



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo da influência da temperatura na degradação termo-
química da biomassa de avelós (*euphorbia tirucalli* Linn)**

Karen Pereira Batista de Avelar

Orientador: Prof. Dr. João Fernandes de Sousa

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Tereza Neuma de Castro Dantas

NATAL / RN
OUTUBRO / 2013

Karen Pereira Batista de Avelar

Estudo da influência da temperatura na degradação termoquímica
da biomassa de avelós (*euphorbia tirucalli* Linn)

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química – PPGEQ, da
Universidade Federal do Rio Grande
do Norte - UFRN, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química, sob a
orientação do Prof. Dr. João Fernandes
de Sousa e coorientação da Prof^a. Dr^a.
Tereza Neuma de Castro Dantas.

Natal / RN,
Outubro / 2013

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede.
Catalogação da Publicação na Fonte.

Avelar, Karen Pereira Batista de.

Estudo da influência da temperatura na degradação termoquímica da biomassa de avelós (*euphorbia tirucalli* Linn). / Karen Pereira Batista de Avelar. – Natal, RN, 2013.

88 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. João Fernandes de Sousa.

Co-Orientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Pirólise - Dissertação. 2. *Euphorbia tirucalli* (avelós) - Dissertação. 3. Reator de cilindro rotativo - Dissertação. 4. Bio óleo - Dissertação. 5. Carvão - Dissertação. 6. Fase gasosa – Dissertação. I. Sousa, João Fernandes de. II. Dantas, Teresa Neuma de Castro. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. V. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 66.09

AVELAR, Karen Pereira Batista de – Estudo da influência da temperatura na degradação termoquímica da biomassa de avelós (*euphorbia tirucalli* Linn). Dissertação de mestrado, UFRN, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Fernandes de Sousa

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Tereza Neuma de Castro Dantas

RESUMO: O bio-óleo obtido da pirólise da biomassa tem aparecido como alternativa interessante para substituição dos combustíveis fósseis. O objetivo deste trabalho é avaliar a influência da temperatura no rendimento dos produtos originados do processo de pirólise do pó obtido dos galhos secos do avelós (*Euphorbia tirucalli*), utilizando um reator de cilindro rotativo em escala de laboratório. A biomassa foi tratada e caracterizada por: CHNS, umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo, bem como, avaliação dos teores de lignina, celulose e hemicelulose, além de outras técnicas instrumentais, tais como: FTIR, TG/DTG, DRX, FRX e MEV. A energia de ativação foi avaliada no regime não isotérmico com taxas de aquecimento de 5 e 10 °C/min. Os resultados obtidos mostraram a biomassa como matéria prima com potencial para produção de bio-combustíveis, pois apresenta alto teor de matéria orgânica (78,3%) e carbono fixo (7,11%). A energia de ativação exigida para degradação da biomassa variou entre 232,92 – 392,84 kJ/mol, no intervalo de temperatura da reação estudado e taxa de aquecimento de 5 e 10°C/min. No processo de pirólise, estudou-se a influência da temperatura da reação (350-520 °C), mantendo-se constantes as demais variáveis, ou seja, a vazão do gás de arraste, a velocidade de centrifugação para condensação do bio-óleo, a vazão de biomassa e a rotação do reator. O rendimento máximo em bio-óleo foi obtido na temperatura de 450°C. Nessa temperatura, os resultados alcançados foram: teor de bio-óleo de 8,12%; carvão 32,7%; fase gasosa não condensada 35,4%; perdas 23,8%; poder calorífico superior 3,43MJ/kg; pH 4,93; viscosidade 1,5cP. A análise cromatográfica do bio-óleo produzido nessas condições mostra a presença, principalmente, de fenol (17,71%), metilciclopentenona (10,56%) e dimetilciclopentenona (7,76%).

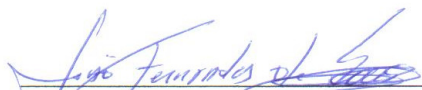
Palavras-chave: Pirólise; *Euphorbia tirucalli* (avelós); reator de cilindro rotativo; bio-óleo, carvão; fase gasosa.

Karen Pereira Batista de Avelar

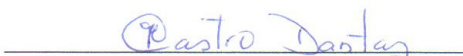
**Estudo da influência da temperatura na degradação termoquímica da biomassa de
avelós (*Euphorbia Tirucalli* Linn)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.


Aprovada em 18 de outubro de 2013.



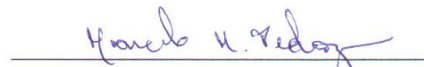
Prof. Dr. João Fernandes de Sousa
Orientador - UFRN



Prof.^a Dr.^a Tereza Neuma de Castro Dantas
Co-orientador (a) - UFRN



Prof. Dr. Gilson Gomes de Medeiros
Membro Interno – UFRN



Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza
Membro Externo - IFTO

AVELAR, Karen Pereira Batista de – Study of the influence of the temperature in the thermochemical degradation of the biomass of avelós (*euphorbia tirucalli* Linn). Dissertação de mestrado, UFRN, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Fernandes de Sousa

Coorientadora: Prof^ª.Dr^ª. Tereza Neuma de Castro Dantas

ABSTRACT

The bio-oil obtained from the pyrolysis of biomass has appeared as interesting alternative to replace fossil fuels. The aim of this work is to evaluate the influence of temperature on the yield of products originating from the pyrolysis process of the powder obtained from the dried twigs of avelós (*Euphorbia tirucalli*), using a rotating cylinder reactor in laboratory scale. The biomass was treated and characterized by: CHNS, moisture, volatiles, fixed carbon and ashes, as well as evaluation of lignin, cellulose and hemicellulose, besides other instrumental techniques such as: FTIR, TG/DTG, DRX, FRX and MEV. The activation energy was evaluated in non-isothermical mode with heating rates of 5 and 10 °C/min. The obtained results showed biomass as feedstock with potential for biofuel production, because presents a high organic matter content (78,3%) and fixed-carbon (7,11%). The activation energy required for the degradation of biomass ranged between 232,92 – 392,84 kJ/mol, in the temperature range studied and heating rate of 5 and 10°C/min. In the pyrolysis process, the influence of the reaction temperature was studied (350-520 ° C), keeping constant the other variables, such as, the flow rate of carrier gas, the centrifugal speed for the bio-oil condensation, the biomass flow and the rotation of the reactor. The maximum yield of bio-oil was obtained in the temperature of 450°C. In this temperature, the results achieved where: content of bio-oil 8,12%; char 32,7%; non-condensed gas 35,4%; losts 23,8%; gross calorific value 3,43MJ/kg; pH 4,93 and viscosity 1,5cP. The chromatographic analysis of the bio-oil produced under these conditions shows mainly the presence of phenol (17,71%), methylcyclopentenone (10,56%) and dimethylcyclopentenone (7,76%).

Key words: pyrolysis; *Euphorbia tirucalli* (avelós); rotating cylinder reactor; bio oil, char; gas phase.

*“Não é na ciência que está a
felicidade, mas na aquisição
da ciência”.*

Edgar Allan Poe

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pela minha existência e por nunca ter me abandonado nas horas mais difíceis.

A minha família pelo apoio e principalmente aos meus pais Marluvia e Sidney, por terem me proporcionado a vida.

Ao meu noivo Oliver Partl, pelo carinho, atenção e paciência durante a caminhada para conclusão deste trabalho.

Ao Professor Dr. João Fernandes de Sousa, pela orientação, persistência, aprendizado e lições que me proporcionou durante a realização deste trabalho. Serei sempre grata.

A Prof^a. Dr^a. Tereza Neuma de Castro Dantas pela co- orientação, apoio e lições que com certeza que ajudaram a me proporcionar um crescimento tanto pessoal quanto humano.

Aos colegas de laboratório de biomassa e biocombustíveis-DEQ-NTI, Marcio, Cristian, Aneliése, Mayara, Bruna e especialmente a Marcelo Mendes Pedroza, que foram de grande importância durante a execução dos experimentos desta dissertação. Meu carinho e gratidão irão perdurar por toda minha vida.

A ajuda essencial recebida dos voluntários e colaboradores do laboratório de Biomassa Willian, Guilherme e Bernardo.

Ao pessoal do Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis – CTGAS-ER e do NUPPRAR- Núcleo de Processamento Primário e Reuso de água Produzida e Resíduos (UFRN) pelas análises realizadas.

Aos funcionários Rildomar Souza e Airton Santos pela assistência prestada ao laboratório de biomassa (UFRN).

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFRN principalmente a Mazinha, Medeiros e Professora Dr^a. Márcia Duarte pela paciência, compreensão e apoio, que foram de total importância para a conclusão desta etapa de minha vida.

Aos professores e doutores e irmãos Lúcio e Francisco Fontes pelo projeto e instalação da planta pirolítica e por disponibilizar os funcionários do Laboratório da Mecânica, Francisco Xavier, João Maria Frazão, Francisco Silva (Chicão) para a realização de serviços no equipamento.

Aos colegas da UFRN, Andréia Lima, Jardel Dantas e Artejose, pela ajuda na interpretação das caracterizações realizadas.

Aos professores Dr. Gilson Gomes de Medeiros e Dr. Marcelo Mendes Pedroza pelas sugestões tão importantes para o melhoramento deste trabalho.

A Henrique (LABMETROL - UFRN) e Ulisses (PETROBRAS) pelo fornecimento da matéria prima utilizada.

A CAPES pela bolsa concedida.

E a todos que de alguma forma me ajudaram direta ou indiretamente para realização e conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

1. Introdução	2
2. Aspectos Teóricos	5
2.1- Introdução.....	6
2.2- Combustíveis fósseis e energias renováveis.....	6
2.3- Biomassa.....	7
2.3.1- Plantas ricas em hidrocarbonetos.....	9
2.3.1.1- Família <i>euphorbiacea</i> como fonte de energia.....	9
2.3.1.2- O Avelós (<i>Euphorbia Tirucalli</i> Linn).....	11
2.3.2- O avelós como matéria prima e fonte de energia.....	14
2.4- Pirólise de biomassa para fins energéticos.....	16
2.5. O bio-óleo.....	20
2.5.1- Propriedades Físicas.....	20
2.5.2- Aplicações do bio-óleo e problemas relacionados a seu uso.....	21
2.6- Estudo cinético através da análise termogravimétrica (TG).....	21
3- Estado da Arte	24
3.1- Pirólise na família <i>Euphorbiaceae</i> e outras biomassas.....	25
3.2- Estudo Cinético.....	26
4- Metodologia Experimental	27
4.1- Introdução.....	28
4.2- Fonte e coleta da planta.....	29
4.3- Tratamento e preparo da planta.....	30
4.4- Análise granulométrica.....	31
4.5- Caracterização da matéria prima.....	31
4.5.1- Densidade aparente da biomassa.....	32
4.5.2- Teor de Umidade.....	32
4.5.3- Teor de Cinzas.....	32
4.5.4- Material volátil	33
4.5.5- Carbono fixo.....	34
4.6- Teores de celulose, hemicelulose e lignina.....	34
4.6.1- Lignina.....	34
4.6.2- Celulose.....	35

4.6.3- Hemicelulose.....	35
4.7- Técnicas instrumentais de caracterização da biomassa e produtos.....	35
4.7.1- Análises termogravimétricas (TG/ DTG) e estudo cinético.....	35
4.7.2- Determinação dos teores de CHNS.....	36
4.7.3- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	36
4.7.4- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
4.7.5- Difractometria de Raios- X (DRX).....	37
4.7.6- Fluorescência de Raios – X (FRX).....	37
4.7.7- Densidade do bio-óleo.....	37
4.7.8- Viscosidade.....	37
4.7.9- pH.....	38
4.7.10- Poder calorífico superior (PCS).....	38
4.7.11- Karl- Fischer.....	38
4.7.12- Análise do bio-óleo por cromatografia acoplada à espectrômetro de massas (CG/EM).....	38
4.7.13-Análise da fase gasosa não condensada por cromatografia gasosa.....	39
4.8- Cálculo dos rendimentos.....	40
4.9- Unidade de pirólise utilizada no processo.....	40
4.10- Metodologia aplicada e procedimento experimental do processo de pirólise.....	41
5- Resultados e Discussões.....	43
5.1- Caracterização da Biomassa.....	44
5.1.1- Densidade aparente.....	44
5.1.2- Teor de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo.....	45
5.1.3- Teores de lignina, celulose e hemicelulose.....	46
5.1.4- Teores de CHNS.....	47
5.1.5- Análise Térmica.....	48
5.1.5.1- Estudo cinético do pó da biomassa de avelós.....	49
5.1.6- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier-FTIR.....	52
5.1.7- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
5.1.8- Fluorescência de Raios- X (FRX).....	54

5.1.9- Difratoograma de Raios X (DRX).....	55
5.1.10- Estudo da umidade.....	56
5.1.11- Análise granulométrica.....	57
5.2- Rendimento dos produtos de pirólise do pó da biomassa de avelós.....	58
5.3- Caracterização do Bio-óleo.....	60
5.3.1– Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM).....	62
5.4- Caracterização dos finos de carvão.....	66
5.4.1- Composição química (CHNS).....	66
5.4.2 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos finos de carvão.....	68
5.4.3- Difratoograma de Raios- X (DRX) dos finos de carvão.....	69
5.4.4- Fluorescência de Raios- X (FRX) para os finos de carvão.....	70
5.4.5- Análise Termogravimétrica (TG) dos finos de carvão.....	71
5.4.6- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos finos de carvão.....	72
5.5- Caracterização da fase gasosa não condensável.....	73
6- Conclusões e Sugestões.....	75
6.1-Conclusões.....	76
6.2- Sugestões.....	77
Referências.....	79
Anexos.....	85
Anexo A.....	86
Anexo B.....	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema simplificado da conversão da biomassa em energia e insumos.....	6
Figura 2.2. Estruturas da (a) celulose, (b) alguns constituintes da hemicelulose e (c)Lignina.....	8
Figura 2.3. <i>Euphorbia rigida</i>	10
Figura 2.4. Arbusto de Avelós.....	13
Figura 2.5. Caule a galhos do avelós.....	14
Figura 2.6. Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa.....	19
Figura 2.7. Aplicações dos produtos da pirólise rápida.....	21
Figura 4.1. Processo de preparação e caracterização da biomassa do avelós e de seus produtos de pirólise.....	28
Figura 4.2. Corte do avelós na zona rural do município de Monte Alegre-RN.....	29
Figura 4.3. Arbustos obtidos do corte do caule do avelós.....	29
Figura 4.4(a)- Corte dos galhos de avelós com 10 cm de comprimento Figura 4.4(b)- Galhos de avelós pós- secagem Figura 4.4(c)- Pó de biomassa do avelós utilizado na pirólise.....	30-31
Figura 4.5. Dispositivo experimental utilizado no processo de pirólise.....	40
Figura 5.1. Curva TG e DTG do pó da biomassa de avelós.....	48
Figura 5.2. Grau de extensão da conversão (α) em função da temperatura para a biomassa de avelós na faixa de 420- 560°C.....	50
Figura 5.3. Valores de T_{α} para cada valor de extensão da conversão e taxa de aquecimento.....	51
Figura 5.4. Espectro FTIR do pó da biomassa de avelós.....	52
Figura 5.5(a). MEV da disposição inicial do pó da biomassa de avelós (100x) Figura 5.5(b). Superfície morfológica de fibra do pó da biomassa de avelós(1000x).....	53-54
Figura 5.6. DRX do pó da biomassa de avelós.....	56
Figura 5.7. Perda de massa de água em relação ao tempo na temperatura de 55°C.....	57
Figura 5.8. Curva granulométrica do pó da biomassa de avelós.....	57
Figura 5.9. Cromatograma (modo varredura) do bio-óleo do pó da biomassa de avelós.....	63
Figura 5.10. Distribuição percentual dos produtos do bio-óleo da biomassa de avelós.....	65

Figura 5.11. Distribuição percentual dos grupos funcionais do bio-óleo da biomassa de avelós.....	66
Figura 5.12. Finos de carvão da pirólise do pó da biomassa de avelós.....	66
Figura 5.13. FTIR dos finos de carvão do pó da biomassa de avelós (450°C).....	68
Figura 5.14. DRX para os finos de carvão do pó da biomassa de avelós a 450°C.....	69
Figura 5.15. Curva TG dos finos de carvão do pó da biomassa de avelós.....	71
Figura 5.16 (a)- Finos de carvão 450°C (101x) Figura5.16 (b)- Finos de Carvão 520°C(101x) Figura5.16 (c)- Finos de carvão 450°C (1000x) Figura5.17 (d)- Finos de carvão 520°C (1000x).....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Características de algumas plantas laticíferas.....	9
Tabela 2.2. Análise elementar e final (%) da <i>Euphorbia Rigida</i>	11
Tabela 2.3. Classificação taxonômica do avelós.....	12
Tabela 2.4. Rendimento e natureza dos hidrocarbonetos de plantas da família euphorbia.....	15
Tabela. 2.5. Percentuais (%) dos produtos de pirólise de biomassa para diferentes modos de operação.....	18
Tabela 2.6. Produtos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise.....	18
Tabela 2.7. Características do bio-óleo.....	20
Tabela 4.1 Condições cromatográficas.....	39
Tabela 4.2. Condições de análise para a cromatografia gasosa.....	39
Tabela 5.1. Análise da densidade do pó da biomassa de avelós.....	44
Tabela 5.2. Análise imediata da biomassa de avelós e outros trabalhos.....	45
Tabela 5.3. Composição lignocelulósica (%) do pó de avelós e outras biomassas.....	47
Tabela 5.4. Análise elementar comparativa do avelós.....	47
Tabela 5.5. Percentual de perda de massa para os 4 principais eventos.....	49
Tabela 5.6. Energia de ativação do pó da biomassa de avelós para intervalos de valores do grau de extensão da conversão (α).....	51
Tabela 5.7. Atribuição das bandas no FTIR do pó da biomassa do avelós.....	53
Tabela 5.8. Elementos encontrados no FRX do pó da biomassa de avelós.....	55
Tabela 5.9. Rendimentos dos produtos de pirólise da biomassa de avelós.....	58
Tabela 5.10. Comparação dos rendimentos (%) obtidos nos processos de pirólise da planta utilizada neste trabalho.....	60
Tabela 5.11. Caracterização do bio-óleo do pó da biomassa de avelós.....	60
Tabela 5.12. Comparação das propriedades físico-químicas de diferentes bio-óleos e óleo diesel.....	62
Tabela 5.13. Compostos presentes no bio-óleo produzido do avelós.....	64
Tabela 5.14. Análise elementar dos finos de carvão obtidos no reator de cilindro rotativo e comparação com dados da literatura.....	67
Tabela 5.15. Atribuição das bandas no FTIR dos finos de carvão da biomassa de avelós obtidos a 450 °C.....	68

Tabela 5.16. Fluorescência de Raios X para os finos de carvão do pó da biomassa de avelós obtidos a 450°C.....	70
Tabela 5.17. Percentual (%) de gases não condensáveis gerados na pirólise do pó da biomassa de avelós e comparação com outras biomassas.....	73

NOMENCLATURA E ABREVIações

- A- Peso do cadinho + amostra (g)
A' - Peso do cadinho + cinzas (g)
A''- Peso do cadinho vazio (g)
ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas
B- Peso do cadinho + amostra após o aquecimento (g)
B - Peso do cadinho vazio (g)
B' - Peso do cadinho + amostra final (g)
C- Peso inicial da amostra (g)
CHN- Análise elementar de carbono, hidrogênio e oxigênio
CTGAS-ER - Centro de Tecnologias de Gás e Energias Renováveis
DTA- Análise Térmica Diferencial
DRX- Difração de raios X
FDA- Fibra em detergente ácido
FDN- Fibra em detergente neutro
FRX- Fluorescência de raios X
FTIR- Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry / União Internacional da Química Pura e Aplicada
E- energia aparente de ativação (kJ/mol)
k- constante da velocidade da reação (s^{-1})
 k_o - fator pré-exponencial
 m_o - massa inicial da amostra (mg)
 m_t - massa da amostra no tempo t em minutos (mg)
 m_f - massa da amostra depois de completada a decomposição da biomassa (mg)
MEV- Microscopia eletrônica de varredura
NUPPRAR- Núcleo de processamento primário e reuso de água produzida e resíduos
PCS- Poder calorífico superior
pH- potencial hidrogeniônico
R- constante universal dos gases, ($J.mol.K^{-1}$)
T- temperatura do processo, (K)
TG- Termogravimetria
Tr- Tempo de Residência, (min)

UNICAMP- Universidade Estadual de Campinas

UFRN- Universidade Federal do Rio grande do Norte

β - taxa de aquecimento

α - grau da conversão

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

Nos dias atuais, entre as maiores fontes de energia do mundo estão os combustíveis fósseis, os quais, apresentam teores significativos de enxofre, nitrogênio e metais, o que resulta em quantidades consideráveis de emissões de SO₂ e NO_x sendo liberadas para a atmosfera provocando a chamada “chuva ácida”. A queima destes combustíveis também causa liberação de CO₂. O crescente aumento na concentração de CO₂ na atmosfera tem inúmeras consequências climáticas indesejadas, como o aquecimento global pelo efeito estufa, além de mudanças na acidez dos oceanos, causando alteração no comportamento tanto da vida marinha quanto humana. Já foi previamente divulgado que quantidades significantes de gases radioativos são emitidas durante a queima do carvão (PÜTÜN et al., 2001).

Para reduzir preocupações e impactos ambientais com relação à qualidade do ar e da água, à chuva ácida e o aquecimento global, os recursos provindos das energias renováveis devem assumir um papel crescente no consumo de energia mundial. Por este motivo, as biomassas renováveis estão sendo consideradas fontes importantes de energia em todo o mundo (PADMAJA et al., 2008).

Durante a Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável realizada no Rio de Janeiro – Brasil, no período de 13 a 22 de junho de 2012, foi definido uma agenda para as próximas décadas que teve como principais temas “A economia verde no contexto do desenvolvimento sustentável e da erradicação da pobreza” e a “Estrutura institucional para o desenvolvimento sustentável”.

Nos últimos tempos, o interesse em identificar as espécies viáveis para produção de biomassa foi bastante significativo, principalmente naquelas que possam servir como fontes alternativas as fontes convencionais provenientes dos combustíveis fósseis (FONTES, 2011).

A obtenção da biomassa pode ocorrer das mais diferentes fontes, como por exemplo, de resíduos vegetais, urbanos e até mesmo industriais. Desde meados dos anos 70 estudos de aplicações de diferentes biomassas vêm sendo estudada com o intuito de encontrar uma fonte de energia para uma possível substituição dos combustíveis fósseis e desta forma, uma alternativa e economicamente viável.

Após as publicações de NIELSEN et al, (1977), as plantas laticíferas, ou seja, aquelas que possuem células interligadas que contém látex, e conseqüentemente fonte de hidrocarbonetos, foram consideradas uma possível fonte energética, entrando em evidência no meio científico. O látex das plantas laticíferas possui uma grande quantidade de substâncias, incluindo água, e hidrocarbonetos, sendo estes principalmente formados por polisoprenos. Tais informações foram também confirmadas por BHATIA et al., (1988), onde estudos foram realizados com plantas indígenas buscando uma possível aplicação destas como fontes de hidrocarbonetos substitutos aos do petróleo. Desta forma, houve constatação de que algumas destas plantas, membros da família *euphorbiaceae*, possuem hidrocarbonetos. KALITA; SAIKIA (2003) cultivaram e estudaram as plantas laticíferas fontes de energias renováveis para possível uso como combustíveis.

O gênero *euphorbia*, da família *euphorbiaceae*, compreende aproximadamente 1000 (mil) espécies dos mais diversos tamanhos, que crescem ao redor do mundo. Entre suas principais características, podemos destacar a presença de diterpenos irritantes para a pele e carcinogênicos e, principalmente, ésteres de forbol. Observa-se a presença de hidrocarbonetos polisoprênicos, geralmente presentes em plantas portadoras de látex, sugerindo, assim, sua possibilidade como fonte renovável de matéria prima para indústrias químicas ou de combustíveis, tornando as plantas do gênero *euphorbia* especialmente interessantes (ATES; PÜTÜN, A.; PÜTÜN, E., 2005).

A *Euphorbia tirucalli* (utilizada no presente trabalho) foi pouco explorada, apesar de ser uma planta abundante no território brasileiro e principalmente na região nordeste, onde melhor se adaptou. Praticamente não existem trabalhos na literatura que tratem da pirólise térmica do avelós (*euphorbia tirucalli* Linn). Em se tratando de plantas do mesmo gênero, destacamos apenas a pirólise das *euphorbia latrhys e rigida*, que foram estudadas em reator de leito fixo para estudo de seus produtos e viabilidade de aplicação. A pirólise da biomassa de avelós nunca foi estudada em um reator de cilindro rotativo. O presente trabalho tem como objetivo principal estudar o processo termoquímico da *euphorbia tirucalli* Linn, em diferentes temperaturas, e informar sobre o rendimento e a caracterização dos produtos obtidos (bio-óleo, carvão e gases não condensáveis).

As aplicações do bio-óleo obtido no processo de pirólise têm se mostrado promissoras, tendo esse produto já sido observado como substituto de óleos combustível ou diesel, além de aplicações em maquinários, fornos e turbinas (FIGUEIREDO, 2011).

Assim sendo, conclui-se que este estudo possui relevante importância, pois se trata da decomposição térmica de uma matéria prima presente em território nacional, e mais ainda no nordeste, pouco explorada para os fins que já foram previamente descritos.

Esta dissertação é composta de 6 capítulos. O capítulo 1 faz uma introdução geral do trabalho, enquanto nos capítulos 2 e 3, são apresentados aspectos teóricos, com ênfase nos temas relacionados com o avelós, a pirólise termoquímica, situação da matriz energética, o reator de cilindro rotativo, aplicações dos subprodutos da degradação térmica, com destaque para o bio-óleo, e informações na literatura sobre trabalhos realizados com plantas da família *euphorbiaceae* e outras biomassas. O capítulo 4 dedica-se à metodologia experimental do tratamento dado ao pó da biomassa de avelós e às suas caracterizações, como também o estudo, através da análise termogravimétrica, da energia de ativação necessária para a degradação da matéria prima. Além disso, são dadas informações sobre o processo de pirólise da biomassa de avelós, assim como as caracterizações dos produtos obtidos. No capítulo 5, têm-se a apresentação dos resultados experimentais, assim como suas respectivas discussões e por fim, no capítulo 6, são comentadas as conclusões e sugestões.

Capítulo 2

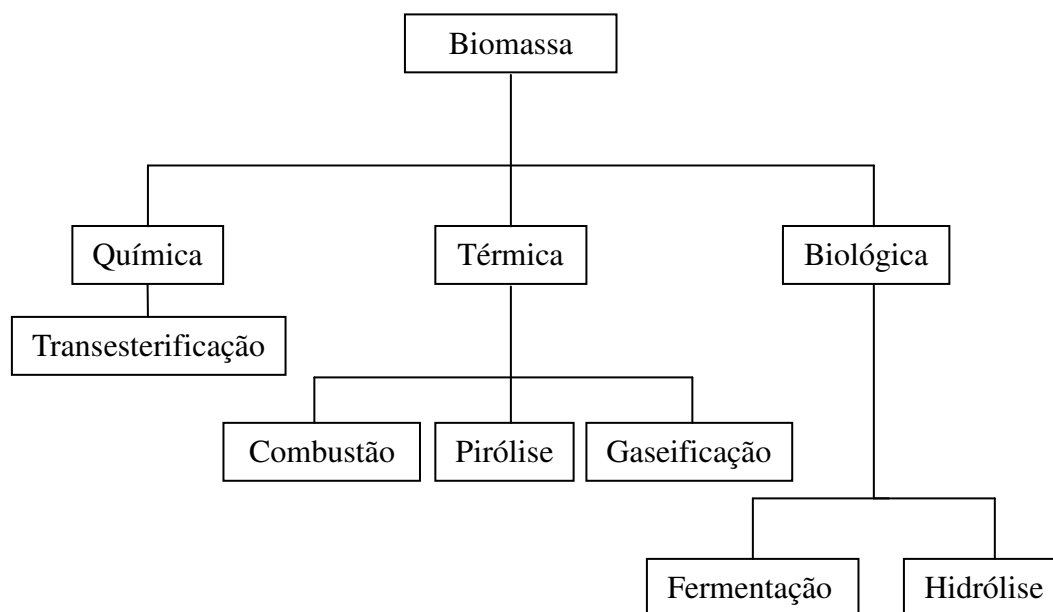
Aspectos Teóricos

2. Aspectos Teóricos

2.1- Introdução

Nos dias atuais, com a crescente procura por energias renováveis, a bioenergia tem surgido como uma solução viável e sustentável para suprir nossa demanda energética cada vez maior. No esquema abaixo (Figura 2.1), é observado um diagrama de blocos referente aos tratamentos dados às biomassas e suas respectivas transformações em energia.

Figura 2.1- Esquema simplificado da conversão da biomassa em energia e insumos.



Fonte: adaptado de FIGUEIREDO (2011).

2.2- Combustíveis fósseis e energias renováveis

Os combustíveis fósseis são definidos como combustíveis criados a partir da decomposição de matéria orgânica, formada em sua maior parte por compostos de carbono, em um processo que leva milhares de anos. Portanto, não podem ser considerados fontes de energia renováveis.

Esta fonte de energia é amplamente utilizada na indústria em geral, e o planeta depende diretamente dela principalmente com relação ao transporte. Além do problema da escassez, que será fato em algumas décadas, os mais diversos problemas ambientais

são causados pela queima dos combustíveis fósseis. Aliado a esta questão, está o aumento do consumo das economias emergentes, como China, Índia, Brasil e Rússia, e questões ligadas à política mundial com relação à dependência da importação de petróleo. Assim, há uma grande mobilização no sentido de buscar alternativas para modificar a matriz energética, incluindo outras fontes que causem um menor impacto ambiental (ALMEIDA, 2008).

As energias renováveis, entre elas os biocombustíveis, parecem ser uma aposta promissora para resolver todos os problemas relacionados à escassez energética e aos atuais problemas ecológicos causados pela queima dos combustíveis fósseis, concedendo também a muitos países uma fonte segura e ambientalmente correta de energia (RUSSO et al, 2012). Dentre as mais diversas razões para o interesse nos biocombustíveis, podemos destacar:

- Redução das mudanças climáticas, assim como da dependência com relação à energia importada;
- Produção de energias renováveis em detrimento das atuais, baseadas em combustíveis fósseis, apesar do sucesso desta troca ainda ser algo questionável;
- Redução na emissão de gases causadores do efeito estufa, compromisso praticamente global nos dias atuais;
- Importância econômica do desenvolvimento dos recursos locais, dando apoio às empresas e aos produtores de pequena escala, ocasionando bem estar e valor agregado.
- Economia significativa e direta nos transportes.

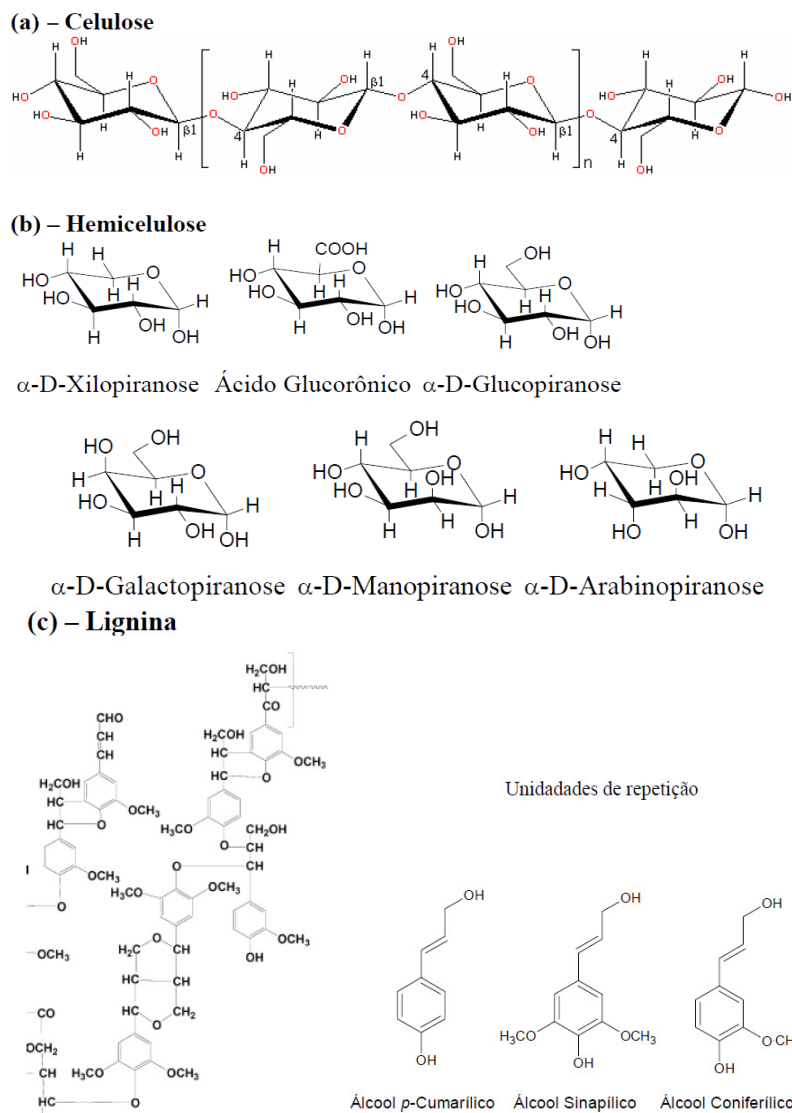
2.3- Biomassa

A biomassa é formada basicamente a partir de substâncias de origem animal e vegetal, ou seja, é constituída de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. O enxofre também está presente, sendo em menores proporções, e alguns tipos de biomassa podem também apresentar em sua estrutura quantidades significantes de espécies inorgânicas (K, Na, Ca, Mg etc). As principais fontes de biomassa incluem madeira e seus resíduos, colheitas agrícolas e seus resíduos, resíduos sólidos, de animais, alimentos processados e até de plantas aquáticas e algas (GUEDES et al., 2010).

Quantidades variadas de celulose, hemicelulose e lignina, assim como pequenas quantidades de outros compostos orgânicos e inorgânicos, são encontradas na biomassa. As proporções em que se encontram os principais componentes orgânicos da biomassa são particularmente importantes para o desenvolvimento de processos para produção de produtos químicos e combustíveis renováveis.

A combinação da celulose, hemicelulose e lignina (Figura 2.2) é denominada “lignocelulose”, e compõe cerca de metade da matéria vegetal produzida pela fotossíntese, representando também a mais abundante fonte de recursos biológicos renováveis da terra.

Figura 2.2- Estruturas da (a) celulose, (b) alguns constituintes da hemicelulose e (c) lignina



Fonte: adaptado de ALMEIDA (2008).

2.3.1- Plantas ricas em hidrocarbonetos

Um grande número de plantas possuem quantidades significativas de hidrocarbonetos, quantidades estas suficientes para serem consideradas possíveis fontes de combustíveis. Citando apenas o caso da Índia, foram identificadas 99 espécies de plantas laticíferas apenas na região nordeste do país. KALITA; SAIKIA (2003) identificaram 5 espécies com relação ao gênero *euphorbia*, porém apenas duas obtiveram destaque e seu potencial foi comparado com o de outras espécies laticíferas (Tabela 2.1). Nestas plantas, a maior quantidade de compostos orgânicos está localizada na casca e no caule. As folhas apresentaram uma fração muito menor de compostos. Observa-se que, para a produção de combustíveis, a capacidade calorífica, ou seja, a quantidade de calor que um grama de material precisa para elevar sua temperatura em 1°C é um fator extremamente importante assim como a quantidade de óleo obtida. Portanto é de essencial importância investigar seus rendimentos em termos de produção de óleo e assim verificar se a planta é viável para uma possível aplicação energética.

Tabela 2.1- Características de algumas plantas laticíferas

Espécies	Óleo %	Polifenol %	Hidrogênio %	Capacidade calorífica em extrato de hexano (cal/g)
Plumeria Alba	3,56	7,89	1,36	8325
Calotropis procera	3,07	8,42	2,04	9837
Euphorbia nerifolia	3,87	12,49	3,28	9218
Euphorbia pucherina	3,94	8,42	2,41	-

Fonte: adaptação de KALITA; SAIKIA (2003).

2.3.1.1- Família *euphorbiacea* como fonte de energia

Existe um grande número de fontes de biomassa, mas destacando apenas as de origem vegetal, podemos citar, como as mais importantes, os resíduos provenientes de

florestas, os resíduos de agricultura e as plantas de pequeno porte, que podem ser utilizados como fontes de energia renováveis. Entre estas biomassas que merece destaque estão àquelas provenientes do gênero *Euphorbia*, mais precisamente da família *euphorbiaceae*, que são plantas produtoras de látex. Este gênero está espalhado por todo o mundo, mas principalmente em regiões de clima morno e tropical. A maior parte desta espécie é formada por plantas suculentas que habitam principalmente lugares secos. Cerca de 2000 (duas mil) espécies já foram encontradas ao redor do mundo, principalmente em regiões de clima tropical. Com relação à sua aparência, em muitas das vezes lembram cactos, mas são facilmente diferenciada deles exatamente pela presença do látex em sua estrutura. Algumas espécies desta família, segundo a literatura, já foram investigadas e identificadas como candidatas promissoras a serem utilizadas como fontes de combustíveis renováveis e produtos químicos, por possuírem principalmente hidrocarbonetos semelhantes aos encontrados no petróleo.

ATES; PÜTÜN, A.; PÜTÜN. E., (2004) realizaram a pirólise da *euphorbia rigida* (Figura 2.3) a fim de se obter bio-óleo, visando uma possível substituição ao petróleo. A *euphorbia rigida* é uma planta celulósica que apresentou baixos rendimentos de óleo no processo de pirólise em leito fixo. O experimento foi realizado a uma temperatura de 550 °C. Para aumentar este rendimento, foram utilizados catalisadores.

Figura 2.3- *Euphorbia rigida*



Fonte:< <http://myhesperidesgarden.wordpress.com/2013/02/26/euphorbia-rigida-plant-of-the-moment/>>. Acessado em 27/07/2013, 22h30min

Também foi realizada com a biomassa de *euphorbia rigida* a análise elementar e final (Tabela 2.3).

Tabela 2.2- Análise elementar e imediata (%) da *Euphorbia Rigida*

	%
Análise imediata	
Voláteis	78,9
Carbono Fixo	11,6
Cinzas	6,5
Mistura	3,0
Celulose	20,5
Análise elementar	
C	49,1
H	5,7
N	1,2
O	44,0

Fonte: ATES; PÜTÜN, A.; PÜTÜN, E. (2004)

2.3.1.2- O Avelós (*Euphorbia Tirucalli* Linn)

A família *euphorbiaceae* apresenta cerca de 7.500 espécies, com 317 gêneros distribuídos ao redor do globo, principalmente nas regiões de clima tropical e subtropical, destacando-se sua ocorrência nas Américas (Central e do Sul) e na Ásia. No Brasil, observamos a ocorrência de 72 gêneros e cerca de 1.100 espécies difundidas em todos os tipos de vegetação. Na família *Euphorbiaceae*, a *euphorbia tirucalli* ganha destaque por ser popularmente utilizada para cura de diversas doenças, de modo que o látex da planta despertou o interesse da indústria médica e farmacêutica, sendo que, através dos estudos realizados, uma possível aplicação do avelós para a cura de certos tipos de câncer tem ganhado destaque.

A espécie *Euphorbia tirucalli* L., comumente conhecida como avelós, planta ornamental que melhor se adapta a climas mornos, tradicionalmente é usada no tratamento de tumores ou verrugas. Seu habitat é originário da África e de lá foi levada para outros países tropicais.

De acordo com LORENZI e MATOS (2008) o avelós tem a seguinte classificação taxonômica (Tabela 2.3):

Tabela 2.3- Classificação taxonômica do avelós

Reino	Plantae
Divisão	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Subclasse	Magnoliidae
Ordem	Malpighiales
Família	Euphorbiaceae
Gênero	Euphorbia
Espécie	<i>Euphorbia Tirucalli</i>
Nomenclatura Binomial	<i>Euphorbia Tirucalli</i>
Nome Vulgar	Avelós

Fonte: LORENZI; MATOS (2008)

O Avelós teve origem na África, provavelmente trazido ao Brasil no início da colonização brasileira e replantado no Nordeste Brasileiro onde ficou conhecida pelo nome de Labirinto e no sul do país como pau pelado e/ou garra do diabo. Muito conhecida nos Sertões por suas qualidades na eliminação de verrugas. Conhecido popularmente como cega olho, dedo do diabo, dedinho, gaiolinha, espinho italiano, e como *milk bush* (E.U.A.), cassoneira (Angola) e *lunka sij* (Índia), este arbusto semilenhoso, laticífero, pode atingir 10 m de altura se plantado em seu habitat natural. Porém, ao ser utilizado como planta ornamental de interior (o mais frequente), raramente excede 1,20 ou 1,50 m. Também observamos comumente em áreas rurais a aplicação do avelós como cerca viva (CASEIRO et al., 2006).

Quando a planta é jovem, seus caules são muito ramificados. Possui folhas pequenas que desaparecem em pouco tempo, permanecendo apenas os galhos cilíndricos verdes brilhantes, da espessura de um lápis. As flores são pequenas, raras e na maioria das vezes passam despercebidas. De crescimento muito lento, esta planta para dar boa produtividade de látex (substância com cor semelhante ao leite animal), requer qualidades climáticas específicas, como as do Nordeste brasileiro.

Considerada uma planta tóxica, o avelós (Figura 2.4) apresenta látex rico em diterpenóides (característica quimiotaxonômica do gênero), ésteres diterpênicos de forbol, ingenanos, tiglianos, dafnanos e dafnanos aromáticos, que variam aumentando ou dimi-

nuindo as suas concentrações em função de condições de estresse ambiental que interferiram no desenvolvimento vegetal tais como: estresse hídrico, clima seco, solo pobre em nitrogênio, aumento da salinidade, aumento da temperatura e luminosidade.

Figura 2.4- Arbusto de avelós



Fonte: <<http://rwpaisagismo.blogspot.com.br/2011/05/escultorica-avelos.html>>. Acessado em 27/07/2013, 22h45min.

Os principais constituintes químicos do avelós, segundo CASEIRO et al., (2006), são: 12-0-0(22) (4E)- octadienol-4-deoxiforbol-13- acetato; ácido 3, 3`- di-0-metil-elágico; beta- sitosterol; ácido cítrico ; ácido elágico; eufol; euforona; glucose; hentriacontanol; isoeuforal; kaempferol; ácido málico; resina; sapogenina- acetatos; ácido succínico; taraxasferol; taraxerina e tirucalol.

Diversas Euphorbias brasileiras como *E. anomala*, *E. gymnoclada*, *E. heterodoxa*, *E. insulana* e *E. tirucalli*, têm notoriedade por parte da população como sendo capazes de curar o câncer. Porém, até o presente momento, não há estudos científicos que comprovem tais atividades anticancerígenas ou imunoestimulantes do avelós (MACHADO, 2007). No Brasil, em algumas regiões, a planta tem o *status* de “remédio popular” no tocante à cura de males que vão desde a impotência até os tipos mais agressivos de câncer. Podemos destacar, entre suas supostas propriedades, as seguintes: anticarcinogênicas, antiasmáticas, antiespasmódicas, antibióticas, antibacterianas, antiviróticas, fungicidas e expectorantes (DUKE, 1983). Também é purgativa e antissifilítica.

2.3.2- O avelós como matéria prima e fonte de energia

Mais conhecida como ornamento tropical ou subtropical, ou até mesmo como remédio popular, o avelós recentemente tem ganhado manchetes como uma planta potencial para a cura do câncer e, mais importante, como fonte de energia. Crescendo tanto em zonas áridas como em zonas mais mesófilas, e como se trata de um arbusto grande a espécie faz muito bem o papel de cerca viva, sendo usada no Brasil como proteção. De acordo com CALVIN (1977), estas plantas crescem bem em regiões secas ou em terrenos que não são adequados para o cultivo de alimentos. Em seus estudos com a planta para possíveis fins energéticos, ele estimou que o avelós pudesse ser capaz de produzir entre 10 e 50 barris de óleo por hectare. Cortada próxima ao solo, ela seria levada a um moinho, similar ao moinho de triturar cana, enquanto que a planta iria se regenerar a partir dos troncos deixados. A *Euphorbia tirucalli* e sua similar, a *Euphorbia gymnoclada*, também chamada de avelós, são muito usadas como lenha no Brasil.

A *Euphorbia Tirucalli*. (Figura 2.5), é de fácil adaptação, porém, desenvolve-se melhor em solo pobre em nitrogênio e em água (VARRICCHIO et al., 2008).

Figura 2.5- Caule a galhos do avelós



Fonte: Autor

O látex da *euphorbia tirucalli*, durante a segunda guerra mundial foi processado para a produção de borracha. Plantações em larga escala vem há mais de 20 anos, sendo investigadas como fonte fotossintetizante geradora de biomassa para a produção de energia combustível, como substituto da gasolina ou carvão vegetal, inicialmente nos Estados Unidos e atualmente nos países árabes (VARRICCHIO et al., 2008).

Em estudos previamente realizados, foi identificado que o rendimento de extração do óleo da biomassa do avelós é de mais de $3,9 \times 10^9$ litros/hectare.ano, sem melhoramento agrônômico ou genético (BEHERA et al., 1994).

Segundo AUGUSTOS et al., (2002), quando o avelós é submetido ao “craqueamento”, produz hidrocarbonetos de baixo peso molecular quando comparado com sua forma natural, que podem ser utilizados como fonte alternativa de energia. Quando teve seu rendimento avaliado, o avelós apresentou em torno de 2,6% de hidrocarbonetos (Tabela 2.4), além de ser a única espécie que continha tanto *cis* quanto *trans* polisoprenos. Dados de CALVIN (1977) mostraram que a maioria das plantas laticíferas contém de 1 a 14% de hidrocarbonetos. Embora os constituintes *cis* e *trans* dos hidrocarbonetos sejam baixos em concentração e em peso molecular, eles podem ser usados como produtos adesivos de borracha ou fontes de hidrocarbonetos.

Tabela 2.4- Rendimento e natureza dos hidrocarbonetos de plantas da família euphorbia

Nome da Planta	Família	Rendimento de Hidrocarbonetos (%)	Natureza do Hidrocarboneto	Capacidade Calorífica cal/g (MJ/kg)
<i>Euphorbia Tirucalli</i>	Euphorbiaceae	2,6± 0,16	Cis, Trans metil com 1,2 + metileno quase trans	7832,1±22,7 (32,791±0,095)
<i>Euphorbia Heterophylla</i>	Euphorbiaceae	1,7± 0,10	Cis metil com 1,2 + 3,4+ metileno quase trans	7962,2±25,1 (33,332±0,105)

Fonte: adaptação de AUGUSTOS et al, (2002).

Desta forma, o avelós pode ser considerado uma alternativa viável de planta que possui hidrocarbonetos similares aos do petróleo, podendo assim ser considerada como uma fonte alternativa, sustentável e renovável para a substituição das fontes atuais de energia provenientes dos combustíveis fósseis.

2.4- Pirólise de biomassa para fins energéticos

O processo de pirólise de biomassa vem tomando cada vez mais espaço nos dias atuais, visto que a demanda energética mundial só tem crescido e os combustíveis fósseis já não conseguem mais suprir a demanda, além dos diversos problemas ambientais causados pela consequência de sua queima. Desta forma, a produção de combustíveis provenientes de fontes orgânicas disponíveis é atualmente considerada de grande importância para a manutenção das necessidades energéticas do presente e futuro.

O processo de pirólise consiste na decomposição térmica da matéria orgânica, causando reações químicas, e, para ocorrer, deve ser em ambiente com parcial ou total ausência de oxigênio, além de altas temperaturas. Como consequência, são geradas três fases (sólida, líquida e gasosa), cujas proporções variam de acordo com a natureza da biomassa, assim como as condições nas quais o experimento é realizado. Parâmetros tais como temperatura de operação do reator e tempo de residência das fases dentro do reator, o tempo e a taxa de aquecimento das partículas, assim como as condições iniciais da biomassa (umidade e granulometria) e a pressão de operação são de vital importância para o rendimento e obtenção das três fases (FIGUEIREDO, 2011). Geralmente os grupos funcionais que mais se apresentam no bio-óleo da pirólise são fenóis, carboidratos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.

Entre os métodos de conversão termoquímica da biomassa a pirólise, a liquefação e a gaseificação são os principais. Um determinado conjunto de subprodutos é formado a partir de cada um destes processos, além do fato de cada um deles se utilizar de equipamentos específicos que operam de forma particular para obtenção das fases desejadas. Para obtenção de bio-óleo, a pirólise e a liquefação são os mais interessantes, pois nos fornecem produtos diretos na fase líquida (ROCHA; PEREZ; CORTEZ, 2004).

Desde os anos 70, os processos pirolíticos vêm sendo estudados em escala piloto para o aproveitamento de resíduos sólidos urbanos e industriais na Europa e Estados Unidos. No Brasil, são estudados em escala laboratorial. Pesquisas têm surgido desde a década de 90 no sentido de aperfeiçoar o processo, sempre em busca de menor tempo de residência da biomassa em temperatura ótima, desta forma favorecendo a obtenção de produtos líquidos orgânicos e minimizando os produtos sólidos (VIEIRA et al, 2011).

No mundo, a empresa mais antiga na área de degradação térmica da biomassa para obtenção de bio-óleo é a canadense Ensyn, que, desde o final dos anos 80, vem

produzindo bio-óleo em um reator de leito fluidizado circulante. A empresa possui plantas nos Estados Unidos e no Canadá, sendo que apenas as localizadas nos EUA funcionam de forma comercial.

Em território nacional, poucas instituições desenvolvem trabalhos na área de pirólise rápida de biomassa. Neste quadro, merece destaque o grupo de biocombustíveis da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, que, em parceria com a BIOWARE, desenvolvem trabalhos na área de produção de bio-óleo a partir da tecnologia de reatores em leito fluidizado borbulhantes, com uma capacidade de até 200 kg/h (ROCHA et al., 2002).

Desde 2008 até o presente momento, a Universidade Federal do Rio Grande do Norte, mais precisamente o Laboratório de Biomassa e Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Química, através de projeto financiado pela Petrobras, tem realizado pesquisas com capim-elefante para produção de bio-óleo em reator de leito fluidizado borbulhante. Paralelamente a isto, outro protótipo foi criado em uma Tese de Doutorado (FONTES, 2011), neste caso, uma planta pirolítica (na qual foi utilizada no presente trabalho) constituída de um reator em cilindro rotativo com capacidade para processar pequenas quantidades de biomassa (até 1 kg/h). Neste protótipo, diversos trabalhos já foram realizados com diferentes biomassas, dentre as quais lodo de esgoto, fibra de coco e pó de madeira.

Diversos reatores de pirólise (leito fixo, leito fluidizado borbulhante e circulante, leito rotativo, ablativo e a vácuo) são capazes de satisfazer os requisitos de transferência de calor. Dentre os citados, o de leito fluidizado é que tem apresentado a melhor resposta no que diz respeito à produção e rendimento de bio-óleo.

Já o reator em cilindro rotativo possui algumas vantagens em relação ao leito fluidizado, pois promove uma desagregação dos pós da biomassa e melhora as trocas térmicas e de transferência de massa no interior do reator (PINILLA, 2009).

Na Tabela 2.5, temos os percentuais de cada fase de acordo com o processo aplicado à biomassa, em condições de temperaturas entre 350 e 650 °C.

Tabela. 2.5- Percentuais (%) dos produtos de pirólise de biomassa para diferentes modos de operação

Modelo	Parâmetros	Líquido	Carvão	Gás
Pirólise rápida	Moderadas taxas de aquecimento e pequeno tempo de residência e vapores	75	12	13
Pirólise lenta	Baixas taxas de aquecimento e elevado tempo de residência	30	35	35
Gaseificação	Altas taxas de aquecimento e longo tempo de residência	5	10	85

Fonte: BROWN et al, 2005.

Para a obtenção dos produtos da pirólise, nenhum fator tem tanta influência quanto a temperatura. Para pirrolisar determinada biomassa, a temperatura pode começar tão baixa quanto 200 °C e chegar a 500 °C quando o processo for completado. Nesta faixa de temperatura, a celulose, a hemicelulose e a lignina presentes na biomassa produzem compostos oxigenados, moléculas condensáveis orgânicas primárias, também conhecidas popularmente como alcatrão, além do bio-óleo. Na Tabela 2.6 são apresentados os principais tipos de pirólise e suas respectivas condições operacionais.

Tabela 2.6- Produtos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise.

Processo	Tempo de residência	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento	Produto principal
Pirólise lenta (carbonização)	Horas/dias	300-500	Muito baixa	Carvão vegetal
Pirólise convencional	5-30 min	400-600	Baixa	Bio-óleo, carvão e gases
Pirólise rápida	0,5- 5 s	400-650	Alta	Bio-óleo
Pirólise flash				
-Líquidos	< 1 s	400- 650	Alta	Bio-óleo
-Gases	< 1 s	> 650	Alta	Produtos químicos e gás
Ultra-rápida	< 0,5 s	1000	Muito Alta	Produtos químicos e gás

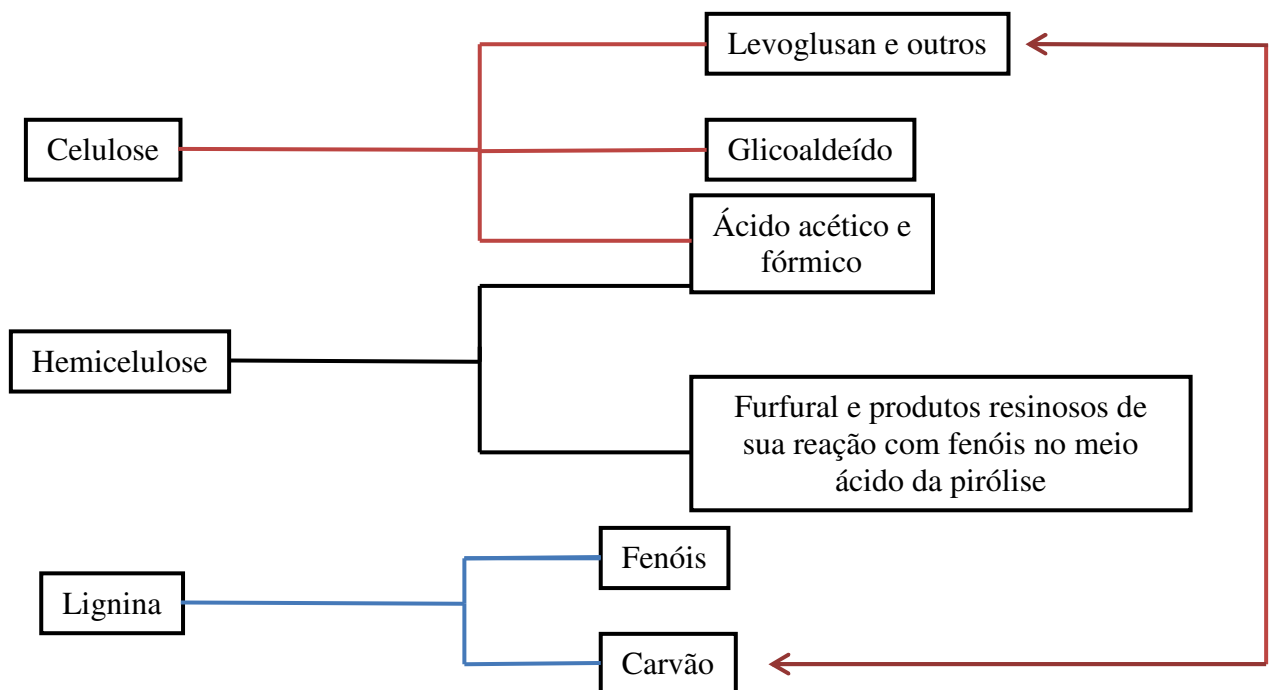
Fonte: ALMEIDA (2008)

A presença de moléculas grandes causa aumento na viscosidade do bio-óleo, causando problemas para sua aplicação como combustível e como matéria prima para a produção de resinas. Na pirólise rápida, os óleos leves gerados geralmente possuem

muitas aplicações, tornando este processo, na atualidade, bastante interessante. As frações de bio-óleo podem ser separadas para a obtenção de diversos produtos com interesse comercial (BRIDGWATER, 1999).

A composição da biomassa é de suma importância para a obtenção das mais diversas frações obtidas no processo de pirólise. Cada material, quando pirolisado, exibe uma característica particular devido às proporções dos componentes que o compõem. Na Figura 2.6, observamos os produtos de pirólise dos principais componentes da biomassa.

Figura 2.6- Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa



Fonte: adaptação de ROCHA; PEREZ; CORTEZ (2004)

Na literatura, o líquido pirolítico é chamado de diversas formas. Podemos destacar os seguintes nomes: óleo de pirólise, bio-óleo bruto, biocombustível, líquido condensado de fumaça, destilado da madeira, alcatrão pirolenhoso e ácido pirolenhoso.

2.5. O bio-óleo

2.5.1- Propriedades Físicas

Segundo BRIDGWATER (2003), o bio-óleo possui características bem diferentes dos óleos combustíveis comuns. Na Tabela 2.7 são dadas as principais características de um bio-óleo.

Tabela 2.7- Características de um bio-óleo

Propriedades	Valores
Teor de água (%)	15- 35
pH	2,5
Densidade (g/cm ³)	1,20
Poder calorífico superior-PCS (MJ/kg)	17,0
Sólidos (%)	0,05
Viscosidade (a 40% e 25% de água), cP	40-100
Cinza (%)	0,1
C (%)	56,4
H (%)	6,2
O (%)	37,3
N (%)	0,1

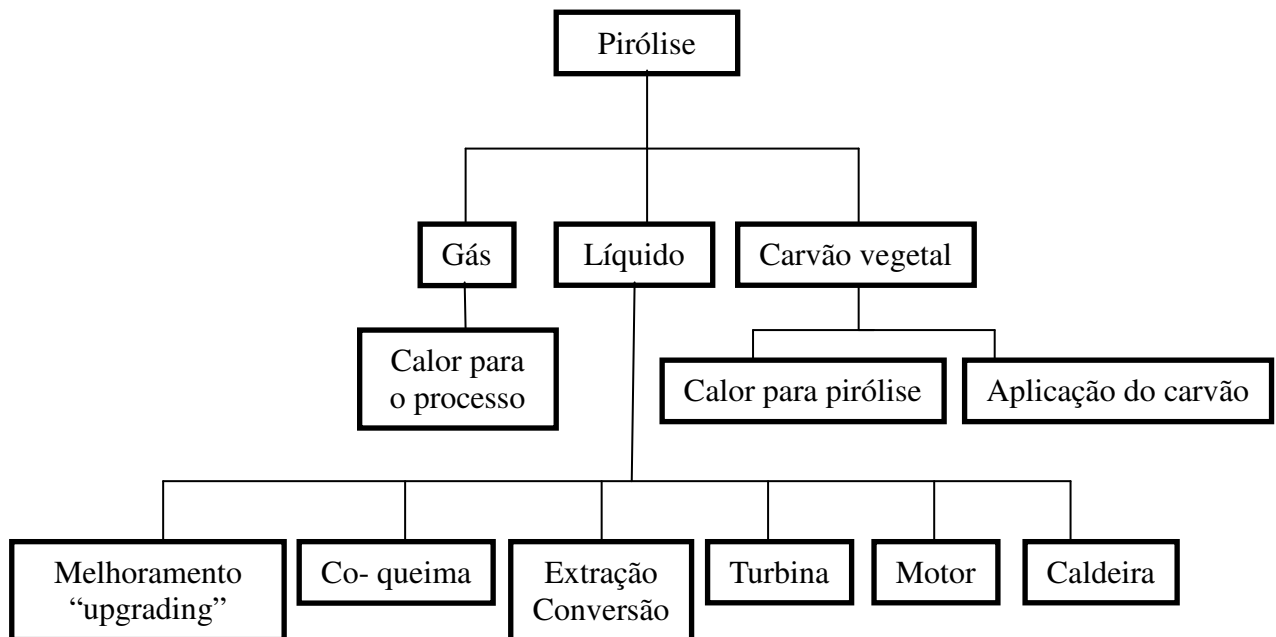
Fonte: BRIDGWATER (2007)

Comparando com os dados encontrados por BRIDGWATER (2007), observamos que o bio-óleo possui um PCS que representa cerca de 40% de valor encontrado para o óleo combustível. O bio-óleo é solúvel em solventes polares, porém, é imiscível em hidrocarbonetos. É instável, podendo sofrer polimerização e condensação com o passar do tempo. Tais transformações são favorecidas com o aumento da temperatura e a presença de ar e luz, causando um aumento na viscosidade e possível separação das fases (BRIDGWATER, 2003). Em estudos realizados para investigação das características físico- químicas do bio-óleo mediante estocagem, foi constatado que a adição de solventes tais como metanol ou etanol contribuem para a estabilidade do bio-óleo (ALMEIDA, 2008).

2.6.2- Aplicações do bio-óleo e problemas relacionados a seu uso

Os mais diversos produtos químicos podem ser extraídos ou derivados do bio-óleo, tais como: flavorizantes, hidroxí-acetaldeído, resinas, agroquímicos e fertilizantes. Um esquema mostrando as possíveis aplicações das fases obtidas através de pirólise rápida da madeira é apresentado na Figura 2.7.

Figura 2.7- Aplicações dos produtos da pirólise rápida



Fonte: adaptado de BRIDGWATER (2000) *apud* ALMEIDA (2008)

No passado e até os dias atuais a utilização do óleo pirolítico de biomassa é focado basicamente na produção de combustíveis. Futuramente acredita-se que tal produção irá enfatizar a geração de produtos com maior valor agregado, visto que alguns compostos fenólicos podem ser utilizados como matéria prima química de valor comercial considerável (MARTINI, 2009).

2.7- Estudo cinético através da análise termogravimétrica (TG)

Nesta dissertação foi realizado o estudo cinético do pó da biomassa do avelós, através da técnica da análise termogravimétrica (TG), com a finalidade de obter informações sobre a energia de ativação necessária para a degradação da matéria prima, e,

desta forma, obter uma sublimação térmica dos elementos voláteis provenientes do pó da biomassa. Os resultados nos apontam como a taxa de aquecimento utilizada no processo afeta tanto a decomposição da matéria prima como os parâmetros cinéticos. De posse destes resultados, torna-se possível uma otimização do processo de pirólise (SEYE et al., 2003). Existem duas abordagens clássicas para o estudo cinético de volatilização. São eles:

- Partindo da curva termogravimétrica, tanto isotérmica quanto dinâmica, sendo esta última com elevação gradual da temperatura.
- Partir da dinâmica de formação das fases da pirólise.

Em COATS e REDFERN (1964) *apud* LEIVA, (2005) desenvolveram um método integral que pode ser utilizado com os dados de TG/DTG para as mais diversas ordens de reação. A ordem que melhor se ajustar ao modelo será considerada e desta forma a energia de ativação será determinada. Para um método rápido de determinação da energia de ativação partindo de resultados termogravimétricos FLYNN e WALL (1966) *apud* LEIVA, (2005) propuseram uma metodologia que determina diretamente as curvas termogravimétricas nas mais diversas razões de aquecimento.

No presente trabalho foi utilizado o modelo “*Model Free Kinetics*” (VYAZOVKIN, 1996; VYAZOVKIN; SBIRRAZZUOLI, 1997 e VYAZOVKIN, 1999 *apud* LEIVA, 2005), para o cálculo da energia de ativação (E) como função do grau de extensão da conversão (α) da reação química, $E = f(\alpha)$. A taxa de conversão é dada pela equação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (01)$$

onde:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$$

Sendo k é uma constante cinética específica (s^{-1}), chamada de constante da velocidade da reação e é comumente representada pela equação de Arrhenius (Equação 02):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (02)$$

onde:

k_0 é o fator pré-exponencial (s^{-1});

E é a energia aparente de ativação (kJ/mol);

R é a constante universal dos gases (8.314 J.mol.K⁻¹);

T é a temperatura do processo (K).

β é a taxa de aquecimento

A fração pirolisada α para a qual pode ser determinada pelo grau de conversão em diferentes temperaturas através da Equação 03:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (03)$$

Onde:

α é o grau da conversão

m_0 é a massa inicial da amostra (mg);

m_t é a massa da amostra no tempo t (mg);

m_f é a massa da amostra depois de completada a decomposição da biomassa (mg).

Com as equações anteriores, realizando-se algumas considerações, após integração e rearranjando na forma logarítmica, obtém-se a Equação 04 a qual foi utilizada para avaliação da energia de ativação requerida pela biomassa para se degradar em vapores.

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[\frac{R}{E_\alpha} \frac{k_0}{g(\alpha)} \right] - \frac{E_\alpha}{R} \frac{1}{T_\alpha} \quad (04)$$

No presente trabalho, para avaliar a energia de ativação para as mais diversas taxas de aquecimento de biomassa utilizando o “*Model Free Kinetics*”, foram necessárias diferentes curvas dinâmicas do grau de conversão da biomassa em função da temperatura. Os níveis do grau de expansão da conversão são escolhidos posteriormente, visando representar graficamente o logaritmo da razão β/T_α^2 em função de $1/T_\alpha$, proporcionando uma série de curvas com inclinação angular $-E_\alpha/R$.

Capítulo 3

Estado da Arte

3- Estado da Arte

3.1- Pirólise na família *Euphorbiaceae* e outras biomassas

PÜTÜN et al., (2001) realizaram em um reator de leito fixo, a pirólise de diferentes biomassas de *Euphorbia rigida* (planta da mesma família da *euphorbia tirucalli*), bagaço prensado de girassol (*Helianthus annuus* L.) e cascas de avelã (*corylus avellana*) para produção de fase líquida. O melhor rendimento da planta *euphorbia rigida* no experimento foi encontrado durante o aumento da temperatura de 400 °C para 500 °C. Ao final os autores afirmaram que a biomassa da *euphorbia rigida* se mostrou viável para uso energético.

CANTO; SCANO; BOUFALA, (1994), produziram bio-óleo de planta de terra árida via pirólise *flash*. O bagaço da *Euphorbia characias* foi colocado em um reator de leito fluidizado, em presença de nitrogênio, na faixa de temperatura de 400 °C a 750 °C, e os rendimentos de óleo, gás e carvão foram relatados. O melhor rendimento de óleo (44%) foi observado na temperatura de 500 °C. As análises elementares mostraram que a composição dos óleos e carvões era dependente da temperatura de pirólise. A quantidade de nitrogênio no bio-óleo foi considerada bastante alta, de modo que um processo de *upgrading* foi considerado necessário para remoção de impurezas antes de testar o bio-óleo como combustível. As outras características do bio-óleo obtido coincidem com os de óleos produzidos de outras matérias primas.

PÜTÜN. A, ATEŞ, PÜTÜN. E, (2006) investigaram a conversão térmica da biomassa do arbusto da *Euphorbia rigida* com catalisadores em atmosfera inerte de N₂ e vapor de água. Os experimentos foram realizados em um reator de leito fixo, com taxa de aquecimento de 7 °C/min até uma temperatura final de 550 °C. Os maiores rendimentos de óleo foram observados quando a amostra foi tratada em atmosfera de vapor. Os bio-óleos obtidos em ambas as atmosferas contêm principalmente *n*-alcanos e alquenos, compostos aromáticos, principalmente benzeno e derivados, compostos nitrogenados, cetonas, ácidos carboxílicos, aldeídos, fenóis e compostos triterpenoides. O experimento e a caracterização confirmaram a *euphorbia rigida* como uma fonte potencial de combustível renovável.

MANSOR e ALI (1991), realizaram a pirólise da seringueira (*hevea brasiliensis*), planta pertencente à família euphorbiaceae, para aplicação anti-fungicida do óleo do alcatrão da árvore. Porém, os dados sobre como foi realizada a pirólise não foram divulgados.

Até o presente momento, não há na literatura trabalhos em que conste o uso da *Euphorbia tirucalli* Linn, avelós, como biomassa para pirólise e conseqüentemente para produção de bio-óleo, energia ou aplicação na indústria química.

3.2- Estudo Cinético

No trabalho conduzido por SEYE et al., (2003), foi realizado o estudo termogravimétrico de quatro biomassas bagaço e palha de cana de açúcar, resíduos de madeira e capim elefante (*Pennisetum purpureum Schum*), a fim de demonstrar o comportamento da biomassa durante a decomposição térmica e seus respectivos parâmetros cinéticos, que são influenciados pela espécie ou tipo da biomassa, como também pela taxa de aquecimento empregada no processo. O estudo foi realizado em duas atmosferas distintas, sendo elas ar e argônio, e empregando três taxas de aquecimento (20, 60 e 100 °C/min). O diâmetro das partículas das biomassas também foi variado, sendo estes: $dp < 0,15$ mm; $0,60 < dp < 0,84$ mm e $1,19 < dp < 2,38$ mm. A análise termogravimétrica foi realizada com temperaturas variando de 25 até 650 °C. Baixas taxas de aquecimento foram escolhidas visando uma melhor definição das etapas, além de minimizar a diferença entre a temperatura do sólido e a temperatura do sistema termogravimétrico. Um procedimento matemático integral reportado por diversos autores foi utilizado para análise dos dados termogravimétricos, para, desta forma, encontrar os parâmetros cinéticos. Por fim, o método termogravimétrico foi considerado viável para estimar os teores de materiais lignocelulósicos presentes na biomassa, além de constatar que biomassas com baixo teor de lignina podem ser ótimas para produção de bio-óleo e as que possuem alto teor de lignina são melhores produtoras de carvão vegetal.

Capítulo 4

Metodologia Experimental

4. Metodologia Experimental

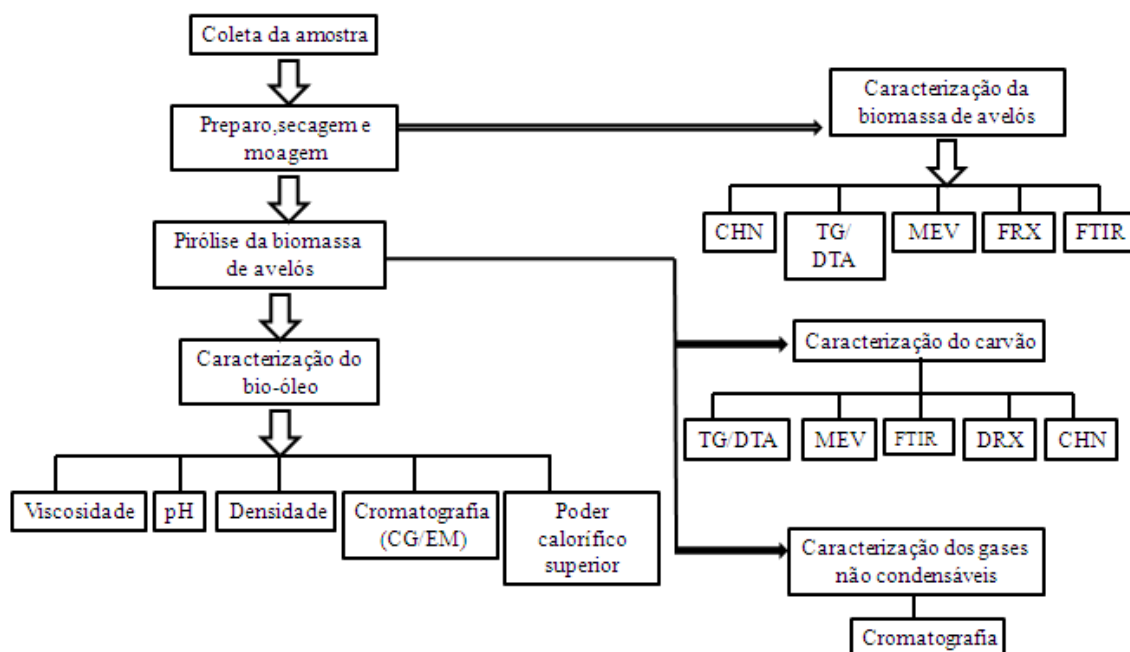
4.1- Introdução

As atividades desenvolvidas no presente trabalho desde a aquisição da biomassa até a caracterização dos produtos obtidos mediante pirólise termoquímica em reator em cilindro rotatório, foram divididas nas seguintes etapas:

- aquisição, coleta, tratamento, preparo e caracterização da biomassa;
- pirólise termoquímica dos pós do avelós;
- caracterização das três fases de produtos obtidos;
- cinética termogravimétrica;
- balanço de massa do processo.

O esquema apresentado na Figura 4.1 mostra detalhadamente essas etapas, buscando fornecer uma melhor compreensão das metodologias empregadas.

Figura 4.1- Processo de preparação e caracterização da biomassa do avelós e de seus produtos de pirólise.



Fonte: Autor

4.2- Fonte e coleta da planta

A planta avelós (*euphorbia tirucalli* Linn) foi obtida na zona urbana da cidade de Apodi-RN, que fica distante 335 km de Natal-RN e na zona rural da cidade de Monte Alegre-RN, na localidade mais conhecida como sítio Olho d'Água, distante 39 km da capital norte-riograndense. O corte artesanal do avelós foi realizado da própria árvore e não de arbustos pré-concebidos como mostra a Figura 4.2.

Figura 4.2-Corte do avelós na zona rural do município de Monte Alegre-RN.



Fonte: Autor

O corte foi realizado a aproximadamente 10 cm do caule principal para cada arbusto formado como exibido na Figura 4.3. Em seguida, os galhos foram transportados para o Laboratório de Biomassa e Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Química –DEQ-NTI, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, a fim de serem tratados e processados no sistema pirolítico.

Figura 4.3- Arbustos obtidos do corte do caule do avelós.



Fonte: Autor

4.3- Tratamento e preparo da planta

Os galhos do avelós foram cortados em pedaços de cerca de 10 cm (Figura 4.4.a) e colocados para secar em estufa por 48 horas à temperatura média de 55 °C (Figura 4.4.b), para garantir a perda gradual e total da água presente. Posteriormente, os galhos secos foram cortados em pedaços menores, de cerca de 4 cm, visando otimização no processo de moagem.

Antes de alimentar a planta pirolítica, o pó da biomassa de avelós (Figura 4.4.c) foi submetido à secagem em estufa por 24 horas a uma temperatura média de 50 °C, para eliminação de umidade adquirida durante sua estocagem. Este procedimento é importante para evitar prováveis entupimentos no interior do reator.

Figura 4.4(a)- Corte dos galhos de avelós com 10 cm de comprimento



Fonte: Autor

Figura 4.4(b)- Galhos de avelós pós- secagem.



Fonte: Autor

Figura 4.4(c)- Pó de biomassa do avelós utilizado na pirólise



Fonte: Autor

4.4- Análise granulométrica

Para a realização da análise granulométrica, o primeiro passo foi processar os galhos secos de avelós em um moinho de facas da marca Marconi, modelo MA-430. Para classificação do pó da biomassa de avelós, foi utilizada uma peneira de 48 mesh (ABNT 50), ou seja, abertura de 0,30 mm.

Para obter informações mais precisas sobre o diâmetro de partícula a ser trabalhado na pirólise foi realizada a análise granulométrica do pó obtido em um granulômetro a laser da marca CILAS e modelo 1180I com faixa de leitura entre $4,0 \times 10^{-5}$ mm à 2,5 mm (0,04 e 2500 μ c).

4.5- Caracterização da matéria prima

Para a caracterização do pó da biomassa do avelós diversos parâmetros foram avaliados, a saber: densidade aparente, umidade, cinzas, material volátil, carbono fixo, teor de lignina, celulose e hemicelulose, análise instrumental e análise elementar. A seguir são detalhadas essas caracterizações. Os resultados obtidos serão apresentados posteriormente no capítulo 5.

4.5.1- Densidade aparente da biomassa

A densidade aparente da biomassa (razão entre sua massa e volume), após classificação definitiva, foi avaliada inserindo-se em uma proveta graduada um volume do pó (10 – 50 mL) seguido de sucessivas pesagens.

4.5.2- Teor de umidade

As informações acerca da umidade do pó da biomassa de avelós foram obtidas em ensaio que seguiu a norma ASTM-D 3173-85. O procedimento consiste em:

- 1- pesagem do cadinho de porcelana;
- 2- adição de 1 g da biomassa ao cadinho;
- 3- secagem da amostra durante 1 h na temperatura de 110 °C;
- 4- retirada da amostra e resfriamento da mesma em dessecador por 15 min;
- 5- pesagem final da amostra.

Tal procedimento é de suma importância para determinação do teor de água presente no pó da biomassa de avelós após sua desidratação inicial, fornecendo assim informações sobre suas possíveis características higroscópicas. O cálculo do teor de umidade é encontrado através da equação (5).

$$\% \text{ Material volátil} = \left[\frac{(A'' + C) - B''}{C} \right] \times 100 \quad (5)$$

sendo:

A'' = peso do cadinho vazio (g)

B'' = peso do cadinho + amostra final (g)

C = peso inicial da amostra (g)

4.5.3- Teor de Cinzas

Para essa análise, foi utilizado o método ASTM D 2415-66, o qual consiste em:

- 1-pesagem de um cadinho de porcelana contendo certa quantidade da biomassa;

- 2- secagem da biomassa em um forno mufla na temperatura de 900 °C e taxa de aquecimento de 20 °C/min durante 2 horas;
- 3- retirada imediata da biomassa da mufla e secagem em estufa a 110 °C;
- 4- resfriamento em dessecador durante 20 min;
- 5- pesagem final da amostra.

Essa análise é essencial para fornecer informações acerca do percentual de resíduo inorgânico, que permanece após queima do material orgânico presente na biomassa. Para isso, utiliza-se a equação 6,

$$\% \text{ Cinzas} = \left[\frac{A' - B'}{C} \right] \times 100 \quad (6)$$

sendo:

A' = peso do cadinho + cinzas (g)

B' = peso do cadinho vazio (g)

C = peso inicial da amostra (g)

4.5.4- Material volátil

Foi realizada a análise de material volátil seguindo recomendações de SÁNCHEZ et al., (2009).apud FIGUEIREDO (2011). O processo ocorreu avaliando-se o peso da amostra após ser submetida, em uma balança analítica sob vácuo, a temperatura de 900 °C durante 1 hora. O teor de material volátil foi calculado segundo a Equação (7):

$$\% \text{ Material volátil} = \left[\frac{(A + B) - C}{B} \right] \cdot 100 \quad (7)$$

sendo:

A'' = peso do cadinho vazio (g)

B'' = peso do cadinho + amostra final (g)

C' = peso inicial da amostra (g)

4.5.5- Carbono fixo

A avaliação do percentual de carbono presente na matéria prima foi feita utilizando-se a Equação 8.

$$\% CF = 100 - (\% Umidade + \% Cinzas + \% Material volátil) \quad (8)$$

Os percentuais de umidade, cinzas e material volátil foram determinados anteriormente.

4.6- Teores de celulose, hemicelulose e lignina

Os materiais lignocelulósicos que fazem parte da composição das biomassas de plantas são os mais abundantes complexos orgânicos de carbono e são constituídos, principalmente, de três componentes: celulose, hemicelulose e lignina. Portanto, é de grande importância caracterizá-los.

4.6.1- Lignina

O método empregado para isolar e caracterizar a lignina foi o “KLA-SON”. Neste método, coloca-se a amostra em contato com uma solução de ácido sulfúrico a 72%, a uma temperatura de 15 °C, por 3 horas. Logo após, faz-se uma lavagem com água destilada e, posteriormente, coloca-se a amostra em acetona por um período de 2 a 3 minutos. Ao final deste tempo, o percentual de lignina é encontrado por balanço de massa, pois os polissacarídeos são removidos e a lignina é liberada como resíduo. Deve-se atentar para o fato de que este método é aplicado após as análises da matéria seca do pó, fibra detergente neutra (FND) e da fibra detergente ácida (FDA), conforme menciona FIGUEIREDO (2011). O procedimento para determinação dos teores de FDN e FDA se encontra no anexo “A” deste trabalho.

4.6.2- Celulose

De posse dos valores obtidos pela análise da matéria seca do pó, FDA, FDN e lignina, é possível encontrar a porcentagem de celulose presente na biomassa de avelós utilizando a Equação (9):

$$\% \text{ Celulose} = \% \text{ FDA} - \% \text{ Lignina} \quad (9)$$

4.6.3- Hemicelulose

Para determinar o percentual de hemicelulose, também é necessário conhecimento prévio acerca dos valores de matéria seca, FDN e FDA. O cálculo é realizado através da Equação (10):

$$\% \text{ Hemicelulose} = \% \text{ FDA} - \% \text{ FDN} \quad (10)$$

4.7- Técnicas instrumentais de caracterização da biomassa e produtos

Utilizaram-se as técnicas de TG, FTIR, DRX, FRX e análise elementar (CHN) para caracterização do pó da biomassa de avelós.

4.7.1- Análises termogravimétricas (TG/ DTG) e estudo cinético

As análises termogravimétricas do pó da biomassa do avelós, visando a obtenção de informações da perda de massa da biomassa em função da temperatura como também para estudo cinético e consequente avaliação de sua energia de ativação, foram realizadas no Núcleo de Processamento Primário e Reuso da Água Produzida e Resíduos – NUPPRAR, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, em um equipamento DTG-60H, da marca Shimatzu.

Para o estudo cinético, utilizaram-se as seguintes taxas de aquecimento: 5,0 e 10,0 °C min⁻¹, no intervalo de temperatura entre 25 e 550 °C, massa de biomassa de 4 mg e vazão de gás de arraste (nitrogênio) de 50 mL min⁻¹.

Para o estudo cinético foi utilizado o modelo “*Model Free Kinetics*”, como previamente descrito no capítulo 2 deste trabalho.

A TG também foi realizada para o carvão obtido no processo de pirólise, a fim de se obter informações sobre a total ou parcial decomposição da lignina presente na biomassa.

4.7.2- Determinação dos teores de CHN

Essa análise fornece as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio do pó da biomassa e dos finos de carvão, este último obtido na melhor temperatura (450 °C) do processo de pirólise, além do teor de oxigênio e enxofre encontrado por diferença. A análise foi realizada no equipamento Series II CHNS/O Analyzer 2400, da marca Perkin Elmer.

4.7.3- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise através de FTIR foi realizada no Laboratório de Membranas e Colóides – LAMECO, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, em um espectrofotômetro Thermo Nicolet, modelo Nexus 470. Os espectros do pó de avelós foram obtidos à temperatura ambiente, em pastilhas sólidas de KBr, com resolução de 4 cm^{-1} , na região entre 4000 e 300 cm^{-1} . Esta análise nos fornece informações acerca dos grupos funcionais presentes na biomassa, e desta forma, pode-se compará-los com os encontrados em seus produtos obtidos após pirólise. Esta análise fornece informações acerca dos grupos funcionais presentes na biomassa e, desta forma, compará-los com os encontrados em seus produtos obtidos após a pirólise. Esta mesma análise foi realizada para o carvão.

4.7.4- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para comparação da estrutura e da distribuição do tamanho das partículas e do pó de avelós com as do carvão obtido após pirólise, foi realizada microscopia eletrônica

de varredura (MEV) no Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural-NEPGN, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN em um equipamento modelo XL 30 – ESEM, marca Philips, com aumentos de 100 e 1000x.

4.7.5- Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X do pó da biomassa de avelós e do carvão produzido na melhor temperatura (450 °C) foram obtidos com o intuito de informar a presença de possíveis minerais e informar sobre a morfologia da biomassa pré-pirólise, e depois compará-la com o carvão, e, assim, verificar possíveis sinais de cristalização. O Difratômetro de raios X utilizado foi o da marca Shimatzu, modelo XRD- 6000, do Departamento de Física da UFRN.

4.7.6- Fluorescência de raios X (FRX)

As análises de fluorescência de raios X das amostras de pó da biomassa de avelós e do carvão foram realizadas com o objetivo de se obter informações acerca de suas composições químicas inorgânicas e, deste modo, saber quais elementos e em que proporções são encontradas na biomassa. O equipamento utilizado foi da marca Shimatzu, modelo EDX-720, localizado no Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural-NEPGN, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte -UFRN.

4.7.7- Densidade do bio-óleo

A avaliação deste parâmetro no bio-óleo obtido na pirólise do avelós foi realizada em um picnômetro de vidro de 5 mL. Este dado se mostra importante pelo fato da volatilidade de um combustível estar associada a este fator.

4.7.8- Viscosidade

A viscosidade da amostra de bio-óleo foi realizada em viscosímetro da marca Brookfield, modelo DV-I PRIME, à temperatura de 25 °C, com um volume de amostra

de 16 mL. Este parâmetro é muito importante para direcionamento e uma futura aplicação desse produto como combustível.

4.7.9- pH

A fim de avaliar a presença de compostos de natureza ácida no bio-óleo, o pH foi medido em um peagâmetro da marca Tecnopon Instrumentação, modelo MS.

4.7.10- Poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico superior (PCS) do bio-óleo de avelós foi medido visto que o conhecimento acerca da quantidade de calor que um óleo poderá fornecer irá direcioná-lo mais facilmente para uma possível aplicação na indústria energética ou química. O PCS foi determinado em bomba calorimétrica Parr 1341, em que a combustão do material foi feita em presença de O₂, na pressão de 30 atm.

4.7.11- Titulação Karl Fischer

O método analítico Karl Fischer foi utilizado para aferir o teor de água no bio-óleo. O equipamento utilizado foi um Karl Fischer Titrator, marca Metter Toledo, modelo DL 31. Esse teor de água apresenta grande importância no que se refere a uma possível aplicação do bio-óleo, mediante conhecimento de sua capacidade calorífica, bem como a viscosidade.

4.7.12- Análise do bio-óleo por cromatografia acoplada à espectrometria de massa (CG/EM).

Para identificação dos compostos constituintes do bio-óleo (obtido nas melhores condições e com maior rendimento) foi utilizado um cromatógrafo 5975C Agilent acoplado a um detector de espectrometria de massas. As análises foram realizadas na Central Analítica da Unicamp - SP. As condições cromatográficas estão descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Condições cromatográficas

Volume injetado da amostra	1,0 µL
Coluna	HP-5MS, 5% difenil, 95% dimetil polisiloxano
Dimensões da coluna	30 m x 0,25 mm x 0,25µm
Gás de arraste	He (99,99%); 1,0 mL/min
Injetor	280 °C, modo Split (1:100)
Forno	70 °C (2 min) → 230 °C (10 °C/min); 230 °C (17 min).
Detector	280 °C EM ¹ ; EI (70 eV)
Modo de varredura	0,5 seg/scan
Faixa de massas	40-500 daltons
Filamento	Desligado a 4 min
Linha de transferência	280 °C

4.7.13-Análise da fase gasosa não condensada por cromatografia gasosa

A análise cromatográfica da fração gasosa não condensada obtida durante a pirólise do avelós foi realizada no Laboratório do Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis- CTgás- ER-Natal-RN, utilizando-se um cromatógrafo à gás da marca Thermo Scientific-CG. Foram utilizados detectores do tipo DIC (detector de ionização de chama) e DCT (detector de condutividade térmica). Na Tabela 4.2, são descritas as condições de análise do gás.

Tabela 4.2- Condições de análise para a cromatografia gasosa

Detector	DCT/DIC
Colunas	Peneira Molecular 5A - PLOT Divinilbenzeno QS - BOND 100% Polidimetilsiloxano - WCOT
Temperatura da coluna (°C)	60
Temperatura do detector (°C)	100
Gás de arraste	Hélio
Pressão do carrier (kPa)	60
Pressão de amostragem (kPa)	30
Tempo de análise (s)	150

4.8- Cálculo dos rendimentos

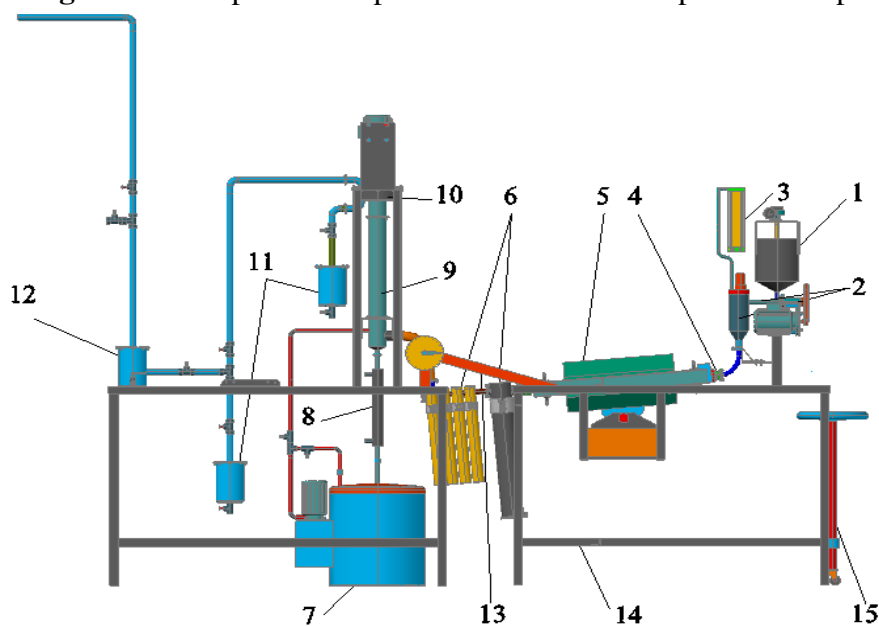
Os rendimentos obtidos nas diversas frações provenientes da pirólise do pó da biomassa de avelós foram calculados através da razão entre massa de cada produto e a massa de biomassa processada no reator (Equação 11)

$$R_{\text{produto}}(\%) = \left[\frac{M_{\text{produto}}(g)}{M_{\text{biomassa}}(g)} \right] \cdot 100 \quad (11)$$

4.9- Unidade de pirólise utilizada no processo

O dispositivo experimental utilizado no processo de degradação da biomassa de avelós é apresentado na Figura 4.5. A unidade foi construída em escala de laboratório por FONTES (2011). A mesma tem capacidade para processar até 1 kg de biomassa por hora. A unidade pirolítica é constituída de um sistema de alimentação de gás inerte, alimentador contínuo de dois estágios para a biomassa, reator de cilindro rotativo inserido em um forno tubular bipartido, separadores de sólidos e reservatórios para coleta dos finos de carvão e do bio-óleo, coluna de condensação dos vapores, além de linhas de amostragem para gases não condensáveis.

Figura 4.5. Dispositivo experimental utilizado no processo de pirólise



Fonte: Fontes, 2011.

LEGENDA

1 – Alimentador biomassa primário	2 – Alimentador de biomassa secundário
3 – Rotâmetro	4 – Reator de cilindro rotativo
5 – Forno elétrico bipartido	6 – Recuperadores de finos de carvão
7 – Reservatório de água	8 – Trocador de calor
9 – Coluna de condensação dos vapores	10 – Condensador centrífugo
11,12 – Reservatório de bio-óleo	13 – Braços de inclinação do reator
14 – Estrutura metálica	15 – Fuso de acionamento da inclinação

Nos ensaios de pirólise, não foram utilizados os itens “7” e “8” da Figura 4.6, tendo em vista a dificuldade de separar e avaliar a massa do extrato ácido (compostos ácidos e fenólicos leves). A fotografia da unidade pirolítica utilizada no presente trabalho encontra-se no Anexo “A”.

Em razão do Laboratório de biomassa não dispor de um cromatógrafo gasoso, para coleta dos gases não condensáveis durante a pirólise foi necessário adaptar na saída da unidade (após o reservatório de bio-óleo, item 12 da Figura 4.5) um cilindro de aço inox, com capacidade de 1,5 litros, constituído com válvulas em suas extremidades. Esse cilindro com o gás coletado foi conduzido para a análise no cromatógrafo gasoso.

4.10- Metodologia aplicada e procedimento experimental do processo de pirólise

O processo de pirólise para degradação do pó da biomassa do avelós para obtenção das fases sólida, líquida e gasosa foi realizado em 5 temperaturas distintas (350, 400, 450, 500 e 520 °C), com uma vazão constante de gás inerte (N₂) de 100 cm³/min, rotação da centrífuga na ordem de 22 Hz (1320 rpm), rotação do cilindro rotativo de 0,56 Hz (33,6 rpm), e vazão de biomassa de 540 g/h e 8Hz ou 480 rpm no inversor de frequência.

O ensaio na unidade pirolítica se iniciou com o aquecimento do reator e acionamento das resistências elétricas dos separadores de sólidos. Ao ser alcançado a temperatura de 280 °C (170 °C nos separadores, ou seja, valor recomendável para melhor condensação do bio-óleo junto à coluna de condensação), aciona-se o cilindro rotativo, o gás de arraste e o inversor de frequência de rotação da centrífuga no topo da coluna de condensação. Ao atingir-se a temperatura da reação de pirólise (o que leva de 20 a 30

minutos), dá-se início à movimentação da mola helicoidal seguida da alimentação da biomassa.

O carvão obtido na queima é empurrado pela mola helicoidal para os separadores, onde é colhido, pesado e caracterizado. Os vapores de bio-óleo seguem pela coluna de condensação onde são centrifugados e resfriados na parte superior da coluna. O bio-óleo obtido escoar através do prato da centrífuga para o reservatório de inox, onde é coletado para pesagem e caracterização. O peso desses produtos dividido pelo peso da biomassa processada permite calcular o rendimento.

O cálculo do percentual de gases produzidos na queima foi avaliado apenas para o ensaio que apresentou melhor rendimento (na temperatura de 450 °C).

Visando avaliar o peso da fase gasosa não condensada, a coleta dos gases foi realizada na saída do sistema (após o item “12” da Figura 4.6), durante 5 minutos utilizando-se um colchão inflável, que na sequência, foi pesado. Ressalta-se que o gás não condensado coletado anteriormente comporta também a massa do gás inerte que alimenta o sistema a fim de controlar a introdução da biomassa bem como o tempo de residência dos vapores no interior do sistema. Para se obter apenas e exclusivamente o valor da massa de gás não condensado, fez-se necessário descontar a massa do gás inerte introduzido no pirolisador durante a reação. Para isto, a massa individual do gás de arraste foi avaliada em um novo ensaio, ou seja, coletando-se esse gás nas mesmas condições operatórias utilizadas na reação de pirólise, portanto, sem a presença da biomassa. O valor da massa do gás não condensado obtida na pesagem é extrapolado para o tempo total referente ao processamento da biomassa (40 minutos). No final do experimento, utilizando-se o cilindro coletor, o gás não condensável é coletado e conduzido ao Laboratório de Processamento de Gás do CTgás-ER, para fins de análise cromatográfica.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5. Resultados e Discussões

No presente capítulo os resultados são apresentados em 4 tópicos principais contendo cada um deles os resultados e as discussões referentes à caracterização da biomassa, do bio-óleo, do carvão e dos gases não condensáveis. O balanço de massa e o rendimento dos produtos são também apresentados.

5.1- Caracterização da Biomassa

Neste item, serão apresentados os resultados referentes à caracterização físico-química do pó da biomassa de avelós, sendo eles: densidade aparente, teor de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo, teores de lignina, celulose e hemicelulose. As análises instrumentais realizadas foram: TG/DTA, FTIR, MEV, FRX e DRX. Além disso, foi feita a análise granulométrica e o estudo da umidade em função do tempo em balança de precisão. O estudo cinético obtido a partir do estudo termogravimétrico também será apresentado.

5.1.1- Densidade aparente

A densidade aparente do pó da biomassa de avelós foi determinada a partir da média dos valores descritos na Tabela 5.1. O valor encontrado foi de 0,345 g/mL. Este parâmetro é considerado importante devido à sua correlação com respeito ao espaço no qual os fluidos (por exemplo, ar) podem mais facilmente “circular” na amostra.

Tabela 5.1- Análise da densidade aparente do pó da biomassa de avelós

Experimento	Massa (g)	Volume (mL)	Densidade (g/mL)
1	3,3037	10	0,330
2	7,2350	20	0,362
3	10,6215	30	0,354
4	13,6025	40	0,340
5	17,0500	50	0,341
Média	-	-	0,345
Desvio Padrão	-	-	0,050

5.1.2- Teor de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo

Os ensaios para obtenção dos teores de valores de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo para a biomassa foram todos realizados em triplicada, visando garantir uma melhor confiabilidade dos resultados. A Tabela 5.2 apresenta os resultados dessas análises e compara com outros da literatura.

Tabela 5.2- Análise imediata da biomassa de avelós e outros trabalhos

Parâmetros Analisados (%)				
Biomassa	Umidade	Cinzas	Materiais voláteis	Carbono fixo
Avelós ¹	9,37	5,22	78,3	7,11
Avelós ²	83,0	8,0	76,3	15,7
<i>Euphorbia rigida</i> ³	3%	6,5	78,9	11,6
Lodo de esgoto ⁴	6,72	31,8	57,7	3,69
Fibra de coco ⁵	9,19	1,76	86,6	0,309

¹Presente trabalho; ²DECLERCK, SMETS. PH, SMETS.J, (1985); ³ATES, PÜTÜN.A e PÜTÜN. E, (2006); ⁴PEDROZA, (2011); ⁵FIGUEIREDO, (2011).

A biomassa bruta apresentou uma umidade inicial de 91,0%. Depois de submetida ao processo de secagem descrito na metodologia experimental, ao ser armazenado, o pó da biomassa de avelós absorveu umidade do ambiente, correspondente ao valor encontrado de 9,37%, isto explica a diferença no valor da umidade com relação ao encontrado por DECLERCK; SMETS. PH; e SMETS. J (1985). Quanto maior o teor de umidade da biomassa, maior será sua probabilidade de causar entupimento no reator. No estudo realizado por ATES; PÜTÜN.A e PÜTÜN. E (2006) com a *Euphorbia rigida* o teor de umidade da biomassa já ficou mais próximo ao do presente trabalho, assim como o encontrado para a fibra de coco e o lodo de esgoto.

O teor de cinzas indica a quantidade de materiais inorgânicos presentes na biomassa, para o pó do avelós. O valor encontrado neste trabalho é interessante, visto que quanto menor a quantidade de inorgânicos, melhor será a biomassa no tocante a produção de biocombustíveis. Pois, esses minerais presentes catalisam a degradação da biomassa, causando o aparecimento de produtos secundários indesejáveis, como os de natureza ácida. O trabalho realizado por ATES.; PÜTÜN. A e PÜTÜN. E, (2006), com a

planta *euphorbia rigida* apresentou valor de teor de cinzas semelhante ao da avelós utilizada neste trabalho. No trabalho conduzido por DECLERCK; SMETS. PH; e SMETS. J (1985) com a avelós da mesma espécie, esse valor foi superior ao encontrado no presente trabalho. Tal fato pode ser provavelmente devido as diferenças ambientais com relação ao local onde cada uma das plantas se desenvolveu.

O percentual de material volátil está diretamente ligado à quantidade de substâncias orgânicas presentes na biomassa. Neste trabalho foi encontrado um valor de 78,3%, ou seja, um alto valor de matéria orgânica, principalmente quando comparada com o valor encontrado por PEDROZA (2011) nas mesmas condições, para o lodo de esgoto. O valor ficou próximo ao encontrado no trabalho de DECLERCK; SMETS. PH e SMETS. J (1985) e pelos experimentos realizados com a *Euphorbia rigida*.

Ainda considerando a Tabela 5.2, o teor de carbono fixo do avelós do presente trabalho foi diferente do encontrado no estudo realizado previamente com o avelós. A diferença pode ser atribuída à natureza do local de crescimento das duas plantas. O teor de carbono na biomassa é um indício do potencial dessa matéria prima na conversão em biocombustíveis.

5.1.3- Teores de lignina, celulose e hemicelulose

Os materiais lignocelulósicos formam grande parte da estrutura química do avelós. Na Tabela 5.3, são apresentados os valores encontrados para o pó da biomassa de avelós, além da comparação com outras biomassas. A diferença para 100% se refere aos teores de cinzas e extrativos, que, neste caso não foram avaliados.

Analisando os dados apresentados na Tabela 5.3, observa-se que os teores lignocelulósicos dependem da natureza da biomassa. Dentre as espécies de avelós, a utilizada no presente trabalho apresenta menor teor em lignina (15,13%). Esse percentual é interessante tendo em vista que o rendimento em carvão está também associado ao teor desse constituinte presente na biomassa.

Tabela 5.3- Composição lignocelulósica (%) do pó de avelós e outras biomassas.

Biomassa	Lignina	Celulose	Hemicelulose	Referência
Avelós	15,13	25,87	11,62	Presente trabalho
<i>Euphorbia ner-rifolia</i>	24,72	60,39	-	KALITA (2003)
<i>Euphorbia rigida</i>	50,40	21,10	19,00	ATES; PÜTÜN.A.; PÜTÜN. E (2006)
Lodo de esgoto	17,98	4,170	12,82	PEDROZA (2011)
Pó de coco	31,70	35,88	10,81	FIGUEIREDO (2011)

5.1.4- Teores de CHNS

As porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio + enxofre (estas duas últimas por diferença), presente no pó da biomassa de avelós e das obtidas no trabalho com a mesma planta realizado por DECLERCK; SMETS. PH e SMETS. J (1985) são apresentadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4- Análise elementar comparativa do avelós.

Análise elementar		
Elementos	¹ Avelós	Presente trabalho
	Percentual (%)	
C	49,3	39,75
H	6,1	5,34
N	1,0	1,73
(S+O)	-	53,18

¹DECLERCK; SMETS. PH e SMETS.J (1985)

Observa-se, a partir dos dados da Tabela 5.4, que a biomassa apresenta teor considerável de compostos com carbono, o que a caracteriza como potencial matéria prima para produção de bio-óleo. Os valores de nitrogênio e hidrogênio são próximos aos encontrados por (DECLERCK; SMETS. PH e SMETS.J, 1985) para a mesma biomassa.

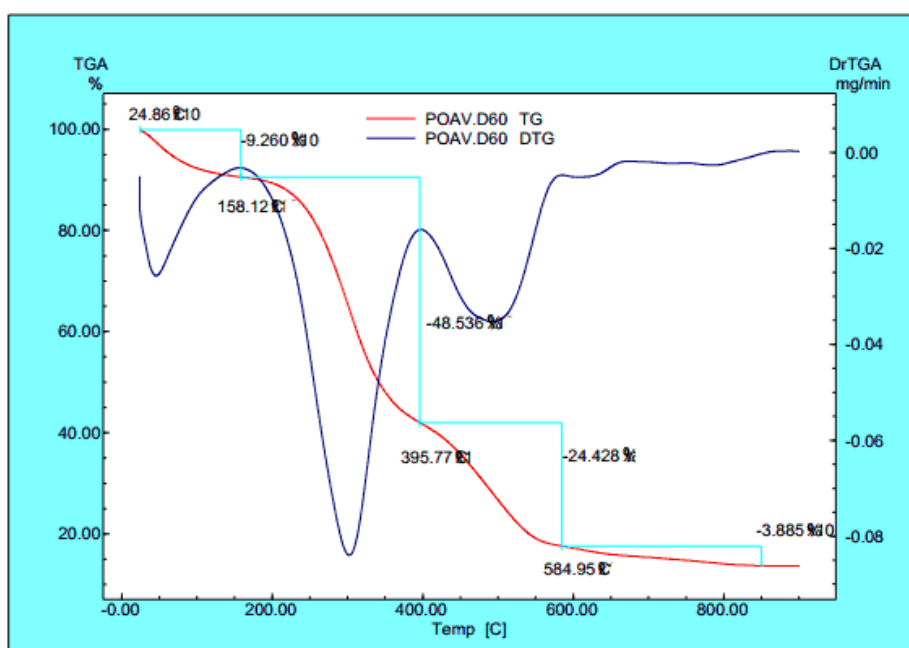
Vale ressaltar que os percentuais dos elementos carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) podem variar em função de algumas características, como intensidade do sol que atinge a planta, temperatura e qualidade do solo. Tal fato poderia explicar a dife-

rença entre o valor encontrado na literatura para a avelós e o valor experimental encontrado neste trabalho.

5.1.5- Análise Térmica

A Figura 5.1 apresenta as curvas de TG e DTG para o pó da biomassa de avelós, os quais nos fornecem informações acerca da decomposição dos compostos lignocelulósicos.

Figura 5.1- Curva TG e DTG do pó da biomassa de avelós



Fonte: Autor

Dois grandes estágios de perdas de massa são observadas na curva. A primeira decomposição, que se inicia em cerca de 50 °C seguindo até 180 °C corresponde à perda de umidade presente na amostra. A segunda grande perda de massa é observada a partir de 200 °C até cerca de 360 °C, a qual se deve à decomposição da hemicelulose, visto que, mediante aquecimento, é a primeira substância que sofre transformação. A decomposição da celulose vem em seguida, com perda de massa ocorrendo entre 380 e 450 °C. Por fim, a degradação da lignina se inicia em torno de 500 °C e continua até temperaturas superiores a 600 °C.

A análise termogravimétrica do pó da biomassa de avelós foi de grande valia, pois além de informações sobre a perda de massa dos constituintes em função da tempe-

ratura, confirma o valor da perda de umidade (nesta análise de 9,26 %) encontrado anteriormente como sendo de 9,37%. Com relação ao percentual de material volátil, o resultado encontrado pode ser considerado aceitável, pois o teor foi de 82,27% na temperatura em torno de 550 °C. Um percentual de 78,3% foi encontrado na análise imediata (Tabela 5.2).

De posse da curva de DTG foi possível separar com melhor precisão as diferentes etapas de decomposição da amostra, pois neste caso, é possível observar picos bem definidos, apontando quatro principais eventos que estão descritos na Tabela 5.5, juntamente com suas respectivas perdas de massa e respectivos percentuais.

Tabela 5.5- Percentual de perda de massa para os quatro principais eventos

Evento	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)	Massa Inicial (mg)	Massa Final (mg)	% Perda
1	25	158,12	1,879	1,705	9,26
2	158,12	395,77	1,705	0,793	48,53
3	395,77	584,95	0,793	0,334	24,42
4	584,95	800	0,334	0,26	3,885

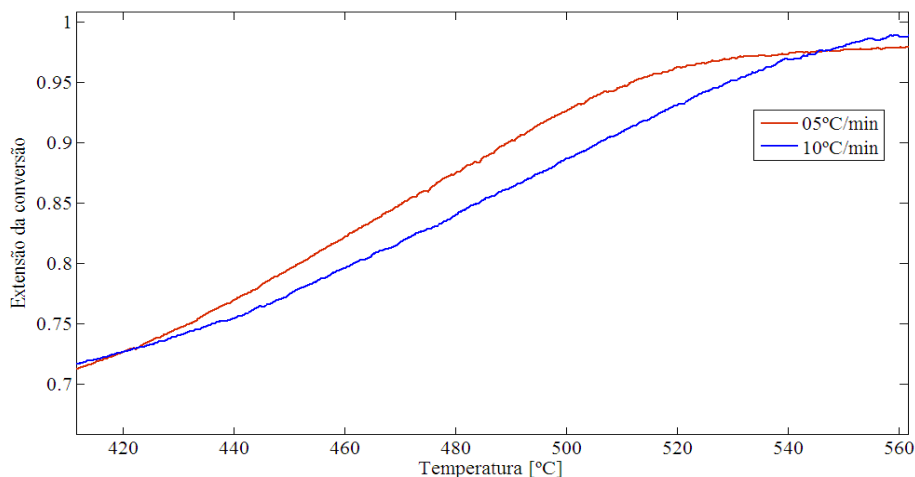
O primeiro evento se refere claramente à perda de umidade; o segundo se refere à degradação da hemicelulose e maior parte da celulose; o terceiro provavelmente se refere à decomposição da lignina presente na estrutura; e, por fim o quarto evento se refere aos valores de carbono fixo e cinzas existentes na estrutura do pó de avelós.

5.1.5.1- Estudo cinético da conversão do pó da biomassa de avelós

Para realização do estudo cinético da conversão do pó da biomassa de avelós, foi necessário, primeiramente, realizar a análise termogravimétrica para duas taxas de aquecimento (5 e 10 °C/min) considerando apenas sua faixa de temperatura não isotérmica. Os graus (percentuais) de conversão foram avaliados dentro da região estudada no processo de pirólise, ou seja, entre 440 e 520 °C. Para encontrar a energia de ativação necessária para degradar o pó da biomassa de avelós foi utilizado o modelo “*Model Free Kinetics*”, informado no capítulo 2 em “Aspectos Teóricos”. Para determinação dos valores do grau de conversão, foi realizado o cálculo da diferença entre a massa ini-

cial e a final da amostra presente na curva termogravimétrica. A curva do grau (percentual) de conversão do pó da biomassa de avelós é apresentada na Figura 5.2, para duas diferentes taxas de aquecimento.

Figura 5.2- Grau (percentual) da conversão (α) em função da temperatura para a biomassa de avelós, na faixa de 420 - 560 °C.

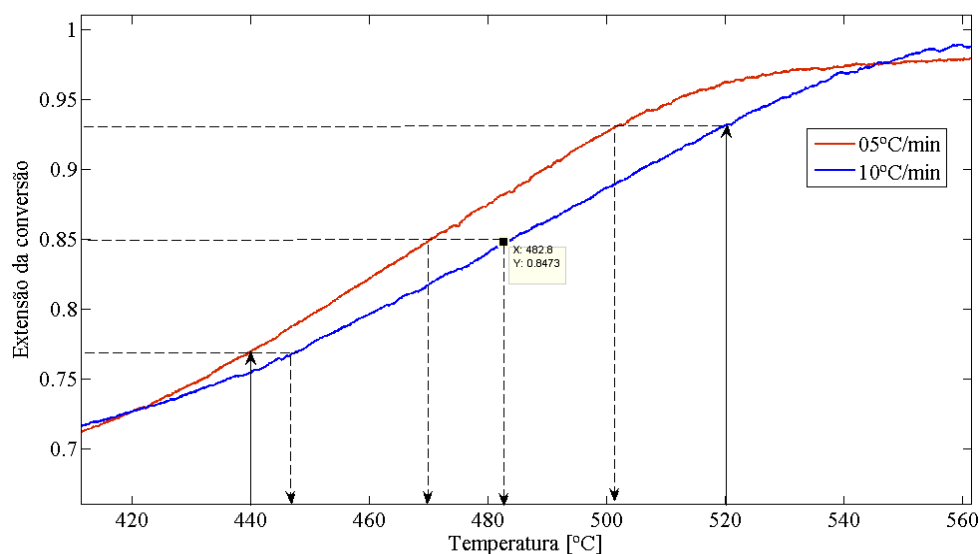


Fonte: Autor

Para a faixa de temperatura estudada no processo de pirólise (440 – 520 °C), os valores, de grau de conversão foram escolhidos entre 0,76 e 0,93. Nesta faixa, a região foi ampliada conforme representada na Figura 5.3. Considerando-se os dois diferentes valores das taxas de aquecimento, os valores de T_α foram avaliados tomando como base o valor de 0,76 do grau de conversão e a interseção com cada uma das curvas. A partir do ponto de interseção traçam-se novas paralelas ao eixo vertical, encontrando-se o valor de T_α .

O procedimento foi repetido para os outros valores de grau de conversão abordados neste trabalho.

De posse dos valores de T_α , a energia de ativação foi encontrada através do coeficiente angular da reta representado pelo $\ln\left(\frac{R}{T_\alpha^2}\right)$ versus $1/T_\alpha$ conforme a Equação 08 do capítulo 2. Os resultados encontram-se na Tabela 5.6.

Figura 5.3- Valores de T_{α} para cada valor de grau de conversão e taxa de aquecimento.

Fonte: Autor

Na comparação feita com os valores de energia de ativação de outros trabalhos realizados na mesma unidade pirolítica, a degradação do avelós apresentou um valor de energia de ativação superior quando comparada com as do lodo de esgoto e da fibra de coco. Ou seja, a biomassa do avelós exige maior energia para que seus constituintes sejam degradados. Esta diferença pode ser atribuída à natureza da biomassa e a forma pela qual os principais constituintes se encontram interligados dentro da estrutura dessa matéria prima.

Tabela 5.6- Energia de ativação do pó da biomassa de avelós para intervalos de valores do grau de conversão (α).

α	$T_{\alpha 1}$ (°C)	$T_{\alpha 2}$ (°C)	E_a (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)	
	(5°C/min)	(10°C/min)		Lodo de esgoto*	Fibra de coco**
0,76	440	447,5	392,84	218,1 (406,4-414,6 °C) ($\alpha=0,7$)	130,7 (444,3 -467,2 °C) ($\alpha=0,7$)
0,85	470	483,2	232,92	78,5 (450,7-468,0 °C) ($\alpha =0,80$)	70,0 (523,5-568,0 °C) ($\alpha=0,78$)
0,93	501,6	519,8	181,49	-	-

*PEDROZA (2011); **FIGUEIREDO (2011)

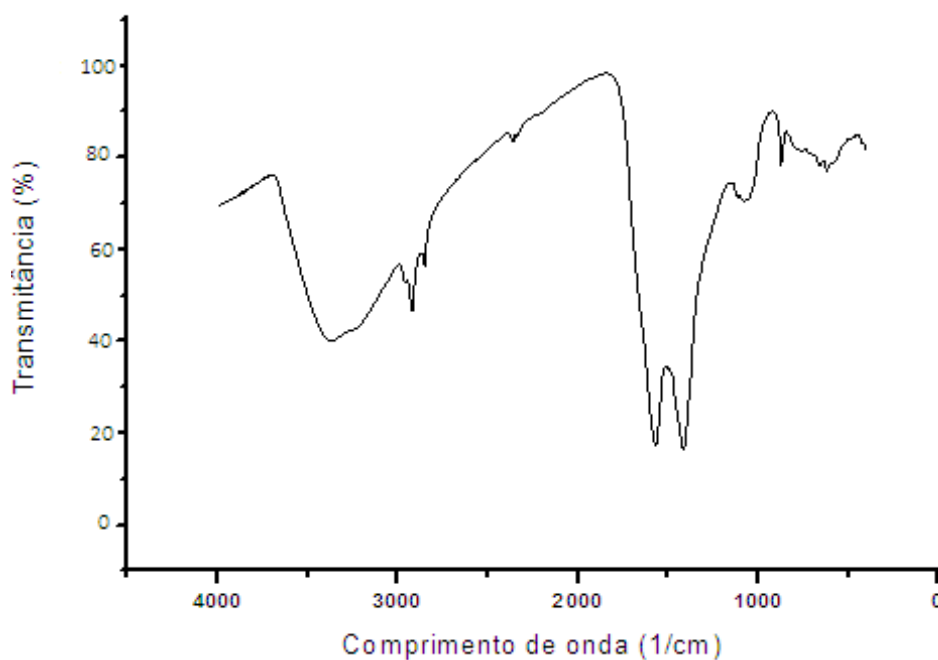
Por fim, ao observar a Tabela 5.6, chega-se a conclusão de que, independentemente da taxa de aquecimento empregada no período não isotérmico, será observada uma redução na energia de ativação à medida que a temperatura for aumentada. Nota-se que, na faixa entre 501,6 e 519,8 ($\alpha = 0,93$) toda a celulose e a hemicelulose já foram decompostas, assim como uma parte da lignina, de modo que não é mais necessário um aumento de temperatura e conseqüentemente um maior valor da energia de ativação.

5.1.6- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier- FTIR

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos com o intuito de fornecer informações acerca dos grupos funcionais presentes do pó da biomassa de avelós. Além disso, uma comparação posterior é possível com o carvão obtido na pirólise para desta forma, serem conseguidos dados sobre as possíveis alterações nos grupos funcionais presentes na biomassa mediante tratamento térmico.

A Figura 5.4 apresenta-se o espectro obtido para o pó da biomassa de avelós.

Figura 5.4. Espectro FTIR do pó da biomassa de avelós



Fonte: Autor

A Tabela 5.7 nos fornece informações sobre a localização das principais bandas no FTIR como também suas respectivas atribuições, observando-se a Figura 5.4.

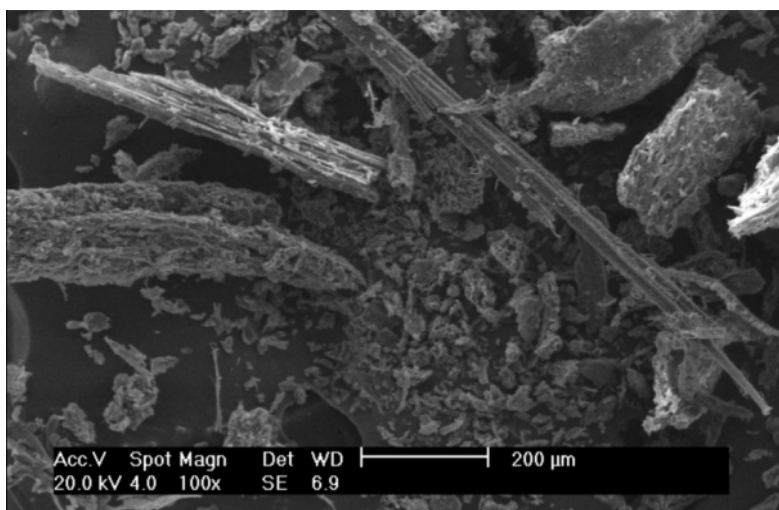
Tabela 5.7 Atribuição das bandas no FTIR do pó da biomassa de avelós

Comprimento de onda (cm^{-1})	Atribuição
Entre 3500 e 3200 (banda larga)	Deformação axial do grupo O-H ou N-H
2900	Vibrações de estiramento do grupo C-H
2400	Estiramento do grupo $\text{C}\equiv\text{N}$
1660	Estiramento do grupo C=O
1350	Deformação angular do C-H

5.1.7- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

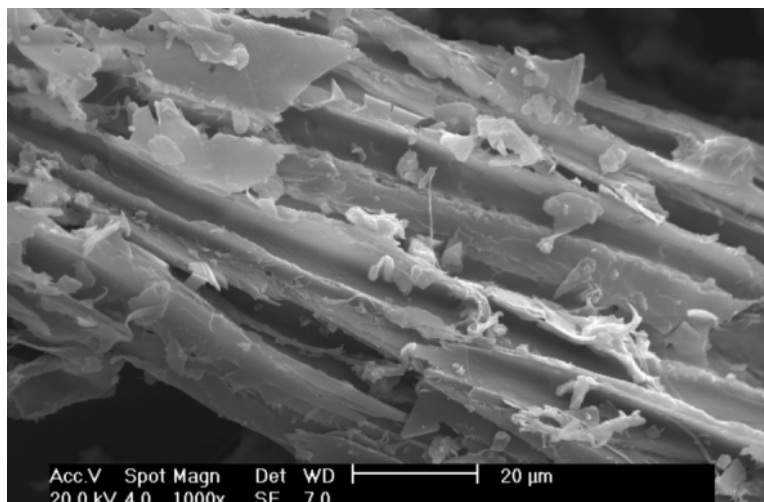
Na Figura 5.5(a), apresenta-se o MEV do pó da biomassa do avelós. Observa-se que o mesmo é constituído de diferentes formas de microfibras longitudinais, com contornos irregulares e espaços vazios organizados de forma também irregular, assim como estruturas menores sem forma fixa distribuídas aleatoriamente entre as fibras maiores.

Figura 5.5(a)- MEV da disposição inicial do pó da biomassa de avelós (100x)



Fonte: Autor

Figura 5.5(b)- Superfície morfológica de fibra do pó da biomassa de avelós (1000x).



Fonte: Autor

Na Figura 5.5(b) observa-se a superfície morfológica de uma fibra do pó de avelós, apresentando contornos irregulares e diversas estruturas menores depositadas em sua superfície, porém, nota-se uma pequena quantidade de espaços vazios no interior da biomassa.

5.1.8- Fluorescência de Raios- X (FRX)

A Fluorescência de raios X permitiu uma análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos presentes no pó da biomassa de avelós (Tabela 5.8).

O resultado normalizado da análise apresentada na Tabela 5.5 confirma que há diversas espécies inorgânicas no tecido vegetal do pó da biomassa, destacando quantidades consideráveis (83,04 %) de cálcio, potássio e magnésio. Estes resultados estão em acordo com os encontrados por ARAÚJO et al., (2008) em estudos para determinar as características do látex do avelós, assim como, suas propriedades antimicrobianas. Além do fato de que os metais são cáusticos e conseqüentemente ajudam a explicar o pH do bio-óleo.

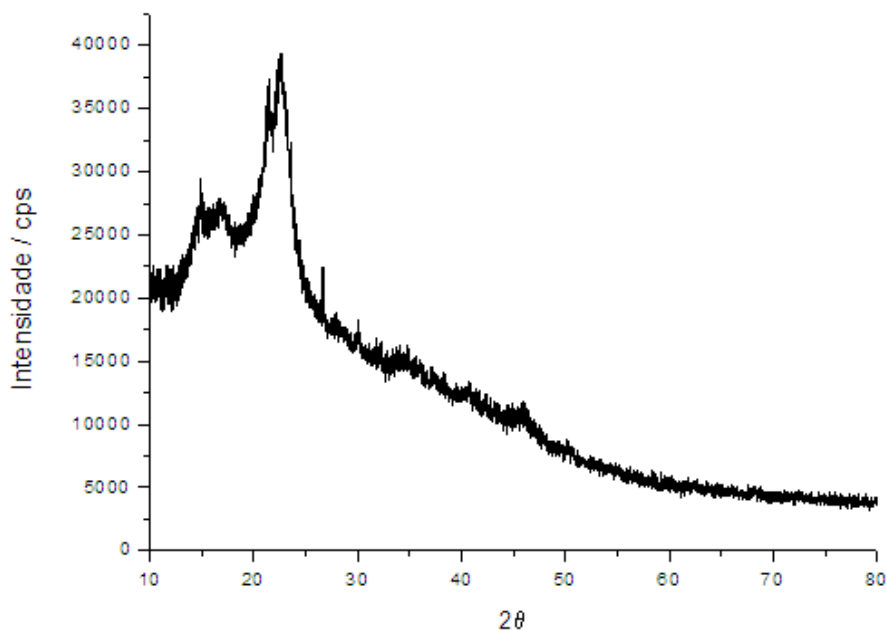
Tabela 5.8- Elementos encontrados na análise do pó da biomassa de avelós por FRX

Elementos	Percentual (%)
Cálcio	44,0
Potássio	32,3
Magnésio	6,71
Cloro	4,01
Sódio	3,84
Ferro	3,42
Enxofre	1,31
Potássio	1,20
Silício	1,18
Alumínio	0,97
Manganês	0,54
Titânio	0,25
Iodo	0,10
Zinco	0,05
Estrôncio	0,03
Nióbio	0,01

Fonte: Autor

5.1.9- Difratoograma de Raios X (DRX)

Através da difração de raios X foi analisada a cristalinidade do pó da biomassa de avelós (Figura 5.6) para posteriormente compará-la com resultados obtidos após o processo de pirólise. A princípio pode-se afirmar que a quantidade de picos indicando fases cristalinas é pequena e que a maior parte do pó da biomassa se mostra amorfo. Tal característica se deve ao fato de ser uma amostra de material predominantemente orgânico.

Figura 5.6- DRX do pó da biomassa de avelós

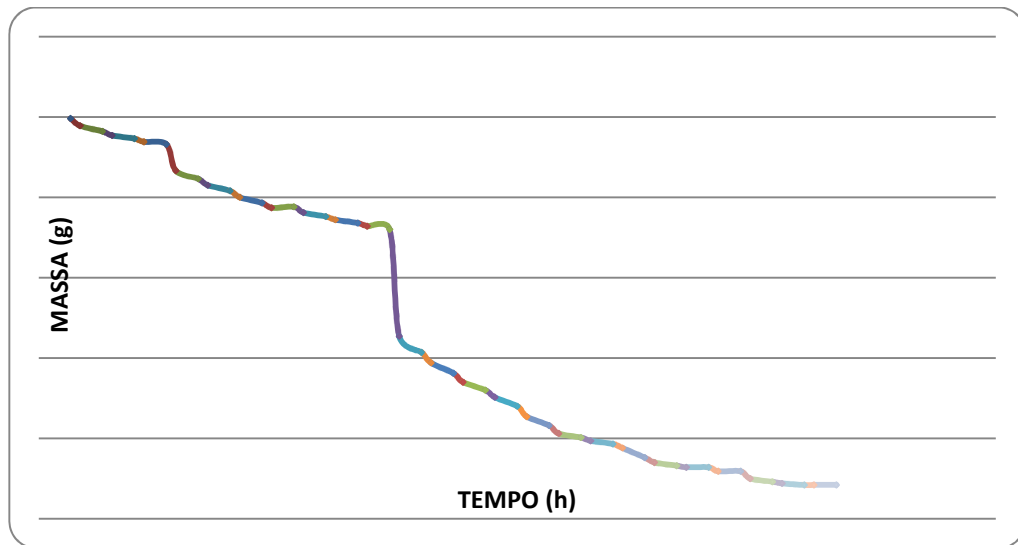
Fonte: Autor

Não há na literatura estudos prévios da morfologia do pó da avelós, assim como de plantas com características semelhantes para comparação, assim, não foi possível identificar os picos obtidos no espectro.

5.1.10- Estudo da umidade

É importante investigar o tempo em que ocorre essa perda de água tendo em vista a alimentação da biomassa no pirólizador com o teor máximo de umidade (< 10 %) recomendado pela literatura (Figura 5.7). NIELSEN et al., (1977) relataram a grande quantidade de água presente em plantas laticíferas como é o caso da avelós.

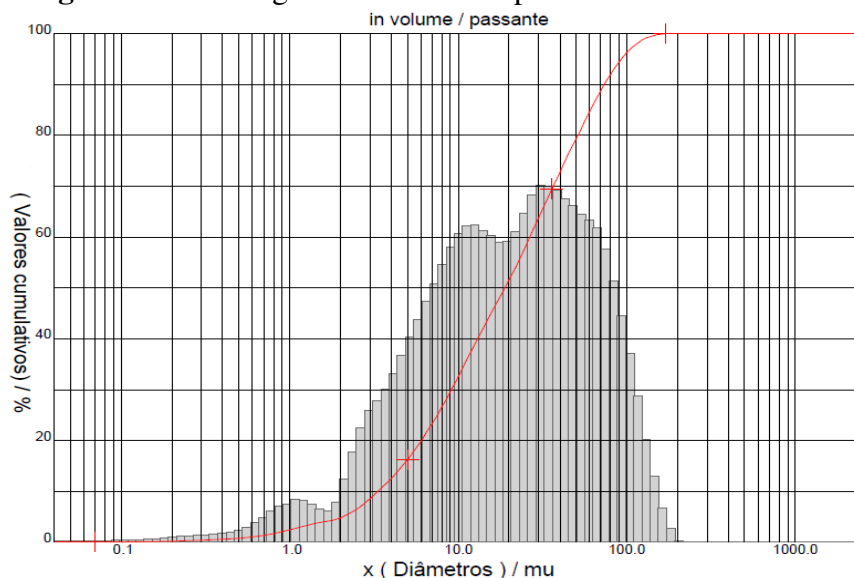
Observa-se na isoterma apresentada na Figura 5.7 que foram necessárias 25 horas para eliminação total da água presente na biomassa. Mesmo com a eliminação, conforme mencionado anteriormente, o reator foi alimentado com biomassa contendo 9,26 % de umidade, o que é constatado pela curva da isoterma, visto que se observa uma perda de massa até alcançar a estabilidade na ordem de 91%.

Figura 5.7- Perda de massa de água em relação ao tempo na temperatura de 55°C

Fonte: Autor

5.1.11- Análise granulométrica

Na Figura 5.8, é apresentada a curva de distribuição do tamanho das partículas do pó da biomassa de avelós.

Figura 5.8. Curva granulométrica do pó da biomassa de avelós

Fonte: Autor

A partir da curva de distribuição do tamanho das partículas do pó do avelós, observa-se que seu diâmetro médio é de 29,84 μm (0,03 mm).

5.2- Rendimento dos produtos de pirólise do pó da biomassa de avelós

O rendimento dos produtos da pirólise do pó da biomassa de avelós para diferentes temperaturas da reação foi avaliado dividindo-se a massa de cada fase obtida pela massa da biomassa processada no pirolisador. Os resultados são apresentados na Tabela 5.9. Ressalte-se que a avaliação do rendimento da fase gasosa não condensada foi realizada em um experimento subsequente, porém, somente para o ensaio que apresentou maior rendimento em bio-óleo ($T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, vazão de gás de $100\text{ cm}^3/\text{min}$ e rotação da centrífuga de 1320 rpm).

Tabela 5.9- Rendimentos dos produtos de pirólise da biomassa de avelós

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Rendimento em carvão (%)	Rendimento em bio-óleo (%)
350	34,0	6,70
400	36,4	5,18
450	32,7	8,12
490	49,5	3,20
520	52,9	2,90

Observa-se através dos dados apresentados na Tabela 5.9, que o rendimento máximo em bio-óleo foi da ordem de 8,12%, na temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na literatura (ZHANG et al., 2009), foi mostrado que o rendimento em bio-óleo aumenta com a temperatura até aproximadamente $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, diminuindo em seguida. Isto é justificado tendo em vista o craqueamento secundário dos vapores durante a pirólise, com aumento do rendimento em gás. No presente trabalho, a queda do rendimento inicia-se um pouco mais cedo, após a temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nesta temperatura o rendimento em carvão é menor e o teor de gases não condensáveis encontrado foi de 35,4% (Tabela 5.11).

Ressalte-se que para o fechamento do balanço de massa relativo à temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ necessita-se de um percentual mássico de 23,78%, o qual está relacionado às perdas de bio-óleo através do sistema (tubulações, equipamentos e acessórios), justificado por traços desse produto impregnado no carvão bem como presente na fase gasosa não condensada, sendo este último atribuído à ineficiência do processo de condensação dos vapores durante a pirólise. Além disso, foram encontrados também, no topo do pra-

to da centrífuga da coluna lavadora de gases pequenos volumes de carvão impregnado com bio-óleo, indicando arraste do carvão ocasionado pelo fluxo de gás inerte bem como pelo processo de centrifugação. Esta massa foi considerada nos cálculos do rendimento mesmo com a presença de traços de bio-óleo. Recomenda-se para essa massa úmida de carvão realizar um tratamento de lavagem a fim de separar as fases e avaliar com precisão os rendimentos.

Ressalta-se que a planta pirolítica utilizada no presente trabalho funciona apenas com um sistema de centrifugação no topo da coluna de condensação, sem comportar em seu interior, um trocador de calor com resfriamento de água. Outra possibilidade para otimizar o processo de condensação seria inserir à coluna existente uma outra em série, a fim de aumentar o rendimento em bio-óleo como também minimizar as perdas desse produto.

A Tabela 5.10 apresenta os resultados em rendimentos de bio-óleo, carvão e gases não condensáveis encontrados nas condições ótimas para o pó de avelós estudado no presente trabalho, os quais são comparados aos resultados encontrados por PEDROZA (2011) com lodo de esgoto, FIGUEIREDO (2011) com fibra de coco e FONTES (2011) com pó de madeira, os quais trabalharam com a mesma planta de pirólise do presente trabalho e em condições operatórias similares. Os resultados mostram um rendimento muito baixo em bio-óleo quando comparado aos da literatura para outros tipos de biomassas.

Ressalte-se que, para avaliação da massa de gás não condensável, o mesmo procedimento foi realizado por todos os autores anteriormente citados.

Vale salientar que, pelo fato da quantidade de biomassa processada no pirolisador ser pequena (pois tempos maiores têm provocado interrupção do experimento tendo em vista entupimento no sistema de alimentação da biomassa e no reator), qualquer resíduo não avaliado e, portanto, perdido, de qualquer produto acarreta um valor considerável em termos do cálculo do rendimento.

Ainda de acordo com a Tabela 5.10, os resultados apresentados mostram que todos os autores tiveram dificuldades em fechar o balanço de massa tendo em vista as perdas do bio-óleo através do sistema.

Tabela 5.10- Comparação dos rendimentos obtidos no processo de pirólise do avelós e de outras matérias primas processadas no mesmo pirolisador

Biomassa	Frações (%)				
	Bio-óleo	Finos de carvão	Gás não condensável	Balanco global	Perdas
Avelós	8,12	32,7	35,4	76,22	23,8
Lodo de esgoto*	9,1	61,9	16,0	87,6	12,4
Pó de serragem**	19,8	36,8	24,0	80,6	19,4
Fibra de coco***	18,1	21,7	37,6	77,4	22,6

*Experimento com T = 500 °C e vazão de inerte de 100 cm³/min.; ** Experimento com T= 570°C e vazão de inerte 200cm³/min e *** Experimento com T = 500 °C e vazão de inerte de 100 cm³/min.

5.3- Caracterização do Bio-óleo

As propriedades físico-químicas do bio-óleo obtido da pirólise do pó da biomassa de avelós na temperatura de 450 °C foram avaliadas, e os resultados encontram-se na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 Caracterização do bio-óleo do pó da biomassa de avelós

Análise	Bio óleo
Temperatura de obtenção (°C)	450
Viscosidade (cP) a 25°C	1,50
Densidade (g/cm ³)	1,36
pH	4,93
Percentual de água (Karl Fischer)	79,8
Poder calorífico superior (MJ/kg)	3,43

Considerada uma variável importante para aplicação de bio-óleos, a viscosidade se mostra adequada, pois, quanto menor a viscosidade, melhor e maior a fluidez do óleo

para circular entre as câmaras de motores e máquinas. Deste modo, a aplicação do bio-óleo de avelós parece promissora tendo em vista o baixo valor da viscosidade.

A densidade do bio-óleo de avelós teve como valor $1,36 \text{ g/cm}^3$, o qual é considerado um valor alto. Apesar desta propriedade ser de pouca importância como uma indicação de característica de combustão, tal fato não exclui o uso do bio-óleo como aditivos para resinas, óleos ou lubrificantes.

O poder calorífico superior (PCS) do bio-óleo analisado nesse trabalho foi muito abaixo dos valores encontrados na literatura. AYSE et al., (2006), encontrou para a *euphorbia rígida* um poder calorífico superior de $16,8 \text{ MJ kg}^{-1}$, valor muito superior ao encontrado para o avelós no presente trabalho ($3,43 \text{ MJ kg}^{-1}$). Isto provavelmente se justifica em detrimento da natureza dos constituintes do bio-óleo bem como a grande quantidade de água encontrada em sua composição, que foi constatada pela análise Karl-Fischer.

Na análise do teor de água por titulação Karl-Fischer o percentual de água presente no bio-óleo da avelós, foi de 79,74%, valor esta que comprova o alto teor de água presente no bio-óleo, justificado pela umidade inicial presente na biomassa bem como pelas reações ocorridas na pirólise como também nas ocorridas durante o processo de condensação e armazenamento do bio-óleo. Segundo ADÃO (2006), o bio-óleo apresenta alto teor de água, variando entre 15 a 30% em massa. Este alto teor de água no bio-óleo causa uma diminuição na viscosidade e densidade do bio-óleo, além de diminuir consideravelmente seu poder calorífico superior.

O valor encontrados para o pH foi de 4,93. Certamente devido a presença de cálcio e magnésio na biomassa, o teor de acidez foi considerado relativamente baixo se comparado aos valores encontrados para outras biomassas (Tabela 5.12), sendo apenas superior ao valor obtido para o lodo de esgoto. Este parâmetro é de suma importância, visto que uma alta acidez causa alta corrosividade, o que aumenta os cuidados com seu manuseio e transporte, além de diminuir a vida útil de máquinas e motores.

Tabela 5.12- Comparação das propriedades físico-químicas de diferentes bio-óleos e óleo diesel.

Propriedades do bio-óleo	Bio-óleo				Óleo diesel ⁴
	Presente trabalho (Avelós)	Fibra de coco ¹	Lodo ²	Pó de serragem ³	
pH	4,93	3,12	6,81	2,9	-
Densidade (g/cm ³)	1,36	1,16	1,05	1,1	0,82-0,85
Viscosidade (cP)	1,5(25°C)	4,6(30 °C)	3,1(20°C)	28,5 (39 °C)	2,0-5,0 (50 °C)
Poder calorífico superior (MJ kg ⁻¹)	3,43	11,17	16,91	16,3	43,0

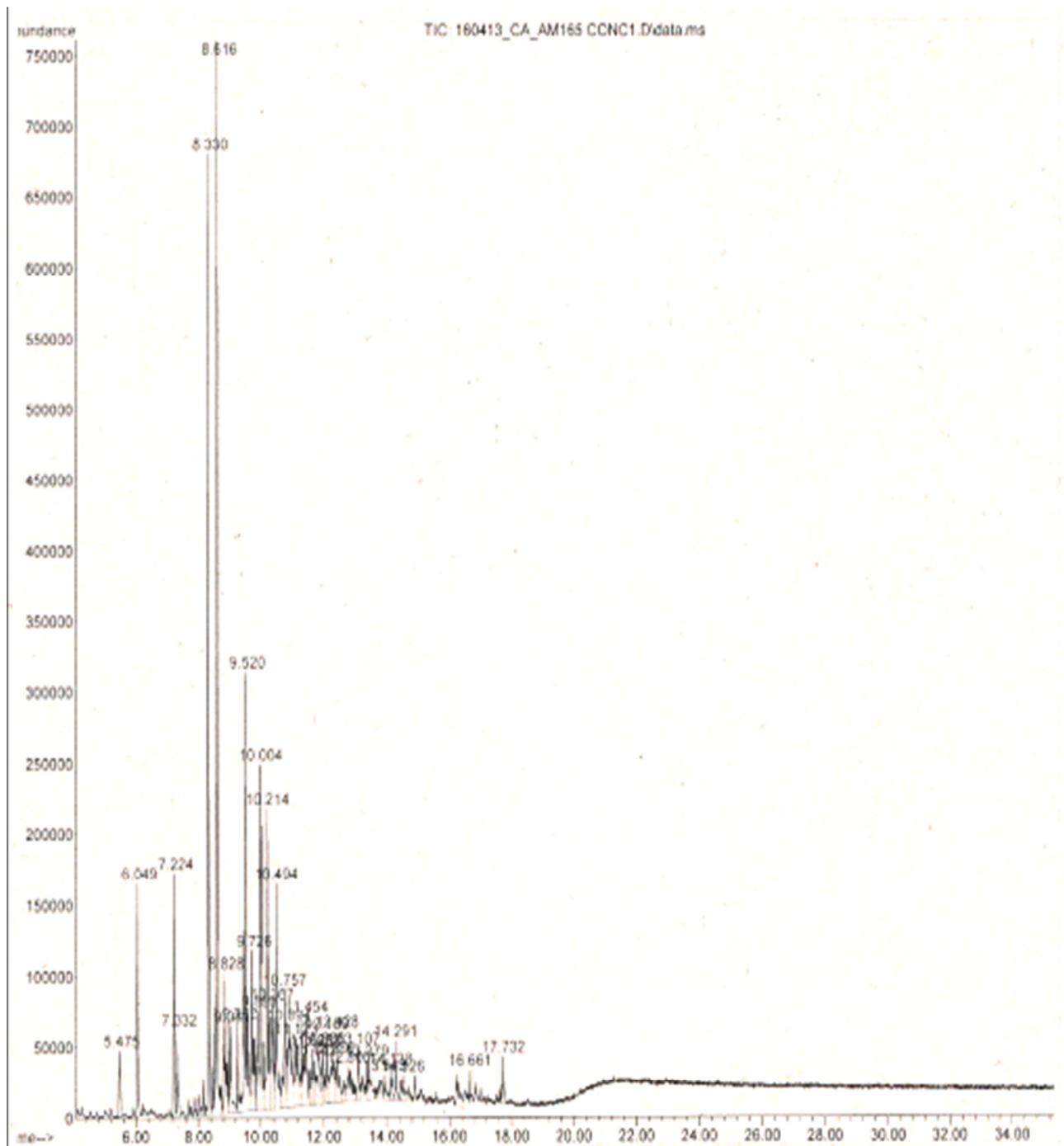
Fonte: ¹FIGUEIREDO (2011); ²PEDROZA (2011); ³FONTES (2011); ⁴SENSOZ et al, (2000).

5.3.1– Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/MS)

Uma caracterização química completa do bio-óleo da biomassa é muito difícil, por se tratar de uma mistura complexa de compostos principalmente com alto peso molecular (ALMEIDA, 2008), frequentemente presentes em pequenas quantidades.

O cromatograma referente à análise do bio-óleo de avelós é apresentado na Figura 5.9. A identificação dos picos é mostrado na forma de percentual normalizado, ou seja, dividindo-se a área percentual de cada constituinte pela área total correspondente à soma de todas áreas encontradas no cromatograma (Tabela 5.13). Apenas 25 compostos foram identificados, dentre os quais se destacam fenol, metilciclopentenona, dimetilciclopentenona e metoxifenol.

Figura 5.9- Cromatograma (modo varredura) do bio-óleo de avelós



Fonte: Autor

Tabela 5.13- Compostos presentes no bio-óleo produzido a partir do avelós determinados por CG/MS

Pico	*Tr (min)	Nome do composto	Área percentual
1	5,47	Ciclopentenona	0,99
2	6,04	Furanometanol	3,20
3	7,22	Metilciclopentenona	2,44
4	7,33	Furanil Etanona	1,21
5	8,33	Metil Ciclopentenona	10,56
6	8,61	Fenol	12,71
7	8,82	Dimetilciclopentenona	3,33
8	9,03	Piridinacarbonitrila	1,56
9	9,26	Dimetilciclopentenona	1,03
10	9,52	Dimetilciclopentenona	7,76
11	9,72	Metilfenol	2,91
12	9,88	Piridinacarbonitrila	1,64
13	10,00	Metilfenol	6,97
14	10,21	Metoxifenol	5,68
15	10,36	Não identificado	2,72
16	10,49	Não identificado	2,96
17	10,75	Não identificado	2,41
18	10,89	Não identificado	3,89
19	11,12	Etilfenol	2,88
20	11,45	CreosolG	3,56
21	11,62	Dianidro-Glucopirranose	1,31
22	11,71	Não identificado	1,41
23	11,85	Metenamina	1,50
24	11,98	Benzenopropanonitrila	1,16
25	12,10	Picolinamida	1,04
26	12,28	Etilmetilpirazina	2,28
27	12,42	Dihidroindenona	1,56
28	12,80	Não identificado	2,33
29	13,10	Isobenzenofuranona	0,98
30	13,37	Não identificado	1,51
31	13,94	Não identificado	0,52
32	14,13	Hidróxibenzenoacetoneitrila	0,63
33	14,29	Metiltiofeniletanona	0,73
34	14,52	Não identificado	0,96
35	16,66	Não identificado	0,43
36	17,73	Não identificado	1,09

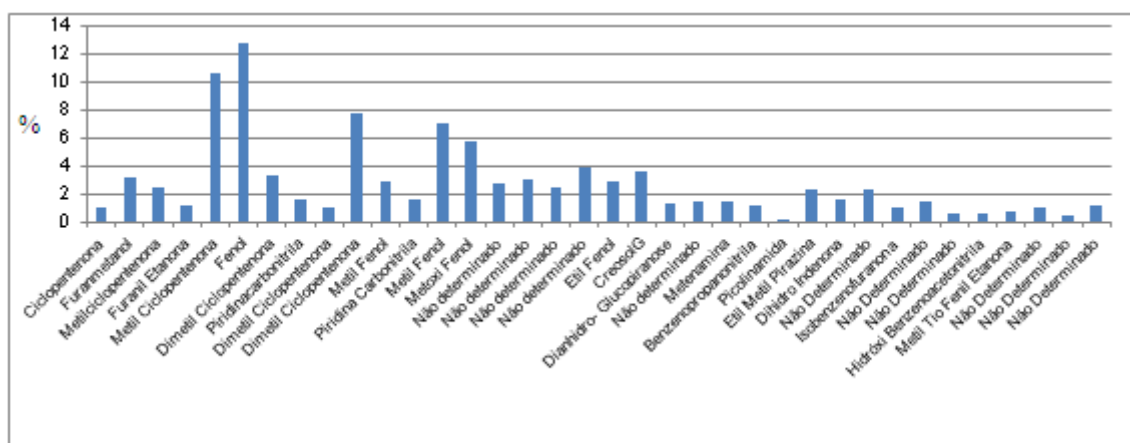
* Tempo de retenção

Observa-se, ainda na Tabela 5.13, que 30% dos constituintes presentes no bio-óleo são de natureza cetônica. Diante desse resultado, pode-se afirmar que o bio-óleo obtido do avelós, desde que tratado (destilação etc.) a fim de concentrar esse tipo de substância, pode ter potencial aplicação em aditivos de tintas. Ressalte-se que o bio-óleo produzido do avelós parece ser pouco constituído de grupos funcionais de natureza ácida (apenas ácido benzóico, ácido acrílico e ácido metacrílico foram identificados, mas não apresentaram picos significativos), o que seria uma boa indicação tendo em vista a sua aplicação.

Os principais produtos encontrados no bio-óleo são originados diretamente da decomposição térmica, em atmosfera inerte, dos constituintes da biomassa de origem (materiais lignocelulósicos), além de resíduos provenientes do látex que se encontram impregnados na estrutura dos galhos secos do avelós.

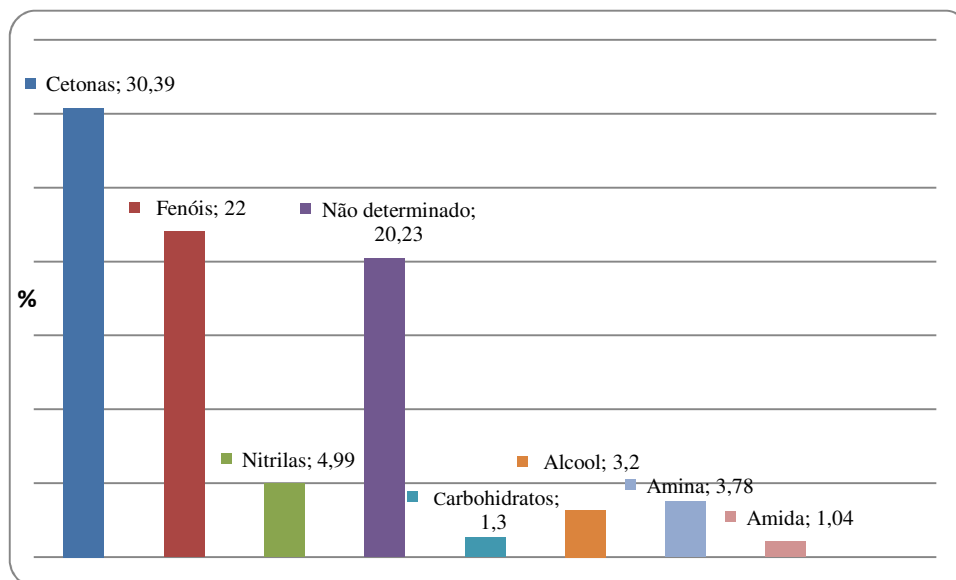
A Figura 5.10 apresenta a distribuição percentual para os constituintes do bio-óleo obtido da biomassa de avelós. O maior percentual encontrado foi para o fenol seguido de metilciclopentenona e dimetilciclopentenona.

Figura 5.10- Distribuição percentual dos produtos do bio-óleo de avelós



Fonte: Autor

A distribuição percentual dos grupos funcionais encontrados no bio-óleo do avelós é apresentada na Figura 5.11. Observa-se que o maior percentual (30%) é atribuído às cetonas seguido dos compostos fenólicos (22%). O grupo “não determinado” corresponde à soma dos percentuais de áreas de todos os picos que foram detectados por cromatografia, porém não foram identificados.

Figura 5.11. Distribuição percentual dos grupos funcionais do bio-óleo do avelós

Fonte: Autor

5.4. Caracterização dos finos de carvão

Na Figura 5.12, é apresentada uma imagem dos finos de carvão obtidos da pirólise do pó da biomassa de avelós.

Figura 5.12- Finos de carvão da pirólise do pó da biomassa de avelós

Fonte: Autor

5.4.1- Composição química (CHNS)

A composição química em porcentagem de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) dos finos de carvão provenientes da pirólise do pó da biomassa de avelós, é

mostrada na Tabela 5.14 e comparada com a composição dos finos de carvão obtidos no processo de pirólise de outras biomassas, conforme relatos de PEDROZA (2011) e FIGUEIREDO (2011), que trabalharam em condições semelhantes e na mesma unidade pirolítica. O oxigênio e o enxofre fecharam o balanço.

Tabela 5.14- Análise elementar dos finos de carvão obtidos no reator de cilindro rotativo e comparação com dados da literatura

Elementos	Análise Elementar		
	Presente trabalho	*Lodo de esgoto	**Fibra de coco
C	42,40	15,1	62,26
H	4,13	2,2	3,33
N	1,91	3,2	0,83
O + S	51,56	-	33,58

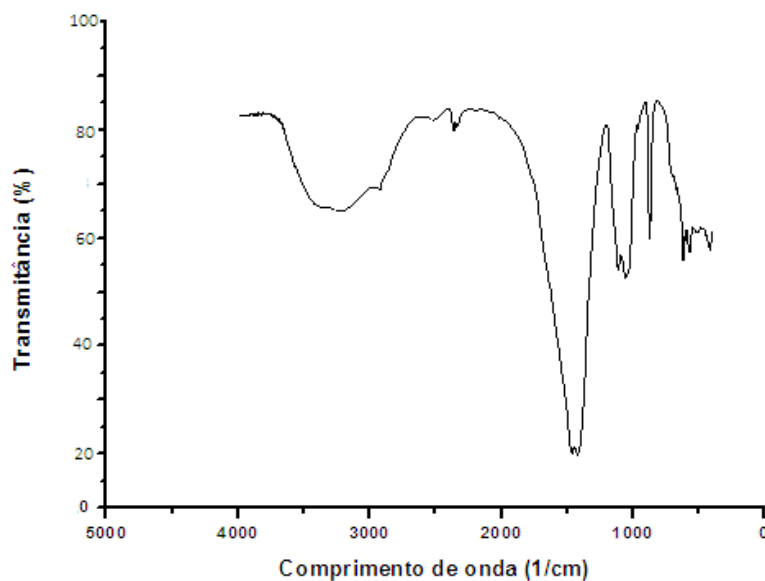
*PEDROZA., (2011)(T = 500°C; Vazão de inerte = 100 ml/min e rotação da centrífuga = 30 Hz); **FIGUEIREDO., (2011)(T = 500°C; vazão de inerte = 100 ml/min e rotação da centrífuga=20)

O carvão formado apresenta altos teores dos elementos carbono e oxigênio, os quais são originados principalmente da lignina pirolítica. MULLEN et al., (2010) encontraram os seguintes valores, na análise elementar para os finos de carvão provenientes da pirólise de espigas de milho em reator de leito fluidizado à temperatura de 500 °C, foram: C (77,6%), H (3,05%), N (0,85%), S (0,02%) e O (5,11%). PÜTUN, A.E et al.,(2005) realizaram a pirólise de resíduos da azeitona e seu melhor rendimento foi à 500 °C e a análise elementar apresentou uma composição de: C (74,6%), H (1,93%) , N (1,53%) e O (21,9%). ONAY; KOCKAR (2003), realizaram a pirólise da canola a uma temperatura de 550 °C, usando gás nitrogênio como gás de arraste a 100 cm³/min e obtiveram como resultado C (86,4%), H (2,1%), N (5,9%) e O (5,6%). Não há na literatura dados da análise elementar sobre finos de carvão da avelós (nem de plantas similares), visto que não há trabalhos envolvendo a pirólise dessa planta.

5.4.2- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos finos de carvão

O espectro na região do infravermelho realizado para os finos de carvão do pó da biomassa de avelós obtidos a 450 °C é apresentado na Figura 5.13.

Figura 5.13- FTIR dos finos de carvão do pó da biomassa de avelós (450°C)



Fonte: Autor

A Tabela 5.15 apresenta as principais bandas de absorção obtidas na análise e suas respectivas atribuições, em conformidade com a Figura 5.13.

Tabela 5.15- Atribuição das bandas no FTIR dos finos de carvão da biomassa de avelós obtidos a 450 °C

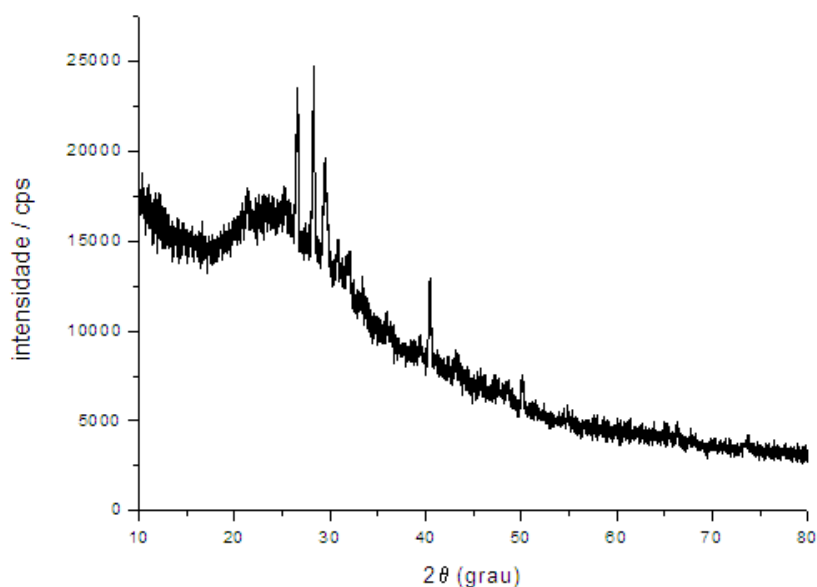
Comprimento de onda (1/cm)	Atribuição
3100-3500	Vibração de estiramento do grupo O-H
2350	Estiramento do grupo C≡N
1400- 1500	Vibrações de deformação do grupo C-H
1100- 1200	Deformação angular fora do plano =C-H
900	Presença do grupo nitrila

Foi constatado que houve alterações consideráveis na estrutura do pó da biomassa de avelós quando transformada em carvão. A mudança nas absorções se deve principalmente à saída da maioria dos compostos lignocelulósicos, restando basicamente àqueles relacionados à lignina.

5.4.3- Difratoograma de raios X (DRX) dos finos de carvão

O DRX dos finos de carvão do pó de avelós (Figura 5.14) foi realizado visando identificar se, após a pirólise, haveria uma maior cristalização de suas fases, visto que há elementos inorgânicos em sua estrutura e poucos picos foram observados em seus galhos desidratados, como já foi mostrado.

Figura 5.14- DRX para os finos de carvão do pó da biomassa de avelós obtidos a 450 °C.



Fonte: Autor

Os poucos picos apresentados indicam provável presença de compostos inorgânicos como óxido de silício, dolomita e fosfato de magnésio. Por fim, pode-se afirmar que, mesmo após tratamento térmico, a estrutura dos finos de carvão ainda se mostra amorfa em quase toda sua forma, com poucos sinais de cristalização.

5.4.4- Fluorescência de raios X (FRX) para os finos de carvão

Na Tabela 5.16, são apresentados os resultados do FRX para os finos de carvão do avelós obtidos a 450 °C.

Tabela 5.16. Fluorescência de raios X para os finos de carvão do pó da biomassa de avelós obtidos a 450 °C.

Parâmetro	Resultado
Potássio	39,61
Cálcio	37,94
Magnésio	10,96
Cloro	3,34
Fósforo	2,82
Sódio	1,72
Ferro	1,06
Enxofre	0,84
Silício	0,63
Manganês	0,51
Alumínio	0,36
Iodo	0,14
Estrôncio	0,01

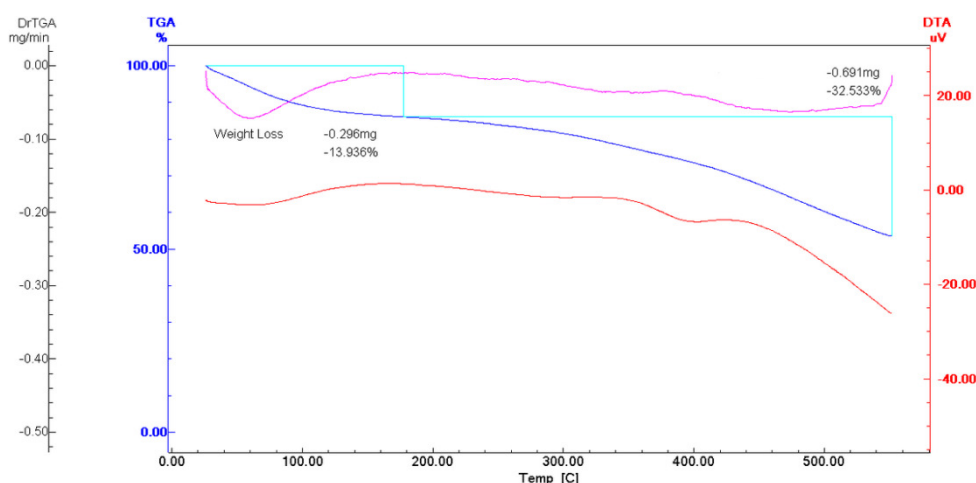
Com base nestes resultados e comparando com aqueles da biomassa, pode-se afirmar que os elementos titânio, estrôncio e nióbio presentes na biomassa não aparecem nesta análise. Ressalte-se também um aumento na concentração do potássio, magnésio e fósforo, aumento este que pode ser atribuído à sublimação desses elementos para a fase vapor. Como o percentual de cada elemento é calculado em função da área percentual total normalizada, em comparação com a biomassa, essa área é bem menor aumentando assim o percentual desses elementos na composição.

Tendo em vista a presença de elementos como o potássio com alto percentual na estrutura do carvão, recomenda-se avaliar esse resíduo como catalisador ou suporte catalítico em reações de oxidação, de efluentes fenólicos, uma vez que o potássio é um elemento importante que pode promover a desmineralização dos compostos fenólicos em CO₂ e água. Esta avaliação foi feita com catalisadores a base de óxidos de manganês, cério e paligorsquita impregnados com potássio (SANTIAGO, 2010).

5.4.5- Análise Termogravimétrica (TG) dos finos de carvão

Na Figura 5.15, é apresentada a análise termogravimétrica para os finos de carvão obtidos do pó da biomassa de avelós a 450 °C.

Figura 5.15. Curva TG dos finos de carvão do pó da biomassa de avelós



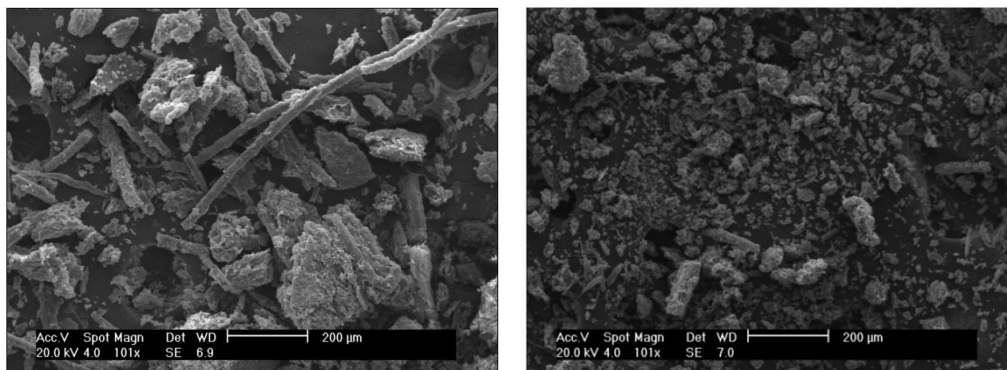
Fonte: Autor

Observa-se, na curva TG, duas perdas, uma inferior a 100 °C, que pode ser considerada como umidade absorvida pelo próprio carvão durante seu tempo de armazenamento, e uma segunda perda que se deve provavelmente à decomposição da lignina ainda presente, ficando apenas o carbono fixo, pois a lignina é mais difícil de desidratar do que a celulose ou a hemicelulose (PÜTÜN. A; VAROL; PÜTÜN. E, 2007). A pirólise da lignina gera mais carvão residual do que a pirólise da celulose.

5.4.6- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos finos de carvão

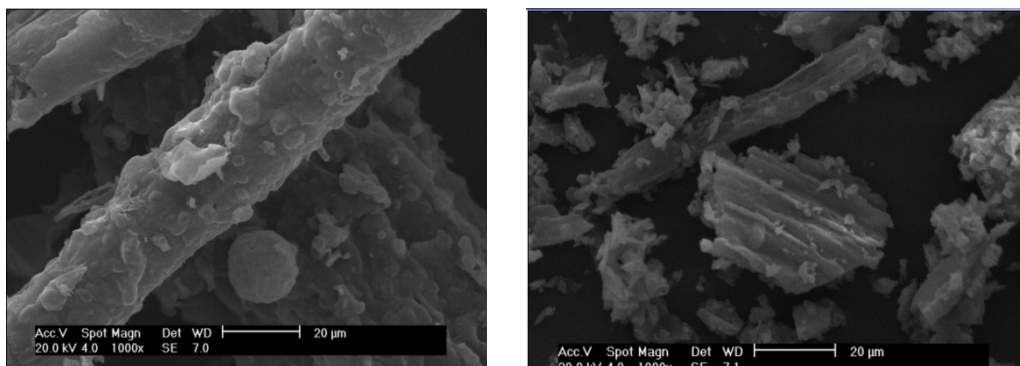
As Figuras 5.16 (a), (b), (c) e (d), mostram as imagens da Microscopia Eletrônica dos finos de carvão do pó da biomassa de avelós obtidos na pirólise a 450 °C e 520 °C.

Figura 5.16 (a) Finos de carvão 450°C (101x) **Figura 5.16 (b)** Finos de Carvão 520°C(101x)



Fonte: Autor

Figura 5.16 (c) Finos de carvão 450°C (1000x) **Figura 5.16 (d)** Finos de carvão 520°C (1000x)



Fonte: Autor

Pode-se observar, na Figura (a), que os finos de carvão estão distribuídos de forma irregular, em diversos tamanhos e formas: tanto lineares como em pedaços menores com contornos irregulares. Na Figura (b), observa-se que a uma temperatura maior, houve uma maior decomposição dos finos de carvão. Nota-se também uma distribuição mais regular, com estruturas menores, mas, ainda assim, com contornos irregulares. Nas Figuras (c) e (d), nota-se com mais precisão os contornos de ambas as estruturas e com isso, pode-se concluir que tanto a 450 °C quanto a 520 °C, os finos de carvão não apre-

sentam porosidade, o que pode dificultar a dispersão do calor durante sua queima. Porém, tal carvão, ainda assim, pode ser utilizada para outros fins, e em especial, quando se deseja uma maior estabilidade térmica ou ainda, uma queima mais lenta.

5.5. Caracterização da fase gasosa não condensável

A análise dos gases não condensáveis mostra o percentual médio da composição dos produtos (razão entre a área individual de cada constituinte e a total). Os percentuais normalizados se encontram apresentados na Tabela 5.17. As análises foram feitas em triplicatas visando uma maior confiabilidade dos resultados.

Tabela 5.17- Percentual (%) de gases não condensáveis gerados na pirólise do pó da biomassa de avelós e comparação com outras biomassas.

Constituintes	Presente trabalho	*Lodo de esgoto	**Fibra de coco
CO ₂	3,630	25,50	39,45
CH ₄	86,10	-	5,260
CO	2,450	12,50	30,64
C ₃ H ₈	7,840	n.i	0,580
H ₂	n.i	n.i	n.i

n.i: não identificado.

*PEDROZA, (2011) T=520 °C; vazão de inerte = 100 mL/min; rotação da centrífuga = 20 Hz

**FIGUEIREDO, (2011) T = 500 °C; vazão de gás inerte = 100 mL/min; rotação da centrífuga = 20 Hz

A alta produção de metano e comparativamente, também de propano na pirólise do pó de avelós mostra que o processo é interessante do ponto de vista industrial, uma vez que esses gases apresentam potencial energético, podendo ser utilizado, como fonte de aquecimento ou mesmo como combustível em residências, veículos e indústrias (caldeiras). Destaque-se que o CH₄ pode ser também utilizado nas indústrias para a produção de metanol, amônia e ureia. Desta forma, seria interessante desenvolver o processo de pirólise do pó do avelós para geração de metano utilizando-o como fonte de energia. Apesar da Tabela 5.18 acima apresentar dados percentuais dos demais constituintes (CO₂ e CO) com outras biomassas e em condições de temperatura mais elevada, mesmo em temperaturas inferiores (450 °C) a fase gasosa obtida da pirólise do avelós parece ser bastante interessante tendo em vista suas aplicações.

Segundo DINIZ, (2005), dependendo da biomassa e dos parâmetros utilizados, na fase gasosa não condensável pode predominar CO, CO₂, CH₄, e, apenas pequenas quantidades de H₂ e hidrocarbonetos maiores.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões

6. Conclusões e Sugestões

6.1. Conclusões

Durante o desenvolvimento deste trabalho, foi realizado o processo de pirólise do avelós (*Euphorbia tirucalli* Linn) em um reator de cilindro rotativo, no intervalo de temperatura entre 390 e 520 °C, mantendo-se constante a vazão de gás de arraste (N₂ a 100 mL/min), rotação da centrífuga de condensação do bio-óleo de 1320 rpm (22 Hz), e vazão de biomassa de 540 g/h. Nestas condições conclui-se, que:

- 1- A pirólise desenvolvida com a biomassa do pó de avelós *euphorbia tirucalli* constitui-se como o primeiro trabalho desta natureza a ser realizado com este tipo de matéria prima.
- 2- O presente trabalho foi um ponto de partida para o aproveitamento dessa matéria prima (avelós), pouco explorada principalmente na região nordeste, e que pode, imaginando-se uma produção em escala maior de bio-óleo ou mesmo de gás metano, trazer enormes benefícios com o processo pirolítico, no que diz respeito aos aspectos socioeconômicos para a região.
- 3- O rendimento em bio-óleo aumenta com o crescimento da temperatura diminuindo em seguida em decorrência do craqueamento desse produto em gases não condensáveis. O rendimento máximo em bio-óleo obtido da pirólise do pó do avelós foi de 8,12 %, na temperatura de 450°C.
- 4- Em termos da biomassa do pó do avelós, esta apresenta alto teor de matéria orgânica (78,3% constatado pelo teor de materiais voláteis) e de carbono fixo (7,11 % encontrado na análise elementar) o que a torna uma matéria prima atrativa como potencial na produção de biocombustíveis.
- 5- O bio-óleo obtido da pirólise do avelós apresenta baixa acidez (pH = 4,93), baixa viscosidade (1,5 cp), baixa capacidade calorífica (3,43 kJ/kg), poucos produtos ácidos, elevado teor de água (79,74%). Além disso, é constituído basicamente de compostos cetônicos (30 %) e fenólicos (22%), destacando-se o metilciclopentanona (10,5%) e o fenol (12,8%).

6- Visando alguma aplicação do bio-óleo é necessário, reduzir de sua composição a quantidade de água e concentrá-lo mais nos produtos encontrados em maiores percentuais, ou seja, cetonas ou compostos fenólicos.

7- A fase gasosa não condensada originada do processo de pirólise é constituída basicamente de metano (86,1%) o que a torna atrativa em aplicações para fins energéticos e comerciais.

8- O resíduo sólido obtido da pirólise, o carvão, apresenta em sua estrutura elevado teor em potássio o qual pode ser interessante em aplicações nos processos oxidativos de efluentes industriais, em particular contendo compostos fenólicos.

9- A energia de ativação (232,92 – 392,84 kJ/mol) para degradação da biomassa avaliada por TG/DTA, no intervalo de temperatura da reação (440 – 519,8 °C), e taxa de aquecimento de 5 e 10 °C/min é dependente da temperatura, da sua natureza e da composição da biomassa. A degradação do avelós exige maior energia quando comparada a outros tipos de biomassa, o que se justifica provavelmente pela dificuldade em retirar a lignina da sua estrutura. No intervalo de temperatura estudado no presente trabalho, apenas 24,2% desse produto é transformado contra 30,43% da fibra do coco seco.

6.2. Sugestões

Para uma continuidade do presente trabalho sugere-se:

1- Modificar o sistema de condensação dos vapores da pirólise inserindo na coluna um trocador de calor multitubular a fim de aumentar o rendimento em bio-óleo;

2- Utilizar um sistema de aquecimento do reator utilizando um forno que contenha pelo menos três zonas de aquecimento a fim de redistribuir o perfil de temperatura mais uniforme ao longo do reator. Esta medida pode minimizar a condensação prévia de parte dos vapores do bio-óleo na saída do reator evitando que esse produto venha se misturar com o carvão;

3- A fim de minimizar as perdas de carvão e bio-óleo através do sistema, avaliar o processo de pirólise da biomassa com novos valores da vazão de gás inerte e rotação da centrífuga da coluna de condensação;

4- Analisar on-line por cromatografia os produtos gasosos não condensáveis, a fim de avaliar a concentração de cada constituinte;

- 5- Substituir o gás inerte N₂ pela fase gasosa não condensada originada da pirólise da biomassa para o interior do reator;
- 6- Estudar as aplicações dos produtos obtidos da pirólise do avelós: bio-óleo, carvão e fase gasosa;
- 7- Elaborar um modelo cinético macroscópico levando em conta a natureza dos elementos dos grupos funcionais originados no processo;
- 8- Tratar cataliticamente os vapores da pirólise do avelós.

Referências

Referências

- ADÃO, D. C. **Avaliação Físico- Química de Bio –óleo e Biocombustível como Aditivo para Combustíveis Fósseis**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Londrina, 2006.
- ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, dapalha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gás óleo em craqueamento catalítico**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
- ARAÚJO, J. H. B.; GONCALVES, D. M.; SILVA, M. V.; MARTINS, G. H. **Study of in vitro Antibacterial Activity of Latex of Euphorbia Tirucalli**. The Canadian Journal of Clinical Phamacology, v. 15, p. 422-422, 2008.
- ATES, F.; PÜTÜN, A. E.; PÜTÜN, E. **Catalytic pyrolysis of perenial shrub, *euphorbia rigida* in the water vapour atmosphere**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2005.
- ATES, F.; PÜTÜN, A.E.; PÜTÜN, E. **Fixed bed pyrolysis of *Euphorbia rigida* with difernt catalysts**. Energy Conversion & Management, 2004.
- ATES, F.; PÜTÜN A.E.; PÜTÜN.E. **Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts**. Fuel, 2006.
- BHATIA, V. K.; MITTAL, K. G.; MEHROTRA, R. P.; GARG, V. K.; MEHROTRA, M.; SARIN, R. K.; KAPOOR, V.B.; GUPTA, S.C. **Catalytic conversion of *Euphorbia Neriifolia* biocrude into petroleum hydrocarbons**. Shot Communication. Fuel, 1988.
- BEHERA, B. K.; MIDHA, N.; ARORA, M.; SHARMA, D. K. **Production of petroleum hydrocarbons, fermentable sugars and ethanol from *Tabernaemontana Divaricata*: a new fuel crop and renewable resource of energy**. Energy Convers, 1994.
- BRIDGWATER, A. V. **An introduction to fast pyrolysis of biomass for fuels and chemicals**. Fast pyrolysis of Biomass: A handbook. CPL Press, Newburry, UK, 1999.
- BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. **Fast pyrolysis processes for biomass**. Renew. Sust. Energy Rev. n. 4, p. 1 – 73, 2000.

- BRIDGWATER, A.V. **Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass**. Chemical Engineering Journal, 2003.
- BRIDGWATER, T. **Biomassa Fats Pyrolysis**. Bioenergy Research Group, Aston University. Birmingham, UK, 2007.
- BROWN, G.; HAWKES, A. D.; BAUEN, A.; LEACH, M. A. **Biomass Applications**. Centre for Energy Policy and Technology. Imperial College London, UK, 2005.
- CALVIN, M. **Petroleum plantations for fuel and materials**. Bioscience, pp. 533-538, 1979.
- CANTO, C.; SCANO, G.; BOUFALA, J. **Flash-pyrolysis bio-oil in a medium speed diesel engine**, 1994.
- CASEIRO, B. M.; FERREIRA, E. P.; GRILLO, J. G. B.; ARAÚJO, J. H. B. **Estudo do Potencial de Cura de Formas de Câncer Utilizando Avelos (*Euphorbia Tirucalli*)**. Camboriú- UFSC, 2006.
- DECLERCK, M; SMETS, PH.; SMETS, J. **Euphorbia Project: Renewable energy production through the cultivation and Processing of semi arid land biomass in Kenya**. Tradictionel Eletrobel Engineering. Palz.W.; Coombs.J.; Hall.D.O. "Energy from Biomass". Elsevier Applied Science Publishers, p 40-44, 1985.
- DINIZ, J. **Conversão Térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bio-óleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**. [s.n]. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS, 2005.
- DUKE, J.A. **Handbook of Energy Crops. Purdue University centre for new crops and plant products**, 1983.
- FIGUEIREDO, L. A. **Pirólise Termoquímica de pós de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bio-óleo**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.
- FONTES, L. A. O. **Desenvolvimento de uma unidade de pirólise com reator de cilindro rotativo**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

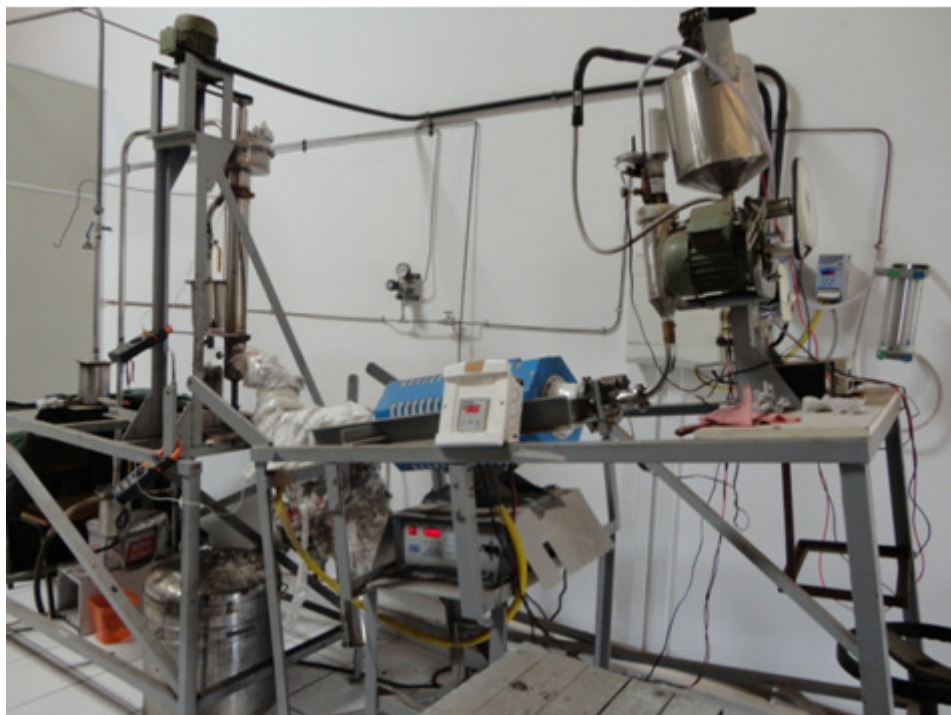
- GUEDES, G. N.; SOUZA, A. S.; ALVES, L. S. **Eficiência agrônômica de inoculantes em feijão-caupi no município de Pombal – PB**. Revista Verde, v. 5, n. 4, p. 82-96, 2010.
- KALITA, D.; SAIKIA, C. N. **Chemical constituents and energy content of some latex bearing plants**. Bioresource Technology, 2003.
- LEIVA, C. R. M. **O emprego da termogravimetria na determinação da energia de ativação no processo de combustão de oleos combustíveis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos, 2005.
- LORENZI, H.; MATOS, F.J.A. **Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas**. 2.ed., Nova Odessa-SP: Instituto Plantarum, 2008.
- MACHADO, M. M. **Perfil fotoquímico ea avaliação das principais efeitos biológicos e imunológicos in vitro da *Euphorbia tirucalli***. Dissertação de Mestrado. Santa Maria-RS, 2007.
- MANSOR, H; ALI, M. **Antifungal activity of pyrolytic oils of tar from rubberwood (*hevea brasiliensis*) pyrolysis**. Journal of Tropical Forest Science 4(4): 294-302, 1991.
- MARTINI, P. R. R. **Conversão Pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos**. [s.n]. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS, 2009.
- MULLEN, C.A.; BOATENG, A. A.; GOLDBERG, N. M.; LIMA, I. M.; LAIRD, D. D.; HICKS, K. B. **Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis**. Mass and Bioenergy 34.67–74, 2010.
- NIELSEN, P. E., NISHIMURA, H., OTVOS, J. W. and CALVIN, M. **Plant Crops as a source of fuel and hydrocarbon like materials**. Science, 198: 942 – 944, 1977.
- ONAY, O.; KOCKAR, M. O. **Slow, fast and flash pyrolysis of rapessed**. Renewable energy 28(2003)2417-2433.
- PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

- PÜTÜN, A. E.; OZCAN, A.; GERÇEL, H.F.; PÜTÜN, E. **Production of bio-crudes from biomass in a fixed-bed tubular reactor: product yields and compositions.** Fuel, 2001.
- PÜTÜN, A. E.; ATES. E.; PÜTÜN, E. **Producing carbonaceous products from euphorbia rigida by pyrolysis.** American carbon society - print edition; 3; 1903-1909, 2007.
- PÜTÜN, A. E.; VAROL, E. A.; PÜTÜN, E. **Slow pyrolysis of pistachio shell.** Fuel .,volume 86, issues 12-13, august, 2007.
- PADMAJA, K.V.; ATHEYA, N.; BAHTNAGARA, K.; SINGH, K. K. **Conversion of Calotropis prococera biocrude to liquid fuels using thermal and catalytic cracking.** Fuel, 2008.
- PINILLA, J. L.; UTRILLA, R.; LÁZARO, M. J.; SUELVES, I.; MOLINER, R.; PALACIOS, L.M. **A novel rotary reactor configuration for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers.** International Journal of Hydrogen Energy, n. 34, p. 8016-8022, 2009.
- ROCHA, J. D.; OLIVARES-GOMEZ, E.; MESA PERÉZ, J. M.; CORTEZ, L. A. B.; SEYE, O.; BROSSARD GONZÁLEZ, L. E. **The demonstration fast pyrolysis plant to biomass conversion en Brazil.** *Proceedings of the VII World Renewable Energy Congress*, Germany, p. 5, 2002.
- ROCHA, J. D.; PEREZ. J. M. M.; CORTEZ. L. A. B. **Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa.** UNIFEI – Itajubá. Curso “Energia na Industria de Açúcar e Álcool, 2004.
- RUSSO, D.; DASSISTI, M; LAWLOR, V.; OLABI, A. G. **State of art of bio-fuels from pure plant oil.** Renew. Sust. Energ. Rev., Vol. 16, p.4056, 2012.
- SENSOZ,S.;ANGIN.,D.; YORGUN.,S. “Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L): Fuel properties of bio-oil”. Biomass and Bioenergy, n.19, p.271-279, 2000.
- SANTIAGO, A. F. J. **Oxidação Úmida de Fenóis com Catalisadores de Ferro Suportado em Argilominerais em Reator de Leito de Lama(Slurry).** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.
- SEYE, O.; BARBOSA, L.; CORTEZ,A.; GÓMEZ.E .O. **Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos.** An. 3. Enc. Energ. Meio Rural, 2003.

- VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F.; PEDROZA, C. M. **O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão.** Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p. 01-106, jan./jun, 2011.
- VYAZOVKIN, S.; DOLLIMORE, D.; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1996,36, 42.
- VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N.; *Anal. Chim. Acta* 1997,355, 175.
- VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A.; *Thermochim. Acta* 1999,340-341, 53.
- ZHANG, H.; XIAO, R.; HUANG, H.; XIAO, G. **Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor,** *Biore-source Technology* 100 (2009) 1428–14.
- Creating my own garden of the Hesperides [homepage na internet]. Acesso em 27/07/2013. Disponível em: <http://myhesperidesgarden.wordpress.com/2013/02/26/euphorbia-rigida-plant-of-the-moment/>
- RW Paisagismo [homepage na internet]. Acesso em 27/07/2013. Disponível em: <http://rwpaisagismo.blogspot.com.br/2011/05/escultorica-avelos.html>

Anexos

Anexo A: Dispositivo experimental (planta pirolítica) utilizado no presente trabalho.



Fonte: Autor

Anexo B: Procedimento para análise FDA/FDN (ANCOM)

Reagente: água destilada

Procedimento experimental:

- 1- Confeccionar um pequeno saco de TNT e identificá-lo.
- 2- Manter o saco em estufa a uma temperatura de 105°C por um período entre 20 e 30 minutos.
- 3- Retirar o saco da estufa e mante-lo por 30 minutos em um dessecador. Passado este tempo, pesar tara do saco e anotar em modelo de tabela.
- 4- Na balança deve-se pesar $\pm 0,550$ g ASA (0,450 a 0,550) da amostra e coloca-lo no saco de TNT, que será selado e levado ao ANKOM.
- 5- Colocar a solução de FDN até cobrir completamente as amostras. Ligar a máquina.
- 6- Observar quando a temperatura alcançar 100°C e marcar uma hora, após este tempo recolher a solução de FDN.
- 7- Lavar as amostras, com 3 banhos de água destilada fervida (lavagem realizada por 5 minutos com apenas a agitação ligada).
- 8- Após lavagens, as amostras são levadas para a estufa e deverão ficar de 3 a 4 horas a 105°C.
- 9- Por fim, os sacos são colocados em dissecador por 30 minutos e depois pesados.

Cálculos:

$$Peso_{FDA} = (m_{cadinho} + FDA) - m_{cadinho\ seco}$$

$$FDA_{MS} = \frac{\left(\frac{Peso_{FDA}}{FDA}\right)}{100} \cdot 100$$

$$\% FDA\ ou\ \% FDN = \frac{(M_{cadinho} + FDA) - m_{cadinho\ seco}}{peso\ da\ amostra} \cdot 100$$

Procedimento de análise da determinação da lignina pelo método “KLASON”

Reagentes:

Água destilada

Acetona

Solução KLASON

Procedimento experimental:

- 1- Fazer o FDA e após, colocar os sacos de TNT na estufa por um período entre 2 a 3 horas.
- 2- Após a estufa, colocar de molho na solução Klason (ácido sulfúrico a 72%) numa temperatura de 15 °C por 3 horas.
- 3- Mexer de hora em hora a solução e posteriormente, desprezar a solução Klason e retirar os sacos de TNT.
- 4- Lavar os sacos com água destilada por no mínimo 3 vezes e depois colocar de molho em acetona por 2 ou 3 minutos.
- 5- Após retirar da acetona, coloca-los em bandeja para secar.
- 6- Após completamente seca a acetona, colocar em estufa por um tempo entre 2 a 3 horas. Depois deste período, retirar da estufa e deixar meia hora no dessecador e posteriormente pesar os sacos, por fim, realizar balanço de massa e assim encontrar o percentual de lignina.