

**DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR DE CARBONIZAÇÃO
PRESSURIZADA PARA RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

IGOR ALBERTO SILVA GOMES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR DE CARBONIZAÇÃO
PRESSURIZADA PARA RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

IGOR ALBERTO SILVA GOMES

ORIENTADOR: PROF. DR. CARLOS ALBERTO GURGEL VERAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

BRASÍLIA/DF: MAIO - 2011

PUBLICAÇÃO: ENM.DM-160/2011

BRASÍLIA/DF: MAIO - 2011

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR DE CARBONIZAÇÃO
PRESSURIZADA PARA RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

IGOR ALBERTO SILVA GOMES

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE
BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**

APROVADO POR:

**Prof. Dr. Carlos Alberto Gurgel Veras (Departamento de Engenharia Mecânica/UnB)
(Orientador)**

**Prof. Dr. Armando Azevedo Caldeira Pires (Departamento de Engenharia
Mecânica/UnB)
(Examinador interno)**

**Prof. Dr. Patrick Louis Albert Rousset (Centre de Cooperation Intern. En Recherche
Agron. pour le Développement, Departement Des Forêts, Upr 42 Biomass Energie)
(Examinador externo)**

BRASÍLIA/DF, 20 DE MAIO DE 2011

FICHA CATALOGRÁFICA

GOMES, IGOR ALBERTO SILVA

Desenvolvimento de um reator de carbonização pressurizada para resíduos agroindustriais
[Distrito Federal] 2011.

xix, 110p., 210 x 297 mm (ENMC/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2011).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia

Departamento de Engenharia Mecânica

1. Biomassa

2. Resíduos

3. Carbonização

4. Pressurização

I. ENM/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

GOMES, IGOR ALBERTO SILVA (2011). Desenvolvimento de um reator de carbonização pressurizada para resíduos agroindustriais. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 126p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Igor Alberto Silva Gomes

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO: Desenvolvimento de um reator pressurizável de carbonização para resíduos agroindustriais.

GRAU: Mestre

ANO: 2011.

É concedido à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Igor Alberto Silva Gomes
Trav. Dr. Enéas Pinheiro s/nº
66095-100, Caixa Postal 48, Belém, PA – Brasil
igor_brunini@hotmail.com / igor@cpatu.embrapa.br

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que pela sua grande bondade de sempre me dar conforto e acalento nos momentos que mais acreditei que nada daria certo, e por ao meu lado colocar pessoas que são o significado vivo de bondade, carinho e respeito. Sou grato por ser sortudo de ter duas famílias, que agradeço aqui da maneiras mais simples, porém com a total certeza que cada pessoa citada sabe o que este trabalho significou, a vocês meus pais biológicos (Ironeide e Carlos Alberto Gomes) e de consideração (Adriana e Dilson Andrade), o meu enorme muito obrigado por todo o amor, carinho, dedicação, respeito e companheirismo ao longo dessa jornada. Aos irmãos, biológicos (Ananda Gomes) e de consideração (Armando Andrade) pelas brincadeiras, diversões e conversas que muito me motivaram a concluir esse projeto. Não tenho como citar todos da família, mas cada um sabe o quanto foi e é importante na minha vida, a vocês o meu muito obrigado.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Carlos Alberto Gurgel Veras pelas idéias, pelos incentivos, elogios e principalmente pela confiança, de acreditar que no meio de tantas dificuldades esse projeto poderia ser realizado.

Não podem ser esquecidos os grandes, velhos e novos amigos que cada um da sua maneira me incentivou a concluir essa etapa da minha vida, são muitos, porém os principais são: Carlos Alberto Saldanha, Fernanda Nascimento, Iury Colatto, Juliana dos Santos, Ângela Nogueira, Felipe Dias, Simone Soares e Vitória Pinto.

A equipe do SG-9 que sem a sua força tarefa nenhum experimento poderia ter sido realizado ao Arhur, Marcão, Pereira, Wesley, Xavier, Carlão e Jackson.

Agradeço a secretária do programa de pós-graduação, Isabel Rodrigues, pelo carinho e consideração ao me ajudar. Ao auxiliar do bloco “G”, Filipe de Carvalho pela paciência, boa vontade e incentivo.

Em especial agradeço ao Dr. José Dilcio Rocha que muito mais do que um chefe, foi um pai-amigo no final dessa minha trajetória, compreensivo e dedicado, nossas conversas jamais serão esquecidas e torço para que outros tenham a felicidade de ouvir tão bons conselhos como os que me foram dados.

Agradeço a todos que passaram, participaram, conviveram e infelizmente partiram da minha vida. Sem o aprendizado que tive com vocês, nada seria possível e nenhum objetivo teria porque ser almejado e hoje a minha felicidade não seria tão completa.

*Eu andarei vestido e armado, com as armas de São Jorge.
Para que meus inimigos tendo pés não me alcancem, tendo mãos
não me peguem, tendo olhos não me enxerguem e nem pensamentos
eles possam ter para me fazerem mal.*

*Armas de fogo o meu corpo não o alcançarão, facas e lanças se
quebrarão sem ao meu corpo chegar, cordas e correntes se
arrebentarão sem o meu corpo amarrarem.*

*Jesus Cristo me proteja e me defenda com o poder de sua Santa e
Divina Graça, a Virgem Maria de Nazaré, me cubra com o seu
Sagrado e divino manto, me protegendo em todas minhas dores e
aflições, e Deus com a sua Divina Misericórdia e grande poder,
seja meu defensor, contra as maldades de perseguições dos meus
inimigos, e o glorioso São Jorge, em nome de Deus, em nome de
Maria de Nazaré, e em nome da falange do Divino Espírito Santo,
me estenda o seu escudo e as suas poderosas anulas, defendendo-me
com a sua força e com a sua grandeza, do poder dos meus inimigos
carnais e espirituais e de todas sua más influências, e que debaixo
das patas de seu fiel ginete, meus inimigos fiquem humildes e
submissos a vós, sem se atreverem a ter um olhar sequer que me
possa prejudicar.*

*Assim seja com o poder de Deus e de Jesus e da falange do Divino
Espírito Santo.*

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR DE CARBONIZAÇÃO PRESSURIZADA PARA RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Autor: Igor Alberto Silva Gomes

Orientador: Carlos Alberto Gurgel Veras

Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas

Brasília, 20 de maio de 2011

Esse trabalho de mestrado teve o objetivo de estudar o efeito do uso de altas pressões aplicadas ao processo de carbonização de biomassa em reator de leito fixo. Foram realizados testes a pressão atmosférica para comparação. Foram processados serragem de eucalipto, casca de pinhão-manso e casca de arroz. A variação mássica foi medida e registrada ao longo do tempo de reação com o aumento da temperatura de aquecimento.

Os experimentos foram realizados em um reator especialmente modificado para operar pressurizado. As modificações consistiram da adaptação de uma entrada para a resistência elétrica em cartucho como fonte de aquecimento, acoplamento de uma bóia salva-vidas que possibilitasse a flutuação do reator em um banho d'água e foi construindo um vaso com tampa para a contenção da biomassa e melhor distribuição do calor.

Antes dos experimentos com cargas de biomassa foi realizado um teste de aquecimento para verificar se o reator suportaria as temperaturas propostas nos ensaios. Também foi realizado um ensaio de flutuação para que, através do Princípio de Arquimedes, o equipamento flutuasse diminuindo o seu peso e tornando possível observar a variação mássica da biomassa durante o processo.

As três biomassas processadas foram processadas em testes em pressão atmosférica e com taxa de aquecimento de 15 e 20°C/min e tempo de residência de 55 minutos e três testes com serragem de eucalipto submetido a pressões de 2, 5 e 7 bar, taxa de aquecimento de 15 e 20°C/min e tempo de residência de 95 minutos.

Nos ensaios encontraram-se as médias das variações mássicas, de 300 g a 129 g, da serragem de eucalipto, 300 g a 123 g, da casca de pinhão-manso e, 300 g a 114 g, da casca de arroz, esses resultados foram em pressão atmosférica. Os experimentos realizados com serragem de eucalipto, em regimes de alta pressão, obtiveram-se as médias das variações mássicas de 300g a 150g com pressão de 2 bar, 350g a 164,85g com pressão de 5 bar e 400g a 181,20g com pressão de 7 bar.

Os rendimentos a pressão atmosférica ficaram na faixa de 38 a 43% de carvão vegetal e as carbonizações em regimes de alta pressão aumentaram o rendimento em 7% com pressão de 2 bar, de 4,1% com pressão 5 bar e de 2,3% com pressão de 7 bar.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A REACTOR OF PRESSURIZED CARBONIZATION TO RESIDUES AGROINDUSTRIAL

Author: Igor Alberto Silva Gomes
Supervisor: Carlos Alberto Gurgel Veras
Post-graduate Program in Mechanical Sciences
Brasília, May 20, 2011

This master research aimed to study the high pressure effect applied to biomass carbonization in a fixed bed reactor. Eucalyptus sawdust, jatrophia and rice husks were processed. Mass change was measured and logged during reaction time with heating temperature increasing.

Experiments were carried out in a specially modified reactor to operate with pressure. It was adapted an electrical heating system, an air container to keep the reactor up in the water, and a crucible with cover to keep the biomass sample with better heat distribution. Before starting the experiments with biomass samples a heating test was performed to check the reactor behavior at different temperatures. Also, a floating assay was done to apply the Archimedes Principle. The reactor with lower weight in water became possible to measure the mass variation during processing.

The three biomass samples resulted in tests at normal pressure and 15 and 20°C/min as a heating rate with residence time of 55 minutes. Another three tests with sawdust under pressure of 2, 5, and 7 bar, heating rate of 15 and 20°C/min and residence time of 95 minutes.

During atmospheric experiments the mass changed from 300 g to 129 g, for sawdust; from 300 g to 123 g, for jatrophia rusks, and from 300 g to 114 g, for rice rusks. The experiments at higher pressures with sawdust presented the following mass changes; from 300 g to 150 g at 2 bar; from 350 g to 164,85 g at 5 bar; and from 400 g to 181,20 g at 7 bar.

The charcoal yields at atmospheric pressure were in the range of 38 to 43%, and high pressure carbonization raised the yield in 7% at 2 bar; 4,1% at 5 bar; and 2,3% at 7 bar.

RÉSUMÉ

DEVELOPPEMENT D'UN REACTEUR DE CARBONISATION SOUS PRESSIONS POUR LES RESIDUS AGROINDUSTRIELS

Auteur: Igor Alberto Silva Gomes

Conseiller: Carlos Alberto Gurgel Veras

Programme d'Études Supérieures en Sciences Mécaniques

Brasilia, mai 2011

Cette thèse de Master a eu le but d'étudier l'effet des hautes pressions appliquées au processus de carbonisation de la biomasse dans le réacteur à lit fixe. Les essais ont été effectués à la pression atmosphérique pour la comparaison. Pours les essais ont été traitées les sciures de bois d'eucalyptus, l'écorce du jatropha curcas et du riz. La variation de la masse a été mesuré et enregistré tout au long du temps de réaction avec l'augmentaion de la température de chauffage.

Les expériences ont été effectuées dans un réacteur spécialement modifiés pour fonctionner sous pression du réacteur. Les modifications consistait de l'adaptation d'une entrée à la résistance électrique de la cartouche comme source de chaleur, accouplage d'une bouée de sauvetage pour permettre à la flottaison du réacteur dans un bain d'eau et pendant ce temps a été mis une casserole avec un couvercle pour contenir la biomasse et une meilleure répartition de la chaleur.

Avant les expériences avec des charges de la biomasse a été effectué un essai de chauffage pour vérifier si le réacteur résisterait à des températures proposées dans les tests. Un test de flottaison a été également fait à travers le principe d'Archimède, avec l'équipement flottant tout en diminuant son poids et permettant d'observer la variation du contenu de la biomasse au cours du processus.

Les trois traités de la biomasse ont été traitées dans les essais à la pression atmosphérique et avec une vitesse de chauffage de 15 et 20 ° C / min et le temps de séjour de 55 minutes et trois essais avec de la sciure d'eucalyptus sous la pression de 2, 5 et 7 bar, vitesse de chauffage 15 et 20 ° C / min et le temps de séjour de 95 minutes.

Dans les tests, ont été constaté les moyennes des variations de la masse de 300 g 129 g de sciure de bois d'eucalyptus, 300 g à 123 g, l'écorce de Jatropha, et 300 g à 114 g de l'écorce du riz, ces résultats ont été sous pression atmosphérique. Les expériences avec la sciure d'eucalyptus, dans les régimes à haute pression, on a obtenu les moyennes de variations de la masse de 300g à 150g avec une pression de 2 bars, l'350g 164,85 g avec une pression de 5 bars et 400g de 181,20 g à la pression 7 bar.

Les résultats à la pression atmosphérique était de l'ordre de 38 à 43% de charbon de bois et les carbonisations dans les régimes à haute pression a augmenté le résultats de 7% avec une pression de 2 bar, 4,1% avec 5 bars de pression et de 2,3 % avec une pression de 7 bar.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 – INTRODUÇÃO	4
2.2 – BIOMASSA VEGETAL.....	4
2.3 – RESÍDUOS.....	6
2.4 – CARVÃO VEGETAL.....	8
2.4.1 – Processo de Constituição do Carvão Vegetal.....	10
2.4.1.1 – Alcatrão.....	11
2.4.1.2 – Ácido pirolenhoso.....	11
2.4.2 – O Papel do Carvão Vegetal na Economia.....	12
2.5 – PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSÃO.....	13
2.5.1 – Carbonização Vegetal.....	15
2.5.1.1 – Tipos de fornos para carbonização.....	19
2.5.1.1.1 – Fornos primitivos (fornos de terra).....	19
2.5.1.1.2 – Fornos convencionais (fornos de alvenaria).....	21
2.5.1.1.3 – Fornos superfície.....	21
2.5.1.1.4 – Fornos metálicos.....	21
2.5.2 – Pirólise.....	27
2.5.2.1 – Tipos de reatores de pirólise.....	29
2.5.7.2 – Parâmetros do processo de pirólise.....	30
2.6 – TERMOGRAVIMETRIA.....	36
3 - MATERIAIS E METÓDOS.....	40
3.1 – INTRODUÇÃO.....	40
3.2 – REATOR DE CARBONIZAÇÃO – PROPOSTA INICIAL.....	40
3.3 – REATOR DE CARBONIZAÇÃO.....	42
3.4 – BANCADA EXPERIMENTAL.....	45
3.5 – DEFINIÇÃO DA METODOLOGIA.....	47
3.5.1 – Controle de Temperatura.....	47
3.5.2 – Controle de Pressão.....	47
3.5.3 – Ensaio de Carbonização a Pressão Ambiente.....	48

3.5.4 – Ensaios Iniciais com Casca de Arroz e Reator Isolado com Argamassa Refratária.....	49
3.5.5 – Bancada e Metodologia Final.....	52
3.6 – PLANEJAMENTO DOS ENSAIOS.....	53
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
4.1 – INTRODUÇÃO.....	54
4.2 – ENSAIOS DE PIRÓLISE EM PRESSÃO ATMOSFÉRICA COM TODAS AS BIOMASSAS E ISOLAMENTO DE LÃ DE VIDRO.....	55
4.3 – ENSAIOS DE PIRÓLISE EM PRESSÃO ATMOSFÉRICA COM TODAS AS BIOMASSAS E REATOR SUBMERSO NO RESERVATÓRIO.....	55
4.4 – ENSAIOS DE PIRÓLISE COM PRESSÃO ATMOSFÉRICA E POSITIVA.....	56
4.4.1 – Resultados dos Ensaios de Pirólise com Pressão Atmosférica	57
4.4.2 – Resultados dos Ensaios de Pirólise com Pressões Positivas	59
5 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
ANEXOS.....	79
A- DESENHOS ESQUEMÁTICOS.....	80
B- DETALHAMENTO DO REATOR.....	85
C- DETALHAMENTO DA BANCADA.....	92
APÊNDICE.....	97
A- INFORMAÇÕES ADICIONAIS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Disponibilidade de resíduos vegetais. Fonte: Carioca e Arora, 1984 apud Nogueira e Lora, 2003.....	8
Tabela 2.2: Cortes e rendimentos médios em destilação de alcatrão vegetal. Fonte: Carazza e Okuma, 2000 <i>apud</i> Benites 2010.....	11
Tabela 2.3: Etapas do processo de pirólise, em faixas de temperatura. Fonte: Campos, 2008	18
Tabela 2.4: Principais processos básicos da pirólise. Fonte: Olivares-Gómez, 2011.....	28
Tabela 2.5: Composição elementar, rendimento e composição do carvão, em função da temperatura de carbonização. Fonte: Bergstrom & Wesslen (1978) e CETEC (1978), <i>apud</i> CETEC (1980).....	31
Tabela 4.1: Rendimentos dos testes de pirólise das biomassas em pressão atmosférica	55
Tabela 4.2: Rendimentos médios obtidos na pirólise sob pressão.....	62
Tabela A.1: Rendimento típico obtidos para diversos tipos de pirólise. Fonte: Adaptado de Bridgwater, 2003.....	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Possibilidade de aproveitamento dos resíduos lignocelulósicos. Fonte: LPF/IBAMA (2006).....	6
Figura 2.2: Desenho esquemático mostrando: (a) microfotografia eletrônica de fragmentos de carvão encontrados em amostra de solos (Skjemstad, 1996); (b) estrutura lamelar do carvão; (c) aspecto quase grafítico das lamelas de carvão e (d) estrutura aromática policíclica condensada de carvão vegetal. Fonte: Benites et al., 2010.....	10
Figura 2.3: Compostos orgânicos componentes do ácido pirolenhoso e suas respectivas concentrações. Fonte: Benites et al., 2010.....	12
Figura 2.4: Processos Termoquímicos para a transformação da biomassa. Fonte: Gómez et al., 2008.....	14
Figura 2.5: Processos de conversão de biomassa, produtos e aplicações. Fonte: Adaptado de Bridgwater, 2006.....	15
Figura 2.6: Visão esquemática do processo de carbonização. Fonte: Pinheiro, 2009.....	17
Figura 2.7: Forno tipo meda: (A) Forno de poço. (B) Forno meda retangular. Fonte: FAO, 1985.....	20
Figura 2.8: Forno Caieiro ou em trincheira. Fonte: Pimenta, 2007.....	21
Figura 2.9: Forno rabo-quente: a) Forno rabo-quente ou meia-laranja – b) Bateria de fornos rabo-quente. Fonte: Pimenta, 2007.....	22
Figura 2.10: Forno JG: a) Forno JG fechado – b) Forno JG aberto. Fonte: Bastos Filho, 2007; Pimenta, 2007.....	22
Figura 2.11: Forno colméia. Fonte: Quirino, 2002.....	23
Figura 2.12: Forno com câmara de combustão externa. Fonte: CETEC, 1982.....	23
Figura 2.13: Forno de encosta: a) Desenho técnico forno de encosta ou barranco – b) Forno de barranco. Fonte: Quirino, 2002; Pimenta, 2007.....	24
Figura 2.14: Forno V &M: a) Forno V & M sendo carregado – b) Forno V & M carbonizando. Fonte: Pimenta, 2007.....	24
Figura 2.15: Forno metálico. Fonte: Pimenta, 2007.....	25
Figura 2.16: Forno metálico semicontínuo. Fonte: FAO, 1985.....	26
Figura 2.17: Forno de carbonização em empresa DPC. Fonte: Pinheiro, 2009.....	26
Figura 2.18: Esquema do Processo Reichert-Lurgi ou DEGUSSA. Fonte: FAO, 1985.....	27
Figura 2.19: Sific-Lambiotte: a) Esquema do Processo Sific-Lambiotte – b) Processo Sific-Lambiotte Contínuo. Fonte: FAO, 1985.....	27

Figura 2.20: Fotos de microscopia eletrônica por varredura do plano tangencial de carvão de <i>Bagasse guianensis</i> produzido em diferentes pressões: (A) pressão atmosférica; (B) 2 bar; (C) 7,3 bar e (D) 10 bar. Fonte: Numazawa, 2000.....	36
Figura 2.21: Principais tipos de curvas termogravimétricas (TG). Fonte: Caponero e Tenório, 2011.....	38
Figura 3.1: Desenho esquemático do primeiro reator proposto e seus componentes.....	42
Figura 3.2: Resistência elétrica cartucho com fixação por flange.....	43
Figura 3.3: Desenho esquemático do contêiner de aço	44
Figura 3.4: Desenho esquemático da tampa do contêiner	45
Figura 3.5: Bancada de ensaios.....	46
Figura 3.6: Desenho esquemático da disposição das válvulas do sistema de pressurização	48
Figura 3.7: Carvão vegetal produzido no primeiro teste.....	50
Figura 3.8: Biomassa após uma hora de carbonização (a), biomassa após três horas de carbonização (b).....	50
Figura 3.9: Resistência incandescente.....	51
Figura 3.10: Isolamento térmico com lã de vidro.....	52
Figura 3.11: Desenho esquemático da bancada experimental.....	52
Figura 4.1: Alcatrão depositado no fundo do reservatório.....	56
Figura 4.2: Voláteis em chamas.....	56
Figura 4.3: Variação mássica das biomassas em pressão atmosférica.....	58
Figura 4.4: Variação mássica de serragem de eucalipto a pressão de 2 bar.....	61
Figura 4.5: Variação mássica da serragem de eucalipto com pressão de 5 bar.....	61
Figura 4.6: Variação mássica da serragem de eucalipto a pressão de 7 bar.....	61
Figura B.1: Vista superior da tampa do reator.....	86
Figura B.2: Rasgo existente no flange do corpo do reator.....	86
Figura B.3: Conexão hidráulica em cruzeta igual.....	87
Figura B.4: Visão lateral do corpo do reator.....	87
Figura B.5: Parte inferior do corpo do reator.....	87
Figura B.6: Parafuso utilizado na tampa do reator.....	88
Figura B.7: Junção na tampa do reator.....	88
Figura B.8: Parafuso com bitola 13/64”	88
Figura B.9: Parafusos Allen com bitola 13/64”	88
Figura B.10: Porcas M12.....	88

Figura B.11: Elo de transporte.....	89
Figura B.12: Arruelas tipo lisa.....	89
Figura B.13: Conexão de cruzeta igual.....	89
Figura B.14: Adaptador para tubo.....	89
Figura B.15: Corrente em ferro galvanizado.....	90
Figura B.16: Mosquetão tipo “O”.....	90
Figura B.17: Termopar tipo “J”.....	91
Figura B.18: Termopar tipo “K”.....	91
Figura B.19: Isolamento interno de argamassa refratária.....	91
Figura B.20: Isolamento interno de lã de vidro.....	92
Figura B.21: Junta de papelão hidráulico.....	92
Figura B.22: Bisnaga de selante para motores.....	92
Figura C.1: Tubulação em borracha.....	93
Figura C.2: Cilindro de nitrogênio.....	93
Figura C.3: Balança de precisão.....	94
Figura C.4: Cantoneira em L com mão francesa.....	94
Figura C.5: Célula de carga de 5 kg.....	94
Figura C.6: Indicador de pesagem.....	95
Figura C.7: Reservatório de água de 1000 L.....	95
Figura C.8: Guincho de sustentação.....	96
Figura C.9: Bóia salva-vidas de 50 cm.....	96
Figura C.10: Controlador de temperatura.....	96
Figura C.11: Pirômetro digital.....	97
Figura C.12: Termômetro digital infravermelho.....	97
Figura A.1: Esquema simplificado do processo de pirólise em leito fixo. Fonte: Fagbemi, 2001.....	101
Figura A.2: Esquema e foto do reator piloto. Fonte: Antal et al., 1996.....	106
Figura A.3: Reator “entrained flow”. Fonte: IPST, 2011.....	107
Figura A.4: Reator de Leito Fluidizado Circulante. Fonte: Filho, 2011.....	107
Figura A.5: Esquema conceitual do processo de pirólise rápida. Fonte: Bridgwater, 1999.....	109
Figura A.6: Reator da empresa Dynamotive. Fonte: Jeremy Elton Jacquot, 2007.....	110
Figura A.7: Reator da empresa RTI. Fonte: RTI International, 2011.....	110
Figura A.8: Reator a empresa Red Arrow. Fonte: Gyftopoulou e Bridgwater, 2011.....	110

Figura A.9: Reator da empresa VTT. Fonte: Gyftopoulou e Bridgwater, 2011.....	110
Figura A.10: Reator da empresa BTG. Fonte: Gyftopoulou e Bridgwater, 2011.....	111
Figura A.11: Reator Ablativo da PyTec's. Fonte: Gyftopoulou e Bridgwater, 2011.....	111
Figura A.12: Reator de Aston. Fonte: Gyftopoulou e Bridgwater, 2011.....	111
Figura A.13: Reator vortex. Fonte: Almeida, 2008.....	111
Figura A.14: Reator rotativo. Fonte: SBEC ltd., 2011.....	111
Figura A.15: Reator de forno a vácuo. Fonte: Heat Tech, 2011.....	111

LISTAS DE SÍMBOLOS

% - Porcetagem

EJ - Exajoule

MJ - Megajoule

M³ - metro cúbico

CO₂ - Dióxido de carbono

Mtep - Milhões de toneladas equivalentes de petróleo

H₂O - Água

C - Carbono

H - Hidrogênio

O - Oxigênio

t - Tonelada

ha - Hectares

dm - Decímetro

°C - Celsius

Kg - Kilograma

Kcal - Kilocalorias

CO - Monóxido de carbono

CH₄ - Metano

H₂ - Hidrogênio

m - Metros

cm - Centímetros

b.s - Base seca

g - Grama

min - Minuto

b.u - Base úmida

MPa - Megapascal

Bar - Unidade de pressão

TG - Termogravimétrico

N₂O - Óxido Nitroso

GEEs - Gases do efeito estufa

US\$ - Unidade monetária do dólar

W - Watt

V - Volt

cm³ – Centímetros cúbicos

Hz - Hertz

LISTA DE NOMENCLATURA

MDL - Mecanismo de Desenvolvimento Sustentável

AMS - Associação Mineira de Silvicultura (Silviminas)

INEE - Instituto Nacional de Eficiência Energética

ABRAF - Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas

PIB - Produto Interno Bruto

BNDES - Banco

CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos

IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais

LPF - Laboratório de Produtos Florestais

FAO - *Food and Agriculture Organization*

DPC - *Drying Pyrolysis Cooling*

NREL - *National Renewable Energy*

VTT - Technical Research Centre of Finland

RTI - Canada Trade Industries

CIRAD - Cooperação Internacional em Pesquisa Agronômica para o Desenvolvimento

WEO - *World Energy Outlook*

OECD - Cooperação Econômica e Desenvolvimento

IEA - *International Energy Agency*

LEA – Laboratório de Energia e Ambiente

UNB – Universidade de Brasília

1 – INTRODUÇÃO

As reservas de combustíveis fósseis são finitas e seu emprego para a geração de diferentes formas de energia tem contribuído para o aumento de emissões gasosas que poluem o meio e participam do aquecimento global. Fatores do tipo econômico, disposição de resíduos gerados e da segurança no funcionamento dos reatores nucleares em alguns países, têm influenciado negativamente no aumento da oferta desta forma de energia. Os recentes acontecimentos no Japão, onde uma usina nuclear sofreu danos como consequência de um Tsunami, tem provocado intensas discussões quanto à segurança de usinas nucleares. Estes problemas têm motivado trabalhos científicos e desenvolvimento de processos de produção e transformação de novas fontes energéticas, que permitam suprir a crescente demanda por energia no mundo. Segundo Gómez, et al, 2008, a utilização mais intensa de energias renováveis como eólica, hidráulica, solar e aquela obtida a partir de biomassa se apresenta como alternativa de médio e longo prazo no longo processo de substituição de combustíveis fósseis.

Além dos problemas ambientais causados pela queima dos combustíveis fósseis, o declínio na produção de petróleo, aliado ao aumento do consumo pelas economias emergentes, principalmente China, Índia, Rússia, Brasil e alguns outros países asiáticos e africanos torna muito mais relevante a busca de soluções alternativas. Questões políticas ligadas à dependência da importação de petróleo bem como de segurança energética implicam numa necessidade quase urgente de produção sustentável de combustíveis. Nesse contexto, a biomassa vegetal apresenta-se como a única fonte sustentável de carbono orgânico disponível.

O uso de fontes de energia alternativas aos combustíveis fósseis vem ganhando importância no Brasil e no mundo, notadamente após os choques no preço do petróleo da década de 70 e, mais recentemente, em virtude das preocupações com as mudanças climáticas. A utilização da biomassa, sobretudo da lenha, é antiga no Brasil. Inicialmente abundante, a lenha foi responsável, até a primeira metade do século XX, por mais de 50% da oferta de energia no país, sendo utilizada diretamente como combustível para fins domésticos e industriais e também para a produção de carvão vegetal.

Segundo Rosillo-Calle et al. (2005), um quinto de toda a energia mundial é gerado a partir de recursos renováveis, sendo de 13% a 14% a partir da biomassa e 6% a partir da água. Nas estimativas dos autores, a biomassa representa cerca de 25 milhões de barris de

petróleo por dia (55 EJ/ano) sendo que nos países em desenvolvimento (3/4 da população mundial), a biomassa é a fonte de energia mais importante (33% do total) para seus habitantes.

Por biomassa vegetal entende-se a matéria vegetal produzida com auxílio da energia solar e alguns compostos químicos num processo conhecido como fotossíntese. Em última análise, carvão e petróleo podem ser considerados combustíveis de origem vegetal. Estas fontes, contudo, não são consideradas renováveis na escala de tempo em que consumimos tais recursos energéticos. As reservas de combustíveis fósseis tiveram início a milhares de anos atrás e, portanto, são categorizadas como não renováveis (esgotáveis). Segundo Nogueira e Lora (2003), se aproveitássemos aproximadamente 1% do total da radiação solar incidente sobre a Terra ao longo de um ano, seriam produzidas cerca de 220×10^9 toneladas de biomassa (base seca), equivalente, em termos energéticos a 2×10^{15} MJ. Esta estimativa equivale a mais que 10 vezes a energia global consumida no planeta, na mesma escala de tempo. O estudo também revelou que o total de energia que pode ser retirada da cobertura vegetal da Terra é da ordem de 100 vezes o consumo atual de energia ao longo de um ano. Estas florestas, ou coberturas vegetais, contudo, devem ser classificadas como reserva energética. O uso destas reservas, em larga escala, deveria ser acompanhado de correspondente reposição, via plantio, por exemplo.

De um modo geral, a biomassa pode ser queimada diretamente, gerando energia térmica, ou, através de processos de conversão específicos, pode ser transformada em combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos. O carvão vegetal é um importante insumo, empregado largamente em alguns setores industriais no Brasil. A maior parte do carvão vegetal produzido é utilizada na indústria siderúrgica e apresenta características como pureza e reatividade, que lhe conferem um alto preço como redutor metalúrgico de alguns metais. O trabalho de Rosillo-Calle et al. (2005) destaca que no Brasil, a indústria de carvão vegetal alcançou maturidade a partir dos anos de 1960, com picos de produtividade em 1989, contabilizando 44,8 milhões de m^3 , declinando para 25,4 milhões de m^3 no ano de 2000. Tais números demonstram a importância desta atividade produtiva na economia brasileira.

Segundo Benites et al. (2010), o desenvolvimento de processos que permitam transformar o carvão e seus subprodutos em compostos com características mais apropriadas e com melhores rendimentos é altamente desejável e estratégico para o setor florestal brasileiro e a indústria siderúrgica. Um produto com tais características pode

agregar valor ao carvão vegetal, tanto por criar um uso inovador para um produto tradicional, quanto por ser objeto de captação de recursos destinados ao mecanismo de desenvolvimento limpo.

Ainda segundo Benites et al. (2010), na busca de aprimoramento verifica-se que as diversas formas de emprego do processo de pirólise é uma alternativa econômica, que representa um benefício ambiental por incentivar a recuperação e utilização de todos os produtos gerados no processo, evitando os prejuízos por eles causados.

Neste contexto, o presente trabalho trata da conversão de biomassa, via carbonização em regime de pressão acima da atmosférica. Nesta conversão busca-se elevar o rendimento do carvão vegetal, quando este for o produto final de interesse na conversão da biomassa. Tais processos foram estudados num reator desenvolvido especificamente para este trabalho.

Portanto, este estudo tem como objetivo principal validar a proposta de um reator de carbonização, de leito fixo, que opere como balança termogravimétrica, capaz de ensaiar amostras de biomassa onde a transferência interna de calor apresenta forte influência no resultado final do processo.

Como objetivos secundários podem-se destacar a familiarização no uso deste tipo de equipamento e a avaliação de rendimento de carvão para alguns importantes resíduos agrícolas brasileiros.

Uma revisão na literatura indicou importante grau de ineditismo deste trabalho, na medida em que não foi possível identificar o desenvolvimento e emprego de reator de carbonização capaz de operar com uma balança termogravimétrica em regimes de elevada pressão.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

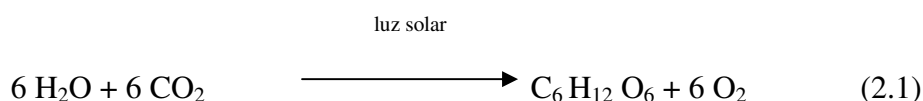
2.1 – INTRODUÇÃO

Este capítulo permeia um vasto conteúdo sobre diversos assuntos relacionados à carbonização e outras tecnologias relevantes buscando facilitar a compreensão sobre o assunto, utilizando citações e trabalhos condizentes ao processo envolvido nesta pesquisa. Ressalta-se a existência de informações complementares sobre alguns tópicos no apêndice A.

2.2 – BIOMASSA VEGETAL

Em geral, denomina-se biomassa como os recursos naturais que dispõem de bionergia e que podem ser processados para fornecer formas bioenergéticas mais elaboradas e adequadas para o uso final. Portanto, seriam exemplos de fontes de bionergia, a lenha e os resíduos de agroindustrial, agrofloretais, o carvão vegetal, o biogás resultante da decomposição anaeróbica de lixo orgânico entre outros (BNDES;CGEE, 2008).

A produção de biomassa, como resultado da reação de fotossíntese, depende essencialmente da energia solar e da presença de água e dióxido de carbono (CO₂), desenvolvendo-se nas células vegetais dos estômatos das folhas segundo complexos ciclos que podem ser representados pela expressão a seguir, em que água e gás carbônico se combinam para a formação de uma molécula de glicose, que é um açúcar simples, e oxigênio (BNDES;CGEE, 2008).



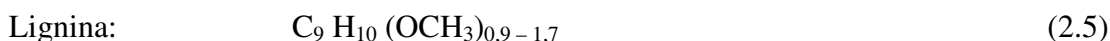
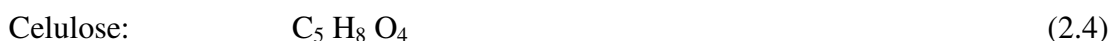
Recentemente foi sugerida uma definição de biomassa no contexto de utilização industrial. O termo “biomassa industrial” significa qualquer matéria orgânica que está disponível em base recorrente ou renovável, incluindo de vegetais não-lenhosos e lenhosos, resíduos agrícolas, plantas aquáticas, madeira e resíduos de madeira, detritos de animais, resíduos urbanos e outros resíduos usados para produção industrial de energia, combustíveis, químicos e materiais (Kamm et al., 2006).

Biomassa, assim como o petróleo, é um hidrocarboneto, mas, diferentemente dos combustíveis fósseis, ela possui átomos de oxigênio na sua composição química. A presença desse átomo de oxigênio faz com que a biomassa requiera menos oxigênio do ar,

conseqüentemente seja menos poluente, mas também reduz a quantidade de energia a ser liberada, de maneira geral, possui a seguinte fórmula química empírica. (Barreto et al., 2008)



Biomassa vegetal é uma composição estruturada de três famílias de compostos químicos: hemicelulose, celulose e lignina, além de outras espécies menores (compostos alifáticos e fenólicos). A hemicelulose e a celulose estão grupadas formando a holocelulose, a qual compõe as paredes das fibras (celulose é a parede e a hemicelulose ocupa os espaços vazios). A lignina é um polímero tridimensional com a finalidade de manter as fibras juntas. De acordo com Barreto et al., (2008), as fórmulas empíricas dessas substâncias são:



A biomassa para fins energéticos pode vir de fontes como as plantações perenes, herbáceas de colheita anual, gramíneas, oleaginosas, entre outras. Também se obtém dos resíduos da agricultura, da indústria de alimentos, do setor madeireiro e dos resíduos sólidos industriais e municipais. Atualmente se estima uma contribuição de aproximadamente 10% por parte de combustíveis derivados de biomassa no fornecimento primário de energia no mundo, sendo uma média de 5% nos países industrializados e cerca de 30% nos países em desenvolvimento (Gómez, et al., 2008).

A biomassa considerada como um biocombustível é também diferenciada de acordo com a matéria-prima (Nogueira et al., 2000). Quando proveniente da madeira é dendrocombustível, se proveniente de plantações não florestais é um agrocombustível e há ainda a biomassa encontrada em aterros sanitários e lixões, os resíduos urbanos (Rodrigues, 2009).

A biomassa apresenta algumas propriedades energéticas importantes que determinarão seu uso direto como combustível ou a necessidade de tratamentos para melhorar tais propriedades. Estas propriedades são a densidade energética, a composição química imediata e o poder calorífico.

Há ainda outras propriedades que não são propriamente energéticas (não tem unidade energética como joules ou calorias), mas são muito importante, pois contribuem para a avaliação da biomassa como combustível. Desta forma a reatividade, a composição

química imediata e molecular (químicas), a porosidade (física) e a friabilidade (mecânica) são propriedades que devem estar inseridas nas análises energética global da biomassa, pois juntamente às outras fornecerão subsídios técnicos que validam o seu uso (Rodrigues, 2009).

Estima-se que a biomassa contribui entre 10-14% de todo o suprimento energético mundial. A biomassa pode ser usada para gerar calor, eletricidade ou combustíveis líquidos economicamente competitivos (McKendry, 2002; Perez et al., 2002).

2.3 – RESÍDUOS

Considera-se resíduo tudo aquilo que sobra de um processo de produção ou exploração, de transformação ou de utilização. Seria toda a substância, material, ou produto destinado por seu proprietário ao abandono (Quirino, 2002)

Os principais resíduos a serem utilizados são os ligno-celulósicos que contêm em sua constituição lignina e celulose sendo, em sua maior parte de origem vegetal (Quirino, 2002). Um resíduo ligno-celulósico pode ser reciclado ou reutilizado como matéria-prima em um processo diferente daquele de origem. Diversos tipos de subprodutos de atividades agrícolas, agropecuários, florestais, agroindustriais e urbanos, tais como cascas e outros resíduos ligno-celulósicos, podem ser utilizados como combustíveis. O resíduo pode ser utilizado energeticamente na produção de calor, de vapor o de eletricidade em grupos de gerados, ou em termoelétricas. Esse resíduo pode ser aproveitado na forma sólida, como carvão vegetal. Pode, ainda, ser gaseificado transformando-se em um combustível gasoso ou utilizado como gás de síntese (figura 2.1) (IBAMA/LPF, 2006).

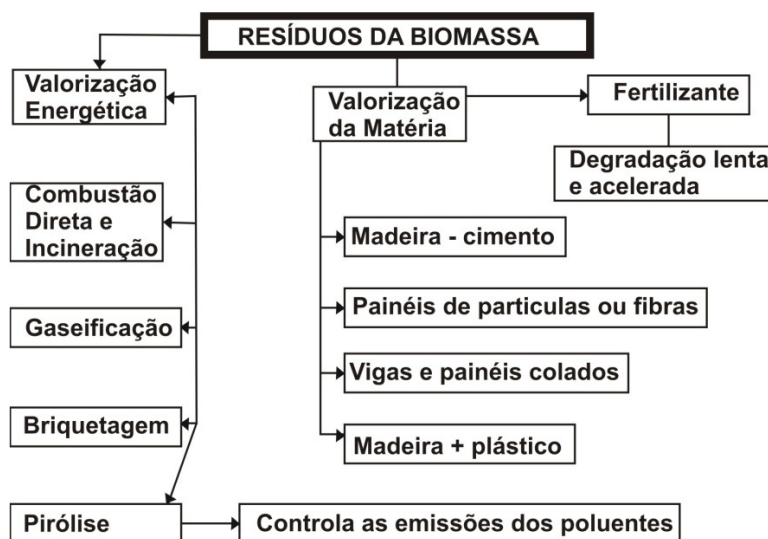


Figura 2.1: Possibilidade de aproveitamento dos resíduos ligno-celulósicos. Fonte: LPF/IBAMA (2006).

Os principais resíduos gerados e encontrados em abundância no Brasil são:

a) Resíduos Florestais: Estes resíduos incluem os subprodutos das atividades silviculturais, como pontas e caules deixados no campo, que em função da finalidade da madeira produzida, industrial ou energética, apresentam distintas produções específicas. Os resíduos florestais referentes à massa florestal por pé, correspondem à cerca de 33% para o caso da madeira cortada com fins industriais e 5% quando cortada para ser utilizada como combustível. Observa-se que a geração total de resíduos na exploração florestal, incluindo-se os resíduos de serragem, pode ser muito superior à produção de madeira trabalhada.

De forma geral, as costaneiras, os refilos e as aparas correspondem a 71% dos resíduos madeireiros produzidos e são freqüentemente utilizados como lenha. Em seguida está a serragem que corresponde a 22% do total. Finalmente, tem-se os cepilhos ou maravalhas que somam 7% do total de resíduos produzidos (Andrade, 1998; Brito, 1995; Lima e Silva, 2005). Na fabricação de papel os principais resíduos são as cascas, a serragem, galhos, folhas e as bóias de depuração (Vieira, 2006).

Tais resíduos tornam-se matéria-prima para vários outros processos; quando produzidos nos talhões dos povoamentos florestais podem ser repositores de matéria orgânica, nas serrarias podem tornar-se insumo para a fabricação de painéis ou para a compostagem, são ainda utilizados na fabricação de pequenos objetos de madeira ou marchetaria entre outros usos. O uso energético da biomassa pode ser de forma direta, pela combustão, ou indireta, pelos processos de conversão para a produção de combustíveis energeticamente mais densos (Rodrigues, 2009).

b) Resíduos Agroindustriais: São aqueles resultantes da colheita e do processamento de cultivos, e sua exploração deve ser feita de maneira racional, pois podem ser interessantes para proteger o solo da erosão e repor os nutrientes extraídos pelas plantas. A energia armazenada nos resíduos agroindustriais pode ser considerável, representando em geral mais que o dobro do produto colhido, e contém cerca de quatro vezes a energia necessária para a obtenção dos principais cereais ou sementes oleaginosas. Na maioria das agroindústrias são produzidos resíduos com valor energético, que podem contribuir para reduzir a dependência da energia comprada a ser utilizados para a geração de vapor ou eletricidade. Entre os setores cujos resíduos são gerados em grande escala e com possibilidades de aproveitamento, merecem destacar-se: indústria de açúcar e álcool, matadouros e frigoríficos: curtumes, indústria da pesca, fabricas de doces e conservas, indústria da madeira e indústria de papel e celulose.

Na tabela 2.1 apresenta as percentagens de produção de resíduos em alguns cultivos (Carioca e Arora, 1984 *apud* Nogueira e Lora, 2003).

Tabela 2.1: Disponibilidade de resíduos vegetais. Fonte: Carioca e Arora, 1984 *apud* Nogueira e Lora, 2003

Produtos agrícolas	Tipo de resíduo (t/ha)	Produção de resíduo (%)	Matéria Seca (%)
Arroz	Palha	4,0 – 6,0	89,0
Cana-de-açúcar	Ponta	7,0 – 13,0	23,4
Feijão	Palha	1,0 – 1,2	89,0
Milho	Palha	5,0 – 8,0	90,5
Mandioca	Parte aérea	6,0 – 10,0	90,4
Soja	Palha	3,0 – 4,0	88,5
Trigo	Palha	4,5 – 6,5	92,5

O Brasil, por ser um país em desenvolvimento de economia agro-exportadora, gera uma quantidade de resíduos de plantações diversas e lavouras sazonais. Neste sentido, existem trabalhos de grupos de pesquisa de várias áreas do conhecimento, por exemplo, engenharias, química, biologia, agronomia espalhados pelo mundo, a saber, na China, Turquia, Grécia, Itália, Inglaterra, Canadá, Estados Unidos e Brasil, e muitos outros, que investigam a viabilidade de aproveitamento de resíduos agroindustriais para a resolução de problemas de disposição final ou destinação mais nobre.

Os procedimentos tecnológicos para o uso energético dos resíduos agroindustriais são basicamente dois: a queima em fornos e caldeiras e a biodigestão (Martini, 2009). Para Valle (1995), um material deixa de ser considerado resíduo pela sua valorização como matéria-prima para a produção de novos produtos. Nesse caso, determinado resíduo passa a ser tratado como subproduto do processo produtivo.

O básico para o tratamento dos resíduos seria prevenir, limitar e administrar a produção de resíduos, reduzindo sua nocividade; assegurar a reutilização, a reciclagem e a valorização dos resíduos; controlar a eliminação dos resíduos, os fluxos e a sua qualidade; limitar a estocagem definitiva somente aos resíduos finais. (Quirinno, 2002). Nesse sentido, o aproveitamento de resíduos sólidos orgânicos é um tema que vem assumindo grande relevância na atualidade, em virtude das enormes quantidades geradas mundialmente e do indesejável impacto ambiental conseqüente.

2.4 – CARVÃO VEGETAL

Há notícias de que, cerca de 500 anos antes de Cristo, já os macedônios empregavam a madeira para a obtenção de carvão e alcatrão e de que, ainda mais

anteriormente, a carbonização da madeira era conhecida e praticada pelos egípcios e persas. O processo, então empregado, chegou em nossos dias sem grandes modificações, sendo sempre a obtenção de carvão o principal escopo.

Somente em meados do século XVII, foi descoberta a presença do ácido pirolenhoso, ou empireumático e, em princípios do século XIX, a do álcool, nos produtos da destilação da madeira. Em 1880, começou-se a aproveitar o acetato de cálcio e dele extrair-se a acetona e o ácido acético.

Ainda hoje, empregam-se, na carbonização da madeira, métodos e processos adotados na mais remota antiguidade. De fato, atualmente, é comum, não só entre nós, mas também em vários países europeus, o processo de carvoejar em medas, pilhas ou caieiras, em que a lenha é disposta horizontal ou verticalmente, em várias camadas, sob a forma de tronco de cone, com a abertura ou chaminé na base, como se pratica em Portugal, ou no topo, como se faz na França e na Itália. Ligeiramente modificado é o sistema usado na China, com carvoarias enterradas, verdadeiras valas ou poços, que foi melhorado por Chabaussière, com paredes de alvenaria e cobertura metálica.

Os japoneses carbonizam a madeira, aproveitando-se das variações do terreno, abrindo, em barrancos, galerias ou túneis, que funcionam como fornos, processos este ainda empregado em São Paulo pelos imigrantes japoneses, sobretudo no litoral.

O processo empregado nas Landes francesas representou um progresso na indústria de carvoejar, pois consistia em estabelecer medas de base aérea, com um dispositivo especial para o aproveitamento de mais um produto: o alcatrão.

Em todos estes sistemas, em que variam apenas o modo como se dispõe a lenha e se lança o fogo, os inconvenientes são os mesmos: perda considerável de madeira, de que uma grande parte é consumida como combustível na própria meda; perda de tempo, quer durante a operação, quer enquanto dura o resfriamento da carvoeira; grande despesa de mão-de-obra especializada, sobretudo durante a carbonização, em que a vigilância deve ser constante e, finalmente, o aproveitamento apenas do resíduo, que é o carvão, ou, quando muito deste e do alcatrão.

Convém notar, também, e isto nos parece importantíssimo, que é tanto maior a higroscopicidade do carvão, quanto mais baixa tiver sido a temperatura da carbonização. Assim, por exemplo, o carvão feito a 150° absorve até 20% de umidade, ao passo que se a carbonização se efetua a 400° a absorção é somente de 4 a 5%, e a 1500° não ultrapassa a 2%.

2.4.1 – Processo de Constituição do Carvão Vegetal

O carvão vegetal é uma fonte secundária de energia produzida a partir da pirólise (ou carbonização) da biomassa, em temperaturas acima de 270°C, na ausência ou na presença de quantidades controladas de oxigênio atmosférico (Antal & Grønli, 2003; Trugilho & Silva, 2004; Syred et al., 2006). Durante a pirólise, a biomassa submete-se à decomposição térmica, ocorrendo uma modificação exaustiva de seus componentes, com conseqüente liberação de gases, vapores d'água, formação dos resíduos líquido (alcatrão), sólido (carvão) e líquidos orgânicos (ácido pirolenhoso) (CETEC, 1980).

O carvão vegetal é um material orgânico com elevado teor de carbono, concentrado por efeito de aquecimento. Dependendo da temperatura final de carbonização, o carvão pode apresentar diferente composição (Trompowsky et al., 2005) Em contraponto ao elevado teor de carbono, o carvão vegetal apresenta baixo teor de nitrogênio. O oxigênio é o segundo elemento mais abundante e o seu teor está inversamente relacionado á temperatura final de carbonização praticada. Existem ainda as cinzas, que são formadas por elementos minerais oriundos principalmente de cascas (Benites et al., 2010).

O carvão apresenta uma estrutura porosa, uma vez que a água e os compostos voláteis contidos na biomassa foram eliminados, deixando espaços vazios. Cerca de 70 a 80% do volume do carvão vegetal é formado por poros. Logo, o carvão apresenta baixa densidade, variando de 0,3 a 0,4kg dm⁻³. Quimicamente o carvão é formado por uma estrutura policíclica aromática com alto grau de condensação (figura 2.2) (Benites et al., 2010).

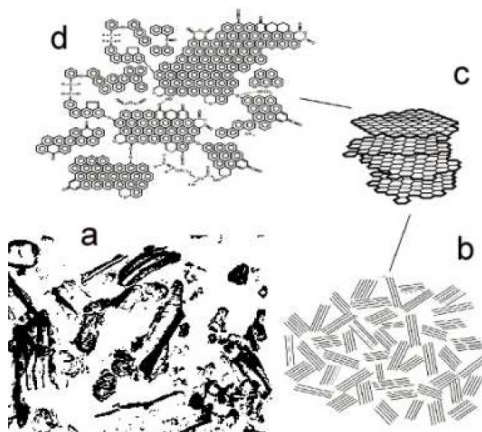


Figura 2.2: Desenho esquemático mostrando: (a) microfotografia eletrônica de fragmentos de carvão encontrados em amostra de solos (Skjemstad, 1996); (b) estrutura lamelar do carvão; (c) aspecto quase grafítico das lamelas de carvão e (d) estrutura aromática policíclica condensada de carvão vegetal. Fonte: Benites et al., 2010.

2.4.1.1 – Alcatrão

O alcatrão vegetal é um produto obtido a partir da recuperação e condensação dos gases (fumaça) produzidos durante a carbonização vegetal. A recuperação de produtos químicos a partir do alcatrão vegetal tem, como etapa inicial, a destilação fracionada. Normalmente, são separadas quatro frações e um resíduo designado como piche vegetal. Os cortes de destilação são realizados com base na temperatura de vapor dos destilados, e os rendimentos médios obtidos em cada separação estão apresentados na tabela 2.2 (Benites et al., 2010).

Tabela 2.2: Cortes e rendimentos médios em destilação de alcatrão vegetal. Fonte: Carazza e Okuma, 2000 *apud* Benites 2010

Descrição	% do alcatrão bruto
Fração A: até 105 oC (ácido pirolenhoso)	10,4
Fração B: 105-180 oC (óleo leve)	10,6
Fração C: 180-240 oC (óleo médio)	20,9
Fração D: acima de 240 oC (óleo pesado)	4,6
Resíduo (piche)	44,0
Perdas (calculadas por diferença)	9,5
Total	100,0

Os óleos encontrados no alcatrão têm utilização na indústria química e alimentícia. Ao se examinar os constituintes do alcatrão, verifica-se que muitos deles ocorrem naturalmente em produtos de origem vegetal e podem ser utilizados como aditivos (flavorizantes) em alimentos produzidos industrialmente (Carazza e Okuma, 2000 *apud* Benites, 2010). Esse tem sido atualmente o principal uso comercial dessas frações do destilado de alcatrão.

2.4.1.2 – Ácido pirolenhoso

O ácido pirolenhoso é a primeira fase a evaporar durante a destilação. Formado, em sua maior parte, por cerca de 92% de água, contém ainda 8% de compostos orgânicos, dos quais o ácido acético é o composto predominante. Em razão disso é também chamado de vinagre de madeira. Entretanto, uma série de outros compostos orgânicos também está presente no ácido pirolenhoso (figura 2.3).











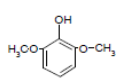
COMPOSTOS NA MATÉRIA ORGÂNICA DO BIOPIROL			
ÁCIDO FÓRMICO	18%	 Formic acid	 Acetic acid
ÁCIDO ACÉTICO	50%		
ACETONA	~ 4%	 Propan-2-one	 Propionic acid
ÁCIDO PROPIONICO	~ 4%		
CICLOTENO	0,7%	 Cicloteno 2-Methyl-furan-3-one	 Phenol
FENOL	1%	 2-Methyl-phenol	 3-Methyl-phenol
		 4-Methyl-phenol	
GUIACOL	1,70%	 2-Methoxy-phenol	 2,6-Dimethoxy-phenol
SIRINGOL	~2%		

Figura 2.3: Compostos orgânicos componentes do ácido pirolenhoso e suas respectivas concentrações. Fonte: Benites et al., 2010.

2.4.2 – O Papel do Carvão Vegetal na Economia

O carvão vegetal que é um combustível e agente redutor de origem renovável, surge com importante papel na economia de diversos países e na vida de grande número de pessoas ao redor do mundo, sendo utilizado como fonte de energia doméstica e ou industrial, além de elemento chave em processos da indústria química e siderúrgica e em outros setores (Bezzon, 1998).

Apesar da evidente importância do carvão vegetal na economia mundial, a maior parte de sua produção é realizada com tecnologia antiga e ultrapassada, que confere uma baixa eficiência de transformação da biomassa em carvão (Antal, 1992a).

Antal e Grønli (2003) afirmam que uma estimativa precisa da produção mundial de carvão, é difícil de ser estabelecida, porém podem atingir a cifra de 100 milhões de toneladas. A dificuldade pode ser explicada, segundo Rosillo-Calle et al. (2005), pelo fato de grande parte da produção de carvão ser resultado de operações em pequena escala, geralmente informais e às vezes ilegais dentro dos países em desenvolvimento.

O rendimento gravimétrico teórico de carvão para biomassa atinge 50-80% base seca. Os processos tradicionais de produção apresentam rendimentos de apenas 8% a 20%. E para os processos industriais mais eficientes o rendimento chega a 38%. O tempo de produção é da ordem de horas até meses (Antal et al., 1996, Antal e Grønli, 2003).

Mesmo existindo trabalhos científicos realizados pelo CETEC (1988), onde foram encontrados rendimentos gravimétricos de até 40% para os fornos de alvenaria brasileiros,

na literatura, encontram-se valores entre 18 e 25% como os rendimentos médios, normalmente aceitos pela comunidade científica (Numazawa, 2000), sendo o rendimento de 38% considerado o máximo normalmente conseguido (Antal, 1990).

Embora o Brasil seja o primeiro produtor mundial de carvão vegetal e possua significativo número de pesquisas sobre o assunto, têm em geral, a produção baseada em fornos de baixa tecnologia, como: fornos “rabo-quente” e Missouri. O carvão produzido é heterogêneo em suas características físicas e químicas, devido ao baixo controle sobre o processo de carbonização e pela variedade de espécies de madeira que são carbonizadas, já que apenas metade da madeira utilizada é oriunda de plantios (Silviminas, 2006) sendo o restante proveniente de áreas de expansão de fronteiras agrícolas.

Para Brito e Barrichello (1981), o carvão vegetal pode ser classificado de acordo com seu uso. Segundo estes autores os principais tipos são:

- a) Carvão para uso doméstico: geralmente de baixa resistência, deve ser facilmente inflamável e durante a queima produzir pouca fumaça. Sua composição química não é relevante e, comumente, é obtido entre 350 e 400°C.
- b) Carvão para uso na metalúrgica: utilizado para abastecer os altos-fornos na indústria metalúrgica e na fundição de minérios. Além de alta densidade, deve apresentar boa resistência e baixa friabilidade. Deve ainda apresentar baixo teor de material volátil, de cinza e alto teor de carbono fixo (80%). É obtido a altas temperaturas, acima de 650°C permanecendo nesta condição durante um longo período.
- c) Carvão para gasogênio: utilizando como força motriz, deve ser pouco friável e apresentar densidade aparente máxima de 0,3. Sua porcentagem de carbono fixo deve ser, em média, de 75%.
- d) Carvão ativado: como principal característica, deve ser leve e apresentar elevada porosidade. Pela sua alta capacidade de absorção pode ser utilizado na medicina, na sua purificação de solventes, entre outras atividades.
- e) Carvão para indústria química: como um todo deve apresentar elevada pureza e boa reatividade química, característica diretamente ligadas a sua utilização.
- f) Outros usos: o carvão pode ser utilizado ainda de diversas formas, como por exemplo, na indústria de cimento, onde deve ser pulverizado e ser mais inflamável.

2.5 – PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSÃO

Os processos termoquímicos são cogitados como promissores meios para a conversão eficiente da biomassa em produtos com maior valor agregado (Putun et al.,

1996). Os processos de transformação da biomassa dividem-se em 3 grandes grupos: os bioquímicos por ação microbiológica, os termoquímicos, por intermédio de tratamentos térmicos e os físico-químicos. Os processos de transformação termoquímica são: a pirólise, gaseificação, combustão, liquefação e torrefação. Por meio destes processos se produzem diferentes frações de combustíveis sólidos, líquidos, gasosos e calor (figura 2.4). A fração em massa de cada um destes produtos pode ser influenciada por meio da variação dos parâmetros do processo.

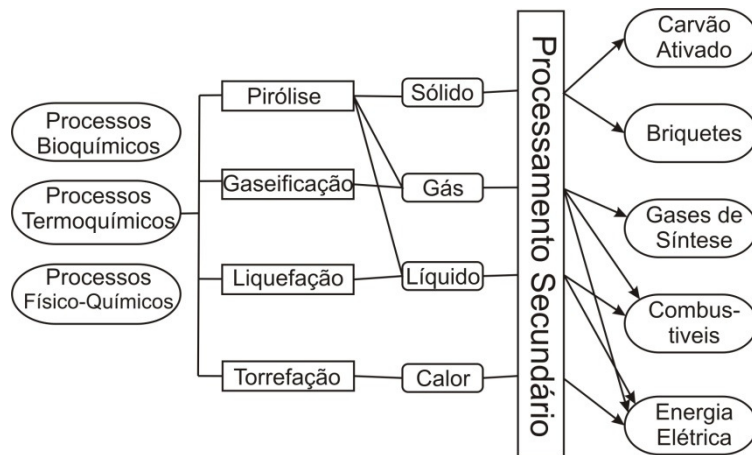


Figura 2.4: Processos Termoquímicos para a transformação da biomassa. Fonte: Gómez et al., 2008

Na figura 2.5 são mostrados os processos de conversão de forma mais detalhada e seus possíveis produtos. Dentre os processos bioquímicos temos a fermentação, para converter açúcar em etanol, e a digestão anaeróbica para produção de biogás. Os processos mecânicos não são exatamente um processo de conversão, uma vez que eles não alteram o estado físico da biomassa. Exemplos de processos mecânicos são: a compactação de resíduos na forma de peletes, moagem ou picagem de palha, extração mecânica do óleo em filtro prensa (Bridgwater, 2006).

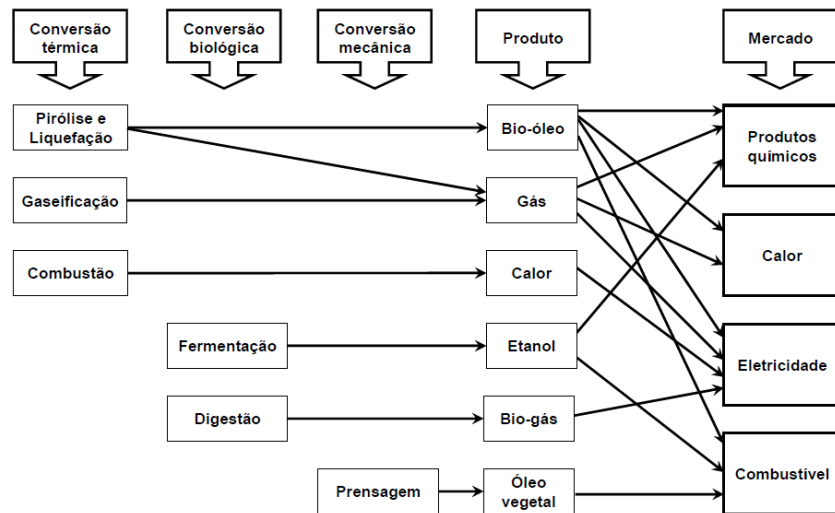


Figura 2.5: Processos de conversão de biomassa, produtos e aplicações. Fonte: Adaptado de Bridgwater, 2006

Os processos térmicos de conversão representam tecnologias relativamente comuns, porém uma das mais promissoras e convenientes para produção de energia de biomassa, entre os quais; incluem-se a combustão direta, gaseificação, liquefação, e a pirólise (Paster et al., 2006; Bridgwater e Peacocke, 2000; Brown, 2003). A combustão direta gera calor e vapor; a gaseificação, gás de síntese ou alcanos líquidos (de Fischer Tropsch); a liquefação, alcanos leves; e a pirólise, carvão, hidrocarbonetos líquidos semelhantes ao petróleo (craqueamento do bioóleo), e biosyngas (do gás de pirólise).

2.5.1 – Carbonização Vegetal

A carbonização vegetal é um processo conhecido há pelo menos 10.000 anos, porém esse processo teve pouca evolução durante todo esse tempo. Ela pode ser definida como o processo cujo objetivo é aumentar o teor de carbono na biomassa por meio de tratamento térmico. Nesse caso, observa-se uma perda seletiva de hidrogênio e oxigênio, com a conseqüente concentração de carbono (Oliveira et al, 1982b). Para que isso aconteça, é necessária a ocorrência de vários processos, tanto físicos como químicos.

A combustão é a oxidação de materiais carbonosos na presença de oxigênio suficiente para completar o processo (Sørensen, 2004). A reação de combustão do carbono gera dióxido de carbono e libera 8.100 kcal de calor por kg de carbono queimado. Porém, a combustão não é exclusivamente para combustíveis com carbono, basta que o combustível seja oxidável como no caso de hidrogênio e enxofre. A quantidade de oxigênio suficiente, a combustão é completa e já não há mais compostos oxidáveis. Caso contrário, a

combustão é incompleta e ainda há compostos oxidáveis como o monóxido de carbono (CO) (CETEC, 1988).

Alguns autores relatam que o processo de carbonização pode ser entendido ao se estudar o comportamento dos três principais componentes da biomassa vegetal: a celulose, as hemiceluloses e a lignina (Oliveira et al, 1982a). Compreendendo o comportamento desses componentes, será possível entender como se realiza a carbonização.

Cada componente da biomassa vegetal participa, de maneira diferente, do processo de carbonização, gerando diferentes produtos, devido à natureza de sua composição química. A degradação da celulose processa-se rapidamente em um curto intervalo de temperatura cerca de 50°C provocando drásticas mudanças no seu comportamento, com a perda de cerca de 77% do seu peso. As hemiceluloses começam a perder peso em temperaturas próximas a 225°C, sendo o componente menos estável, uma vez que a sua degradação é quase completa na temperatura de 325°C, perdendo peso continuamente sob a ação do calor (Oliveira et al., 1982a) A lignina é o componente químico mais importante da madeira quase se objetiva a produção de carvão vegetal, pois o rendimento gravimétrico do processo está diretamente relacionado ao conteúdo de lignina na biomassa. Esse componente começa a degradar-se em temperaturas mais baixas, a partir de 150°C. Ao contrário de celulose e das hemiceluloses, cuja a degradação é mais lenta, ela continua perdendo peso em temperaturas superiores a 500°C, dando como resultado um resíduo carbonoso, conhecido como carvão vegetal (Oliveira et al., 1982a) .

Em termos de rendimento, a carbonização vegetal bem conduzida pode gerar até 40kg de carvão vegetal a partir de 100kg de biomassa seca; ou seja, um rendimento de 40%. Neste mesmo processo, são gerados cerca de 61kg de água incluindo uma umidade inicial de 30% e 13kg de óleo. Parte deste óleo apresenta-se solúvel em água formando o ácido pirolenhoso. Também podem ser recuperados ou utilizados como fonte de energia no processo 16kg de gases não condensáveis (CH₄, CO₂, CO e H₂) (figura 2.6) (Benites et al, 2010).

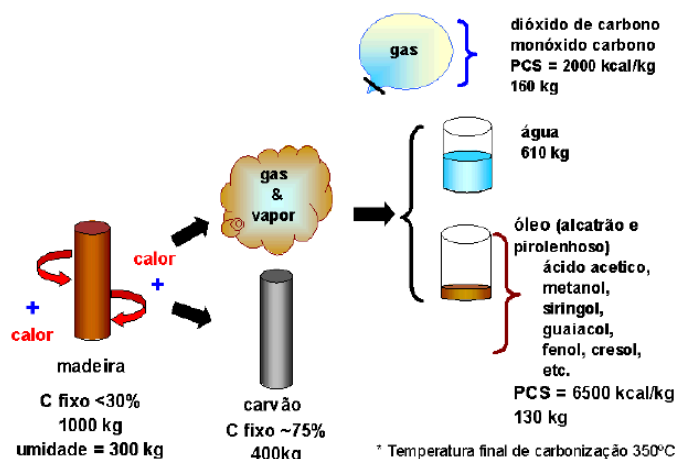


Figura 2.6: Visão esquemática do processo de carbonização. Fonte: Pinheiro, 2009.

Os fenômenos da carbonização podem ser divididos da seguinte maneira (CETEC, 1982):

Zona A: até 200°C, é caracterizada pela produção de gases não-condensáveis, tais como vapor d'água, CO₂, ácido fórmico e acético;

Zona B: compreendida na região de temperatura entre 200 e 280°C. Nela são produzidos os mesmos gases da Zona A. Nesse caso, há diminuição substancial no vapor d'água e aparecimento de CO. As reações que acontecem nessa região são de natureza endotérmica;

Zona C: 280 a 500°C. A carbonização ocorre por meio de reações exotérmicas. A temperatura a que as reações exotérmicas ocorrem não está bem identificada. Os produtos obtidos nessa etapa são sujeitos a reações secundárias, incluindo combustíveis e alcatrão, CO e CH₄.

Zona D: acima de 500°C. Nessa região já existe o carvão. Nela, acontecem, várias reações secundárias, catalisadas pelo leito de carbonização.

A carbonização envolve, portanto, fenômenos demasiadamente complexos que originam um elevado número de compostos. O processo de carbonização pode ser refinado em etapas de acordo com a temperatura, a reação predominante e os produtos formados. Estas etapas podem ocorrer de modo simultâneo durante a carbonização. Algumas divisões, segundo os respectivos autores, são mostradas na tabela 2.3 (Campos, 2008).

Tabela 2.3: Etapas do processo de pirólise, em faixas de temperatura. Fonte: Campos, 2008

Referência	Etapas (faixa de temperatura e fenômenos de reação)				
Martins (1980)	100°-200°C Endotérmica Secagem H ₂ O	170°-270°C Endotérmica CO ₂ , CO, H ₂ O; CH ₃ OH. CH ₃ CHO, CH ₃ CO ₂ H, e Alcatrão	270°-280°C Exotérmica CO ₂ , CO, H ₂ O; H ₂ , CH ₄ ; CH ₃ OH.CH ₃ CH O, CH ₃ CO ₂ H, e alcatrão	280°-400°C Exotérmica Hidrocarbonetos; H ₂ , CO, CO ₂	
Trugilho & Silva (2004)	<200°C Secagem da madeira	200°-280 °C Endotérmica Ácido acético, metanol, H ₂ O, CO ₂ e outros	280°-500°C Exotérmicas Gases CO, CH ₄ , etc., e alcatrões	>500°C Liberação de pequenas quantidades de voláteis, em especial H ₂	
Raad (2004)	<100°C Secagem (liberação das ligações higroscópicas)	105°-200°C H ₂ O (vapor) Ocorre pirólise somente em períodos muito longos	200°-270°C Endotérmica Ácido acético, metanol, H ₂ O, e CO ₂ , CH ₄	>270°C Exotérmica CO, CH ₄ , alcatrão, pequenas quantidades de voláteis, em especial H ₂	
Syred et al. (2006)	20°-100°C Liberação de vapor d'água absorção de energia	100°C Temperatura se mantém até que toda umidade seja retirada	110°-270°C Início pirólise, liberando CO, CO ₂ , metanol e ácido acético	270°-290°C Início de reações endotérmicas	>270°C Reações espontâneas (exotérmicas)

A combustão de biomassa é largamente empregada para produzir calor para o aquecimento de ambientes, gerar vapor em caldeiras e movimentar turbinas geradoras de eletricidade. Apesar da baixa eficiência para geração de eletricidade, 15% para plantas pequenas e 30% para plantas maiores e mais modernas, o custo é competitivo quando são usados rejeitos ou resíduos. Emissões de monóxido de carbono, devido à queima incompleta, de particulados e o manuseio de cinzas ainda são problemas técnicos a serem melhorados. Esta tecnologia é largamente disponível no mercado com muitos casos de sucesso na Europa e América do Norte, geralmente utilizando resíduos agrícolas, florestais e industriais (Bridgwater, 2003). No Brasil, como exemplos de sucesso temos a queima do bagaço da cana-de-açúcar e da lixívia (licor negro), que é um resíduo da indústria de papel

e celulose, e o carvão vegetal que é usado em usinas siderúrgicas como termo-redutor (Bajay et al., 2005).

2.5.1.1 – Tipos de fornos para carbonização

A biomassa vegetal queimada em ambientes fechados se tornava preta e friável, produzindo um combustível que não produzia fumaça nem chama, gerando um calor mais intenso que a queima direta da madeira. Começou, assim, a produção de carvão vegetal para utilização como fonte de energia nas habitações, sem enchê-las de fumaça (Juvillar, 1980). Em seguida, através da produção de carvão vegetal em escala industrial, foram surgindo novos equipamentos para esses fins.

Como já foi citado, embora o Brasil seja o maior produtor e consumidor de carvão vegetal em escala industrial, as metodologias empregadas na produção ainda se baseiam em processos tradicionais e primitivos (de mais de um século), com baixa recuperação dos derivados da carbonização, gerando negativos impactos socioambientais (Lin, 2006; Peláez-Samaniego et al., 2008). O controle operacional dos fornos de carbonização é precário, não se praticando o controle qualitativo e quantitativo da produção (Campos, 2008).

Uma vez conhecido o processo de carbonização, é importante conhecer os diversos sistemas utilizados para a produção de carvão vegetal, ou seja, os fornos e seu funcionamento. Esses podem ser construídos de diferentes maneiras, variando em sua forma, material (alvenaria, chapa metálica, etc.), tamanho, número de chaminés, sistemas de carregamento, fonte de calor (interna, externa ou retorta), entre outros detalhes (Brito, 1990; Assis, 2007). Porém, cada tipo de forno atende uma situação específica, sendo normalmente considerados fatores como o volume de material a ser carbonizado, a mão-de-obra disponível, o custo de implementação, a logística de produção, entre outros (CETEC, 1982). Segundo Pinheiro et al. (2006), os fornos podem ser classificados em: fornos primitivos (fornos de terra), fornos convencionais (feitos de alvenaria) e fornos metálicos.

2.5.1.1.1 – Fornos primitivos (fornos de terra)

Este é o método de produção de carvão vegetal mais antigo. Neste método artesanal, a lenha é empilhada (medas ou balão) ou colocada em valas escavadas no chão (caieira ou trincheira) e encoberta com terra. Devem permanecer algumas aberturas para a entrada de ar e para saída dos gases produzidos pela carbonização da carga, que demora em

média de 8 a 12 dias. Tem como principal vantagem seu baixo custo de implementação (praticamente não demandam gastos em sua construção), apesar do intensivo uso de mão-de-obra (limpar o terreno, empilhar a lenha, cobrir a pilha, controle da carbonização, etc (Cemin, 2010).Têm como principais desvantagens o rendimento baixo e variável, a difícil condução da carbonização (acompanhamento constante), a contaminação do carvão com a terra e o fato de poderem ser utilizados apenas no período de estiagem (Pinheiro et al., 2006).

a) Forno meda ou balão

Em um terreno plano e limpo, a lenha é organizada em uma pilha retangular ou circular (vertical ou balão), é recoberta com uma primeira camada protetora de folhas e capim evitando que a terra colocada a seguir entre em contato com o material (Cemin, 2010). Em seguida, é colocada uma segunda camada de terra (10 a 25 cm). Nas medas retangulares, a ignição é feita por uma das extremidades. Já nas medas circulares a ignição é feita através de um orifício central. (Pinheiro et. al. 2006) (figura 2.7).

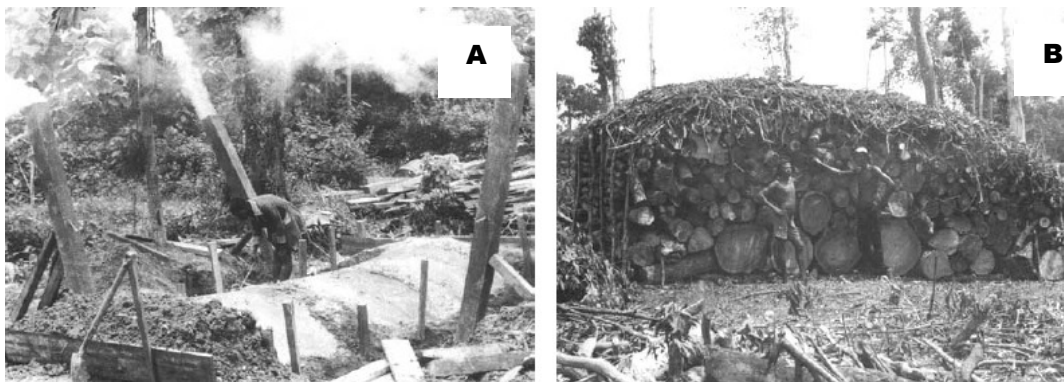


Figura 2.7: Forno tipo meda. (A) Forno de poço. (B) Forno meda retangular. Fonte: FAO, 1985

b) Forno caieira ou em trincheira

A lenha a ser carbonizada é colocada em uma vala aberta no solo medindo, em média, 1 a 2 m de largura até 1 m de profundidade. Seu comprimento depende da carga de lenha. Novamente, a pilha é recoberta por uma primeira camada de folhas e capim e uma segunda camada de terra (10 a 15 cm), deixando uma abertura para a ignição da carga e outra para a saída dos gases (Pinheiro et al., 2006) (figura 2.8)

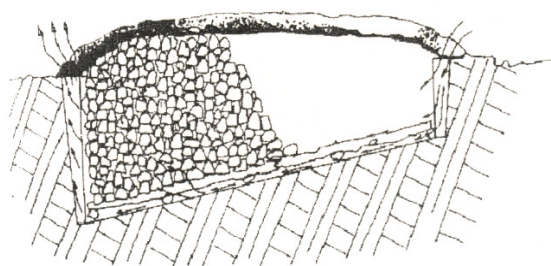


Figura 2.8: Forno Caieiro ou em trincheira. Fonte: Pimenta, 2007

As caieiras além dos inconvenientes que apresentam, não permitem que a carbonização da madeira possa ser perfeitamente regulada, carbonização que se faz muito rapidamente, o que representa grave inconveniente, pois que o valor do carvão varia com a maior ou menor rapidez da combustão.

2.5.1.1.2 – Fornos convencionais (fornos de alvenaria)

Estes são os tipos de fornos mais utilizados no Brasil, construídos em alvenaria, sendo os tijolos assentados com barro (mistura de terra argilosa e arenosa para evitar rachaduras). Apresentam baixo custo de construção, rendimento razoável e são de fácil operação. (Pinheiro et al., 2006). A característica principal desses fornos é que permitem a recuperação dos voláteis condensáveis. Possuem formato cilíndrico com o teto em forma de cúpula, com duas portas e geralmente uma câmara de combustão abaixo do piso, sendo utilizados em grupos para otimização da produção. Quando bem projetados e operados, chegam a ter rendimentos de 35% de carvão (b.s.), com 75% de carbono fixo e um tempo de residência de 7 dias. Operam à pressão atmosférica e temperaturas em torno de 400°C (Luengo, 1991)

2.5.1.1.3 – Fornos de superfície

São fornos de aquecimento interno, fixo e que trabalham por cargas, construídos com tijolos comuns, possuindo formato cilíndrico, sendo fechados no topo também com tijolos. Todas as suas paredes ficam em contato com o ar externo. As vantagens destes fornos são: a carbonização simétrica, o resfriamento mais rápido, a facilidade de vedação das entradas falsas de ar, o fácil controle da manobra da carbonização, baixo custo, fácil construção e a possibilidade de instalá-los acompanhando a exploração florestal, reduzindo-se custo de transporte do material. Os problemas apresentados são a falta de controle dos parâmetros de carbonização e o fato de que a energia necessária para o

processo é obtida através da combustão de parte do material a ser carbonizado, ocorrendo também uma perda total dos materiais voláteis que evoluem para a atmosfera (Bezzon, 1998).

a) Forno de superfície rabo-quente ou meia-laranja

Os fornos “rabo quente” são semi-esféricos com diâmetro médio de 3 m e 2,3 m de altura. O ar penetra o forno por oito janelas de ventilação na base. Os gases saem por orifícios distribuídos em toda a parede do forno, os quais são fechados progressivamente pelo carvoeiro, que controla o processo de acordo com a cor da fumaça (Peláez-Samaniego et al., 2008). Estes fornos representam pelo menos 95% dos fornos em atividade (Brito et al., 2006) (figura 2.9).



Figura 2.9: Forno rabo-quente a) Forno rabo-quente ou meia-laranja – b) Bateria de fornos rabo-quente. Fonte: Pimenta, 2007

b) Forno de superfície JG

Forno cilíndrico, construído com tijolos rejuntado com barro, com uma porta, uma chaminé acoplada à estrutura e apenas uma abertura para a entrada de ar. Geralmente possui diâmetro da base medindo entre 2 e 3 m e a altura é de 2,5 m (figura 2.10). É de fácil construção e baixo custo, apresentando uma maior taxa de enchimento quando comparado ao forno de meia-laranja (Pinheiro et al., 2006). O controle de operação desse forno é realizado através da coloração da fumaça.

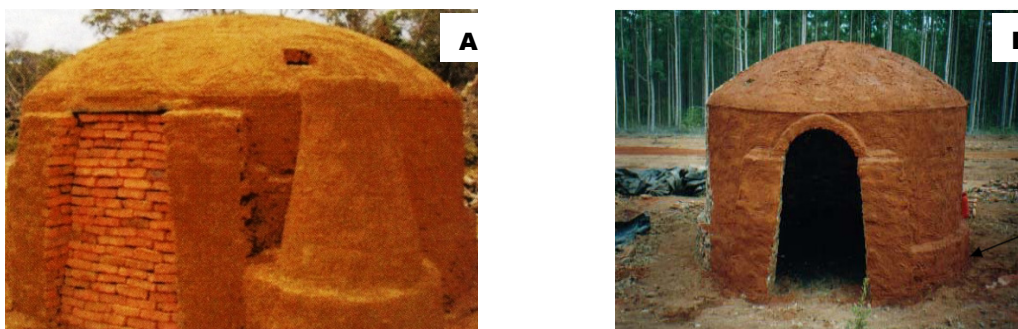


Figura 2.10: Forno JG: a) Forno JG fechado – b) Forno JG aberto. Fonte: Bastos Filho, 2007; Pimenta, 2007

c) Forno de superfície colméia

Forno construído com tijolos, maciços ou furados, fechado no topo por uma cúpula semi-esférica. Pode apresentar uma ou duas portas (uma para o carregamento da lenha e outra para descarregamento do carvão). Apresenta ainda uma chaminé lateral com tiragem central, que melhora o fluxo de gases e as condições térmicas do forno (CETEC, 1982). Suas dimensões variam de 3 a 8 m de diâmetro na base e de 2 a 5 m de altura. É um forno resistente, de fácil manutenção e operação (Pinheiro et al., 2006) (figura 2.11).

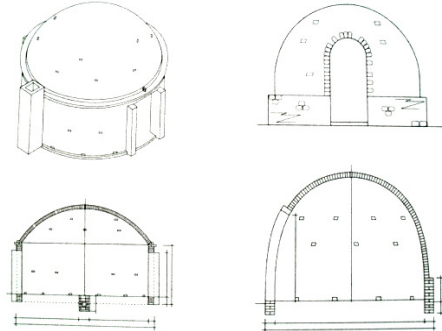


Figura 2.11: Forno colméia. Fonte: Quirino, 2002

d) Forno de superfície com câmara de combustão externa

Diferente do forno de colméia, este possui uma câmara externa para o início da carbonização. Nele uma pequena quantidade de lenha é queimada na câmara para secar a madeira e acender o forno (figura 2.12). Este forno possui o controle da carbonização e da entrada de ar e feito pela câmara de combustão (Cemin, 2010).

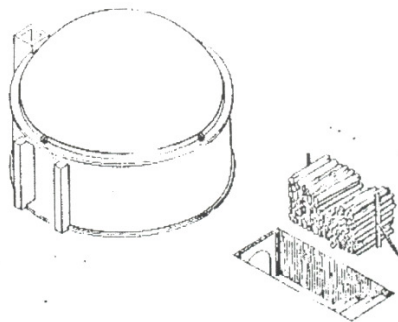


Figura 2.12: Forno com câmara de combustão externa. Fonte: CETEC, 1982

e) Forno de encosta ou barranco

Apresenta 1 a 3 chaminés laterais ou uma tiragem central a apenas uma porta (Brito, 1990). Sua principal característica é a de aproveitar o desnível natural dos terrenos (figura 2.13). Durante sua construção, sua copa é apoiada sobre a borda do terreno (o barranco é cortado em forma circular), que vai funcionar como a parede do forno (CETEC, 1982; Assis, 2007). Seu diâmetro varia entre 3 e 4 m e sua altura entre 2,5 e 3 m. Apesar de

precisar de menos tijolo para sua construção, requer mais mão-de-obra, utilizada para escavar o terreno.

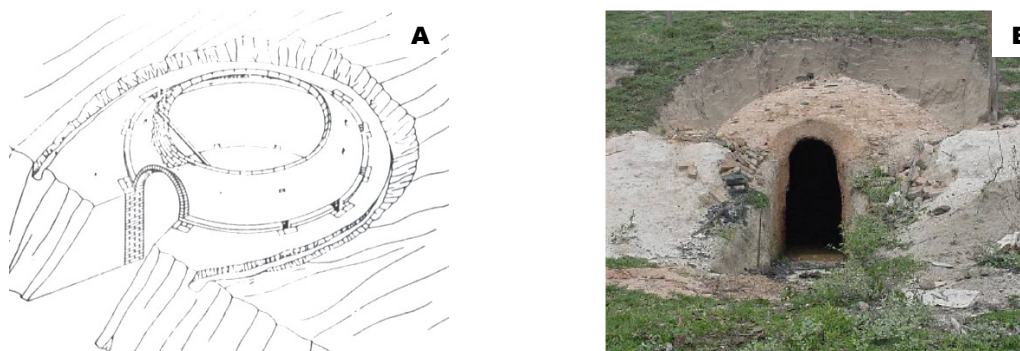


Figura 2.13: Forno de encosta: a) Desenho técnico forno de encosta ou barranco – b) Forno de barranco. Fonte: Quirino, 2002; Pimenta, 2007

f) Forno retangular V & M (Vallourec & Mannesman)

No Brasil, a Vallourec & Mannesmann Tubes do Brasil (V&MT) desenvolveu um forno retangular de alta capacidade para a fabricação de carvão vegetal a partir de madeira e recuperação do alcatrão. Estes são fornos de grande porte, construídos em tijolos maciços e estruturas metálicas (portas e vigas) que apresentam sistema de carregamento e descarregamento mecanizado (figura 2.14). Esse forno opera para o fornecimento de carvão vegetal para as empresas produtoras de ferro-gusa, substituindo os fornos redondos tradicionais usados nas suas antigas instalações. A reciclagem de produtos (gases) é usada como fonte de energia durante a carbonização e para iniciar novos ciclos de carbonização.



Figura 2.14: Forno V &M: a) Forno V & M sendo carregado – b) Forno V & M carbonizando. Fonte: Pimenta, 2007

2.5.1.1.4 – Fornos metálicos

Existem ainda outros tipos de fornos, construídos com chapas metálicas, de grande capacidade, voltados para a produção em escala industrial, nos quais podem ocorrer processos mais elaborados como a recuperação do alcatrão e a pré-secagem do material a ser carbonizado (Cemin, 2010).

Os fornos metálicos são projetados para grandes produtores integrados, podendo apresentar especificações técnicas diferentes. Na grande maioria das empresas siderúrgicas, esses fornos são fundamentados no mesmo princípio empregado pelos fornos tradicionais (Campos, 2008). Geralmente estes fornos são suficientemente volumosos (cerca de 200m³) para permitir a mecanização. O motivo dessa estagnação tecnológica reside nos baixos custos iniciais de instalação, equipamentos e infra-estrutura. A qualidade do carvão produzido nos fornos mais modernos pouco difere daquela produzida no “rabo quente”.

Segundo Colombo et al., (2006), os fornos metálicos apresentam como principais vantagens, quando comparados aos outros tipos de fornos, a redução do custo operacional como um todo, aumento da lucratividade, rápido retorno do investimento inicial, economia no uso de matéria-prima e, sobretudo, o fato de permitirem a utilização, dos resíduos agrícolas e florestais. Permitem ainda a recuperação dos subprodutos da carbonização e a queima dos gases produzidos durante o processo (Santos, 2007: Assis, 2007).

a) Fornos metálicos de batelada

Testado inicialmente no Brasil em 1939, são fornos metálicos que utilizam aquecimento direto, normalmente de pequeno porte. Podem ser fixos ou transportados, seguindo a extração de matéria-prima (figura 2.15). A escolha entre um forno fixo e móvel depende, principalmente, da disponibilidade e dos custos de transporte de material (madeira, lenha, etc.) e da mão-de-obra. Sua grande desvantagem é a perda de calor pelas paredes, diminuindo o rendimento do forno (Pinheiro et al., 2006).



Figura 2.15: Forno metálico. Fonte: Pimenta, 2007

b) Fornos metálicos semicontínuos e contínuos

Estes fornos são caracterizados pelo aquecimento indireto, ou seja, utilizam uma fonte externa de calor para aquecer a biomassa a ser carbonizada. A planta de

carbonização, normalmente de grande porte, permite a integração das diferentes etapas do processo de carbonização (figura 2.16). Além da produção de carvão vegetal, objetiva o aproveitamento, por exemplo, dos gases produzidos durante a carbonização que retornam ao sistema atuando na secagem da madeira e na manutenção da temperatura. Estes permitem o controle das temperaturas de carbonização, sendo produzido um carvão mais homogêneo e de melhor qualidade (Pinheiro et al., 2006).



Figura 2.16: Forno metálico semicontínuo. Fonte: FAO, 1985

Dentre os diferentes tipos de fornos metálicos, merecem destaques os seguintes:

- DPC (*Drying Pyrolysis Cooling*) que consiste em uma torre vertical onde os gases retirados da fração intermediária (onde ocorre a pirólise) são queimados e reutilizados para aquecer e secar a madeira da parte superior (figura 2.17) (Santos, 2007). A carbonização é realizada em atmosfera controlada, e na ausência de ar. Não existe a diluição dos produtos gasosos da carbonização com o nitrogênio do ar. Os produtos da carbonização possuem alto poder calorífico, e são de fácil combustão. O excedente térmico no processo que pode ser utilizado em um outro processo. Sistema *roll-on* de carga e descarga (Pinheiro, 2009).



Figura 2.17: Forno de carbonização em empresa DPC.
Fonte: Pinheiro, 2009

- Reichert- Lurgi ou DEGUSSA (figura 2.18) neste processo são operados vários fornos de maneira sincronizada, parte dos gases não condensáveis são aquecidos e redirecionados para a secagem da carga. Além disso, a velocidade de carbonização é controlada pela temperatura e pela vazão destes gases que circulam pelo sistema (Assis, 2007).

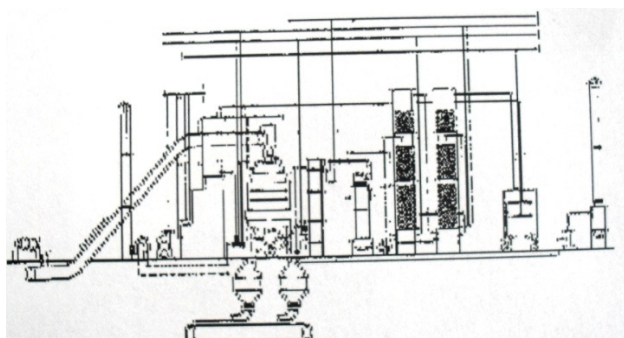


Figura 2.18: Esquema do Processo Reichert-Lurgi ou DEGUSSA. Fonte: FAO, 1985

- O Sific-Lambiotte onde os gases, além de aquecidos e redirecionados para a secagem da carga como no processo Reichert-Lurgi (figura 2.19), atuam também no resfriamento do carvão produzido (Almeida & Rezende, 1982 apud Assis, 2007).

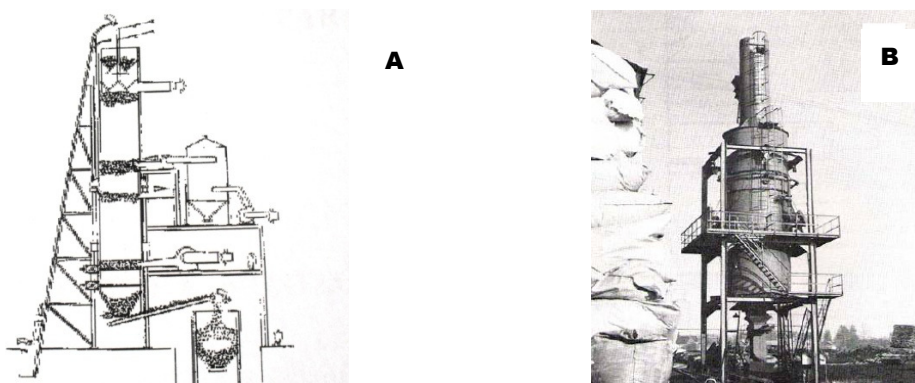


Figura 2.19: Sific-Lambiotte: a) Esquema do Processo Sific-Lambiotte – b) Processo Sific-Lambiotte Contínuo. Fonte: FAO, 1985

c) Fornos metálicos de retortas contínuas

São fornos verticais que proporcionam um processo contínuo de produção de carvão vegetal, com maior aproveitamento dos sub-produtos voláteis. A biomassa após secagem é alimentada no topo do reator e o carvão vegetal é retirado na base, após ser resfriado à temperatura ambiente. Os gases combustíveis da pirólise são recirculados e queimados, gerando energia para o processo. Em paralelo, os líquidos condensáveis são recuperados, podendo ser usados como combustíveis ou para a obtenção de produtos químicos.

2.5.2 - Pirólise

A pirólise pode ser definida como a degradação térmica ou volatilização de qualquer material orgânico na ausência parcial ou total de um agente oxidante, ou até mesmo, em um ambiente com uma concentração de oxigênio capaz de evitar a gaseificação intensiva do material orgânico, pois a pirólise é a primeira etapa dos processos de combustão e

gaseificação (Uden, 1993). Normalmente a atmosfera fica inerte por meio do uso de gases como nitrogênio, hélio e argônio. (Antal e Varhegyi, 1995). A pirólise é um processo físico-químico no qual a biomassa é aquecida a temperaturas relativamente baixas (500°C-800°C), dando lugar a formação de um resíduo sólido rico em carbono (carvão) e uma fração volátil composta de gases e vapores orgânicos condensáveis (licor pirolenhoso). As proporções desses compostos dependem do método a ser tratado (Beenackers e Bridgwater, 1989 *apud* Luengo et al., 2008).

Em épocas contemporâneas, verifica-se um interesse crescente no desenvolvimento de formas diferentes de pirólise. Com o estudo dos mecanismos da pirólise sugeriu-se a modificação substancial das proporções de gases, líquidos e sólidos produzidos, através do aumento das taxas de aquecimento e variações da temperatura final de pirólise (Molle, 1987). O que resulta nas pirólises rápida, *flash*, e ultra-rápida, que proporcionam altos rendimentos de líquidos (bio-óleo), acima de 70% (b.s) em escala de laboratório.

A pirólise, como processo termoquímico de conversão de biomassa, possui variações de acordo com as condições empregadas. Os gases, líquidos e sólidos são gerados em proporções diferentes, dependendo dos parâmetros considerados como, por exemplo, a temperatura final do processo, pressão de operação do reator, o tempo de residência das fases sólidas, líquidas e gasosas dentro do reator, o tempo de aquecimento e a taxa de aquecimento das partículas de biomassa, o ambiente gasoso e as propriedades iniciais da biomassa. O principal objetivo no processo de pirólise é a obtenção de produtos com densidade energética mais alta e melhores propriedades do que àquelas da biomassa inicial. Na tabela 2.4 se mostram os principais processos mais comumente conhecidos para se realizar a pirólise de materiais lignocelulósicos (Rocha, 1993).

Tabela 2.4: Principais processos básicos da pirólise. Fonte: Olivares-Gómez, 2011.

Variante do Processo	Tempo de Residência	Taxa de Aquecimento	Ambiente de Reação	Temperatura Máxima de Pirólise, °C	Produtos Obtidos
Carbonização	Horas/dias	Muito pequena	Produtos da combustão	400-450	Carvão Vegetal
Convencional	5-30 min	Pequena	Produtos primários e secundários	Até 600	Bio-óleo, carvão e gás
Rápida	05, 5	De moderadas para altas	Produtos primários	500-550	Bio-óleo
Flash: Líquido	< 1 seg	Alta		Menor de 650	Bio-óleo
Gás	< 1 seg	Alta	Produtos primários	Maior de 650	Produtos Químicos e

Vácuo	2-30 seg	Moderadas	Vácuo	400	gás combustível
Hidropirólise	<10 seg	Alta	H ₂ e produtos primários	Menor de 500	Bio-óleo e produtos químicos
Metanopirólise	< 10 seg	Alta	CH ₄ e produtos primários	Maior de 700	Produtos químicos

2.5.2.1 – Tipos de reatores de pirólise

O projeto de reatores mais simples inclui leito fixo e leito fluidizado. Os modos de operação mais usados consistem em: reator de leito fluido circulante, pirólise abrasiva, leito fluido borbulhante, cônico rotativo, de pirólise a vácuo, reator de malha fina e reator de ultra pirólise de fluxo “entrained bed” (Martini, 2009).

a) Pirólise em leito fixo

Os reatores de leito fixo, em geral, consistem em estruturas tubulares feitas de aço inox ou vidro borossilicato, com diâmetros que variam entre 5-8 cm e comprimentos de 80-110 cm. A característica fundamental destes é o estado estacionário da biomassa por todo o período de pirólise; sendo de bancada, possuem capacidade de conversão reduzida, entre 25 e 100 gramas por batelada (Martini, 2009).

Há relatos de pirólise lenta, em leito fixo, utilizando resíduos agrícolas variados produzidos na Turquia. Além de Farelo de soja, subproduto da extração do óleo de soja (Pütün et al., 2002), caroço de azeitonas, residual do processo de extração do azeite de oliva (Pütün, et al., 2005a), palha de algodão (Pütün, et al., 2005b), farelo dos caroços de algodão (Pütün et al., 1996), tabaco residual da indústria e lavoura fumageira (Pütün, et al., 1996), e de resíduos de polpa de frutas (Pütün et al., 2008).

Diniz (2005) e Martins et al. (2007b) informam sobre trabalhos de pirólise de casca de arroz em leito fixo, avaliando produtos líquidos (fração aquosa e bio-óleo) e sólidos resultantes. A avaliação da pirólise de serragem de eucalipto e caracterização de produtos líquidos e sólidos também foi relatada, tendo sido feitos diversos testes com a fração aquosa, o bio-óleo e com o resíduo carbonoso. As diversas possibilidades comerciais de componentes do bio-óleo e o uso do carvão pirolítico como adsorvente foram avaliados (Martins et al., 2007a).

b) Reatores leito fluidizado

Existem vários tipos de reatores que utilizam o princípio de leito fluidizado. A biomassa é introduzida dentro do reator, finamente diminuída, exigência para que o leito seja fluidizado. O diferencial desses reatores é o fato da biomassa estar em movimento contínuo na zona de aquecimento. A rápida transferência de calor favorece a produção de líquidos (Meier e Faix, 1999; Tsai et al., 2005). Os experimentos são conduzidos em atmosfera com baixo teor de oxigênio e altas taxas de aquecimento combinadas às diminutas granulometrias e atmosfera inerte (nitrogênio ou gases pirolíticos) tais condições amenizam as reações secundárias e isso influencia na alta qualidade do bio-óleo produzido.

Bridgwater e Peacocke (2000) fizeram uma extensa revisão das tecnologias e configurações de reatores disponíveis no mundo para pirólise rápida, incluindo os reatores de leito fluidizado, também conhecidos como de leito fluidizado borbulhante, os de leito fluidizado circulante, os de leito transportado circulante, os reatores ciclônicos, os ablativos e os de pirólise a vácuo. As configurações mais usadas são os reatores de leito fluidizado e os de leito fluidizado circulante devido à fácil operação e aumento de escala (“scale-up”).

Várias tecnologias de pirólise rápida têm sido comercializadas, sendo os principais fabricantes a Ensyn, Dynomative, BTG, dentre outros (Czernik et al., 2004). Existem muitas unidades de pesquisas em diversas universidades e centros de pesquisa no mundo incluindo Universidade de Iowa e National Renewable Energy Laboratory (NREL) nos EUA, RTI no Canadá, IWC na Alemanha, Aston University no Reino Unido, VTT na Finlândia e na Universidade de Twente na Holanda dentre outras (Bridgwater, 2007).

2.5.2.2 – Parâmetros do processo de pirólise

Grande parte dos estudos realizados desde 1950 tentam associar a degradação térmica da biomassa em seu estado original com a degradação térmica independente dos seus principais componentes: hemicelulose, celulose e a lignina. Contudo, no processo de extração destes componentes da biomassa, ligações químicas são quebradas e modificam parcialmente a sua estrutura. Este acontecimento impede a obtenção de resultados representativos durante a pirólise de cada um dos componentes, em comparação com o estado original da biomassa (Gómez et al., 2008).

O tipo de biomassa e os parâmetros do processo têm influência decisiva no tipo de produto resultante nas proporções das frações sólidas, líquidas e gasosas obtidas. Os principais parâmetros que têm influência direta nos resultados do processo são:

temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento, pressão, tipo de atmosfera e uso de catalisadores (Marcos Martin, 1989 *apud* Luengo et. al. 2008)

a) Temperatura

São muitas as reações químicas que ocorrem durante o processo de pirólise e os fenômenos de reação estão estreitamente relacionados com a temperatura à qual a biomassa é submetida (Gomes & Oliveira, 1980). O aumento na temperatura de pirólise causa diminuição de sólido produzido (carvão), aumento nos produtos gasosos e aumento da concentração de carbono fixo da fração sólida (Syred et al., 2006). Os dados da tabela 2.5 mostram o efeito da temperatura sobre a composição elementar do carvão, rendimento (biomassa seca/carvão obtido) e os teores de carbono fixo e materiais voláteis.

Tabela 2.5: Composição elementar, rendimento e composição do carvão, em função da temperatura de carbonização. Fonte: ¹Bergstrom & Wesslen (1978) e ²CETEC (1978), *apud* por CETEC (1980).

Temperatura de carbonização (°C)	Composição elementar ¹			Rendimento (%) ²	Análise química imediata ²	
	C (%)	H (%)	O (%)		C. Fixo	Mat. Vol.
200	52,3	6,3	91,8	91,8		
300	73,2	4,9	51,4	51,4	68	31
400	82,7	3,8	37,8	37,8		
500	89,2	3,1	31,0	31,0	86	13
600	92,2	2,6	29,1	29,1		
700	92,8	2,4	27,8	27,8	92	7
800	95,7	1,0	26,7	26,7		
900	96,6	0,7	26,6	26,6		
1000	96,4	0,5	26,5	26,5		

A temperatura final de carbonização é, portanto, uma das variáveis responsáveis pela qualidade final do carvão vegetal. Ela desempenha um papel fundamental nas diversas reações durante o processo de carbonização, levando à geração de produtos com características físicas e químicas diferentes (Trugilho et al., 2001).

Quanto melhor o controle da temperatura final no interior do forno, maior será a homogeneidade do carvão produzido. A capacidade de elevado controle sobre a temperatura no interior dos fornos de carbonização poderá trazer ganhos significativos na previsão e controle do carvão desejado (Campos, 2008). A temperatura de final é o parâmetro mais importante para a obtenção dos produtos da pirólise em leito fixo (Sensöz e Angin, 2008).

Estudos mostram que, conforme o aumento da temperatura de permanência, a porcentagem quantitativa de resíduo sólido diminui, enquanto os percentuais de fração líquida e gasosa aumentam. O rendimento dos produtos da pirólise, em leito fixo, varia muito segundo a temperatura de permanência na faixa de 300 a 720°C (Williams e Besler, 1996).

A pirólise em leito fixo de palha de algodão foi avaliada na faixa de 400 a 700 °C, relatando-se a relação entre as quantidades de resíduo sólido e frações aquosas, oleosas e gasosas com a temperatura de permanência. A quantidade de resíduo sólido produzido tem uma razão inversamente proporcional com o aumento da temperatura; e as quantidades das outras frações (aquosa, bio-óleo, e gases) aumentam o rendimento proporcionalmente, com o aumento da temperatura (Pütün et al., 2005b).

Boateng et al. (2007) relatam a pirólise em leito fixo de cascas de cevada e o efeito da temperatura na produção gases condensável (bio-óleo), gases não condensáveis (gás de síntese), e carvão. Os experimentos foram efetuados na faixa de 500 a 1050 °C, na etapa intermediária de 600 °C o rendimento de bio-óleo foi mais pronunciado.

Como exemplo, descreve-se, a seguir, a pirólise de biomassa vegetal em condições normais de pressão, com atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 5°C/min (Juvillar, 1980):

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

280 – 350°C → Carvão energético: O produto sólido perde a característica fibrosa do material original. Ocorre a formação de hidrocarbonetos pesados (alcatrão) e gases combustíveis (H₂, CO). O carvão produzido possui carbono fixo entre 50 e 70%. O rendimento em massa situa-se entre 35 e 50% (b.s.)

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

b) Tempo de residência

Para a pirólise em leito fixo, longos tempos de residência combinados com baixas taxas de aquecimento maximizam a produção de carvão por via coqueificação secundária, e reações de repolimerização.

c) Taxa de aquecimento

A taxa de aquecimento também tem influência direta no processo. Quando a pirólise ocorre com aumento muito rápido da temperatura, as reações químicas favorecem a formação de frações voláteis (gases e líquidos). Por outro lado, quando o aquecimento ocorre de forma gradual, as reações favorecem a formação de frações sólidas (carvão vegetal) (Luengo et al., 2008).

Sabe-se que nenhum carvão é formado quando a biomassa é aquecida violentamente a temperaturas acima de 500°C (*flash carbonization*). Assume-se, portanto, que o rendimento em carvão continuará aumentando enquanto diminuísse a taxa de aquecimento no processo de degradação térmica. Essa declaração, entretanto, não é verdadeira. Segundo Antal & Grønli (2003), uma assíntota do rendimento em carvão é alcançada, abaixo da qual a redução da taxa de aquecimento não irá alterar o rendimento em carvão.

Antal et al. (2000) explicam que baixas velocidades de aquecimento aumentam o rendimento de sólido formado a partir de celulose pura, devido ao fato de temperaturas baixas favorecerem um dos caminhos de reação competitivos que preferencialmente produz a fração sólida. Porém, estudos realizados com pequenas amostras de biomassa por termogravimetria, no qual os vapores são rapidamente removidos do ambiente contendo a amostra, indicaram que baixas taxas de aquecimento têm pouco ou nenhum efeito no rendimento.

Os materiais voláteis não são estáveis a temperaturas elevadas quando em presença de carvão ou biomassa sólida em decomposição. Os voláteis se adsorvem à superfície do sólido e rapidamente são carbonizados, liberando água, dióxido de carbono, metano e outros co-produtos. Essas observações podem indicar que o aumento do rendimento em carvão resultante da redução da taxa de aquecimento, em experimentos com grandes amostras, resulta em um artefato dessas reações químicas secundárias da fase gasosa (Antal et al., 2000).

De acordo com Sensöz e Angin (2008) a variação das taxas de aquecimento não implica muito nas quantidades de frações pirolíticas obtidas. Pesquisadores demonstraram que o aumento da taxa de aquecimento associada à temperatura final máxima abaixo de 500 °C e longos tempos de residência maximizam a formação de sólidos via coqueificação secundária. Entretanto se as taxas de aquecimento forem aumentadas entre 20-100 °C min⁻¹ e a temperatura máxima de 600 °C então o montante de líquidos e gases são maximizados.

Sensöz estudou a pirólise em leito fixo de cascas de pínus (*Pinus brutia*) variando as taxas de aquecimento entre 7 °C e 40 °C min⁻¹ e utilizando temperaturas finais de 300, 350, 400, 450 e 500 °C, em todas encontrou maior quantidade de líquidos e decréscimo na quantidade de resíduo sólido carbonoso quanto mais alta era a taxa de aquecimento. O contrário foi observado para menores taxas de aquecimento (Sensöz, 2003). Isto se deve ao fato de que altas taxas de aquecimento conduzem a uma rápida despolimerização do material sólido e volatirização para a fase condensada, enquanto que em menores taxas de aquecimento a desidratação da celulose para anidrocélulose, que é a forma mais estável, é limitada e mais lenta (Chen et al., 1997).

d) Velocidade da reação

A velocidade da reação é um parâmetro básico para o desenho de reatores e para estabelecer as condições dos processos de transformações. Para determinar essa velocidade de reação se deve avaliar a influência de vários parâmetros como a velocidade de aquecimento, a temperatura máxima que pode ser alcançada, as condições da atmosfera em que ocorre o processo e as características da estrutura e composição química da matéria-prima, no caso a biomassa (Gómez, 2008).

e) Pressurização

A pressão também é um parâmetro de processo que afeta o rendimento da pirólise. A influência favorável da pressão sobre o rendimento em carvão provém da maior concentração da fase gasosa, composta pelos voláteis, no interior do reator de carbonização, e não simplesmente pelo aumento de pressão do sistema. Além dos seus efeitos sobre o rendimento em carvão, altas pressões melhoram a transferência de calor dentro do reator, produzindo um carvão mais uniforme (de cima a baixo) e reduzindo o tempo requerido para o aquecimento (Antal et al., 1996).

No processo de pirólise de biomassa, o nitrogênio e o argônio são os dois gases mais usados na inertização da atmosfera para suprimir eventual combustão da biomassa. A segunda função é remover os produtos da zona quente de reação, minimizando reações secundárias de craqueamento térmico, recondensação e repolimerização e, conseqüentemente, maximizando a produção de líquidos (Zanor et al., 1985; Brigwater e Grassi, 1991).

O efeito da vazão de gás de arraste diminui tempos de residência dos vapores pirolíticos no reator, um importante parâmetro para atingir máxima produção de bio-óleo.

Mas isto requer uma perfeita dissipação da fase gasosa pirolítica, termicamente gerada. Por isso, a rápida difusão dos vapores pelo fluxo de gás inerte interrompe as reações químicas que convertem a biomassa em produtos gasosos condensáveis (Maggi e Delmon, 1994; Uzun et al., 2005).

A partir dessas estimativas, foram realizados alguns estudos, buscando aumentar o rendimento de obtenção de carvão vegetal. Por intermédio da pirólise a pressões superiores à ambiente, conseguiu-se obter rendimentos de 30 a 47% de carvão vegetal, em relação à massa seca inicial da biomassa, e níveis de matéria volátil, carbono fixo e poder calorífico semelhantes aos obtidos nos processos convencionais atualmente utilizados.

O aumento da pressão no reator pirolítico também favorece altos rendimentos de sólidos e reduz consideravelmente as frações gasosas. Experimentos de pirólise com o objetivo de obter altos rendimentos de carvão vegetal foram realizados no Hawaii Natural Energy Institute, EUA. A pirólise foi realizada em câmaras seladas, onde as amostras de biomassa foram submetidas a altas pressões (Antal Jr. et al., 1991). Nesses ensaios pode-se observar que a água de formação e umidade existente na biomassa atuou como catalisador, elevando o rendimento de produção do carvão vegetal. Esse processo se baseia na retenção por longo período das fases de vapor que permanecem em contato com o sólido em pressões relativamente altas. Isso favorece as reações secundárias que transformam os voláteis em carvão. Foram realizados experimentos com pressões variando entre 10 atm e 25 atm, umidade entre 6% e 45% (b.u), com temperaturas de pirólise de até 450°C. Foram obtidos carvões com matéria volátil entre 9% a 35% (b.s) e rendimento de 43% a 47% de carvão vegetal em relação à massa inicial seca (Antal Jr. et al. 1991; Antal Jr. et al., 1992 *apud* Luengo et al., 2008),

Sob pressão, os vapores oleosos e altamente reativos apresentam menor volume específico; conseqüentemente, o tempo de retenção destes nas “cavidades” dos sólidos é prolongado, aumentando a duração da decomposição destes compostos, enquanto são liberados da partícula em decomposição (Campos, 2008).

Blackadder & Rensfelt (1985) utilizaram um equipamento de análise termogravimétrica pressurizado para estudar a influência da pressão sobre a pirólise da madeira, celulose e lignina. Os autores observaram um aumento no rendimento em carvão de 21% a 28% para a madeira e de 6% a 15%, para a celulose, a 750°C, no intervalo de pressão de 0,1 a 0,4 MPa. Diferentemente, a lignina apresentou um comportamento térmico independente da pressão, no intervalo avaliado.

Em uma pesquisa realizada no CIRAD-Forêt/França, Numazawa (2000) estudou os efeitos da pressão (2-10 bar) em microestruturas dos carvões produzidos da madeira de *Bagasse guianensis*, por meio da microscopia eletrônica por varredura. As imagens obtidas mostraram que a pressão favorece a condensação de voláteis na matriz sólida, em uma primeira etapa. Posteriormente, os compostos orgânicos condensados sofrem reações secundárias, aumentando o rendimento em carbono fixo. Pela figura 2.20 é possível observar o aumento no conteúdo das células do raio com o aumento crescente da pressão de pirólise.

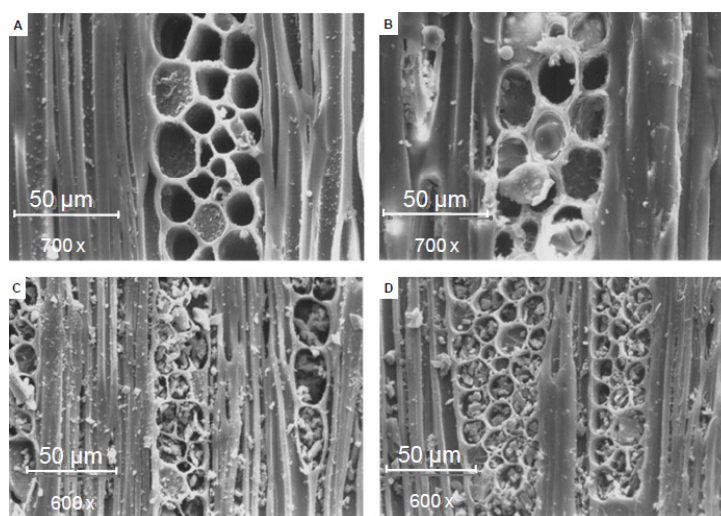


Figura 2.20: Fotos de microscopia eletrônica por varredura do plano tangencial de carvão de *Bagasse guianensis* produzido em diferentes pressões: (A) pressão atmosférica; (B) 2 bar; (C) 7,3 bar e (D) 10 bar. Fonte: Numazawa, 2000

Os processos desenvolvidos mais recentemente em pressão atmosférica, empregam reatores equipados com controle automatizado, possuem, em alguns casos, plantas comerciais, semi-comerciais ou piloto funcionando, ou estão em nível de laboratório (Mattucci et al., 1987). Suas características básicas são o curto tempo de residência e altas taxas de aquecimento, objetivando principalmente a produção de líquidos. Alguns processos têm utilizado vapor d'água. Além disso, existem diversas tecnologias de reatores e leitos catalíticos (Bridgwater e Brigde, 1991).

No apêndice A consta a descrição resumida de outros processos de conversão termoquímica, além de outras informações complementares ao processo de pirólise.

2.6 – TERMOGRAVIMETRIA

Termogravimetria é uma técnica utilizada para medir as variações de massa de uma amostra durante o aquecimento, resfriamento ou quando mantida a uma temperatura constante, a mudança na massa é determinada como uma função da temperatura e/ou

tempo. Marcocini e Oliveira (2007) afirmam que três modos de termogravimetria são amplamente utilizados:

- a) Termogravimetria isotérmica, em que a variação na massa da amostra é analisada como uma função do tempo à temperatura constante;
- b) Termogravimetria quasi-isotérmica, em que a amostra é aquecida até massa constante em cada uma das séries de aumento de temperatura;
- c) Termogravimetria dinâmica, em que a amostra é aquecida em um ambiente em que a temperatura varia de maneira predeterminada, preferencialmente a uma razão linear.

Como toda técnica de análise, existem fatores que influenciam os resultados. No caso da termogravimetria, esses fatores são provenientes das características instrumentais e da amostra. Alguns dos fatores provenientes das características instrumentais:

- a) Razão de aquecimento: influencia nas temperaturas inicial e final da reação de degradação e na diferença entre essas temperaturas. As temperaturas são maiores para razões de aquecimentos altas. Para razões de aquecimento rápidas, o patamar final (correspondente à massa de resíduos inorgânicos) é atingido em menor tempo, enquanto para razões lentas, a formação de compostos intermediários é melhor evidenciada;
- b) Atmosfera do forno: as temperaturas do processo de degradação são diferentes de acordo com o tipo de atmosfera do processo. As temperaturas da reação para atmosferas oxidativas são menores que as para atmosferas inertes e redutoras;
- c) Geometria do forno: a geometria do forno influencia na condução de gás da atmosfera reacional;

Fatores provenientes das características das amostras:

- a) Quantidade de amostra: a quantidade de amostra influencia o processo de condução de calor e o empacotamento de partículas;
- b) Tamanho de partículas: quanto menor a partícula, menor será a energia necessária para promover a degradação, portanto, menor a temperatura de processo;
- c) Calor de reação: influência na quantidade de calor necessária para iniciar a degradação;
- d) Empacotamento da amostra: uma amostra mais bem distribuída, ou seja, com pequeno empacotamento, facilita a transferência de calor da atmosfera reacional para a amostra por convecção;
- e) Condutividade térmica do material.

Sendo que Rodrigues e Marchetto (2011) apontam que dentre as inúmeras aplicações existentes da termogravimetria destacam-se:

Calcinação e torrefação de minerais; corrosão de materiais em várias atmosferas; curvas de adsorção e desadsorção; decomposição de materiais explosivos; degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas; desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante); decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos; destilação e evaporação de líquidos; determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis; determinação da umidade, volatilidade, e composição de cinzas; estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis; estudo da desidratação e da higroscopicidade; identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários; propriedades magnéticas como temperatura Curie, suscetibilidade magnética; reações no estado sólido que liberam produtos voláteis; taxas de evaporação e sublimação.

Caponero e Tenório (2011) citam as diversas curvas obtidas podem ser classificadas em vários tipos conforme ilustrado na figura 2.21:

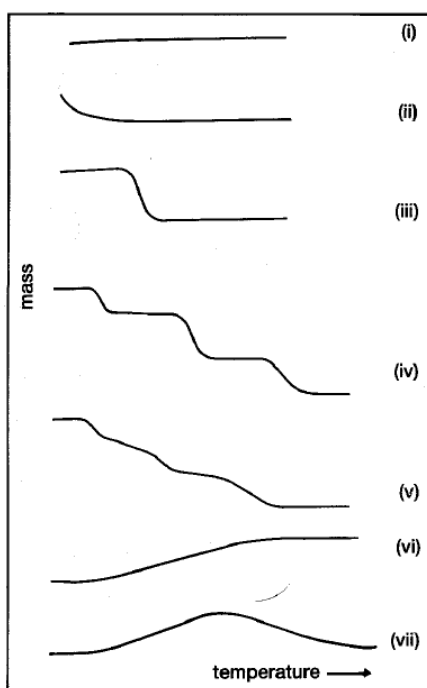


Figura 2.21: Principais tipos de curvas termogravimétricas (TG). Fonte: Caponero e Tenorio, 2011

Curvas tipo (i): Este tipo de curva é característico de uma amostra que não apresenta variações de massa no ciclo térmico aplicado;

Curvas tipo (ii): A rápida perda inicial de massa é em muitos casos associada à perda de umidade da amostra ou à dessorção de gases.

Curvas tipo (iii): Esta curva representa a decomposição de uma amostra em um único estágio

Curvas tipo (iv) e (v): Estas curvas apresentam estágios múltiplos de decomposição. Entretanto nas curvas tipo (iv) pode-se determinar as temperaturas limite de estabilidade dos reagentes. Curvas do tipo (v) tendem a apresentar um comportamento mais próximo do tipo (iv) quando a amostra é submetida a menores velocidades de aquecimento (resfriamento).

Curvas tipo (vi): Curva típica de ganho de massa. Como por exemplo: Oxidação de metais.

Curvas tipo (vii): Este tipo de curva é muito difícil de ser observado. Um exemplo é a oxidação da prata e posterior decomposição, a altas temperaturas, do óxido formado.

Na literatura são encontrados alguns experimentos envolvendo a termogravimetria durante processos termoquímicos, porém com a utilização de poucas gramas de biomassa, os principais trabalhos que foram tomados como base para essa pesquisa foram os desenvolvidos por Antal Jr., CIRAD/França, Martini (2009), Campos (2008), Rodrigues (2009), Gómez et al. (2000) e Milosavljevic et al. (1996).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - INTRODUÇÃO

Um dos principais objetivos deste trabalho foi projetar, construir e testar um reator para carbonização de biomassa, capaz de operar em regime de alta pressão e registrar, em tempo real, importantes parâmetros do processo como temperatura, pressão e decaimento de massa. Para se contabilizar os efeitos da transferência de calor no processo, a amostra de biomassa em termos quantitativos deve ser bastante superior aquelas normalmente encontradas em balanças termogravimétricas. Como conseqüências, alguns desafios tecnológicos emergem. Um reator que suporte 20 bar de pressão com temperaturas da ordem de 600 °C com elementos de aquecimento, controle de pressão e temperatura e sistema de pressurização, tende a ser robusto, em função da qualidade estrutural do mesmo e dos componentes auxiliares. O sistema de medida de massa, operando em tempo real, deve ser capaz de detectar variações de neste parâmetro, que são da ordem de gramas, para uma massa total do reator duas ordens de grandeza maior. Algumas propostas para este reator estão sendo estudadas pelo LEA-UnB em parceria com LPF-IBAMA. Neste capítulo apresentam-se duas propostas, com destaque para aquela que efetivamente emergiu deste trabalho. Ao final do capítulo são apresentados os aspectos metodológicos empregados na realização dos ensaios, para o reator que foi efetivamente construído.

3.2 – REATOR DE CARBONIZAÇÃO – PROPOSTA INICIAL

O Laboratório de Energia e Ambiente da UnB iniciou uma pesquisa experimental na área de carbonização no ano de 2009 por meio dos alunos André Stringhetti e Fabiano Amaral Alves de Medeiros, com o projeto de graduação: Sistemas de carbonização operando em regimes de alta pressão. Neste trabalho, foi proposto um reator de pirólise capaz de operar em regime de alta pressão (até 10 bar). Verificaram-se quais elementos deveriam ser utilizados para a construção de um reator adiabático (aquecimento interno) e quais equipamentos seriam necessários ou adaptados para que no decorrer do processo a variação da fração sólida da biomassa pudesse ser mensurada. O emprego de uma célula de carga capaz de operar com carga máxima de 1,0 kg num ambiente com elevadas pressão e temperatura se mostrou bastante desafiador. No trabalho de Stringhetti e Medeiros (2009) foi possível medir o decaimento de biomassa em uma balança convencional (até 15 kg) com o reator repousando sobre a mesma.

Com base na experiência obtida ao longo da execução do projeto Stringhetti e Medeiros (2009) discutiram-se meios de se implementar as propostas que foram consideradas satisfatórias alterando aquelas julgadas impraticáveis. Numa primeira proposta, o reator seria construído em aço carbono na forma de cilindro, tendo 200 mm de diâmetro por 346 mm de comprimento, com dois flanges de 10 mm de espessura cada, sendo um superior e outro inferior, que estariam fixados na parte central do reator através de 10 parafusos sextavados de 1/2" ou 12,7 mm. Este reator seria capaz de ser carregado com aproximadamente 2,5 kg de biomassa de baixa massa específica. Esse reator teria uma câmara isolada de 70 mm de altura, onde ficaria posicionado um tarugo de teflon de 30 mm apoiado numa célula de carga de alta performance. Este tarugo de teflon sustentaria um cadinho cerâmico que teria 200 mm de diâmetro por 3 mm de espessura com uma pequena cobertura de vermiculita para aumentar seu poder isolante (térmico). O cadinho sustentaria a biomassa que seria usado como substrato durante o processo de pirólise. A redução gradativa da massa sendo carbonizada seria registrada na célula de carga (g/s).

A figura 3.1 apresenta o desenho esquemático deste reator. Este seria aquecido por meio de uma resistência cartucho de alta densidade energética com dimensões Ø20x300mm que estaria acoplado no eixo central do reator. Seu isolamento interno deveria ser em concreto refratário com argila expandida, sendo colocado ao redor do reator em camadas decrescente, partindo de 35 até 30 mm. Desta forma, para preservar o sistema de medida de massa, este reator seria parcialmente mergulhado em água, para a temperatura na parte inferior (localização da célula de carga) permanecer próxima da do ambiente. Como o isolamento térmico (parede adiabática) estaria, majoritariamente, na parte superior do dispositivo, o resfriamento pela água pouco influenciaria na potência da resistência elétrica. Neste dispositivo, o nitrogênio seria injetado na parte inferior do reator (região mais fria) e os gases de pirólise sairiam na parte superior (região mais quente).

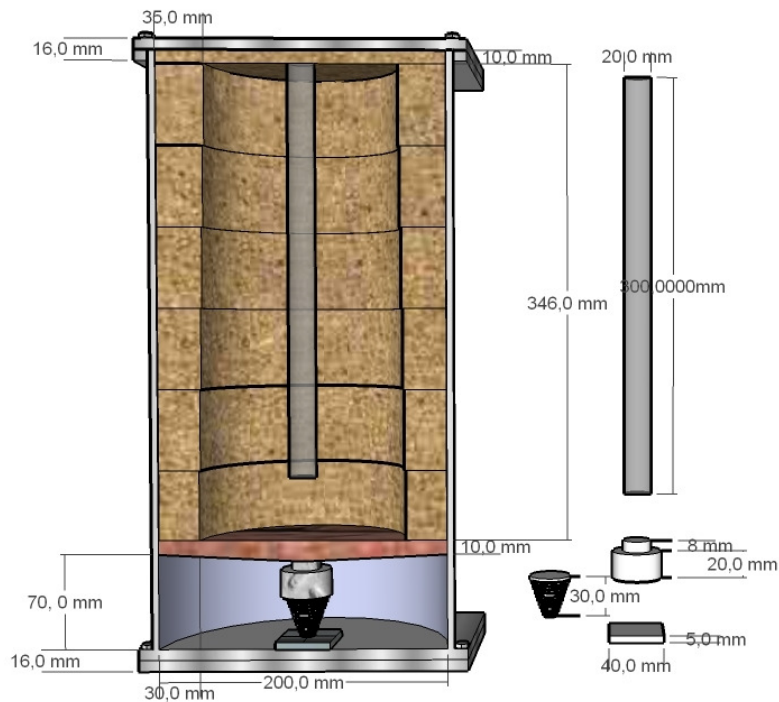


Figura 3.1: Desenho esquemático do primeiro reator proposto e seus componentes

Após o planejamento, houve dificuldade em se adquirir certos componentes, com destaque para a célula de carga. Outra problemática verificada foi como manter a célula de carga isolada sem sofrer influência do fluxo de nitrogênio e outras possíveis perturbações, com isso decidiu-se pelo rearranjo do projeto, numa solução em que a célula de carga pudesse ficar externa ao reator.

3.3 – REATOR DE CARBONIZAÇÃO

A partir de um vaso de pressão disponível no LEA, empregado anteriormente para armazenar propelentes de foguete em pressões superiores a 100 bar, foi possível estruturar uma nova proposta. No anexo A constam os desenhos esquemáticos, plantas técnicas e as principais peças do equipamento. No anexo B, apresenta-se uma descrição detalhada de cada elemento que compõe o equipamento. Basicamente, o reator é construído a partir de um aço inoxidável AISI 304L com dimensões principais de 400 mm de comprimento, 240 mm de diâmetro externo e 200 mm de diâmetro interno. A tampa superior e a base são no formato semicircular.

Na parte superior do reator há um pequeno orifício de 3,0 mm perfurado num flange com furos para parafusos (rosca fêmea 5,0 mm). Neste, pode-se acoplar um segundo flange em que um tubo de aço inoxidável está soldado. No reator, este tubo recebe

nitrogênio gasoso para purga e pressurização inicial do sistema. Na parte inferior há um orifício de 20 mm, também perfurado num flange (rosca fêmea 5,0 mm) onde é fixada a resistência elétrica cartucho de alta densidade energética (figura 3.2). O funcionamento da resistência e, por conseguinte, do nível de temperatura é obtido por um controlador eletrônico. Desta forma, pode-se manter um ajuste preciso do nível de temperatura desejado de forma automática, no decorrer do ensaio.



Figura 3.2: Resistência elétrica cartucho com fixação por flange.

O cálculo da potência da resistência elétrica (em Watt) foi realizado a partir da seguinte equação:

$$Q \cdot [J/s] = m \cdot c \cdot (dT/dt) \quad (3.1)$$

Os seguintes valores foram assumidos para os parâmetros de interesse:

m (massa de biomassa) = 1,5 kg;

dt (tempo para aquecimento) = 15 min (=15*60=900 s);

dT (incremento de temperatura) = $T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}} = (900 - 300) = 600$ K;

c (calor específico da biomassa) = 1500 J/kg·K equivalente a 1500 W

Com estes dados tem-se para a potência da resistência elétrica um valor de 1500 W.

Foram adquiridas três resistências cartucho de alta densidade energética, com potência de 1500 W. Após a realização de alguns ensaios verificou-se que esta potência era excessiva para se manter a integridade do elemento, na medida em o calor produzido pela resistência não era devidamente dissipado para o meio (biomassa). Assim, ocorreram danos nestes elementos.

Optou-se por adquirir novas resistências com potência inferior, 750 W. Com base na equação 3.1, este valor de potência implica num tempo maior, 30 min, para a resistência

atingir a temperatura de 900 K. Os ensaios subsequentes mostraram que esta decisão foi adequada.

Para armazenar a biomassa fabricou-se um contêiner de aço carbono, possuindo 250 mm de comprimento, 140 mm de diâmetro interno e 146 mm de diâmetro externo. Neste, a biomassa é introduzida e compactada antes dos ensaios (figura 3.3).



Figura 3.3: Desenho esquemático do contêiner de aço

Para manter a biomassa compactada dentro do copo, na medida em que ocorre carbonização, e para facilitar a troca de calor da resistência com a biomassa, incorporou-se uma tampa metálica. Esta tampa permite a condução de calor da resistência para o nível superior da biomassa. Esta peça foi constituída em aço galvanizado tendo 73 mm de altura, sua parte superior é em forma de disco, tendo 125 mm de diâmetro, com corpo central tubular, com 70 mm de comprimento e furo de 20,5 mm para permitir deslizar ao longo da resistência cartucho (figura 3.4)

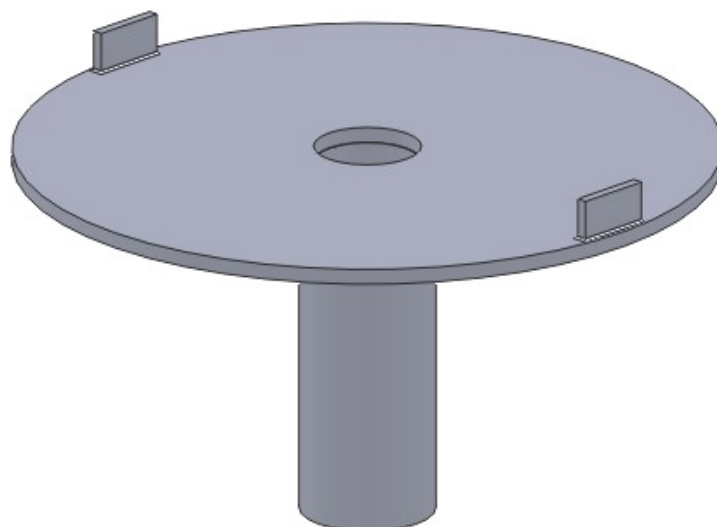


Figura 3.4: Desenho esquemático da tampa do contêiner

Para diminuir a perda de energia térmica para o ambiente, intensificando o processo de carbonização, todas as superfícies do reator, sujeitas a fluxo de calor, foram preenchidas com isolante térmico, como argamassa refrataria, nos primeiros testes, e lã de vidro nos últimos. A lã de vidro substituiu a argamassa refratária por apresentar rápido resfriamento/aquecimento, mesma atuação na contenção do calor além de diminuir o peso total do reator. A figura 3.10 apresenta o isolamento de lã de vidro, posicionado entre a parede externa do contêiner de biomassa e a parede interna do vaso de pressão.

Para se evitar fluxo de voláteis e gás nitrogênio nos flanges que separam os dois hemisférios do reator, estes foram vedados com papelão hidráulico e selante para motores. Os dois hemisférios do reator foram unidos através de 20 parafusos sextavados de aço carbono, com bitola 12,7 mm, rosca parcial de 12 fios e comprimento de 76,2 mm, com arruelas.

3.4 – BANCADA EXPERIMENTAL

A massa total do reator media foi superior a 35 kg. O reator foi projetado para carbonizar amostras da ordem de 1,5 kg (máximo). Uma célula de carga que opere em cargas superiores a 35 kg, teria pouca precisão para acompanhar o decaimento de massa do sistema. Assim, valeu-se do princípio de Arquimedes para aliviar grande parte da massa do reator. Para tal, empregou-se uma bóia de flutuação, dimensionada de tal forma que a massa aparente medida do sistema fosse compatível com uma célula de carga de até 5 kg. Desta forma, durante os ensaios, o reator, bem como a bóia ficariam totalmente imersos em água. A bancada experimental completa pode ser vista na figura 3.5.

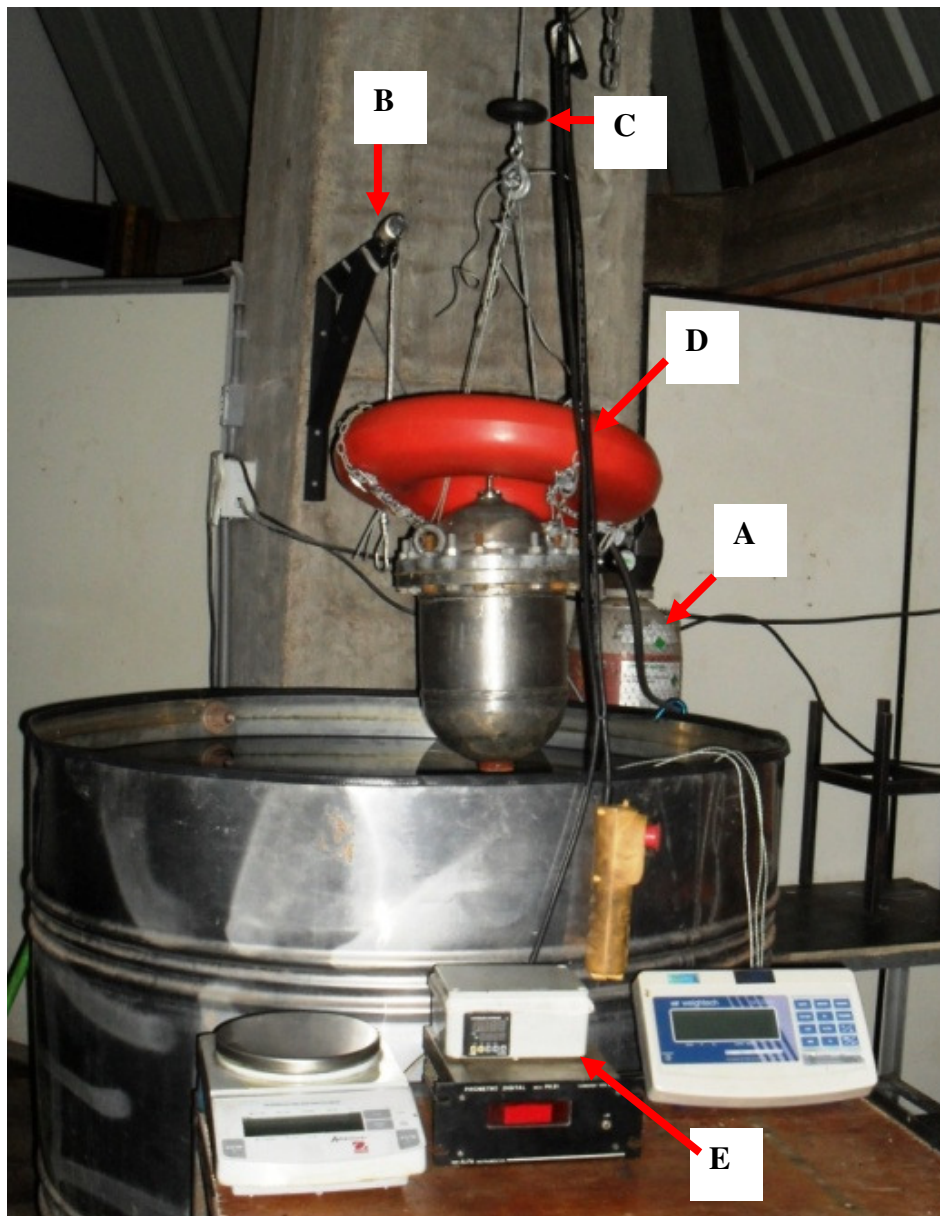


Figura 3.5: Bancada de ensaios

Os principais componentes e sistemas na figura 3.5 são:

- a) Sistema de pressurização com mangueiras emborrachadas que suportam pressões de até 25 bar e um cilindro de nitrogênio do tipo T, contendo 9 m³ de gás, pressão de 200 kgf/cm² e peso bruto de 78,4 kg;
- b) Sistema de pesagem com uma célula de carga com capacidade máxima de 5 kg; e reservatório de água;

- c) Guincho de sustentação responsável pela movimentação do reator no momento de desmonte para carregamento e descarregamento da biomassa, e para o posicionamento no reservatório de água;
- d) Sistema de flutuação com uma bóia salva-vidas;
- e) Sistema de controle de temperatura com dispositivo responsável pela captação do sinal do termopar da resistência e pelo controle de aquecimento da mesma, indicador de temperatura da amostra.

No anexo C há um resumo do funcionamento e ilustrações de cada instrumento que constitui a bancada experimental.

3.5 – DEFINIÇÃO DA METODOLOGIA

3.5.1 – Controle de Temperatura

Para manter o reator operando em altas temperaturas, com pouca perda de energia para o meio, durante o processo de pirólise, isolou-se o contêiner com argamassa refratária, inicialmente. Algumas questões operacionais ocasionaram posterior mudança neste tipo de isolamento, a ser discutido no final deste item.

Com o isolamento térmico ajustado, o reator foi abastecido com limalha de ferro para aferição do sistema num teste de aquecimento com incrementos de temperatura de 50°C com temperatura final de 600°C, com tempo total de 1 hora e 30 minutos. Na realização do teste, utilizou-se o termômetro digital infravermelho para aferir a temperatura na parte externa do reator. Neste teste, buscou-se verificar quais regiões não estavam isoladas adequadamente, na transferência de calor. Observou-se que a região do fundo do reator apresentava maiores temperaturas, em virtude do contato direto com a resistência e da dificuldade de isolar termicamente esta região específica. Porém nas condições empregadas nos testes considerou-se o reator como sendo adiabático.

3.5.2 – Controle de Pressão

Para testar o reator sob alta pressão, foi acoplada uma tubulação a um compressor que injetou ar dentro do reator. Primeiramente buscou-se manter uma pressão de 2 bar. Neste teste, ocorreu um fluxo de saída de gases na região de fixação da resistência elétrica ao corpo do reator (parte inferior). Este fluxo auxiliou no controle de pressão dos gases, pela dificuldade em permitir a passagem do ar. A manutenção deste fluxo é essencial para manter o processo de purga por nitrogênio, quando nos ensaios de carbonização. Uma válvula posicionada na entrada do fluxo de ar permite reduzir a pressão caso o fluxo pela

parte inferior seja alterado. Num ensaio com nitrogênio a recuperação do nível de pressão se dá automaticamente pela atuação da válvula redutora e controladora. No caso de elevação da pressão, esta deve ser reduzida pela abertura da válvula globo posicionada após a válvula controladora, servindo com válvula de alívio (manual) (figura 3.6). Nestes testes preliminares, o reator operou com pressurização a ar por aproximadamente 1 hora e 30 minutos, tempo necessário para um ensaio real de carbonização sob alta pressão. O teste de pressão foi realizado três vezes, sendo que os dois últimos foram utilizando pressões de 5,0 e 7,0 bar , validando o conceito, isto é, o reator estaria apto para a realização dos testes de carbonização em regime de alta pressão. Cabe lembrar que sendo o manômetro um indicador de pressão relativa, na carbonização, do ponto de vista termoquímico, a pressão a ser considerada será sempre somada de um bar (pressão absoluta).

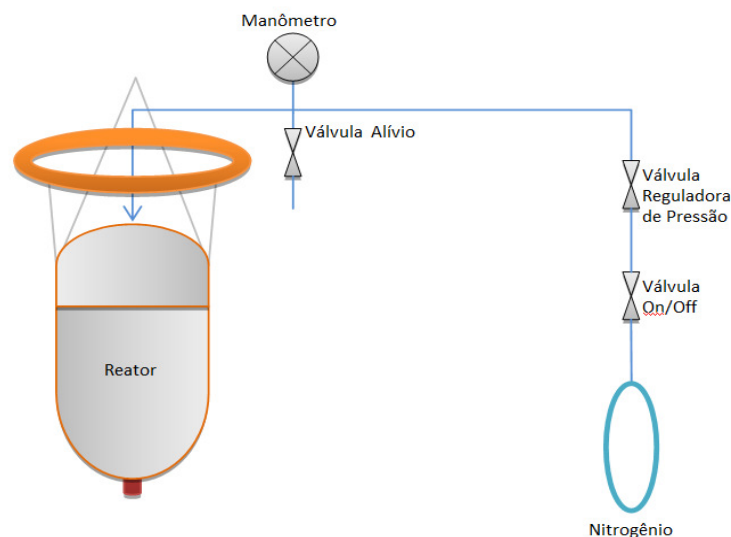


Figura 3.6: Desenho esquemático da disposição das válvulas do sistema de pressurização

3.5.3 – Ensaio de Carbonização a Pressão Ambiente

O procedimento básico de operação do reator, para a obtenção de carvão vegetal, é descrito a seguir.

Pesa-se a matéria-prima (biomassa) a ser utilizada e, em seguida, alimenta-se o reator de forma manual pela parte superior, após retirar-se a tampa do container que após esta etapa é novamente colocada. Em seguida, liga-se a resistência elétrica com rampas de aquecimento de 15 ou 20°C por minuto até atingir as temperaturas de 450 ou 500°C, mantendo-se nesta condição por um período de 30 a 40 minutos. Com o aumento da temperatura no interior do reator, a reação de pirólise se inicia, ocorrendo aumento da pressão devido a geração de gases. O controle da saída de gases foi realizado através da

válvula de alívio, descrita anteriormente. A maior parte dos gases, contudo, escoam pela parte inferior do reator (flange de fixação da resistência). Parte dos gases era imediatamente condensado quando entravam em contato com água do reservatório. O restante (gases não condensáveis) aparece na forma de bolhas na superfície da água, o que dificulta na realização de um balanço da massa do sistema.

Durante o ensaio o sistema de controle da temperatura garante o nível de temperatura desejável para o reator, de forma praticamente constante. O experimento era conduzido até o momento em que não se observava a produção de voláteis (gases escapando na parte inferior do reator). Ao final do experimento a resistência é desligada. Aguarda-se o carvão obtido ser resfriado até a temperatura ambiente, quando o reator é descarregado e o carvão pesado.

O procedimento do ensaio de carbonização, em linhas gerais, inclui a preparação da biomassa, carregamento do reator, operação, descarregamento e limpeza ocorrem num tempo total de aproximadamente três horas.

Foram realizados diversos testes de pirólise com as três biomassas escolhidas, parte com pressão ambiente e sem purga com nitrogênio e alguns ensaios com pressões positivas e purga com nitrogênio. Nos ensaios sem purga, algumas regiões do reator seria possível ocorrer alguma oxidação. Contudo a emissão de voláteis tem início em temperaturas ligeiramente inferiores a temperatura de oxidação destes e do carvão produzido.

3.5.4 – Ensaios Iniciais com Casca de Arroz e Reator Isolado com Argamassa Refratária

Inicialmente, os ensaios foram realizados com casca de arroz sem o reator estar totalmente fechado, ocorrendo alguma oxidação pela entrada de oxigênio no ambiente. Assim, a biomassa era colocada em contato direto com o isolamento térmico com uma tampa metálica comprimindo a biomassa, na parte superior.

No primeiro teste o reator foi abastecido com 350 g de casca de arroz, o aquecedor foi ligado e com rampa de aquecimento aleatória, controlada de forma apenas a evitar danos na resistência, até esta atingir 450°C. A carbonização foi realizada até que não se visualizasse emissão de fumaça (voláteis). Esse primeiro teste durou aproximadamente nove horas. O aspecto do carvão vegetal produzido estava relativamente homogêneo (figura 3.7), contudo, pelo fato do reator ser adiabático, não se justificava esse longo tempo de carbonização.



Figura 3.7: Carvão vegetal produzido no primeiro teste

No segundo teste o reator novamente foi abastecido com 350 g de casca de arroz a resistência elétrica foi ativada dessa vez com taxas de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até atingir a temperatura de 450°C . Buscou-se, nesta etapa, maior familiarização do processo para se verificar as possíveis causas do longo tempo na conversão. Assim, em intervalos de 30 minutos a tampa do container era levantada para se observar como se acomodava a biomassa com o progresso da carbonização, novamente com a entrada de oxigênio, alguns regiões da biomassa sofriam oxidação. Confirmou-se, que como esperado, a carbonização era gradativa do centro para a periferia (figuras 3.8a e 3.8b). Esse teste teve duração de sete horas. Todavia, verificou-se que a biomassa não foi carbonizada por completo, havendo material apenas aquecido na periferia do reator.

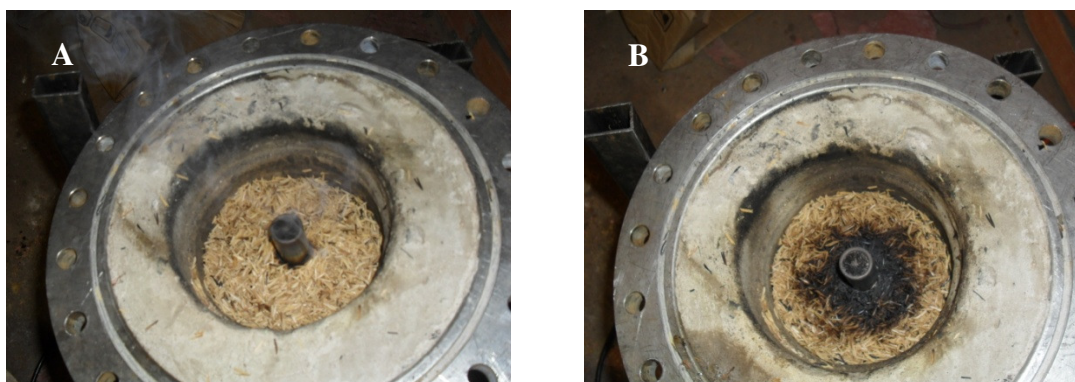


Figura 3.8: Biomassa após uma hora de carbonização (a), biomassa após três horas de carbonização (b).

O terceiro teste o reator foi abastecido com 400 g de casca de arroz e empregou-se a tampa de argamassa refratária (parte superior do reator). A resistência elétrica foi acionada com rampas de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 450°C , com cinco horas de tempo de residência. Após esse período a tampa foi retirada e com auxílio de uma barra de ferro o material foi revolvido, sendo liberada uma grande quantidade de fumaça

que estava retida em lacunas no meio da biomassa. O material em contato com a resistência elétrica se encontrava incandescente (figura 3.9), devido ao fluxo de gases na parte inferior da resistência, onde localizam-se os furos passantes dos parafusos. Neste caso, observou-se que uma grande quantidade de biomassa ficava retida nas paredes do isolamento térmico, pelo fato destas serem ásperas, dificultando a movimentação do material.



Figura 3.9: Resistência incandescente

O quarto e quinto testes foram realizados com o reator totalmente fechado, com um carregamento de 300 g de casca de arroz e aquecimento sendo realizado com taxas de 20°C/min e tempo de residência de três horas. A cada hora impactava-se o reator com um pequeno martelo de forma a remover a biomassa carbonizada. Neste contexto, os testes foram considerados satisfatórios quanto ao tempo total de carbonização. Houve diminuição no tempo de carbonização e foi possível obter 126 e 120g de carvão, respectivamente para os testes 4 e 5. Em contrapartida, observou-se que o tempo de resfriamento do material estava muito elevado. Tal fato se dava pela dificuldade na liberação de calor da amostra e da argamassa refratária. Assim, para manter um padrão adequado de resfriamento, mas com material que diminuísse a inércia térmica do reator, optou-se por empregar lã de vidro como isolante. Com esta substituição foi possível, também, se diminuir o peso total do reator. A figura 3.10 apresenta a proposta final para o reator. Nesta, há um pequeno container cilíndrico para a biomassa, envolvido em lã de vidro, com material isolante térmico.



Figura 3.10: Isolamento térmico com lã de vidro

3.5.5 – Bancada e Metodologia Final

Um desenho esquemático da bancada, na sua concepção final, pode ser vista na figura 3.11.

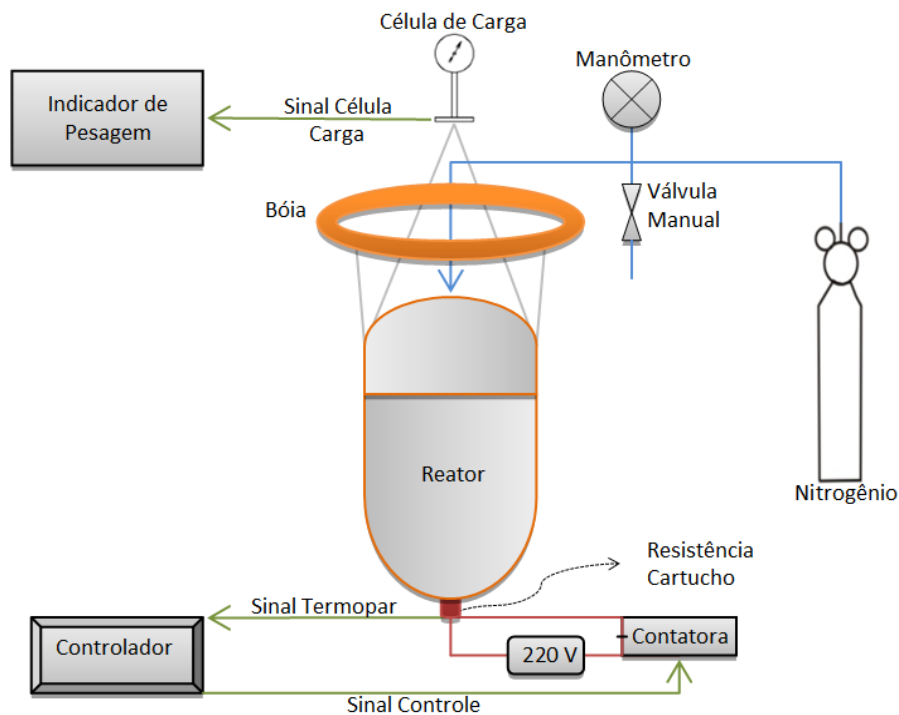


Figura 3.11: Desenho esquemático da bancada experimental

Na realização dos ensaios em regime de alta pressão se dá com os seguintes passos:

1. Toda a biomassa utilizada nos ensaios foi obtida no laboratório de biodiesel, da unidade Embrapa Agroenergia em Brasília – DF. O material foi separado e passou pelo primeiro processo de secagem natural, ao sol, durante 9 horas e logo em seguida passou pelo processo artificial, onde a biomassa foi colocada em estufa a temperatura de 102°C e

mantida até que a sua umidade se aproximasse fosse inferior a 5%. Em seguida o material foi pesado e embalado em sacos de coletas e encaminhado para o LEA na Universidade de Brasília;

2. O container do reator é carregado com a quantidade desejada de biomassa;
3. Fecha-se o reator com a tampa estrutural (hemisfério superior);
4. Injeta-se nitrogênio de purga e após alguns segundos regula-se a pressão interna, desejada, do reator por meio da válvula automática acoplada à garrafa de nitrogênio;
5. Início do aquecimento com uma rampa de subida da temperatura que não comprometa a resistência cartucho;
6. Submersão do reator no tanque de água;
7. Estabilização do reator no tanque e início da leitura do sinal da célula de carga (pesagem);
8. Realização do ensaio até o ponto em que não se verifica emissão de voláteis;
9. Desligamento da resistência elétrica;
10. Esfriamento natural do reator;
11. Abertura do reator, verificação visual do carvão vegetal e pesagem deste;
12. Limpeza do sistema

3.6 – PLANEJAMENTO DOS ENSAIOS

Os experimentos foram realizados partindo-se da pirólise lenta a baixas temperaturas, em leito fixo, utilizando-se como substrato a serragem de eucalipto, casca de pinhão manso e casca de arroz. Os ensaios foram divididos em seis etapas. Na primeira etapa testaram-se os isolamentos internos, verificando se o reator perderia calor para o meio.

Na segunda etapa verificou-se, se o reator suportaria pressões de 2 até 7 bar. Na terceira etapa realizaram-se processos de pirólise em temperaturas de 450 e 500°C. Na quarta etapa verificou-se a flutuação de todo o equipamento com a bóia salva-vidas escolhida, dando assim subsídio para a quinta etapa.

Na quinta etapa dos ensaios utilizou-se o sistema de pesagem, verificando-se se o equipamento carregado com a biomassa pesaria menos de 5 kg, que é o peso máximo suportado pela célula de carga e se esta registraria de forma gradual a perda massica da biomassa dentro do reator.

No sexto e último passo, realizou-se o processo de pirólise sob alta pressão as custas do sistema de pressurização proposto.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – INTRODUÇÃO

A carbonização de biomassa em regimes de pressão superiores à atmosférica, mantidos outros parâmetros inalterados, possibilita maiores rendimentos para o carvão vegetal. A ferramenta laboratorial desenvolvida neste trabalho foi empregada para se avaliar o efeito da pressão no rendimento do carvão vegetal. Esta ferramenta serve, também, para o estudo de viabilidade de novos investimentos tecnológicos no setor de produção de carvão. É sabido que as plantas de carbonização no Brasil, e em muitos outros países são arcaicas e de baixa eficiência. De grande importância pode-se destacar a possibilidade deste aparato auxiliar na busca das condições ideais que maximizam a produção de carvão vegetal, como função do nível de pressão, taxa de aquecimento e temperatura final do processo. Desta forma, possibilita-se um melhor aproveitamento da madeira, resíduos agroindustriais e agrofloretais disponíveis em quase todas as regiões do país, com ganhos econômicos, sociais e ambientais consideráveis. Para tal, propôs um reator que permitisse realizar a carbonização de amostras de até 500 g biomassa em regimes de pressão até 20 bar com temperaturas máxima de 600 °C.

4.2 – ENSAIOS DE PIRÓLISE EM PRESSÃO ATMOSFÉRICA COM TODAS AS BIOMASSAS E ISOLAMENTO DE LÃ DE VIDRO

Realizaram-se três experimentos com cada biomassa, totalizando nove ensaios, na configuração do reator dado pela figura 3.5. No primeiro momento foram realizados testes abastecendo-se o reator com 300g de serragem, depois casca de pinhão manso e o último com casca de arroz, obtendo-se 129, 123 e 114g de carvão, respectivamente para cada biomassa. O segundo teste teve abastecimento com 350g de cada material, gerando 154g de carvão de serragem, 140g de carvão de casca de pinhão manso e 133g de carvão de casca de arroz. O terceiro teste foi realizado com 400 g de cada amostra, o que resultou em 172 g de carvão de serragem, 160 g de carvão de casca de pinhão manso e 156 g de carvão de casca de arroz, todos com base úmida.

Os ensaios tiveram taxas de aquecimento de 20°C/min atingindo a temperatura máxima de 500°C, com 55 minutos de tempo de residência e 30 minutos para resfriamento do reator. Os rendimentos em carvão das amostras foram, em média, de 43% para a serragem, 41% para a casca de pinhão manso e 38% para a casca de arroz (tabela 4.1)

Tabela 4.1: Rendimento dos testes de pirólise das biomassas em pressão atmosférica

Biomassa	Peso Inicial	Carvão Produzido	Temperatura Final	Tempo Total	Rendimento Aproximado
Serragem de Eucalipto	300g	129g			43 %
	350g	154g			
	400g	172g			
Casca de Pinhão manso	300g	123g	500°C	55'	41%
	350g	140g			
	400g	160g			
Casca de arroz	300g	114g			38%
	350g	133g			
	400g	156g			

4.3 – ENSAIOS DE PIRÓLISE EM PRESSÃO ATMOSFÉRICA COM TODAS AS BIOMASSAS E O REATOR SUBMERSO NO RESERVATÓRIO

Nesta nova condição, realizaram-se dois ensaios com cada biomassa, totalizando seis testes. O procedimento foi similar aos ensaios anteriores, diferenciados pelo fato do reator ter sido submerso em água. Neste testes, ocorria condensação quase instantânea do alcatrão liberado (figura 4.1). Não houve alteração no rendimento do carvão, porém o tempo de duração do processo aumentou e conclui-se que isso decorreu pelo fato da água resfriar as superfícies externas do reator, retardando o aquecimento total e ocorrendo perdas de energia da resistência, pois esta fica em contato direto com água, contudo a temperatura da água sofreu pouca variação. Em três testes que o processo foi iniciado com o reator já submerso observou-se uma demora ainda maior no tempo da pirólise, isso ocorreu porque houveram infiltrações de água no reator, que levou a biomassa a absorver umidade, o que demandou tempo para que a biomassa novamente passasse por um processo de secagem, ressalta-se que nesses testes não utilizou-se a célula de carga para verificar a variação de massa durante o processo.

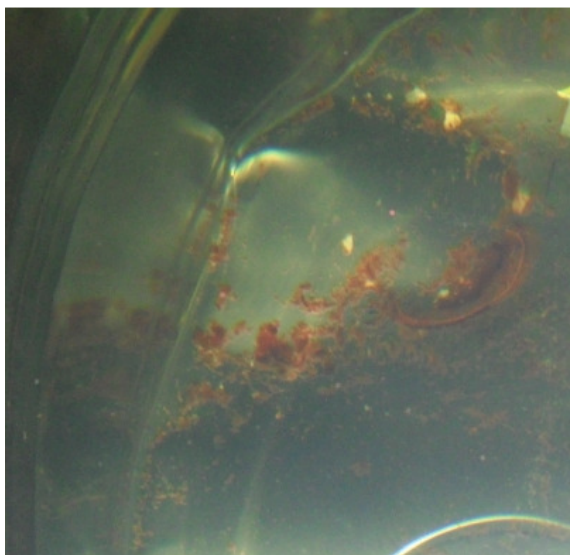


Figura 4.1: Alcatrão depositado no fundo do reservatório

Para solucionar essa dificuldade, os outros três ensaios que faltavam tiveram o início do experimento modificado. A modificação realizada foi que o reator era aquecido nos primeiros 20 minutos fora d'água, esse tempo era o suficiente para a resistência elétrica atingir 400°C e os primeiros voláteis serem liberados e buscando a saída do reator pelas áreas fluxos de gases, impedindo que nessas áreas ocorressem a entrada de água.

Os ensaios submersos puderam comprovar o poder de combustão dos voláteis liberados, pois no momento que as bolhas eram formadas no reservatório, com um isqueiro foram acesas chamas que efetuaram pequenas propagações de chamas nas áreas onde mais havia aglomerações de voláteis (figura 4.2).

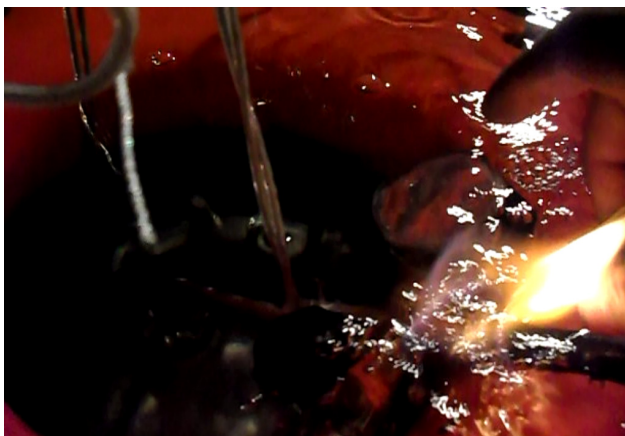


Figura 4.2: Voláteis em chamas

4.4 – ENSAIOS DE PIRÓLISE COM PRESSÃO ATMOSFÉRICA E POSITIVA

Esta etapa final do trabalho consistiu em realizar ensaios de carbonização em regime de pressão elevada (até 7,0 bar, manométrico) e ensaios em regime de pressão

atmosférica. Nestes ensaios, para evitar possíveis explosões, foi realizado purga do sistema com nitrogênio gasoso antes de se iniciar o processo de carbonização. A injeção de nitrogênio também foi empregada na pressurização inicial do reator. Assim, durante a conversão termoquímica nas pirólise com pressão positiva, o nitrogênio seria injetado, de forma automática, pela válvula controladora de pressão, objetivando manter ao nível pré-estabelecido. No momento em que a geração interna de gases provocasse aumento da pressão, a válvula de alívio era acionada, manualmente. Uma válvula de alívio automática, contudo, pode ser inserida no sistema, sem dificuldades técnicas e operacionais. Espera-se que o rendimento do carvão vegetal aumente se comparado aos processos convencionais (pressão atmosférica).

Com a bancada de teste (reator termogravimétrico proposto) julgada operacional, embora com sistema de aquisição de dados manual, foi possível realizar três experimentos de variação mássica, sendo um com cada biomassa em pressão atmosférica (figuras 4.3, 4.4, 4.5) e três outros ensaios apenas com serragem de eucalipto nas pressões de 2, 5 e 7 bar (figuras 4.6, 4.7, 4.8).

4.4.1 – Resultados dos Ensaios de Pirólise com Pressão Atmosférica

A figura 4.3 apresenta a variação mássica observada nos processo de carbonização de todas as biomassas em pressão atmosférica com relação ao tempo. Na figura também é apresentada a temperatura da resistência elétrica como função do tempo. Partindo-se da temperatura 20°C, verifica-se que a resistência atingiu o limite de 500 °C em aproximadamente 30 minutos. A taxa de aquecimento da resistência pôde então ser estimada em 16 °C/min., ao invés de 20°C/min, estipulado no controlador. Em função do processo de transferência de calor da resistência para a biomassa, verificou-se que o início do decaimento mais intenso da serragem ocorreu após os 40 minutos de ensaio. Este decaimento é observado até aproximadamente os 70 minutos, quando as reações mais importantes se extinguem. Neste teste com a serragem de eucalipto verificando a variação mássica, obteve-se um rendimento de carvão vegetal de 42,89%. O processo de carbonização se dá em aproximadamente 45 minutos, contabilizado pelo início das reações até a extinção destas. Ressalta-se que a madeira, como foi informado anteriormente, sofreu uma secagem natural prévia, seguida de uma secagem artificial em estufa.

Na carbonização da casca de pinhão manso em pressão atmosférica obteve-se rendimento de 40,33% de carvão vegetal, que, se comparando com rendimento da serragem eucalipto, foi inferior. Contudo, observa-se que o decaimento mássico ocorreu de

forma diferenciada se comparado com aquele observado da serragem de eucalipto. A fase de decaimento mais acelerado, após o início das reações de pirólise, teve início a uma temperatura de aproximadamente 405 °C, para o pinhão manso, contra 500 °C do eucalipto. Quando a temperatura da resistência atingiu os 500 °C quase metade do processo de carbonização já tinha ocorrido. Verifica-se que a taxa de aquecimento neste ensaio foi similar à do anterior, estimada em 16 °C/min. Embora o pinhão manso tenha iniciado o processo de carbonização com temperatura inferior ao eucalipto, o tempo total para carbonizar toda a amostra foi estimado em 68 minutos. Provavelmente isto se deve ao processo de transferência de calor da própria biomassa. Este processo parece ser mais lento no caso do pinhão manso. Esta menor taxa de transferência pode estar associada à porosidade do meio, à condutibilidade térmica do material, calor específico do material, presença de óleo ou combinação destes fatores.

O declínio mássico obtido para a casca de arroz, dentre as biomassas empregadas na pesquisa foi a que teve o menor rendimento em carvão vegetal, apenas 37,77%. Contudo, este resultado ainda é favorável quando comparado com o rendimento de carvão vegetal obtido pelas carvoarias em geral. Observa-se que diferente das outras biomassas utilizadas na pesquisa, o decaimento mássico se acentua no momento que a resistência elétrica se aproxima dos 320 °C com menos de 15 minutos de tempo de carbonização, pela forma mais intensa que ocorre a degradação dos principais elementos constituintes desta biomassa. Ao alcançar 40 minutos de experimento a taxa de variação mássica reduz significativamente. A evolução de gases de pirólise continua até aproximadamente 60 minutos, onde quase toda a biomassa já se encontrava carbonizada.

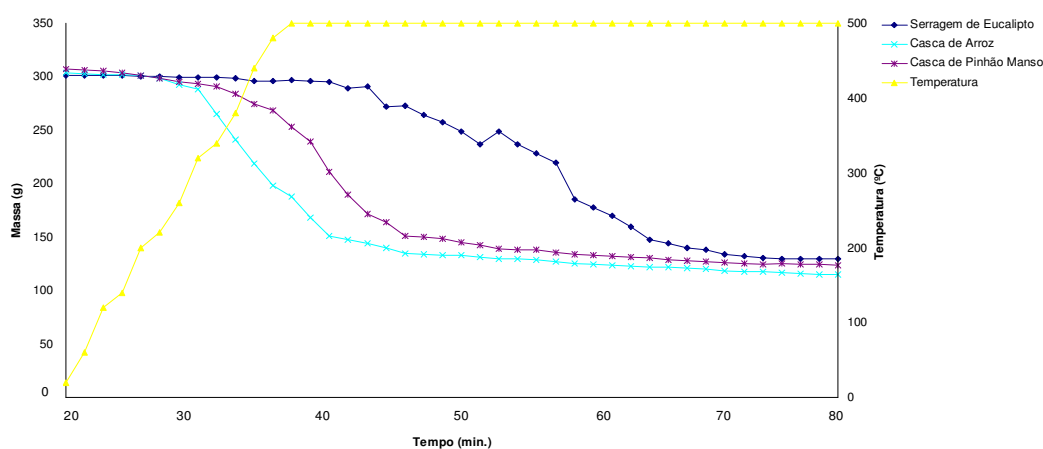


Figura 4.3: Variação mássica das biomassas em pressão atmosférica

Verificaram-se em todos os processos de carbonização anteriores a existência de duas zonas principais de perda mássica: a primeira quando parte da amostra se aproxima dos 400°C caracterizando o início da degradação dos componentes constituintes da biomassa, celulose, hemicelulose e lignina durante o processo de conversão. Para Oliveira et. al (1982a) cada componente da biomassa vegetal participa, de maneira diferente, do processo de carbonização, gerando diferentes produtos, devido à natureza de sua composição química, o que justifica os diferentes rendimentos e variações mássicas com as biomassas utilizadas na pesquisa.

A segunda zona está entre 400 a 500°C onde os componentes são degradados de forma mais intensa, produzindo o resíduo carbonoso. De acordo com Oliveira et al. (1982a) a lignina é o componente químico mais importante da madeira quase se objetiva a produção de carvão vegetal, pois o rendimento gravimétrico do processo está diretamente relacionado ao conteúdo de lignina na biomassa. Esse componente começa a degradar-se em temperaturas mais baixas, a partir de 150 °C. Diferentemente da celulose e da hemicelulose, cujos processos de degradação são mais lentos.

É importante lembrar a natureza transiente do processo, uma vez que a frente de carbonização se propaga, majoritariamente, do centro (resistência cartucho) para a periferia. Desta forma esta análise sem medidas de temperaturas internas, em diferentes pontos da amostra, fica mais difícil de ser conduzida.

4.4.2 – Resultados dos Ensaios de Pirólise em Pressões Positivas

A figura 4.4 apresenta a redução da massa de serragem de eucalipto sob a pressão de 2 bar (manométrica ou relativa). Observa-se que, diferente da carbonização sob pressão atmosférica, esta foi mais gradativa, não apresentando decaimento acentuado típico dos ensaios anteriores. Duas regiões com taxas mais intensas de decaimento mássico pode ser vistas, uma após 15 minutos e uma segunda após os 63 minutos de ensaio. A segunda taxa, contudo, é muito mais intensa que a primeira. Em aproximadamente 30 minutos de ensaio a resistência elétrica atinge 500°C, caracterizando uma taxa de aquecimento próxima de 16°C/min, similar aos testes com pressão atmosférica. O fim do processo de pirólise ocorre com aproximadamente 98 minutos de ensaio. O teste com pressão de 2 bar acarretou em um rendimento superior aos encontrados nos ensaios de carbonização com relação ao teste em pressão atmosférica. Com a influência deste parâmetro obteve-se um rendimento em carvão vegetal da ordem de 49,81%, ou seja um aumento de 7% em comparação com o rendimento em pressão atmosférica.

A figura 4.5 apresenta a progressão da perda de massa da serragem de eucalipto com influência da pressão de 5,0 bar, bem como da curva de temperatura da resistência elétrica. A resistência elétrica atingiu os 500°C nos primeiros 30 minutos do experimento, mantendo a taxa de aquecimento próxima a dos ensaios anteriores. O substrato tem uma perda de massa de aproximadamente 25 g quando a resistência elétrica atinge os 500 °C. Esta taxa de perda de massa se mantém, aproximadamente, até os 55 minutos, quando tem início um decaimento mais acelerado até o tempo de 90 minutos. O processo de carbonização parece se extinguir após os 98 minutos de ensaio. Nota-se que diferentemente do teste realizado a 2,0 bar o processo de conversão foi mais rápido, porém com um menor rendimento. Nesse ensaio gerou-se 47,01% de carvão vegetal, tendo um aumento de 4,1% comparada com o rendimento em pressão atmosférica.

O último ensaio realizado ocorreu com pressão manométrica de 7,0 bar e foi efetuado também com serragem eucalipto. Em linhas gerais o processo de carbonização ocorreu em cerca de 120 minutos e apresentou rendimento de 45,37% para o carvão vegetal, 2,3% a mais do que o rendimento em pressão atmosférica. Observa-se que, assim como nos ensaios anteriores com pressão positiva, as primeiras 50g de biomassa tem um decaimento gradativo, que possivelmente seria a perda de umidade presente no material e início das reações de carbonização, possivelmente associadas a decomposição da lignina. Verifica-se que a temperatura de 500°C foi atingida com aproximadamente 25 minutos, o que gerou uma taxa de aquecimento de 20°C/min. Ao atingir aproximadamente 35 minutos a variação da massa se intensifica, acarretando uma perda de massa de aproximadamente 195 g aos 50 minutos do início do processo. A carbonização total ocorreu em aproximadamente 85 minutos. Este ensaio apresentou uma curva de variação mássica diferente dos ensaios anteriores com pressão positiva. Pode-se verificar uma rápida decomposição da biomassa em torno dos 55 minutos. Este comportamento não foi tão evidente nos outros testes. Este decaimento acelerado pode, em parte, explicar o menor rendimento a 7,0 bar se comparado com os ensaios a pressões menores (figura 4.6)

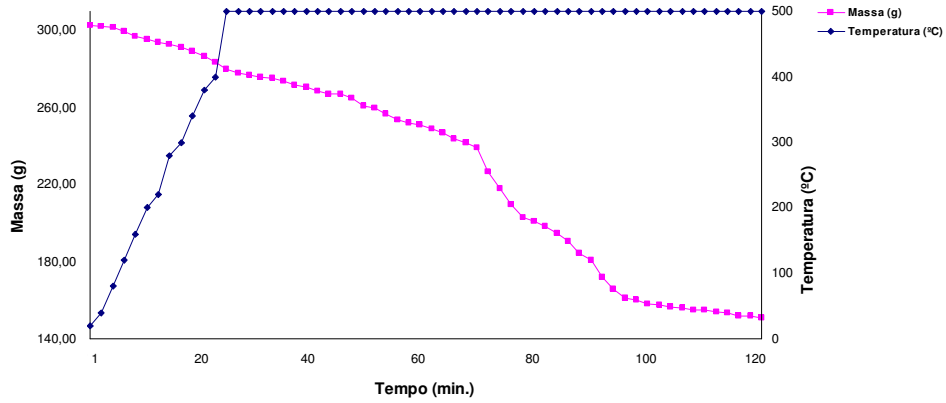


Figura 4.4: Variação mássica de serragem de eucalipto a pressão de 2,0 bar.

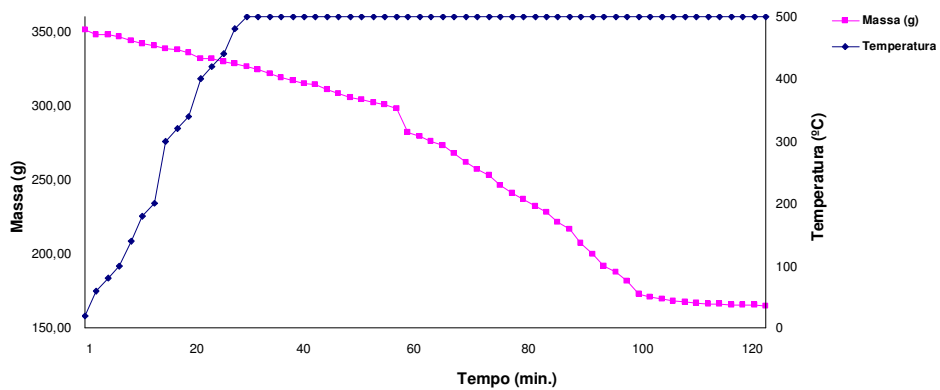


Figura 4.5: Variação mássica da serragem de eucalipto com pressão de 5,0 bar.

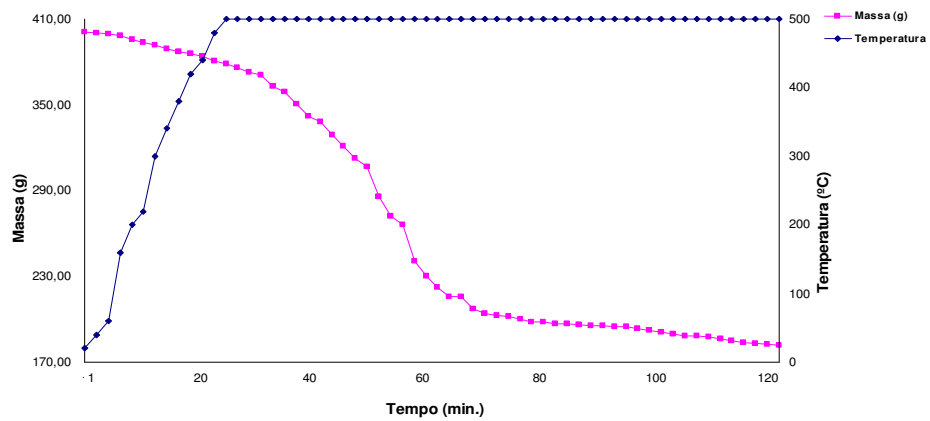


Figura 4.6: Variação mássica da serragem de eucalipto a pressão de 7,0 bar

Observou-se que no processo com alta pressão a variação mássica decorreu de maneira mais gradativa necessitando de períodos maiores para a evolução de voláteis. Isto, possivelmente ocorreu pelo fato da pressão exercida na biomassa influenciar o processo de carbonização bem como de transferência de calor na amostra. Segundo Antal et al. (2000), materiais voláteis não são estáveis a temperaturas elevadas quando em presença de carvão

ou biomassa sólida em decomposição. Os voláteis se adsorvem à superfície do sólido e rapidamente são carbonizados, liberando água, dióxido de carbono, metano e outros co-produtos. Essas observações podem indicar que o aumento do rendimento em carvão resultante da redução da taxa de aquecimento e aumento da pressão. O processo de conversão durou cerca de duas horas, para cada experimento. A Tabela 4.2 sumariza os resultados em regime de pressão positiva

Tabela 4.2: Rendimentos obtidos na pirólise sob pressão.

Biomassa	Temperatura de residência	Pressão	Peso Inicial	Peso Final	Rendimento em pressão positiva	Benefício no aumento da pressão
Serragem de eucalipto	500°C	2 bar	300 g	150,87 g	50,29%	7,29%
Serragem de eucalipto	500°C	5 bar	350g	165,03 g	47,15%	4,15%
Serragem de eucalipto	500°C	7 bar	400g	181,96 g	45,49%	2,49%

5 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O principal objetivo deste trabalho foi projetar, construir e testar um reator para carbonização de biomassa, capaz de operar em regime de alta pressão e registrar, em tempo real, importantes parâmetros do processo como temperatura, pressão e decaimento de massa. Para se contabilizar os efeitos da transferência de calor no processo, a amostra de biomassa em termos quantitativos deve ser bastante superior aquelas normalmente encontradas em balanças termogravimétricas.

Como conclusões principais deste trabalho têm-se:

- I. Foi possível realizar experimentos de carbonização no reator proposto, em diversos níveis de pressão, taxa de aquecimento e temperatura final, para diferentes biomassas;
- II. É possível manter o reator pressurizado com pouquíssima, ou mesmo sem, injeção de nitrogênio, apenas com a emissão de voláteis, tornando o processo atraente comercialmente;
- III. Em regimes de alta pressão, os voláteis emitidos podem ser direcionados com facilidade para um queimador industrial, onde calor pode ser gerado para alimentar outros reatores na própria planta, tornando o processo bastante competitivo, industrialmente;
- IV. Observaram-se maiores rendimentos de produção de carvão utilizando a serragem como matéria-prima, se comparado com a casca de pinhão manso e palha de arroz em regime de pressão a 2 bar. Tal resultado se deve à quantidade de elementos constituintes existente, como lignina, celulose e hemicelulose. De acordo com a literatura a madeira possui percentuais mais elevados de lignina, justificando o maior rendimento.
- V. A partir dos ensaios realizados, pode se concluir a temperatura final do processo foi o parâmetro de maior importância, onde valores entre 450 e 500°C favoreceram maior rendimento do carvão produzido;
- VI. O processo de pirólise/carbonização da biomassa é dependente da pressão, em parte devido a reações competitivas que caracterizam a degradação térmica, sendo que em taxas de aquecimento de 15° e 20°C/min, a influência da pressão sobre o rendimento do carvão foi positiva;

- VII. A carbonização em leito fixo das biomassas residuais em regimes de alta pressão mostrou ser um processo térmico alternativo para o aproveitamento integral e mais nobre de resíduos que, em grande parte, não possuem uma destinação adequada e, portanto, agrega valor ao negócio.

Como sugestões principais decorrente deste trabalho têm-se:

- I. Realização de testes específicos para se detectar a influência dos elementos constituintes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) afim de se identificar quais seriam as biomassas mais rentáveis para produção de carvão vegetal;
- II. Realização de testes em regimes de pressão até 100 bar, na medida em que o reator é estruturalmente capaz de suportar estes níveis de pressão;
- III. Alteração do elemento de aquecimento, substituindo-se a resistência elétrica tipo cartucho por uma tipo colar, para aumentar a área de transferência de calor em contato com a biomassa;
- IV. Para estudos mais elaborados recomenda-se que o processo de carbonização, seja mais bem controlado, no que se refere à manutenção da pressão ao logo do ensaio;
- V. Determinação dos teores de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo da biomassa a ser utilizada no processo;
- VI. Emprego de microscopia eletrônica para análise comparativa da influência da pressão e outros parâmetros combinados, no meio poroso da biomassa e carvão vegetal;
- VII. Planejar e construir plantas de pirólise semi-industrial ou industrial com capacidade acima de $200 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ tendo um ou mais reatores em paralelo gerando processos contínuos de carbonização, com máximo aproveitamento de voláteis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACIOLI, J. L. **Fontes de Energia**. Ed. Universidade de Brasília: Brasília/DF. 1994. 138 p
- ALMEIDA, M. B. B. de. **Bio-óleo a Partir da Pirólise Rápida, Térmica ou Catalítica da Palha da cana-de-açúcar e seu Co-processamento com Gasóleo em Craqueamento Catalítico**. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2006.
- ANDRADE, A. M.; CARVALHO, L. M. **Potencialidades Energéticas de Oito Espécies Florestais do Estado do Rio de Janeiro**. Floresta e Ambiente. V.5. N.º 1. p. 24-42.
- ANDRADE, A. M. **Efeitos da Fertilização Mineral e da Calagem na Produção e na Qualidade da Madeira e do Carvão de Eucalipto**. 1993. 105 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 1993.
- ANDRADE, A. M.; PASSOS, P. R. A.; MARQUES, L. G. C.; OLIVEIRA, L. B. O.; VIDAURRA, G. B.; ROCHA, J. D. S. **Pirólise de Resíduos do Coco-da-Baía (*Cocos Nucifera* Linn) e Análise do Carvão Vegetal**. R. Árvore. Viçosa/MG. v.28. n.5. 2004. p.707-714.
- ANTAL Jr., M. J. **Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature Part 1 – Carbohydrate Pyrolysis**. In K. W. Bøer & J. A. Duffie (eds.) *Advances in Solar Energy*. American Solar Energy Society. Inc Vol. 2. p. 175-255.
- ANTAL Jr., M. J.; ALLEN, S. G.; DAÍ, X.; SHIMIZU, B.; TAM, M. S.; GRØNLI, M. **Attainment of the Theoretical Yield of Carbon from Biomass**. Indian Engineering Chemistry Research. New Delhi. v. 39, p. 4024-4031. 2000
- ANTAL Jr., M. J.; CROISSET, E.; DAI, X.; ALMEIDA, C. de; MOK, W. S.; NOBERG, N. **High-Yield Biomass Charcoal**. *Energy & Fuels*. 1996. V.10. p. 652-658.
- ANTAL Jr., M. J.; GRØNLI, M. **The Art, Science, and Technology of Charcoal Production**. Indian Engineering Chemistry Research. New Delhi. v. 42. p. 1619-1640, 2003
- ANTAL Jr., M. J.; MOK, W. S. L. **Review of Methods for Improving the Yield of Charcoal from Biomass**. *Energy & Fuels*, v. 4, n. 3, p. 221-225, 1990.
- ANTAL Jr., M. J. Jr.; VARHEGYI, G. **Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge**. Indian Engineering. Chemistry Research. V.34. p. 703-717.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS – ABRAF. **Anuário Estatístico 2010: Ano Base 2009**. Brasília. 2010.
- ASSOCIAÇÃO MINEIRA DE SILVICULTURA - AMS. **O Complexo Florestal Industrial (CFI) em Minas Gerais: Caracterização, Dimensionamento e Importância**. Belo Horizonte, MG, 2004. 41 p.
- ASSUMPTÃO, R. M. V. **Gaseificação de Madeira e Carvão Vegetal. Princípios e Aplicações**. In: “Gaseificação de Madeira e Carvão Vegetal”. Publicação pela Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC. Belo Horizonte/MG. 1981. Vol. 1. p. 53-72.
- BAJAY, S.V., FERREIRA, A.L. **“A Energia de Biomassa no Brasil”**. In: ROSILLO-CALLE, F.; BAJAY, S.V.; ROTHMAN, H. **Uso da Biomassa para Produção de Energia na Indústria Brasileira**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2005. Cap. 2, p.71-120.
- BARRETO, E. J. F.; RENDEIROS, G.; NOGUEIRA, M. **Combustão Gasificação de Biomassa Sólida: Soluções Energéticas para a Amazônia**. Programa Luz para Todos. Ministério de Meio Ambiente. 2008
- BENITES, V. M.; TEIXEIRA, W. G. T.; REZENDE, M. E. R.; PIMENTA, A. S. P. **Utilização de Carvão e Subprodutos da Carbonização Vegetal na Agricultura: Aprendendo com as Terras Pretas de Índio**. Acessado em: <http://www.biochar.org/joomla/images/stories/Cap_22_Vinicius.pdf>. 15.11.2010.
- BEZZON, GUILHERME. **Síntese de Novos Combustíveis Sólidos a Partir de Resíduos Agroflorestais e Possíveis Contribuições no Cenário Energético Brasileiro**. Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. 1994. 114p.
- BEZZON, G. **Avaliação de Possíveis Impactos Energéticos e Ambientais Derivados da Introdução de Novas Tecnologias para Obtenção Eficiente de Carvão Vegetal e Carvão Ativado**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas/SP. 1998.
- BLACKADDER, W.; RENSFELT, E. **A Pressurized Thermo Balance for Pyrolysis and Gasification Studies of Biomass, Wood and Peat**. In: OVEREND, R. P.; MILNE, T. A.; MUDGE, L. K. (Ed.). **Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion**. London: Elsevier Applied Science. 1985. p. 747-759

- BNDES e CGEE. **Bioetanol de Cana-De-Açúcar: Energia para o Desenvolvimento Sustentável**. Rio de Janeiro/RJ. 2008. 316p.
- BOATENG, A. A.; HICKS, K. B.; FLORES, R. A.; GUTSOL, A. **Pyrolysis Off Hull-Enriched Byproducts From the Scaification Off Hulled Barley (*Hordeum vulgare* L.)**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 78. 2007. p.95-103
- BOUCHER, M. E.; CHAALA, A.; ROY, C. **Bio-oils Obained by Vaccum Pyrolysis of Softwood Bark as a Liquid Fuel for Gás Turbines. Part II: Properties of bio-oil and its Blends With Metanol and Pyrolysis Aqueous Phase**. Biomass and Bioenergy. 19. (2000) 337-350. (a)
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; Ministério da Ciência e Tecnologia; Ministério de Minas e Energia; Ministério do desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **Diretrizes de Política de Agroenergia 2006-2011**. Brasília, DF, 2006. 33 p.
- BRIDGWATER, A.V. **Towards the 'Bio-refinery' Fast Pyrolysis of Biomass**. Renewable Energy World. JamesxJames Editores. Londres. vol. 4. N°1. Jan-Fev 2001. p. 66-83
- BRIDGWATER, A. V. **"Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass"**. Chemical Engineering Journal. 2003. v. 91. n. 2-3. p. 87-102.
- BRIDGWATER, A.V. **"Biomass Fast Pyrolysis"**. Thermal Science: v. 8. n. 2. 2004. p. 21-49.
- BRIDGWATER, A. V. **"Biomass for Energy"**. Journal of the Science of Food and Agriculture. 2006. v. 86, n. 12. p. 1755-1768.
- BRIDGWATER, A.V. **"Biomass Pyrolysis"** - An Overview Prepared by Task 34" In: TUSTIN, J. IEA Bioenergy Annual Report 2006. Acessado em: <<http://www.ieabioenergy.com>>. 2007
- BRIDGWATER, A. V.; BRIDGE, S. A. **A Review of Biomass Pyrolysis and Pyrolysis Tecnhologies**. In: A. v. Bridgwater e G. Grassi (ed.). Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization. p.11-92.
- BRIDGWATER, A. V.; GRASSI, G. **Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading Utilization**. England. Elsevier. Applied Science. 1991
- BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. **"An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass"**. Organic Geochemistry, v. 30, n. 12. 1999. p. 1479-1493.
- BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. **"Fast Pyrolysis Processes for Biomass"**. Renewable & Sustainable Energy Reviews. 2000. v. 4. n. 1. p. 1-73

- BRITO, J. O. **Estimativa da Produção de Resíduos na Indústria Brasileira de Serraria e Laminação de Madeira.** Revista da Madeira. Curitiba. Ano IV. N.º 26. p. 34-39.
- BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. **Correlações entre Características Físicas e Químicas da Madeira e a Produção de Carvão Vegetal I: Densidade e Teor Lignina da Madeira de Eucalipto.** Circular Técnica IPEF. Piracicaba. v. 14. p. 9-20. 1977.
- BROWN, R. C. **Bioerenwable Resource Engineering nem Products from Agriculture.** 1st ed. Iowa State press. Ames. 2003.
- BUDZIAK, C. R.; MAIA, M. B. F.; MANGRICH, A. S. **Quimica Nova.** 2004. 27. 399
- CAMPBELL, C. J.; LAHERRÉRE, J. H. **Scientific American** .3 .1998. 60
- CAMPOS, Ana Carolina Maioli. **Carvão de *Eucalyptus*: Efeito dos Parâmetros da Pirólise sobre a Madeira e seus Componentes Químicos e Predição da Qualidade pela Espectroscopia NIR.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Lavras, 2008. 118p.
- CARON, B. O.; MEDEIROS, S. L. P.; MANFRON, P. A.; SCHMIDT, D.; BIANCHI, C.; POMMER, S. F. **Eficiência da Conversão da Radiação Solar Fotossinteticamente Ativa Interceptada em Fitomassa de Alfaca.** In: Revista Brasileira de Agrometeorologia. Santa Maria/RS. Vol. 11. N.º 2. p. 261-268. 2003
- CEMIN, D. S. **Desenvolvimento de um Forno para Carbonização de Resíduos Agroflorestais em Pequena Escala.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Florestal, Publicação PPGEFLDM – 135/2010. Departamento de Engenharia Florestal. Universidade de Brasília/DF. 81p.
- CENGIG, M. O. **Hidropirólise Rápida (HPR) de Carvão Mineral de Candiota.** Universidade Estadual de Campinas. Campinas/SP. Tese de Doutorado. 1989. 167 p.
- CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS - CETEC. **Uso da Madeira para Fins Energéticos.** Belo Horizonte, MG, 1980. v. 1. 158 p.
- CHEN, G.; YU, Q.; SJÖSTRÖM, K. **Reactive of Char from Pyrolysis of Birch Wood.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 40-41.1997. p.491-499.
- COMPANHIA HIDROELÉTRICA DO SÃO FRANCISCO – CHESF. **Cana-de-açúcar.** Fontes Energéticas Brasileiras – Inventário/Tecnologia. 1987. Belo Horizonte/MG. Vol. II, IV e VI.

- CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; AYARZA, J. A. C. **Biomassa no Brasil e no Mundo. Biomassa para Energia**. Organização: Luis Augusto Barbosa Cortez, Electo Eduardo Silva Lora, Edgardo Olivares Gómez – Campinas/SP. Editora: UNICAMP. 2008
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V., 2004. "Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil". *Energy and Fuels*, v. 18. n. 2. p.590-598.
- DAYTON, D.; CHUM, H. L. **Symposium on Biomass Fuels: Na Introduction**. *Energy & Fuels*. V. 10. N.º 2. 1996
- DEGLISE, X.; MAGNE, P. **Pyrolysis and Industrial Charcoal**. In: D. O. Hall and R. P. Overend (eds.) *Biomass*, John Wiley & Sons Ltd. P. 221-235.
- DEMIRBAS, A., **Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals**. *Energy Conversion and Management*. 42. 2001. p.1357-1378.
- DI BLASI, C. **Numerical Simulation of Cellulose Pyrolysis**. *Biomass and Bioenergy*. V. 7. Nos. 1-6. p. 87-98.
- DINIZ, J. **Conversão Térmica de Casca de Arroz à Baixa Temperatura: Produção de Bio-óleo e Resíduo Sílico-carbonoso Adsorvente**. Tese de Doutorado. UFSM. 2005
- DIPTENDU SEAL. **Bio-fuels from Thermochemicals Conversion of Renewable Resources: A Review**. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 12. 2008. p.504-517
- ENCINAR, J.M.; BELTRAN, F. C.; BERNALTE, A. **Pyrolysis of Two Agricultural Residues: Olive and Grape Bagasse Influence of Particle Size and Temperature**. *Biomass and Bioenergy*. 11. (1996) 397-409
- EVANS, J. **Chemistry in Britain**. 8.1999. 38 p.
- FAGBEMI, L.; KHEZAMI, L. **Pyrolysis Products from Different Biomasses: Applications to the Thermal Cracking of Tar**. *Applied Energy*. 69. 2001. p.293-306.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO. **State of World's Forests**. FAO: Rome. 2007. 144p.
- FIGUEIREDO, C. K. de. **Análise Estatística do Efeito da Pressão na Carbonização da Madeira de *Eucaliptus grandis***. Dissertação de Mestrado em Engenharia Florestal, Publicação EFLM-105/2009. Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília. Brasília/DF. 104p.

- FILHO, M. A. **Tecnologia Torna Mais Eficiente a Combustão do Carvão Mineral.** Jornal da Unicamp. 2008. Acessado em: <http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/ju/outubro2008/ju412_pag03.php>. 03.01.2011.
- FORMIGA, ISABELLA. **Nada de Fumaça Preta.** Revista da Federação das Indústrias do DF. Ano II. N.º 13. Julho de 2010. Brasília.
- FUNOOKA, M.; KAKO, T.; AB, I. **Wood Science Technology.** 24. 1990. p. 288.
- GIRARD, P.; NAPOLI, A. **La Pyrolyse.** In: Guide Biomasse Energie. 2a. Edição. I'IEPF. Canadá. 2005. Pg. 163-188.
- GOMES, P. A.; OLIVEIRA, J. B. **Teoria da Carbonização da Madeira.** In: PENEDO, W. R. (Ed.). Uso da madeira para fins energéticos. Belo Horizonte, MG: CETEC, 1980. v. 1, p. 27-42
- GÓMEZ, A.; KLOSE, W.; RINCÓN, S. **Pirólisis de Biomassa: Cuesco de Biomasa.** Departamento de Ingenieria Mecánica Y Mecatrônica, Facultad de Ingenieria, Universidad Nacional de Colômbia, Bogotá, Colômbia e Instituto de Ingenieria Térmica, Facultad de Ingenieria Mecânica. Universidad de Kassel. Kassel Alemanha. 2008. 123 p.
- GÓMEZ, E. O. **A Tecnologia de Pirólise no Contexto da Produção Moderna de Biocombustíveis: Uma Visão Perspectiva.** Universidade Estadual de Campinas. Acessado em:<http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/artigos_energia/a_tecnologia_de_pirólise_no_contexto_da_producao_moderna_de_biocombustivies:_uma_visao_perspectiva.html> 17.12.2009)
- GÓMEZ, E. O.; SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B. **Estudo Cinético da Biomassa a partir de Resultados Termogravimétricos.** In: AGRENER – Encontro de Energia no Meio Rural. 2000. Campinas/SP. Anais ... Campinas, SP: BICCA Produções, 2000. CD-ROM).
- GYFTOPOULOU, E.; BRIDGWATER, T. **Fast Pyrolysis of Biomass: Technology and Applications.** Acessado em:<http://www.dgs.de/uploads/media/15_Elma_Gyftopoulou_Aston_University.pdf>. 04.01.2011
- HADDAD, J.; AGUIAR, S. C. **Eficiência Energética: Integrando Usos e Reduzindo Desperdícios.** Brasília: ANEEL; ANP. 1999. 432 p.

- HAJALIGOL, M. R.; HOWARD, J. B. PETERS, W. A. **An Experimental and Modeling Study of Pressure Effects on tar Release by Rapid Pyrolysis of Cellulose Shetts in a Screen Heater**. *Combustion and Flame*, V. 95. p 47-60, 1993
- HEAT TECH. **Heat Tech Instala Novo Forno a Vácuo**. Acessado em: <<http://www.heattech.com.br/noticias/instalacao-novo-forno-a-vacu.html>> 04.01.2011.
- HÉMERY, D.; DEBEIR, J. C. DELÉAGE, J. P. **Uma História da Energia** . Editora: Universidade de Brasília. Brasília/DF. 1993. 448 p
- HORNE P. A.; WILLIAMS, P. T. **Influence of Temperatures on the Products from the Flash Pyrolysis of Biomass**. *Fuel*. 9. 1996. p.1051-1059.
- IPCC: Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2007: "The Physical Science Basis"*. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. (a)
- IPCC: Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2007: Mitigation*. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press. Cambridge. United Kingdom and New York. NY. USA. (b)
- INSTITUTE OF PAPER SCIENCE AND TECHNOLOGY – IPST. **Pradeep Agrawal Named Lead Investigator on \$1.5 Million Coal Biomass Gasification Project**. IPST News. Acessado em: <<http://www.ipst.gatech.edu/news/newsletter/current.html>>. 03.01.2011.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS – IBAMA. **Laboratório de Produtos Florestas - LPF**. Acessado em: <http://www.ibama.gov.br> em 23.10.2009.
- INSTITUTO NACIONAL DE EFICIÊNCIA ENERGÉTICA - INEE. **Política Para a Madeira Energética: por uma Política para a Madeira Energética e o Carvão Vegetal**. [S.l.], 2006. 15 p.
- IRWIN, W. J. **Analytic Applications Pyrolysis**. 1979. 1. 3
- JACQUOT, J. E. **Dynamotive Demonstrates First Commercial-Scale Bio-Oil Plant**. Acessado em: <

http://www.treehugger.com/files/2007/09/dynamotive_demonstrates.php>.

04.01.2011.

- JENKINS, B. M. 1990. **Fuel Properties for Biomass Materials**. In: International Symposium on Application and Management of energy in Agriculture: The Role of Biomass Fuels. May. Delhi. Índia. p.21-23
- JUVILLAR, J. B. **Tecnologia de Transformação de Madeira em Carvão**. In: Uso da Madeira para fins Energéticos. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. – CETEC, 1980. V. 1. p. 67-82
- KAMM, B.; KAMM, M.; GRUBER, P. R. et al., 2006. **Biorefineries Systems – An Overview**. In: KAMM, B.; GRUBER, P. R.; KAMM, M. Biorefineries – Industrial Processes and Products . v.1. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weiheim. Germany.
- KLASS, D. L. **Biomass for Renewable Energy**. Fuels and Chemicals. San Diego. USA: Academic Press; 1998
- LI, S.; LIU, S.; YANG, C.; LU, Q., **Fast Pyrolysis of Biomass in Free-Fall Reactor for Hydrogen-rich Gás, Fuel Process Technology**. 85. 2004. 1201-1211.
- LIMA, E. G.; SILVA, D. A. **Resíduos Gerados em Indústrias de Móveis de Madeira Situadas no Pólo Moveleiro de Araçatuba – PR**. Floresta. Curitiba/PR. V. 35. N.º 1.
- LISBOA, R. J. **Caracterização Energética da Casca de Baru (*Dipteryx alata* Vog.) para a Produção de Carvão Vegetal e Briquete**. Universidade de Brasília – UnB. Departamento de Engenharia Florestal – EFL. Trabalho Final de Curso. 37 p.
- LUENGO, C. A.; CENCIG, M. O. **Biomass Pyrolysis in Brazil: Status Report**. In A. V. Brigwater e G. Grassi (ed.). Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization. p. 299-310.
- LUENGO, C. A.; FELFFI, F. E. F.; BEZZON, G. **Pirólise e Torrefação de Biomassa**. Biomassa para Energia. Organização: Luis Augusto Barbosa Cortez, Electro Eduardo Silva Lora, Edgardo Olivares Gómez – Campinas/SP. Editora: UNICAMP. 2008
- LOU, Z.; WANG, S.; LIAO, Y.; ZHOU, J.; GU, Y; CEN, K. **Resource on Biomass fast Pyrolysis for Liquid Fuels**. Biomass Bionergy. 26. 2004. p.455-462.
- MAGGI, R.; DELMON, B. **Comparison Between “Slow” and “Flash” Pyrolysis Oils from Biomass**. Fuel. 1994. p.671-677.

- MARCONCINI, J. M.; OLIVEIRA, R. M. **Termogravimetria de Cascas de Arroz.** Comunicado Técnico 89, ISSN 1517-4786. Outubro, 2007 São Carlos, SP. Acessado em: <www.cnpdia.embrapa.br/publicacoes/download.php?file=CT89_2007.pdf> 01.05.2011
- MARTINI, P. R. R. **Conversão Pirolítica de Bagaço Residual da Indústria de Suco de Laranja e Caracterização Química dos Produtos.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria. Centro de Ciências Naturais e Exatas. 2009.
- MARTINS, A. F.; CARDOSO, A. L.; STAHL, J. A.; DINIZ, J. **Low Temperature Conversion of Rice Husks, Eucalyptus Sawdust and Peach Stones for the Production of Carbon-Like Adsorbent.** Bioresource Technology. 98. 2007. p.1095-1100. (a)
- MARTINS, A. F.; CARDOSO, A. L.; STAHL, J. A.; DINIZ, J.; **Bioresour Technol.** 2007. 98. 1095
- MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; STAHL, J. A.; CARDOSO, A. L. **Caracterização dos Produtos Líquidos e do Carvão de Pirólise de Serragem de Eucalipto.** Química Nova. 30. 2007. p.873-878. (b)
- MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; STAHL, J. A.; CARDOSO, A. L. Cardoso. **Caracterização dos Produtos Líquidos e do Carvão da Pirólise de Serragem de Eucalipto.** Química Nova, Vol. 30, No. 4. 2007. p.873-878.
- MARTINS, H. **Madeira como Fonte de Energia.** In: PENEDO, W. R. (Ed.). Uso da madeira para fins energéticos. Belo Horizonte, MG: CETEC, 1980. v. 1, p. 9-26
- MATTUCCI, E.; GRASSI, G.; PALZ, W. (eds.) **Pyrolysis as a Basic Technology for Large Agro-energy Projects.** “Comissão das Comunidades Europeias. Bruxelas. 1987. 221 p.
- McKENRY, P., **Energy Production From Biomass (Part 1) Overview of Biomass.** Bioresource Technology. 83. 2002. p.37-46
- MESA, J. M.; ROCHA, J. D.; OLIVARES, E.; BARBOZA, L. A.; BROSSARD, L. E.; JUNIOR BROSSARD, L. E. **Pirólise Rápida em Leito Fluidizado: Uma Opção para Transformar Biomassa em Energia Limpa.** Revista Analytica. Maio 2003. Nº 04
- MEIER, D.; FAIXA, O. **Satate of the Art of Applied Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Materials – A Review.** Bioresource Technology. 68. 1999. p.71-77.

- MILOSAVIJEVIC, I.; SUUBERG, E. M. **Cellulose Thermal Decomposition Kinetics: Global Mass Loss Kinetics**. Ind. Eng. Chem. Res. V. 34. p. 1081-1091.
- MOK, W. S.; ANTAL Jr., M. J. **Effects of Pressure on Biomass Pyrolysis. I, Cellulose Pyrolysis Products**. In: Thermochimica Acta. 1983. v.68. p. 155-164.
- MOLLE, J. F. **Pyrolysis Technology and Products**. Anais do “Workshop on Pyrolysis as a Basic Technology for Large Agro-Energy Projects”. Publicação Comissão of the European Communities. Vol. 1. pp. 65-68, La’Áquilla, Itália, Outubro 1987.
- NOGUEIRA, LUIZ AUGUSTO HORTA; LORA, ELECTRO EDUARDO SILVA. **Dendroenergia - Fundamentos e Aplicações - 2ª Edição**. Editora: Interciência. 2003. 199 p.
- NUMAZAWA, S. **Contribution a L’etude de la Pyrolyse Lente Sous Pression du Bois: Détermination des Paramètres Optimums du Procédé et des Caractéristiques des Produits Obtenus**. 2000. 204 p. Tese (Docteur de Génie de Procédés Industriels) - Université de Technologie de Compiègne, Compiègne
- OLIVEIRA, A. J.; RAMALHO, J. **Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011 / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Produção e Agroenergia**. 2. Ed. ver. – Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica. 2006. 110p.
- PASTER, M.; PELLEGRINO, J. L.; CAROLE, T. M. **Industrial Bio-products: Today and Tomorrow**. <<http://www.bioproducts-bioenergy.gov/pdfs/BioProductsOpportunitiesReportsFinal.pdf>>. Acessado em 11.08.2006.
- PELÁEZ-SAMANIEGO, M. R.; GARCIA-PEREZ, M.; Cortez, L. B.; ROSILLO-CALLE, F.; MESA, J. **Improvements of Brazilian Carbonization Industry as Part of the Creation of a Global Biomass Economy**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 12, n. 4, p. 1063-1086, 2008
- PEREZ, M. G.; CHAALA, A.; ROY, C. **Vacuum Pyrolysis of Sugarcane Bagasse**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 65. 2002. p.111.-136
- PETIT, J. R. **Climate e Atmospheric History of the Past 420,000 Years in Vostock Ice Core Antártida**. Nature. 1999. p.429-436.
- PIMENTA, A. S. **Comunicação privada**, setembro, 2007.
- PINHEIRO, P. C. C. **Produção de Carvão Vegetal no Brasil**. Seminário “Encuentro Regional sobre Biocombustibles y Energias Renovables”. Abril de 2009. Montevideo. Uruguay

- PÜTÜN, A. E.; APAYDIN, E.; PÜTÜN, E. **Bio-oil Production from Pyrolysis and Steam Pyrolysis of Soybean-Cake: Products yield and Composition.** Energy. 27. 2002. p.703-713.
- PÜTÜN, A. E.; APAYDIN, E.; PÜTÜN, E. **Fixed-bed Pyrolysis of Cotton Stalk for Liquid and Solid Products.** Fuel Processing Technology. 86. 2005. p.1207-1219. (b)
- PÜTÜN, A. E.; APAYDIN-VAROL, E.; UZUN, B. B.; OZBAY, N. **Characterization of Bio-Oil Obtained from Fruit Pulp Pyrolysis.** Energy. 33. 2008. p.1233-1280.
- PÜTÜN, A. E.; OZBAYAN, N.; KOÇKAR, O.M.; PÜTÜN, E. **Fixed bed pyrolysis of Cotton Cake: Products yield and Composition.** Energy Sources 19 .1996. p.905-915.
- PÜTÜN, A. E.; UZUN, B. B.; APAYDIN, E. PÜTÜN, E. **Bio-oil from Olive Industry Waste: Pyrolysis of Under Different Conditions.** Fuel Processing Technology. 87. 2005. p.25-32. (a)
- QUIRINO, W. F. **Utilização Energética de Resíduos Vegetais.** Laboratório de Produtos Florestais – LPF. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA. Brasília. 2002.
- RAAD, T. J. **Drying Process Simulation and *Eucalyptus* ssp Carbonization.** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte/MG. 2004. 114p.
- RADIOBRAS. Acessado em http://www.radiobras.gov.br/ct/1997/materia_090597_12.htm. 12.05.2004)
- REIS, L. B. **Geração de Energia Elétrica: Tecnologia, Inserção Ambiental, Planejamento, Operação e Análise de Viabilidade.** Barueri/SP: Manole. 2003. 324 p.
- ROBERT, A. W. J.; ROSE, M. E.; **Mass Spectrometry for Chemists and Biochemists,** 2nd ed., Cambridge: Cambridge (UK). 1990.
- ROCHA, J. D. **Potencial dos Sub-produtos a Obtenção Pirolítica de Coques para Siderurgia.** Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. 1993. 77 p.
- ROCHA J. D.; GÓMEZ E. O. , MESA, J. M. P.; SEYE O.; BROSSAR G. L. E. **The Demonstration Fast Pyrolysis Plant to Biomass Conversion in Brazil.** Proceedings of the VII World Renewable Energy Congress. junho/julho de 2002. Colônia. Alemanha. CD-ROM. 5 pág.

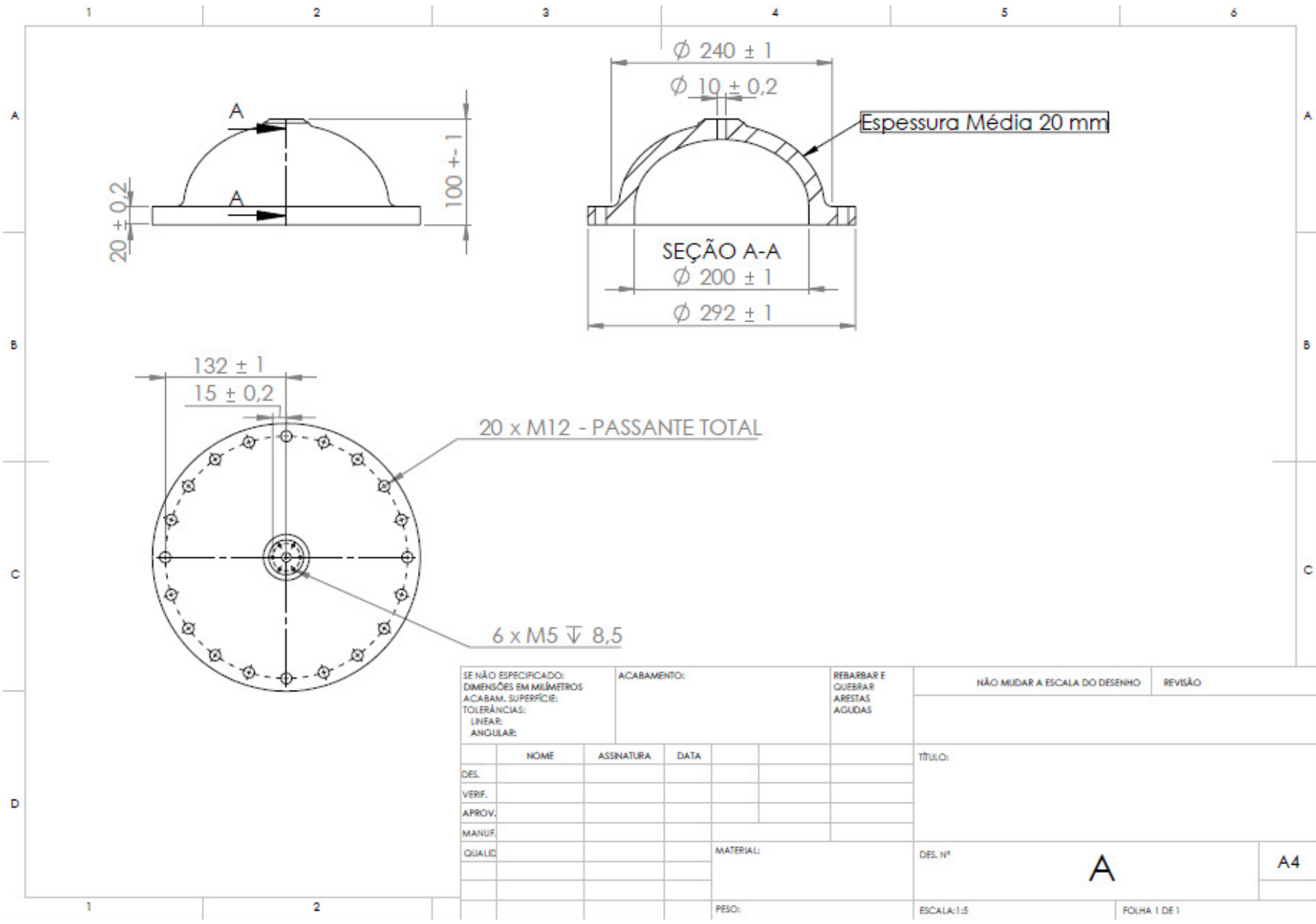
- RODRIGUES, G. V.; MARCHETO, O. **Apostila sobre Análises Térmicas**. Disciplina Caracterização de Materiais II. Curso de Graduação em Engenharia de Materiais. Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina. Acessado em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>> 01.05.2011.
- RODRIGUES, T. O. **Efeitos da Torrefação no Condicionamento da Biomassa para Fins Energéticos**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Florestal. Departamento de Engenharia Florestal. Universidade de Brasília/DF. 2009. 71 p.
- ROSILLO-CALLE, F.; BAJAY, V. S.; ROTHMAN, H.; **Uso da Biomassa para a Produção de Energia na Indústria Brasileira**. Tradutores: José Dilcio Rocha e Maria Paula G. D. Rocha. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2005
- ROYAL DUTCH SHELL GROUP. **The Petroleum Handbook**. Elsevier Science Publishing. 1983. New York
- RTI INTERNATIONAL. **Energy Research**. Acessado em: <<http://www.rti.org/>> 04.01.2011
- SAXENA, R. C; GOYAL, H. B. DIPTENDU, SEAL. **Bio-fuels from Thermochemicals Conversion of Renewable Resources: A Review**. Renewable & Sustainable Energy Reviews. 12. 2008. p.504-517.
- SEQUENCE BIO-ENERGY CONSULTING LTD. **Our Core Objective**. Acessado em: <<http://sbecl.com/services.htm>>. 04.01.2011.
- SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L. **A Indústria Química do Século Passado: Como Substituir o Petróleo como Fonte de Matéria-Prima?**. Química Nova. 24. 2. 2001. p.247-251
- SENSÖZ, S.; ANGIN, D. **Pyrolysis of Safflower (*Charthamus tictorius* L) Seed Press Cake: Part 1. the Effect of Pyrolysis Parameters on the Products Yields**. Bioresource Technology. 99. 2008. p.5492-5497.
- SENSÖZ, S. **Slow Pyrolysis of Wood Barks from (*Pinus brutia* Ten.) and Products Compositions**. Bioresource Technology. 89. 2003. p.307-311.
- SILVA, C. A. **Estudo Técnico-econômico da Compactação de Resíduos Madeireiros para Fins Energéticos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas. SP. 2007. 79p.
- SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; PILÓ-VELOSO D. **A Pirólise como Técnica Analítica**. *Química Nova*. Vol. 31. N.º 6. 2008. 1543-1552.

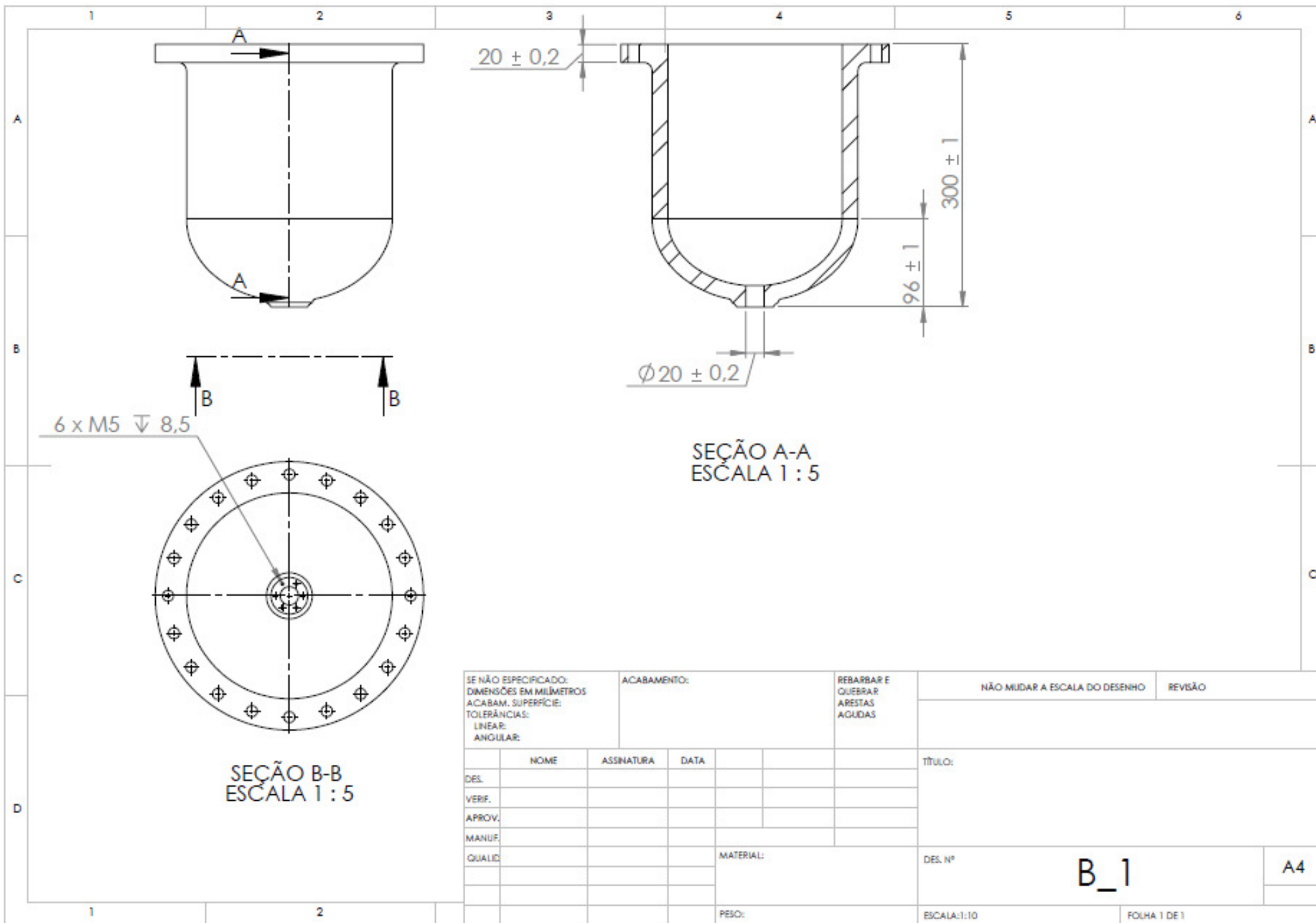
- SJOSTROM, E. **Wood Chemistry Fundamentals and Application**. New York: Academic, 1981. 223 p.)
- STRINGHETTI, A; MEDEIROS, F. A. A. **Sistemas de Carbonização Operando em Regimes de Alta Pressão**. Projeto de Graduação. Departamento de Engenharia Mecânica. Faculdade de Tecnologia. Universidade de Brasília. Dezembro de 2009. 185 p.
- SOCIEDADE MINEIRA DE SIVICULTURA– SILVIMINAS. **Estudos Setoriais. Carvão Vegetal – 2006**. Acessado em www.silviminas.com.br. 12/12/2010
- SYRED, C.; GRIFFITHS, A. J.; SYRED, N.; BEEDIE, D.; JAMES, D. **A Clean, Efficient System for Producing Charcoal, Heat and Power (CHaP)**. Fuel, v. 85, p. 1566-1578, 2006.
- TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; AKIRA, F. A.; LINO, A. L. **Avaliação de Clones de Eucalyptus para a Produção de Carvão Vegetal**. Cerne. Lavras, v.7, n.2, p 104-114, 2001).
- TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. da. **Influência da Temperatura Final de Carbonização nas Características Físicas e Químicas do Carvão Vegetal de Jatobá (*Himenea courbaril* L.)**. Scientia Agraria, Piracicaba, v. 2, n. 27, 2004.
- TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. **Fast Pyrolysis of Rice Husk: Products Yields ad Composition**. Bioresource Technology. 2005
- UDEN, P. C.; **Pure Applications. Chemistry**. 1993, 65, 2405.
- UZUN, B. B.; PÜTÜN, A. E.; PÜTÜN, E. **Fast Pyrolysis of Soybean Cake: Product and Composition**. Bioresource Technology. 97. 2005. p.569-576.
- VÁRHEGYI, G. ANTAL Jr., M. J.; MOK, W. S. L.; SZABO, P. **Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose in Sealed Vessels at Elevated Pressures**. Effects of the Presence of Water on the Reaction Mechanism. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Elsevier Science Publishers B. V. N.º 26. p. 159-174. 1993
- VIEIRA, J. D’Arc. **Resíduos de Madeira**. Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico – CDT/UnB. <http://www.sbrt.ibict.br/htm>. Acessado em 14.11.2008
- VON BERTALANFFY, L. **Teoria Geral dos Sistemas**. Ed. Vozes. Petrópolis/RJ. 2ª Ed. 1975. 351 p.
- WILLIAMS P. T; BESLER, S. **The Influence of Temperature and Heating Rate on the Slow Pyrolysis of Biomass**. Renewable energy. 7. 1996. p.233-250.

- WILLIAMS, P. T.; HORNE, P. A. **The Influence of Catalyst Regeneration on the Composition of Zeolite-Upgraded Biomass Pyrolysis Oils.** *Fuel.* V.74. N.º 12. p. 1839-1851.
- YAMAN, S. **Energy Conversion and Management.** 45. 2004. p.651-671.
- ZANOR, C. A; HUTCHING, I. S.; PYLE, D. L.; STILES, H. N.; KANDIYOTI, R. **Secondary Char Formation in Catalytic Pyrolysis of Biomass.** *Fuel.* 64.1985. p.990-994.

ANEXOS

ANEXO A – DESENHOS ESQUEMÁTICOS E PLANTAS TÉCNICAS





SEÇÃO A-A
ESCALA 1 : 5

SEÇÃO B-B
ESCALA 1 : 5

SE NÃO ESPECIFICADO:
DIMENSÕES EM MILÍMETROS
ACABAM. SUPERFÍCIE:
TOLERÂNCIAS:
LINEAR:
ANGULAR:

ACABAMENTO:

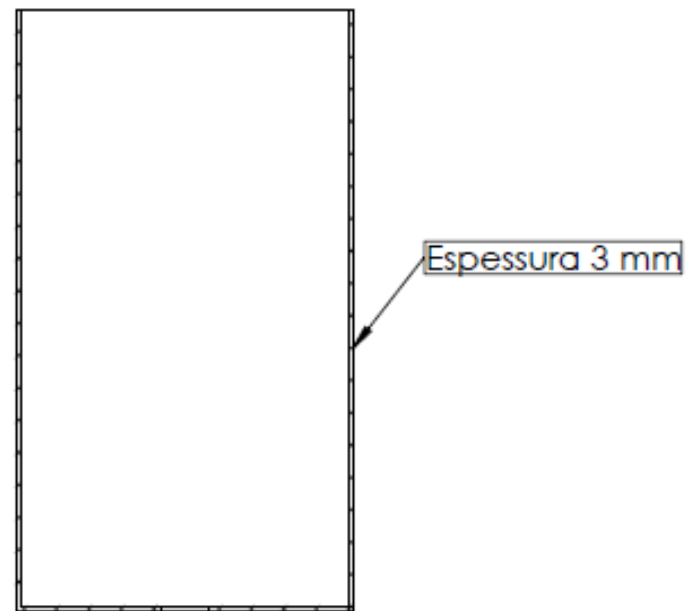
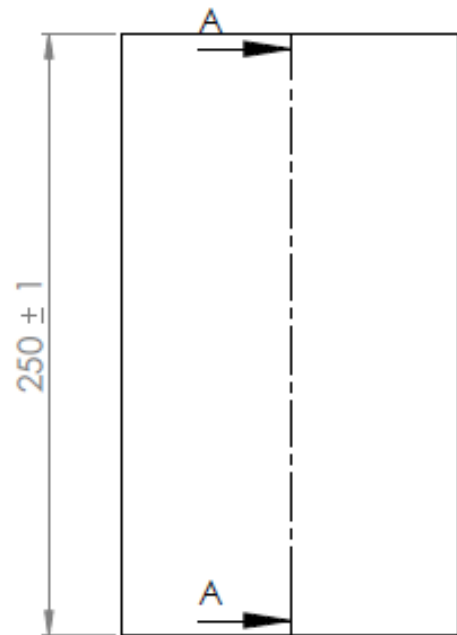
REBARBAR E
QUEBRAR
ARESTAS
AGUDAS

NÃO MUDAR A ESCALA DO DESENHO

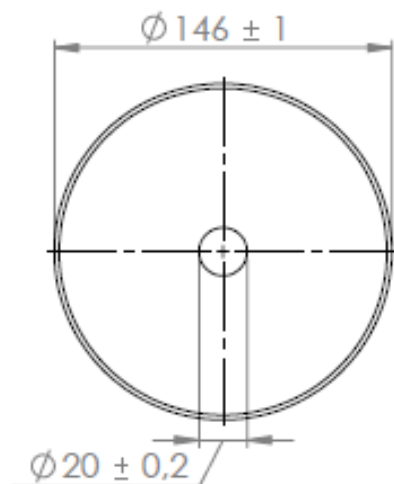
REVISÃO

	NOME	ASSINATURA	DATA		
DES.					
VERIF.					
APROV.					
MANUF.					
QUALID.					
				MATERIAL:	
				PESO:	

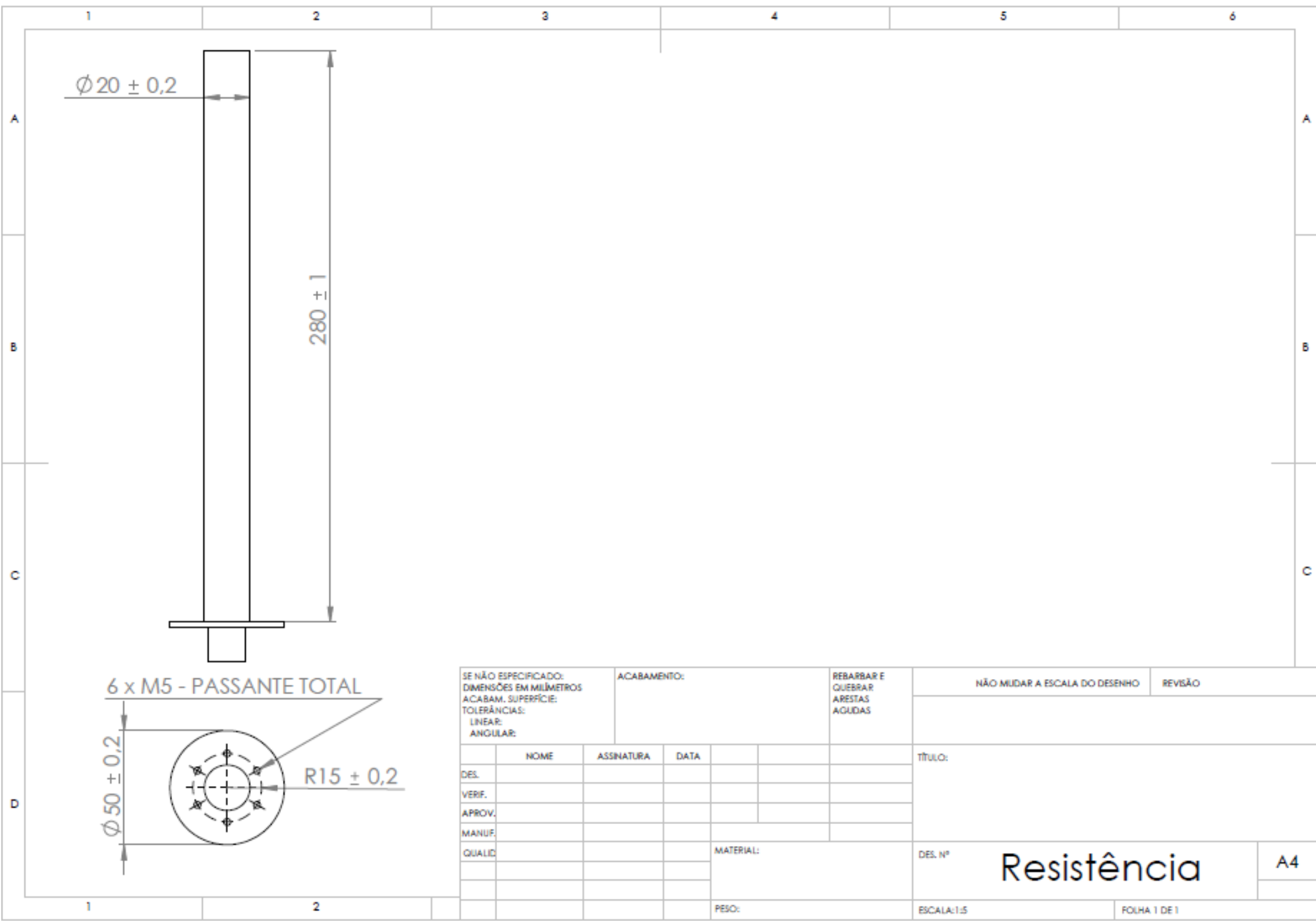
TÍTULO:	
DES. Nº	B_1
ESCALA: 1:10	FOLHA 1 DE 1
	A4



SEÇÃO A-A
ESCALA 1 : 3



SE NÃO ESPECIFICADO: DIMENSÕES EM MILÍMETROS ACABAM. SUPERFÍCIE: TOLERÂNCIAS: LINEAR: ANGULAR:		ACABAMENTO:		REBARBAR E QUEBRAR ARESTAS AGUDAS		NÃO MUDAR A ESCALA DO DESENHO		REVISÃO	
DES.	NOME	ASSINATURA	DATA			TÍTULO:			
VERIF.									
APROV.									
MANUF.									
QUALID					MATERIAL:	DES. Nº		Copo_1	
								A4	
					PESO:	ESCALA:1:5		FOLHA 1 DE 1	

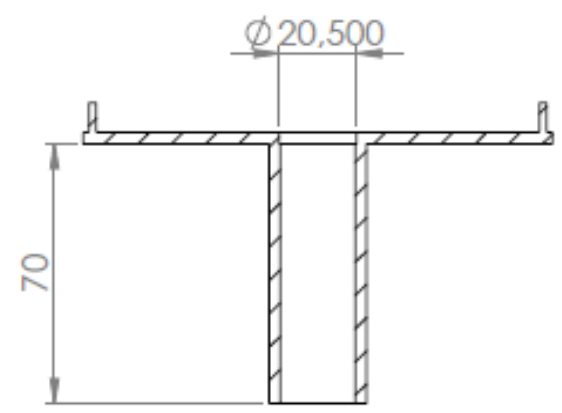
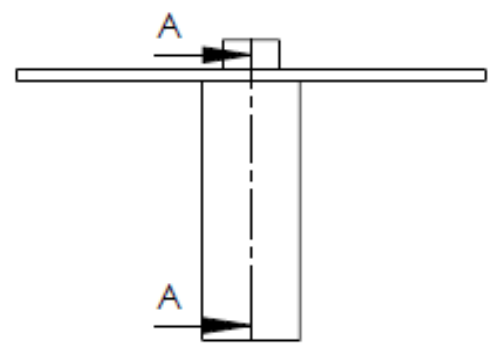
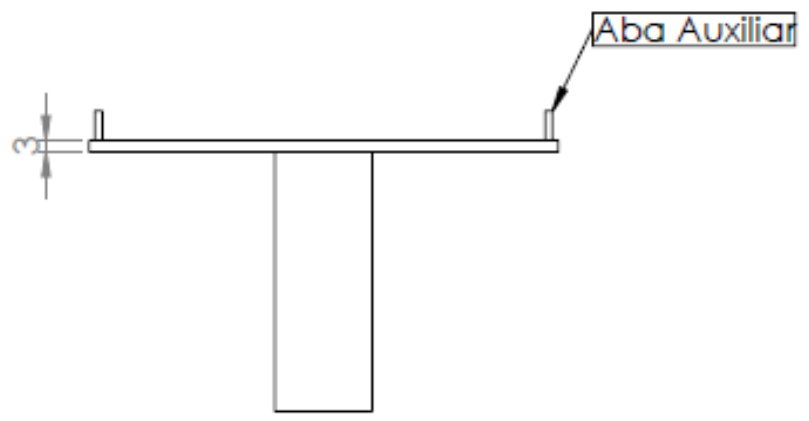


SE NÃO ESPECIFICADO: DIMENSÕES EM MILÍMETROS ACABAM. SUPERFÍCIE: TOLERÂNCIAS: LINEAR: ANGULAR:		ACABAMENTO:		REBARBAR E QUEBRAR ARESTAS AGUDAS		NÃO MUDAR A ESCALA DO DESENHO		REVISÃO	
DES.	NOME	ASSINATURA	DATA			TÍTULO:			
VERIF.									
APROV.									
MANUF.									
QUALID.					MATERIAL:	DES. Nº		Resistência	
								A4	
					PESO:	ESCALA: 1:5		FOLHA 1 DE 1	

1 2 3 4 5 6

A

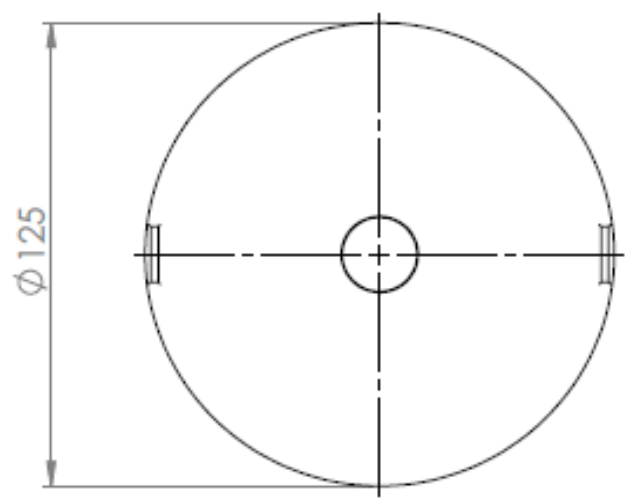
A



SEÇÃO A-A

B

B



C

C

D

SE NÃO ESPECIFICADO: DIMENSÕES EM MILÍMETROS ACABAM. SUPERFÍCIE: TOLERÂNCIAS: LINEAR: ANGULAR:				ACABAMENTO:		REBARBAR E QUEBRAR ARESTAS AGUDAS		NÃO MUDAR A ESCALA DO DESENHO		REVISÃO	
DES.	NOME	ASSINATURA	DATA					TÍTULO:			
VERIF.											
APROV.											
MANUF.											
QUALID.						MATERIAL:		DES. Nº		A4	
						PESO:		ESCALA: 1:2		FOLHA 1 DE 1	

Tampa

ANEXO B – DETALHAMENTO DO REATOR

Equipamento que constituem o reator:

- Tampa do Reator

A tampa é constituída em aço inoxidável Aisi 304 L, tendo seu topo no formato semicircular com 20 mm de espessura, tendo diâmetro externo de 240 mm, diâmetro interno de 200 mm, profundidade de 80 mm e comprimento total 100 mm, tendo soldada em sua base um flange circular 20 X ½” com 20 mm de espessura (figura B.1). Para evitar/diminuir o escape dos gases para o ambiente a vedação no flange é feita com uma junta de papelão hidráulico. Nos flanges existentes na tampa e no corpo do reator há um rasgo de 3 mm de largura por 3 mm de profundidade que pode ser utilizado para vedação através de o-rings (figura B.2).



Figura B.1: Vista superior da tampa do reator



Figura B.2: Rasgo existente no flange do corpo do reator

Na parte superior da tampa há um orifício, de 3 mm de diâmetro, que é encaixado através de um flange a uma tubulação de aço inoxidável em forma de L, que com auxílio de uma conexão em cruzeta igual foi utilizada para a entrada de nitrogênio, válvula de escape de voláteis e utilização de um manômetro que verifica a pressão interna do reator no momento da pirólise (figura B.3).



Figura B.3: Conexão hidráulica em cruzeta igual

- Corpo do Reator

O reator principal também é constituído em aço inoxidável Aisi 304L, sua maior área é formada por um cilindro com 240 mm de diâmetro externo, 200 mm de diâmetro interno, 20 mm de espessura e 300 mm de comprimento (figura B.4), tendo a sua periferia em forma semicircular com um furo de 10 mm que foi ampliado para 20 mm para que assim pudesse ser acoplada a resistência elétrica (figura B.5). O reator tem no topo do seu corpo um flange soldado com de 20 mm de espessura. Em função da sua estrutura o equipamento suporta pressões de até 200 bar. O reator completo, incluindo tampa, corpo, copo e tampa do copo pesa aproximadamente 38 kg e tem 400 mm de comprimento.



Figura B.4: Visão lateral do corpo do reator



Figura B.5: Parte inferior do corpo do reator

- Parafusos

Para a união da tampa com o corpo do reator utilizou-se 20 parafusos sextavados em aço carbono com bitola de $\frac{1}{2}$ " ou 12,7 mm, rosca parcial de 12 fios e comprimento de 3" ou 76,2 mm (figura B.6).



Figura B.6: Parafuso utilizado na tampa do reator

Na junção da tampa do reator com a tubulação em forma de L, utilizou-se 6 parafusos sextavados em aço carbono (figura B.7) com bitola de 13/64" ou 5,1 mm (figura B.8).



Figura B.7: Junção na tampa do reator



Figura B.8: Parafuso com bitola 13/64"

Para acoplar a resistência elétrica ao reator foram utilizados 6 parafusos de cabeça cilíndrica Allen com sextavado interno com bitola de 13/64" ou 5,1 mm em aço carbono (figura B.9).



Figura B.9: Parafusos Allen com bitola 13/64"

- Porcas

Para ocorrer o aperto e a vedação do flange da tampa com a do corpo do reator, os parafusos foram pressionados com 20 porcas sextavadas M12 com 10 mm de altura (figura B.10).



Figura B.10: Porcas M12

Por meio dos parafusos da tampa foram colocadas quatro roscas de elo de transporte, também conhecidas como olhal de suspensão tipo porca, com furo de 1/2" ou 12,7 mm (figura B.11), de maneira eqüidistantes entre os parafusos que serviram como sustentação para o guincho que movimenta o reator no momento de carregamento de biomassa e para posicioná-lo dentro do reservatório d'água, quando utilizado.



Figura B.11: Elo de transporte

- Arruelas

Utilizadas para isolar o parafuso da superfície do material, foram utilizadas 20 unidades lisas com furo de 1/2". (figura B.12)



Figura B.12: Arruelas tipo lisa

- Conexões Hidráulicas

Na tubulação em aço que fica acoplado a tampa do reator acoplou-se uma conexão tipo cruzeta em latão, com rosca de 1/4" NPT (figura B.13) que tem função de agrupar varias outras conexões a tubulação em L, como foi o caso de um adaptador em latão para tubo (figura B.14), por onde é acoplada a tubulação em borracha.



Figura B.13: Conexão de cruzeta igual



Figura B.14: Adaptador para tubo

- Corrente

Para unir a bóia de flutuação nos elos de transporte utilizou-se uma corrente em ferro galvanizado de 5/64” ou 20 mm (figura B.15).

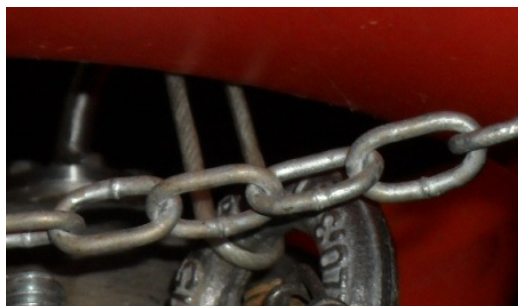


Figura B.15: Corrente em ferro galvanizado

- Mosquetão

Após a corrente ser passada pelos elos de transporte, esta foi fechada em cada ponto com um mosquetão tipo “O” (figura B.16).



Figura B.16: Mosquetão tipo “O”

- Resistências Elétricas Cartucho de Alta Densidade

Tem a função de aquecimento interno do reator, possuindo blindagem em aço inox 304, com dimensões de Ø20x280 mm, tendo isolamento em óxido de magnésio e cerâmica refratária, seu elemento de aquecimento fio de Níquel Cromo Kanthal 80/20 foi dimensionado para a potência de 750 W, voltagem de 220 V, suportando a temperatura máxima de 750°C, possui fios de alimentação e do termopar nos comprimentos de 1500 mm com termopar “J” embutido com chapa de fixação de Ø50 (externo) x 3 mm (espessura).

- Termopares Flexíveis Tipo “J” e “K”

Têm a função de verificar a temperatura da resistência elétrica e da biomassa que está sendo pirolisada, sendo que o termopar interno da resistência tipo “J”, tem ainda a função de emitir sinal para o controlador da temperatura. Os sensores flexíveis (termopares

ou termoresistências) (figura B.17) são sensores muito vapor, entre outras. Devido ao seu rápido tempo de resposta, garantem facilidade e adaptabilidade de instalação.

Os termopares flexíveis são confeccionados a partir de cabos de extensão flexíveis, isolados com fibra de vidro, envolvidos por uma trança metálica ou um tubo flexível, que servem como proteção mecânica e blindagem eletrostática. Os termopares com este tipo de montagem podem operar em uso contínuo de -210 a +750°C e -270 a +1370°C para os tipos (J e K), respectivamente. (figura B.18)



Figura B.17: Termopar tipo “J”

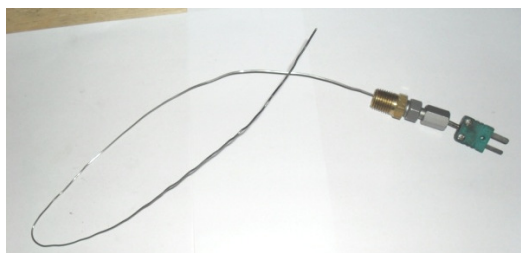


Figura B.18: Termopar tipo “K”

- Isolamento Interno

Argamassa refratária

Utilizada largamente como isolante térmico em painéis de barro para cozimento, fornos a lenha, churrasqueiras e lareiras, suporta temperaturas de até 400°C é composta por cimentos especiais, agregados minerais e aditivos especiais, possui uma densidade de aproximadamente 1,7 g/cm³. Nos primeiros ensaios este isolamento foi utilizado com intuito de diminuir a troca de calor com meio (figura B.19).



Figura B.19: Isolamento interno de argamassa refratária

Lã de vidro

A lã de vidro, por suas propriedades físicas e químicas, é um dos mais tradicionais isolantes térmicos, fabricado em alto forno a partir de sílica e sódio, aglomerados por resinas sintéticas, sendo um material incombustível. A lã de vidro utilizada possui 50 mm de espessura, 35 kg/m^3 de densidade, $0,034 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ de condutividade térmica e resistência térmica de $1,47 \text{ m}^2 \text{ }^\circ\text{C/W}$ (figura B.20).



Figura B.20: Isolamento interno de lã de vidro

- Vedação

Buscando a minimização de fluxos de gases do processo e do nitrogênio. A vedação no momento da junção dos flanges, da tampa e do reator, e do encaixe da resistência elétrica, ocorreu através de juntas de papelão hidráulico (figura B.21) e de selante para motores de silicone que suporta até 400°C (figura B.22)



Figura B.21: Junta de papelão hidráulico



Figura B.22: Bisnaga de selante para motores

ANEXO C – DETALHAMENTO DA BANCADA EXPERIMENTAL

A seguir seguem as descrições de cada instrumento utilizado na banca experimental:

- Sistema de Pressurização

Tubulação

Tem o intuito de levar o nitrogênio do cilindro ao reator, a mangueira escolhida é de borracha desenvolvida para baixas pressões de 1 a 25 bar com 1/4" de diâmetro na cor preta (figura C.1), suportando temperaturas de 400°C, unida ao reator por meio de uma conexão hidráulica de latão e pela válvula solenóide acoplada ao cilindro de nitrogênio (figura C.2).



Figura C.1: Tubulação em borracha



Figura C.2: Cilindro de nitrogênio

– Sistema de Pesagem

Balança de Precisão

Possui a base do gabinete de metal fundido, com operação facilitada através de quatro teclas, vem com amortecedor de choques no suporte do prato de pesagem, interface serial RS-232C bidirecional com parâmetros selecionáveis pelo usuário, indica

estabilidade, realiza pesagem em g, mg, kg e quilates, conta peças e possui a opção de retorno aos parâmetros originais de fábrica (figura C.3).



Figura C.3: Balança de precisão

Célula de carga

Localizada acima do reservatório de água, presa em uma cantoneira de aço carbono de 450 mm de comprimento (figura C.4). A célula de carga é do tipo “*shear-beam*”, insensível a esforços laterais e excêntricos, circuito interno totalmente vedado devido a capa tipo fole soldada ao corpo da célula, possui ajuste otimizado para conexão em paralelo, proporcionando baixos erros de excentricidade, fabricada em aço inoxidável, ideais para aplicações em plataformas de piso, tanques, misturadores, correias transportadoras, máquinas de ensaio e aplicações especiais. Capacidade para até 5 kg (figura C.5).



Figura C4: Cantoneira em L com mão francesa

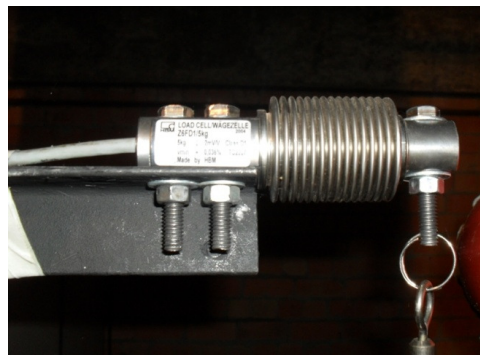


Figura C.5: Célula de carga de 5 kg

Indicador de pesagem

Esse equipamento pode ser utilizado como: balança pesadora, verificadora e contadora, tem resolução programável em display até 10.000 divisões, configurado e calibrado através de programação via software/teclado, possui recursos ajustáveis de filtros

de forma a prevenir interferências de vibrações em ambientes industriais, podendo ser conectado a até 4 células de 350Ω cada uma, conta com display de pesagem em LCD, com backlight, tendo fonte de alimentação interna AC 110/220V, 50/60 Hz (figura C.6).



Figura C6: Indicador de pesagem

- Reservatório de Água

Fabricado em chapas patináveis e antioxidantes de 2 mm de espessura, soldada em arame de solda, com capacidade nominal de 1.000 litros, tendo altura de 1 m e diâmetro de 1,15 m (figura C.7).



Figura C.7: Reservatório de água de 1000 L

- Guincho de Sustentação

Possui potência de 500 W, com frequência de 60 Hz, alcança altura máxima de elevação: 12 m direta no gancho sem polia de inversão e 6 m com segundo gancho com polia de inversão, a sua velocidade de elevação: 10 m/min. sem polia de inversão, 5 m/min. com polia de inversão, disponibiliza cabo de aço: 12 m e seu motor tem tensão de 220V. Tem capacidade de carga direta no guincho sem polia de inversão: 100 kg e capacidade de carga com o segundo gancho com polia de inversão: 200 kg (figura C.8).



Figura C.8: Guincho de sustentação

- Sistema de Flutuação

A bóia é um equipamento destinado a construir um meio flutuante de apoio para algum corpo que esteja na água, possui fixação em 4 pontos equidistantes em sua periferia, um cabo de náilon, formando alças. Confeccionadas em polietileno rotomoldado de baixa densidade na cor vermelho-alaranjado, com revestimento externo estrutural com elevada resistência na espessura de 4 mm, resistente à corrosão. Preenchida no interior com Poliuretano Injetado. Modelo Classe III de 50 cm de diâmetro externo, com 21,5 cm de diâmetro interno, altura de 9 cm e massa de 1,5 kg (figura C.9).

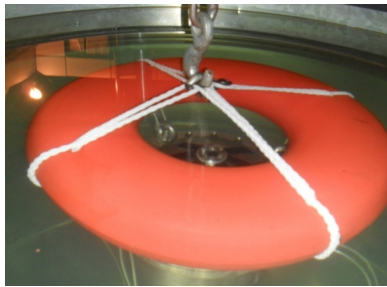


Figura C.9: Bóia salva-vidas de 50 cm

- Sistema de Controle de Temperatura

Utilizado em máquinas para injeção de moldes, fornos elétricos, máquinas de solda, entre outros. O utilizado no projeto foi tem alimentação de 100-240VAC, 50/60 Hz, tensão de alimentação 90 ~ 110% da tensão nominal, precisão de $\pm 0.3\%$ do fundo de escala ou 3% Max., peso aproximado de 150g (figura C.10).



Figura C.10: Controlador de temperatura

- Indicador de temperatura

O indicador foi fabricado em carcaça resistente de aço, possui faixa nominal de 900°C, adequado para sensores termopar tipo “k”, com tempo de resposta de 50 ms, pode ser utilizado em ambientes industriais agressivos ou sob temperaturas elevadas. Tem circuito eletrônico com microprocessador, resultando em mais confiabilidade, durabilidade, não contém peças mecânicas sujeitas a desgastes e aferições periódicas. A utilização de mostrador digital permite visualização rápida, além de possuir proteção quanto à inversão de polaridade da alimentação (figura C.11)



Figura C.11: Pirômetro digital

- Termômetro digital com infravermelho

Como uma pistola, esta ferramenta de mão permite monitorar a temperatura de motores elétricos, painéis elétricos, aquecimento em pesquisa, problemas de ventilação e diagnosticando avarias. Possui óptica de alta resolução, alta precisão: 1% e repetibilidade: 0,5% exibição de temperatura MAX, laser de segmentação e exposição retroiluminada (figura C.12).



Figura C.12: Termômetro digital infravermelho

APÊNDICES

APÊNDICE A – INFORMAÇÕES ADICIONAIS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A.1 - Processos Termoquímicos de Conversão

A.1.2 - Liquefação

A liquefação direta da biomassa é um tipo de hidrogenação na qual a matéria orgânica é misturada com um solvente em presença de um catalisador em alta pressão e temperatura moderada, obtendo-se um produto líquido (Mesa et al., 2003).

A.1.3 - Torrefação

Pode-se considerar a torrefação como sendo um processo de pré-pirólise. É um tratamento térmico da biomassa com temperaturas inferiores a 300°C e dá origem a materiais hidrofóbicos, com teores de carbono fixa intermediário entre a biomassa e o carvão, apresentando níveis de umidade relativamente baixos. O material possui quantidades de voláteis alta, mantendo, portanto, o conteúdo energético propiciado por esses voláteis, com a vantagem de possuir umidade inferior, proporcionando assim maior rendimento na combustão (Bezzon, 1994).

A.1.4 - Gaseificação

A gaseificação de biomassa é um processo de transformação da matéria sólida vegetal em gás combustível, contendo CO, H₂ e CH₄ como produtos mais importantes. O gaseificador é essencialmente um forno onde se oxida biomassa em condições controladas, tendo como meio oxidante oxigênio (ou ar) e vapor d'água (Bezzon, 1994).

Os processos de gaseificação industrial se realizam no gasogênio ou gaseificador e podem ser classificados pela origem da fonte de energia do processo como autotérmicos (calor utilizado para as reações provindo do próprio material a ser gaseificado) e alotérmicos (calor provém de uma fonte externa) ou pelo tipo de leito (Assumpção, 1981)

- Leito fixo: o combustível é “empilhado”, descendo gradualmente à medida em que é consumido.

- Leito fluidizado: utiliza a biomassa em partículas de pequenas dimensões (5 a 7 mm), mantidas em suspensão através da injeção do meio gaseificador (ar ou oxigênio e vapor) que passa pelo leito a uma velocidade suficiente para fluidizá-lo produzindo um bom contato sólido-gás que garante um aumento de eficiência no processo.

A.1.5 - Biodigestão

A biodigestão consiste na ação de microorganismos atuando na matéria orgânica em ausência de oxigênio (biodigestão anaeróbica), promovendo a transformação da matéria orgânica em compostos estabilizados (menos complexos e portanto menos ativos), liberando o biogás, composto principalmente de monóxido de carbono e metano (combustíveis). Os compostos sólidos são posteriormente utilizados como fertilizantes. Os biodigestores mais comuns são do tipo batelada e contínuos (modelos Indiano e Chinês) e podem ser construídos em várias dimensões para diferentes capacidades. A biodigestão de resíduos agroindustriais e agrícolas é utilizada geralmente na zona rural, onde se tenha excesso de resíduos, com o objetivo da obtenção de gás combustível (CH₄) e diminuição da atividade biológica desses materiais. Pode-se também utilizar na biodigestão resíduos industriais, restos de animais e resíduos urbanos degradáveis (Bezzon, 1994).

A.1.6 - Hidrólise

Basicamente o processo de hidrólise consiste no ataque da água, em meio ácido, sobre os componentes celulósicos das biomassas, os quais são convertidos em açúcares. Após a separação da lignina insolúvel, a solução de açúcares é submetida a fermentação com leveduras para a produção de etanol e dióxido de carbono. O aproveitamento de resíduos agroflorestais e agroindustriais por via hidrolítica pode gerar produtos de grande importância. A celulose quando hidrolisada, produz principalmente glicose, que pode ser transformada em vários produtos, além do álcool. A hemicelulose pelo menos processo é convertida principalmente em xilose, matéria-prima para processos químicos. A lignina, briquetada e carbonizada em condições adequadas pode gerar um coque de excelente qualidade (CHESF, 1987).

A.1.7 - Pirólise

A palavra pirólise é derivada do grego e significa fragmentação (*lisis*) térmica (*piros*). Aplicada à biomassa, é também conhecida como carbonização, quando o produto principal é o carvão vegetal, e destilação seca, quando se quer produzir principalmente líquidos (Deglise e Magne, 1987).

O material sólido ou carbonizado, obtido após o processo, pode ser utilizado como combustível em processos industriais, na cocção de alimentos ou como matéria-prima para a produção de carvão aditivado. O gás produzido por ser utilizado para geração de energia mecânica e térmica ou pode ser sintetizado para a geração de outros produtos químicos. O

produto líquido, também identificado como bio-óleo, pode ser convertido em um combustível rico em hidrocarbonetos para sua combustão em motores e na geração de energia mecânica e térmica.

A pirólise consiste também em um conjunto de complexas reações químicas acompanhadas de processos de transferência de calor e massa. A composição heterogênea das frações produzidas e possíveis interações entre si tornam ainda mais complexo o processo. As reações que incidem diretamente sobre o substrato celulósico são denominadas reações primárias e aquelas que incidem na decomposição dos produtos intermediários, tais como vapores orgânicos e levoglucosan, são denominadas reações secundárias. Essas reações ocorrem durante a degradação dos principais componentes da biomassa que serão descritos a seguir: a celulose, hemicelulose e lignina (Pinheiro et al., 2001; Marcos Martin, 1989 *apud* Luengo et. al. 2008)

O esquema abaixo na figura A.1 mostra esquema o processo pirolítico simplificado.

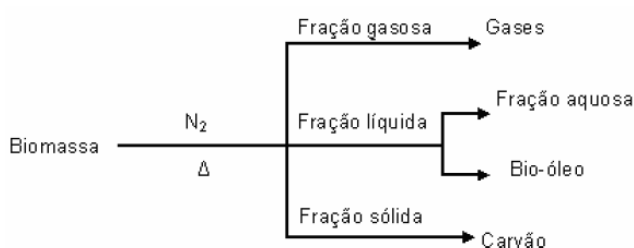


Figura A.1: Esquema simplificado do processo de pirólise em leito fixo. Fonte: Fagbemi, 2001.

Durante a pirólise ocorrem sucessivas reações de craqueamento, isomerização, desidratação, polimerização, aromatização e coqueificação, e a formação de produtos líquidos, sólidos e gasosos (Klass, 1998).

O processo de pirólise acontece em cinco etapas: na primeira etapa ocorre a transferência de calor do forno para a fonte de biomassa levando a um aquecimento inicial; na segunda etapa sucede a liberação dos voláteis e formação de resíduo sólido devido ao aumento de temperatura; no terceiro momento, ocorre a transferência de calor entre os voláteis quentes, ainda não pirolisados, depois de resfriados, dão à fase aquosa; na quarta etapa, alguns voláteis condensados originam o bio-óleo, e resíduo sólido dá origem ao resíduo carbonoso (carvão); e, na etapa final, devido às interações autocatalíticas, ocorrem reações secundárias (Li et al., 2004).

Os rendimentos e a qualidade dos produtos são influenciados pelas condições operacionais empregadas. Este processo termoquímico recebe diferentes denominações dependendo das condições utilizadas. Na pirólise lenta, ou carbonização, são empregadas

baixas temperaturas e longos tempos de residência favorecendo a produção de carvão vegetal. Altas temperaturas e longos tempos de residência favorecem a formação de gases. Temperaturas moderadas e baixo tempo de residência dos gases favorecem a produção de líquidos (bio-óleo).

Na tabela A.1 são mostrados alguns exemplos do perfil de rendimentos dos produtos para diferentes condições de processo da pirólise (Bridgwater, 2003).

Tabela A.1: Rendimento típico obtidos para diversos tipos de pirólise. Fonte: Adaptado de Bridgwater, 2003

Processo	Condições operacionais	Líquido (% p/p)	Sólido (% p/p)	Gás (% p/p)
Pirólise lenta (Carbonização)	Temperatura baixa ~ 400°C Tempo de residência – horas/dias	30	35	35
Pirólise rápida	Temperatura moderada ~ 500°C Tempo de residência dos vapores baixo ~ 1s	75	12	13
Pirólise tipo Gaseificação	Temperatura elevada ~ 800°C Tempo de residência dos vapores longo	5	10	85

a) Pirólise da celulose

A celulose é o composto mais facilmente isolado, devido aos estudos exaustivos por diversos pesquisadores ao longo do tempo. A ruptura da ligação glicosídica na celulose ocorre em temperaturas acima de 300°C, com produção subsequente de levoglucosana, levoglucosenona e outras substâncias. Essas reações são precedidas e acompanhadas por desidratação, seguida de outras reações de eliminação com formação de inúmeros compostos voláteis. A levoglucosada é termossensível e decompõe-se em ácido acético, acetona, fenóis e água (Martins, 1980). Em atmosfera de nitrogênio, a celulose produz 34,2% de carvão, a 300°C.

O processo de degradação térmica da celulose acontece através de dois tipos de reações: degradação gradual, decomposição e carbonização sob aquecimento em temperaturas mais baixas e, rápida desvolatilização (Funooka et al., 1990).

b) Pirólise das hemiceluloses

As hemiceluloses são um conjunto de compostos menos estáveis termicamente que a celulose, devido à sua natureza amorfa e ramificada. A destilação desses compostos gera muitos produtos. Embora suas reações de pirólise sejam semelhantes, as hemiceluloses produzem maiores rendimentos de furfural e não formam dicetonas. O furfural é um

composto reativo e deve formar reações secundárias em condições mais drásticas de pirólise (Martins, 1980).

c) Pirólise da lignina

A lignina é um complexo polímero polifenólico ramificado e tridimensional. É constituída de unidades de fenil-propano unidas por ligações C-O-C e C-C e com diferentes teores de grupos alcoólicos e metoxílicos, dependendo da biomassa. As ligninas podem ser divididas em várias classes, conforme seus elementos estruturais predominantes. Em razão de sua complexidade estrutural, o mecanismo de degradação térmica da lignina é pouco conhecido (Sjostrom, 1981).

O resultado de todos os processos pirolíticos ocorridos é um conjunto de pequenas espécies moleculares, as quais são relacionadas à composição da amostra original (Uden, 1990).

Essas pequenas moléculas são usadas para identificar qualitativamente a estrutura original de macromoléculas, por meio de padronização própria e adequada, e para fornecer informação quantitativa da sua composição (Irwin, 1979). A pirólise da biomassa é praticada desde longos tempos com a principal finalidade de produzir carvão vegetal. Grande quantidade de alcatrão dessa biomassa pode ser recuperada durante o processo, mas ao contrário do que acontece com o carvão mineral, geralmente não se faz o aproveitamento (Antal, 1985). O alcatrão de biomassa ou bio-óleo consiste de uma complexa mistura orgânica rica em oxigênio e isenta de enxofre. Estas são as duas diferenças básicas, se comparado ao petróleo e ao alcatrão de carvão mineral. Também se pode ressaltar que, em termos de presença de anéis aromáticos simples e condensados, os derivados fósseis, apresentam maior grau de aromaticidade. A ausência de enxofre é provavelmente o ponto mais positivo para os derivados líquidos de biomassa. Já o alto conteúdo de elemento oxigênio não pode ser visto como benéfico. Para as aplicações cogitáveis, a redução de oxigênio é imperativa (Hawley, 1923).

A.5.1.1 - Produtos da pirólise de biomassa

O conjunto de reações termoquímicas que compõem o processo pirolítico gera quatro produtos, a água ácida (fase aquosa), bio-óleo (fase oleosa), resíduo sólido (carvão) e produtos gasosos. Os produtos do processo pirolítico são formados a partir do rompimento térmico das ligações mais frágeis do material lignocelulósico (Martini, 2009).

a) Água ácida

Água ácida é a denominação dada ao vapor de água condensável originado da desidratação intramolecular dos carboidratos celulósicos. A fração aquosa consiste de um líquido marrom escuro contendo em média 84% de água e 16% de compostos orgânicos. A fração aquosa é rica em ácidos e compostos orgânicos oxigenados de baixo peso molecular como álcoois, aldeídos, cetonas, éteres e outros. Alguns destes compostos são encontrados na fração oleosa, devido á solubilidade de compostos orgânicos em água (Boucher et al., 2000).

b) Bio-óleo

O bio-óleo tem origem na decomposição termoquímica de elementos lignocelulósicos. O óleo pirolítico é o condensado oleoso da pirólise da biomassa sendo fonte de uma extensa gama de compostos químicos. O bio-óleo aproxima-se da composição elementar da biomassa que o originou. O mesmo é composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos oxigenados. O bio-óleo é altamente oxigenado, composto por uma complexa mistura de compostos orgânicos, viscosa, instável termicamente, e suscetível ao envelhecimento (oxidação) (Boucher et al., 2000).

c) Resíduo carbonoso

O resíduo carbonoso resultante da pirólise de biomassa, carvão, é composto de carbono elementar com algum hidrogênio ligado. Além disso, o carvão contém vários compostos inorgânicos (Saxena et al., 2008)

d) Produtos gasosos

A pirólise de celulose, hemicelulose e lignina produzem uma complexa mistura gasosa ao longo do processo. A composição dos gases inclui CO, CO₂ e CH₄.

Encinar et al. (1996) investigaram a pirólise de bagaço de uva e a composição dos produtos líquidos, sólidos e gasosos. Os principais componentes encontrados na fase gasosa foram CO, CO₂ e CH₄ e pequenas quantidades de alguns hidrocarbonetos como etano e etileno.

A.5.1.2 - Aprimoramentos no processo de pirólise

Durante a pirólise da biomassa vegetal é liberada um quantidade considerável de gases poluentes. Segundo Pinheiro et al., (2006) esta liberação ocorre de acordo com gradientes de temperatura: nas baixas temperaturas, entre 197 e 377°C, são liberados o CO

e o CO₂. Já, à medida que a temperatura aumenta, são liberados o CH₄ (entre 327 e 627°C) e o hidrogênio (entre 527 e 927°C). O monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO₂) são gases poluentes diretamente relacionados com o efeito estufa. Porém, o metano (CH₄), outros gás do efeito estufa, é 21 vezes mais poluente que o CO₂, permanecendo reativo na atmosfera por até 13 anos (Pinheiro et al., 2006).

Mecanismos que visem reduzir, a partir do aumento do rendimento em carvão, ou eliminar, a partir da queima, as emissões de gases como estes que causam o efeito estufa são uma das perspectivas do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo - MDL do Protocolo de Kyoto. Neste sentido, a busca por tecnologias mais limpas e efetivas, capazes de aproveitar os subprodutos da pirólise representa um desafio e a possibilidade de renovar o interesse pelo uso do carvão vegetal como fonte de energia renovável (Colombo et al., 2006).

Nesse sentido começaram a ser desenvolvidas tecnologias e equipamentos de pirólise mais eficientes visando a sua utilização na produção de carvão vegetal e contenção dos gases poluentes. O principal objetivo destes empreendimentos tecnológicos foi o de aumentar o rendimento gravimétrico da fase sólida, diminuir o tempo de fabricação do carvão aumentando a eficiência energética do processo, melhorar tecnicamente alguns processos intermediários, além de recuperar os líquidos e gases como fontes de energia ou para outras finalidades (Gómez, 2009).

A.5.1.3 - Reatores de Pirólise

Na pirólise, em leito fixo, de biomassa, o substrato biomássico é pirolisado a uma taxa de aquecimento de 5-100 °C min⁻¹. Este processo favorece a produção de resíduo sólido devidos às perdas de produtos gasosos e líquidos por gaseificação. O aquecimento da biomassa é feito por fornos elétricos com diferentes potências entre 600 a 2000 W. O controle da temperatura assegura que as variáveis como: programa de temperaturas, taxas de aquecimento e tempo de permanência nas várias temperaturas, permaneçam nos limites estabelecidos pelo operador e temperaturas finais de pirólise entre 450 - 750 °C, com taxas de aquecimento que flutuam entre 5 e 100 °C min⁻¹ (Martini, 2009).

A capacidade de processamento varia com o tipo de reator (vortex, abrasivo, etc) sendo vantajosa, pois a alimentação é uma etapa contínua. As temperaturas finais de processo variam entre 500 a 900°C com taxas de aquecimento entre 100 a 500°C min⁻¹ (Martini, 2009).

De acordo com o produto cuja produção é necessária para otimização, seleciona-se o tipo de reator que permita controlar as variáveis dos processos de transformações termoquímica da biomassa de maneira adequada (Di Blasi, 1994; Milosavijevic e Suuberg, 1994). A classificação dos reatores é feita em 4 grupos principais, de acordo com o movimento relativo das fases sólidas e voláteis, no caso reatores de leito fixo, móvel, fluidizado e de fluxo.

A característica básica desta classificação é a velocidade relativa as fases sólidas e voláteis em relação ao reator. Assim podem-se alcançar diferentes condições de permanência e contato entre elas dentro do reator. Os equipamentos termogravimétricos que se classificam como reatores de leito fixo em escala laboratorial permitem a variação e controle adequado da velocidade de aquecimento e do tempo de permanência da fase sólida e volátil dentro do reator e o registro simultâneo das curvas de variação da mesma massa sólida durante o processo (Gómez, 2008).

Existem variadas configurações de reatores para pirólise de biomassa. O trabalho de Bridgwater e Bridge, 1991, apresenta uma completa revisão dos processos e tecnologias praticadas ou em desenvolvimento na Europa, Estados Unidos e Canadá (Rocha, 1993). Com cerca de duas décadas de pesquisas de Mok e Antal, (1983) e Antal et al. (1996) é apresentado dados promissores ao produzir carvão com rendimentos próximos aos teóricos 42-62% com base seca, apresentando ainda um fator de redução no tempo gasto no processo de produção de até 100 vezes dependendo do teor de umidade e de lignina da matéria-prima, com produção de carvão entre 15 minutos e 2 horas (figura A.2).



Figura A.2: Esquema e foto do reator piloto. Fonte: Antal et al., 1996

Segundo Antal et al. (1996), este aumento de rendimento é facilmente compreendido, pois a termólise dos biopolímeros resulta na liberação de estruturas monoméricas (ex. levoglucosan), oligoméricas (ex. celobiosan), e produtos de suas

degradações, os quais entram na fase vapor rapidamente, por serem extremamente reativos, formando geralmente substâncias condensáveis e alcatrões.

Antal & Grønli (2003) acreditam que o desafio atual é o de projetar reatores de pirólise que maximizem a formação do carvão e minimizem os subprodutos da pirólise. O domínio das variáveis de pirólise (temperatura, pressão, taxa de aquecimento, vazão de gases) que aumentem o rendimento da carbonização poderá maximizar ganhos, aumentando a competitividade do termorreduzidor e contribuindo para a melhor utilização da biomassa.

A.5.1.4 - Tecnologias Empregadas na Pirólise

a) Pirólise ultra-rápida

A pirólise ultra-rápida (PUR) utiliza dispositivos que permitem altas velocidades de aquecimento e curtos tempos de residência, visando incrementar a quebra das macromoléculas e, assim, maximizar a produção de compostos orgânicos líquidos e/ou gasosos (Luengo et al., 2008).

A pirólise ultra-rápida é um processo em que o tempo de residência das partículas da matéria-prima na zona reacional é de somente poucos segundos. A taxa de aquecimento é muito alta e, isso requer um reator de configuração especial, em que os tempos de residência da biomassa são poucos segundos na área de reação. Dois modelos de reatores são apropriados para o processo: reator “entrained flow” (figura A.3) e reator de leito fluidizado (circulante) (figura A.4). A pirólise ultra-rápida de qualquer espécie de biomassa exige aquecimento extremamente rápido, de tal forma que as partícula devem ser muito finas (105-250 μm) (Martini, 2009).

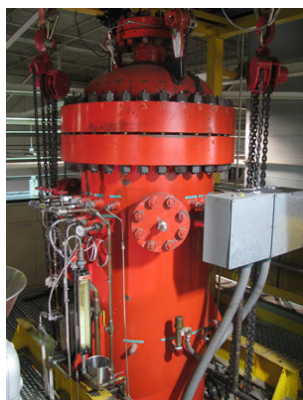


Figura A.3: Reator “entrained flow”
Fonte: IPST, 2011



Figura A.4: Reator de Leito Fluidizado Circulante. Fonte: Filho, 2011

Esses processos, em geral, são baseados em aquecimento indireto da biomassa, como, por exemplo, a transferência de calor por meio de um gás em contato com uma superfície quente como a de uma parede de um reator, no caso de um forno rotatório, ou sólidos quentes, como areia em um sistema de leito fluidizado. A transferência de calor nesses processos é feita principalmente por convecção, embora a transferência de calor por radiação possa também ser significativa. O calor requerido pela pirólise pode ser incrementado indiretamente de várias formas, tais como chama indireta, gás quente ou metal líquido em fusão (Bridgwater e Bridge, 1991).

Ao se tratar dos produtos da pirólise ultra-rápida, é muito importante a diferenciação entre os produtos primários, os óleos, e os produtos secundários, os alcatrões. Os líquidos obtidos em um processo de pirólise ultra-rápida são primordialmente óleos primários, enquanto uma pirólise lenta tende a produzir óleos secundários ou alcatrões. Os óleos primários possuem baixa densidade, são mais estáveis nas condições ambientais, menos sensíveis à contaminação da água e apresentam homogeneidade maior. O líquido produzido é composto de hidrocarbonetos oxigenados, com certa porcentagem de água, proveniente de umidade ou produto de reação. Partículas de carvão vegetal podem também estar presentes. (Luengo et al., 2008).

A quantidade de água presente é um fator muito importante por vários aspectos: abaixa o poder calorífico do bio-óleo, afeta o PH (acidez), reduz a viscosidade, influencia na estabilidade físico-química, reduz problemas potenciais de poluição pela disposição de resíduos em água. A água presente é dificilmente mensurada e removida, sendo normalmente utilizados processos de evaporação ou destilação a temperaturas ao redor de 100°C ou mais, que em muitos casos acabam causando mudanças físicas e químicas no líquido (Cortez et al., 2008).

Os teores de carbono fixo (carvão), voláteis e alcatrão para uma determinada biomassa vegetal ao final do processo de pirólise, dependem da temperatura e pressão desse processo, pois o alcatrão pode reagir formando voláteis ou condensando e até mesmo formando carvão. Altas temperaturas favorecem a transformação do alcatrão em não condensáveis, enquanto baixas temperaturas favorecem a formação de carvão.

b) Pirólise rápida

A pirólise rápida é um conceito advindo da necessidade de se produzir insumos líquidos energéticos e não energéticos. As principais características deste processo são: curtos tempos de aquecimento das partículas e de residência para os vapores que se

formam dentro do reator, elevadas taxas de aquecimento, requerendo uma biomassa finamente moída, elevados coeficientes de transferência de calor e massa, temperaturas moderadas da fonte de aquecimento, controlada em torno de 500°C, e resfriamento rápido dos vapores. Em geral, o tempo de residência dos vapores no reator deve ser inferior a 2-5 segundos.

O processo de pirólise rápida compreende uma etapa de secagem da biomassa, tipicamente para menos de 10% de umidade, para minimizar a quantidade de água no produto líquido, moagem da biomassa para obter tamanho de partículas suficientemente pequeno, em torno de 2 mm para leito fluidizado, reação de pirólise, separação do carvão dos gases e vapores e condensação rápida dos vapores e coleta do bio-óleo. A figura A.5 ilustra um esquema conceitual do processo de pirólise rápida (Bridgwater, 1999; 2004).

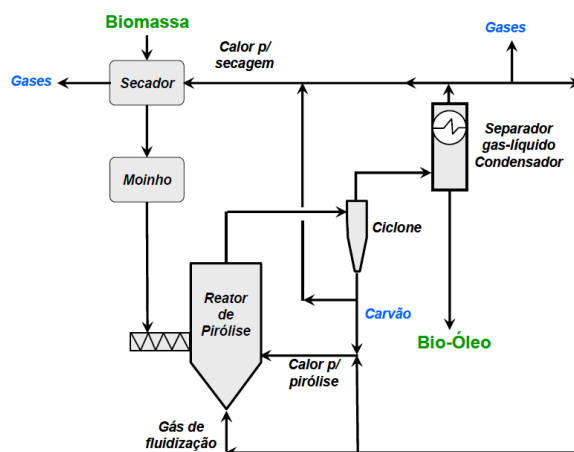


Figura A.5: Esquema conceitual do processo de pirólise rápida. Fonte: Bridgwater, 1999

Todas as tecnologias de pirólise em desenvolvimento no mundo aplicam estes princípios básicos visando maximizar o rendimento gravimétrico de bio-óleo. A produção de um derivativo líquido que poderia ser facilmente armazenado, transportado e manuseado com maior facilidade e menor custo que a biomassa sólida de menor densidade é, com certeza, a principal vantagem potencial da pirólise rápida em comparação aos outros processos de conversão termoquímica da biomassa (Gómez, 2009).

Este processo é mais bem sucedido em reatores de leito fluidizado porque oferecem altas taxas de aquecimento, rápida desvolatilização, fácil controle e fácil coleta de produtos (Lou et al., 2004).

Horne e Williams (1996) relatam a pirólise rápida de mistura de resíduos florestais em reator de leito fluidizado. As reações foram efetuadas a temperaturas de 400, 450, 500, e 550 °C.

A escolha da tecnologia de leito fluidizado é devido a sua versatilidade e custos atrativos de implantação. Alguns tipos de reatores já são testados no mundo para realizar a pirólise rápida de biomassa, assim podemos relacionar: O reator de leito fluidizado borbulhante da empresa Brush Wellman, na Inglaterra, tem capacidade de alimentação de 250kg/h de biomassa. Com a mesma tecnologia, também existem os reatores de 75kg/h e 400kg/h da empresa Dynamotive (figura A.6) e o de 20kg/h da empresa RTI (figura A.7), ambas no Canadá.



Figura A.6: Reator da empresa Dynamotive
Fonte: Jeremy Elton Jacquot, 2007



Figura A.7: Reator da empresa RTI
Fonte: RTI International, 2011

Vários reatores de leito transportado com capacidade de até 3.300kg/h pertencentes à empresa americana Red Arrow (figura A.8), um de capacidade de 650kg/h na empresa ENEL na Itália, e o outro de 20kg/h no instituto VTT na Finlândia (figura A.9), todos fornecidos pela empresa canadense Ensyn.



Figura A.8: Reator da empresa Red Arrow
Fonte: Gyftopoulou e Bridgwater, 2011



Figura A.9: Reator da empresa VTT
Fonte: Gyftopoulou e Bridgwater, 2011

Um reator de leito circulante com capacidade de 10kg/h de biomassa está operando na fundação CRES da Grécia. Um reator experimental de leito rotativo no instituto BTG na Holanda (figura A.10) com capacidade de 250kg/h e um outro de 2.000kg/h de capacidade ainda em fase de projeto.



Figura A.10: Reator da empresa BTG. Fonte: Gyftopoulou e Bridgwater, 2011.

Dois reatores de pirólise ablativa, um na empresa PyTec's na Alemanha (figura A.11) e o outro na Universidade de Aston na Inglaterra (figura A.12), ambos com capacidade de 20kg/h de alimentação de biomassa. Um sistema de pirólise a vácuo de 3.500kg/h de capacidade pertencente à empresa Pyrovac no Canadá.



Figura A.11: Reator Ablativo da PyTec's
Fonte: Gyftopoulou e Bridgwater, 2011



Figura A.12: Reator de Aston
Fonte: Gyftopoulou e Bridgwater, 2011

Existem muitos reatores como o reator de malha de fio, reator vortex (figura A.13), reator rotativo (figura A.14), reator de forno a vácuo (figura A.15) e outros foram desenvolvidos para operar a pirólise rápida.



Figura A.13: Reator vortex
Fonte: Almeida, 2008



Figura A.14: Reator rotativo
Fonte: SBEC Ltd., 2011



Figura A.15: Reator de forno a vácuo.
Fonte: Heat Tech, 2011