodos mais longos quanto.
- Quantificação contínua dos produtos através da medida de taxas de produção.
- Utilização de reciclo de gases para substituição do gás de arraste.
- Desenvolvimento do processo de pirólise rápida em leite fluidizado com aquecimento por micro-ondas.

## Capítulo 6 – Referências

ALDRICH, S. Loja Online. 2016. Disponível em: < <http://www.sigmaaldrich.com/> >. Acesso em: 25/02.

ALMEIDA, S. R. **Pirólise Rápida de Casca de Arroz: Estudo de Parâmetros e Caracterização de Produtos**. 2010. 88 (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

ALVAREZ, J. *et al.* Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, v. 128, p. 162-169, 2014. ISSN 0016-2361. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114002221> >.

BASU, P. Chapter 1 - Introduction. In: (Ed.). **Biomass Gasification and Pyrolysis**. Boston: Academic Press, 2010. p.1-25. ISBN 978-0-12-374988-8.

BOATENG, A. A. *et al.* Guayule (*Parthenium argentatum*) pyrolysis biorefining: Production of hydrocarbon compatible bio-oils from guayule bagasse via tail-gas reactive pyrolysis. **Fuel**, v. 158, p. 948-956, 2015. ISSN 0016-2361. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115006365> >.

BORGES, F. C. **Estudo do processamento termoquímico de biomassas com micro-ondas : pirólise rápida de biomassas residuais e microalgas**. 2014. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química., Universidade Federal do Rio Grande do Sul

BORGES, F. C.; TRIERWEILER, J. O. **Pirólise Rápida em Leito Fluidizado e com Aquecimento por Micro-ondas: Processamento de Biomassas Residuais e Microalgas. Trabalho de Qualificação de Doutorado**. *Chemical Engineering* Porto Alegre, RS, Brazil: Universidade Federal do Rio Grande do Sul: 135 p. 2012.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, n. 0, p. 68-94, 2012. ISSN 0961-9534. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953411000638> >.

CHEN, T. *et al.* Effect of hot vapor filtration on the characterization of bio-oil from rice husks with fast pyrolysis in a fluidized-bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 6178-6185, 5// 2011. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852411002082> >.

COMSOL. **COMSOL 4.3 RF Module User's Guide** 2012.

DIAS, J. M. C. D. S. *et al.* **Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais**. Brasília, DF, Brazil: Embrapa agroenergia, 2012. 130 ISBN 2177-4439;013.

ENGINEERING, T. S. O. **Electrostatic Precipitators**. Dartmouth 2015.

EPA. **Document - Electrostatic Precipitators** 2015.

ESPINDOLA, J. D. S. **Desenvolvimento de catalisadores a base de HZSM-5 modificada por metais para o processo de pirólise rápida**. 2014. 159 *Chemical Engineering*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FAOSTAT. **Food and Agriculture Organization of the United Nations, Statistics Division** 2014.

FERNÁNDEZ, Y.; ARENILLAS, A.; MENÉNDEZ, J. Á. Microwave Heating Applied to Pyrolysis. In: GRUNDAS, S. (Ed.). **Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials**. Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croácia: InTech, 2011.

FONTOURA, L. P. **Potencial Econômico e Aplicações da Casca de Arroz no Estado do Rio Grande do Sul**. 2015. 45 Chemical Engineering, School of Engineering, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

GILBERT, C. J. *et al.* The Effect of Water on Furan Conversion over ZSM-5. **ChemCatChem**, v. 6, n. 9, p. 2497-2500, 2014. ISSN 1867-3899. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201402390> >.

GUO, X. *et al.* Properties of Bio-oil from Fast Pyrolysis of Rice Husk. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 1, p. 116-121, 2011. ISSN 1004-9541. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1004954109601865> >.

HEIDARI, A. *et al.* Effect of process conditions on product yield and composition of fast pyrolysis of Eucalyptus grandis in fluidized bed reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2594-2602, 2014. ISSN 1226-086X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X13005261> >.

HEO, H. S. *et al.* Fast pyrolysis of rice husk under different reaction conditions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 1, p. 27-31, 2010. ISSN 1226-086X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X10000274> >.

HSU, C.-P.; HUANG, A.-N.; KUO, H.-P. Analysis of the Rice Husk Pyrolysis Products from a Fluidized Bed Reactor. **Procedia Engineering**, v. 102, p. 1183-1186, 2015. ISSN 1877-7058. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705815002635> >.

HUGGINS, T. *et al.* Biochar as a sustainable electrode material for electricity production in microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 157, p. 114-119, 2014. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414000832> >.

IQ-USP, C. A. D. Análise Elementar Qualitativa. 2008. Disponível em: < <http://www.portaleducacao.com.br/farmacia/artigos/37267/analise-elementar-qualitativa#!1> >. Acesso em: 18/02.

JAE, J. *et al.* Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass in a process development unit with continual catalyst addition and removal. **Chemical Engineering Science**, v. 108, n. 0, p. 33-46, 2014. ISSN 0009-2509. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000925091300818X> >.

JAVADI, H. H. S. Microwave Materials. In: ELSEVIER (Ed.). **Handbook of Microwave Technology: Components and Devices**. Milwaukee, Wisconsin, v.1, 1995. cap. 19, p.38.

JI-LU, Z. Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: Yields and related properties and improvement of the pyrolysis system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 80, n. 1, p. 30-35, 2007. ISSN 0165-2370. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237007000022> >.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O.; LEVENSPIEL, D. K. CHAPTER 3 - Fluidization and Mapping of Regimes. In: (Ed.). **Fluidization Engineering (Second Edition)**. Boston: Butterworth-Heinemann, 1991. p.61-94. ISBN 978-0-08-050664-7.

LAPPLE, C. E. Processes use many collectors types. In: (Ed.). **Chemical Engineering**, v.58, 1951. p.144-151.

LI, X. *et al.* Design and Numerical Simulation of Novel Reentrant Microwave Cavity. **Physics Procedia**, v. 22, n. 0, p. 101-106, // 2011. ISSN 1875-3892. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875389211006705> >.

MAPA. **Ministério de Agricultura, Planejamento e Abastecimento: Calendário de Plantio** 2015.

PETROBRAS. Diesel comum S500 - Ficha de Segurança. 2016. Disponível em: <  
<http://www.br.com.br/wps/wcm/connect/f69c2f0043a796c4b3f4bfec2d0136c/fispq-oleodiesel-s500.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 19/02/2016.

SHEN, D. *et al.* An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 761-774, 2015. ISSN 1364-0321. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115006267>>.

UDOMSIRICHAKORN, J.; SALAM, P. A. Review of hydrogen-enriched gas production from steam gasification of biomass: The prospect of CaO-based chemical looping gasification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 565-579, 2014. ISSN 1364-0321. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113007120>>.

UNIPROTE-MS. Unidade de Química de Proteínas e Espectrometria de Massas. <http://www.ufrgs.br/uniprote-ms/>, 2016.

YIN, C. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. **Bioresource Technology**, v. 120, n. 0, p. 273-284, 9// 2012. ISSN 0960-8524. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412009200>>.

YOSHIKAWA, N. Recent Studies on Fundamentals and Application of Microwave Processing of Materials. In: GRUNDAS, S. (Ed.). **Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials**. Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia: InTech, 2011. cap. 1,

ZHU, X.-F. Production of Chemicals from Selective Fast Pyrolysis of Biomass. In: LU, Q. (Ed.). **Biomass**. Intech: Sciyo, v.Biomass, 2010. cap. 8, ISBN 978-953-307-113-8.

ANEXO I – Resultado das análises tentativa dos bio-óleos obtidos

EXPERIMENTO	1	3	5	4	2	8	9	10	6	7
<b>TEMPERATURA [°C]</b>	<b>450</b>	<b>525</b>	<b>525</b>	<b>525</b>	<b>600</b>	<b>450</b>	<b>525</b>	<b>525</b>	<b>525</b>	<b>600</b>
<b>RENDIMENTO</b>	<b>14,9%</b>	<b>25,5%</b>	<b>28,2%</b>	<b>29,9%</b>	<b>43,3%</b>	<b>5,4%</b>	<b>31,4%</b>	<b>28,9%</b>	<b>37,4%</b>	<b>39,3%</b>
<b>ÁCIDO CARBOXÍLICO</b>	<b>0,89</b>	<b>3,70</b>	<b>3,95</b>	<b>2,51</b>	<b>1,61</b>	<b>7,70</b>	<b>3,43</b>	<b>2,69</b>	<b>5,40</b>	<b>1,59</b>
ácido 4-hidroxi-3-metoxi-benzoacético							0,14			
ácido hexadecanóico	0,89	2,38	2,35	1,56	1,14	4,34	2,02	1,74	3,25	1,11
		1,32	1,60	0,95	0,47	2,99	1,27	0,95	2,14	0,48
ácido octadecanoico				0,00		0,37			0,02	
<b>ÁLCOOL</b>	<b>0,48</b>	<b>0,00</b>	<b>0,41</b>	<b>0,26</b>	<b>0,00</b>	<b>0,77</b>	<b>0,00</b>	<b>0,29</b>	<b>0,19</b>	<b>1,89</b>
5-metil-1-hexanol										1,89
3,3,6-trimetil-1,5-heptadien-4-ol									0,07	
1-nonen-3-ol	0,48					0,22				
trans-2-nonen-1-ol				0,01						
4,8-dimetil-1-nonanol			0,41	0,16				0,29	0,06	
(Z,Z)-2-(9,12-octadecadieniloxi)-etanol						0,55				
1-octen-3-ol				0,10					0,06	
<b>ALDEÍDO</b>	<b>10,53</b>	<b>7,70</b>	<b>9,12</b>	<b>7,15</b>	<b>7,52</b>	<b>5,41</b>	<b>6,42</b>	<b>6,50</b>	<b>6,58</b>	<b>5,95</b>
5-metil-furfural		0,11		0,49	0,73	0,07	0,68	0,20	0,29	
nonanal							0,16		0,02	
5-(hidroximetil)-2-furaldeído		1,26		0,06		0,53	0,78		0,06	
3-etoxi-4-hidroxi-benzaldeído	0,41			0,58		0,56	0,44	0,54	0,16	1,14
4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeído	0,47	0,64	0,50	0,55	0,31	0,42	0,61	0,13	0,34	0,14
3-(p-hidroxi-m-metoxifenil)-2-propenal	5,31		4,50	1,48	3,43			2,92	2,82	
4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído	4,34	5,69	4,12	4,00	3,05	3,83	3,75	2,71	2,89	4,67
<b>CETONA</b>	<b>9,49</b>	<b>11,13</b>	<b>10,81</b>	<b>12,20</b>	<b>8,86</b>	<b>10,01</b>	<b>11,09</b>	<b>11,10</b>	<b>10,33</b>	<b>13,75</b>
2(5H)-furanona							0,16			
2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona		0,56	1,49	1,46	1,11	2,04		2,69	1,90	5,19
5-metil-2(5H)-furanona	1,08			0,17	0,20	0,06	3,10		0,03	
3-metil-2,5-furandiona									0,01	
2-metil-3-pentanona		0,03								
1-acetiloxi-2-butanona							0,07			
3-metil-2-ciclopenten-1-ona				0,09	0,30				0,05	
3-metil-2(5H)-furanona		0,25								
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	2,90	3,47	3,31	3,65	2,99	1,91	2,75	2,88	2,94	4,28
2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona		0,10		0,05	0,24		0,09		0,13	
3,5-octadien-2-ona				0,04					0,03	
1-(2-furil)-2-hidroxi-etanona							0,38			
3-hidroxi-2-metil-4-pirona	0,31	0,45	0,52	0,44	0,32	0,28	0,31	0,10	0,29	0,10
3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	0,40	0,42		0,51		0,37	0,30	0,39	0,02	0,30
5-hidroxi-2-(hidroximetil)-4H-piran-4-ona				0,05				0,19	0,02	
3,5-dihidroxi-2-metil-4H-piran-4-ona				0,03			0,10			
2,3-dihidro-1H-inden-1-one					0,23					
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-etanona	1,31	2,02	1,44	1,75	1,69	1,24	1,50	1,14	1,24	1,24
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona	1,99	2,54	1,90	1,95	0,92	1,99	1,81	1,52	1,57	1,17
1-(3,4-dimetoxifenil)-etanona	0,98	0,76	0,91	0,73	0,59	0,98		1,25	1,05	0,62
4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-butanona			0,61	0,52		0,55		0,19	0,37	0,35
1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona	0,52	0,53	0,63	0,75	0,27	0,59	0,52	0,75	0,67	0,50
<b>ÉSTER</b>	<b>0,00</b>	<b>0,57</b>	<b>0,24</b>	<b>0,42</b>	<b>0,00</b>	<b>0,65</b>	<b>0,07</b>	<b>0,13</b>	<b>0,19</b>	<b>0,00</b>
4-hidroxi-3-metoxibenzoato de metila				0,05		0,37	0,07			
4-hidroxi-3-metoxibenzoato de etila		0,12		0,10						
3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-(2E)-propenoato de metila		0,38	0,17	0,27		0,28			0,06	
ácido 1,2-benzenodicarboxílico, bis(2-metilpropil) éster		0,07	0,07	0,01					0,02	
8,11-octadecadienoato de metila								0,13	0,11	
<b>ÉTER</b>	<b>0,21</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>		<b>1,36</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,08</b>	<b>0,00</b>
1,4-dimetoxibenzeno									0,08	
2,5-dimetoxitolueno	0,21				1,36					
<b>FENOL</b>	<b>43,08</b>	<b>43,90</b>	<b>45,23</b>	<b>44,27</b>	<b>42,76</b>	<b>34,27</b>	<b>42,87</b>	<b>45,48</b>	<b>47,16</b>	<b>40,63</b>
Fenol	0,62	0,95	0,96	0,93	2,26	0,48	0,69	0,69	0,68	2,05
2,5-dimetilfenol										0,16
2,4-dimetilfenol					1,01		0,03		0,01	

3-etilfenol				1,00	2,75	0,95			0,25	1,84
4-etilfenol	0,95	2,09	1,54	0,27			1,21	0,86	1,02	
3-isopropilfenol					0,62					
<b>CRESOL</b>										
2-metilfenol		0,11		0,07			0,13		0,01	0,55
4-metilfenol	0,95			0,45	0,91	0,17	0,63	0,22	0,40	1,11
3-metilfenol			0,60		2,55				0,13	
4-alilfenol					0,49					
4-propilfenol					0,09					
<b>GUAIACOL</b>										
2-metoxifenol	5,81	6,05	6,28	8,86	5,34	4,44	6,38	7,55	7,96	6,42
4-metil-2-metoxifenol	3,62	5,17	4,41	5,90	4,43	2,46	4,38	4,63	5,32	4,74
4-etil-2-metoxifenol	1,85	2,35	2,18	2,18		1,59	1,89	1,61	2,31	1,21
2-metoxi-4-vinilfenol	11,69	6,67	10,45	8,11	9,23	10,15	10,19	14,77	11,76	8,75
4-alil-2-metoxifenol	2,11	2,64	2,47	2,45	1,98	1,54	1,98	2,00	2,51	1,33
2-metoxi-4-propilfenol	0,42	0,44	0,46	0,41	0,27	0,25	0,25	0,32	0,43	0,10
2-alil-6-metoxifenol			1,71							5,52
cis-2-metoxi-4-propenilfenol	1,54	1,35		1,28	1,13	1,01	1,40	0,95	1,48	0,57
trans-2-metoxi-4-propenilfenol	11,65	9,97	10,16	8,88	6,63	8,04	8,80	9,52	10,04	
4-(3-hidroxi-1-propenil)-2-metoxifenol			0,70	0,60	0,48	0,61	0,29	0,46	0,14	1,20
<b>SIRINGOL</b>										
2,6-dimetoxifenol	2,82	3,27	3,02	2,47	1,46	1,79	2,36	1,73	2,20	1,49
4-alil-2,6-dimetoxifenol		0,57	0,29	0,27	0,29	0,36	0,47	0,17	0,37	
<b>CATECOL</b>										
1,2-benzenodiol		1,32		0,14	0,34	0,43	1,56		0,11	2,16
3-metoxi-1,2-benzenodiol							0,23		0,03	0,80
4-metil-1,2-benzenodiol					0,50					0,63
<b>FURANO</b>	<b>15,17</b>	<b>8,31</b>	<b>13,56</b>	<b>10,47</b>	<b>17,73</b>	<b>16,05</b>	<b>14,30</b>	<b>17,36</b>	14,28	<b>16,63</b>
2,3-dihidro-benzofurano	15,17	8,31	13,56	10,47	17,73	16,05	14,30	17,36	14,28	16,63
<b>NI</b>	<b>20,15</b>	<b>24,69</b>	<b>16,68</b>	<b>22,71</b>	<b>20,16</b>	<b>25,14</b>	<b>21,82</b>	<b>16,45</b>	15,79	<b>19,56</b>