



FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA
Trabalho de Licenciatura

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIO-ÓLEO POR PIRÓLISE
CATALÍTICA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA NUM REACTOR DE LEITO
FIXO**

Autor: Arcanjo Rodrigues Cuamba

Supervisor: Prof. Eng^o Lucrecio Duarte Biquiza

Maputo, Outubro de 2022



FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA
Trabalho de Licenciatura

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIO-ÓLEO POR PIRÓLISE
CATALÍTICA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA NUM REACTOR DE
LEITO FIXO**

Autor: Arcanjo Rodrigues Cuamba

Supervisor: Prof. Eng^o Lucrécio Duarte Biquiza

Maputo, Outubro de 2022

TERMO DE ENTREGA DO RELATÓRIO DO TRABALHO DE LICENCIATURA

Declaro que o estudante Arcanjo Rodrigues Cuamba entregou no dia ____/____/2022 as 4 cópias do seu trabalho de Licenciatura com referência: _____, intitulado: **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIO-ÓLEO POR PIRÓLISE CATALÍTICA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA NUM REACTOR DE LEITO FIXO.**

Maputo, ____ de Outubro de 2022

A chefe da Secretaria

DECLARAÇÃO DE HONRA

Eu, Arcanjo Rodrigues Cuamba, declaro por minha honra que este relatório de trabalho de licenciatura não foi aceite em nenhum outro lugar como trabalho de culminação do curso. Estudos de outras pessoas foram usados no presente trabalho e devidamente referenciados.

Assinatura _____

Data: __/__/_____

(Arcanjo Rodrigues Cuamba)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho:

À minha família e em especial aos meus pais Rodrigues Cuamba e

Ana Leonardo Guambe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Rodrigues Cuamba e Ana Leonardo Guambe pela confiança, apoio, suporte, paciência e amor.

À Universidade Eduardo Mondlane (UEM), pelo excelente elenco de professores que participaram no meu processo de formação.

Ao meu supervisor, Prof. Eng^o Lucrécio Duarte Biquiza, pela confiança, dedicação e inestimável auxílio, aquando da elaboração e a realização deste trabalho.

Ao Doutor Adolfo Condo, pelo suporte e assistência na construção e montagem da unidade pirolítica, pelo fornecimento do condensador e pelo auxílio nas análises laboratoriais.

Ao Eng^o Rodrigues Manjate, pelo auxílio e assistência no projecto e montagem do isolamento térmico do reactor pirolítico.

Ao Chefe do DEMA, o Eng^o Paxís Roque, por permitir o acesso às Oficinas e aos técnicos das oficinas que se mostraram sempre disponíveis a me auxiliar na construção do equipamento, em especial ao Sr. Gil Gaspar Chirindza, Sr^a Joana Alexandre Chitumbo, Sr. Tomás Ambrózio Zimba, Sr. Adércio Ricardo Maunze, o Sr. Eduardo Brito Bevane e o Celestino Moisés Chirindza.

Ao pessoal dos laboratórios do DEQUI em especial à Eng^a Virgínia Gongole, a Eng^a Asmina Ismail, a dr^a Victória Álvaro Nhanombe e a dona Nazira Ornília Chirindza pelo apoio e orientação nos procedimentos experimentais.

Aos meus irmãos, pela força e incentivo durante a realização do presente trabalho.

A todos meus colegas do curso e amigos, pelo companheirismo e suporte durante todo o curso.

A todos que aqui não foram citados, mas que directa ou indirectamente contribuíram na minha formação e na realização deste trabalho, estou profundamente agradecido!

RESUMO

Numa sociedade simultaneamente dependente de energia e consciente dos efeitos nefastos dos combustíveis fósseis, urge a necessidade de encontrar fontes de energia renováveis e com baixo impacto ambiental. À luz desta realidade, a biomassa exerce hoje um papel relevante, sendo considerada uma das fontes de energia renovável mais importante no nosso planeta.

No presente trabalho, estudou-se a produção de bio-óleo por pirólise da biomassa lignocelulósica, nomeadamente a serradura da madeira de umbila, a casca da castanha de caju, a casca da batata reno e o bagaço da cana-de-açúcar, num reactor pirolítico de leito fixo. Em seguida, o bio-óleo foi caracterizado através da determinação de propriedades físicas e químicas. Para melhorar a qualidade do bio-óleo produzido recorreu-se ao uso do óxido de cálcio como catalisador. O reactor pirolítico foi projectado, construído e comissionado nas instalações das Oficinas do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da Universidade Eduardo Mondlane no âmbito do presente trabalho, para operar em batelada conectado a um ciclone para separação do carvão e um sistema de condensação dos vapores pirolíticos para obtenção do bio-óleo.

O balanço mássico das fases apresentou para a casca da batata reno um rendimento de 42% de bio-óleo e 36% de carvão na produção sem catálise e apresentou 46% de bio-óleo e 38% de carvão na produção com catálise, tendo sido a amostra a apresentar os melhores rendimentos para o bio-óleo. Foram determinadas: a composição dos gases, as propriedades dos produtos líquidos e sólidos da pirólise como a densidade, viscosidade, pH, estabilidade oxidativa, composição por espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR) e poder calorífico, cujos resultados indicam um alto potencial para geração de produtos de natureza combustível.

Palavras-chave: Biomassa, Pirólise, Bio-óleo, Catalisador.

ÍNDICE

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÃO.....	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objectivos	2
1.1.1. Objectivo geral.....	2
1.1.2. Objectivos específicos.....	2
1.2. Metodologia.....	2
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1. Biomassa	3
2.1.1. Principais fontes de biomassa	3
2.1.2. Constituição da biomassa.....	3
2.1.3. Conversão térmica da biomassa	4
2.1.3.1. Combustão da biomassa	4
2.1.3.2. Gaseificação da biomassa	5
2.1.3.3. Liquefação da biomassa	5
2.1.3.4. Pirólise da biomassa	5
2.2. Produção de biocombustíveis em Moçambique.....	8
2.3. Aplicações do bio-óleo	9
2.4. Projecto de reactores para pirólise.....	10
2.4.1. Reactor de leito fixo	10
2.4.2. Reactor de leito fluidizado	11
2.4.3. Reactor de pirólise ablativa	11

2.4.4.	Reactor de pirólise a vácuo	11
2.5.	Recuperação do vapor da pirólise.....	11
2.6.	Separação do carvão e partículas de biomassa	12
2.7.	Propriedades químicas e físicas do bio-óleo.....	12
2.8.	Normas e especificações para o bio-óleo	14
2.9.	Melhoramento do bio-óleo	16
3.	PARTE EXPERIMENTAL	18
3.1.	Projecto da unidade de pirólise	19
3.1.1.	Premissas para construção do reactor de leito fixo	19
3.1.2.	Dimensionamento do ciclone.....	20
3.2.	Detalhamento do projecto da unidade de pirólise	21
3.2.1.	Construção do reactor pirolítico de leito fixo.....	21
3.2.2.	Construção do ciclone	24
3.2.3.	Montagem do condensador	24
3.2.4.	Montagem do isolamento térmico.....	25
3.2.5.	Instrumentação e Controle	27
3.3.	Resistência térmica do material isolante	28
3.4.	Descrição da unidade pirolítica laboratorial	28
3.5.	Comissionamento	30
3.6.	Aspectos de higiene e segurança na operação da unidade pirolítica	30
3.7.	Procedimento experimental preliminar.....	31
3.7.1.	Preparação da amostra de biomassa	31
3.7.1.1.	Secagem da biomassa.....	31
3.7.1.2.	Moagem da biomassa.....	32
3.7.2.	Classificação da amostra de biomassa	32
3.7.2.1.	Determinação do teor de humidade da amostra	32
3.7.2.2.	Determinação da densidade da amostra a granel	32

3.7.2.3.	Determinação do teor de cinzas da amostra.....	32
3.7.2.4.	Determinação do teor de voláteis da amostra.....	33
3.7.2.5.	Determinação do teor de carbono fixo da amostra	33
3.7.2.6.	Determinação do poder calorífico da amostra	33
3.8.	Procedimento experimental da produção de bio-óleo	34
3.8.1.	Ensaio preparatórios.....	34
3.8.2.	Ensaio experimentais.....	34
3.9.	Balanço mássico	35
3.10.	Caracterização do bio-óleo	36
3.10.1.	Determinação do pH.....	36
3.10.2.	Determinação da densidade aparente.....	36
3.10.3.	Determinação da viscosidade.....	36
3.10.4.	Determinação da composição por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	37
3.10.5.	Determinação da estabilidade oxidativa	37
3.11.	Determinação da composição dos vapores não condensáveis	38
3.12.	Caracterização dos finos de carvão.....	38
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1.	Processo de pirólise	39
4.1.1.	Perfil de temperatura do reactor	39
4.1.2.	Sistema de separação de sólidos.....	40
4.1.3.	Resistência térmica do material isolante	40
4.1.4.	Perfil de temperatura do condensador	41
4.1.5.	Capacidade produtiva da unidade pirolítica.....	43
4.2.	Caracterização da biomassa.....	44
4.3.	Caracterização dos produtos de pirólise	45
4.3.1.	Composição dos vapores não condensáveis	47

4.3.2. Propriedades físicas e químicas do bio-óleo	48
4.3.2.1. Densidade aparente e pH do bio-óleo.....	49
4.3.2.1. Viscosidade do bio-óleo	50
4.3.2.1. Estabilidade oxidativa do bio-óleo.....	51
4.3.2.1. Composição do bio-óleo	51
4.3.3. Caracterização do carvão.....	54
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	56
5.1. Conclusões	56
5.2. Recomendações	57
BIBLIOGRAFIA	58
ANEXOS	I

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÃO

Símbolos	Significado	Unidades
AEI	Acordo Internacional de Energia	-
D_c	Diâmetro do ciclone	mm
D_{cp}	Diâmetro de corte	μm
DEMA	Departamento de Engenharia Mecânica	-
DEQUI	Departamento de Engenharia Química	-
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>	-
h	Coefficiente de transferência de calor por convecção	$W/m^2 \cdot ^\circ C$
k	Conductividade térmica	$W/m \cdot ^\circ C$
LEM	Laboratório de Engenharia de Moçambique	-
m_0	Massa da amostra fresca	g
m	Massa da amostra do resíduo	g
m_{bm}	Massa de biomassa consumida	g
m_c	Massa de carvão	g
m_{bio}	Massa de bio-óleo	g
m_2	Massa do cadinho + cinzas	g
m_1	Massa do cadinho vazio	g
m_{Pv}	massa de perdas e vapores não condensáveis do ensaio	g
$m_{inicial}$	Massa inicial do cadinho + resíduo	g
m_{final}	Massa final do cadinho + resíduo	g
$M_{volátil}$	Matéria volátil ou teor de voláteis	%
Pv	Perdas e vapores não condensáveis do ensaio	%

PCI	Poder Calorífico Inferior	kJ/kg
PCS	Poder Calorífico Superior	kJ/kg
PCU	Poder Calorífico Útil	kJ/kg
R	Resistência térmica	$\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}/\text{W}$
SADC	Comunidade de Desenvolvimento da África Austral	-
T	Temperatura	$^\circ\text{C}$
TCF	Teor de Carbono Fixo	%
T_c	Teor de cinzas	%
UEM	Universidade Eduardo Mondlane	-
%W	Humidade	%

Gregas

Símbolos	Significado	Unidades
ρ	Densidade aparente	g/cm^3
ρ_{granel}	Densidade a granel	kg/m^3
η_c	Rendimento do carvão	%
η_{bio}	Rendimento do bio-óleo	%

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Reacções da pirólise de biomassa em atmosfera deficiente de oxigênio.	5
Tabela 2.2 - Parâmetros de operação típicos e produtos dos vários processos de pirólise.....	6
Tabela 2.3 - Propriedades físicas e químicas do bio-óleo.....	13
Tabela 2.4 - Especificações previstas para vários tipos de bio-óleo.....	15
Tabela 3.1 - Dimensões características do ciclone Lapple.....	21
Tabela 3.2 - Grupos funcionais e classes de componentes identificados no espectro FTIR.	37
Tabela 4.1 - Determinação da condutividade térmica.....	40
Tabela 4.2 - Caracterização da biomassa.	44
Tabela 4.3 - Balanço mássico.....	46
Tabela 4.4 - Características de amostras de bio-óleo obtidas por pirólise intermédia num reactor de leito fixo a 400°C.....	49
Tabela 4.5 - Determinação do tempo de enchimento.....	50
Tabela 4.6 - Período de indução das amostras de bio-óleo.....	51
Tabela 4.7 - Análise imediata do carvão obtido sem a catálise.	55
Tabela 4.8 - Análise imediata do carvão obtido com a catálise.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Fluxograma do processo de pirólise e caracterização dos produtos....	18
Figura 3.2 - Modelo em 2D da unidade de pirólise.	19
Figura 3.3 - Dimensões características dentro de um ciclone do tipo Lapple.....	20
Figura 3.4 - Dimensões para construção do ciclone.	21
Figura 3.5 - Detalhes da tampa do reactor pirolítico.....	22
Figura 3.6 - Modelo do reactor em 3D.....	23
Figura 3.7 - Reactor com as 5 resistências eléctricas.	23
Figura 3.8 - Vedação da tampa do reactor contra o escape dos vapores pirolíticos.	24
Figura 3.9 - Ciclone construído.	24
Figura 3.10 - Modelo em 2D do condensador usado.....	25
Figura 3.11 - O condensador usado após montagem da união metálica.	25
Figura 3.12 - Moldes do isolamento térmico.....	26
Figura 3.13 - Preparação da argila vermelha.....	26
Figura 3.14 - Isolamento térmico do reactor pirolítico.....	27
Figura 3.15 - Instrumentação e controlo.....	27
Figura 3.16 - Unidade pirolítica com reactor de leito fixo.....	28
Figura 3.17 - Modelo em 3D da unidade de pirólise.....	29
Figura 3.18 - Detalhe do reactor pirolítico.	29
Figura 3.19 - Biomassa utilizada.	31
Figura 3.20 - Diagrama do procedimento de operação da planta.	35
Figura 4.1 - Perfil de temperatura do reactor.....	39
Figura 4.2 - Perfil de temperatura no condensador usado.....	42
Figura 4.3 - Perfil de temperatura num condensador.....	42
Figura 4.4 - Bio-óleo da mistura do bagaço da cana-de-açúcar e a casca da castanha de caju sem catálise.....	44
Figura 4.5 - Perdas do bio-óleo na unidade pirolítica de leito fixo.....	47
Figura 4.6 - Composição dos vapores não condensáveis.....	47
Figura 4.7 - Fracção de CO ₂ e CO nos vapores não condensáveis.....	48
Figura 4.8 - Bio-óleo produzido na unidade pirolítica.	48
Figura 4.9 - Espectro do bio-óleo, obtido em processo de pirólise da casca da batata reno não catalisada.	52

Figura 4.10 - Espectro do bio-óleo, obtido em processo de pirólise da casca da batata reno catalisada com CaO.....	53
Figura 4.11 - Carvão produzido na unidade pirolítica.....	54

1. INTRODUÇÃO

Na actualidade e com a crise dos combustíveis fósseis, as fontes renováveis tornam-se soluções estimulantes, inserindo-se cada vez mais na matriz energética mundial e nacional. Aliado a esse facto, os resíduos vegetais industriais e alimentares, como serradura de madeira, cascas de frutas, batata, mandioca e frutos secos, constituem uma fonte de energia inexplorada, que normalmente acabam por se decompor em aterros ou são queimados, provocando graves problemas ambientais, como a libertação de gases com efeito de estufa para a atmosfera. Desta forma, a utilização desses resíduos como fonte de energia em outros sistemas evita este desperdício, sendo económica e ambientalmente viável. O aproveitamento energético da biomassa e de seus resíduos pode ser feito de forma directa, pela combustão, ou indirecta, pelos processos de conversão dos componentes da biomassa no processo de gaseificação em gases combustíveis ou produzindo combustíveis energeticamente mais densos. A gaseificação apresenta vantagens sobre a queima directa, pois os gases combustíveis formados na gaseificação podem ser usados para gerar energia eléctrica ou como fonte de calor para um processo. Em ambos os casos, o gás formado é limpo, não gerando problemas com emissões comuns em processos de combustão.

Vários tipos de processos de pirólise vêm sendo estudados nos últimos anos, destacando-se o processo de pirólise rápida de biomassa para obtenção de bio-óleo. A estabilidade do bio-óleo é fundamental para a concepção de dispositivos consumidores, como: queimadores, motores e turbinas. Da mesma forma como acontece com os dispositivos que operam com combustíveis derivados do petróleo, esses dispositivos deverão ser projectados em função das propriedades do combustível.

No presente trabalho foi projectada e construída uma unidade pirolítica laboratorial com reactor de leito fixo operando em batelada para a produção de bio-óleo através da conversão da biomassa lignocelulósica, principalmente devido à preocupação com o seu acúmulo, o que vem gerando uma serie de problemas ambientais. Para melhorar a qualidade do bio óleo (reduzir a acidez e o teor em oxigénio) foi realizada a pirólise catalítica usando o óxido de cálcio como catalisador.

1.1. Objectivos

1.1.1. Objectivo geral

O presente trabalho tem como objectivo produzir e caracterizar o bio-óleo por pirólise catalítica da biomassa lignocelulósica numa unidade pirolítica laboratorial com reactor de leito fixo.

1.1.2. Objectivos específicos

São objectivos específicos do presente trabalho os seguintes:

- ✓ Projectar e construir uma unidade pirolítica laboratorial com reactor de leito fixo;
- ✓ Caracterizar a matéria-prima (determinação da humidade, densidade a granel, do teor de cinzas, teor de voláteis, carbono fixo, e poder calorífico);
- ✓ Produzir o bio-óleo por pirólise catalítica e não catalítica;
- ✓ Caracterizar o bio-óleo (determinação da composição, determinação do pH, densidade aparente, viscosidade e a estabilidade oxidativa);
- ✓ Analisar a influência do CaO como catalisador na pirólise catalítica para obtenção do bio-óleo.

1.2. Metodologia

A execução deste trabalho seguiu a metodologia mostrada a seguir:

- ✓ **Pesquisa bibliográfica**, que consistiu na aquisição e sistematização de informações obtidas em livros, artigos científicos, trabalhos de licenciatura e dissertações de mestrado e doutoramento relacionados a produção de bio-óleo por pirólise catalítica e com os procedimentos experimentais a levar a cabo.
- ✓ **Construção do equipamento laboratorial e produção do bio-óleo**. Projecto, construção e testagem da unidade pirolítica laboratorial de forma a verificar a sua eficácia segundo os objectivos definidos no presente trabalho. Nela, produziu-se o bio-óleo para análise.
- ✓ **Análise dos resultados**. Apresentação e discussão de todos os resultados apurados na realização do presente trabalho.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Biomassa

Do ponto de vista energético, biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica, tanto vegetal como animal, que pode ser utilizada na produção de energia. Seu uso é cada vez mais crescente, visto que as reservas petrolíferas são cada vez mais escassas e estão localizadas em sua grande maioria nas regiões de conflitos geopolíticos (Marconato e Santini, 2008).

Segundo McKendry (2002), a biomassa é a única fonte renovável de carbono que tem o potencial de atenuar a dependência de combustíveis fósseis e mitigar o aquecimento global, permitindo reduzir o impacto negativo frequente sobre o meio ambiente, e outras questões ambientais associadas ao uso de combustíveis fósseis.

Moçambique é um produtor de expressão em produtos agrícolas e por isso gera grandes quantidades de biomassa, o que constitui uma motivação para o estudo da biomassa e sua conversão em biocombustíveis líquidos, objecto de estudo do presente trabalho de licenciatura.

2.1.1. Principais fontes de biomassa

As fontes de biomassa podem variar com base em suas características ou origens. São normalmente classificadas em três grupos: vegetais não lenhosos (sacarídeos, celulósicos, amiláceos, oleaginosas e aquáticas), vegetais lenhosos (advindo da madeira) e resíduos orgânicos (resíduos agropecuários, resíduos urbanos e resíduos agroindustriais). Os resíduos agrícolas e os resíduos florestais são as matérias-primas de biomassa mais promissoras, pela sua abundância e custo relativamente baixo (Gobal *et al.*, 2008; Karaj *et al.*, 2010). Aliado a esse facto, o presente trabalho tem como fonte de biomassa os resíduos agrícolas e resíduos florestais que constituem matérias impróprias para o consumo ou processamento.

2.1.2. Constituição da biomassa

De acordo com Al-Hamamre *et al.* (2017), em comparação com os combustíveis fósseis, a biomassa apresenta uma composição não homogénea, um menor índice de capacidade para moagem, alto teor de humidade, e elevado teor de oxigénio em

relação a carbono (O/C). Por conseguinte, a biomassa tem um menor valor calórico (cerca de 10 a 40%) em comparação com os combustíveis fósseis.

A biomassa lignocelulósica, não comestível, compreende principalmente resíduos florestais e agrícolas. Este tipo de biomassa inclui uma grande variedade de materiais orgânicos, que são geralmente compostos por celulose, hemicelulose, lenhina, lípidos, proteínas, açúcares simples e amido.

Wang *et al.* (2017) indica que a lenhina ou lignina, a celulose e a hemicelulose são consideradas os três componentes estruturais principais da biomassa, que estão interligados numa matriz heterogénea. Normalmente, a celulose, a hemicelulose e a lignina constituem 40-60%, 15-30% e 10-25% (em peso) do material vegetal, respectivamente.

Em termos de composição elementar, a biomassa lignocelulósica é constituída por carbono (51% em peso) e oxigénio (42% em peso), que em conjunto contribuem para mais de 90% do peso seco de uma biomassa típica. Além disso, existem ainda quantidades de hidrogénio (5% em peso), azoto (0,9% em peso) e cloro (0,01% a 2% em peso) (Zhang *et al.*, 2010).

2.1.3. Conversão térmica da biomassa

Para ser utilizada como fonte de energia térmica, a biomassa necessita passar por processos de conversão termoquímica como combustão, gaseificação, pirólise ou liquefação, nos quais os principais produtos gerados são o calor, gás de síntese e/ou gás combustível, bio-óleo e/ou carvão e combustível líquido, respectivamente (Bridgwater, 2006).

2.1.3.1. Combustão da biomassa

Entre os processos termoquímicos, que submetem directamente a matéria-prima à acção da temperatura, a combustão é a mais amplamente utilizada, visando a conversão da energia química em calor. Envolve temperaturas elevadas (>800°C) (Cardoso, 2009).

Na combustão de biomassa, a madeira é o combustível mais utilizado. Por outro lado, há um crescente interesse em outros tipos de biomassa, tais como cascas, palha e serragem.

2.1.3.2. Gaseificação da biomassa

A gaseificação é a conversão total da biomassa em gases combustíveis através de oxidação parcial da matéria-prima, a altas temperaturas. Emprega-se uma quantidade controlada de ar ou mistura de oxigênio e vapor de água em proporções variadas. Apresenta geralmente um rendimento de 85-90% de gases, 5% de líquidos e 10% de carvão (Cardoso, 2009).

As tecnologias de gaseificação de biomassa têm sido demonstradas com sucesso nas escalas protótipo e industrial, contudo, seu custo ainda é elevado quando comparado com a energia produzida a partir dos combustíveis fósseis.

2.1.3.3. Liquefação da biomassa

A liquefação envolve alta pressão (50-200 atm), baixa temperatura, catalisadores e precisa de reactores e sistemas complexos para a obtenção de líquidos, o que gera alto custo, comparativamente aos demais processos. Sais alcalinos agem como catalisadores da hidrólise das macromoléculas constituintes da biomassa formando fragmentos menores, formadores do óleo, produto final (50% de rendimento) (Cardoso, 2009).

2.1.3.4. Pirólise da biomassa

A pirólise é um processo no qual ocorre ruptura da estrutura molecular original de um determinado composto pela acção do calor. Gómez *et al.* (2003) apresentam um modelo de reações que ocorrem na pirólise de biomassa em atmosfera com pouco oxigênio (O₂), conforme apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Reacções da pirólise de biomassa em atmosfera deficiente de oxigênio.

Reacções	$\Delta H_{\text{reacção}}$
1. Biomassa húmida + calor \rightarrow Biomassa seca + H ₂ O _(v) ;	-
2. Biomassa seca + calor \rightarrow Carvão + vapores incondensáveis + licor pirolítico;	-
3. C + 0,5O ₂ \rightarrow CO	-111 kJ/mol
4. C + O ₂ \rightarrow CO ₂	-391 kJ/mol
5. C + CO ₂ \rightarrow 2CO	172 kJ/mol
6. C + H ₂ O \rightarrow CO + H ₂	175 kJ/mol
7. C + 2H ₂ O \rightarrow CO ₂ + 2H ₂	178 kJ/mol
8. C + 2H ₂ \rightarrow CH ₄	-74,8 kJ/mol
9. CO + 0,5O ₂ \rightarrow CO ₂	-283 kJ/mol
10. CO + H ₂ O \rightarrow CO ₂ + H ₂	285 kJ/mol
11. CO + 3H ₂ \rightarrow CH ₄ + H ₂ O	-250 kJ/mol

Fonte: Gómez *et al.*, 2003.

Segundo Gómez *et al.* (2003), as reacções envolvendo carbono sólido (3 a 8) da tabela 2.1, são heterogêneas, já as que envolvem gases (9 a 11) são homogêneas. As reacções 3 e 4 apresentam combustão em atmosfera com baixo teor de oxigênio, fornecendo a entalpia necessária para a pirólise. As reacções 6 e 7 apresentam a gaseificação do carbono com o vapor d'água e a reacção 8 representa a hidrogaseificação ou formação de metano. Na reacção 10, observa-se a geração de gás-de-água e na 11 a de formação de metano a partir de CO e H₂. Nos dados de entalpia das reacções 3, 4, 8, 9 e 11 observa-se que são termodinamicamente exotérmicas, e as reacções 5, 6, 7 e 10 são endotérmicas, o que significa que a pirólise de biomassa consiste não só na absorção da energia térmica do meio reacional pela matéria-prima, mas também há liberação de energia para o meio reacional.

A pirólise recebe diferentes denominações dependendo das condições utilizadas. Na pirólise lenta, ou carbonização, são empregadas baixas temperaturas, geralmente 500°C sob baixas taxas de aquecimento e longos tempos de residência favorecendo a produção de carvão vegetal. Além da pirólise lenta, o processo pirolítico apresenta outras duas classificações: a pirólise rápida, também realizada a 500°C, mas sob reduzido tempo de residência dos vapores geralmente 5 segundos e a pirólise ultra-rápida, realizada entre 900°C a 1000°C, sob elevada taxa de aquecimento (1000°C/seg) e tempo de residência inferior a 0,5 segundos (Jahirul *et al.*, 2012).

Na tabela 2.2 encontra-se o resumo das principais condições operacionais para os diferentes tipos de pirólise.

Tabela 2.2 - Parâmetros de operação típicos e produtos dos vários processos de pirólise (adaptado de Jahirul *et al.*, 2012).

	Pirólise lenta	Pirólise rápida	Pirólise ultra-rápida
Temperatura da pirólise (°C)	277 - 677	577 - 977	777 - 1026
Taxa de aquecimento (°C/seg)	0,1 - 1,0	10 - 200	> 1000
Tamanho das partículas (mm)	5,0 - 50,0	< 1,0	< 0,2
Tempo de residência dos vapores (segundos)	450 - 550	0,5 - 10	< 0,5
Rendimento (%)			
Bio-óleo	30,0	50,0	75,0
Bio-char	35,0	20,0	12,0
Bio-gás	35,0	30,0	13,0

Verifica-se na tabela 2.2 que quanto maiores forem a temperatura de pirólise e a taxa de aquecimento, maior será o rendimento para o bio-óleo, por isso a produção de bio-óleo a partir de pirólise de biomassa é tipicamente realizada através da pirólise ultra-rápida, no entanto isso implica também maiores custos de operação devido, principalmente, a complexidade dos sistemas bem como dos reactores necessários para operação.

Durante a pirólise, a absorção de energia térmica do meio reacional excita ligações químicas e ocasiona rompimento inicial das ligações mais fracas, seguindo-se a despolimerização das estruturas químicas que compõem a matéria-prima. Estas reacções sequenciais iniciais, conhecidas como reacções primárias, são responsáveis pela formação de voláteis, que, condensados, originam o bio-óleo, gases não condensáveis e o carvão, este último, resultante da parte da matéria-prima que não se volatiliza (Mesa, 2004). Com a permanência destes produtos a elevadas temperaturas ocorrem novas reacções secundárias formadoras de gases leves e outros compostos de menor massa molecular. Tais reacções também influem no rendimento dos produtos, de acordo com a variação dos parâmetros do processo, como a temperatura máxima, taxa de aquecimento, tempo de residência, tamanho da partícula e concepção do reactor.

Os primeiros produtos das reacções de pirólise aparecem à temperatura de 200°C, com a liberação de água, traços de CO₂, ácido fórmico e ácido acético. Na faixa de temperatura de 200 a 300°C ocorre a decomposição térmica da hemicelulose, dando início à formação do carvão e o aumento da volatilização de compostos de menor massa molecular que condensados formam o licor pirolenhoso (Fagbemi *et al.*, 2003).

Entre 300 e 500°C tem início a decomposição da celulose e a degradação da lignina, através de reacções altamente exotérmicas, produzindo-se grandes quantidades de CO, H₂, CH₄, álcoois, aldeídos e compostos fenólicos, integrantes do bio-óleo. Reacções dos produtos gasosos já formados com o resíduo sólido derivado da lignina ocorrem a temperaturas superiores a 500°C. A matéria orgânica passa por várias etapas no reactor pirolítico: zona de secagem, com a temperatura variando de 100 a 150°C; zona de pirólise, onde irão ocorrer reacções químicas como a fusão, volatilização e oxidação (nessa zona são retirados subprodutos como álcoois e

alcatrão); produtos como o bio-óleo são colectados na zona de resfriamento onde se encerra todo o processo (Fagbemi *et al.*, 2003).

2.2. Produção de biocombustíveis em Moçambique

De acordo com o Boletim da República de 21 de Maio de 2009, Resolução nº 22/2009 de 21 de Maio, tornando-se necessário definir a Política e Estratégia do país para a área dos biocombustíveis, ao abrigo da alínea f) do nº1 do artigo 204 da Constituição da República, o Conselho de Ministros determinou, aos 24 de Março de 2009, aprovada a Política e Estratégia de Biocombustíveis.

Ainda de acordo com o mesmo Boletim, a opção de Moçambique pela promoção da produção e uso dos biocombustíveis visa dar resposta aos condicionalismos impostos pelas vicissitudes do mercado internacional do petróleo, mas também visa a realização dos benefícios seguintes:

- a) A substituição gradual dos combustíveis fósseis, sem nenhuma ou com uma adaptação tecnológica mínima do equipamento, com impactos positivos na Balança de Pagamento e na redução da dependência externa do país;
- b) A geração de emprego e auto-emprego na agricultura e no processamento agro-industrial, particularmente, nas zonas rurais, gerando ocupação para a abundante, disciplinada e treinável mão-de-obra moçambicana;
- c) A possibilidade de produção de biocombustíveis seguindo um modelo de desenvolvimento agrícola apropriado à prevenção de predominância excessiva de monoculturas e que assegure, ao mesmo tempo, a produção de outras culturas, incluindo as alimentares em prossecução do objectivo de maior segurança alimentar e nutricional no país, dando à população rural uma oportunidade de gerar renda e combater a pobreza;
- d) Melhor uso das infra-estruturas existentes, incluindo os portos de águas profundas, caminhos-de-ferro, estradas, oleodutos e gasodutos, bem como a construção de novas infra-estruturas de armazenagem e transporte que esteja em curso ou programada;
- e) Melhor aproveitamento da água e recursos climáticos favoráveis para produzir biocombustíveis em grande escala para consumo interno e exportação;
- f) Tirar vantagens do cometimento firme ao nível mais alto da liderança política nacional, na pessoa do então Presidente da República Armando Emílio

Guebuza, que dirigiu pessoalmente a campanha para o cultivo da *jatropha curcas* no país, uma das principais matérias-primas para a produção de biodiesel;

- g) Proporcionar aos camponeses a oportunidade de transformarem os seus produtos agrícolas em biocombustíveis para responder às suas necessidades energéticas e para a exportação de produtos com valor acrescentado, ao invés de serem meros produtores de matérias-primas.

A produção de bio-óleo por pirólise da biomassa lignocelulósica, objecto de estudo do presente trabalho, enquadra-se no âmbito do Boletim da República apresentado visando o reaproveitamento energético e racional da biomassa contribuindo com conhecimentos para dar resposta aos condicionalismos impostos pelas vicissitudes do mercado internacional do petróleo assim como o impacto ambiental negativo dos combustíveis fósseis.

Ademais, Econergy (2008) afirma que a produção de biocombustíveis em Moçambique tem potencial para obter um retorno económico significativo para os participantes do sector em Moçambique, desde os agricultores, os produtores de biocombustíveis, os distribuidores e o Estado. Estabelece ainda que a estratégia de biocombustíveis em Moçambique deve promover múltiplas matérias-primas para assegurar um desenvolvimento equilibrado, evitando na maioria dos casos possíveis impactos drásticos nos preços, que afectariam negativamente os mais pobres.

2.3. Aplicações do bio-óleo

O bio-óleo, como combustível limpo, tem várias vantagens ambientais em relação aos combustíveis fósseis, nomeadamente o facto de serem menos poluentes. Os bio-óleos não geram emissões de SO_x, uma vez que a biomassa vegetal contém quantidades insignificantes de enxofre, e, por exemplo, geram menos de 50% das emissões de NO_x do que o diesel numa turbina a gás (Xiu e Shahbazi, 2012).

De acordo com Demirbas (2004), o bio-óleo é um biocombustível líquido de menor custo, com grande facilidade de transporte, armazenamento e bombeamento. Pode facilmente substituir os combustíveis derivados de petróleo (gasóleo ou diesel) em muitas aplicações incluindo caldeiras, fornos, turbinas a gás e motores de baixa e média velocidade, onde é queimado para geração de electricidade e calor.

O bio-óleo pode ainda, ser usado como um combustível de transporte após o seu *upgrading*, ou como matéria-prima para refinarias, bem como para produção de diversos produtos químicos (por exemplo, agro-químicos, fertilizantes, ácidos), na fabricação de adesivos (por exemplo, bio-aglutinante de asfalto), e produção de produtos farmacêuticos, surfactantes e polímeros biodegradáveis. Uma aplicação de grande importância consiste na produção de gás de síntese, através dos processos de *steam reforming* e gaseificação.

2.4. Projecto de reactores para pirólise

O reactor é o principal equipamento necessário para o processo de pirólise e seu valor no processo é de aproximadamente 20%. As demais etapas são a colecta, preparação e armazenamento da biomassa (Bridgwater, 2003). Todos os processos de conversão química são centrados principalmente em um reactor. Nele são definidos os principais procedimentos de operação e condições de uso adequadas. Neste enfoque, os conhecimentos da cinética química, transferência de calor e massa, mecânica dos fluidos, termodinâmica, aspectos econômicos, proporções de escala da tecnologia e seu uso são de fundamental importância para o desenvolvimento de uma solução viável (Mesa, 2011). No geral, um bom projecto de reactor deve exibir elevadas velocidades de aquecimento e transferência de calor, e deve ter uma excelente capacidade de controlo de temperatura.

2.4.1. Reactor de leito fixo

O reactor de leito fixo, usado normalmente em escala laboratorial, é um reactor que opera em batelada (batch). É o mais antigo de todos os reactores de pirólise. Normalmente, neste reactor, é selecionada a toma de biomassa, colocando-se esta no interior do reactor. Seguidamente, é feito passar um gás de arraste, inerte, de modo a manter a atmosfera livre de oxigénio para possibilitar a realização da pirólise. Com o aumento da temperatura, iniciam-se as reacções de pirólise começando a formação de vapores e de carbonizado (Basu, 2013). Neste tipo de reactor, a existência do gás de arraste faz com que os vapores formados saiam do reactor, enquanto o carbonizado se mantém no interior. Os vapores que saem do reactor, alguns condensam formando assim o bio-óleo, os restantes são os gases de pirólise.

A operação em leito fixo geralmente ocorre com longos tempos de residência dos sólidos que podem ser horas ou até dias, baixo tempo de residência de vapor geralmente entre 1,0 e 3,0 segundos, baixa velocidade do gás e baixa carga de cinzas.

2.4.2. Reactor de leito fluidizado

Os reactores de leito fluidizado consistem em sistemas que permitem a obtenção de elevados rendimentos de bio-óleo, ao usar tempos de residência curtos, rápida transferência de calor e rápida separação de vapor e *bio-char* (carvão). Neste tipo de reactor, o tempo de residência é controlado pelo fluxo de gás de fluidização, e o aquecimento do reactor pode ser realizado por paredes ou tubos quentes, e injeção de gás aquecido (Ringer *et al.*, 2006).

2.4.3. Reactor de pirólise ablativa

Na pirólise ablativa, a pressão é exercida na amostra, que está em contacto com uma superfície quente, conduzindo à libertação de voláteis com transferência de calor elevada e rendimento em produto líquido elevado. É necessária uma temperatura da parede do reactor inferior a 600°C e também é desejável um elevado movimento relativo entre a partícula de biomassa e a parede do reactor (Wagenaar *et al.*, 2001).

2.4.4. Reactor de pirólise a vácuo

A operação a vácuo envolve a decomposição térmica da biomassa sob pressão reduzida, com baixos tempos de residência para os voláteis, e com um aquecimento mais lento da biomassa ao longo de uma série de andares, pelos quais o bio-óleo vai descendo. Uma desvantagem da pirólise a vácuo é o facto de ocorrerem baixas taxas de transferência de calor e de massa, resultando em menores rendimentos de bio-óleo ($\approx 35\% - 50\%$) (Roy *et al.*, 1997).

2.5. Recuperação do vapor da pirólise

A obtenção do bio-óleo é, geralmente, feita mediante condensadores que resfriam os vapores pirolíticos separando o bio-óleo dos gases pirolíticos não condensáveis.

No entanto, os vapores de pirólise, após resfriamento, têm uma tendência a formar aerossóis, que são gotículas submícron (menor que o micron). Este fenómeno é

reforçado se grandes quantidades de gás de transporte estão presentes com os vapores de óleo, quando ocorre a condensação. Devido ao seu tamanho essas gotículas são muito difíceis de separar do fluxo de gás permanente. Um número de técnicas tem sido utilizado ao longo dos anos como o *spray* de lavagem, um dos mais eficazes, provavelmente por ser um líquido (Ringer *et al.*, 2006).

Dispositivos como eliminadores de nevoa e filtros coalescentes são muito eficazes na remoção de nevoas de líquidos e aerossóis de correntes de gás, mas eles não são práticos para a pirólise nos processos descritos acima, porque partículas de carvão e de biomassa estão presentes juntamente com o aerossol (Ringer *et al.*, 2006).

2.6. Separação do carvão e partículas de biomassa

O carvão é um dos co-produtos produzidos durante a conversão de biomassa em bio-óleo. Nesse processo, a separação do carvão ocorre com a remoção de componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂, CH₄), produzindo uma massa de carbono fixo com uma estrutura porosa primária. Os finos de carvão é a parte da biomassa reduzida a carbono durante o processo de pirólise, onde através de ciclone ou separadores é possível separá-la bem como a biomassa que por ventura venha a ser arrastada pela fase gasosa para fora do reactor (Ringer *et al.*, 2006).

2.7. Propriedades químicas e físicas do bio-óleo

O bio-óleo, conhecido também como óleo de pirólise, bio-óleo bruto, alcatrão pirolítico, alcatrão pirolenhoso, licor pirolenhoso, líquido de madeira, óleo de madeira, condensado da fumaça, destilado da madeira, é um líquido de coloração marrom escura, quase negra, e odor característico de fumaça com composição elementar próxima à da biomassa (Bridgwater, 2006).

A natureza química dos bio-óleos depende fortemente da matéria-prima e das variáveis de pirólise, definidas anteriormente, nomeadamente a temperatura de pirólise, taxa de aquecimento, tamanho das partículas da biomassa, tempo de residência dos vapores e o tipo de reactor usado.

Os bio-óleos de pirólise da biomassa obtidos a temperaturas baixas contêm muitos componentes polares altamente oxigenados que ajudam a dissolver as frações fenólicas na água; a elevadas temperaturas de pirólise, a quantidade destes

componentes orgânicos oxigenados diminuí, o que resulta num maior poder calorífico (Bridgwater, 2006).

De acordo com Ringer *et al.* (2006), quimicamente, o bio-óleo é uma mistura complexa de vários componentes, como ácidos, álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas, fenóis, guaiacóis, açúcares, furanos, alcenos, aromáticos, compostos de azoto e compostos oxigenados diversos, bem como partículas sólidas e água.

Relativamente à solubilidade do bio-óleo, esta pode variar: o bio-óleo é praticamente miscível com solventes polares, tais como metanol, iso-propanol e acetona, mas é totalmente imiscível com derivados de petróleo. Isto deve-se ao elevado teor de oxigénio, que é semelhante ao da biomassa (Ringer *et al.*, 2006).

Uma das principais propriedades físicas do bio-óleo é o aumento lento e gradual na viscosidade dos óleos produzidos recentemente, que também ocorre com os combustíveis derivados do petróleo, mas a um ritmo mais lento. Os dispositivos de uso final são projectados para operar com líquidos que têm propriedades consistentes tornando-se, este, um dos principais desafios técnicos a superar para ganhar a aceitação por usuários finais destes óleos (Maurya, *et al.*, 2016).

Na tabela 2.3 encontram-se os valores típicos de algumas propriedades físicas e químicas do bio-óleo obtido por pirólise da biomassa lignocelulósica.

Tabela 2.3 - Propriedades físicas e químicas do bio-óleo (adaptado de Maurya *et al.*, 2016).

Propriedades	Valores comuns
Água (% massa)	15,0 - 30,0
pH	2,8 - 3,8
Densidade (kg/l)	1,05 - 1,25
Viscosidade, 50°C (cP)	40 - 100
PCS (MJ/kg)	16 - 19
Carbono (% massa)	55 - 65
Oxigénio (% massa)	28 - 40
Hidrogénio (% massa)	5 - 7
Enxofre (% massa)	< 0,05
Azoto (% massa)	< 0,40
Cinzas (% massa)	< 0,20
H/C	0,90 - 1,50
O/C	0,30 - 0,50

Outro principal atributo da conversão de biomassa sólida para líquida (bio-óleo) é a capacidade de armazenamento do bio-óleo até ser necessário para o uso de energia imediata.

Verifica-se pela tabela 2.3, um elevado teor de água no bio-óleo com até cerca de 30% em massa quando comparado aos combustíveis derivados do petróleo com teor de água na ordem de 0,1% em massa. Nota-se também a existência indesejável de um rácio O/C e a necessidade de aumentar o rácio H/C de 1,50 para 2,00 tendo como referência os combustíveis derivados do petróleo, visto que estas propriedades químicas são usadas como indicadores de um maior conteúdo energético dos combustíveis. Mesmo assim o bio-óleo tem muitas aplicações podendo substituir os combustíveis fósseis derivados do petróleo como o gasóleo em muitas aplicações incluindo caldeiras e fornos ou ainda como combustível de transporte.

2.8. Normas e especificações para o bio-óleo

A indústria do petróleo criou um conjunto de normas e especificações para que possam servir de base para caracterização de bio-óleos. Desta forma, a indústria estabeleceu especificações separadas em função das variações de qualidade de hidrocarbonetos de petróleo, para um número de diferentes tipos de hidrocarbonetos. As especificações são geralmente com base nos requisitos de utilização final do consumidor para o combustível, tais como capacidade de atomizar correctamente, pontos ou temperaturas de auto-ignição, poder calorífico inferior (PCI), e as qualidades que têm impactos ambientais, tal como o teor de enxofre (Ringer *et al.*, 2006).

Em 1996, o comité de pirólise do Acordo Internacional de Energia (AIE) na tarefa XIII propôs uma serie de especificações para o bio-óleo que foram modeladas após as especificações ASTM para combustíveis hidrocarbonetos. As especificações propostas tentaram imitar, tanto quanto possível as propriedades fundamentais para combustíveis derivados de petróleo, consideradas importantes para o projecto dos dispositivos de uso final. Isto foi feito intencionalmente para exigir o mínimo de esforço por parte do fabricante do equipamento para adequar os combustíveis. As especificações estão listadas na tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Especificações previstas para vários tipos de bio-óleo (adaptada de Ringer et al., 2006 e Oasmaa e Peacocke, 2010).

Propriedades	Bio-óleo Leve (ASTM #2)	Bio-óleo Leve Médio (ASTM #4)	Bio-óleo Médio (PURL 100)	Bio-óleo Pesado (CAN #6)
Viscosidade, cSt	1,9 – 4,1 à 40°C	5,5 – 24 à 40°C	17 – 100 à 50°C	100 – 638 à 50°C
Cinza, % massa	0,01 – 0,05	0,01 – 0,05	0,10	0,10
Ponto cong., °C	9 – 36	9 – 36	9 – 36	9 – 36
Carbono conradson, %massa	14 – 23	14 – 23	14 – 23	14 – 23
Sólidos Máx. 0,1 microns insolúncia etanol filtrado., %massa	0,01	0,05	0,10	0,25
Água, %massa Óleo húmido, máx	32	32	32	32
PCI, MJ/kg, Óleo húmido	18	18	18	18
C, %massa seca	50 – 60	50 – 60	50 – 60	60
H, %massa seca	6 – 7	6 – 7	6 – 7	6 – 7
O, %massa seca	35 – 40	35 – 40	35 – 40	35 – 40
S, %massa seca	< 500	< 500	< 500	< 500
N, %massa seca	0,1	0,1	0,3	0,4
K + Na, ppm	< 500	< 500	< 500	< 500
Fase estável à 20°C depois 8 hr à 90°C	Fase Simples	Fase Simples	Fase Simples	Fase Simples
Ponto de fulgor, °C mínimo	52	55	60	60
Densidade, kg/m ³	1110	1200	1200 – 1300	1200 – 1300

O comité de pirólise do AIE, que desenvolveu as especificações da tabela 2.4, focou-se em quatro graus de óleo combustível: #2, #4, #5 e #6 correspondente a destilados similares à base de petróleo e combustíveis residuais. O comité não acredita que os óleos de pirólise sejam capazes de atender à viscosidade, volatilidade e especificações de resíduos para o grau #1 e por isso não desenvolveram especificações para estes óleos.

Tal como acontece com os combustíveis de petróleo, estas especificações estão estruturadas em torno da viscosidade e do teor de cinzas, porque estes têm impacto significativo sobre os dispositivos de uso final. O ponto de fluidez é uma informação necessária para o usuário final determinar os requisitos de armazenamento, tais como aquecimento para manter as propriedades de fluxo. O ponto de fulgor é um parâmetro relacionado à inflamabilidade do produto, é um indicativo dos procedimentos de

segurança a serem tomados durante o uso, transporte, armazenamento e manuseio do bio-óleo. O resíduo de carbono Conradson é um parâmetro que fornece uma indicação das tendências de formação de coque no bio-óleo, medindo a quantidade de resíduos carbonáceos restantes após a evaporação e pirólise do óleo. O teor de água apresentado na tabela 2.4 é o esperado se as matérias-primas forem secas a 8% de humidade em peso. Como o teor de água do bio-óleo varia de acordo com a matéria-prima e as condições de funcionamento, o bio-óleo será vendido com base no Poder Calorífico Inferior (PCI).

2.9. Melhoramento do bio-óleo

Considerando os principais desafios na produção de bio-óleo por pirólise de biomassa lignocelulósica e as suas limitações, que consistem essencialmente no seu baixo rendimento e na sua baixa qualidade, devido às propriedades químicas e físicas do bio-óleo obtido, descritas anteriormente, torna-se necessário melhorar a qualidade deste, através de modificações químicas (*upgrading*). Segundo Liu *et al.* (2014), estas modificações consistem na remoção ou alteração de grupos indesejados no bio-óleo, principalmente os que contêm oxigénio, e na fragmentação dos compostos existentes em compostos de menor peso molecular. Os efeitos destas modificações consistem na redução do rácio O/C e um aumento do rácio H/C, que são usados como indicadores de um maior conteúdo energético do produto. Para tal, são aplicadas reacções catalisadas ao bio-óleo produzido (*upgrading* catalítico), ou o bio-óleo pode ser obtido por pirólise rápida catalítica, ocorrendo a formação e a modificação no mesmo processo. As reacções de *upgrading* do bio-óleo são maioritariamente reacções de hidrodessoxigenação (HDO), com recurso ao hidrogénio, ou reacções de *cracking* catalítico normalmente catalisadas com zeólitos (Huber *et al.*, 2006).

O *cracking* catalítico com recurso a zeólitos ácidos afecta radicalmente as características do bio-óleo, resultando num maior teor de hidrocarbonetos e compostos oxigenados menos pesados em comparação com o bio-óleo térmico. No entanto, as reacções desoxigenantes levam principalmente à obtenção de água, o que reduz o poder calorífico do bio-óleo (Liu *et al.*, 2014).

Desta forma, a pirólise rápida catalítica, que combina a pirólise da biomassa e o *upgrading* catalítico num sistema com um único reactor, surge como um processo mais eficiente e económico. Uma vantagem da pirólise catalítica em relação ao

upgrading após a pirólise é o facto de ser evitada a revolatilização do bio-óleo (para separar as fases produzidas e o catalisador), que é um processo que degrada em parte os compostos presentes. No entanto, a pirólise catalítica é muito difícil de controlar devido à existência de inúmeros compostos que sofrem diferentes reacções (Liu *et al.*, 2014). Estas dificuldades implicam que os catalisadores desenvolvidos sejam muito activos e selectivos, e que sejam resistentes à desactivação, recicláveis e baratos.

Segundo Dickerson e Soria (2013), os catalisadores mais utilizados consistem em materiais à base de zeólitos, que consistem em aluminossilicatos cristalinos de origem natural ou sintética, com estruturas tridimensionais complexas, com actividade catalítica ácida. Um dos zeólitos mais aplicado é o H-ZSM5, devido à sua elevada acidez, com rácio Si/Al relativamente baixo, com uma estrutura de poros selectiva, e baixa afinidade pela formação de coque.

Actualmente, também se pode recorrer a outros tipos de catalisadores, que são tão eficazes quanto os catalisadores tradicionais (zeólitos), e que podem ser produzidos a um preço muito mais barato, e contaminam menos o *bio-char* (carvão) também produzido no processo. O óxido de cálcio, CaO, tem sido utilizado na pirólise para obtenção de um líquido com baixa viscosidade e baixos conteúdos de enxofre e oxigénio. Estudos realizados para a pirólise catalítica da biomassa, em leito fluidizado, obtiveram um produto líquido com uma redução de 21% no teor de oxigénio. Portanto, o CaO parece ser um catalisador promissor para o processo de pirólise catalítica, uma vez que permite obter um bio-óleo com melhor qualidade, e é relativamente barato e abundante (Wang *et al.*, 2017).

A relação catalisador/biomassa deve ser optimizada para garantir um contacto eficiente entre os vapores de pirólise e os locais activos do catalisador. A aplicação do catalisador no processo de pirólise pode ocorrer por pré-mistura com a biomassa, ou após a introdução desta, caso seja pretendido que o catalisador contacte em maior grau com a fase gasosa (Liu *et al.*, 2014). A melhoria das características do bio-óleo por reacções catalisadas, para além de tornar este produto mais interessante para aplicação energética, pode também aumentar a presença de compostos de valor acrescentado para outras aplicações como a síntese.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo é feita uma abordagem do projecto e construção do protótipo da unidade laboratorial de pirólise com reactor de leito fixo, como também dos materiais e procedimentos utilizados na preparação da biomassa, no processo de pirólise e na caracterização do bio-óleo, dos vapores não condensáveis e finos de carvão produzidos. O diagrama da figura 3.1 ilustra o processo de pirólise e caracterização de seus produtos.

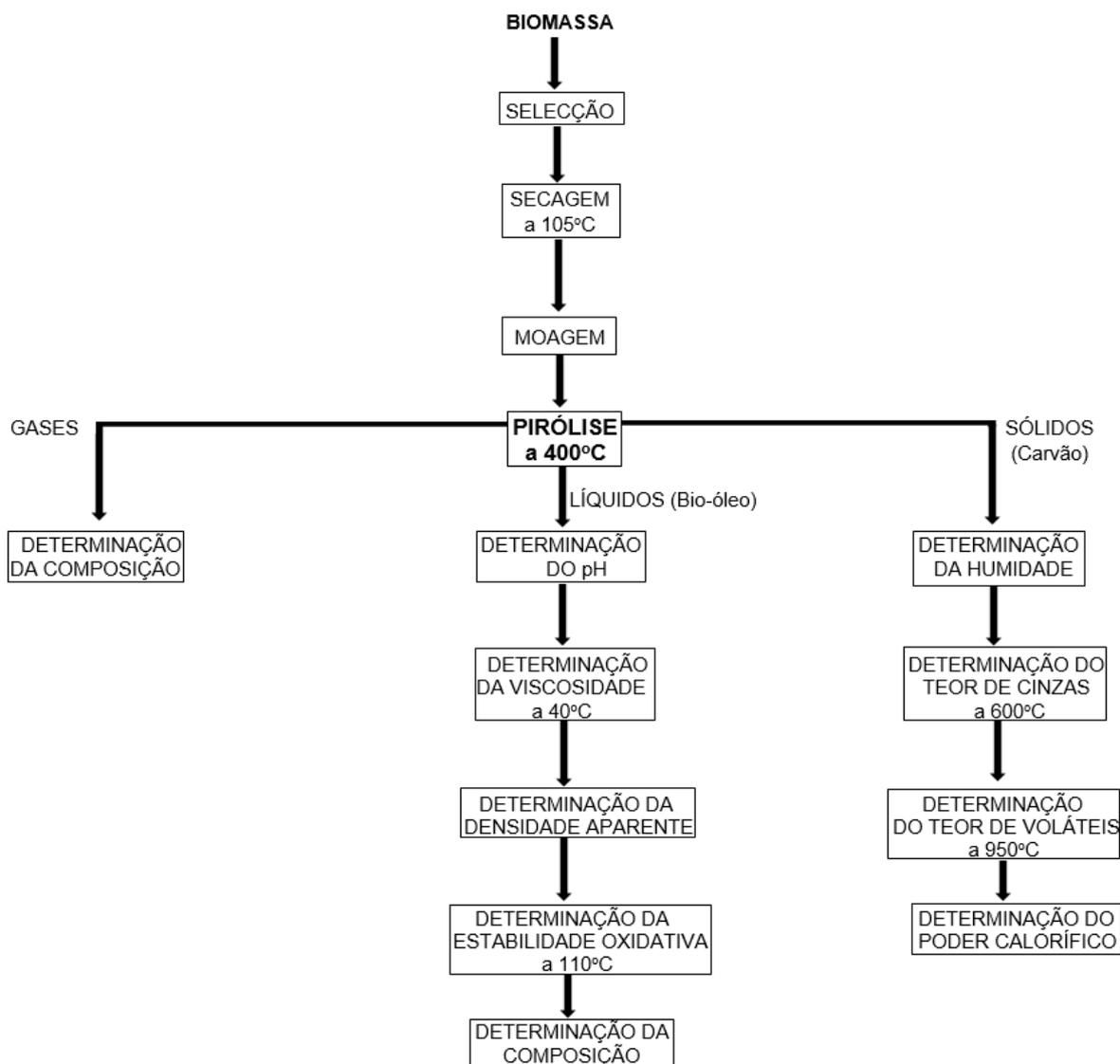


Figura 3.1 - Fluxograma do processo de pirólise e caracterização dos produtos.

Como apresentado na figura 3.1, para o processo de pirólise a biomassa tem de ser inicialmente moída e secada antes de entrar no reactor pirolítico de forma a garantir melhor rendimento e qualidade do bio-óleo.

3.1. Projecto da unidade de pirólise

A unidade pirolítica laboratorial construída é constituída por um (01) reactor de leito fixo onde tem lugar as reacções pirolíticas, um (01) ciclone para separação das partículas sólidas de carvão que serão arrastadas pela corrente dos vapores pirolíticos e um (01) condensador para a separação do bio-óleo dos gases não condensáveis nos vapores pirolíticos. A unidade conta também com um reservatório de bio-óleo e um sistema de alimentação de água de refrigeração do condensador.

3.1.1. Premissas para construção do reactor de leito fixo

O reactor foi desenvolvido com o objectivo de realizar a pirólise de biomassa a elevadas temperaturas. Os seguintes requisitos foram definidos para o reactor:

- ✓ Tempo de residência “infinito” para as partículas sólidas;
- ✓ Taxa de aquecimento elevada para as partículas;
- ✓ Baixo tempo de residência dos gases;
- ✓ Possibilidade de colectar os produtos da reacção.

Na figura 3.2 é apresentado o projecto da unidade de pirólise construída para a produção de bio-óleo.

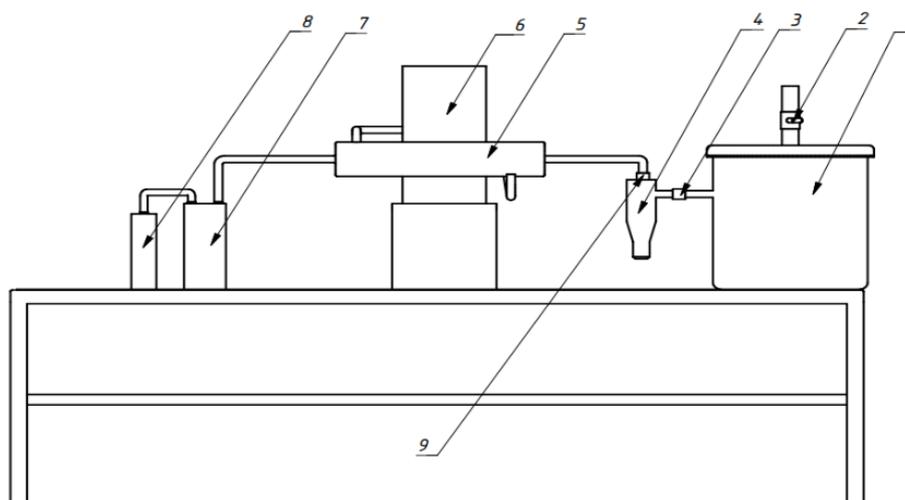


Figura 3.2 - Modelo em 2D da unidade de pirólise.

Legenda:

- | | |
|---------------------------------------|--|
| 1 – Reactor pirolítico de leito fixo. | 6 – Reservatório de água de refrigeração. |
| 2 – Válvula de esfera $\frac{3}{4}$. | 7 – Reservatório de bio-óleo. |
| 3 – União metálica $\frac{3}{4}$. | 8 – Lavador dos vapores pirolíticos não condensáveis. |
| 4 – Separador sólido-gás (ciclone). | 9 – União redutora metálica $\frac{3}{4}$ para $\frac{1}{2}$. |
| 5 – Condensador. | |

3.1.2. Dimensionamento do ciclone

Ciclones são equipamentos largamente empregados para separar e colectar partículas do ar ou para limpeza de gases de processos por acção da força centrífuga. Esta força pode variar entre 5 a 2500 vezes o seu peso (em partículas de 1 a 200 μm de tamanho) (Perry's, 1997).

O carvão e biomassa não pirolisada são colectados na parte inferior do ciclone, enquanto uma mistura de vapores de bio-óleo e gases combustíveis é conduzida à parte superior.

O diâmetro de corte é função de propriedades do particulado a ser colectado, do gás que o contém, do tamanho do ciclone, e das condições operacionais. O ciclone foi projectado com um diâmetro de corte (D_{cp}) de 11 μm , visando capturar com 100% de eficiência partículas de carvão com 110 μm de diâmetro e massa específica (ρ_p) de 97 kg/m^3 . A velocidade de entrada dos gases no ciclone (v_{in}) escolhida foi de 10 m/s e a viscosidade (μ) e massa específica do gás (ρ) foram de 0,035 cP e 0,472 kg/m^3 , respectivamente referentes ao nitrogênio a 450°C. O diâmetro do ciclone (D_c) foi calculado em 50 mm pela equação (3.1) segundo a metodologia de (Lapple, 1951):

$$D_c = \frac{40 \times \pi \times v_{in} \times (\rho_p - \rho) \times D_{cp}^2}{9 \times \mu} = 50 \text{ mm} \quad (3.1)$$

As dimensões características dentro do ciclone do tipo Lapple são apresentadas na figura 3.3 e na tabela 3.1.

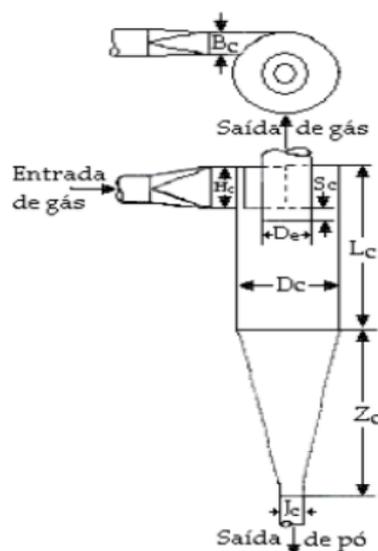


Figura 3.3 - Dimensões características dentro de um ciclone do tipo Lapple.

Fonte: Lapple, 1951.

Tabela 3.1 - Dimensões características do ciclone Lapple.

Parâmetro	Bc	De	Hc	Lc	Sc	Zc	Jc
Correlação	0,250Dc	0,500Dc	0,500Dc	2,000Dc	0,125Dc	2,000Dc	0,250Dc

O projecto e as dimensões calculadas para a construção do ciclone são apresentados na figura 3.4.

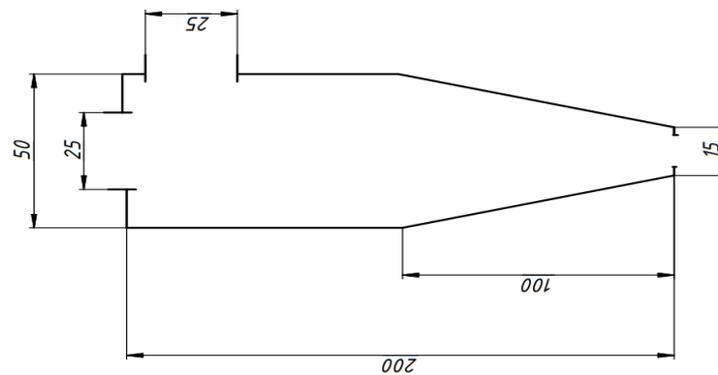


Figura 3.4 - Dimensões para construção do ciclone.

3.2. Detalhamento do projecto da unidade de pirólise

3.2.1. Construção do reactor pirolítico de leito fixo

O reactor é cilíndrico e opera em batelada (batch), diâmetro $\varnothing = 230$ mm e comprimento $L = 345$ mm. É montado com aquecimento através de 5 resistências eléctricas à sua volta.

Para a construção do reactor foi usada uma antiga botija de gás de refrigeração com as seguintes dimensões: peso: 3,24 kg; espessura da chapa: 1 a 1,5 mm; altura até as alças: 42 cm; altura (sem as alças): 34,5 cm; largura: 24 cm, comprimento: 24 cm; circunferência: 80 cm; capacidade de preenchimento: 30 lb de gás.

Em primeiro lugar, procedeu-se à abertura da parte inferior da botija com um corte transversal usando uma rebarbadeira e em seguida substituiu-se as alças da botija por um suporte das resistências eléctricas e fixaram-se duas barras metálicas para servirem de suporte do reactor.

Em seguida, ajustou-se uma chapa de 5 mm para servir de tampa do reactor: traçado de uma circunferência de 32 cm de diâmetro e colocação de 16 furos de 8,5 mm de diâmetro donde vão ser colocados os parafusos para apertar a tampa do reactor. Ajustou-se depois uma chapa de 3 mm para servir de suporte da tampa no reactor: traçado de uma circunferência de 32 cm de diâmetro, abertura de uma circunferência

no centro com diâmetro de 23 cm e colocação de 16 furos de 8,5 mm de diâmetro onde vão ser colocados os parafusos para apertar a tampa do reactor. Os furos são feitos nas duas chapas ao mesmo tempo de forma a garantir a coincidência dos mesmos.

Soldou-se o suporte da tampa na extremidade aberta da botija, estando fixada a tampa do reactor por meio dos parafusos e porcas para garantir o seu fechamento após soldagem, uma vez que, ao soldar os metais tendem a deformar-se.

A figura 3.5 apresenta os detalhes da tampa do reactor e o seu suporte.

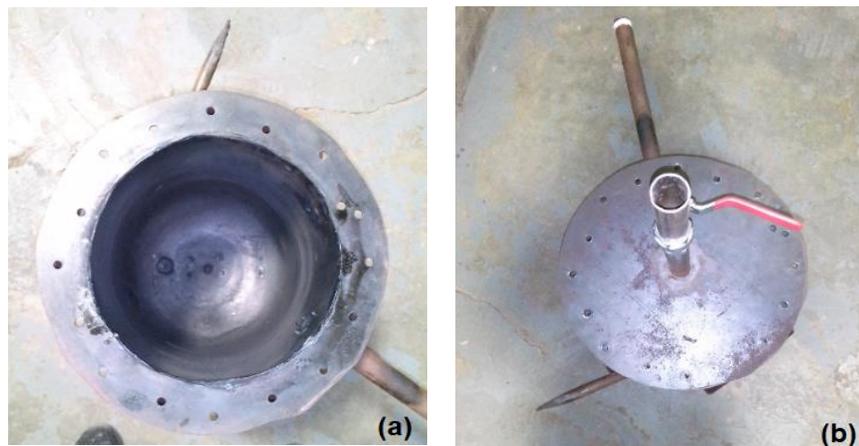


Figura 3.5 - Detalhes da tampa do reactor pirolítico, (a) apresenta o suporte da tampa do reactor e (b) apresenta a tampa com o tubo de alimentação.

Abertura de um furo de 25 mm de diâmetro na tampa para colocação do tubo de 25 mm de diâmetro para alimentação do reactor e sua soldagem. Em seguida são feitas roscas numa das extremidades do tudo para colocação de uma válvula metálica de esfera (vide a Figura 3.5 b).

Abertura de um furo de 25 mm de diâmetro numa das extremidades do reactor para soldagem de um tubo de 25 mm de diâmetro e 30 cm de comprimento para saída dos produtos pirolíticos. Abriu-se também um furo de 12 mm para fixar por solda um tubo de 12 mm para a alimentação de nitrogénio ao reactor (vide a figura 3.5).

A figura 3.6, a seguir, apresenta o modelo do reactor pirolítico em 3D, destacando as principais partes do reactor.

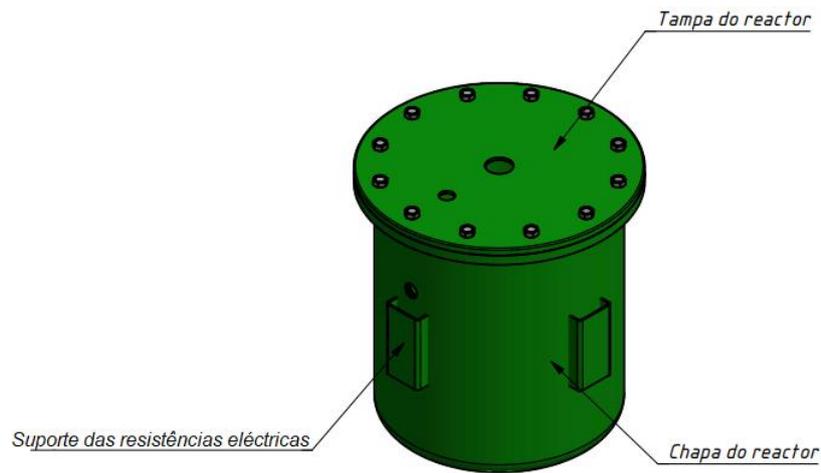


Figura 3.6 - Modelo do reactor em 3D.

Fonte: Autor, 2020.

Recortou-se uma chapa de 2 mm de espessura em 5 partes de 27 cm de largura e 13 cm de comprimento para fixação das resistências de $52,9 \Omega$ cada, à volta e abaixo do reactor. As resistências são ligadas por meio de fios de 3mm de diâmetro formando um circuito em paralelo. A figura 3.7 mostra os suportes das resistências eléctricas montadas no reactor pirolítico para aquecimento.



Figura 3.7 - Reactor com as 5 resistências eléctricas.

Fonte: Autor, 2021.

Legenda:

1 – Tampa do reactor.

3 – Suporte das resistências eléctricas.

2 – Chapa do reactor.

4 – Resistência eléctrica.

Abriu-se um orifício de 7mm e soldou-se uma união metálica de 30mm para colocação de um termómetro bimetálico. Criou-se, por fim, um molde para o vedante de gás de amianto para a tampa do reactor e procedeu-se a sua respectiva encomendação e compra.

Na figura 3.8 são apresentados a cola e a pasta usadas para vedação da tampa do reactor contra o escape dos vapores pirolíticos.



Figura 3.8 - Vedação da tampa do reactor contra o escape dos vapores pirolíticos, (a) apresenta a colocação da cola Shellac no vedante de amianto e no suporte da tampa do reactor e (b) a colocação da pasta vedante Gun Gun.

3.2.2. Construção do ciclone

Para a sua construção foram usados 30 cm de um tubo de 25 mm de diâmetro e outro de 20 cm de comprimento, 50 mm de diâmetro e 6 mm de espessura.

Colocou-se uma tampa numa das extremidades do tubo de 50 mm por meio de uma chapa de 5 mm de espessura e abriu-se um orifício de 30 mm nessa tampa onde é depois colocado, por meio de solda, 10 cm de um tubo de 25 mm. A outra extremidade do tubo foi afunilada para que a abertura fique com um diâmetro de 12,5 mm. Por fim, numa das partes laterais do tubo foi instalado um tubo de 25 mm com 15 cm de comprimento e este é instalado de tal forma que a alimentação se choque logo a entrada com as paredes do ciclone. O ciclone construído está apresentado na figura 3.9.

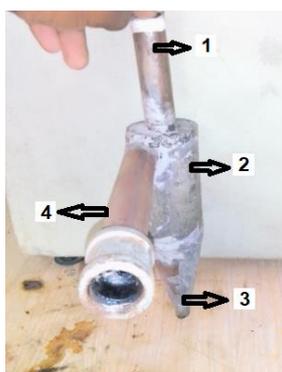


Figura 3.9 - Ciclone construído.

Legenda:

1 – Saída dos vapores pirolíticos.

3 – Saída dos finos de carvão.

2 – Ciclone.

4 – Entrada dos vapores pirolíticos.

3.2.3. Montagem do condensador

O condensador usado tem como fluido de refrigeração a água e opera em co-corrente. É apresentado na figura 3.10 o modelo em 2D do condensador usado.

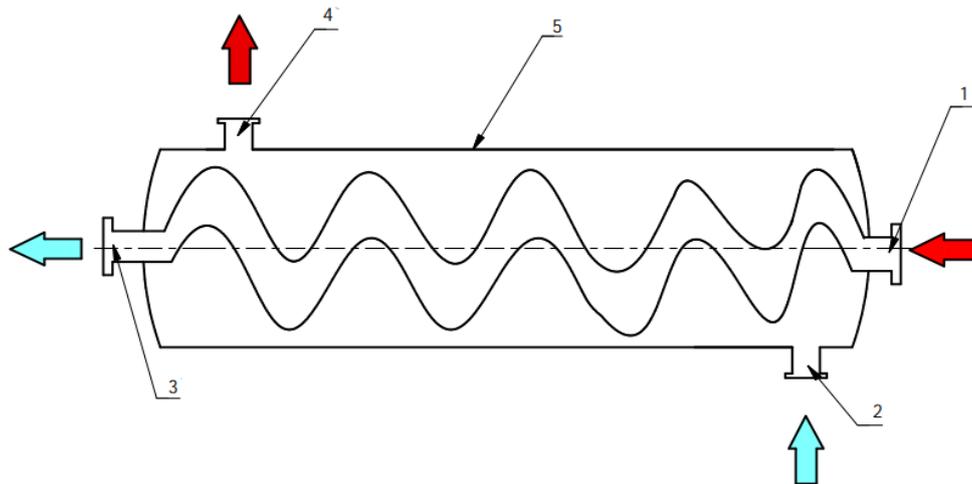


Figura 3.10 - Modelo em 2D do condensador usado.

Legenda:

- 1 – Entrada dos vapores pirolíticos quentes.
- 2 – Entrada da água de refrigeração (água fria).
- 3 – Saída do condensado mais os vapores não condensáveis.
- 4 – Saída da água de refrigeração (água quente).
- 5 – Casco do condensador.

O condensador tem 53,5 cm de comprimento e 6,35 cm de diâmetro. Os tubos de entrada e saída da água de refrigeração têm 12 mm de diâmetro e o tubo de saída do bio-óleo tem 8,5mm de diâmetro. Na figura 3.11 está apresentado o condensador usado.



Figura 3.11 - O condensador usado após montagem da união metálica.

Para soldar o tubo com a união de 20 mm de diâmetro foi usada uma barra de cobre no Centro de Frio da Faculdade de Engenharia da UEM.

3.2.4. Montagem do isolamento térmico

A preparação e montagem do isolamento térmico foram realizados no Laboratório de Engenharia de Moçambique (LEM).

3.2.4.1. Construção do molde para o isolamento

Primeiramente, procedeu-se a construção de dois semicilindros com 47 cm de altura e 50 cm de diâmetro com recurso a uma chapa de 2 mm de espessura. Em seguida, colocou-se os orifícios referentes aos tubos do reactor, entrada do cabo de corrente elétrica e do termómetro na parte superior (tampa). Por fim, procedeu-se à colocação de uma rede metálica nas duas partes onde a argila vai fixar, como ilustra a Figura 3.12:



Figura 3.12 - Moldes do isolamento térmico.

3.2.4.2. Preparação da argila vermelha

Para produzir a pasta de argila foram inicialmente removidas as impurezas da argila e de seguida foi reduzido o tamanho das partículas da argila usando um cilindro metálico como ilustra a figura 3.13 (a).



Figura 3.13 - Preparação da argila vermelha.

Procedeu-se depois a colocação da água na argila moída e usando as mãos foi amassada até homogeneizar. Por fim, deixou-se a pasta em repouso por 3 dias como ilustra a figura 3.13 (b).

3.2.4.3. Montagem do isolamento térmico

Com as mãos colocou-se a pasta de argila vermelha e água no molde de forma a servir de isolante térmico, com uma espessura média de 40 mm.

Deixou-se secar em um local onde não haja fortes correntes de ar e nem a incidência directa dos raios solares para que a pasta secasse lentamente para evitar a ocorrência de fissuras.

Na figura 3.14 é apresentado o isolamento térmico usado no reactor pirolítico.



Figura 3.14 - Isolamento térmico do reactor pirolítico, (a) apresenta uma das partes laterais do isolamento e (b) mostra a parte da tampa do isolamento térmico donde será instalado o termómetro.

3.2.5. Instrumentação e Controle

O sistema de monitoramento e controle dos parâmetros de processo é apresentado no diagrama da figura 3.15. Foi feito monitoramento através de sistema de medição e indicação de temperaturas utilizando um termómetro bimetálico instalado no reactor para a temperatura de pirólise (T_1), e um termopar tipo k para os vapores de pirólise na saída do reactor (T_2), na saída do condensador (T_3), da água de refrigeração na entrada do condensador (T_4) e na saída do condensador (T_5) lidas uma por vez.

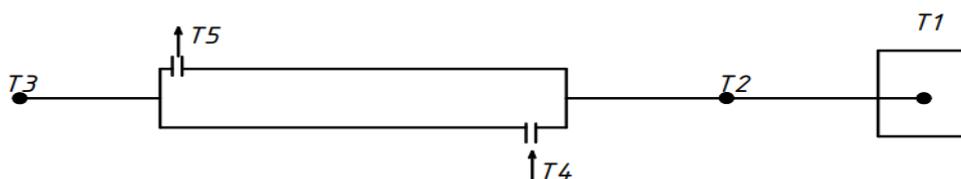


Figura 3.15 - Instrumentação e controlo.

Legenda:

T_1 – Indicador e controlador da Temperatura de pirólise.

T_2 – Indicador da Temperatura dos vapores de pirólise (saída do reactor).

T_3 – Indicador da Temperatura dos produtos de pirólise (saída do condensador).

T_4 – Indicador da Temperatura da água de refrigeração (entrada do condensador).

T_5 – Indicador da Temperatura da água de refrigeração (saída do condensador).

3.3. Resistência térmica do material isolante

A resistência térmica (R) de um material corresponde à dificuldade de transmissão de calor e é determinada pela equação 3.2 (Ozisik, 1990):

$$R = \frac{t}{kA_m} \quad (3.2)$$

Onde

A_m : Média logarítmica da área.

t: Espessura do cilindro.

k: Conductividade térmica

Quanto menor for a conductividade térmica e maior a espessura do material, mais eficaz será o isolamento térmico. Com base nos registos de temperatura e tempo feitos na parede exterior do reactor e na parede exterior do isolamento térmico, é estimada a conductividade térmica média do isolante térmico, bem como a sua resistência. Vide a determinação da conductividade térmica (k) e as demais equações complementares para o cálculo da resistência térmica no anexo 1.

3.4. Descrição da unidade pirolítica laboratorial

A unidade pirolítica laboratorial com reactor de leito fixo foi projectada e construída nas Oficinas do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia - Universidade Eduardo Mondlane, Figura 3.16.

As figuras 3.16 e 3.17 apresentam a unidade de pirólise, identificando o reactor pirolítico, seus componentes e acessórios.



Figura 3.16 - Unidade pirolítica com reactor de leito fixo.

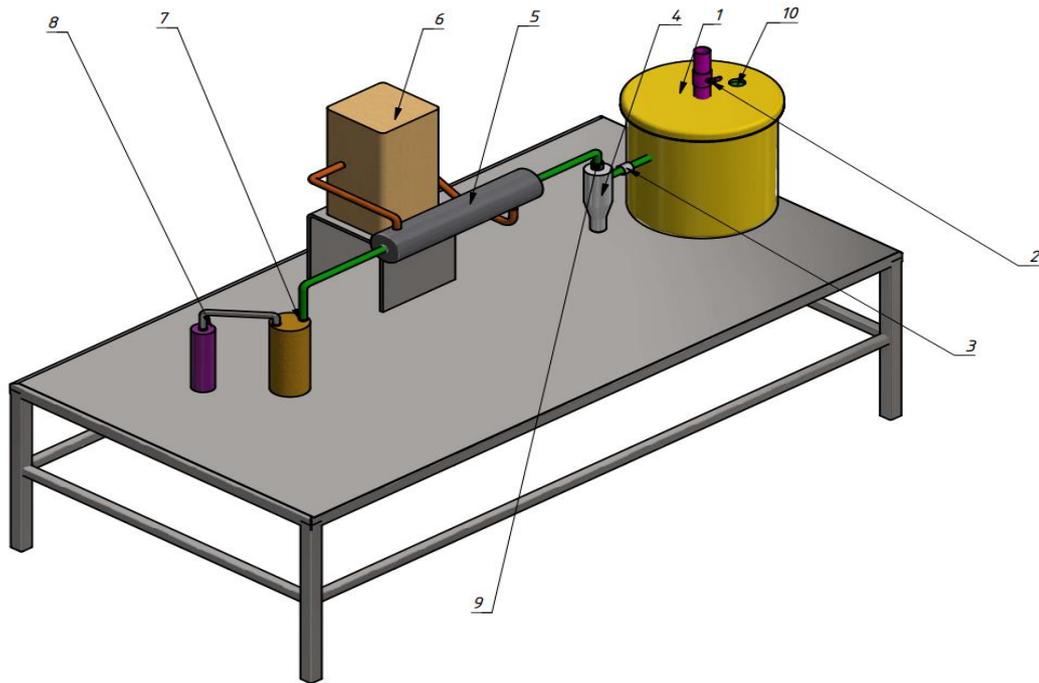


Figura 3.17 - Modelo em 3D da unidade de pirólise.

Legenda:

- | | |
|---|--|
| 1 – Reactor pirolítico de leito fixo. | 8 – Lavador dos vapores pirolíticos não condensáveis. |
| 2 – Válvula de esfera ¾. | 9 – União redutora metálica ¾ para ½. |
| 3 – União metálica ¾. | 10 – Indicador e controlador da temperatura de pirólise (Termómetro bimetálico). |
| 4 – Separador sólido-gás (ciclone). | 7 – Reservatório de bio-óleo. |
| 5 – Condensador. | |
| 6 – Reservatório de água de refrigeração. | |

A figura 3.18 mostra o detalhe do reactor pirolítico em 2D do modelo em 3D da figura 3.17 apresentando o isolamento térmico e os suportes do reactor e das resistências eléctricas.

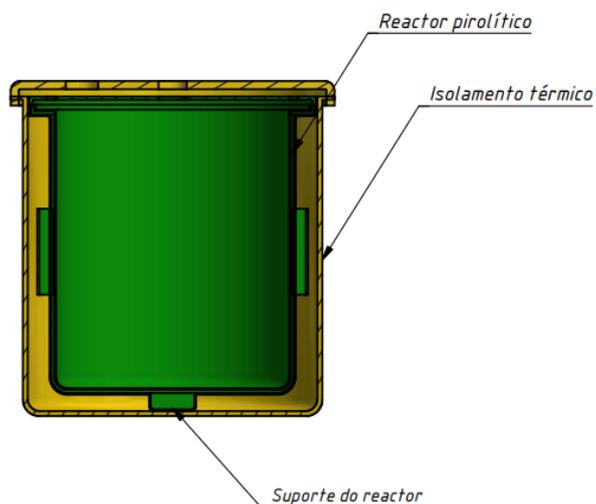


Figura 3.18 - Detalhe do reactor pirolítico.

3.5. Comissionamento

Após a construção da unidade pirolítica seguiu-se o seu comissionamento. Este, consistiu em testes de fuga e correcções respectivas quando necessárias ao longo de toda a instalação. Testou-se seguidamente a operação de acordo com os objectivos deste trabalho, tendo-se registado alguns inconvenientes e suas devidas correcções foram aplicadas. Assim sendo, as chances de fuga de gases pirolíticos ou da ocorrência de outro inconveniente são reduzidas para as condições operacionais definidas para a operação desta unidade. Também foram feitos testes para verificar a capacidade de aquecimento das resistências eléctricas e da resistência térmica do isolamento térmico do reactor. Desta forma, a unidade pirolítica laboratorial desenvolvida composta por um reactor de leito fixo, separador de finos de carvão e condensador dos vapores pirolíticos demonstrou ser capaz de realizar as reacções pirolíticas de conversão de biomassa em bio-óleo. A metodologia de projecto utilizada na concepção e dimensionamento dos diversos sistemas comprovou ser eficaz, possibilitando controlar e ajustar os parâmetros de operação de forma a concretizar a conversão termoquímica a partir dos requisitos e premissas pré-estabelecidos, nomeadamente tempo de residência infinito para as partículas sólidas no reactor pirolítico, taxa de aquecimento elevada para as partículas, baixo tempo de residência dos gases e a possibilidade de colectar os produtos da reacção.

3.6. Aspectos de higiene e segurança na operação da unidade pirolítica

O reactor, o único componente eléctrico da unidade pirolítica, tem os seus cabos isolados e está projectado para estar ligado dentro do isolamento térmico de maneira a não ter algum contacto com as superfícies metálicas da instalação. Riscos de contaminação por substâncias químicas (CO_2 e CO) também são reduzidos mediante uma boa ventilação no local onde será operada. Durante a operação da unidade pirolítica é necessário portar luvas térmicas contra queimaduras visto que ela é operada a temperaturas na faixa dos 400°C e uma máscara para evitar a inalação de gases e poeiras da biomassa seca e do catalisador em pó. De forma similar, durante a limpeza da unidade pirolítica tem de ser usada uma máscara, luvas e óculos de protecção para o manuseio do diclorometano. As condições de higiene e segurança na operação da unidade pirolítica estão assim todas acauteladas.

3.7. Procedimento experimental preliminar

No presente trabalho foi usada a biomassa lignocelulósica como matéria-prima, mais propriamente resíduos alimentares e os resíduos florestais, que constituem matérias impróprias para consumo ou processamento, pela sua abundancia e custo relativamente baixo, nomeadamente a serradura da madeira de umbila que pode ser encontrada em muitas carpintarias, a casca da castanha de caju que foi obtida numa fabrica de processamento da castanha de caju situada em Marracuene na província de Maputo, casca da batata reno que pode ser obtida em estabelecimentos de preparação de refeições como os *Take Away* e bagaço da cana-de-açúcar obtido nos vendedores de sumo de cana ao pé da praia da Costa do Sol na província de Maputo. As diferentes biomassas usadas são apresentadas na figura 3.19.



Figura 3.19 - Biomassa utilizada.

3.7.1. Preparação da amostra de biomassa

3.7.1.1. Secagem da biomassa

A secagem da matéria-prima foi realizada numa estufa com ambiente de 105°C por um período de 3 dias de forma a garantir a remoção de toda humidade possível, de forma a garantir melhor qualidade ao bio-óleo, uma vez que, o teor de água no bio-óleo é inversamente proporcional ao seu poder calorífico. A casca da batata reno foi inicialmente lavada para remover areia e o bagaço de cana doce foi inicialmente dividido com recurso a uma faca para que coubesse na bandeja e no moinho.

3.7.1.2. Moagem da biomassa

Essa operação unitária foi realizada mediante o moinho de marca Retsch de modelo: ZM200. Vide os procedimentos de moagem no anexo 1.

De seguida a amostra é passada por uma peneira com malha de 20 mesh (1,04 mm) para garantir um diâmetro médio das partículas da amostra de 1,0 mm de forma a proporcionar um contacto íntimo entre as partículas da amostra com as paredes do reactor permitindo uma boa transferência de calor e as partículas do catalisador (para a pirólise catalítica) permitindo maior actividade do catalisador de forma a garantir maiores rendimentos para o bio-óleo.

3.7.2. Classificação da amostra de biomassa

3.7.2.1. Determinação do teor de humidade da amostra

A determinação da humidade da amostra foi realizada mediante analisador de humidade de marca: Sartorius de modelo MA 100. Vide os procedimentos no anexo 1.

3.7.2.2. Determinação da densidade da amostra a granel

A determinação da massa do material foi feita com base na equação (3.3):

$$\text{Massa do Material} = \text{Massa Total (balão + material)} - \text{Massa do balão} \quad (3.3)$$

A determinação da massa específica foi feita de acordo com a equação (3.4):

$$\rho_{\text{granel}} = \frac{\text{Massa do Material}}{\text{Volume do Balão}} \quad \left[\frac{kg}{m^3} \right] \quad (3.4)$$

Vide os procedimentos dos ensaios no anexo 1.

3.7.2.3. Determinação do teor de cinzas da amostra

Determina-se o teor de cinzas pela equação (3.5):

$$\text{Teor de cinzas} = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (3.5)$$

Onde:

m_2 : massa do cadinho + cinzas (g)

m_1 : massa do cadinho vazio (g)

m_0 : massa da mostra fresca (g)

Vide os procedimentos dos ensaios no anexo 1.

3.7.2.4. Determinação do teor de voláteis da amostra

O teor de materiais voláteis determina-se segundo a equação (3.6):

$$M_{\text{volátil}} = \frac{m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}}{m} \times 100\% \quad (3.6)$$

Onde:

$M_{\text{volátil}}$: Materiais voláteis

m_{inicial} : massa inicial do cadinho + resíduo (g)

m_{final} : massa final do cadinho + resíduo (g)

m : massa da amostra do resíduo (g)

Vide os procedimentos dos ensaios no anexo 1.

3.7.2.5. Determinação do teor de carbono fixo da amostra

O teor de carbono fixo (CF) representa a massa restante após a libertação de compostos voláteis, excluindo as cinzas e teores de humidade (Vieira, 2012).

O teor de carbono fixo determina-se mediante a equação (3.7)

$$\text{TCF} = 100 - (M_{\text{volátil}} + T_c) \quad [\%] \quad (3.7)$$

Onde:

TCF: Teor de carbono fixo

$M_{\text{volátil}}$: Materiais voláteis

T_c : Teor de cinzas

3.7.2.6. Determinação do poder calorífico da amostra

O poder calorífico foi estimado a partir da análise imediata pelas equações (3.8), (3.9) e (3.10), obtidas através de modelagem da análise imediata e do poder calorífico de diversas biomassas carbonáceas sólidas com erro absoluto de 3,74% (Parikh *et al.*, 2005):

$$\text{PCS} = 84.5104 \times (\% \text{ TCF}) + 37.2601 \times (\% M_{\text{voláteis}}) - 1.8642 \times (\% T_c) \quad (3.8)$$

$$\text{PCI} = \text{PCS} - (600 \times 0.09 \times \% \text{ H}_2) \quad (3.9)$$

$$\text{PCU} = \{\text{PCI} \times [1 - (0.01 \times \% \text{ W})]\} - (600 \times 0.01 \times \% \text{ W}) \quad (3.10)$$

Onde:

PCS_s: Poder calorífico superior, base seca (kcal/kg)

PCI_s: Poder calorífico inferior, base seca (kcal/kg)

PCU_u: Poder calorífico superior, base húmida (kcal/kg)

%W: Humidade

%Hidrogénio é considerada igual a 5,99%

3.8. Procedimento experimental da produção de bio-óleo

3.8.1. Ensaio preparatórios

Foram realizados ensaios preliminares com o objectivo de delimitar as faixas dos principais parâmetros de operação como: temperatura de pirólise, capacidade térmica das resistências, capacidade do material de isolamento térmico e a eficiência do sistema de separação dos sólidos.

Os resultados obtidos permitiram conhecer os limites de operação da unidade pirolítica montada, bem como fazer um primeiro planeamento de experimento para testar a sensibilidade dos parâmetros de operação e servir de base para um posterior planeamento experimental para optimização do sistema. Tendo-se, a base destes, determinado a quantidade de resistências eléctricas necessária bem como o tipo de circuito eléctrico a ser usado. Foi também substituída a manta de lã de rocha, inicialmente considerada, pela argila vermelha para isolamento térmico do reactor.

3.8.2. Ensaio experimentais

A amostra utilizada tinha um diâmetro médio de 1,0 mm e a operação de pirólise foi aplicada a cada uma das amostras de biomassa, a uma temperatura de 400°C. Para a operação com catálise, o catalisador é misturado a amostra antes de ser alimentado ao reactor. Foi usado o óxido de cálcio (CaO) como catalisador.

Em cada ensaio foram usados 250 gramas da amostra de biomassa (pirólise sem catálise) e para os ensaios com catálise foram usados 200 gramas da amostra de biomassa e 50 gramas do catalisador (CaO), ou seja, 20% da amostra é o catalisador.

A colecta do bio-óleo produzido é feita mediante uma garrafa PET, tipicamente usada para a conservação de água mineral visto que o fechamento da garrafa impede o escape dos gases não condensáveis contidos no bio-óleo. A garrafa contendo o bio-óleo é depois colocada num plástico preto de forma a evitar uma possível reacção a luz e depois é conservada numa geleira a 25°C.

Os ensaios adoptados durante a realização do processo pirolítico são apresentados no diagrama da figura 3.20.

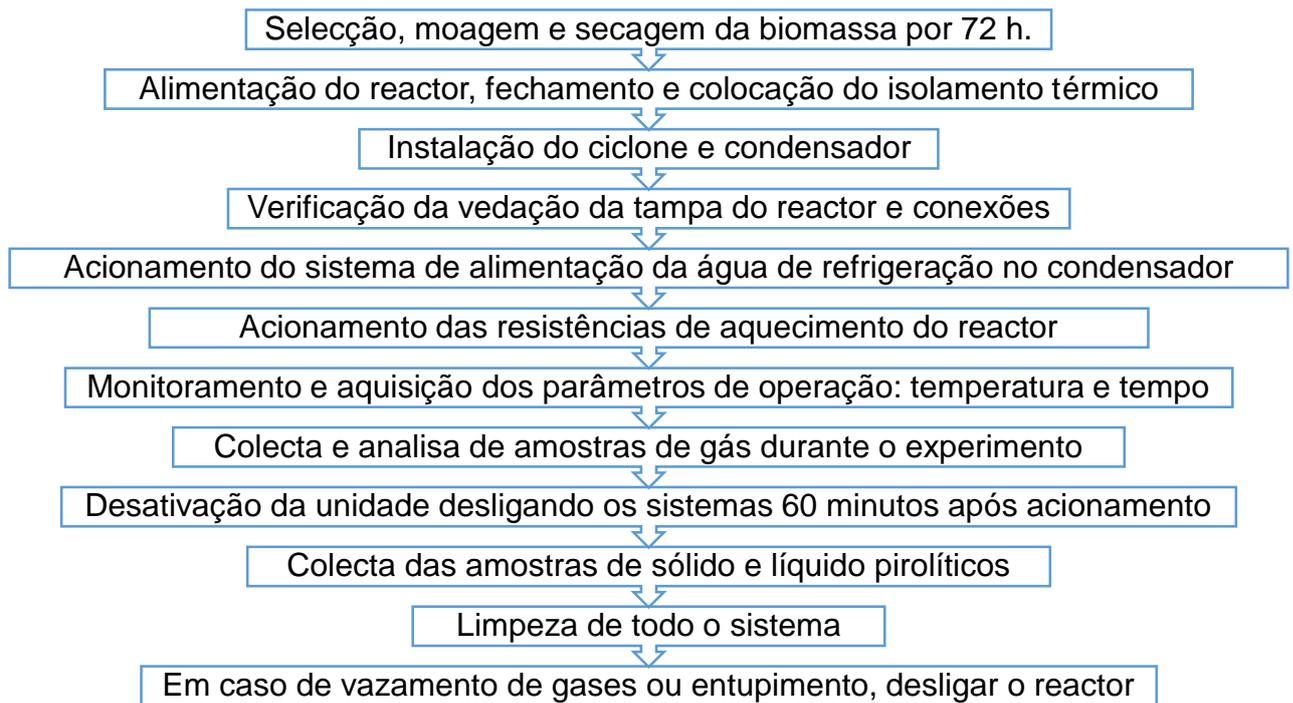


Figura 3.20 - Diagrama do procedimento de operação da planta.

Para limpeza do sistema foi usado o diclorometano como líquido de lavagem, uma vez que este é um bom solvente orgânico o que permitirá uma boa remoção do óleo nas paredes do reactor e dos demais componentes da unidade pirolítica.

3.9. Balanço mássico

O balanço mássico foi possível devido ao procedimento de colecta dos finos de carvão e dos líquidos pirolíticos do experimento. As massas foram pesadas e avaliadas. Os rendimentos das fases produzidas foram obtidos utilizando as Equações de (1) a (4). Calculando-se as fracções percentuais correspondentes as massas de cada fase medida em relação à massa de biomassa processada na unidade pirolítica.

$$m_{bm} = m_{bio} + m_c + m_p \quad (1)$$

$$\eta_{bio} = \left(\frac{m_{bio}}{m_{bm}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

$$\eta_c = \left(\frac{m_c}{m_{bm}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

$$P_v = \left(\frac{m_{pv}}{m_{bm}} \right) \times 100\% \quad (4)$$

Onde:

m_{bm} : Massa de biomassa consumida no ensaio

m_{bio} : Massa de bio-óleo

- m_c : Massa de carvão
- m_{Pv} : Massa de perdas e vapores não condensáveis do ensaio
- η_{bio} : Rendimento do bio-óleo
- η_c : Rendimento do carvão
- Pv : Perdas e vapores não condensáveis do ensaio

3.10. Caracterização do bio-óleo

3.10.1. Determinação do pH

Para a determinação do pH retira-se primeiramente o eléctrodo da solução de cloreto de potássio e lava-se com jatos de água destilada e enxuga-se com papel higiénico. Em seguida, imerge-se o eléctrodo na solução tampão de referência, verificando-se a temperatura em que se vai operar. Depois imerge-se o eléctrodo no copo com 50 ml da amostra. Após estabilizar o valor é feita leitura do pH e da temperatura.

3.10.2. Determinação da densidade aparente

A densidade aparente (d) foi determinada pelo método clássico, enchendo um picnómetro de volume conhecido (V) com a massa da amostra (m) e em seguida procedendo à pesagem. A densidade aparente é uma relação entre a massa da amostra pelo volume (g/cm^3). Sendo a densidade aparente estima pela Equação 3.11.

$$d = \frac{m}{V} \quad \left[\frac{g}{cm^3} \right] \quad (3.11)$$

3.10.3. Determinação da viscosidade

Os valores de viscosidade foram obtidos utilizando um viscosímetro do tipo copo Ford com a abertura de 4 mm a uma temperatura de 40 °C. Todas as análises foram feitas em triplicata. Para obtenção do valor da viscosidade, foi utilizada a média do tempo de escoamento das três amostras. Para a determinação da viscosidade pelo método COPO FORD foi utilizada a equação 3.12.

$$\text{Viscosidade} = [(3,846 * t) - 17,3] * \rho \quad [cP] \quad (3.12)$$

Onde:

- t : Tempo de escoamento em segundos
- ρ : Densidade do óleo

3.10.4. Determinação da composição por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para a identificação de componentes numa amostra, nomeadamente os diversos grupos funcionais presentes, bem como determinar a sua quantidade relativa foi usada a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared, FTIR).

A tabela 3.2 apresenta os grupos funcionais e as classes de componentes identificados no espectro FTIR.

Tabela 3.2 - Grupos funcionais e classes de componentes identificados no espectro FTIR (adaptado de Yorgun e Yildiz, 2015).

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Grupos funcionais	Componentes
3500 - 3200	O-H <i>stretching</i>	Água, poliméricos O-H
3050 - 2800	C-H <i>stretching</i>	Alcanos
1750 - 1650	C=O <i>stretching</i>	Aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, quinonas
1645 - 1500	C=C <i>stretching</i>	Alcenos
1475 - 1350	C-H <i>bending</i>	Alcanos
1300 - 1150	C-O <i>stretching</i>	Álcoois
1300 - 1150	O-H <i>bending</i>	Fenóis, ésteres, éteres
1150 - 1000	C-H <i>bending</i>	Alcenos
900 - 675	O-H <i>bending</i>	Aromáticos

De acordo com Stuart (2004), o funcionamento desta técnica consiste basicamente em fazer incidir numa amostra radiação infravermelha, sendo que parte dessa radiação incidente é absorvida e outra parte é transmitida. O espectro resultante representa a absorção e a transmissão molecular, criando uma impressão digital molecular da amostra o que permite a identificação dos compostos, com o conhecimento prévio dos espectros FTIR característicos de compostos que possam estar presentes na amostra.

A determinação da composição do bio-óleo obtido por pirólise foi realizada num espectrómetro da marca Bruker.

3.10.5. Determinação da estabilidade oxidativa

O bio-óleo à semelhança ao biodiesel é susceptível à oxidação quando exposto ao ar. Está relacionado à dupla ligação de ácidos graxos, resultando num aumento de acidez, e formação de cadeias mais curtas de ácidos graxos. Trata-se de um aspecto

importante, pois é necessário avaliar a estabilidade caso o biodiesel seja mantido armazenado por longos períodos, principalmente se a matéria-prima for óleos vegetais de cozinha já utilizados, que perdem seus antioxidantes naturais (Knothe *et al.*, 2005).

Uma especificação para a estabilidade oxidativa existe nos padrões europeus EN 14214, vide a tabela A1-2 no anexo 1. O padrão europeu EN 14214 estabelece uma estabilidade oxidativa a 110°C com um tempo mínimo de indução de 6 horas pelo método Rancimat.

Para verificar a estabilidade oxidativa do bio-óleo foi usada a máquina de Rancimat. Onde primeiramente introduz-se 50 ml de água destilada nas células de condutividade. Depois colocam-se 7 g da amostra em cada tubo de amostragem da máquina de Rancimat.

Pelo padrão europeu EN 14214 estabelece-se na máquina de Rancimat uma temperatura operacional de 110°C e um fluxo constante de ar.

Faz-se por fim, a leitura do período de indução das amostras no computador. Se o relatório for dado em menos de seis (6) horas o combustível precisa de um aditivo antioxidante para ser usado de acordo com o padrão europeu EN 14214.

3.11. Determinação da composição dos vapores não condensáveis

A recolha de amostras dos vapores não condensáveis foi feita mediante um balão de alumínio e a sua análise foi realizada num analisador de gases de combustão. Primeiramente são colectados os vapores de pirólise usando o balão e de seguida são introduzidos no analisador. Faz-se por fim, a leitura da quantidade de hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono.

3.12. Caracterização dos finos de carvão

A caracterização dos finos de carvão produzido foi, assim como para a amostra de biomassa, dividida em seis etapas, onde foram analisadas a humidade, a densidade a granel, o teor de cinzas, o teor de voláteis, teor de carbono fixo e poder calorífico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo encontra-se subdividido em duas partes, onde são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos com a unidade laboratorial de pirólise montada, utilizando um reactor de leito fixo. A primeira parte trata das características do processo, abordando os diversos sistemas da unidade de pirólise, que compreendem a determinação da capacidade do reactor, operacionalidade do sistema de separação dos sólidos, a resistência térmica do isolante térmico e as condições de operação do condensador. A segunda parte compreende a caracterização da biomassa, dos produtos líquidos (bio-óleo), dos produtos gasosos (vapores não condensáveis) e dos produtos sólidos (carvão).

4.1. Processo de pirólise

4.1.1. Perfil de temperatura do reactor

Com base nas leituras de temperaturas feitas dentro do reactor durante os ensaios experimentais é determinado o perfil de temperatura do reactor estimando inicialmente a sua taxa de aquecimento média, para um tempo de serviço de aproximadamente 60 minutos e uma temperatura de serviço de aproximadamente 400°C por ensaio. A estabilidade térmica do reactor foi conseguida mediante o uso do isolamento térmico, o que reduziu as perdas de calor para o meio externo. Vide o perfil de temperatura do reactor na figura 4.1.

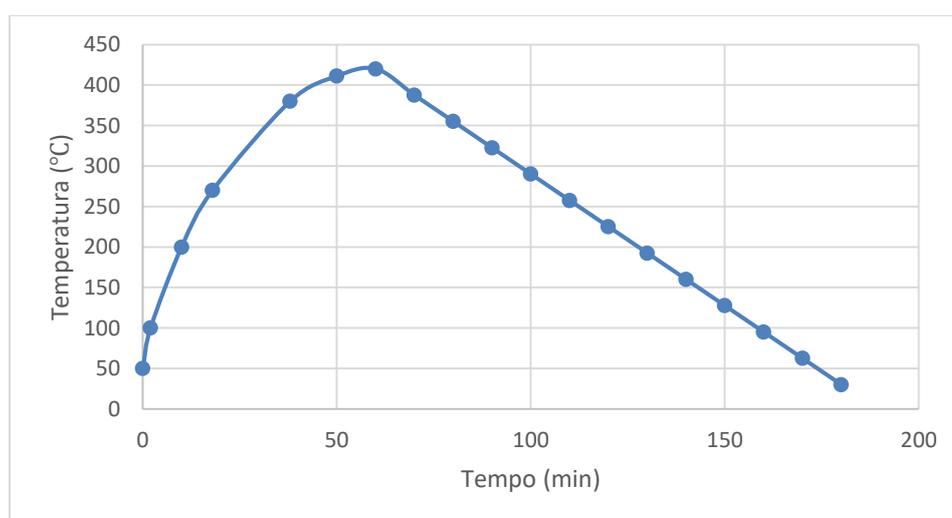


Figura 4.1 - Perfil de temperatura do reactor.

O reactor estava inicialmente à temperatura ambiente aproximadamente igual a 30°C, ligou-se o reactor e aqueceu-se à uma taxa de aquecimento média de aproximadamente 25°C/min. O reactor é desligado 60 minutos depois do início da operação e depois arrefece-se durante 2 horas até 30°C (temperatura ambiente).

4.1.2. Sistema de separação de sólidos

A separação dos sólidos foi feita num ciclone projectado e construído no âmbito do presente trabalho. Foram verificadas perdas significativas dos vapores de pirólise no ciclone, ocasionadas pelo facto de seu dimensionamento ter sido feito para uma velocidade de entrada do ciclone de 10 m/s, viscosidade de 0,035 cP e massa específica do gás de 0,472 kg/m³, referentes ao nitrogênio a 450°C que acabou não sendo usado devido a limitações económicas para a sua obtenção. No entanto, o ciclone permitiu uma boa separação dos sólidos, nomeadamente o carvão, partículas da amostra de biomassa e o óxido de cálcio na pirólise catalítica, na corrente dos vapores pirolíticos.

4.1.3. Resistência térmica do material isolante

Pela tabela A1-1 no anexo 1 para convecção livre assumiu-se um valor típico do coeficiente h de transferência de calor por convecção para $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ num cilindro, $h = 8 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$. Vide as demais assumções para o cálculo da conductividade térmica (k) do material isolante no anexo 1.

A tabela 4.1 apresenta os resultados da determinação da conductividade térmica do material isolante para a determinação da sua resistência térmica considerando válidas todas as assumções feitas para o efeito.

Tabela 4.1 - Determinação da conductividade térmica.

Tempo (minutos)	Temperatura Superfície Interna (°C)	Temperatura Superfície Externa (°C)	Temperatura Ambiente Externo (°C)	Espessura (m)	Conductividade Térmica ($\text{W}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$)
27	320,0	60,50	29,0	0,040	0,040
40	345,0	90,0	29,0	0,040	0,080
60	418,0	110,40	29,0	0,040	0,088

A tabela 4.1 foi baseada nos seguintes dados:

- ✓ Tempo: determina o tempo em que foram registadas as temperaturas durante a operação da unidade pirolítica;
- ✓ Temperatura Superfície Interna: temperatura da superfície interna do isolamento térmico.
- ✓ Temperatura Superfície Externa: temperatura da superfície externa do isolamento térmico;
- ✓ Temperatura Ambiente Externo: Temperatura do ambiente externo;
- ✓ Espessura: é a medida da espessura do isolamento térmico;
- ✓ Conductividade Térmica: representa o valor da conductividade térmica.

Dos dados das experiências obteve-se um valor médio de $0,070 \text{ W/m}\cdot\text{°C}$ para a conductividade térmica e uma resistência térmica de $0,410 \text{ m}^2\cdot\text{°C/W}$.

O valor da conductividade térmica encontrado ($0,070 \text{ W/m}\cdot\text{°C}$) é próximo ao valor encontrado pela Agência Regional da Energia e Ambiente da Região Autónoma da Madeira (aream) no Brasil para a argamassa de reboco para isolamento térmico (tipo ISODUR com 30% de humidade) de $0,079 \text{ W/m}\cdot\text{°C}$ e adequa-se aos parâmetros para isolamento térmico, nomeadamente baixo valor da conductividade térmica (entre $0,02$ a $0,20 \text{ W/m}\cdot\text{°C}$), baixa capacidade higroscópica, baixa massa específica, resistência mecânica compatível ao uso, incombustibilidade e estabilidade química.

4.1.4. Perfil de temperatura do condensador

Funcionando em co-corrente ou corrente paralela o condensador teve como temperaturas máximas registadas durante os ensaios: entrada da água de refrigeração a 28°C e saída a 29°C ; entrada dos vapores pirolíticos a 73°C e saída do bio-óleo a 34°C .

A figura 4.2 apresenta o perfil de temperatura no escoamento em corrente paralela no condensador, onde L representa o comprimento do condensador igual a $53,5 \text{ cm}$.

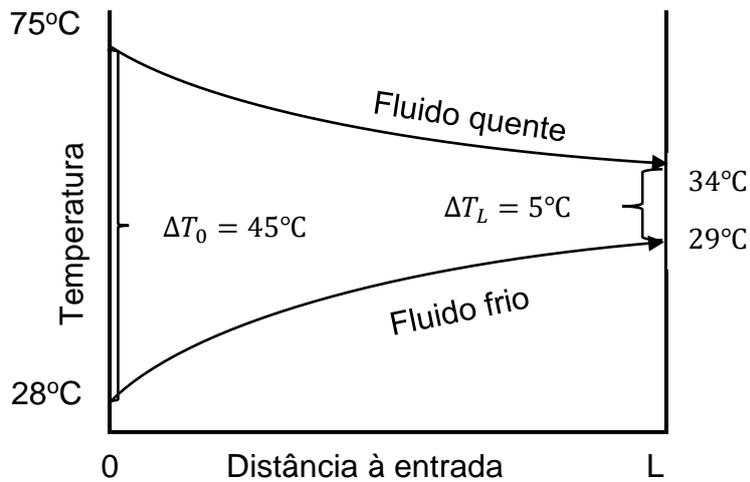


Figura 4.2 - Perfil de temperatura no condensador usado.

A figura 4.2 mostra a configuração de escoamento paralelo, na qual ambos os fluidos se deslocam na mesma direcção, com o fluido frio sofrendo uma elevação de temperatura e o fluido quente, uma queda de temperatura. Segundo Ozisik (1990), a temperatura de saída do fluido frio não pode ser mais elevada do que a do fluido quente. Por isso, a eficiência dos trocadores de calor com escoamento paralelo é limitada.

No entanto, como o fluido quente (vapores pirolíticos) se condensa formando o bio-óleo e transfere calor para o fluido frio (água), fazendo com que sua temperatura se eleve ao longo do percurso, o perfil de temperatura esperado de acordo com Ozisik (1990) é o representado na figura 4.3.

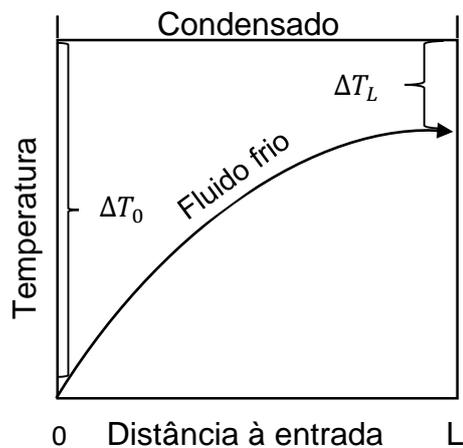


Figura 4.3 - Perfil de temperatura num condensador.

O perfil de temperatura encontrado difere do esperado por Ozisik pois apresenta um desvio da idealidade, ou melhor, o perfil estabelecido por Ozisik representa somente o instante em que os vapores são condensados e não ilustra a queda de temperatura do condensado que ocorre depois da mudança de fase ao longo do condensador até a saída do condensador.

4.1.5. Capacidade produtiva da unidade pirolítica

Para determinar a capacidade produtiva da unidade pirolítica foi primeiramente enchido o reactor com uma amostra de biomassa e depois foi retirada e pesada numa balança analítica de forma a ser conhecida a sua massa. De seguida, essa amostra foi processada na unidade pirolítica para obtenção de bio-óleo e foi registado o tempo de processamento.

A amostra usada para determinar a capacidade produtiva da unidade pirolítica foi uma mistura da casca da castanha de caju e do bagaço da cana-de-açúcar com uma massa de 3,220 kg. Do processo de produção que durou 6 horas foram adquiridos 1,550 kg de bio-óleo e 1,025 kg de carvão, perfazendo um rendimento de 48% para o bio-óleo. A luz desses dados, estima-se que a unidade pirolítica tenha a capacidade de produzir 1,50 kg de bio-óleo a cada 6 horas.

No entanto, este cálculo fornece a capacidade instalada, ou seja, a capacidade máxima de produção da unidade pirolítica, sem levar em conta ocorrências de falhas ou perdas.

A figura 4.4 apresenta o bio-óleo da mistura do bagaço da cana-de-açúcar e a casca da castanha de caju obtido no processo de pirólise não catalisada. Verifica-se a presença duas camadas de bio-óleo, uma de cor preta advinda da casca da castanha de caju e a outra com uma tonalidade acastanhada derivada do bagaço da cana-de-açúcar.



Figura 4.4 - Bio-óleo da mistura do bagaço da cana-de-açúcar e a casca da castanha de caju sem catálise.

4.2. Caracterização da biomassa

Para as experiências foram usadas como amostras a serradura da madeira de umbila, a casca da castanha de caju, a casca da batata reno e o bagaço da cana-de-açúcar.

A amostra que apresentou maior teor de humidade foi a serradura da madeira de umbila igual a 4.06% e a que apresentou o menor teor de humidade foi a casca da castanha de caju com 0.53%. Estes valores estão adequados aos parâmetros para a realização da pirólise, que é entre 7% e 15% (Samaniego, 2007). Estes valores garantem a produção de bio-óleo com baixo índice de humidade, o que aumenta seu potencial energético para o uso como combustível.

Tabela 4.2 - Caracterização da biomassa.

Análise imediata	Serradura da madeira de umbila	Casca da castanha de caju	Casca da batata reno	Bagaço da cana-de-açúcar
Humidade (%)	4,06	0,53	0,67	1,13
Teor de cinzas (%)	3,22	2,47	7,79	2,56
Teor de voláteis (%)	79,49	81,67	75,44	80,47
Carbono fixo (%)	17,29	15,85	16,77	16,97
Densidade a granel (kg/m ³)	233,93	766,88	890,28	175,88
PCS (kJ/kg)	18552	18389	17696	18596
PCI (kJ/kg)	17194	17031	16337	17237
PCU (kJ/kg)	16393	16926	16212	17013

Os resultados da análise imediata, densidade a granel e poder calorífico são mostrados na Tabela 4.2.

Para as cinzas, a amostra da casca da castanha de caju apresentou menor valor (2,47%), se comparado com as demais amostras que apresentaram até 7,79% para a casca da batata reno. Esses valores estão de acordo com os níveis descritos por Fernandes (2012), com 7,44% para folhas de bananeira e 8,04% para o pseudocaule.

O alto teor de voláteis apresentados pelas amostras (75,44% para a casca da batata reno, 79,49% para a serradura da madeira de umbila, 80,47% para o bagaço da cana-de-açúcar e 81,67% para a casca da castanha de caju) indica a quantidade de frações lignocelulósicas que são degradadas termicamente gerando os vapores e gases, favorecendo a formação de produtos líquidos e gasosos na pirólise.

A amostra que apresentou o maior valor de carbono fixo foi a serradura da madeira de umbila com 17,29% e a que apresentou o menor valor foi a casca da castanha de caju com 15,85%, que são valores próximos aos encontrados por Fernandes (2012) de 14,76% e 17,49% para a folha e o pseudocaule da bananeira respectivamente.

A amostra que apresentou maior poder calorífico foi o bagaço da cana-de-açúcar com 18596kJ/kg e a que apresentou menor foi a casca da batata reno com 17696 kJ/kg. De acordo com Camargo (2006), esses valores de PCS determinados para as amostras de biomassa usadas demonstram potencial para uso directo como combustível em processos de combustão, possuindo energia suficiente para a produção de calor em aplicações de escala industrial.

4.3. Caracterização dos produtos de pirólise

Na unidade pirolítica laboratorial foram realizados ensaios de pirólise catalítica e não catalítica, às amostras de biomassa, a 400°C, para posterior comparação da caracterização dos produtos obtidos nos diferentes ensaios.

Os produtos caracterizados foram o bio-óleo, os vapores não condensáveis e os finos de carvão.

No processo de pirólise foram coletados e pesados, o carvão e a fracção líquida composta por duas fases do bio-óleo (densa e leve).

Os ensaios de pirólise não catalisada foram realizados para as diferentes amostras de biomassa, nomeadamente a serradura da madeira de umbila, a casca da castanha de caju, a casca da batata reno, o bagaço da cana-de-açúcar e a mistura das quatro

biomassas em estudo. Para a realização dos ensaios de pirólise catalítica foram utilizadas as mesmas amostras usadas para os ensaios de pirólise não catalisada e foi usado o óxido de cálcio como catalisador.

Os resultados do balanço de massa dos produtos da pirólise da biomassa estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Balanço mássico.

Rendimento dos produtos	Serradura da madeira de umbila		Casca da castanha de caju		Casca da batata reno		Bagaço da cana-de-açúcar		Mistura das 4 amostras	
	Sem CaO	Com CaO	Sem CaO	Com CaO	Sem CaO	Com CaO	Sem CaO	Com CaO	Sem CaO	Com CaO
Bio-óleo (%)	24,0	35,5	34,0	31,0	42,4	45,5	36,8	33,0	38,4	43,0
Carvão (%)	50,0	50,0	44,0	50,0	36,0	37,5	27,2	34,5	38,0	35,0
Perdas (%)	26,0	14,5	22,0	19,0	21,6	17,0	27,2	34,5	23,6	22,0

Pela análise da tabela 4.3, verifica-se que se obteve menores rendimentos em bio-óleo, nas amostras da serradura da madeira de umbila e casca da castanha de caju comparando com os produtos sólidos (finos de carvão) tanto para os ensaios de pirólise não catalisada quanto para os ensaios de pirólise catalítica.

Tendo em conta o tipo de pirólise usada nos ensaios, nomeadamente pirólise intermédia, realizada a temperaturas baixas, estes resultados condizem com os esperados.

Do balanço, verificou-se que a amostra que registou um maior rendimento de bio-óleo foi a casca da batata reno tanto nos ensaios de pirólise catalisada quanto nos ensaios de pirólise não catalisada, concluindo que este resíduo é bom para a produção de bio-óleo. Igualmente, verificou-se que a serradura da madeira de umbila foi a amostra que sofreu uma grande alteração, em termos de rendimento do bio-óleo, quando catalisada com o óxido de cálcio, registando um aumento de 32% no seu rendimento comparando com o rendimento nos ensaios de pirólise não catalítica. A serradura da madeira de umbila e a casca da castanha de caju são as amostras que apresentaram os maiores rendimentos de carvão.

Os rendimentos em produtos gasosos (vapores pirolíticos não condensáveis) não foram determinados devido a falta de um meio de colecta de gases, tendo sido contabilizados junto das perdas gerais de cada ensaio.

A figura 4.5 mostra detalhes das perdas de materiais detectadas no sistema de pirólise. Os detalhes (a) e (b) ilustram as perdas do bio-óleo devido a sua retenção nas condutas.



Figura 4.5 - Perdas do bio-óleo na unidade pirolítica de leito fixo.

4.3.1. Composição dos vapores não condensáveis

A figura 4.6 refere-se à análise dos vapores não condensáveis durante o processamento da casca da batata reno com e sem a catálise.

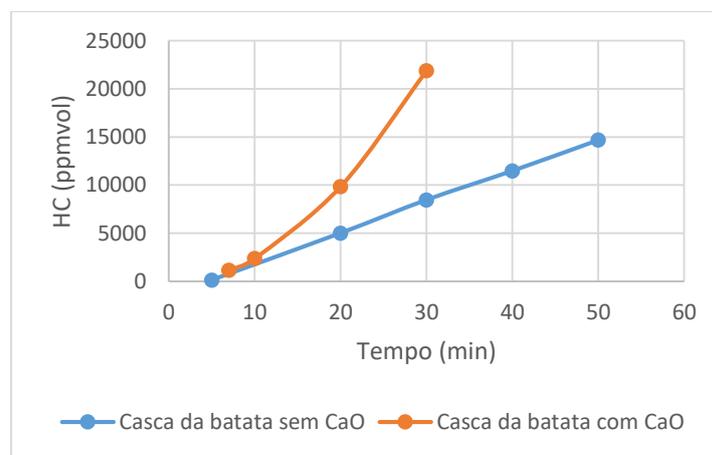


Figura 4.6 - Composição dos vapores não condensáveis.

Nota-se na figura 4.6 que com o decurso da reacção há um aumento de hidrocarbonetos nos vapores e que esse aumento é mais rápido e acentuado no processo com catálise.

Nos vapores não condensáveis foram encontradas também fracções de CO_2 e CO , como ilustra a figura 4.7 obtidos na produção do bio-óleo a partir da casca da batata reno, sendo o processo catalisado o que apresentou maiores fracções de CO_2 e CO .

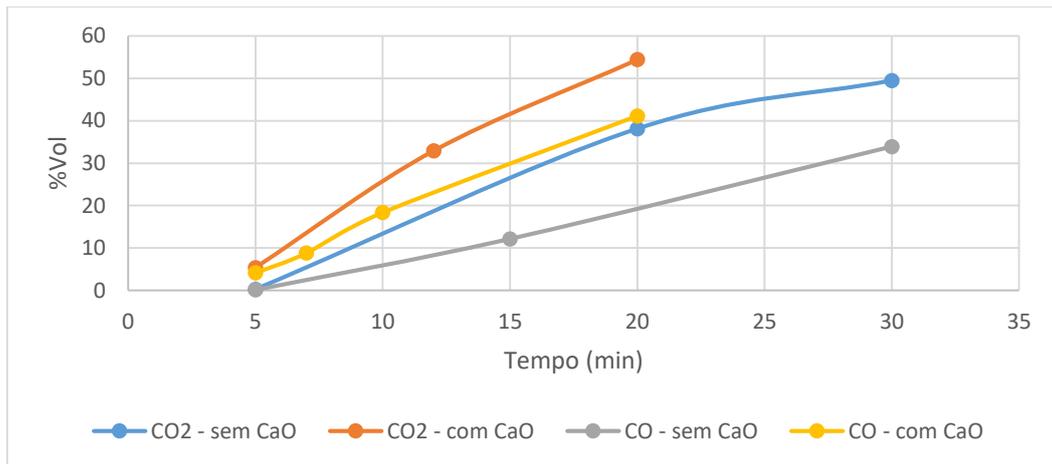


Figura 4.7 - Fração de CO₂ e CO nos vapores não condensáveis.

O CO₂ gerado durante a conversão da biomassa em bio-óleo por pirólise é posteriormente capturado através da fotossíntese, que conduz ao recrescimento da biomassa o que torna a biomassa uma forma de energia renovável.

4.3.2. Propriedades físicas e químicas do bio-óleo

As análises dos produtos obtidos com a unidade laboratorial pirólítica de leito fixo, confirmam a presença de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, principalmente carboxílicos, que possuem propriedades físico-químicas que atendem as especificações previstas para vários tipos de bio-óleo.

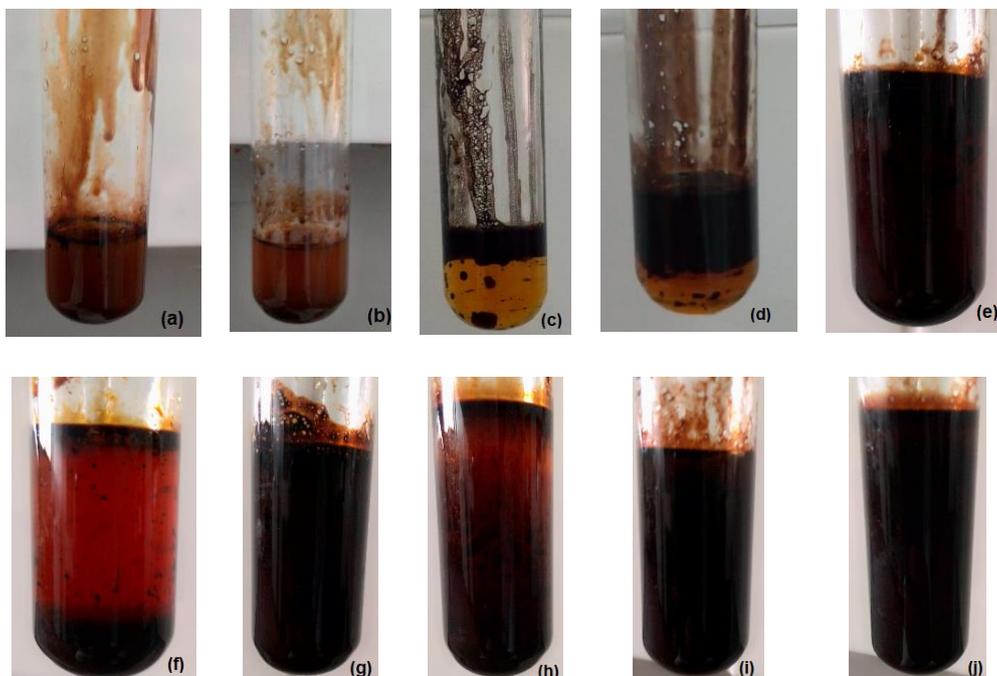


Figura 4.8 - Bio-óleo produzido na unidade pirólítica.

O detalhe (a) da figura 4.8 refere-se ao bio-óleo da serradura da madeira de umbila sem catálise, (b) refere-se ao bio-óleo da serradura da madeira de umbila com catálise, (c) e (d) referem-se ao bio-óleo da casca da castanha de caju sem e com catálise, respectivamente; (e) e (f) bio-óleo da casca da batata reno sem e com catálise, respectivamente; (g) e (h) bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar sem e com catálise, respectivamente; e (i) e (j) referem-se ao bio-óleo da mistura da serradura da madeira de umbila, casca da castanha de caju, casca da batata reno e bagaço da cana-de-açúcar, com e sem catálise, respectivamente.

As diferenças de cores verificadas devem-se, como a maior parte das propriedades físicas e químicas do bio-óleo, às propriedades da amostra de biomassa usada. Por exemplo, a amostra de bio-óleo da casca da castanha de caju tem uma tonalidade mais escura que a amostra de bio-óleo da serradura da madeira de umbila, o que se deve ao facto de a amostra de biomassa da casca da castanha de caju ser escura e a da serradura da madeira de umbila ser castanha clara.

4.3.2.1. Densidade aparente e pH do bio-óleo

A tabela 4.4 mostra as características de amostras de bio-óleo obtidas de diferentes biomassas no reactor de leito fixo como hipótese investigativa neste trabalho.

Tabela 4.4 - Características de amostras de bio-óleo obtidas por pirólise intermédia num reactor de leito fixo a 400°C.

Biomassa	Serradura da madeira de umbila		Casca da castanha de caju		Casca da batata reno		Bagaço da cana-de-açúcar		Mistura das 4 biomassas	
	Sem	Com	Sem	Com	Sem	Com	Sem	Com	Sem	Com
%líquido	24,0	35,5	34,0	31,0	42,4	45,5	36,8	33,0	38,4	43,0
pH	3,08	3,32	3,40	4,34	4,40	4,88	2,97	3,01	3,11	3,44
Densidade (g/cm ³)	1,034	1,026	1,009	0,999	1,031	1,025	1,050	1,026	1,031	1,028

Pelos valores obtidos do pH das amostras de bio-óleo, pode-se concluir como esperado, que o bio-óleo tem carácter ácido e por isso é importante escolher materiais adequados para o armazenamento. Oasmaa e Peacocke (2010) caracterizaram o bio-óleo de pirólise e obtiveram um pH no intervalo de 2 a 3, sendo um intervalo de valores similar ao encontrado nessa pesquisa de 2 a 5. As amostras de bio-óleo dos ensaios de pirólise catalítica apresentaram um pH maior que o das amostras dos

ensaios de pirólise não catalítica o que constitui uma melhoria na qualidade do bio-óleo.

Almeida (2008) caracterizou o bio-óleo de pirólise de palha de cana-de-açúcar e obteve um valor de densidade de $1,2 \text{ g/cm}^3$, sendo um valor próximo aos obtidos nessa pesquisa.

4.3.2.1. Viscosidade do bio-óleo

Para o ensaio foi usado o bio-óleo produzido a partir da mistura do bagaço da cana-de-açúcar e a casca da castanha de caju com densidade aparente igual a $1,30 \text{ kg/m}^3$.

Os resultados para a determinação da viscosidade são apresentados na tabela 4.5.

Para as demais amostras de bio-óleo, nomeadamente o bio-óleo da serradura da madeira de umbila com e sem catálise, o bio-óleo da casca da castanha de caju com e sem catálise, o bio-óleo da casca da batata reno sem e com catálise, o bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar sem e com catálise, e o bio-óleo da mistura da serradura da madeira de umbila, casca da castanha de caju, casca da batata reno e bagaço da cana-de-açúcar, com e sem catálise, não foi determinada a viscosidade devido ao facto de a quantidade de bio-óleo necessária para cada ensaio ser muito superior a quantidade de bio-óleo produzida.

Tabela 4.5 - Determinação do tempo de enchimento.

Experiência	Volume do balão (ml)	Tempo de enchimento (s)
1	50	59
2	50	70
3	50	78

Para uma média de tempo de escoamento das três amostras de 69 segundos obteve-se uma viscosidade de 322,50 cP. o valor encontrado nesse trabalho está muito acima do intervalo de valores estabelecido por Maurya *et al.*, (2016), que é entre 40 e 100 cP.

4.3.2.1. Estabilidade oxidativa do bio-óleo

Para as análises de estabilidade oxidativa foram usadas as amostras de bio-óleo produzidas a partir da serradura da madeira de umbila, a casca da castanha de caju e do bagaço da cana-de-açúcar com e sem catálise. São apresentados os resultados do teste Rancimat das amostras de bio-óleo na tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Período de indução das amostras de bio-óleo.

Experiência	Amostra	Período de indução
1	Serradura da madeira de umbila sem CaO	0,60 h
	Serradura da madeira de umbila com CaO	0,95 h
2	Bagaço da cana-de-açúcar sem CaO	0,40 h
	Bagaço da cana-de-açúcar com CaO	1,06 h
3	Casca da castanha de caju sem CaO	1,26 h
	Casca da castanha de caju com CaO	0,93 h

Pelos dados das análises, verificou-se que o bio-óleo da serradura da madeira de umbila com catálise assim como o bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar com catálise têm maior estabilidade oxidativa que o correspondente obtido sem catálise, um resultado esperado devido a possível redução dos grupos oxigenados do bio-óleo durante a produção catalisada.

Diferente do esperado, verificou-se que o bio-óleo da casca da castanha de caju sem catálise tem maior estabilidade oxidativa que o obtido com catálise o que pode ter sido ocasionado por alguma falha da máquina de rancimat.

Da análise da estabilidade oxidativa do bio-óleo produzido com e sem catálise verificou-se que o bio-óleo produzido com catálise é mais estável que o sem catálise, no entanto, de acordo com o padrão europeu EN 14214 deve-se aplicar em ambos um aditivo antioxidante, uma vez que o padrão estabelece um tempo mínimo de indução de 6 horas pelo método de Rancimat.

4.3.2.1. Composição do bio-óleo

As análises de FTIR foram realizadas a fim de caracterizar os principais grupos funcionais de amostras de bio-óleo obtido através de pirólise em reactor de leito fixo. Os espectros de absorvância obtidos da análise FTIR ao bio-óleo encontram-se

representados graficamente nas figuras 4.9 e 4.10 seguintes. Através da análise das figuras referidas, e com base nos dados da tabela 3.2 presente no cap. 3.10.4., foi então possível identificar cada uma das bandas existentes nos espectros.

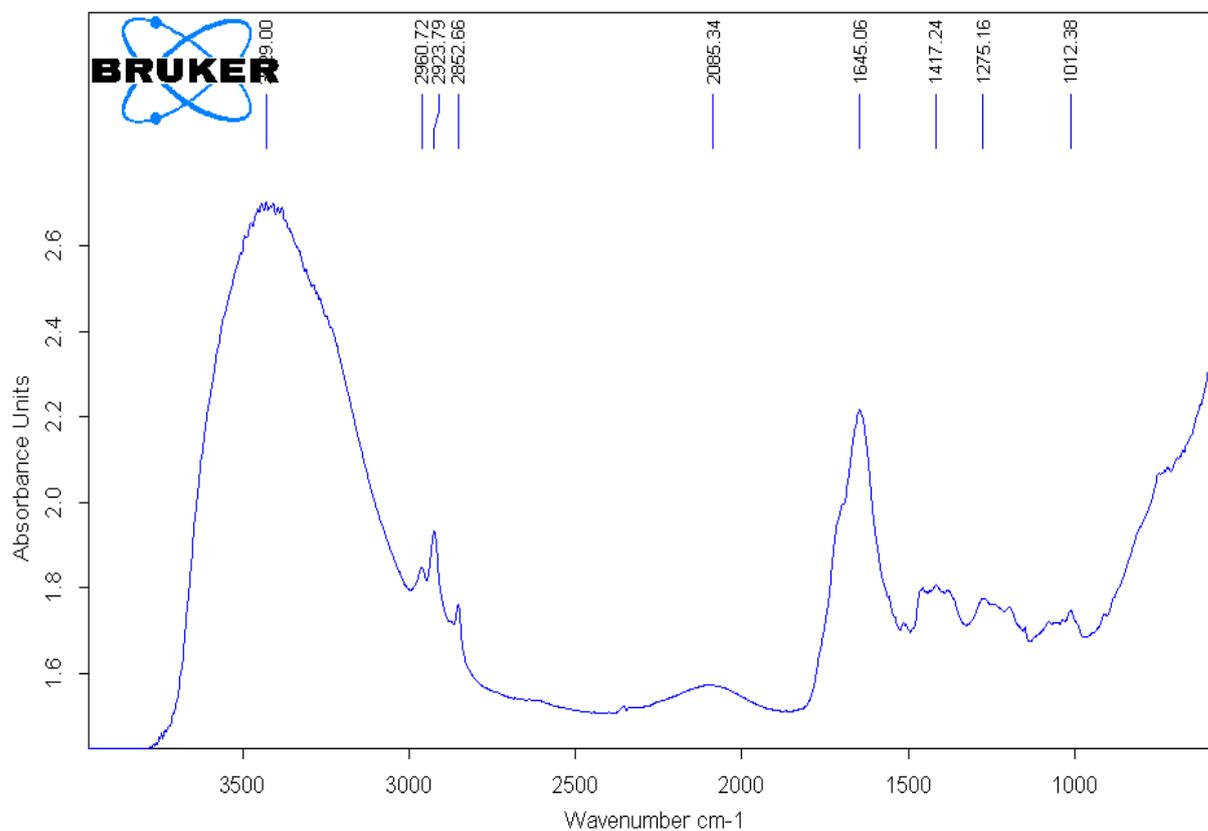


Figura 4.9 - Espectro do bio-óleo, obtido em processo de pirólise da casca da batata reno não catalisada.

Pela análise ao espectro de FTIR (figura 4.9) verifica-se uma banda de baixa intensidade na gama 675-800 cm^{-1} , que corresponde às vibrações dos grupos O-H, e que indicam a presença de compostos aromáticos. Na zona entre 1300-1150 cm^{-1} existe uma elevada intensidade das bandas, que correspondem às vibrações de grupos O-H (*bending*) e C-O (*stretching*), e que indicam a presença de compostos fenólicos, álcoois, ésteres e éteres no bio-óleo. Verificam-se bandas com maior intensidade na gama 1750-1650 cm^{-1} , correspondentes às vibrações dos grupos C=O (*stretching*), que indicam a presença de compostos oxigenados no bio-óleo produzido, nomeadamente, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Verifica-se ainda a presença de alcanos e compostos alifáticos devido à manifestação de absorvância nas gamas 3050-2800 cm^{-1} e 1475-1300 cm^{-1} , correspondentes às vibrações dos grupos C-H. A banda larga na região de 3600-3200 cm^{-1} é causada pelas vibrações de estiramento dos grupos O-H (água, álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos).

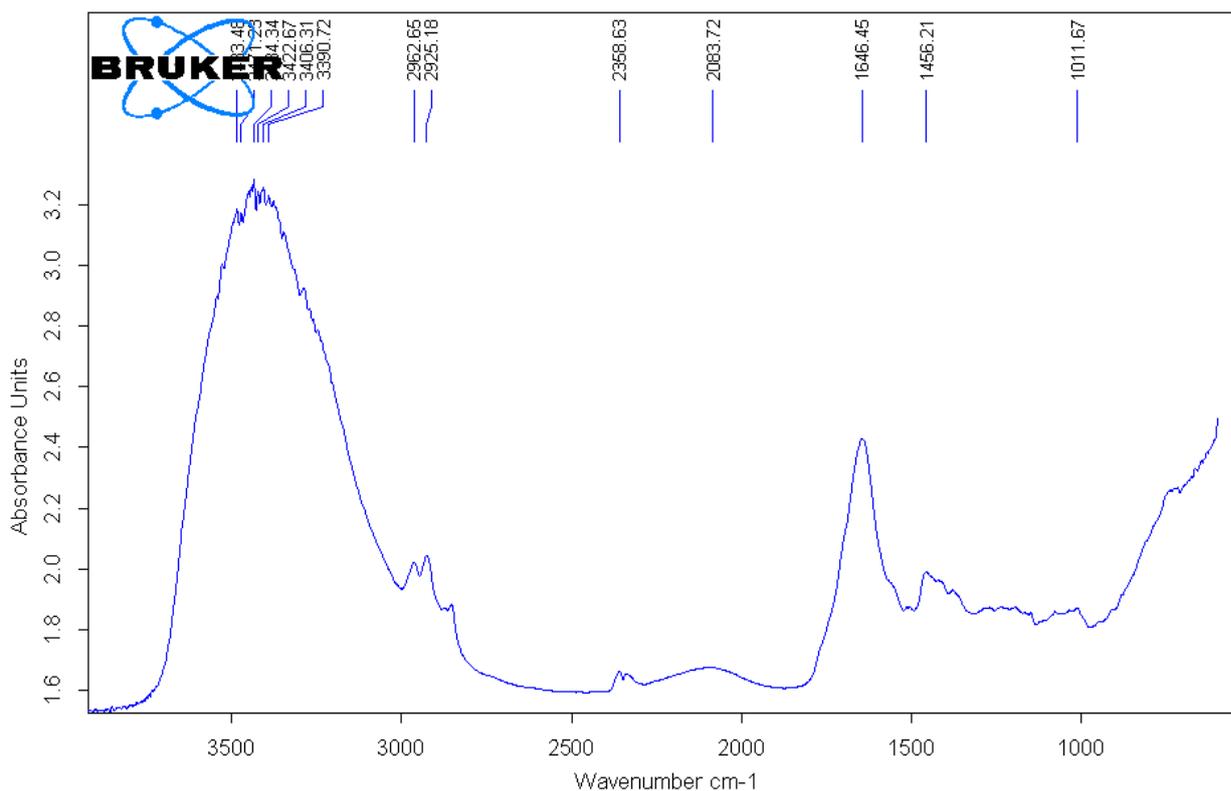


Figura 4.10 - Espectro do bio-óleo, obtido em processo de pirólise da casca da batata reno catalisada com CaO.

Pela análise ao espectro de FTIR (figura 4.10), as principais diferenças verificadas em relação ao espectro de FTIR da figura 4.9 correspondem a uma menor absorvância gamas 1300-1150 cm⁻¹ (corresponde aos grupos O=H e C-O) e 1475-1300 cm⁻¹ (relativas aos grupos C-H). A diminuição da absorvância na gama 1475-1300 cm⁻¹ pode indicar que o catalisador (CaO) foi responsável pelo favorecimento de reacções de *cracking*, formando hidrocarbonetos de menor peso molecular, melhorando assim a qualidade do bio-óleo. A diminuição da absorvância na gama 1300-1150 cm⁻¹ pode também indicar uma melhoria na qualidade do bio-óleo, pois indica uma diminuição dos compostos oxigenados no bio-óleo, nomeadamente, compostos fenólicos, álcoois, ésteres e éteres. Nota-se também (figura 4.10) uma perturbação na banda larga na região de 3600-3200 cm⁻¹ causada pelas vibrações de estiramento dos grupos O-H (água, álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos).

Em suma, o bio-óleo tem em sua composição: compostos aromáticos, fenóis, álcoois, ésteres, éteres, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, alcanos e compostos alifáticos.

Deste modo, pode-se concluir que o catalisador tem efeitos positivos no bio-óleo produzido.

4.3.3. Caracterização do carvão

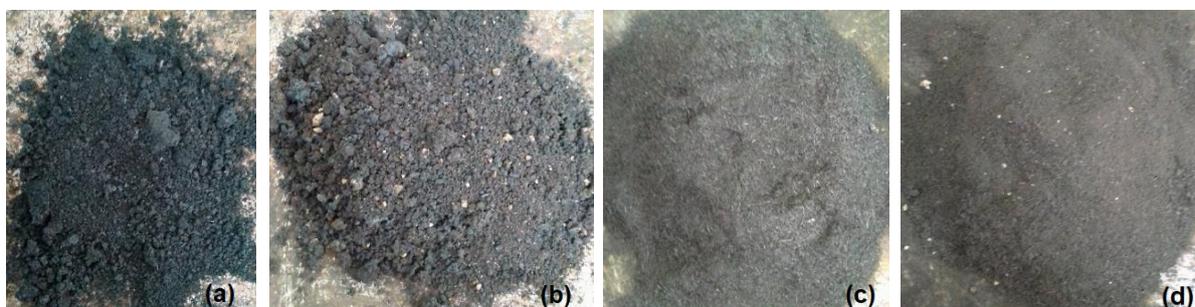


Figura 4.11 - Carvão produzido na unidade pirolítica.

O detalhe (a) refere-se ao carvão da casca da castanha de caju do processo não catalisado, (b) refere-se ao carvão da casca da castanha de caju do processo catalisado; (c) e (d) referem-se ao carvão do bagaço da cana-de-açúcar do processo não catalisado e do catalisado, respectivamente.

Os teores de humidade, material volátil, cinzas, carbono fixo, densidade a granel e poder calorífico das amostras de carvão obtidas da pirólise de biomassa estão apresentados nas tabelas 4.9 e 4.10. Foi percebido, durante os experimentos, que as amostras de carvão apresentam grande capacidade de absorção de humidade. As amostras do carvão com catalisador apresentaram altos valores de cinzas, quando comparadas as amostras do carvão sem catalisador, o que se deve a presença do catalisador contribuindo para uma redução do poder calorífico do carvão em cerca de 50%. Os altos valores de material volátil no carvão podem estar associados com a presença de bio-óleo que ficou impregnado, tendo sido verificado um leve aumento do material volátil para as amostras de carvão com catalisador em comparação com as amostras sem catalisador. Cardoso (2009) realizou pirólise de serragem de eucalipto também em regime de batelada, encontrando durante a análise imediata do carvão os seguintes resultados: Humidade = 4,40%; Teor de voláteis = 26%; Carbono fixo = 73,40% e Cinzas = 0,60%. O teor de material volátil das amostras de carvão desse trabalho variou em torno do valor obtido por Cardoso (2009).

As tabelas 4.9 e 4.10 apresentam os valores de poder calorífico de amostras de carvão obtidas durante os processos de pirólise. Cortez *et al.* (2008) cita valor de

poder calorífico superior de 31,7MJ/kg em amostras de carvão obtidas da pirólise de bagaço de cana-de-açúcar em reactor de leito fluidizado, no presente trabalho foram obtidos valores de 20 a 28MJ/kg e 7 a 13MJ/kg para carvão obtido sem catálise e com catálise, respectivamente sendo valores ligeiramente inferiores ao obtido por Cortez *et al.* (2008).

Tabela 4.7 - Análise imediata do carvão obtido sem a catálise.

Análise imediata	Serradura da madeira de umbila	Casca da castanha de caju	Casca da batata reno	Bagaço da cana-de-açúcar
Humidade (%)	4,40	2,99	8,23	4,01
Teor de cinzas (%)	3,72	5,44	25,30	8,44
Teor de voláteis (%)	30,88	40,66	27,82	24,63
Carbono fixo (%)	65,40	53,90	46,88	66,92
Densidade a granel (kg/m ³)	226,94	498,07	229,57	105,84
PCS (kJ/kg)	28016	25450	20795	27545
PCI (kJ/kg)	26657	24092	19436	26186
PCU (kJ/kg)	25374	23297	17629	25035

Tabela 4.8 - Análise imediata do carvão obtido com a catálise.

Análise imediata	Serradura da madeira de umbila	Casca da castanha de caju	Casca da batata reno	Bagaço da cana-de-açúcar
Humidade (%)	3,55	2,45	3,97	3,98
Teor de cinzas (%)	39,25	35,02	56,35	39,55
Teor de voláteis (%)	42,56	50,34	37,95	38,73
Carbono fixo (%)	18,19	14,64	5,70	21,72
Densidade a granel (kg/m ³)	319,73	516,07	307,89	188,12
PCS (kJ/kg)	12810	12800	7520	13463
PCI (kJ/kg)	11451	11442	6162	12104
PCU (kJ/kg)	10956	11099	5817	11522

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1. Conclusões

No presente trabalho construiu-se uma unidade laboratorial pirolítica de leito fixo para a obtenção de bio-óleo por pirólise catalítica, caracterizou-se as amostras de biomassa, bem como os produtos de pirólise (o bio-óleo, os vapores não condensáveis e o carvão) e chegou-se às seguintes conclusões:

- A unidade pirolítica com reactor de leito fixo responde satisfatoriamente aos objectivos para os quais foi construído possibilitando a produção de bio-óleo por pirólise catalítica bem como a sua colecta.
- Pela baixa taxa de aquecimento média de 25°C/min utilizada no processo de pirólise, o tempo de residência dos gases no reactor e os rendimentos de bio-óleo entre 30 e 50%, conclui-se que o processo pirolítico é intermédio, ou seja, pirólise intermédia da biomassa estando entre a pirólise lenta com rendimentos em bio-óleo até 30% e a pirólise rápida com taxa de aquecimento entre 10 e 200°C/seg.
- As amostras de biomassa usadas nos ensaios de pirólise apresentaram valores adequados aos parâmetros para a realização da pirólise: teor de humidade no intervalo de 0,53 a 4,06% e teor de cinzas no intervalo de 2,47% a 7,79%. Apresentaram também bons valores de poder calorífico superior (17696 a 18596kJ/kg) valores que demonstram potencial para uso directo como combustível em processos de combustão.
- O bio-óleo produzido tem em sua composição: compostos aromáticos, fenóis, álcoois, ésteres, éteres, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, alcanos e compostos alifáticos.
- O bio-óleo obtido por pirólise apresenta elevada acidez e alta viscosidade. Tais características negativas do bio-óleo foram melhoradas mediante a pirólise catalisada.
- O catalisador usado (CaO) mostrou-se eficiente para o processo de melhoria na qualidade do bio-óleo. No entanto, contamina o carvão reduzindo o seu poder calorífico.

Os catalisadores utilizados, para além de favorecerem a produção de um bio-óleo com melhor qualidade, não devem contaminar o *bio-char* (carvão) produzido, pois

este sub-produto tem também grande valor comercial e pode ser aproveitado para determinadas aplicações comerciais como, por exemplo, na remediação dos solos.

Tornou-se evidente pelos dados de todos os testes com o bio-óleo obtido, a necessidade de realizar a destilação da fracção leve colectada, para separação da fase densa e desta forma obter resultados mais precisos.

No entanto, o método aplicado para a conversão térmica de biomassa em bio-óleo, na unidade pirolítica desenvolvida, mostrou-se eficiente e o bio-óleo obtido atende às especificações previstas podendo ser usado nas diversas aplicações citadas no trabalho.

Este trabalho, em conjunto com outros que têm vindo a ser efectuados, contribui para o crescente conhecimento das características de uma biomassa de grande interesse, nomeadamente os resíduos alimentares, que são produzidos diariamente, e podem ser valorizados.

5.2. Recomendações

Para trabalhos futuros recomenda-se:

- Uso de meio de aquecimento com um melhor sistema de controlo que permita a livre manipulação dos parâmetros de produção como a temperatura e taxa de aquecimento.
- Uso de nitrogénio para a criação do meio pirolítico (ambiente livre de oxigénio) no reactor.
- Explorar a influência da temperatura e tempos de reacção e da granulometria da biomassa usada como matéria-prima, bem como o tipo e a massa de catalisador para a obtenção do bio-óleo.
- Realizar a destilação da fracção leve coletada, para separação da fase densa e desta forma obter resultados mais precisos. Para esse processo pode ser empregada uma temperatura de 100°C, mantida por 1 hora.
- Determinar o poder calorífico do bio-óleo.

BIBLIOGRAFIA

- ABNT. (1986). *Carvão vegetal – Análise imediata – Métodos de ensaio*. Rio de Janeiro.
- Al-Hamamre, Z., Saidan, M., Hararah, M., Rawajfeh, H., Alkhasawneh, E., e Al-Shannag, M. (2017). *Wastes and biomass materials as sustainable-renewable energy resources for Jordan* (Vol. 67). *Renew Sustain Energy Rev*.
- Almeida, M. B. (2008). *Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gás-óleo em craqueamento catalítico*. *Dissertação de mestrado. Mestrado em Ciências e tecnologia de processos químicos e bioquímicos*. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro.
- Basu, P. (2013). *Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction: Practical Design and Theory* (2nd Ed ed.). (E. Inc., Ed.)
- Bridgwater, A. V. (2003). *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*. (Vol. 91). *Chemical Engineering Journal*.
- Bridgwater, T. (2006). *Biomass for energy*. *Journal of the Science of Food and Agriculture* (Vol. 86).
- Camargo, F. L. (2006). *Estudo da pirólise rápida de bagaço de cana em reator de leito fluidizado borbulhante*. *Tese de Doutorado*. EM/UNICAMP, Campinas, SP.
- Cardoso, A. d. (2009). *Biorrefinaria: investigação de processos físico-químico, fermentativo e térmico para o aproveitamento de serragem de eucalipto*. Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Santa Maria, RS: Tese de Doutorado em Química.
- Cortez, L. A., Lora, E. E., e Gómez, E. O. (2008). *Biomassa para energia*. Campinas: Unicamp.
- Demirbas, A. (2004). *Current Technologies for the Thermo-Conversion of Biomass into Fuels and Chemicals* (Vol. 26). *Energy Sources*.
- Dickerson, T., e J. Soria, J. (2013). *Catalytic fast pyrolysis: A review*, *Energies* (Vol. 6).
- Econergy, I. C. (2008). *Avaliação dos Biocombustíveis em Moçambique*. Maputo.
- Fagbemi, L., Khezami, L., e Capart, R. (2003). *Applied Energy* (Vol. 69).
- Fernandes, E. R. (2012). *Valorização de resíduos gerados na bananicultura por conversão termoquímica por pirólise*. *Dissertação de mestrado, Mestrado em Engenharia de Processos*. Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, Joinville.

- Gobal, H., Seal, D., e Saxena, R. (2008). *Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review*. (Vol. 12). Renew. Sustain. Energy Rev.
- Gómez, E. O., Cortez, L. A., Mesa, J. M., Seye, O., e Linero, F. A. (2003). *Projeto de pirólise rápida contínua de biomassa com ar em pirólise de leito fluidizado atmosférico*. In. 3. *Encontro de energia no meio rural*. Campinas.
- Huber, G. W., Iborra, S., e Corma, A. (2006). *Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering* (Vol. 106). Chem. Rev .
- Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Chowdhury, A. A., e Ashwath, N. (2012). *Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review*, *Energies* (Vol. 5).
- Karaj, S., Rehl, T., Leis, H., e Müller, J. (2010). *Analysis of biomass residues potential for electrical energy generation in Albania* (Vol. 14). Renew. Sustain. Energy Rev.
- Knothe, G., Van Genpen, J., e Krahl, J. (2005). *The Biodiesel Handbook*. Champaign, Illinois: Aocs Press.
- Lapple, C. E. (1951). *Processes use many collector types*. *Chemical Enginnerig*, 58.
- Liu, C., Wang, H., Karim, A., Sun, J., e Wang, Y. (2014). *Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass* (Vol. 43). Chem. Soc. Rev.
- Marconato, M., e Santini, G. (2008). *Alternativas para a geração de energia renovável no brasil: a opção pela biomassa*.
- Maurya, R., Ghosh, T., Saravaia, H., Paliwal, C., Ghosh, A., e Mishra, S. (2016). *Non-isothermal pyrolysis of de-oiled microalgal biomass: Kinetics and evolved gas analysis*, (Vol. 221). *Bioresour. Technol.*
- McKendry, P. (2002). *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass* (Vol. 83).
- Mesa, J. M. (2004). *Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização*. Tese de Doutorado, FEAGRI. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas.
- Mesa, L. R. (2011). *Estudo da pirólise de cana-de-açúcar integral*. Dissertação de mestrado. *Mestrado em Química*. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas.
- Oasmaa, A., e Peacocke, C. (2010). *Properties and fuel use of biomass-derived fast pyrolysis liquids. A guide*.
- Ozisik, N. M. (1990). *Transferência de calor, Um texto básico*. Rio de Janeiro, RJ: Guanabara Koogan S. A.

- Pariikh, J., Channiwala, S. A., e Ghosal, G. K. (2005). *A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. Fuel* (Vol. 84).
- Perry's. (1997). *Chemical Engineers' Handbook* (7 ed.). New York: McGraw-Hill.
- Ringer, M., Putsche, V., e Scahill, J. (2006). *Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment an Economic Analysis, Technical Report.*
- Roy, C., Blanchette, D., Korving, L., Yang, J., e Decaunia, B. (1997). *Development of a Novel Vacuum pyrolysis reactor with improved heat transfer potencial.*
- Samaniego, M. R. (2007). *Uso de biocombustível da pirólise rápida da palha de cana em um motor de ciclo Otto. Dissertação de Mestrado.* PSE/UNICAMP, Campinas, SP.
- Scragg, A. (2009). *Biofuels: Production, Application and Development.* Cambridge (United Kingdom): Cambridge University Press.
- Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Ltd.* (Vol. 8).
- Vieira, A. (2012). *Caracterização da Biomassa Proveniente de Resíduos Agrícolas para geração de energia. 56p. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Energia na Agricultura.* Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel.
- Wagenaar, B. M., Venderbosch, R. H., Carroasco, J., Strenziok, R., e Vander AS, B. J. (2001). *Rotating Cone bio-oil production and applications.*
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., e Luo, Z. (2017). *Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review* (Vol. 62). *Prog. Energy Combust. Sci.*
- Xiu, S., e Shahbazi, A. (2012). *Bio-oil production and upgrading research: A review* (Vol. 16). *Renew. Sustain. Energy Rev.*
- Yorgun, S., e Yildiz, D. (2015). *Slow pyrolysis of paulownia wood: Effects of pyrolysis parameters on product yields and bio-oil characterization, J. Anal. Appl. Pyrolysis.* (Vol. 114).
- Zhang, L., Xu, C., e Champagne, P. (2010). *Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass* (Vol. 51). *Energy Convers. Manag.*

ANEXOS

Anexo 1

Métodos de preparação da matéria-prima.

Moagem

- ✓ Equipar e ligar o moinho devidamente;
- ✓ Triturar um pouco a amostra seca com auxílio das mãos;
- ✓ Introduzir a amostra gradualmente no moinho de marca Retsch enquanto esta é continuamente moída até o moinho encher;
- ✓ Desligar e remover a amostra moída.

O bagaço da cana-de-açúcar foi primeiramente moído no moinho da marca Crompton controls.

Classificação da amostra

a) Teor de humidade

- ✓ Ligar o analisador de humidade e com o auxílio da pinça colocar a película de alumínio dentro do analisador de humidade e depois tarar o analisador;
- ✓ Depois de tarar o analisador, usando a espátula, colocar de forma dispersa aproximadamente 1 grama da amostra na película;
- ✓ Colocada a amostra na película de alumínio, clica-se no botão que inicia o processo de medição, onde a amostra é mantida sob uma temperatura de 105°C até que a variação de massa por unidade de tempo tenda para zero e o aparelho emite um sinal sonoro.

b) Densidade a granel

- ✓ Primeiro pesamos três balões vazios;
- ✓ Coloca-se a amostra nos balões até a linha que demarca o volume, compactando-a de forma a eliminar todos os espaços vazios no balão;
- ✓ Pesam-se os balões com a amostra para a cálculo da densidade.

c) Teor de cinzas

- ✓ Retira-se da estufa, a amostra com diâmetro menor que 0.475 mm, depois de 24 horas de secagem e coloca-se imediatamente dentro de um dessecador;

- ✓ De seguida, com o auxílio de uma balança analítica, de acordo com a NORMA ASTM Padrão D-1102 pesa-se 2 gramas de amostra previamente seca num cadinho cerâmico também previamente seco em uma estufa;
- ✓ Depois, o cadinho com a amostra é colocado na mufla por 15 horas a 600°C.
- ✓ Após esse procedimento, as amostras foram retiradas da mufla e alocadas em um dessecador para o resfriamento e em seguida a pesagem, e determinação do teor de cinzas (ABNT, 1986).

Perfil de temperatura da mufla

- ✓ A mufla estava inicialmente a temperatura do ambiente aproximadamente igual a 30°C, ligou-se a mufla e aqueceu-se à uma taxa de aquecimento de 4 °C/*min*;
- ✓ Mantem-se a mufla a uma temperatura estável de 600°C, durante 15 horas depois de colocar a amostra e depois arrefece-se durante 4 horas até 30°C (temperatura ambiente);

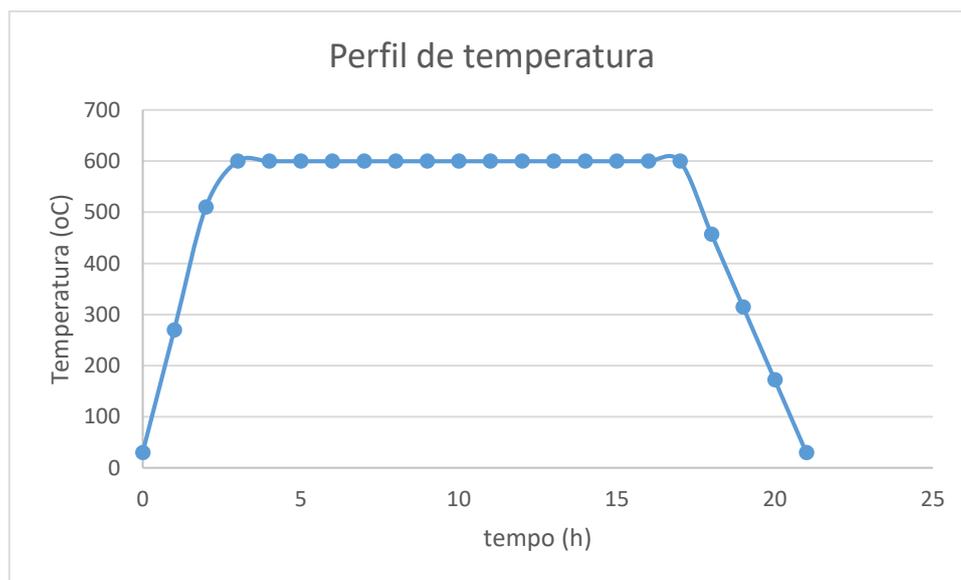


Figura A1-1 - Perfil de temperatura na mufla durante a determinação do teor de cinzas.

d) Teor de voláteis

- ✓ Retira-se da estufa, a amostra com diâmetro menor que 0.475 mm, depois de 24 horas de secagem e coloca-se imediatamente dentro de um dessecador;
- ✓ Com o auxílio da balança analítica, de acordo com a NORMA ASTM E-872 pesa-se 1 grama da amostra e colocar num cadinho metálico com tampa, previamente calcinado para eliminar a humidade e reduzir erros;

- ✓ Depois disso a amostra é colocada na mufla à uma temperatura de 950°C por um período de 7 minutos, com a finalidade de ser carbonizada;
- ✓ Em seguida, os cadinhos são removidos, arrefecidas num dessecador e pesados para determinar a perda de massa devido a volatilização (ABNT, 1986).

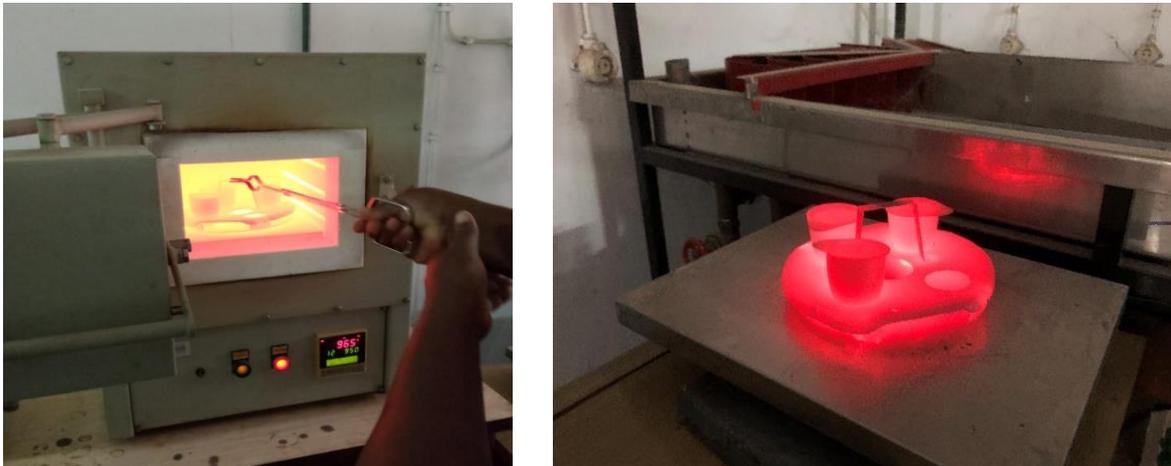


Figura A1-2 - Mufla, à esquerda e cadinhos metálicos depois da carbonização da amostra, à direita.

e) Poder calorífico

O PCS é a quantidade de calor libertada na combustão de uma unidade de massa de combustível considerando a água de formação e água da humidade do combustível no estado líquido, o PCI a quantidade de calor libertada sem considerar a evaporação de água de formação do combustível mais a quantidade de água da humidade do combustível. O PCU é a quantidade de calor libertada útil, descontada a quantidade de calor usada para evaporar a água de formação e a humidade do combustível (Cortez *et al.*, 2008).

Resistência térmica do material isolante

A resistência térmica (R) de um material corresponde à dificuldade de transmissão de calor e é determinada pela equação 3.10 (Ozisik, 1990):

$$R = \frac{t}{kA_m} \quad (3.10)$$

Onde

$$A_m = \frac{A_1 - A_2}{\ln(A_1/A_2)} \quad (3.11)$$

Quando

$$A_0 = 2\pi aH : \text{área da superfície interna do cilindro.} \quad (3.12)$$

$$A_1 = 2\pi bH : \text{área da superfície externa do cilindro.} \quad (3.13)$$

$$A_m : \text{média logarítmica da área.} \quad (3.14)$$

$$t = b - a : \text{espessura do cilindro.} \quad (3.15)$$

Determinação da Condutividade térmica (k)

Para o cálculo da condutividade térmica (k) do material isolante, considerar-se-á que:

- ✓ O isolamento é um cilindro oco com raio interno $r = a$ e raio externo $r = b$ com aquecimento na superfície interna a uma taxa $q_0 \text{ W/m}^2$;
- ✓ Dissipa convectivamente calor pela superfície externa para o ar atmosférico à temperatura T_∞ com coeficiente de transferência de calor h ;
- ✓ Não há geração de energia no meio;
- ✓ Condutividade térmica do sólido constante.

Pela técnica de resistência térmica conforme a equação (Ozisik, 1990):

$$2\pi aHq_0 = \frac{T_1 - T_2}{\ln(b/a) / 2\pi kH} = \frac{T_2 - T_\infty}{1 / 2\pi bHh}$$

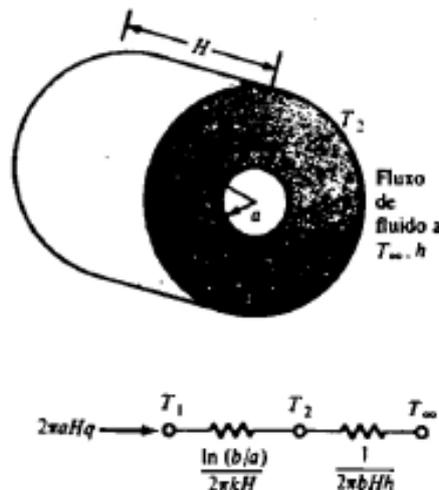


Figura A1- 3 - Nomenclatura sobre o conceito de resistência térmica.

Tabela A1-1: Valores típicos do coeficiente h de transferência de calor por convecção (Ozisik, 1990).

Tipo de fluxo	$h, W/(m^2 \cdot ^\circ C)$
<i>Convecção livre, $\Delta T = 25^\circ C$</i>	
• Placa vertical de 0,25 m em:	
Ar atmosférico	5
Óleo de máquina	37
Água	440
• Cilindro horizontal com 0,02 m de DE*	
Ar atmosférico	8
Óleo de máquina	62
Água	741
• Esfera de 0,02 m de diâmetro em:	
Ar atmosférico	9
Óleo de máquina	60
Água	606
<i>*Convecção forçada</i>	
• Ar atmosférico a $25^\circ C$ com $U_\infty = 10$ m/s sobre uma placa lisa:	
$L = 0,1$ m	39
$L = 0,5$ m	17
• Fluxo, a 5 m/s, num cilindro com 1 cm de DE, com:	
Ar atmosférico	85
Óleo de máquina	1.800
• Água a 1 kg/s dentro de um tubo de 2,5 de DI†	10.500
<i>Água fervente a 1 atm</i>	
• Massa fervendo em um recipiente	3.000
• Massa fervendo no fluxo de calor máximo	35.000
• Película fervendo	300
<i>Condensação a vapor a 1 atm</i>	
• Condensação pelicular em tubos horizontais	9.000-25.000
• Condensação pelicular em superfícies verticais	4.000-11.000
• Condensação goticular	60.000-120.000

*DE = diâmetro externo.

†DI = diâmetro interno.

Sistema de Rancimat

No sistema Rancimat, uma amostra é aquecida e o ar passa pelo líquido. O ar passa por uma célula de Condutividade preenchida com água.

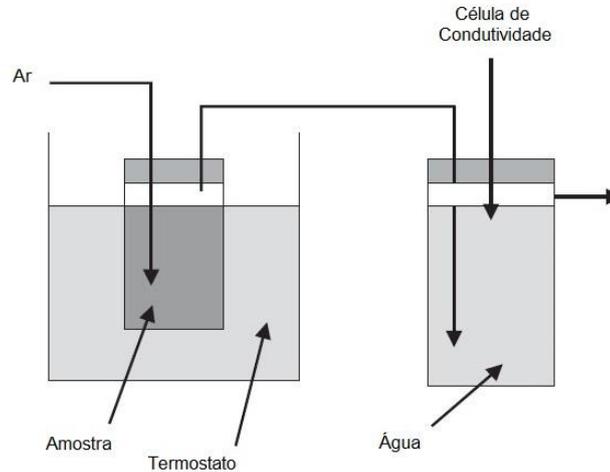


Figura A1- 4 - Método Rancimat para análise de estabilidade oxidativa (Scragg, 2009).

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

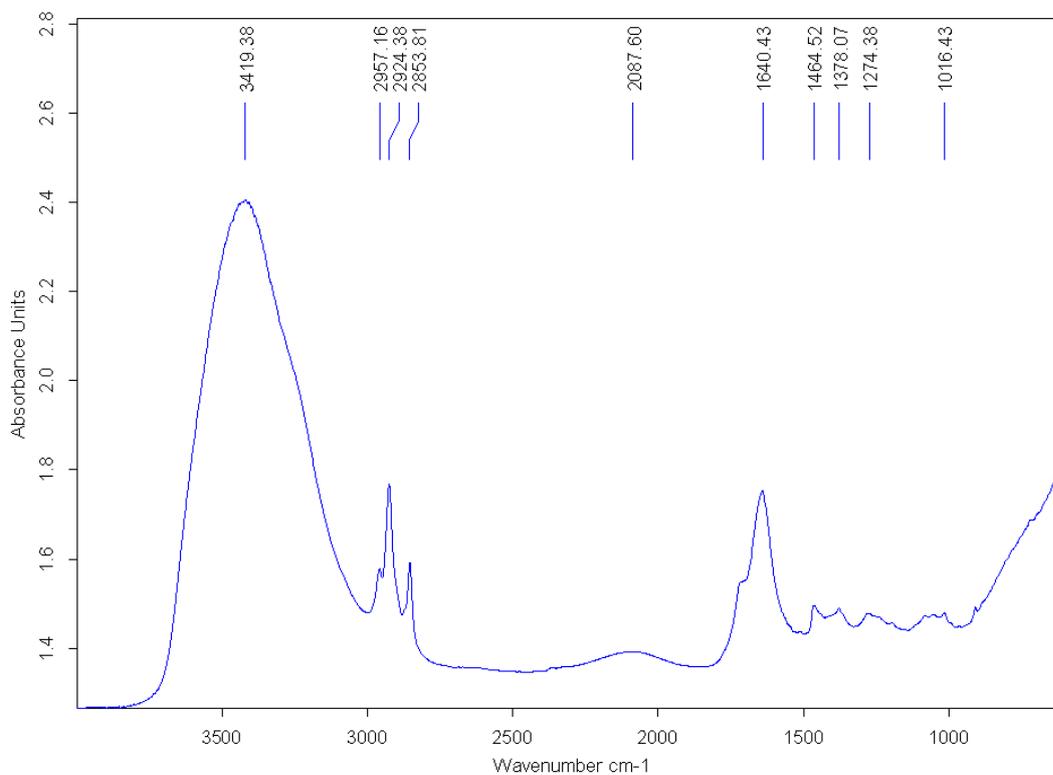


Figura A1-5- Espectro do bio-óleo obtido em processo de pirólise da Mistura das biomassas catalisada com CaO.

Tabela A1-2: Padrão europeu de biodiesel EN 14214, (adaptado de (Knothe *et al*, 2005)).

Propriedade	Método de teste	Limites		Unidade
		Mínimo	Máximo	
Conteúdo de Éster	EN 14103	96,5	-	% (M/M)
Densidade; 15°C	EN ISO 3675, EN ISO 12185	860	900	kg/m ³
Viscosidade; 40°C	EN ISO 3104, ISO 3105	3,5	5,0	mm ² /s
Ponto de Fulgor	EN ISO 3679	120	-	°C
Conteúdo de Enxofre	EN ISO 20846, EN ISO 20884	-	10,0	mg/kg
Resíduo de Carbono	EN ISSO 10370	-	0,30	% (M/M)
Número de Cetano	EN ISO 5165	51	-	-
Cinza Sulfatada	ISSO 3987	-	0,02	% (M/M)
Conteúdo de Água	EN ISO 12937	-	500	mg/kg
Contaminação Total	EN 12662	-	24	mg/kg
Corrosão de Cobre (3h, 50 °C)	EN ISO 2160	-	1	tira
Estabilidade Oxidativa, 110°C	EN 14112	6,0	-	hora
Conteúdo de Ácido	EN 14104	-	0,5	mg KOH/g
Conteúdo de Iodo	EN 14111	-	120	g Iodo/100g
Conteúdo de Ác. Linolênico	EN 14103	-	12	% (M/M)
FAME ≥ 4 Duplas Ligações	-	-	1	% (M/M)
Conteúdo de Metanol	EN 14110	-	0,20	% (M/M)
Conteúdo de Monoglicerídeos	EN 14105	-	0,80	% (M/M)
Conteúdo de Diglicerídeos	EN 14105	-	0,20	% (M/M)
Conteúdo de Triglicerídeos	EN 14105	-	0,20	% (M/M)
Glicerina Livre	EN 14105, EN 14106	-	0,02	% (M/M)
Glicerina Total	EN 14105	-	0,25	% (M/M)
Metais Alcalinos (Na+K)	EN 14108, EN 14109	-	5,0	mg/kg
Metais Alcalinos Terr.(Ca+Mg)	EN 14538	-	5,0	mg/kg
Conteúdo de Fósforo	EN 14107	-	10,0	mg/kg

Anexo 2

Tabela A2-1: Período de indução das amostras de bio-óleo da serradura da madeira de umbila.

Exp.	Amostra	Data de determinação	Temperatura	Período de indução	Sensibilidade de avaliação
1	Serradura da madeira sem CaO	12.01.2022 12:26:11	110°C	0,77 h	1
	Serradura da madeira com CaO	12.01.2022 12:26:17	110°C	0,99 h	1
2	Serradura da madeira sem CaO	12.01.2022 12:26:18	110°C	0,27 h	1
	Serradura da madeira com CaO	12.01.2022 12:26:19	110°C	0,89 h	1
3	Serradura da madeira sem CaO	12.01.2022 12:26:20	110°C	0,68 h	1
	Serradura da madeira com CaO	12.01.2022 12:26:21	110°C	0,97 h	1

Tabela A2-2: Período de indução das amostras de bio-óleo da casca da castanha de caju.

Exp.	Amostra	Data de determinação	Temperatura	Período de indução	Sensibilidade de avaliação
1	Casca da castanha de caju sem CaO	11.01.2022 12:16:26	110°C	2,11 h	1
	Casca da castanha de caju com CaO	11.01.2022 12:16:27	110°C	0,93 h	1
2	Casca da castanha de caju sem CaO	11.01.2022 12:16:28	110°C	0,47 h	1
	Casca da castanha de caju com CaO	11.01.2022 12:16:29	110°C	0,03 h	1
3	Casca da castanha de caju sem CaO	11.01.2022 12:16:30	110°C	1,19 h	1
	Casca da castanha de caju com CaO	11.01.2022 12:16:31	110°C	0,03 h	1

Tabela A2-3: Período de indução das amostras de bio-óleo da serradura da madeira de umbila.

Exp.	Amostra	Data de determinação	Temperatura	Período de indução	Sensibilidade de avaliação
1	Bagaço da cana-de-açúcar sem CaO	13.01.2022 13:43:08	110°C	0,12 h	1
	Bagaço da cana-de-açúcar com CaO	13.01.2022 13:43:08	110°C	0,79 h	1
2	Bagaço da cana-de-açúcar sem CaO	13.01.2022 13:43:09	110°C	0,38 h	1
	Bagaço da cana-de-açúcar com CaO	13.01.2022 13:43:10	110°C	1,10 h	1
3	Bagaço da cana-de-açúcar sem CaO	13.01.2022 13:43:11	110°C	0,71 h	1
	Bagaço da cana-de-açúcar com CaO	13.01.2022 13:43:11	110°C	1,30 h	1

Tabela A2- 4: Registos da produção do bio-óleo da serradura da madeira de umbila sem catálise.

Temperatura do ambiente	27,8 °C
-------------------------	---------

	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Meio pirolítico	5	110
	10	260
	24	320
	30	370
	50	400
	60	420
	70	420

Tempo (min)	Temperatura da parede exterior do reactor (°C)	Temperatura da parede exterior do isolamento térmico (°C)
20	230	39,8
40	303	63,4
60	392	83,2
	Temperatura na entrada do condensador (gás)	Temperatura na saída do condensador (líquido)
20	57,8	30,7
40	66,2	31,2
60	67,0	33,5
	Temperatura da água na entrada do condensador (°C)	Temperatura da água na saída do condensador (°C)
20	26,7	28,8
40	26,7	28,6
60	26,7	28,6

	Primeiras gotas do bio-óleo	Última gota do bio-óleo
Tempo (min)	34	73
	Massa (g)	
Carvão	125	
Bio-óleo	60	

Matéria-prima usada	Massa (g)	Massa de catalisador (g)
Serradura de Umbila	250	0

Análise dos gases

Tempo (min)	HC (ppmvolm)	CO ₂ (%vol)	CO (%vol)	LAMBDA
5	127	22,3	8,8	0.406
10	125	22,2	8,5	0.385
15	511	21,4	8,4	0.272
20	1530	20,4	8,5	0.298
25	1572	19,3	8,3	0.337
30	1668	19,1	8,3	0.346
35	1661	18,8	8,2	0.359
40	1655	18,4	8,2	0.370
45	1750	18,2	8,2	0.377
50	3948	18,1	8,2	0.381
55	4400	17,9	8,2	0.385

Tabela A2-5: Registos da produção do bio-óleo da serradura da madeira de umbila com catálise.

Temperatura do ambiente	30,0°C
-------------------------	--------

	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Meio pirolítico	5	150
	10	230
	24	360
	30	380
	46	410

Tempo (min)	Temperatura da parede exterior do reactor (°C)	Temperatura da parede exterior do isolamento térmico (°C)
20	290	54,0
40	335	60,7
	Temperatura na entrada do condensador (gás)	Temperatura na saída do condensador (líquido)
20	53,5	31,8
40	55,0	30,5
	Temperatura da água na entrada do condensador (°C)	Temperatura da água na saída do condensador (°C)
20	28,0	29,0
40	28,0	29,2

	Primeiras gotas do bio-óleo	Última gota do bio-óleo
Tempo (min)	13	35
	Massa (g)	
Carvão	150	
Bio-óleo	71,2667	

Matéria-prima usada	Massa (g)	Massa de catalisador (g)
Umbila + CaO	200	50

Análise dos gases

Tempo (min)	HC (ppmvol)	CO ₂ (%vol)	CO (%vol)	LAMBDA
5	250	0,18	7,7	0,477
10	530	0,90	12,2	0,420
20	2620	7,70	14,9	0,421
30	8250	3,15	17	0,420

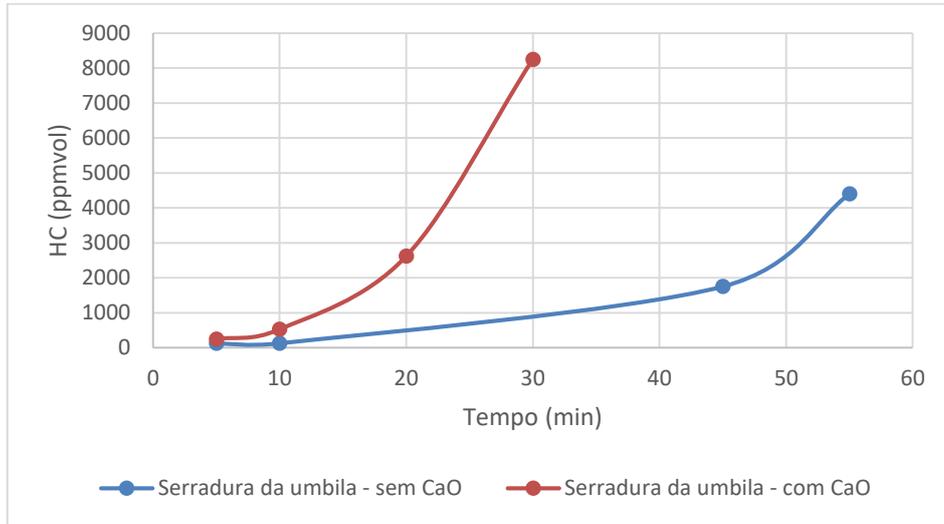


Figura A2-1: Análise dos vapores não condensáveis na produção do bio-óleo da serradura da madeira de umbila.

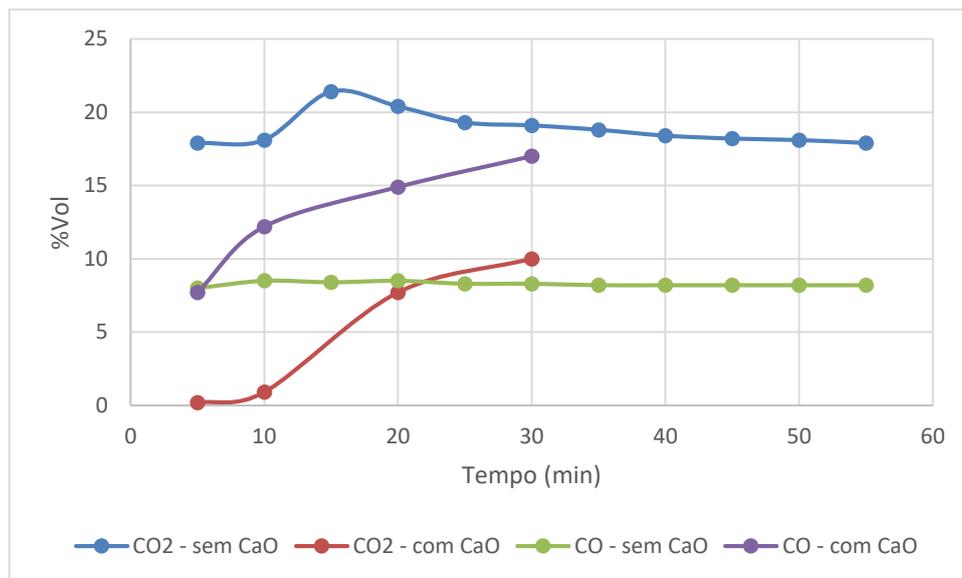


Figura A2-2: Análise dos vapores não condensáveis na produção do bio-óleo da serradura da madeira de umbila.

Tabela A2-6: Registos da produção do bio-óleo da casca da castanha de caju sem catálise.

Temperatura do ambiente	29,0°C
-------------------------	--------

	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Meio pirolítico	0	30
	8	200
	30	360
	45	390
	60	420
	75	450

Tempo (min)	Temperatura da parede exterior do rector (°C)	Temperatura da parede exterior do isolamento térmico (°C)
27	320	60,5
40	345	90,0
60	418	110,4
	Temperatura na entrada do condensador (gás)	Temperatura na saída do condensador (líquido)
20	56,2	30,8
40	71,4	31,2
60	72,8	31,2
	Temperatura da água na entrada do condensador (°C)	Temperatura da água na saída do condensador (°C)
20	27,2	29,0
40	27,2	29,2
60	27,2	29,2

	Primeiras gotas do bio-óleo	Última gota do bio-óleo
Tempo (min)	13min 20s	1h 20min
	Massa (g)	
Carvão	110	
Bio-óleo	85,4199	

Matéria-prima usada	Massa (g)	Massa de catalisador (g)
Casca de castanha	250	0

Análise dos gases

Tempo (min)	HC (ppmvol)	CO ₂ (%vol)	CO (%vol)	LAMBDA
5	115	0,12	0,44	0,464
10	280	19,94	0,72	0,412
15	1420	11,23	6,12	0,429
20	7100	11,33	6,83	0,429
25	8400	11,61	6,22	0,422
30	8450	11,35	6,23	0,422
35	9320	11,36	6,33	0,423
40	9000	10,63	5,98	0,423
45	10810	10,72	5,88	0,423
50	10866	10,44	7,39	0,429
55	11000	10,45	4,89	0,429
60	11259	10,38	5,00	0,422

Tabela A2-7: Registos da produção do bio-óleo da casca da castanha de caju com catálise.

Temperatura do ambiente	28,8°C
-------------------------	--------

	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Meio pirolítico	5	100
	8	200
	20	270
	37	380
	50	405
	60	420

Tempo (min)	Temperatura da parede exterior do reactor (°C)	Temperatura da parede exterior do isolamento térmico (°C)
27	320	60,5
40	345	90,0
60	418	110,4
	Temperatura na entrada do condensador (gás)	Temperatura na saída do condensador (líquido)
20	40,8	30,5
40	33,1	31,2
	Temperatura da água na entrada do condensador (°C)	Temperatura da água na saída do condensador (°C)
20	28,2	28,8
40	28,2	29,0
60	28,2	29,0

	Primeiras gotas do bio-óleo	Última gota do bio-óleo
Tempo (min)	16min 30s	58min
	Massa (g)	
Carvão	150,0	
Bio-óleo	61,56	

Matéria-prima usada	Massa (g)	Massa de catalisador (g)
Casca de castanha + CaO	200	50

Análise dos gases

Tempo (min)	HC (ppmvol)	CO ₂ (%vol)	CO (%vol)	LAMBDA
5	319	0,18	0,05	0,464
15	1418	0,70	0,30	0,412
20	4390	2,54	1,44	0,429
30	10740	6,52	4,23	0,429
40	11940	6,98	4,52	0,422
50	12650	7,40	4,81	0,422
60	15500	9,08	5,83	0,423

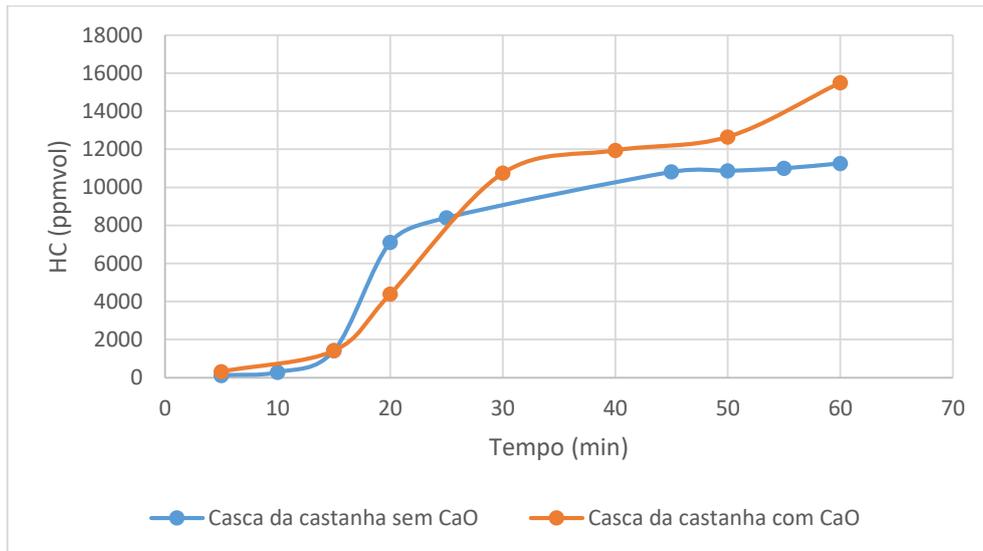


Figura A2-3: Análise dos vapores não condensáveis na produção do bio-óleo da casca da castanha de caju.

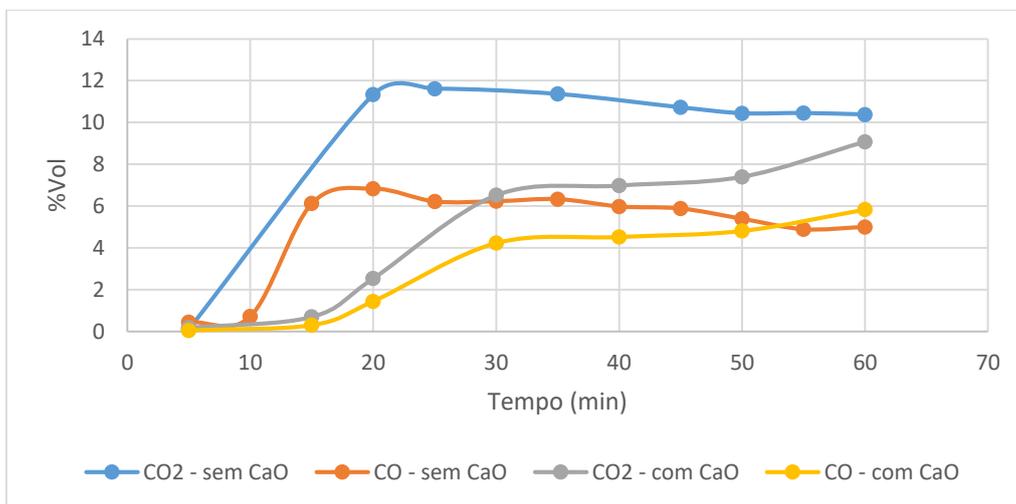


Figura A2-4: Análise dos vapores não condensáveis na produção do bio-óleo da casca da castanha de caju.

Tabela A2-8: Registos da produção do bio-óleo da casca da batata reno sem catálise.

Temperatura do ambiente	30,0°C
-------------------------	--------

	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Meio pirolítico	3	150
	5	230
	24	350
	30	370
	50	400
	60	415

Tempo (min)	Temperatura da parede exterior do reactor (°C)	Temperatura da parede exterior do isolamento térmico (°C)
20	290	54,0
40	335	60,7
60	396	72,5
	Temperatura na entrada do condensador (gás)	Temperatura na saída do condensador (líquido)
20	53,5	31,8
40	55,0	30,5
60	56,9	32,0
	Temperatura da água na entrada do condensador (°C)	Temperatura da água na saída do condensador (°C)
20	28,6	29,2
40	28,6	29,0
60	28,6	29,0

	Primeiras gotas do bio-óleo	Última gota do bio-óleo
Tempo (min)	17	50
	Massa (g)	
Carvão	90	
Bio-óleo	106	

Matéria-prima usada	Massa (g)	Massa de catalisador (g)
Casca da batata	250	0

Análise dos gases

Tempo (min)	HC (ppmvol)	CO ₂ (%vol)	CO (%vol)	LAMBDA
5	130	0,28	0,15	0,609
15	1480	17,32	12,16	0,649
20	5010	38,10	27,28	0,636
30	8460	49,46	33,88	0,635
40	11480	41,70	22,62	0,651
50	14670	55,64	30,94	0,649

Tabela A2-9: Registos da produção do bio-óleo da casca da batata reno com catálise.

Temperatura do ambiente	30,0°C
-------------------------	--------

	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Meio pirolítico	3	150
	5	235
	25	350
	30	370
	40	380

Tempo (min)	Temperatura da parede exterior do reactor (°C)	Temperatura da parede exterior do isolamento térmico (°C)
20	285	59,0
30	320	65,0
50	350	70,4
	Temperatura na entrada do condensador (gás)	Temperatura na saída do condensador (líquido)
20	55,0	31,0
30	55,0	32,0
50	55,3	32,0
	Temperatura da água na entrada do condensador (°C)	Temperatura da água na saída do condensador (°C)
20	28,2	29,0
30	28,2	29,2
50	28,4	29,0

	Primeiras gotas do bio-óleo	Última gota do bio-óleo
Tempo (min)	15	35
	Massa (g)	
Carvão	125	
Bio-óleo	91	

Matéria-prima usada	Massa (g)	Massa de catalisador (g)
Casca da batata + CaO	200	50

Análise dos gases

Tempo (min)	HC (ppmvol)	CO ₂ (%vol)	CO (%vol)	LAMBDA
5	856	5,38	4,15	0,616
6	1149	10,04	8,81	0,599
10	2380	22,20	18,35	0,613
15	2680	32,90	28,13	0,611
20	9860	54,38	41,10	0,615
25	10150	54,70	40,92	0,616
30	21880	38,02	20,78	0,588
35	22090	38,56	21,06	0,588

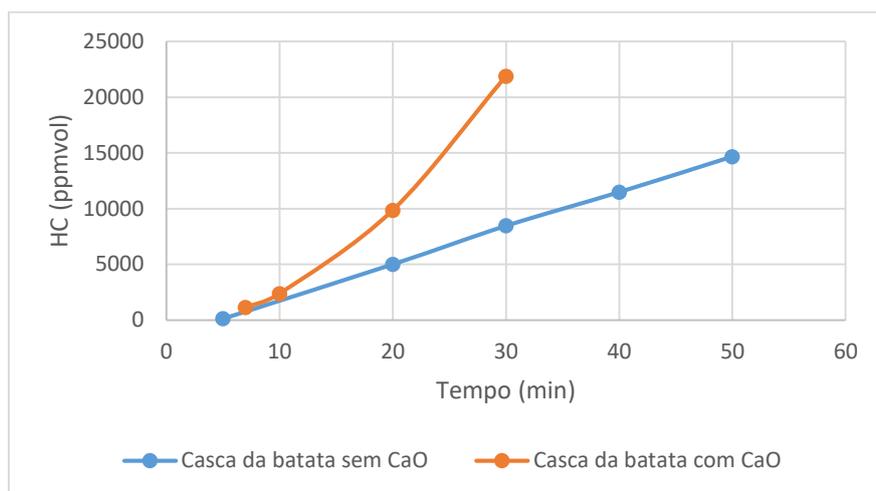


Figura A2-5: Análise dos vapores não condensáveis na produção do bio-óleo da casca da batata reno.

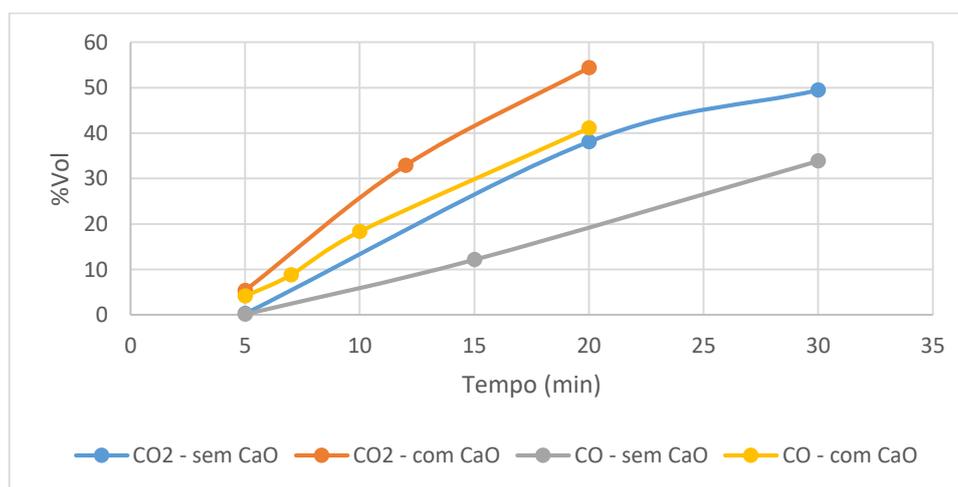


Figura A2-6: Análise dos vapores não condensáveis na produção do bio-óleo da casca da batata reno.

Tabela A2-10: Registos da produção do bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar sem catálise.

Temperatura do ambiente	30,0°C
-------------------------	--------

	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Meio pirolítico	5	150
	10	230
	24	360
	30	380
	50	410

Tempo (min)	Temperatura da parede exterior do reaktor (°C)	Temperatura da parede exterior do isolamento térmico (°C)
20	290	54,0
40	335	60,7
	Temperatura na entrada do condensador (gás)	Temperatura na saída do condensador (líquido)
20	53,5	31,8
40	55,0	30,5
	Temperatura da água na entrada do condensador (°C)	Temperatura da água na saída do condensador (°C)
20	28,2	29,2
40	28,2	29,2

	Primeiras gotas do bio-óleo	Última gota do bio-óleo
Tempo (min)	17	42
	Massa (g)	
Carvão	90	
Bio-óleo	91,72	

Matéria-prima usada	Massa (g)	Massa de catalisador (g)
Bagaço de cana sem CaO	250	0

Análise dos gases				
Tempo (min)	HC (ppmvol)	CO ₂ (%vol)	CO (%vol)	LAMBDA
5	7060	55,94	24,76	0,720
15	9480	57,50	29,02	0,689
20	11450	55,54	28,32	0,677
25	13200	48,06	25,19	0,656
30	19580	45,38	26,32	0,608
40	19760	45,96	26,75	0,608
50	16250	29,20	17,36	0,581

Tabela A2-11: Registos da produção do bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar com catálise.

Temperatura do ambiente	30,0°C
-------------------------	--------

	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Meio pirolítico	5	150
	10	230
	24	360
	30	380
	40	400

Tempo (min)	Temperatura da parede exterior do reactor (°C)	Temperatura da parede exterior do isolamento térmico (°C)
20	290	54,0
40	335	60,7
	Temperatura na entrada do condensador (gás)	Temperatura na saída do condensador (líquido)
20	53,5	31,8
40	55,0	31,5
	Temperatura da água na entrada do condensador (°C)	Temperatura da água na saída do condensador (°C)
20	28,0	29,2
40	28,0	29,2

	Primeiras gotas do bio-óleo	Última gota do bio-óleo
Tempo (min)	15	36
	Massa (g)	
Carvão	115	
Bio-óleo	65,58	

Matéria-prima usada	Massa (g)	Massa de catalisador (g)
Bagaço da cana + CaO	200	50

Análise dos gases				
Tempo (min)	HC (ppmvol)	CO ₂ (%vol)	CO (%vol)	LAMBDA
5	3200	25,64	9,63	0,745
15	7530	42,84	18,10	0,713
20	9150	43,72	19,77	0,694
25	11730	58,16	26,32	0,696
30	11870	58,02	26,18	0,695
40	11930	58,28	26,33	0,695

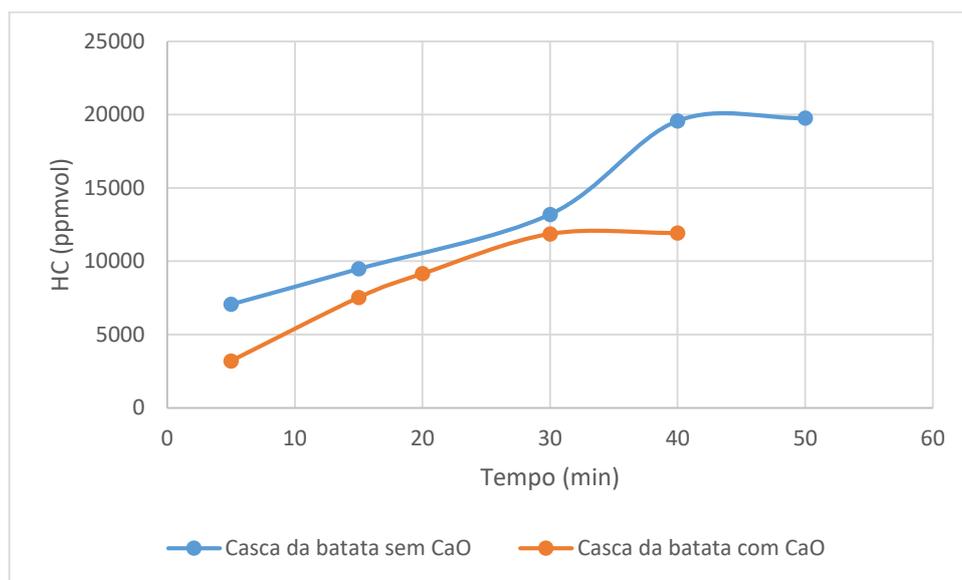


Figura A2-7: Análise dos vapores não condensáveis na produção do bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar.

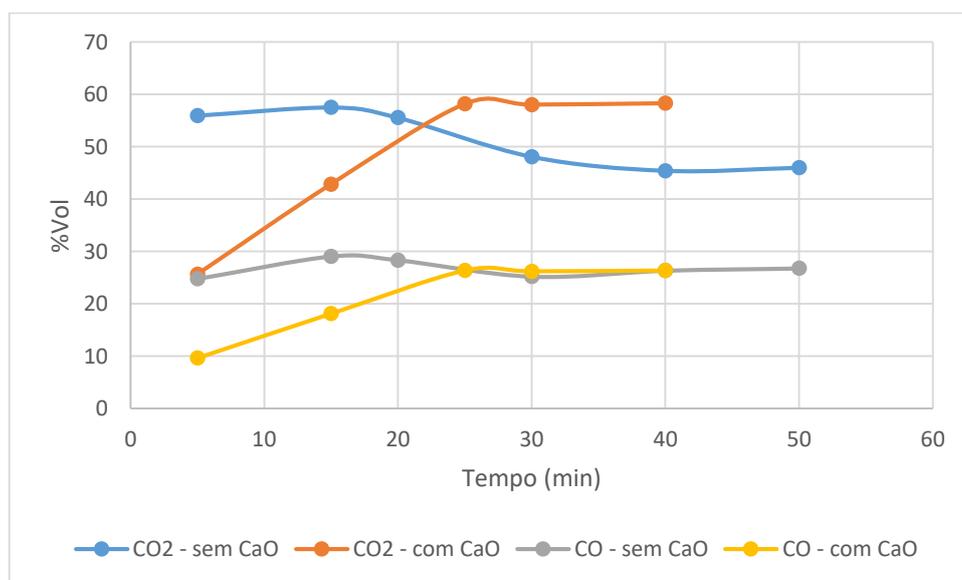


Figura A2-8: Análise dos vapores não condensáveis na produção do bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar.

Tabela A2-12: Registos da produção do bio-óleo da mistura da serradura da madeira de umbila, casca da castanha de caju, casca da batata reno e bagaço da cana-de-açúcar sem catálise.

Temperatura do ambiente	30,0°C
-------------------------	--------

	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Meio pirolítico	5	150
	10	230
	24	360
	30	380
	50	410

Tempo (min)	Temperatura da parede exterior do reactor (°C)	Temperatura da parede exterior do isolamento térmico (°C)
20	290	54,0
40	335	60,7
	Temperatura na entrada do condensador (gás)	Temperatura na saída do condensador (líquido)
20	53,5	31,8
40	55,0	30,5
	Temperatura da água na entrada do condensador (°C)	Temperatura da água na saída do condensador (°C)
20	28,0	29,0
40	28,0	29,2

	Primeiras gotas do bio-óleo	Última gota do bio-óleo
Tempo (min)	12	49
	Massa (g)	
Carvão	95	
Bio-óleo	96,29	

Matéria-prima usada	Massa (g)	Massa de catalisador (g)
Mistura sem CaO	250	0

Análise dos gases				
Tempo (min)	HC (ppmvol)	CO ₂ (%vol)	CO (%vol)	LAMBDA
5	601	0,22	0,01	0,388
8	4570	52,30	24,58	0,721
10	6680	48,84	26,89	0,681
15	10230	56,28	31,59	0,667
20	12680	58,90	33,23	0,658
25	14630	50,14	25,70	0,655
30	17180	36,62	15,86	0,636
35	17230	36,74	15,91	0,636
36	17500	22,98	8,27	0,593
40	17930	23,52	8,49	0,593
45	18040	23,80	8,52	0,594
46	18150	24,06	8,59	0,595
50	20660	24,02	8,11	0,579

Tabela A2-13: Registos da produção do bio-óleo da mistura da serradura da madeira de umbila, casca da castanha de caju, casca da batata reno e bagaço da cana-de-açúcar com catálise.

Temperatura do ambiente	30,0°C
-------------------------	--------

	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Meio pirolítico	5	150
	10	230
	24	360
	30	380
	40	400

Tempo (min)	Temperatura da parede exterior do reactor (°C)	Temperatura da parede exterior do isolamento térmico (°C)
20	290	54,0
40	335	60,7
	Temperatura na entrada do condensador (gás)	Temperatura na saída do condensador (líquido)
20	53,5	31,8
40	55,0	32,0
	Temperatura da água na entrada do condensador (°C)	Temperatura da água na saída do condensador (°C)
20	28,0	29,0
40	28,0	29,2

	Primeiras gotas do bio-óleo	Última gota do bio-óleo
Tempo (min)	10	32
	Massa (g)	
Carvão	120	
Bio-óleo	85,60	

Matéria-prima usada	Massa (g)	Massa de catalisador (g)
Mistura + CaO	200	50

Análise dos gases				
Tempo (min)	HC (ppmvol)	CO ₂ (%vol)	CO (%vol)	LAMBDA
5	1417	1,24	0,23	0,557
15	1767	17,66	7,36	0,737
30	4840	51,72	24,51	0,718
20	11250	54,70	30,00	0,665
30	22660	48,74	21,04	0,638
40	22700	32,68	12,07	0,604

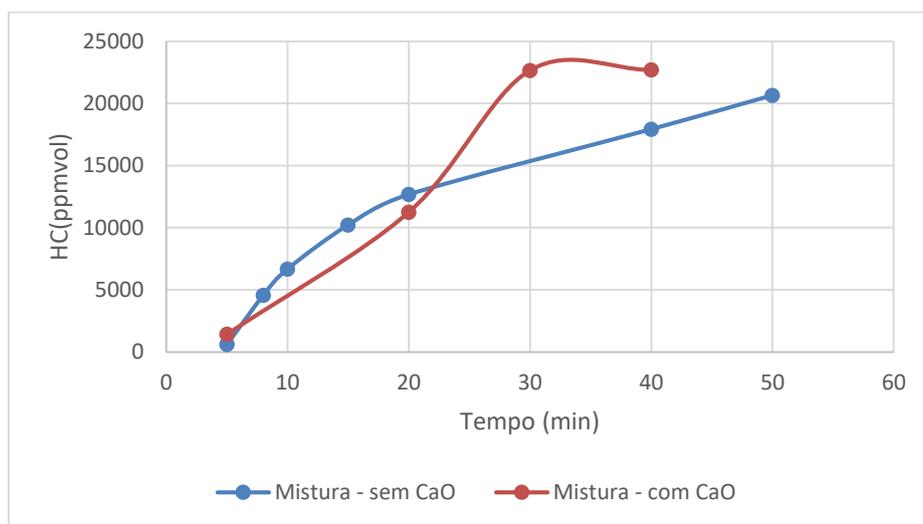


Figura A2-9: Análise dos vapores não condensáveis na produção do bio-óleo da mistura da serradura da madeira de umbila, casca da castanha de caju, casca da batata reno e bagaço da cana-de-açúcar.

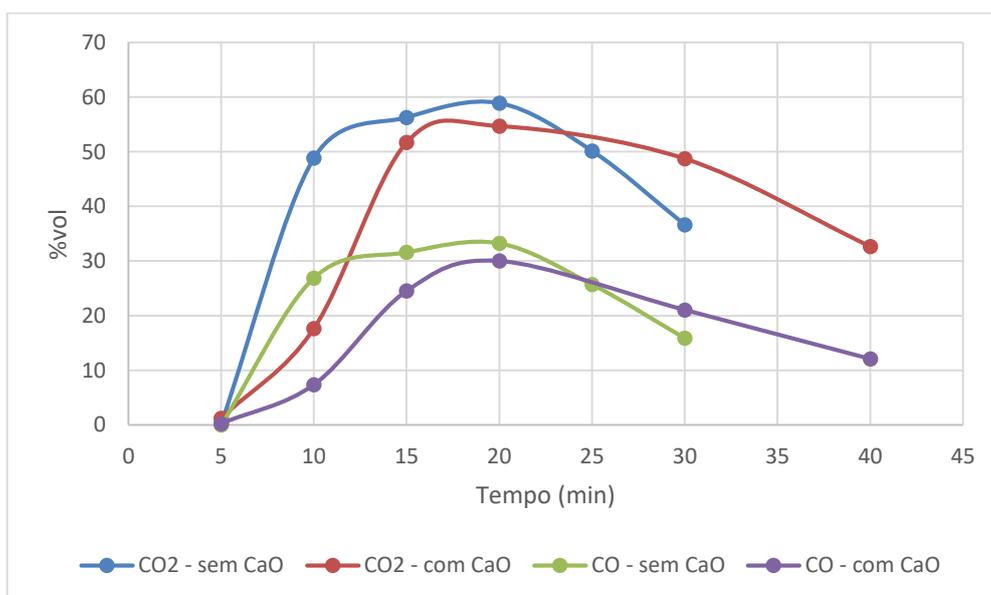


Figura A2-10: Análise dos vapores não condensáveis na produção do bio-óleo da mistura da serradura da madeira de umbila, casca da castanha de caju, casca da batata reno e bagaço da cana-de-açúcar.

Anexo 3

Caracterização da matéria-prima

Tabela A3-1: Determinação da densidade a granel da serradura da madeira de umbila.

Nº de Exp.	Recipiente Vazio (g)	Recipiente com amostra (g)	Massa (g)	Volume (ml)	Densidade (Kg/m ³)
I	16,7623	40,3898	23,6275	100	236,2750
II	16,0250	39,2527	23,2277	100	232,2770
III	15,9856	39,3083	23,3227	100	233,2270
Valor médio					233,9260
Desvio padrão					1,7050

Tabela A3-2: Determinação da densidade a granel da casca da castanha de caju.

Nº de Exp.	Recipiente Vazio (g)	Recipiente com amostra (g)	Massa (g)	Volume (ml)	Densidade (Kg/m ³)
I	16,7623	92,1347	75,3724	100	753,7240
II	16,0250	94,8535	78,8285	100	788,2850
III	15,9856	91,8488	75,8632	100	758,6320
Valor médio					766,880
Desvio padrão					15,2670

Tabela A3-3: Determinação da densidade a granel da casca da batata reno.

Nº de Exp.	Recipiente Vazio (g)	Recipiente com amostra (g)	Massa (g)	Volume (ml)	Densidade (Kg/m ³)
I	16,7631	106,5516	89,7885	100	897,8850
II	16,0291	105,4019	89,3728	100	893,7280
III	15,8247	103,7473	87,9226	100	879,2260
Valor médio					890,2800
Desvio padrão					7,9980

Tabela A3-4: Determinação da densidade a granel do bagaço da cana-de-açúcar.

Nº de Exp.	Recipiente Vazio (g)	Recipiente com amostra (g)	Massa (g)	Volume (ml)	Densidade (Kg/m ³)
I	16,7583	34,5567	17,7984	100	177,9840
II	16,1777	33,0658	16,8881	100	168,8810
III	16,0251	34,1039	18,0788	100	180,7880
Valor médio					175,8840
Desvio padrão					5,0830

Tabela A3-5: Determinação da humidade da serradura da madeira de umbila.

Nº de Experiência	Massa (g)	Humidade (%)
I	2	3,80
II	2	4,19
III	2	4,19
Valor médio		4,06
Desvio padrão		0,18

Tabela A3-6: Determinação da humidade da casca da castanha de caju.

Nº de Experiência	Massa (g)	Humidade (%)
I	2	0,50
II	2	0,70
III	2	0,40
Valor médio		0,53
Desvio padrão		0,12

Tabela A3-7: Determinação da humidade da casca da batata reno.

Nº de Experiência	Massa (g)	Humidade (%)
I	1	0,50
II	1	0,60
III	1	0,90
Valor médio		0,67
Desvio padrão		0,17

Tabela A3-8: Determinação da humidade do bagaço da cana-de-açúcar.

Nº de Experiência	Massa (g)	Humidade (%)
I	1	0,80
II	1	1,40
III	1	1,20
Valor médio		1,13
Desvio padrão		0,25

Tabela A3-9: Determinação do teor de cinzas da serradura da madeira de umbila.

Cadinho	Cadinho vazio (g)	Amostra fresca (g)	Cadinho + cinzas (g)	Teor de cinzas (%)
1	30,5891	2,0003	30,6526	3,1745
2	29,3507	2,0003	29,4160	3,2645
Valor médio				3,2195
Desvio padrão				0,0450

Tabela A3-10: Determinação do teor de cinzas da casca da castanha de caju.

Cadinho	Cadinho vazio (g)	Amostra fresca (g)	Cadinho + cinzas (g)	Teor de cinzas (%)
1	27,9627	2,0000	28,0149	2,6100
2	26,3763	2,0004	26,4230	2,3345
Valor médio				2,4723
Desvio padrão				0,1377

Tabela A3-11: Determinação do teor de cinzas da casca da batata reno.

Cadinho	Cadinho vazio (g)	Amostra fresca (g)	Cadinho + cinzas (g)	Teor de cinzas (%)
1	27,6398	1,0000	27,7201	8,0300
2	29,4546	1,0006	29,5302	7,5555
Valor médio				7,7927
Desvio padrão				0,2373

Tabela A3-12: Determinação do teor de cinzas do bagaço da cana-de-açúcar.

Cadinho	Cadinho vazio (g)	Amostra fresca (g)	Cadinho + cinzas (g)	Teor de cinzas (%)
1	25,2894	1,0010	25,3182	2,8786
2	27,5323	1,0004	27,5548	2,2491
Valor médio				2,5638
Desvio padrão				0,3147

Tabela A3-13: Determinação do teor de voláteis da serradura da madeira de umbila.

Cadinho	Cadinho Vazio (g)	Amostra Fresca (g)	Cadinho + carvão	Teor de voláteis (%)
1	66,3037	1,0011	66,5114	79,2507
2	64,8099	1,0016	65,0130	79,7224
Valor médio				79,4866
Desvio padrão				0,2358

Tabela A3-14: Determinação do teor de voláteis da casca da castanha de caju.

Cadinho	Cadinho Vazio (g)	Amostra Fresca (g)	Cadinho + carvão	Teor de voláteis (%)
1	66,0724	1,0002	66,2486	82,3835
2	64,6844	1,0009	64,8864	79,8182
3	63,6062	1,0001	63,7780	82,8217
Valor médio				81,6745
Desvio padrão				1,3247

Tabela A3-15: Determinação do teor de voláteis da casca da batata reno.

Cadinho	Cadinho Vazio (g)	Amostra Fresca (g)	Cadinho + carvão	Teor de voláteis (%)
1	48,4691	1,0004	48,7227	74,6501
2	48,6251	1,0010	48,8630	76,2338
Valor médio				75,4420
Desvio padrão				0,7918

Tabela A3-16: Determinação do teor de voláteis do bagaço da cana-de-açúcar.

Bagaço da cana-de-açúcar				
Cadinho	Cadinho Vazio (g)	Amostra Fresca (g)	Cadinho + carvão	Teor de voláteis (%)
1	48,9018	1,0007	49,1034	79,8541
2	48,6984	1,0005	48,8877	81,0795
Valor médio				80,4668
Desvio padrão				0,6127

Tabela A3-17: Resultados da determinação do poder calorífico superior, inferior e útil da serradura da madeira de umbila.

	Poder Calorífico Superior (PCS)		Poder calorífico Inferior (PCI)		Poder calorífico útil (PCU)	
	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Unidade	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Valor	4417	18552	4094	17194	3903	16393

Tabela A3-18: Resultados da determinação do poder calorífico superior, inferior e útil da casca da castanha de caju.

	Poder Calorífico Superior (PCS)		Poder calorífico Inferior (PCI)		Poder calorífico útil (PCU)	
	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Unidade	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Valor	4378	18389	4055	17031	4030	16926

Tabela A3-19: Resultados da determinação do poder calorífico superior, inferior e útil da casca da batata reno.

	Poder Calorífico Superior (PCS)		Poder calorífico Inferior (PCI)		Poder calorífico útil (PCU)	
	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Unidade	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Valor	4213	17696	3890	16337	3860	16212

Tabela A3-20: Resultados da determinação do poder calorífico superior, inferior e útil do bagaço da cana-de-açúcar.

	Poder Calorífico Superior (PCS)		Poder calorífico Inferior (PCI)		Poder calorífico útil (PCU)	
	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Unidade	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Valor	4428	18596	4104	17237	4051	17013

Anexo 4

Caracterização do carvão obtido no processo sem catálise

Tabela A4-1: Determinação da densidade a granel do carvão da serradura da madeira de umbila sem catalisador.

Nº de Exp.	Recipiente Vazio (g)	Recipiente com amostra (g)	Massa (g)	Volume (ml)	Densidade (Kg/m ³)
I	16,0282	38,6985	22,6703	100	226,7030
II	16,1791	38,9975	22,8184	100	228,1840
III	16,7630	39,3556	22,5926	100	225,9260
Valor Médio					226,9377
Desvio padrão					0,9366

Tabela A4-2: Determinação da densidade a granel do carvão da casca da castanha de caju sem catalisador.

Nº de Exp.	Recipiente Vazio (g)	Recipiente com amostra (g)	Massa (g)	Volume (ml)	Densidade (Kg/m ³)
I	16,0282	65,6912	49,663	100	496,6300
II	16,1791	65,9751	49,796	100	497,9600
III	16,7630	66,7243	49,9613	100	499,6130
Valor Médio					498,0677
Desvio padrão					1,2202

Tabela A4-3: Determinação da densidade a granel do carvão da casca da batata reno sem catalisador.

Nº de Exp.	Recipiente Vazio (g)	Recipiente com amostra (g)	Massa (g)	Volume (ml)	Densidade (Kg/m ³)
I	16,0282	38,9487	22,9205	100	229,2050
II	16,1791	39,0035	22,8244	100	228,2440
III	16,7630	39,889	23,126	100	231,2600
Valor Médio					229,5700
Desvio padrão					1,2580

Tabela A4-4: Determinação da densidade a granel do carvão do bagaço da cana-de-açúcar sem catalisador.

Nº de Exp.	Recipiente Vazio (g)	Recipiente com amostra (g)	Massa (g)	Volume (ml)	Densidade (Kg/m ³)
I	16,0282	26,6203	10,5921	100	105,9210
II	16,1791	26,8874	10,7083	100	107,0830
III	16,7630	27,2134	10,4504	100	104,5040
Valor Médio					105,8360
Desvio padrão					1,0546

Tabela A4-5: Determinação da humidade do carvão da serradura da madeira de umbila sem catalisador.

Nº-de Experiência	Massa (g)	Humidade (%)
I	1	4,67
II	1	4,17
III	1	4,36
Valor médio		4,40
Desvio padrão		0,21

Tabela A4-6: Determinação da humidade do carvão da casca da castanha de caju sem catalisador.

Nº de Experiência	Massa (g)	Humidade (%)
I	1	3,40
II	1	2,87
III	1	2,69
Valor médio		2,99
Desvio padrão		0,30

Tabela A4-7: Determinação da humidade do carvão da casca da batata reno sem catalisador.

Nº de Experiência	Massa (g)	Humidade (%)
I	1	9,09
II	1	7,85
III	1	7,75
Valor médio		8,23
Desvio padrão		0,61

Tabela A4-8: Determinação da humidade do carvão do bagaço da cana-de-açúcar sem catalisador.

Nº de Experiência	Massa (g)	Humidade (%)
I	1	4,17
II	1	3,98
III	1	3,88
Valor médio		4,01
Desvio padrão		0,12

Tabela A4-9: Determinação do teor de cinzas do carvão da serradura da madeira de umbila sem catalisador.

Cadinho	Cadinho vazio (g)	Amostra fresca (g)	Cadinho + cinzas (g)	Teor de cinzas (%)
1	27,6470	1,0000	27,6840	3,7000
2	25,0982	1,0004	25,1356	3,7385
Valor médio				3,7193
Desvio padrão				0,0193

Tabela A4-10: Determinação do teor de cinzas do carvão da casca da castanha de caju sem catalisador.

Cadinho	Cadinho vazio (g)	Amostra fresca (g)	Cadinho + cinzas (g)	Teor de cinzas (%)
1	26,1938	1,0002	26,2514	5,7588
2	25,4348	1,0000	25,4861	5,1300
Valor médio				5,4444
Desvio padrão				0,3144

Tabela A4-11: Determinação do teor de cinzas do carvão da casca da batata reno sem catalisador.

Cadinho	Cadinho vazio (g)	Amostra fresca (g)	Cadinho + cinzas (g)	Teor de cinzas (%)
1	27,7475	1,0000	28,0015	25,4000
2	28,2904	1,0002	28,5425	25,2050
Valor médio				25,3025
Desvio padrão				0,0975

Tabela A4-12: Determinação do teor de cinzas do carvão do bagaço da cana-de-açúcar sem catalisador.

Cadinho	Cadinho vazio (g)	Amostra fresca (g)	Cadinho + cinzas (g)	Teor de cinzas (%)
1	28,0365	1,0000	28,1225	8,6000
2	25,6327	1,0005	25,7155	8,2759
Valor médio				8,4379
Desvio padrão				0,1621

Tabela A4-13: Determinação do teor de voláteis do carvão da serradura da madeira de umbila sem catalisador.

Cadinho	Cadinho Vazio (g)	Amostra Fresca (g)	Cadinho + carvão	Teor de voláteis (%)
1	48,9212	1,0006	49,6280	29,3624
2	48,4234	1,0004	49,0996	32,4070
Valor médio				30,8847
Desvio padrão				1,5223

Tabela A4-14: Determinação do teor de voláteis do carvão da casca da castanha de caju sem catalisador.

Cadinho	Cadinho Vazio (g)	Amostra Fresca (g)	Cadinho + carvão	Teor de voláteis (%)
1	48,9220	1,0008	49,5280	39,4484
2	48,4182	1,0002	48,9996	41,8716
Valor médio				40,6600
Desvio padrão				1,2116

Tabela A4-15: Determinação do teor de voláteis do carvão da casca da batata reno sem catalisador.

Cadinho	Cadinho Vazio (g)	Amostra Fresca (g)	Cadinho + carvão	Teor de voláteis (%)
1	48,4659	1,0006	49,2030	26,3342
2	48,9244	1,0009	49,6320	29,3036
Valor médio				27,8189
Desvio padrão				1,4847

Tabela A4-16: Determinação do teor de voláteis do carvão do bagaço da cana-de-açúcar sem catalisador.

Bagaço da cana-de-açúcar				
Cadinho	Cadinho Vazio (g)	Amostra Fresca (g)	Cadinho + carvão	Teor de voláteis (%)
1	48,9068	1,0003	49,6804	22,6632
2	48,4652	1,0009	49,1998	26,6061
Valor médio				24,6346
Desvio padrão				1,9714

Tabela A4-17: Resultados da determinação do poder calorífico superior, inferior e útil do carvão da serradura da madeira de umbila sem catalisador.

	Poder Calorífico Superior (PCS)		Poder calorífico Inferior (PCI)		Poder calorífico útil (PCU)	
	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Unidade	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Valor	6670	28016	6347	26657	6041	25374

Tabela A4-18: Resultados da determinação do poder calorífico superior, inferior e útil do carvão da casca da castanha de caju sem catalisador.

	Poder Calorífico Superior (PCS)		Poder calorífico Inferior (PCI)		Poder calorífico útil (PCU)	
	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Unidade	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Valor	6060	25450	5736	24092	5547	23297

Tabela A4-19: Resultados da determinação do poder calorífico superior, inferior e útil do carvão da casca da batata reno sem catalisador.

	Poder Calorífico Superior (PCS)		Poder calorífico Inferior (PCI)		Poder calorífico útil (PCU)	
	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Unidade	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Valor	4951	20795	4628	19436	4197	17629

Tabela A4-20: Resultados da determinação do poder calorífico superior, inferior e útil do carvão do bagaço da cana-de-açúcar sem catalisador.

	Poder Calorífico Superior (PCS)		Poder calorífico Inferior (PCI)		Poder calorífico útil (PCU)	
	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Unidade	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Valor	6558	27545	6235	26186	5961	25035

Anexo 5

Caracterização do carvão obtido no processo com catálise

Tabela A5-1: Determinação da densidade a granel do carvão serradura da madeira de umbila com catalisador.

Nº de Exp.	Recipiente Vazio (g)	Recipiente com amostra (g)	Massa (g)	Volume (ml)	Densidade (Kg/m ³)
I	16,0282	47,9982	31,9700	100	319,7000
II	16,1791	48,1307	31,9516	100	319,5160
III	16,7630	48,7590	31,9960	100	319,9600
Valor Médio					319,7253
Desvio padrão					0,1821

Tabela A5-2: Determinação da densidade a granel do carvão da casca da castanha de caju com catalisador.

Nº de Exp.	Recipiente Vazio (g)	Recipiente com amostra (g)	Massa (g)	Volume (ml)	Densidade (Kg/m ³)
I	16,0282	67,7463	51,7181	100	517,1810
II	16,1791	67,9893	51,8102	100	518,1020
III	16,7630	68,0547	51,2917	100	512,9170
Valor Médio					516,0667
Desvio padrão					2,2587

Tabela A5-3: Determinação da densidade a granel do carvão da casca da batata reno com catalisador.

Nº de Exp.	Recipiente Vazio (g)	Recipiente com amostra (g)	Massa (g)	Volume (ml)	Densidade (Kg/m ³)
I	16,0282	46,7791	30,7509	100	307,509
II	16,1791	46,9902	30,8111	100	308,111
III	16,7630	47,5673	30,8043	100	308,043
Valor Médio					307,888
Desvio padrão					0,2692

Tabela A5-4: Determinação da densidade a granel do carvão do bagaço da cana-de-açúcar com catalisador.

Nº de Exp.	Recipiente Vazio (g)	Recipiente com amostra (g)	Massa (g)	Volume (ml)	Densidade (Kg/m ³)
I	16,0282	34,7115	18,6833	100	186,833
II	16,1791	35,0321	18,8530	100	188,530
III	16,7630	35,6634	18,9004	100	189,004
Valor Médio					188,122
Desvio padrão					0,9320

Tabela A5-5: Determinação da humidade do carvão da serradura da madeira de umbila com catalisador.

Nº de Experiência	Massa (g)	Humidade (%)
I	1	3,77
II	1	3,60
III	1	3,27
Valor médio		3,55
Desvio padrão		0,21

Tabela A5-6: Determinação da humidade do carvão da casca da castanha de caju com catalisador.

Nº de Experiência	Massa (g)	Humidade (%)
I	1	2,59
II	1	2,59
III	1	2,18
Valor médio		2,45
Desvio padrão		0,19

Tabela A5-7: Determinação da humidade do carvão da casca da batata reno com catalisador.

Nº de Experiência	Massa (g)	Humidade (%)
I	1	3,88
II	1	4,32
III	1	3,70
Valor médio		3,97
Desvio padrão		0,26

Tabela A5-8: Determinação da humidade do carvão do bagaço da cana-de-açúcar com catalisador.

Nº de Experiência	Massa (g)	Humidade (%)
I	1	3,98
II	1	4,00
III	1	3,97
Valor médio		3,98
Desvio padrão		0,01

Tabela A5-9: Determinação do teor de cinzas do carvão da serradura da madeira de umbila com catalisador.

Cadinho	Cadinho vazio (g)	Amostra fresca (g)	Cadinho + cinzas (g)	Teor de cinzas (%)
1	27,6470	1,0000	28,0403	39,3300
2	25,0982	1,0004	25,4900	39,1643
Valor médio				39,2472
Desvio padrão				0,0828

Tabela A5-10: Determinação do teor de cinzas do carvão da casca da castanha de caju com catalisador.

Cadinho	Cadinho vazio (g)	Amostra fresca (g)	Cadinho + cinzas (g)	Teor de cinzas (%)
1	26,1938	1,0002	26,5450	35,1130
2	25,43480	1,0000	25,7840	34,9200
Valor médio				35,0165
Desvio padrão				0,0965

Tabela A5-11: Determinação do teor de cinzas do carvão da casca da batata reno com catalisador.

Cadinho	Cadinho vazio (g)	Amostra fresca (g)	Cadinho + cinzas (g)	Teor de cinzas (%)
1	27,7475	1,0000	28,3126	56,5100
2	28,2904	1,0002	28,8525	56,1988
Valor médio				56,3544
Desvio padrão				0,1556

Tabela A5-12: Determinação do teor de cinzas do carvão do bagaço da cana-de-açúcar com catalisador.

Cadinho	Cadinho vazio (g)	Amostra fresca (g)	Cadinho + cinzas (g)	Teor de cinzas (%)
1	28,0365	1,0000	28,4288	39,2300
2	25,6327	1,0005	26,0315	39,8601
Valor médio				39,5450
Desvio padrão				0,3150

Tabela A5-13: Determinação do teor de voláteis do carvão da serradura da madeira de umbila com catalisador.

Cadinho	Cadinho Vazio (g)	Amostra Fresca (g)	Cadinho + carvão	Teor de voláteis (%)
1	48,4221	1,0003	48,9899	43,2370
2	48,9190	1,0002	49,5002	41,8916
Valor médio				42,5643
Desvio padrão				0,6727

Tabela A5-14: Determinação do teor de voláteis do carvão da casca da castanha de caju com catalisador.

Cadinho	Cadinho Vazio (g)	Amostra Fresca (g)	Cadinho + carvão	Teor de voláteis (%)
1	48,4182	1,0002	48,9323	48,6003
2	48,9210	1,0002	49,4002	52,0896
Valor médio				50,3449
Desvio padrão				1,7446

Tabela A5-15: Determinação do teor de voláteis do carvão da casca da batata reno com catalisador.

Cadinho	Cadinho Vazio (g)	Amostra Fresca (g)	Cadinho + carvão	Teor de voláteis (%)
1	48,9120	1,0006	49,5200	39,2365
2	48,4659	1,0004	49,0996	36,6553
Valor médio				37,9459
Desvio padrão				1,2906

Tabela A5-16: Determinação do teor de voláteis do carvão do bagaço da cana-de-açúcar com catalisador.

Cadinho	Cadinho Vazio (g)	Amostra Fresca (g)	Cadinho + carvão	Teor de voláteis (%)
1	48,4652	1,0009	49,0819	38,3855
2	48,9125	1,0002	49,5219	39,0722
Valor médio				38,7288
Desvio padrão				0,3434

Tabela A5-17: Resultados da determinação do poder calorífico superior, inferior e útil do carvão da serradura da madeira de umbila com catalisador.

	Poder Calorífico Superior (PCS)		Poder calorífico Inferior (PCI)		Poder calorífico útil (PCU)	
	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Unidade	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Valor	3050	12810	2726	11451	2608	10956

Tabela A5-18: Resultados da determinação do poder calorífico superior, inferior e útil do carvão da casca da castanha de caju com catalisador.

	Poder Calorífico Superior (PCS)		Poder calorífico Inferior (PCI)		Poder calorífico útil (PCU)	
	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Unidade	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Valor	3048	12800	2724	11442	2643	11099

Tabela A5-19: Resultados da determinação do poder calorífico superior, inferior e útil do carvão da casca da batata reno com catalisador.

	Poder Calorífico Superior (PCS)		Poder calorífico Inferior (PCI)		Poder calorífico útil (PCU)	
	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Unidade	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Valor	1790	7520	1467	6162	1385	5817

Tabela A5-20: Resultados da determinação do poder calorífico superior, inferior e útil do carvão do bagaço da cana-de-açúcar com catalisador.

	Poder Calorífico Superior (PCS)		Poder calorífico Inferior (PCI)		Poder calorífico útil (PCU)	
	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Unidade	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]	[Kcal/Kg]	[KJ/Kg]
Valor	3205	13463	2882	12104	2743	11522