

PIRÓLISE RÁPIDA DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS PARA A OBTENÇÃO DE BIOÓLEO

Edgardo Olivares Gómez

José Dilcio Rocha

Juan Miguel Mesa Pérez

Luis Ernesto Brossard Pérez

11.1 Introdução

No decorrer da história, o uso da biomassa tem variado consideravelmente sob a influência de dois fatores principais: a densidade demográfica e a disponibilidade de recursos. Uma vez que a produção fotossintética anual de biomassa é cerca de oito vezes maior que a energia total equivalente usada no mundo, e que essa energia pode ser produzida e usada de forma socioambientalmente sustentável não resta dúvida de que essa fonte potencial de energia armazenada deve ser cuidadosamente levada em consideração durante a análise do fornecimento de energia nos dias atuais e, principalmente, no futuro.

Até finais do século XIX e início do XX o carvão mineral e a lenha foram as principais matérias-primas utilizadas pelo homem para a obtenção de energia e produtos químicos. Porém, por volta do ano de 1930, essa situação mudou devido ao desenvolvimento da indústria petroquímica. As crises de petróleo da década de 70 evidenciaram a forte dependência mundial desse produto fóssil. A partir dessas crises, iniciaram-se grandes esforços não só para desenvolver tecnologias de produção de energia a partir da biomassa, mas também tecnologias para a obtenção de novos insumos para a indústria química, de alimentos ou mesmo petroquímica, insumos que até o presente são todos basicamente produzidos, em larga escala, a partir do petróleo. Não restam dúvidas, portanto, de que nunca houve, nos últimos 20 anos, um momento tão propício para dar início a um período irreversível de transição de uma economia baseada numa matriz fundamentalmente fóssil e o futuro (Olivares Gómez, 2002).

Grande parte dos insumos energéticos sólidos, líquidos e gasosos hoje produzidos a partir da biomassa não competem economicamente com os insumos de origem fóssil ou similares, sem uma devida consideração sobre os custos totais de sua produção e utilização. Além de avaliar os custos das externalidades negativas sobre a produção e uso das várias fontes primárias de energia, de forma a se ter uma base de discussão mais real, é preciso

desenvolver novas tecnologias mais eficientes para a biomassa. A produção de combustíveis líquidos e novos insumos a baixos custos totais de produção a partir da biomassa vegetal está-se tornando uma questão de necessidade.

No caso das modernas e avançadas tecnologias de produção de energia primária e secundária, como, por exemplo, a de pirólise rápida para a produção de bioóleo, um cenário muito promissor é o crescente desenvolvimento das aplicações desse produto e da expansão e aceitação do conceito de biorrefinaria, o qual poderia estar baseado na consideração de que grandes aperfeiçoamentos técnicos sejam possíveis de realizar nos próximos anos, de maneira que os custos totais possam ser significativamente reduzidos. Esse cenário leva também em conta o incremento esperado nos preços internacionais do óleo combustível e dos produtos e serviços derivados. Cabe mencionar que todas as cadeias produtivas atuais são dependentes desse insumo.

Em termos das tecnologias que hoje são propostas para realizar a pirólise rápida de biomassa, aspectos baseados em diferenciais tecnológicos, tais como produtos com maior qualidade, redução dos custos totais operacionais, ganho em eficiência energética e gravimétrica, baixo consumo de energia, operação fluidodinâmica específica dos reatores, entre outros, são de extrema importância.

Atualmente, no mundo todo, existe ampla divulgação das pesquisas relacionadas com a pirólise rápida e a obtenção de bioóleo. Nesse campo, são realizadas pesquisas básicas e aplicadas abordando os aspectos tecnológicos do processo de pirólise rápida, assim como das principais características dos produtos e co-produtos do processo, isto é, o bioóleo, os finos de biocarvão e os gases, com relevante interesse industrial. Promissores são os estudos sendo feitos para avaliar o bioóleo do ponto de vista de suas propriedades de transporte, de armazenagem e de potencial como energético. Algumas outras propriedades que permitem avaliar sua qualidade para uma determinada aplicação específica são também muito relevantes e levantam enormes expectativas na comunidade técnica e científica mundial. Essas propriedades "usam" do conhecimento do conteúdo de determinados grupos funcionais para tentar identificar quais as aplicações mais promissoras. Esse é o caso particular da aplicação da fração fenólica do bioóleo. Várias pesquisas já realizadas buscaram a possível substituição parcial do fenol petroquímico pelo bioóleo cru (ou só de sua fração fenólica junto a outros compostos e componentes neutros, por exemplo, compostos do grupo carbonila¹), na formulação de resinas do tipo fenol-formaldeído F-F — utilizadas para fabricar adesivos para colagem de madeira —, o qual tem sido objeto de várias patentes, principalmente nos Estados Unidos (Chum et al., 1993a, b; e Chum e Kreibich, 1993). Outras aplicações importantes se baseiam no aproveitamento da extensa fração de compostos pertencentes ao grupo funcional carbonila e ao grupo funcional carboxila² presentes no bioóleo. No primeiro caso, visa-se à obtenção de fertilizantes nitrogenados de liberação lenta (*slow release fertilizers*) e, no segundo, sugere-se a recuperação dos

1 [C=O], encontrado em aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, amidas, ésteres etc.

2 Grupo orgânico (-COOH) presente em ácidos carboxílicos, derivado da união do radical carbonila com o radical hidroxila.

ácidos carboxílicos na forma de sais, os quais têm várias aplicações nos mais diversos campos industriais.

Quanto à toxicidade do bioóleo, esse é um aspecto que está ainda sendo estudado. Entretanto, seu caráter “neutral” aqui abordado está mais relacionado com o fato de ser um produto de origem orgânica obtido a partir da biomassa renovável, que é praticamente limpo em termos das emissões de gases como SO_x e NO_x (óxidos de enxofre e de nitrogênio, respectivamente), quando usado como combustível. Já em se tratando das emissões de gases de efeito estufa, os resultados podem não ser, a princípio, absolutamente animadores, mas o bioóleo será avaliado pelo efeito de produzir impactos pelas emissões evitadas de carbono na atmosfera. Da mesma forma, esse produto pode ser avaliado quando de sua aplicação na formulação das resinas F-F, substituindo parcialmente o fenol de origem fóssil.

Depois da combustão direta da biomassa em sistemas eficientes de combustão, ou do gás combustível obtido pela sua gaseificação — tecnologias que podem alcançar eficiências teóricas de conversão energética da ordem de 75% a 85% (base poder calorífico inferior dos energéticos) —, a queima do bioóleo de pirólise rápida é o processo térmico mais eficiente energeticamente, chegando a alcançar valores de eficiência teórica de conversão energética da ordem de 65% a 70% (base poder calorífico inferior dos energéticos). Entretanto, a utilização do bioóleo em sistemas de queima, isto é, basicamente motores de combustão interna, câmaras de combustão, caldeiras, fornos etc., requer, ainda, a solução de importantes problemas relacionados principalmente com sua tendência de mudar suas principais propriedades físicas (viscosidade, tensão superficial etc.) com o tempo e a temperatura de armazenamento, processo conhecido como envelhecimento do bioóleo. Vários aditivos que visam retardar o precoce envelhecimento do bioóleo estão sendo desenvolvidos. Outras propriedades, tais como sua acidez, teor de sólidos em suspensão e de água, são também muito importantes na análise das taxas de corrosão e de erosão das superfícies de contato, antes ou durante a combustão desse produto, as quais são altamente influentes na análise de viabilidade dessa aplicação. Existem já algumas experiências nacionais em queima de alcatrão de pirólise lenta de madeira (De Souza et al., 2004).

Como co-produtos do processo de pirólise rápida, os finos de biocarvão e os gases mostram-se hoje como tendo excelentes possibilidades de aplicações. O biocarvão (*charcoal*) é uma fonte muito atrativa de material carbonoso de baixo custo, precursor do carvão ativado, com excelentes oportunidades de aplicação industrial em sistemas de pequena e meia escala. No caso da mistura gasosa do processo, por sua relativa baixa quantidade produzida, a aplicação mais promissora e viável é como portador energético no próprio processo de pirólise.

O interesse atual pelo desenvolvimento de opções tecnológicas e economicamente viáveis de produzir e usar de forma expressiva os óleos da pirólise rápida de resíduos lignocelulósicos, exigem mais pesquisas, básicas e aplicadas, teóricas e experimentais, de forma que possam ser identificadas as necessidades de novos protótipos de sistemas mais eficientes quantitativa e qualitativamente. É preciso também estudar a dinâmica que acompanha a produção e recuperação dos óleos da pirólise rápida, as principais técnicas e

metodologias de separação e de melhoramento da qualidade desses produtos líquidos, e a implementação de rotinas para o funcionamento e a avaliação desse processo.

A tecnologia de pirólise rápida de biomassa está em desenvolvimento no Brasil. Embora ela não seja essencialmente nova, aspectos tecnológicos relevantes podem torná-la inovadora. Ressaltam-se entre os mais importantes a operação do reator com aquecimento ultra-rápido do leito de inerte, a baixa altura do leito, a atmosfera variável etc. Esses aperfeiçoamentos podem diminuir os custos globais de operação da planta.

Finalmente, lembremos que o grande objetivo hoje nesta área de pirólise rápida de biomassa é a implementação das chamadas biorrefinarias, consideradas complexos de produção integrada de energia de elevada qualidade termodinâmica e ambiental, e de insumos químicos de grande demanda e valor agregado, tudo isso obtido a custos competitivos.

Neste capítulo serão discutidos, entre outros, temas de interesse tais como:

- Química da pirólise de materiais lignocelulósicos

Mostram-se a estrutura química da celulose, da hemicelulose e da lignina, assim como as transformações que estas experimentam durante a termoconversão da biomassa. Discutem-se, ainda, as características físicas gerais e o rendimento dos produtos da termoconversão dos componentes da biomassa para diferentes condições de reação. Apresentam-se, ademais, as aplicações potenciais dos produtos da pirólise de biomassa.

- Fundamentos da pirólise de materiais lignocelulósicos

Apresentam-se os principais mecanismos cinéticos da pirólise da biomassa e dos componentes individuais (celulose, hemicelulose e lignina) propostos por vários autores.

- Distribuição e características dos produtos da pirólise de materiais lignocelulósicos

São discutidos estudos realizados por diferentes autores visando quantificar a qualidade e o rendimento dos produtos da pirólise para diferentes matérias-primas e tecnologias.

- Principais aplicações para os produtos da pirólise rápida, tipos de tecnologia de pirólise rápida, aspectos econômicos, mercados etc.

São abordadas as principais aplicações para o bioóleo e comentadas algumas das aplicações dos fins de biocarvão e gases oriundos da realização do processo de pirólise rápida de materiais lignocelulósicos. Tratam-se aspectos econômicos e de mercado.

11.2 O processo de pirólise de materiais lignocelulósicos

A biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos, como celulose, hemicelulose e lignina, além de pequenas quantidades de outras substâncias, como extrativos e cinzas.

A composição da biomassa apresenta papel importante na distribuição dos produtos de pirólise. Cada material exibe uma característica particular quando é pirolisado, devido à proporção dos componentes que o constituem.

Existem basicamente cinco métodos de conversão termoquímica da biomassa: torrefação, pirólise, liquefação, gaseificação e combustão.

Torrefação: é considerado um processo de pré-pirólise, durante o qual são liberados, desde a partícula de biomassa durante seu aquecimento a taxas muito bem controladas, somente água e alguns componentes químicos menores (menor peso molecular). É considerado um processo termoquímico de melhoramento do insumo inicial. É uma tecnologia muito promissora quando se trata do desenvolvimento de novos materiais que possam competir no mercado dos energéticos densos de biomassa, como é o caso da lenha, briquetes e carvão vegetal.

Pirólise: caracteriza-se pela degradação térmica do combustível sólido, a qual pode ser realizada em ausência completa do agente oxidante ou em uma quantidade tal que a gaseificação não ocorra extensivamente.

Liquefação: a liquefação direta da biomassa é um tipo de hidrogenação no qual a matéria orgânica é misturada com um solvente, em presença de um catalisador (de forma geral) a alta pressão e temperaturas moderadas, obtendo-se um produto líquido com características energéticas.

Gaseificação: é o processo de termoconversão mediante o qual a biomassa sólida é convertida em uma mistura gasosa por meio da oxidação parcial a elevada temperatura. Essa mistura gasosa tem características energéticas e não-energéticas (pode ser considerado gás de síntese).

Combustão: acontece através de um conjunto de reações de radicais livres mediante as quais o carbono e o hidrogênio do combustível reagem com o oxigênio formando CO_2 , água, e liberando calor.

Cada um dos processos anteriores conduz a um conjunto de produtos e cada um utiliza diferentes configurações de equipamentos, operando de modo particular. Os processos de pirólise e liquefação da biomassa são os que proporcionam produtos em forma líquida diretamente.

No conceito mais amplo, a pirólise pode ser teoricamente considerada o aquecimento do material sólido numa atmosfera isenta de oxigênio e à temperatura média da ordem dos 500°C . Esse processo, dependendo das condições em que se realiza, leva à formação de três produtos básicos nas fases sólida, líquida e gasosa. O sólido é um carvão (carvão vegetal de biomassa), cujo rendimento gravimétrico é maximizado quando se trabalha o processo a

baixas taxas e tempos de aquecimento do insumo sólido sendo pirolisado, aumentando seu tempo de residência nessas condições, e a elevadas pressões. O líquido é conhecido como líquido da pirólise, líquido pirolenhoso ou licor pirolenhoso, constituído basicamente por uma fase aquosa ácida (ácido pirolenhoso), no qual se verificam, entre outros, os seguintes compostos: ácido acético, ácido fórmico, metanol, acetona, álcoois superiores, acetato de etila, acetaldeídos, alcatrão/bioóleo solúvel, água etc. A fase oleosa é constituída pelo alcatrão/bioóleo insolúvel, óleo pesado de elevada viscosidade (dependendo do processo de pirólise), formado por uma cadeia de moléculas maiores. O rendimento gravimétrico dos líquidos da pirólise, e especificamente do bioóleo, é favorecido quando se opera o processo a elevadas taxas e, portanto, baixos tempos de aquecimento das partículas do insumo sólido, adequado controle da temperatura do processo e curtos tempos de residência para a fase vapor junto ao seu rápido resfriamento, o que provoca a formação de uma névoa ou aerossol, que logo é coalescido e separado por meios mecânicos. O gás é constituído por uma mistura de gases, alguns dos quais são combustíveis, entre os quais se destacam o CO , H_2 e CH_4 . A mistura gasosa da pirólise pode ser levada em conta também como fonte potencial de gás de síntese. De modo geral, pode-se dizer que o rendimento em produtos da pirólise dos sólidos orgânicos é função de variáveis operacionais, tais como taxa de aquecimento do insumo, temperatura e pressão do processo e tempos de aquecimento e residência das fases no reator, tipo de tecnologia utilizada, características físico-químicas e geométricas do insumo, entre outras variáveis.

O processo de pirólise é um processo "bem conhecido", divulgado e muito antigo, embora os mecanismos físico-químicos e de transporte dos diferentes componentes que se vão formando durante o processo não sejam até hoje muito bem compreendidos e identificados (por isso colocamos "bem conhecido" entre aspas). Do ponto de vista tecnológico, a pirólise lenta teve seu principal desenvolvimento no início do século XX, durante a época da destilação seca da madeira, processo utilizado industrialmente para a produção de produtos químicos tais como metanol, creosoto, acetona etc. Com o desenvolvimento posterior da indústria petroquímica, esse processo foi quase que totalmente esquecido como sendo o único a fornecer toda uma família de compostos com grande aceitação no mercado. Foi só com as crises de petróleo da década de 70 que houve uma retomada acelerada de programas de pesquisa e desenvolvimento em tecnologias avançadas para a produção de insumos energéticos e outros, alguns dos quais têm resultado em patentes e produtos comerciais.

A gaseificação, a pirólise e a carbonização, esta última conhecida como um processo de pirólise lenta, podem ser consideradas variações de um mesmo processo, conforme mostrado na Tabela 11.1.

De maneira comparativa, a Tabela 11.1 caracteriza os diferentes modos de se operar um reator de pirólise. A carbonização e a pirólise rápida são tecnicamente identificados como processos de pirólise propriamente ditos, o primeiro como sendo do tipo de pirólise lenta ou pirólise convencional, e o segundo sendo considerado um processo avançado de pirólise. Já o processo de pirólise *flash* é considerado um processo de gaseificação.

Tabela 11.1 — Rendimentos dos produtos típicos obtidos por diferentes formas de pirólise de madeira, em base seca (Bridgwater, 2001)

Tecnologia	Características	Líquido	Carvão	Gás
Pirólise rápida	Temperaturas de processo moderadas (500 °C-550 °C), curtos tempos de residência dos vapores, elevadas taxas de aquecimento, biomassa com baixa granulometria	75%	12%	13%
Carbonização	Baixas temperaturas (400 °C-450 °C), curtos tempos de residência (pode ser de horas ou dias), partículas grandes	30%	35%	35%
Processo de pirólise <i>flash</i> (gaseificação)	Relativa alta temperatura (850 °C-900 °C), longos tempos de residência, elevadas taxas de aquecimento, biomassa com baixa granulometria	5%	10%	85%

Entretanto, nas diversas abordagens técnicas sobre esses assuntos, os processos de pirólise, lenta e rápida, e o de gaseificação ou de *flash* pirólise são tratados como processos independentes, embora do ponto de vista da reação global de conversão térmica a pirólise seja o primeiro passo da gaseificação e da combustão do material sólido. A rigor, existem dois modos de fazer a pirólise, o modo lento ou convencional e o modo rápido, sendo este último considerado o mais avançado e moderno método de fazer a pirólise de resíduos polidispersos. Certamente, o que muda em cada modo, numa primeira aproximação mais global, é o tempo de residência do material carbonoso dentro do reator de pirólise. Claro que as outras variáveis já anteriormente identificadas também mudarão. A Figura 11.1 mostra o esquema geral de um processo típico de termoconversão de um sólido orgânico, neste caso representado pela pirólise. Os processos de conversão térmica identificados transcorrem em atmosfera oxidante.

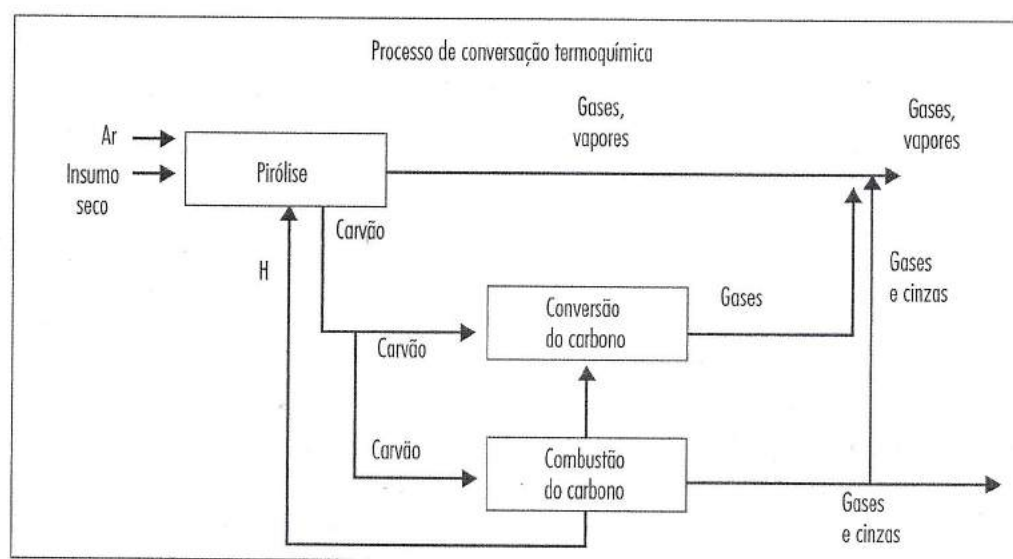


Figura 11.1 — Processo de conversão termoquímica de um material sólido orgânico

Cada um dos três modos de pirólise visa maximizar um só produto, a carbonização ou a pirólise convencional maximizam o carvão, a pirólise rápida maximiza os líquidos (bio-óleo) e a pirólise *flash*, os gases combustíveis, cada um com suas imediatas aplicações.

A Figura 11.2 mostra um modelo básico teórico que considera os principais mecanismos físico-químicos envolvidos na pirólise de um sólido orgânico. A secagem do material é o primeiro passo do processo, seguida de sua rápida decomposição na presença de calor para produtos nas fases sólida, líquida e gasosa. Nessa etapa, o controle da cinética das reações químicas em fase homogênea e heterogênea é de fundamental importância, assim como o controle das taxas de transferência de calor e massa. O controle do processo de pirólise pelo mecanismo de controle cinético ou difusional depende de variáveis de processo, tais como a temperatura de reação, pressão, atmosfera de reação, entre outras.

A PIRÓLISE: Conceitos teóricos básicos

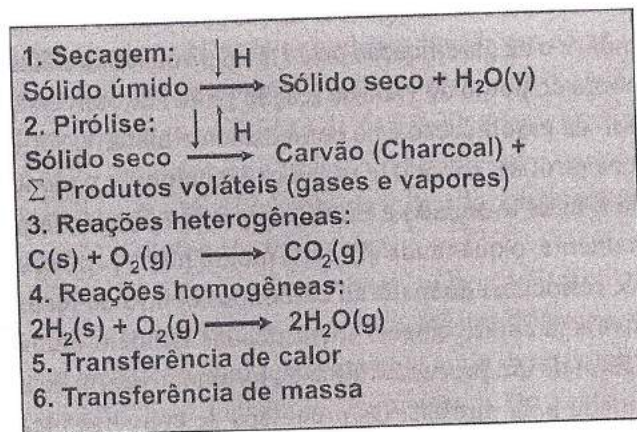


Figura 11.2 — Modelo teórico básico de pirólise de um material sólido orgânico

O principal objetivo da pirólise hoje é a obtenção de biocombustíveis tecnicamente mais avançados de forma econômica e ambientalmente competitiva e sustentável. No caso da pirólise rápida, o objetivo são os biocombustíveis líquidos, visando ao setor energético e não-energético.

O conceito tecnológico de pirólise rápida pode ser brevemente descrito a partir da Figura 11.3. O regime térmico no reator químico de pirólise necessário para a realização e manutenção das reações intrínsecas ao processo de pirólise é garantido pela recirculação dos gases da pirólise, sua combustão e a recirculação posterior dos gases de combustão a uma determinada temperatura (em torno dos $350^{\circ}C$ - $400^{\circ}C$). Nesse caso é extremamente importante a observância e o controle do teor de oxigênio nos gases de combustão para evitar operações fora do regime adequado de pirólise.

O líquido pirolítico é referenciado na literatura técnica com vários nomes, tais como óleo de pirólise, bio-óleo bruto, biocombustível, líquidos de madeira, óleo de madeira, condensado da fumaça, destilado da madeira, alcatrão pirolenhoso, licor pirolenhoso etc.

A composição e o rendimento dos líquidos da pirólise variam segundo a tecnologia utilizada, ou seja, os líquidos da pirólise obtidos a partir da fase gasosa do processo de carbonização apresentam composição e rendimento diferentes, quando comparados com aqueles obtidos pelo processo de pirólise rápida. O tipo de biomassa utilizada é também uma variável que influencia nas características e nos rendimentos dos líquidos da pirólise.

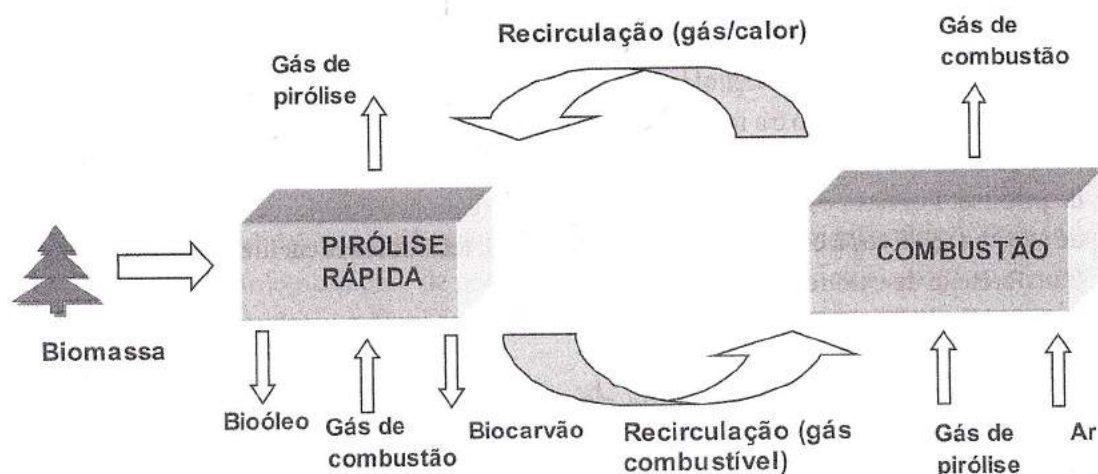


Figura 11.3 — Conceituação tecnológica básica de um processo avançado de pirólise: a pirólise rápida

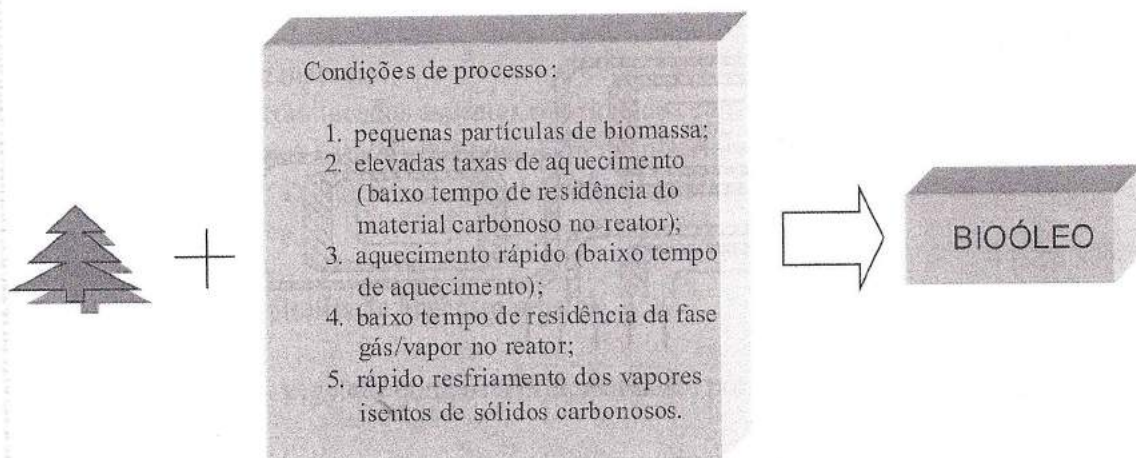


Figura 11.4 — Modelo operacional representativo de produção de bioóleo

O bioóleo, aquele líquido pirolítico obtido pela pirólise rápida é uma mistura complexa de compostos orgânicos, o qual, embora tenha natureza química diferente do petróleo, pode ser considerado petróleo de origem vegetal obtido pelo processo de pirólise rápida de biomassa. O bioóleo é um líquido viscoso, solúvel parcialmente em água, apresenta uma cor marrom-escuro e um pungente (acrimonioso) odor de fumaça. Sua gravidade específica está em torno de 1,2 (considerando um teor de água na sua composição química

de aproximadamente 23% em massa), e sua composição elementar é aproximada àquela da biomassa de insumo. A Figura 11.4 mostra um modelo operacional representativo de produção de bioóleo.

Como fonte de materiais, provavelmente a mais promissora das aplicações do bioóleo é como substituinte do fenol petroquímico em resinas fenólicas. A fração fenólica do alcatrão ou bioóleo pode substituir o fenol petroquímico na formulação de resinas fenólicas em até 50% em massa.

Dentre as diferentes tecnologias de pirólise rápida existentes, a tecnologia que utiliza reator de leito fluidizado é a mais interessante devido a sua versatilidade e custos atrativos de implantação (Bridgwater, 2001), sendo o reator químico o elemento principal da unidade de pirólise. Por isso, é muito importante durante o estudo desse processo o conhecimento de aspectos relativos à cinética química das reações, termodinâmica, mecânica dos fluidos, transferência de calor e massa etc.

11.3 Transformações químicas dos componentes da biomassa

A biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como celulose, hemicelulose, além de lignina e pequenas quantidades de outras substâncias, como extrativos e cinzas, os quais estão contidos na parede celular das plantas. A organização celular é bastante regular (Figura 11.5).

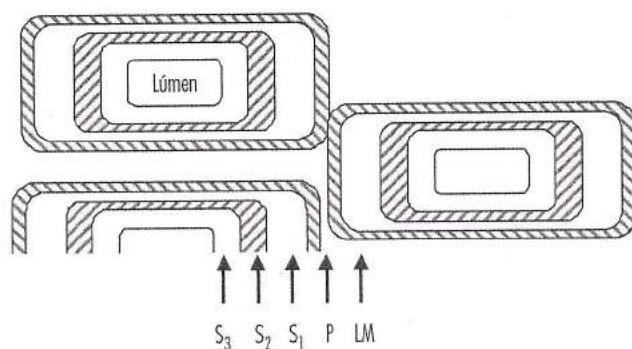


Figura 11.5 — Modelo de parede celular típica do tecido vegetal

onde:

LM — camada média;

P — parede primária;

S₁, S₂ e S₃ — parede secundária (capa exterior, central e interior).

Uma parede de tecido vegetal está conformada por uma fina camada média, uma parede primária e outra secundária, esta última composta, por sua vez, de três capas — S₁, S₂, S₃. Na camada média encontra-se quase toda a lignina, a qual diminui sua proporção,

conforme se aproxima do lúmen. A parede secundária é composta fundamentalmente por polissacarídeos, sendo o conteúdo de lignina nessa região muito baixo. Em cada capa da parede secundária, fixam-se a celulose e quantidades pequenas de outros compostos, formando estruturas longitudinais chamadas microfibras, dentro das quais se encontram as moléculas lineares de celulose unidas lateralmente por pontes de hidrogênio e forças de Vander Waals (Penedo, 2003).

O grau de ordenamento das moléculas de celulose é diferente. Quando se encontram altamente ordenadas, são conhecidas como cristalinas. Da mesma maneira, as regiões com menor grau de ordenamento são denominadas amorfas.

No interior da parede secundária, a lignina está concentrada nos espaços localizados entre as microfibras e, nas regiões amorfas, entre cristais de celulose. Pode-se dizer que a associação da celulose com a lignina é, em grande medida, de caráter físico, formando um sistema de entrecruzamento de polímeros. Essa associação física é considerada a responsável pela resistência à degradação térmica e biológica que apresentam os materiais lignocelulósicos.

Nas regiões amorfas, entre cristais de celulose, encontram-se também a hemicelulose, minerais e outros materiais, como óleos, ceras, óleos essenciais, taninos, resinas, carboidratos solúveis e proteínas.

A parte correspondente às cinzas nos materiais lignocelulósicos é constituída, basicamente, por óxidos de cálcio, de potássio, de sódio, de magnésio, de silício, de ferro e de fósforo. Seu teor é menor que 1% em massa na maioria desses materiais. Os teores de extrativos, como terpenos, resinas, ácidos graxos, taninos, pigmentos e carboidratos, estão entre 2% e 5% em massa.

A seguir, serão tocados aspectos relacionados com as características químicas dos principais polímeros naturais que compõem os materiais lignocelulósicos, neste caso, a biomassa vegetal: a celulose, a hemicelulose e a lignina, assim como os resultados de sua degradação térmica.

11.3.1 Química da pirólise da biomassa vegetal

A biomassa vegetal é composta principalmente por:

- a) celulose;
- b) hemicelulose;
- c) lignina.

Além dos mencionados componentes, a biomassa vegetal contém pigmentos (clorofila) e ceras, assim como ácidos graxos que podem ser extraídos com solventes orgânicos, e também produtos de natureza inorgânica, que farão parte das cinzas depois que esse material for combustionado.

A composição química da biomassa apresenta papel importante na distribuição dos produtos da pirólise. Cada material exhibe uma característica particular quando é pirolisado, em decorrência da proporção dos componentes que o constituem.

Celulose

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais e o composto orgânico mais abundante da natureza. Exceto quanto a seu grau de polimerização, a celulose apresenta a mesma estrutura em todos os tipos de biomassa. É constituída por unidades de D-glicopirranose unidas linearmente por ligações glicosídicas $\beta,1\rightarrow4$, resultando num polímero de alto peso molecular (Figuras 11.6 e 11.7). Como a cadeia é formada pela perda de água entre moléculas de glicose, as unidades estruturais chamam-se anidroglicose e estão unidas entre si através dessas ligações glicosídicas $\beta,1\rightarrow4$.

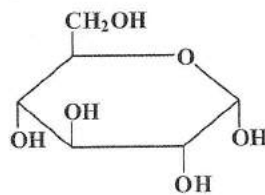


Figura 11.6 — Molécula de D glicose (D- glicopirranose)

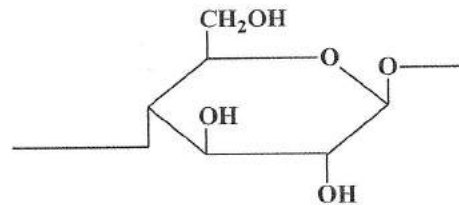


Figura 11.7 — Estrutura da unidade de anidroglicose com enlace glicosídico $\beta,1\rightarrow4$

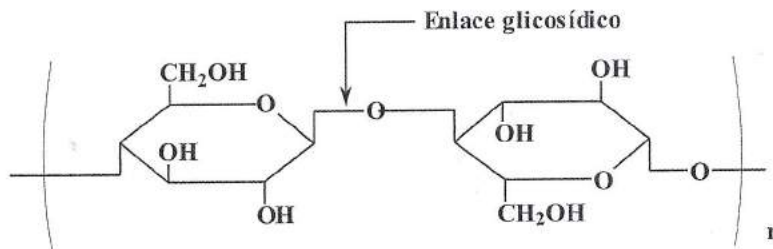


Figura 11.8 — Enlace glicosídico entre unidades de anidroglicose na macromolécula de celulose

Devido ao número grande de ligações de hidrogênio, existe uma forte interação entre os componentes da molécula de celulose, daí as cadeias dessa substância se aranjarem compactamente nas paredes celulares das plantas (Figura 11.8). Nos vegetais superiores aparece, principalmente, sob a forma de fibras, ao lado de outros componentes fundamentais.

As unidades de anidroglicose, que também estão presentes em outros polissacarídeos como o amido, originam-se pela perda de água entre moléculas de glicose (Figura 11.9).

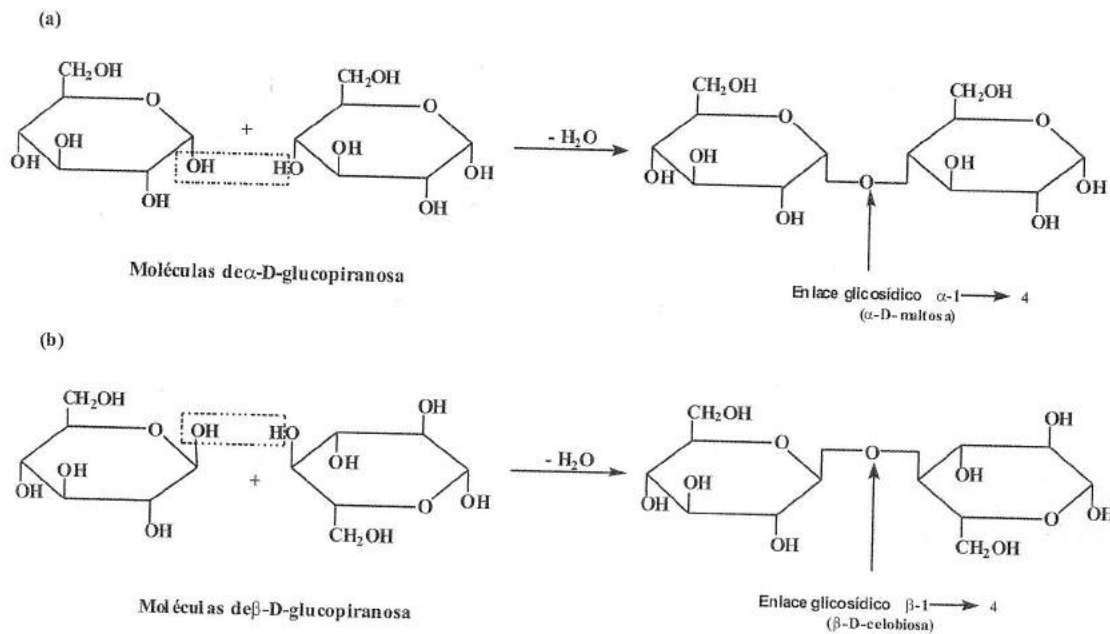


Figura 11.9 — a) Formação de maltose (precursor do amido) através do enlace glicosídico α -D-(1 \rightarrow 4) entre duas moléculas de glicose
b) Formação de celobiose (precursor da celulose) através do enlace glicosídico β -D-(1 \rightarrow 4) entre duas moléculas de glicose

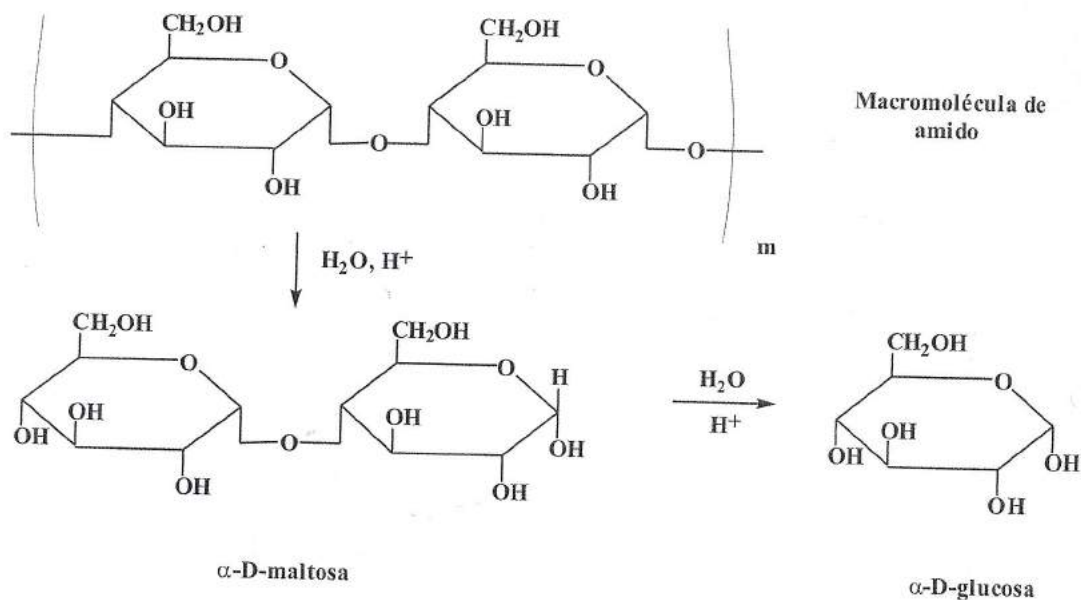


Figura 11.10 — Produtos da hidrólise do amido

O amido é um polímero como a celulose (polissacarídeo), mas é solúvel em água e é facilmente hidrolisado, reação que tem como produtos-finais da hidrólise a maltose e a glicose (Figura 11.10).

Porém a celulose, que também é um polímero da glicose, não é solúvel em água e, além disso, é dificilmente hidrolisável. Os produtos finais da hidrólise da celulose são a celobiose (produto semifinal de hidrólise) e, da mesma forma que para o amido, a glicose (Figura 11.11).

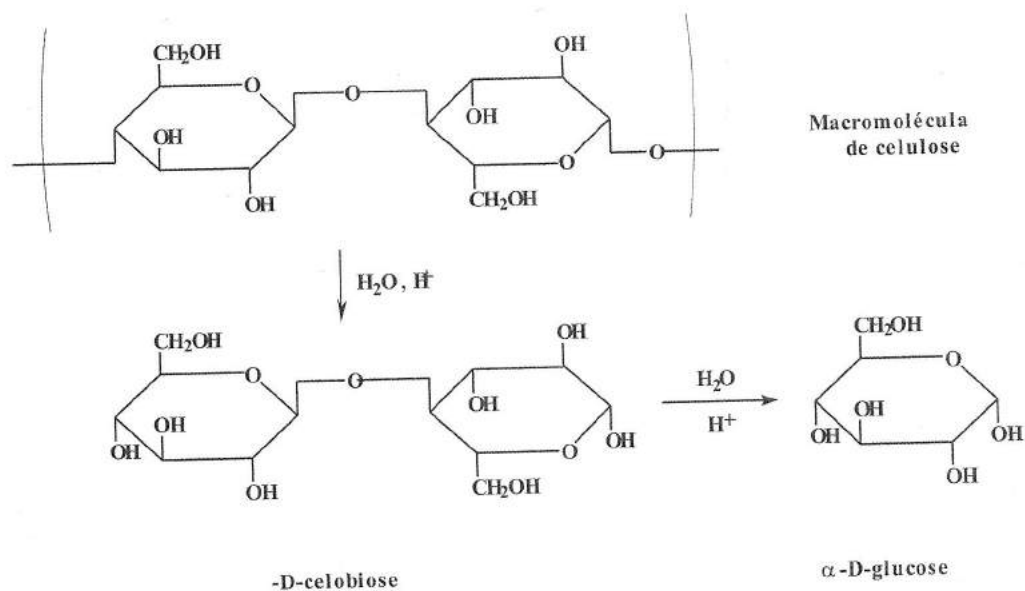


Figura 11.11 — Produtos da hidrólise da celulose

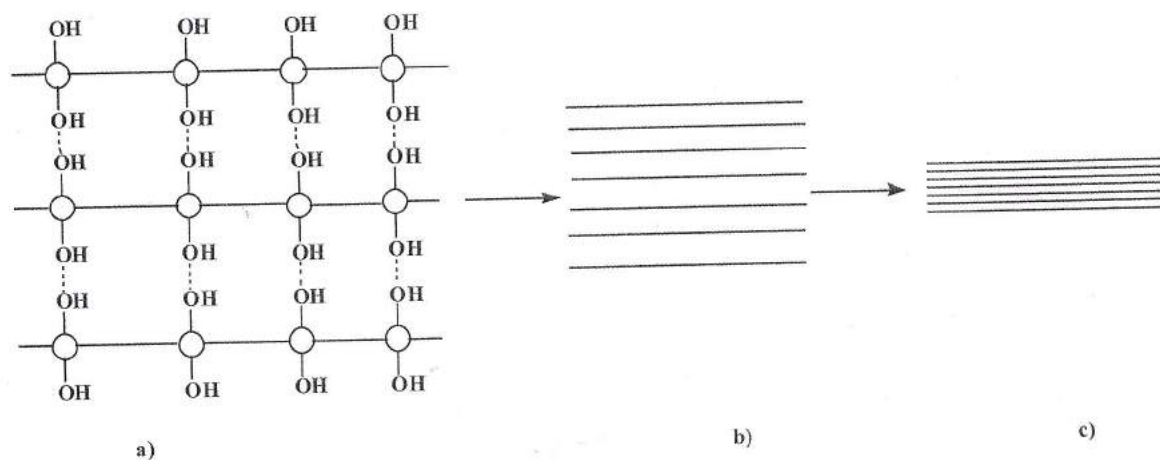


Figura 11.12 — Estrutura cristalina da celulose:
 a) pontes de hidrogênio entre macromoléculas de celulose;
 b) formação das microfibrilas;
 c) associação das microfibrilas produzindo a estrutura cristalina

A insolubilidade da celulose é devida ao alto grau de ordenamento que apresentam suas moléculas. Cada macromolécula de celulose, que não é mais do que uma longa cadeia de n repetições de celobiose, se associa, através de pontes de hidrogênio, com outras macromoléculas, formando fibrilas (Figuras 11.12a e 11.12b). Essas fibrilas, por sua vez, se associam entre si, formando uma estrutura cristalina que não permite o acesso da água e outros solventes (Figura 11.12c).

Numa primeira etapa da pirólise, a cadeia que compõe a macromolécula da celulose sofre mudanças que começam com a ruptura das ligações glicosídicas responsáveis pela união entre os resíduos de anidroglicose. Como consequência desse processo de despolimerização, aparecem os primeiros fragmentos da molécula original, chamados de oligossacarídeos. O processo de despolimerização é acelerado pela presença de ácidos carboxílicos provenientes da termoconversão do resto da biomassa (em especial, o ácido acético), chegando até os fragmentos menores de celobiose e, finalmente, à glicose (Figura 11.13).

PONTOS DE RUPTURA DA CADEIA DE UNIDADES DE ANIDROGLUCOSE

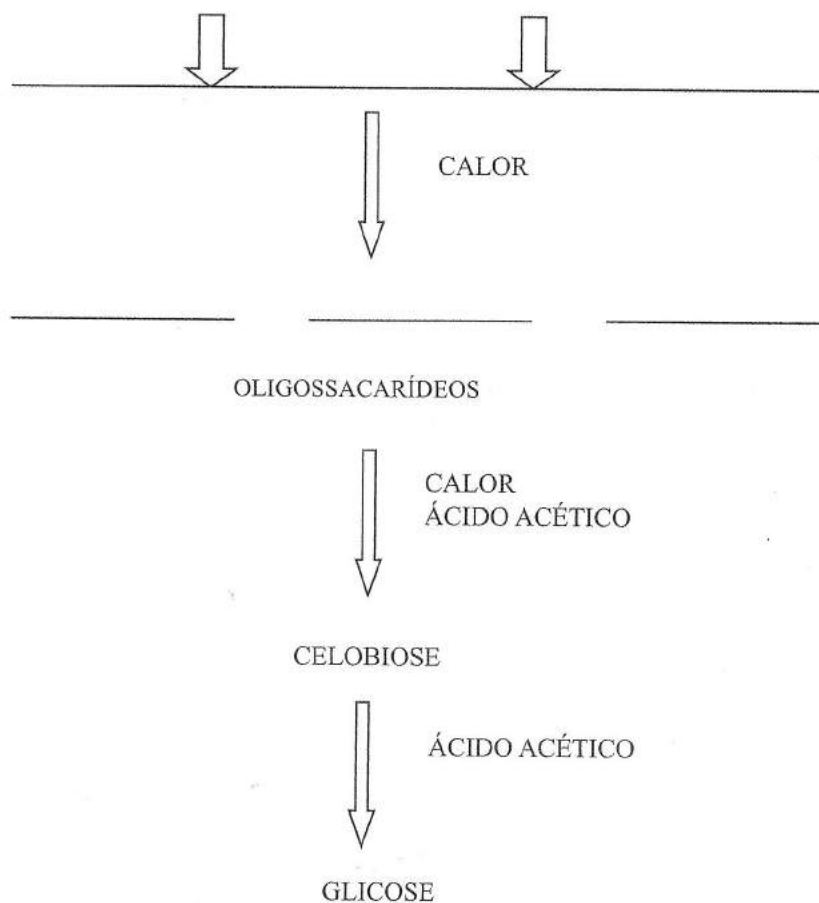


Figura 11.13 — Etapas da decomposição da celulose durante a pirólise

Pela ação do calor, a glicose, formada na primeira etapa da decomposição termoquímica da celulose, pode sofrer perda de água intramolecular, dando lugar a um anidroaçúcar conhecido como levoglucosan (Figura 11.14).

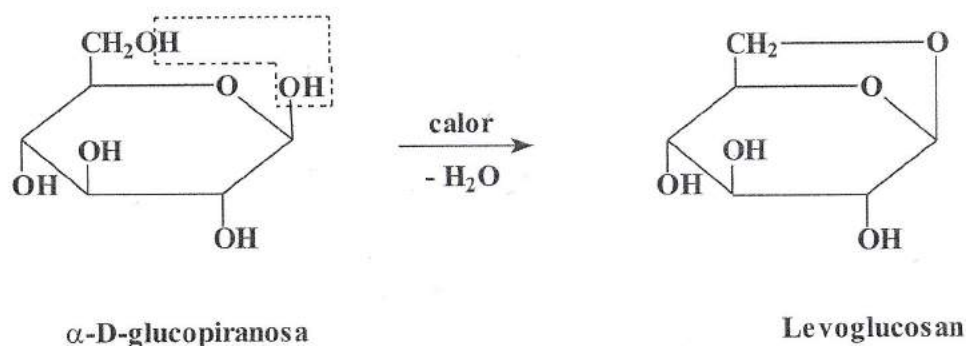


Figura 11.14 — Formação de levoglucosan durante a pirólise

Os produtos da decomposição parcial da celulose durante a pirólise são solúveis em água e aparecem quase totalmente na fase aquosa ácida dos produtos líquidos da pirólise (ácido pirolenhoso). Entretanto, uma parte deles fica na emulsão formada pelos compostos insolúveis em água (principalmente componentes do bioóleo).

Hemicelulose

Essa denominação compreende os polissacarídeos não-celulósicos presentes na biomassa. Geralmente são polímeros constituídos por monossacarídeos de 5 átomos de carbono (pentoses) e, por isso, são conhecidos com pentosanos. O componente mais frequente na composição dos pentosanos é o xilano (Figura 11.15), formado por unidades de anidroxilose.

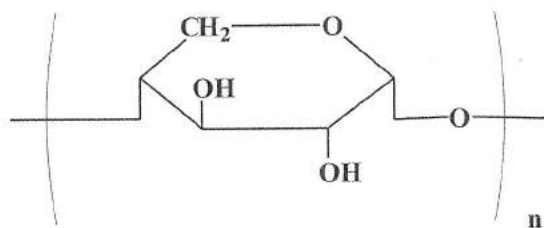


Figura 11.15 — Estrutura do xilano

Durante a pirólise, da mesma forma que ocorre com a celulose, mas com muito maior facilidade, as hemiceluloses são decompostas e transformadas em diferentes produtos. Entre esses produtos da decomposição está um aldeído heterocíclico chamado furfural. Esse produto é extremamente instável e tende a reagir, no meio ácido dos líquidos pirolíticos,

com os componentes fenólicos do próprio bioóleo, dando lugar a substâncias poliméricas muito viscosas e escuras, insolúveis em água (Figura 11.16).

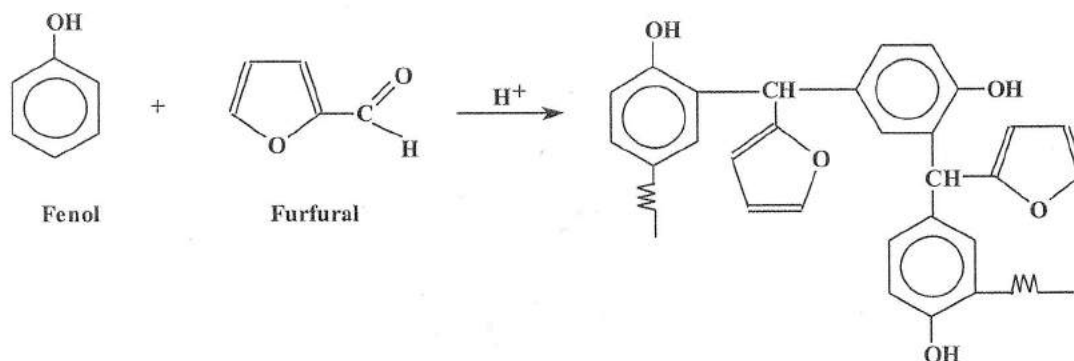


Figura 11.16 — Produtos da decomposição do furfural

Lignina

Esse terceiro componente da biomassa é também um polímero ou macromolécula, porém de natureza química totalmente diferente da celulose e da hemicelulose. A lignina pode ser representada como um polímero cuja unidade estrutural repetitiva é uma unidade de fenilpropano, substituído em várias posições por um anel de benzeno (Figura 11.17).

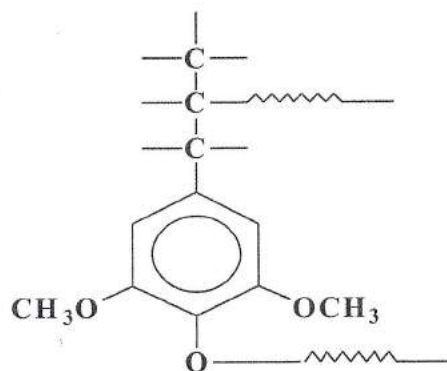


Figura 11.17 — Unidade monomérica da lignina (fenilpropano substituído)

A ação do calor durante a pirólise provoca a fragmentação da lignina, como pode ser observado na Figura 11.18. A presença, no esqueleto polimérico da lignina, de unidades de fenilpropano origina, durante sua decomposição, uma série de compostos aromáticos que contêm grupos funcionais como metoxilo, fenólicos, alcoólicos e olefinicos, dos quais se destaca o denominado coniferil álcool, presente em todo tipo de lignina. Outros compostos que aparecem como resultado da degradação térmica desse polímero insolúvel em água e infusível são o siringil álcool e o p-coumaril álcool.

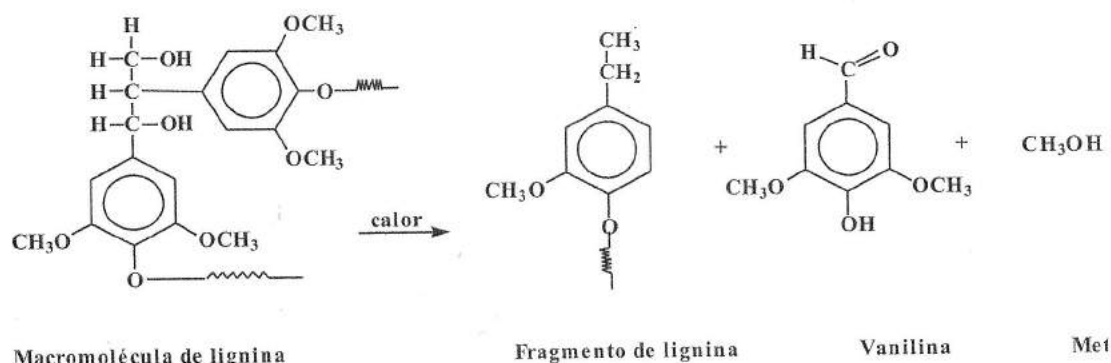


Figura 11.18 — Fragmentação da lignina pela ação do calor

A lignina é responsável pela presença de fenóis e outros compostos aromáticos no bioóleo, além de contribuir para a formação do carvão vegetal e produtos tais como metanol e parte do ácido acético.

11.3.2 Produtos da pirólise dos componentes dos materiais lignocelulósicos

A Figura 11.19 resume os tipos de produtos formados durante a pirólise dos principais componentes da biomassa vegetal. Essa mistura de compostos, com diferentes graus de polaridade e solubilidade, não apresenta produto principal nenhum, e por isso só é possível seu aproveitamento na forma de famílias de compostos (por exemplo, ácidos carboxílicos, fenóis, compostos neutrais etc.).

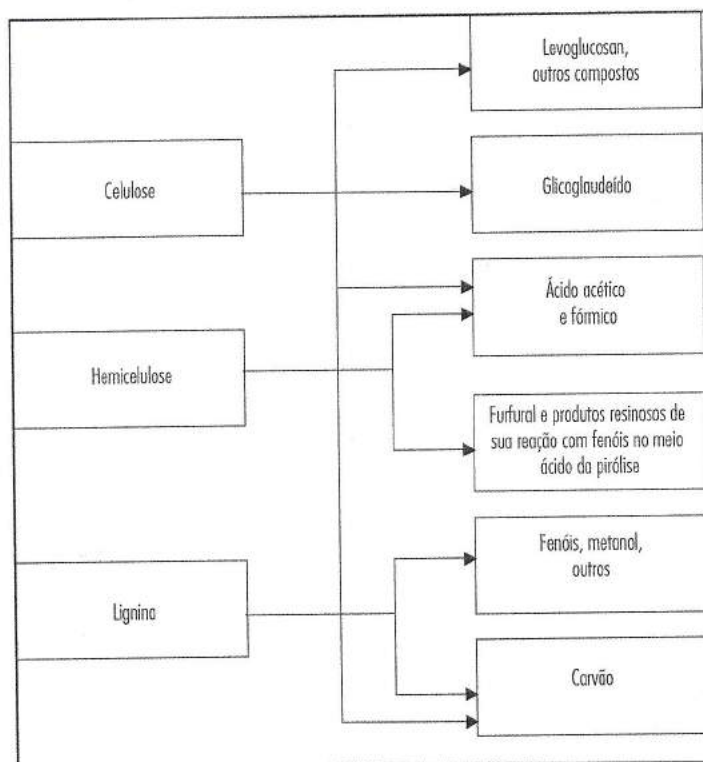


Figura 11.19 — Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa

As famílias de compostos mostradas na Figura 11.19 podem ser separadas do bioóleo, por frações, a partir de diversos processos de acordo ao esquema mostrado na Figura 11.20.

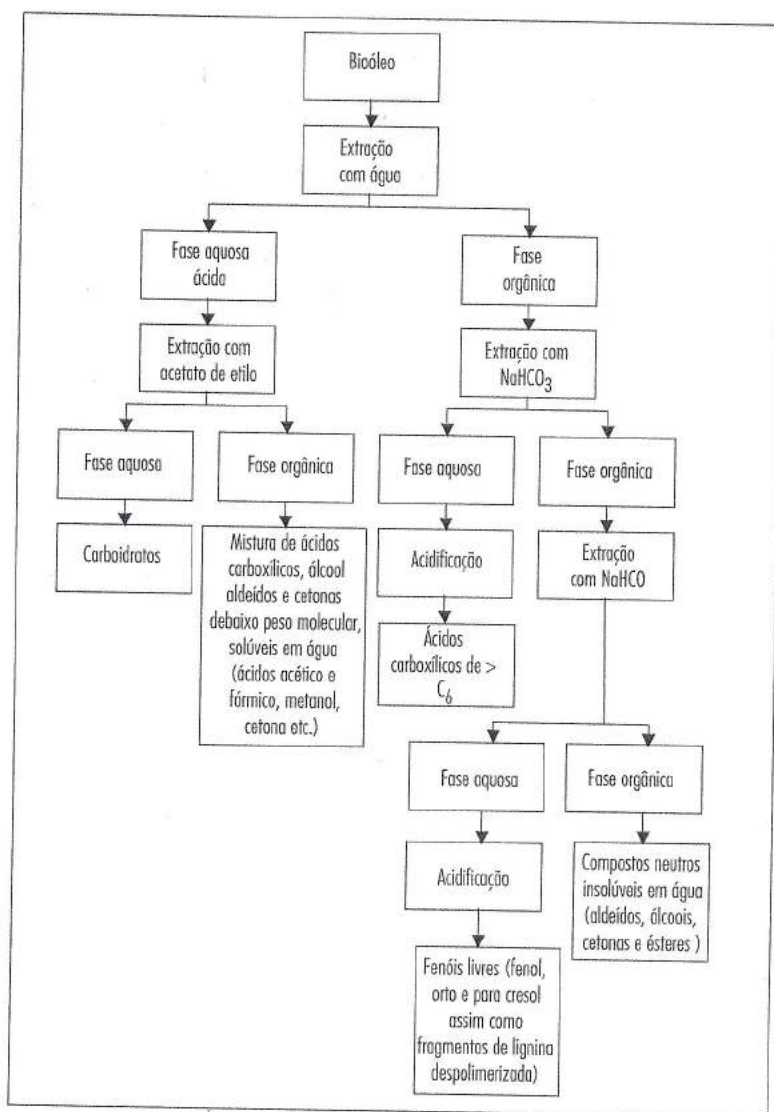


Figura 11.20 — Esquema de separação do bioóleo em diferentes frações

A pirólise é um processo de termoconversão que implica a ruptura de ligações carbono-carbono e a formação de ligações carbono-oxigênio. Mais apropriadamente, a pirólise é um processo de oxidação-redução no qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono, enquanto a outra é oxidada e hidrolisada, dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Esses produtos primários se combinam entre si para dar moléculas mais complexas, tais como ésteres, produtos poliméricos, entre outros.

De acordo com o tipo de pirólise que se realize, assim será a proporção de substâncias com maior ou menor peso molecular, ou seja, com maior ou menor quantidade de

substâncias simples. Por exemplo, a pirólise convencional, ou do tipo lenta, favorece a formação de compostos de maior peso molecular. Já a pirólise do modo rápido favorece a formação de compostos de menor peso molecular.

Compostos de moléculas grandes causam elevada viscosidade do bioóleo, dificultando, dessa forma, seu uso como combustível e como matéria-prima, por exemplo, para a formulação de resinas fenol-formaldeído. Entretanto, essa característica pode ser útil para outros fins, como, por exemplo, para a obtenção de substâncias com atividade superficial (substâncias surfactantes). Diversas frações obtidas a partir dos bioóleos leves da pirólise rápida de biomassa encontram muitas oportunidades imediatas de aplicação e, por isso, esse processo de pirólise é considerado o mais avançado, importante e mais atrativo comercialmente (Bridgwater, 2002).

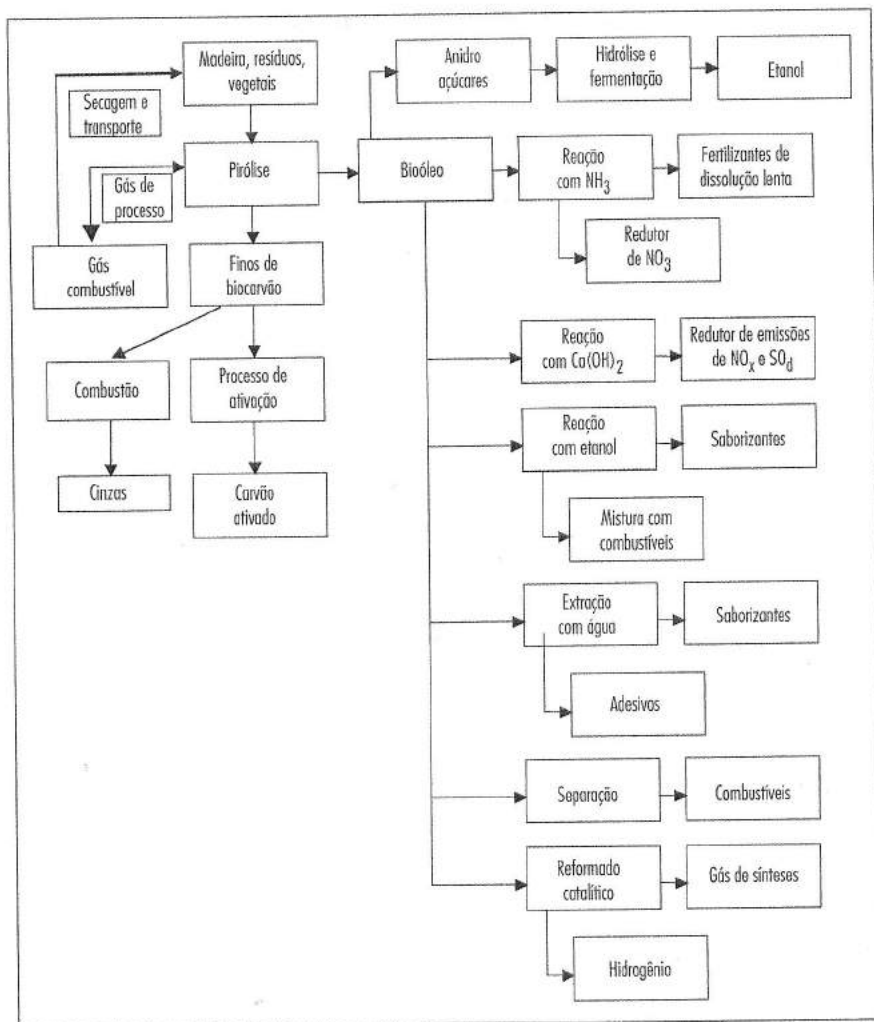


Figura 10.21 — Conceito de biorrefinaria

Examinando as Figuras 11.19 e 11.20, surge a idéia do refino do bioóleo, separando-o em frações prontas para a obtenção de diversos produtos de interesse comercial (Figura 11.21).

11.4 Fundamentos da pirólise dos materiais lignocelulósicos

Em cada um dos processos termoquímicos a que pode ser submetida a biomassa, e em particular a pirólise, ressaltam-se dois aspectos gerais altamente significativos: as transformações de massa e a energia, e os fenômenos de transferência associados a essas transformações.

As variações das condições de reação e de projeto do processo estão estreitamente relacionadas e são pesquisadas, geralmente, para definir as condições ótimas que proporcionam altos rendimentos e eficácia operacional. Por isso, é importante entender o mecanismo e a cinética da reação de pirólise, assim como sua relação com os rendimentos esperados e a eficiência do processo de conversão.

11.4.1 Cinética da pirólise dos materiais lignocelulósicos

O reator químico é um dos elementos principais nos processos químico-tecnológicos, sendo geralmente o centro de atenção quando se desenvolve um novo processo ou se realiza a análise de um existente. Por isso, é importante o conhecimento de aspectos relativos à cinética química, termodinâmica, mecânica dos fluidos, transferência de calor e massa, aspectos de natureza econômica, assim como o conhecimento das relações de escala entre tecnologias de diferentes tamanhos através da aplicação da teoria dos modelos.

No processo de pirólise, a reação química mediante a qual o material de partida se transforma em produtos ocorre no reator de pirólise.

Muitos materiais são submetidos à transformação química por meio do processo de pirólise, encontrando um grande desenvolvimento no campo da indústria petroquímica na conversão de hidrocarbonetos líquidos.

A pirólise da madeira e de outros resíduos lignocelulósicos, em particular o processo de carbonização, tem sido desenvolvida, fundamentalmente, de forma rudimentar na maioria de suas aplicações, constituindo-se praticamente numa arte a operação do processo nessas condições. Entretanto, têm sido extensos os estudos teóricos e experimentais conduzindo ao conhecimento científico do processo, em particular ao estudo das características da reação química de pirólise, visando ao controle do processo para a obtenção de determinados produtos com uma composição específica.

São várias as formas a que alguns autores se referem na descrição das reações químicas. Conforme Deglise (1987), a pirólise consiste na decomposição térmica da matéria orgânica sob vácuo ou sob uma atmosfera inerte (por exemplo, nitrogênio). Porém, em outras descrições, não se leva em consideração o efeito da pressão, sendo este um parâmetro importante.

Como resultado da ação de elevadas temperaturas, as substâncias orgânicas, quando são pirolisadas, decompõem-se, dando lugar a radicais livres e hidrocarbonetos saturados. Essas moléculas e radicais livres formados produzem reações de isomerização, condensação, polimerização etc.

A pirólise de materiais lignocelulósicos em particular é um processo complexo do ponto de vista cinético, no qual influem tanto as condições de reação como a natureza do substrato. Essa complexidade está condicionada por fatores tais como:

- os materiais lignocelulósicos são uma mistura de diversos compostos (celulose, hemicelulose, lignina e extrativos, entre outros);
- cada componente é uma macromolécula ou um conjunto delas que se degrada de maneira muito complexa;
- os produtos são o resultado de múltiplas reações paralelas, consecutivas e competitivas;
- os produtos da degradação reagem entre si por meio de reações secundárias.

Muitos autores concordam que as reações primárias de pirólise desses materiais são as correspondentes à pirólise de seus componentes individuais, os que devem reagir de modo independente, sendo que a distribuição final dos produtos está determinada, em grande medida, pelas reações secundárias entre os produtos que se desprendem da matriz sólida e que ocorrem tanto dentro da matriz como na fase gasosa.

O número de reações que ocorrem simultaneamente no processo de pirólise mais simples é tão grande que é praticamente impossível desenvolver um modelo cinético que considere todas essas reações. Dessa forma, a pirólise é usualmente estudada em termos de modelos de pseudomecanismos. Nesses modelos, os produtos da pirólise são denominados carvão vegetal (resíduo não-volátil com um elevado teor de carbono), alcatrão ou bioóleo (mistura de um grande número de compostos de elevado peso molecular, os quais são voláteis à temperatura de pirólise, porém condensam à temperatura ambiente), e gases (produtos de baixo peso molecular, os quais têm uma pressão de vapor moderada à temperatura ambiente).

Do ponto de vista cinético, a pirólise de materiais lignocelulósicos é uma reação complexa, cujos mecanismos não têm sido totalmente esclarecidos. Como característica mais geral, pode-se dizer que é uma reação não elementar e irreversível que se verifica com a participação de várias fases (fases múltiplas).

É conhecido que, nas reações múltiplas, uma mesma conversão do material de partida pode conduzir a proporções diferentes nos produtos da reação, segundo o tipo de reator e as condições de trabalho em que ocorrem essas reações.

Um fenômeno que caracteriza essas reações é a distribuição dos produtos, ou seja, a proporção específica que é obtida nos produtos da reação para uma dada conversão do reativo limitante. O aspecto anterior e a questão do tamanho do reator são elementos necessários para estabelecer o tipo adequado de reator e as condições de operação, visando obter os produtos desejados e diminuindo a produção dos indesejáveis. Podem ser, então, identificados dois modelos de reação: o primeiro modelo diz respeito à pirólise de pequenas partículas, em que a cinética da reação de pirólise é controlada pela velocidade de reação; e um segundo modelo refere-se à pirólise de grandes partículas, em que a cinética é afetada e, em princípio, determinada pela transferência de calor no interior da partícula.

Durante a pirólise de materiais lignocelulósicos, acontecem algumas reações em série e outras em paralelo. São muitos os mecanismos de reação propostos derivados de diferentes estudos, mas a maioria coincide em propor mecanismos de reações múltiplas mistas, em que o modelo cinético requer várias equações de velocidade. Um exemplo do anterior é o mecanismo proposto por Soltes (1983) para a pirólise da madeira. A seguir, alguns modelos propostos para o estudo cinético da pirólise de biomassa.

Mecanismo de pirólise da madeira proposto por Soltes (1983)

As principais reações de decomposição estão associadas à liberação de gases não-condensáveis (constituídos fundamentalmente por grandes quantidades de dióxido de carbono, monóxido de carbono, além de metano e hidrogênio), e um destilado líquido que contém ácido acético e seus homólogos, metanol e alcatrão em duas fases, uma solúvel e outra insolúvel. O resíduo sólido é o carvão vegetal.

À medida que o processo termina, diminui significativamente a quantidade de produtos líquidos obtidos, sendo condensadas unicamente pequenas quantidades de alcatrão pesado.

As reações secundárias entre os voláteis que se despreendem da matriz sólida, as quais transcorrem tanto dentro da matriz como na fase gasosa, são importantes para determinar a distribuição física dos produtos de pirólise. Os radicais livres e hidrocarbonetos saturados e não-saturados de menor peso molecular, que se produzem primariamente durante a decomposição do material, reagem entre si por meio de reações de síntese (associação, polimerização etc.) e dissociação (despolimerização, craqueamento etc.).

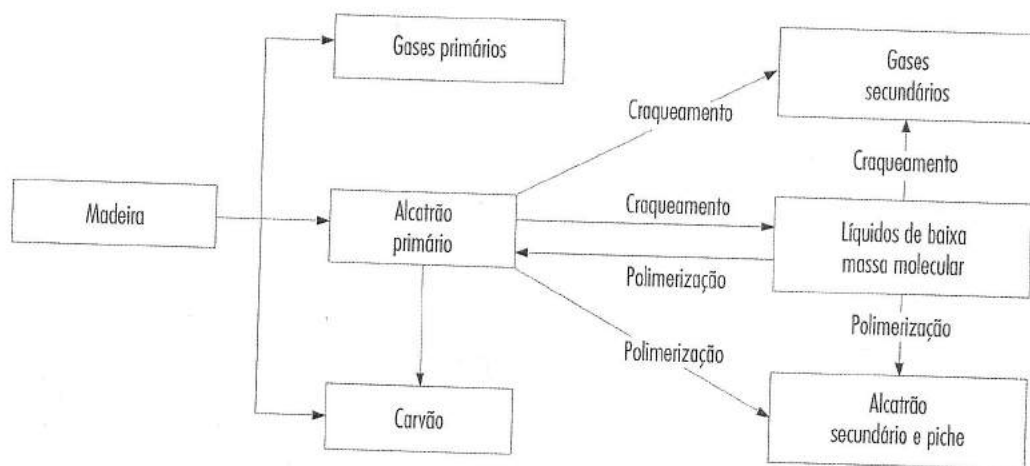


Figura 11.22 — Mecanismo de pirólise da madeira proposto por Soltes (1983)

Segundo esse mecanismo (Figura 11.22) mediante reações de polimerização, formam-se os seguintes componentes: o alcatrão primário, a partir de líquidos de baixa massa molecular; o carvão vegetal, a partir do alcatrão primário; e o alcatrão secundário e o piche, a partir do alcatrão primário.

Durante a polimerização ocorrem combinações de um grande número de moléculas de monômeros, dando lugar a moléculas maiores. Os compostos propensos ao processo de polimerização são os não-saturados, sendo as reações exotérmicas.

Outro tipo de reação envolvida, segundo esse mesmo autor, é o craqueamento, processo responsável pela formação de gases e líquidos de baixo peso molecular, devido à transformação destrutiva de determinados compostos que aparecem nas primeiras fases da pirólise.

Mecanismo de pirólise da madeira proposto por Di Blasi (1992)

Di Blasi (1992), em seus estudos sobre os fenômenos de transporte e cinética durante a pirólise de biomassa vegetal, propôs o mecanismo de reação representado na Figura 11.23. Segundo esse mecanismo, a biomassa adquire um estado ativado antes de se converter em produtos; sendo que as moléculas se excitam durante suas interações ao serem expostas a radiações de elevada energia. Nesse estado a biomassa se degrada, dando lugar, por um lado, a uma mistura de gases com componentes orgânicos e, por outro, a um carvão vegetal reativo.

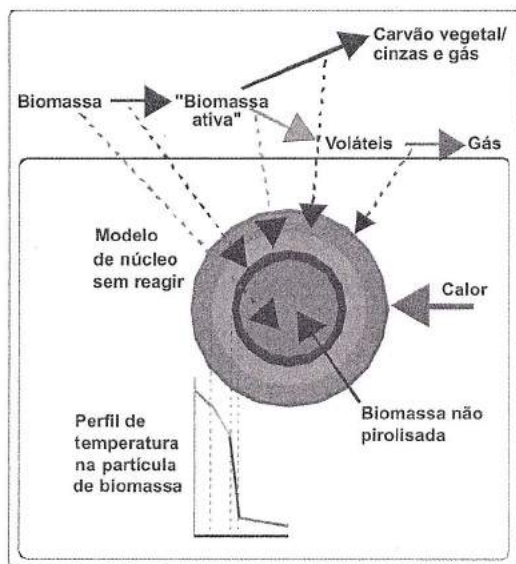


Figura 11.23 — Mecanismo de pirólise da madeira proposto por Di Blasi (1992)

Os produtos voláteis da degradação primária são transportados até a superfície quente do sólido, sofrendo reações secundárias posteriores que ocorrem de forma homogênea na fase gasosa, e de forma heterogênea sobre a superfície do carvão. Verifica-se também a formação de alcatrão, o qual pode transformar-se em produtos gasosos, de acordo com as condições de operação no reator.

Quando a pirólise é desenvolvida com a eliminação rápida dos produtos gasosos e do alcatrão da zona de reação, a transformação de alcatrão em gás pode ser ignorada.

Mecanismo de pirólise da madeira proposto por Alves e Figueiredo (1988)

O mecanismo simplificado é apresentado na Figura 11.24. Esse mecanismo considera que a biomassa se decompõe por meio de três reações paralelas, produzindo gases, alcatrão e carvão residual. Posteriormente, o alcatrão decompõe-se em mais gás e carvão vegetal através das reações paralelas consecutivas 4 e 5.

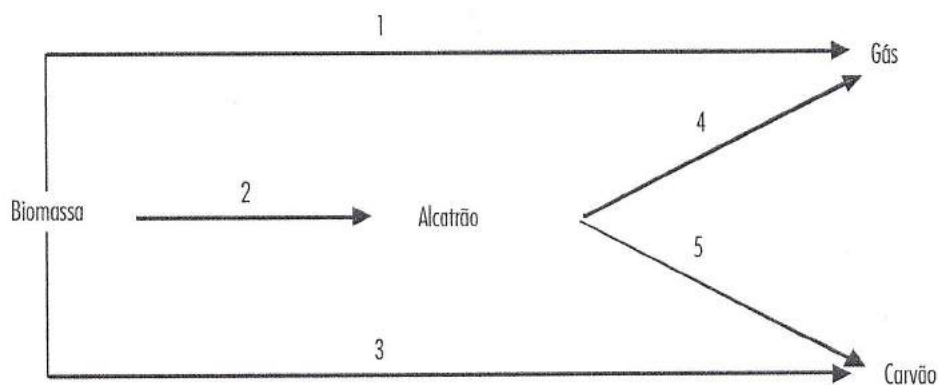


Figura 11.24 — Mecanismo de pirólise da madeira proposto por Alves e Figueiredo (1988)

As reações 4 e 5 podem ser, em hipótese simplificadora, ignoradas na pirólise rápida, pelo fato de que o alcatrão não permanece dentro do reator, sendo arrastado em forma de aerossol pelos gases que continuamente são extraídos da zona de reação.

11.5 Fundamentos da pirólise da celulose, hemicelulose e lignina

A pirólise dos principais componentes poliméricos das matérias lignocelulósicas, isto é, a celulose, a hemicelulose e a lignina, é discutida de acordo com diferentes mecanismos cinéticos propostos.

11.5.1 Pirólise da celulose

A celulose é o componente da biomassa mais estudado. Um dos primeiros modelos cinéticos estudados foi o proposto, na década de 1960, por Kilzer e Broido (1965). Este, embora não tenha sido o primeiro modelo proposto, é considerado a base dos atuais modelos cinéticos utilizados.

A pirólise da celulose em condições isotérmicas foi reportada como uma reação em duas etapas por Brandbury et al. (1979). Brandbury et al. (1979) e Shafizadeh e Chin (1977), entre outros pesquisadores, estudaram a cinética do processo de pirólise da celu-

lose, coincidindo no referente ao mecanismo simplificado proposto por Shafizadeh (1968) e mostrado na Figura 11.25.

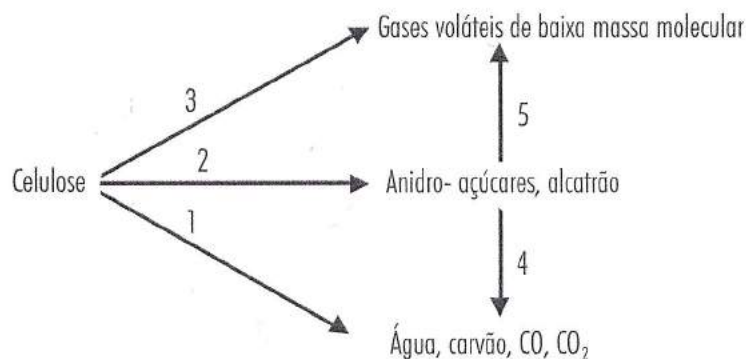


Figura 11.25 — Mecanismo simplificado da pirólise da celulose (Shafizadeh, 1968)

Esse mecanismo propõe que na reação (1) predomina a temperatura inferior a 300 °C. Essa reação envolve a redução da massa molecular, a eliminação de água, a formação de grupos carbonilas e hidroperóxidos (principalmente na presença de ar), a evolução de dióxido e monóxido de carbono, e a formação de um resíduo carbonizado.

Para essa reação, a baixa temperatura, tem-se proposto um mecanismo em cadeia via radicais livres. A presença de ar ou de sólidos inorgânicos facilita a etapa inicial, acelerando a reação global do processo.

A temperaturas superiores a 300 °C, a celulose descompõe-se segundo a reação (2), e o produto líquido caracteriza-se por apresentar levoglucosas, compostos de anidroglicose, oligossacarídeos com ligações glicosídicas de diferentes tipos e produtos da decomposição da glicose (Shafizadeh, 1982).

A pirólise da celulose a vácuo permite a remoção rápida dos produtos de decomposição, evitando as reações secundárias (como as reações 4 e 5). Nesse processo, as temperaturas encontram-se entre 300 °C e 500 °C. O rendimento de alcatrão pode chegar a até 81%, os de açúcares redutores, a até 60% e o de levoglucosano, a até 40%; entretanto, o rendimento de carvão encontra-se na faixa de (3%-20%).

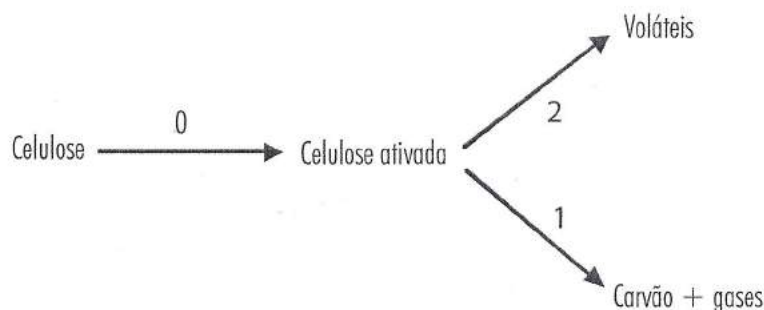


Figura 11.26 — Mecanismo simplificado da pirólise da celulose (Brandbury et al., 1979)

No mecanismo cinético proposto por Brandbury (Brandbury et al., 1979), mostrado na Figura 11.26, as reações 1 e 2 parecem requerer um período de ativação para poder interpretar a cinética da pirólise entre 250 °C e 340 °C.

A etapa de ativação (0) pode ser interpretada como uma reação preliminar da massa molecular da celulose, ruptura de ligações de hidrogênio e uma transição vítrea.

A partir de experimentos desenvolvidos a temperaturas moderadas, Kilzer e Broido (1965) postularam que a pirólise da celulose envolve três grupos de processos (Figura 11.27). O primeiro é uma desidratação intramolecular para formar anidrocelulose, processo levemente endotérmico que acontece a temperaturas ao redor de 220 °C. O segundo processo compete com o primeiro para produzir levoglucosan (ao redor de 280 °C) e é mais endotérmico. O terceiro processo envolve um elevado número de reações com a divisão C-C, C-O, e reações via radicais livres, para formar gases e compostos voláteis, principalmente a partir da decomposição da anidrocelulose (reação 1).

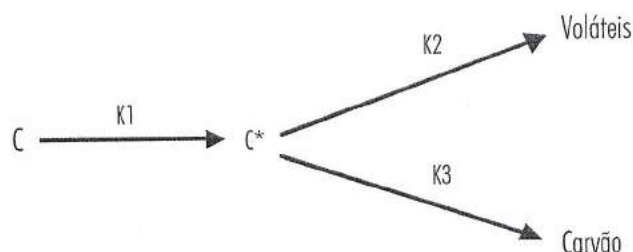


Figura 11.27 — Mecanismo simplificado da pirólise da celulose de Kilzer e Broido (1965)

11.5.2 Pirólise da lignina

Os produtos e a cinética da pirólise da lignina refletem a complexidade de sua molécula, na qual diferentes unidades monoméricas estão unidas entre si por vários tipos de ligações etéricas e ligações C-C. Isso explica por que a pirólise da lignina não origina um produto principal, comparável com o levoglucosan obtido da pirólise da celulose. Em consequência, os modelos cinéticos válidos para a celulose não podem ser aplicados à decomposição térmica da lignina.

Embora uma parte da macromolécula de lignina seja menos estável que a celulose e se decomponha a baixa temperatura, a maior parte descompõe-se a elevadas temperaturas.

A lignina obtida a partir de diferentes fontes pode apresentar diferenças importantes quanto à proporção dos três monômeros fenólicos que formam o polímero. Por outro lado, o método de separação apresenta influência considerável no comportamento da pirólise da lignina.

Outro mecanismo é o proposto por Antal Jr. (Antal Jr. et al., 1992), o qual supõe a presença de pelo menos duas reações paralelas e competitivas, em que a decomposição da lignina pode ser representada muitas vezes pelo esquema da Figura 11.28.

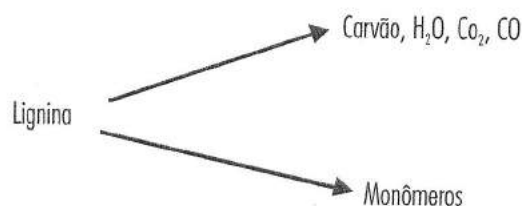


Figura 11.28 — Mecanismo simplificado da pirólise da lignina (Antal Jr. et al., 1992)

Modelos mais complexos têm sido desenvolvidos pela decomposição térmica da lignina considerando reações independentes.

O principal produto obtido a partir da pirólise da lignina é o carvão vegetal (85% de rendimento), e um destilado aquoso de 20% contendo fundamentalmente água, metanol, acetona e ácido acético. Os produtos restantes são alcatrão e gases, constituídos majoritariamente por compostos fenólicos, tais como fenóis simples, guaiacol e cotecol.

11.5.3 Pirólise da hemicelulose

A hemicelulose é o componente menos estável nos materiais lignocelulósicos. A faixa de temperatura de decomposição é de 225 °C a 325 °C.

A cinética da pirólise não tem sido estudada detalhadamente, pela dificuldade de isolá-la de forma pura. Estudos realizados por Shafizadeh e Chin (1977) permitiram concluir que o processo acontece através de reações intermediárias que envolvem a formação de anidroaçúcares, tal como acontece com a celulose. Os trabalhos de Bergstrom (1985) reportam que a composição química dos produtos da pirólise da hemicelulose, por exemplo, para a pirólise de pentoses isoladas obtidas a partir da madeira, foi de: 37,2% de carvão, 33,6% de destilado aquoso, 11,1% de alcatrão e 18,1% de gases (base seca), apresentando o destilado aquoso 29% de ácido acético, 0,7% de ácido fórmico e 9% de furfural, aproximadamente.

Pelo fato de as interações entre os componentes e produtos durante a pirólise apresentarem influência significativa, resulta difícil o desenvolvimento de um modelo global da decomposição dos materiais lignocelulósicos a partir dos resultados obtidos durante a pirólise da celulose, hemicelulose, lignina (seus polímeros naturais).

11.6 Distribuição e características dos produtos de pirólise

O estudo da cinética da degradação térmica da biomassa, incluindo a emissão de voláteis, é essencial para a compreensão da dinâmica do processo, visando explicar os fenômenos envolvidos durante a degradação térmica. Comumente essa informação pode ser obtida de duas maneiras diferentes:

- a partir da curva de perda de massa ou curva termogravimétrica (tanto isotérmica como com elevação programada da temperatura);
- a partir da dinâmica de formação dos produtos em reatores de pequena escala.

A análise termogravimétrica (ATG ou TG) tem sido uma ferramenta fundamental na modelagem da cinética de pirólise. Essa técnica permite determinar a perda de peso de uma amostra quando se aumenta a temperatura a taxa constante (caso não-isotérmico).

Esse tipo de análise somente proporciona informações acerca da perda de massa global da amostra em relação à temperatura, sem levar em conta as complexas reações químicas que acontecem durante a degradação térmica da biomassa. Mas os resultados proporcionados por esse tipo de análise permitem estabelecer comparações entre análises realizadas para vários níveis de temperatura e taxas de aquecimento, parâmetros que afetam significativamente as reações de termoconversão.

A ATG de amostras de biomassa tem sido aplicada extensamente para determinar as características de sua volatilização e os parâmetros cinéticos envolvidos, tais como a energia aparente de ativação, constantes de reação e o fator pré-exponencial.

Vários trabalhos sobre pirólise de madeira e outros materiais lignocelulósicos estão baseados na velocidade de perda de massa. Pelo fato de a pirólise de materiais lignocelulósicos ocorrer como resultado de uma série de reações competitivas consecutivas, uma determinação simples da cinética em termos de perda de massa pode ser imprópria para realizar a modelagem cinética do processo, situação que tem levado alguns pesquisadores à determinação dos parâmetros cinéticos a partir da análise dos voláteis liberados, mediante testes desenvolvidos em leitos fluidizados, reatores de leito fixo e outros tipos de reatores de pirólise.

As curvas de ATG aplicadas a materiais lignocelulósicos muitas vezes exibem três picos, situação que fez os pesquisadores entenderem que o mecanismo cinético da pirólise desses materiais é uma superposição dos mecanismos envolvidos na decomposição térmica de seus componentes. O processo de volatilização inclui a formação de voláteis pela destruição térmica dos componentes da biomassa, basicamente a celulose e a hemicelulose, a partir de sua remoção da matriz de carbono. A lignina é o componente termicamente mais estável, que se transforma basicamente na própria estrutura de carbono.

Resultados reportados, muitas vezes não-convergentes, levaram Raveendran et al. (1996) a aprofundar o estudo do processo de decomposição de resíduos agrícolas e de madeira, com a finalidade de resolver tais discrepâncias. Para isso, realizaram o processo de decomposição térmica em duas condições: numa primeira, utilizando uma balança termogravimétrica e na segunda, um reator de bancada, usando nitrogênio como gás inerte. Os estudos tiveram como objetivo pesquisar as características da pirólise, assim como a distribuição dos produtos e seus componentes para ambas as condições.

Os estudos dinâmicos, no caso do analisador termogravimétrico, foram realizados com amostras de 5 a 10 mg, para diminuir o efeito de reações secundárias e da transferência de calor e massa sobre o rendimento do produto.

Nos testes realizados no reator de bancada, utilizaram uma amostra de massa variando na faixa de 10 a 25 gramas, de maneira que as reações secundárias e os efeitos de transferência de calor e massa tiveram importante papel. Na Tabela 11.2 apresentam-se os resultados dos estudos realizados por esses pesquisadores na decomposição térmica de diferentes tipos de biomassa.

Tabela 11.2 — Características da pirólise de diferentes biomassas (Raveendran et al., 1996)

Biomassa	Rendimento (%)		Velocidade de perda de massa (%)/K	Temperatura à máxima velocidade (°C)	Temperatura inicial de decomposição (°C)	Temperatura de ponto de involução (°C)
	Voláteis	Carvão vegetal				
Bagaço de cana-de-açúcar	79,70	20,30	0,9171	404	210	415
Fibra de coco	69,85	30,15	0,8022	399	240	400
Casca de coco	70,73	29,27	0,7480	342	245	405
Casca de amendoim	56,82	43,18	0,5596	349	210	390
Sabugo de milho	73,50	26,50	1,0822	330	260	380
Pé de milho	70,93	29,07	1,1433	361	225	380
Resíduo de algodão	80,65	19,35	1,3100	406	250	415
Casca de nozes	68,68	31,32	0,6697	389	220	410
Casca de milho	70,10	29,90	0,8763	380	250	390
Casca de arroz	70,01	29,99	0,8434	393	245	390
Palha de arroz	74,67	25,33	1,0340	378	245	400
Madeira (Subadul)	75,45	24,55	0,9685	399	225	330
Palha de Trigo	72,77	27,23	0,9032	331	220	390

Tabela 11.3 — Distribuição dos voláteis evoluídos (Connor e Piskorz, 1994)

Biomassa	Umidade Zona I 100 °C	Distribuição de voláteis (Faixa de temperaturas) (% em massa)			
		Zona II (100-150) °C	Zona III (250-350) °C	Zona IV (350-500) °C	Zona V 500 °C
Bagaço de cana-de-açúcar	6,11	2,92	5,72	65,73	4,60
Casca de coco	9,23	1,96	7,11	55,00	8,29
Casca de amendoim	13,12	6,11	8,72	30,84	17,54
Pé de milho	7,32	2,72	12,17	50,80	11,07
Casca de milho	3,90	2,99	5,26	59,56	8,05
Casca de arroz	8,66	1,38	2,34	42,54	6,47
Palha de arroz	7,75	1,62	3,47	47,83	7,01
Madeira (Subadul)	7,32	3,69	4,82	61,68	7,00

Na Tabela 11.3 faz-se referência à distribuição dos voláteis em determinados intervalos de temperatura, os quais foram estabelecidos a partir de trabalhos desenvolvidos por Connor e Piskorz (1994) sobre a decomposição de materiais lignocelulósicos. Segundo os resultados obtidos, a decomposição da biomassa pode ser dividida em cinco intervalos de temperatura, caracterizados pela ocorrência da decomposição de determinados componentes individuais. Essas zonas são mostradas na Tabela 11.4.

Tabela 11.4 — Faixas de temperatura características da decomposição dos componentes dos materiais lignocelulósicos (Connor e Piskorz, 1994)

Zonas	Faixas de temperatura °C	Característica de decomposição
Zona I	<100	Evolução, principalmente, de umidade
Zona II	100-250	Início da decomposição dos extrativos
Zona III	250-350	Predomínio da decomposição da hemicelulose
Zona IV	350-500	Decomposição, principalmente, da celulosa e parte da lignina
Zona V	>500	Decomposição, fundamentalmente, da lignina

Segundo os resultados apresentados nas Tabelas 11.3 e 11.4, pode-se observar que cada material apresenta suas próprias características de decomposição. Por exemplo, a casca de amendoim libera somente 63% de voláteis; entretanto, o bagaço de cana-de-açúcar e os resíduos do corte de algodão liberam aproximadamente 80% dos voláteis. Observa-se também que a máxima taxa de decomposição dos resíduos do corte de algodão é quase o dobro, quando comparada com a da casca de amendoim. Segundo a Tabela 11.4, os voláteis são liberados fundamentalmente na zona IV, sendo que nessa zona a faixa numérica da porcentagem de volatilização se encontra entre 30,84% para a casca de amendoim e 65,73% para o bagaço de cana-de-açúcar. Os resultados obtidos por Raveendran et al. (1996), relacionados com a pirólise dos principais constituintes dos materiais lignocelulósicos, são mostrados a seguir nas Tabelas 11.5 e 11.6.

Tabela 11.5 — Características da pirólise dos componentes da biomassa (% em base seca e taxa de aquecimento de 50 °C/min) (Raveendran et al., 1996)

Biomassa	Rendimento (%)		Velocidade de perda de massa (%)/K	Temperatura à máxima velocidade (°C)	Temperatura inicial de decomposição (°C)	Temperatura de ponto de involução (°C)
	Voláteis	Carvão vegetal				
Celulose	97,54	2,46	1,7019	409	300	440
Álcali lignina	59,37	40,63	0,3409	422	140	500
Lignina ácida	52,91	47,09	0,3814	420	200	427
Hemicelulose	68,04	31,96	0,4670	300	175	277
Xilano	69,97	30,03	0,8761	311	190	227
Extrativos	73,09	26,91	0,3476	395	120	302

Tabela 11.6 — Distribuição dos voláteis liberados (Raveendran et al., 1996)

Biomassa	Umidade Zona I 100 °C	Distribuição de voláteis (Faixa de temperaturas) (% em massa)				Total de voláteis
		Zona II (100-350) °C	Zona III (250-350) °C	Zona IV (350-500) °C	Zona V 500 °C	
Celulose	0,15	0,79	1,11	94,18	3,77	93,64
Álcali lignina	2,08	6,26	6,08	57,78	27,81	58,73
Lignina ácida	0,92	2,87	3,75	62,13	30,33	50,84
Hemicelulose	0,00	24,53	41,72	32,45	1,30	67,42
Xilano	0,00	23,15	36,63	36,31	1,91	73,12
Extrativos	11,16	15,53	11,69	53,34	8,30	76,50

Os resultados apresentados nas Tabelas 11.5 e 11.6 possibilitam inferir que os materiais lignocelulósicos com maior teor de celulose em sua composição apresentam volatilização mais acentuada e rápida, produzindo menores quantidades de carvão vegetal.

Outros tipos de estudos sobre a distribuição de produtos para determinadas condições de reação são realizados em fornos de pirólise. Seguidamente, na Tabela 11.7, são apresentados os resultados obtidos por Raveendran et al. (1996) durante a pirólise em um reator descontínuo de leito fixo.

Tabela 11.7 — Rendimento de produtos durante a pirólise em um reator descontínuo para diferentes materiais (% em base úmida) (Raveendran et al., 1996)

Biomassa	Voláteis	Carvão vegetal	Líquidos	Gás
Pé de milho	79,9	20,1	37,4	42,5
Casca de amendoim	72,9	27,1	40,5	32,5
Casca de arroz	82,7	17,3	41,2	41,5
Palha de arroz	78,8	21,2	47,0	31,8
Madeira de Subabul	80,7	19,3	22,6	58,1
Componentes				
Celulose	88,9	11,1	46,8	43,0
Lignina	58,3	41,7	26,8	30,5
Xilano	79,3	20,7	40,5	38,8

Observa-se, na tabela anterior, que o rendimento de carvão vegetal de biomassa varia de 17% na casca de arroz até 30% no caso da medula de milho. O rendimento de líquido varia de 22% para a madeira até 47% para a palha de arroz.

Por outro lado, a celulose apresenta a menor porcentagem de carvão vegetal e a maior de voláteis; entretanto, a lignina exhibe o comportamento inverso.

Durante o estudo da pirólise lenta de grandes partículas de bagaço de cana-de-açúcar e capim-elefante de densidade igual a 132 kg/m^3 , Mesa-Pérez et al. (2002) projetaram um reator de leito fixo em nível de laboratório de 21 cm de diâmetro e 12 cm de altura, com suprimento de calor indireto e o deslocamento da frente de carbonização na direção axial.

Nas Tabelas 11.8, 11.9 e 11.10 apresentam-se os principais resultados obtidos, isto é, a análise imediata e o poder calorífico superior (PCS) para as diferentes camadas de produtos formadas ao longo da altura do reator em função da temperatura média da camada (T_{mc}).

Na Figura 11.29 mostram-se a distribuição dos termopares no reator e as camadas de biomassa consideradas ao longo da altura.

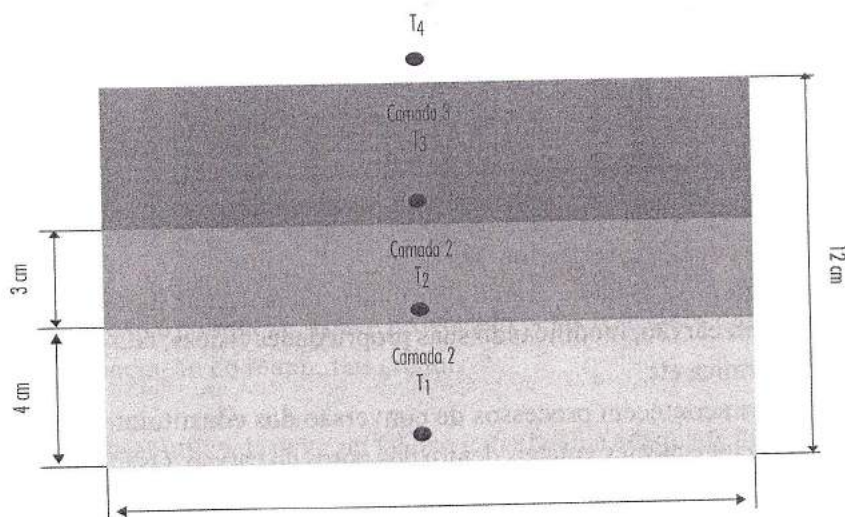


Figura 11.29 — Distribuição das camadas de produtos e pontos de medidas de temperatura no reator (Mesa-Pérez et al., 2002)

Tabela 11.8 — Temperatura média das camadas de produtos no final do processo de pirólise

Biomassa	Temperatura média °C		
	Camada 1	Camada 2	Camada 3
Bagaço de cana-de-açúcar	430 ± 7	235 ± 25	115 ± 23
Capim-elefante	430 ± 7	235 ± 10	115 ± 6

Tabela 11.9 — Massa das camadas de produtos no final do processo de pirólise

Biomassa	Massa, gr		
	Camada 1	Camada 2	Camada 3
Bagaço de cana-de-açúcar	$109 \pm 4,5$	$102,5 \pm 1,5$	$186,5 \pm 15$
Capim-elefante	$116,5 \pm 9,5$	84 ± 5	111 ± 15

Tabela 11.10 — Resultados experimentais da análise imediata e PCS das camadas de produto

T _{inc}	Bagaço de cano-de-açúcar					Capim-elefante				
	U	CF	V	Cz	PCS	U	CF	V	Cz	PCS
30	10	11,4	86	2,6	18,4	14	15	74	11	16,8
115	22	10,5	88	1,5	19,4	16	12	78	10	17,7
235	8	25,4	72	2,6	20,7	8	15,9	70	14,1	18,2
430	6	61,9	33	6,1	24,2	8	47	33	20	18,9

onde:

U — umidade, (% massa);

CF — carbono fixo (% massa);

V — teor de voláteis, (% massa);

Cz — teor de cinzas (% massa);

PCS — poder calórico superior, MJ/kg.

Durante a pirólise lenta de grandes partículas de materiais lignocelulósicos, estas se transformam em carvão, modificando suas propriedades físicas, tais como porosidade, condutividade térmica etc.

Nos sólidos acontecem processos de conversão dos constituintes e o acúmulo de massa e energia pelas espécies voláteis dentro dos poros do carvão. Os fenômenos de transferência de calor dentro da grande partícula acontecem fundamentalmente por condução térmica e, em menor medida, por radiação.

A diminuição da condutividade térmica efetiva do meio durante a conversão termoquímica causa o acúmulo de calor nas camadas mais próximas à fonte de aquecimento, causando um gradiente de temperatura entre as camadas. As camadas de produtos sólidos apresentam diferentes propriedades ao longo da altura do leito de biomassa que vão desde camadas de carvão intensamente volatilizadas até camadas de biomassa úmida pela condensação de produtos da pirólise devido às baixas temperaturas das camadas superiores.

O desenvolvimento adequado da carbonização de grandes partículas de biomassa em reatores de leitos fixos deve ser realizado de tal maneira que a frente de carbonização não aconteça com excessivos gradientes de temperatura.

Pesquisas visando avaliar os rendimentos e as propriedades físico-químicas dos finos de biocarvão vegetal, obtidos por pirólise rápida em reator de leito fluidizado, foram conduzidas na instalação experimental representada na Figura 11.30. Utilizou-se ar como agente de fluidização e de processo (Olivares Gómez, 2002; Mesa-Pérez, 2003). O reator da UNICAMP tem capacidade nominal média de processamento de 100 kg/h de biomassa vegetal polidispersa (base seca).



Figura 11.30 — Planta-piloto da UNICAMP para testes de pirólise rápida (Olivares Gómez, 2002; Mesa-Pérez, 2003)

O processo de pirólise rápida em reatores de leito fluidizado utilizando ar como agente de fluidização é complexo. Isso é provocado pelas restrições que devem ser cumpridas durante a operação do reator, tais como:

- 1) a vazão de ar utilizada deve ser tal que garanta uma adequada fluidização do leito de inertes;
- 2) as vazões de ar devem corresponder com não mais do que 5% a 15 % do ar estequiométrico;
- 3) devem-se conseguir baixos tempos de residências da fase gasosa dentro do reator. Procura-se evitar reações secundárias significativas;
- 4) deve-se conseguir adequada distribuição de temperatura ao longo da altura do reator, o que é uma consequência dos itens anteriores.

O cumprimento das condições anteriores depende dos níveis estabelecidos para os fatores que influenciam na operação do reator, tais como: diâmetro do inerte, altura do leito fixo de material inerte, velocidade mínima de fluidização do inerte utilizado e a relação ar-biomassa, entre outras variáveis. No estudo, determinaram o efeito da porcentagem de ar em relação ao estequiométrico (P_{ae}) e a altura do leito fixo de material inerte (HL) sobre a qualidade e rendimento dos finos de carvão durante a operação estável do reator.

Os valores da porcentagem de ar em relação ao estequiométrico (P_{ae}) foram determinados através do conhecimento das relações estequiométricas ar-combustível para combustão total da biomassa. Para bagaço de cana-de-açúcar e capim-elefante, esses valores são mostrados a seguir:

Tipo de biomassa	Relação mássica de ar—biomassa seca
Bagoço de cana-de-açúcar	5,93
Capim-elefante	4,69

Os níveis estabelecidos para a altura do leito de material inerte H e a porcentagem de ar em relação ao estequiométrico (Pae) são os seguintes:

Fatores independentes	Nível inferior (-1)	Nível superior (+1)
Altura do leito de material inerte H_L (mm)	164	250
Porcentagem de ar em relação ao estequiométrico (Pae) (%)	7	9

Na Tabela 11.11 apresentam-se os parâmetros de qualidades dos finos de carvão para diferentes condições de operação, segundo o planejamento experimental aplicado. A temperatura média do leito para as condições operacionais ensaiadas foi de 450 °C, sendo a biomassa capim-elefante (variedade *Pennisetum purpureum*).

Tabela 11.11 — Resultados experimentais obtidos na planta-piloto de pirólise rápida a uma temperatura média de 450 °C para o capim-elefante

$Pae(\%)$	H_L (mm)	$V(\%)$	$Cz(\%)$	$CF(\%)$	$PCS(MJ/kg)$	$C(\%)$	$H(\%)$	$N(\%)$	$O(\%)$	$Rslc(\%)$
7	164	24,3	28,3	47,4	22,4	82,6	3,14	1,50	14,0	9,5
9	164	7,0	42,7	50,0	22,0	90,0	2,14	1,76	9,0	11,6
7	250	13,4	38,2	48,4	17,5	86,6	3,54	2,36	7,3	8,0
9	250	9,0	43,4	52,0	16,8	81,8	2,09	2,50	15,0	9,5
8	207	9,0	42,2	50,0	17,3	92,4	2,47	2,51	4,5	15,0

Na Tabela 11.11 temos que:

Parâmetros obtidos pela análise imediata:

V é o teor de voláteis na amostra, em % em peso (base seca);

C_z é o teor de cinzas na amostra, em % em peso (base seca);

CF é o teor de carbono fixo na amostra, em % em peso (base seca);

PSC é o poder calorífico superior, base seca, MJ/kg.

Parâmetros obtidos pela análise elementar:

Carbono (C);

Hidrogênio (H);

Nitrogênio (N);

Oxigênio (O);

Variáveis de estudo:

R_{slc} é o rendimento de carvão seco e livre de cinzas.

P_{ae} é a porcentagem de ar em relação ao estequiométrico

H_L é a altura do leito de material inerte

Baseado nas faixas operacionais ensaiadas, mostrou-se que o carvão vegetal de pirólise rápida obtido em leito fluidizado apresenta relativos teores elevados de voláteis, devidos provavelmente aos baixos tempos de residência das partículas do material carbonáceo na fase de emulsão e elevados teores de cinza, dada a influência da biomassa original (de elevado teor de cinzas) e a cinética que experimenta a partícula de carvão na presença de uma atmosfera muito oxidante dentro do reator.

Os teores de oxigênio elementar no carvão demonstraram ser baixos devido a uma rápida liberação desse componente da estrutura carbonácea da biomassa, durante o processo rápido de volatilização. Isso pode justificar o caráter oxigenado do bioóleo obtido por pirólise rápida.

Verificou-se que a taxa de elutriação de finos de carvão vegetal é influenciada, principalmente, pela velocidade superficial do gás, a qual define a temperatura média de operação do leito e o tempo de residência dos finos de carvão dentro do reator. Quanto maior for a velocidade superficial do gás, maior será a temperatura no leito e mais rapidamente e com maior intensidade ocorrerá a volatilização da partícula de biomassa (perda fundamental da sua massa), diminuindo o tempo para que essa partícula atinja sua velocidade terminal e seja arrastada e elutriada do reator.

Uma análise aprofundada dos modelos matemáticos — que relacionam as características de qualidade mostradas para os finos de carvão, em função da porcentagem de ar em relação ao estequiométrico P_{aec} e da altura estática de material inerte H_{Lc} — se encontra publicada em Olivares Gómez (2002).

11.7 Conceituação da tecnologia de pirólise rápida para produção de bioóleo

A Tabela 11.12 mostra as principais variações nos parâmetros de processo para diversos modos de pirólise, desde a carbonização a temperaturas e taxas de aquecimento baixas, visando à produção de combustíveis sólidos, até a pirólise *flash* e ultra-rápida, a temperaturas e taxas de aquecimento elevadas, que maximizam a produção de gases. Outros modos de realizar a pirólise de materiais lignocelulósicos aqui apresentados, como a hidropirólise e a metanopirólise, são pouco conhecidos devido a seu pouco desenvolvimento a atrativos atuais. A Tabela 11.13 apresenta algumas características técnicas típicas de três dos processos pirolíticos existentes.

Tabela 11.12 — Variantes da tecnologia de pirólise
(Bridgwater, 1991)

Variantes do processo	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura máxima de pirólise, °C	Produtos obtidos
Carbonização	horas-dias	muito pequena	400	carvão vegetal
Convencional	5-30 min	pequena	600	bioóleo, carvão e gás
Rápida	0,5-5 seg	intermédia	650	bioóleo
Flash: Líquido Gás	menor de 1 seg menor de 1 seg	alta alta	menor de 650 °C maior de 650 °C	bioóleo produtos quím. e gás comb.
Hidropirólise	menor de 10 seg	alta	menor de 500 °C	bioóleo e produtos quím.
Metanopirólise	menor de 10 seg	alta	maior de 700 °C	produtos quím.

Tabela 11.13 — Características típicas de três dos
processos pirolíticos (Bridgwater, 1991)

Parâmetros de operação	Carbonização	Pirólise lenta	Pirólise rápida	
			Baixa temperatura	Alta temperatura
Temperatura, °C	300-500	400-600	450-600	700-900
Pressão, bar	1,0	0,1-1	1,0	1,0
Capacidade máxima até hoje, ton/h	5,0	1,0	0,05	0,10
Produtos (base seca)				
Gás: produção, % massa PCS, MJ/Nm ³	até 50 3-6	até 60 5-10	até 30 10-20	até 80 15-20
Líquido: produção, % massa PCS, MJ/kg	até 25 20	até 30 20	até 70 24	até 20 22
Sólido: produção, % massa PCS, MJ/kg	até 40 30	até 30 30	até 15 30	até 15 30
Características do combustível				
Tamanho partículas, mm	qualquer	5-50	menor de 1	menor de 0,5
Teor de umidade	qualquer	baixa	muito baixa	muito baixa

A realização de pesquisas científicas de modo confiável exige a necessidade da associação entre os estudos teóricos e experimentais. Nesse sentido, a organização da investigação deve seguir um caminho lógico de desenvolvimento.

Na área de termoconversão de biomassa, e especificamente na pirólise rápida, as etapas que definem a logística do trabalho teórico e experimental, seja qual for a escala de referência de que se trate, seguem o procedimento em seqüência mostrado na Figura 11.31.

Apresentam-se três etapas bem definidas. A primeira delas corresponde aos cuidados no tratamento e condicionamento do insumo inicial, além dos estudos que paralelamente se realizam visando à otimização dos equipamentos utilizados nesse processo. Nessa fase do trabalho, destaca-se o transporte da biomassa desde os pontos de produção, tanto agrícola como industrial, até a fonte de consumo, a secagem do material até valores de umidade recomendados ao processo, a sua moagem, no caso de esta ser necessária, e a sua classificação em tamanhos de partículas convenientes ao processo.

Entretanto, os procedimentos incluídos nessa primeira etapa nem sempre se aplicam algoritmicamente na sua totalidade. Por exemplo, no caso do bagaço de cana-de-açúcar, que é um resíduo industrial, na maioria de suas atuais aplicações não se realizam os processos de moagem e classificação. Outros resíduos agrícolas, como palha de cana-de-açúcar, capim-elefante, casca de arroz e de café etc., são só condicionados fisicamente através da sua secagem e moagem.

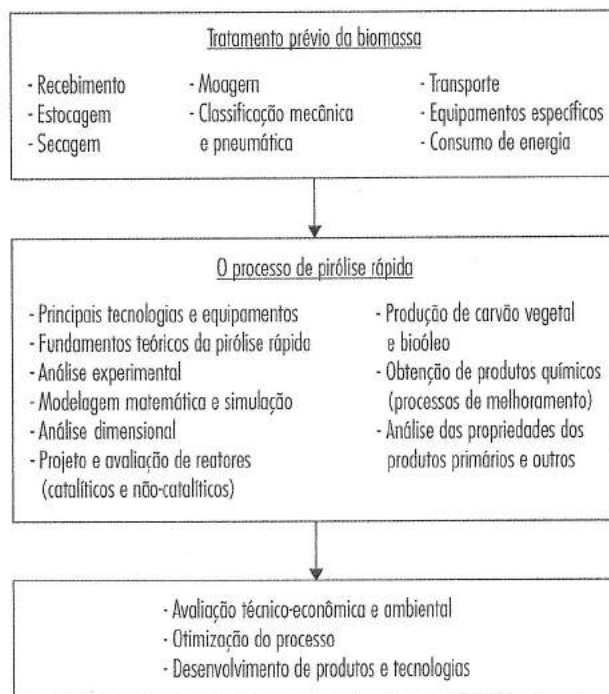


Figura 11.31 — Etapas da atual logística de trabalho em pesquisa sobre pirólise rápida de biomassa

As principais características do processo de pirólise rápida são: curtos tempos de aquecimento das partículas e de residência para os vapores que se formam dentro do reator, elevadas taxas de aquecimento, elevados coeficientes de transferência de calor e massa, e temperaturas moderadas da fonte de aquecimento. Em geral, o tempo de residência dos vapores no reator deve ser inferior a 2-5 segundos. Todas as tecnologias de pirólise em desenvolvimento no mundo aplicam esses princípios básicos visando maximizar o rendimento gravimétrico de bioóleo. A produção de um derivativo líquido que poderia ser facilmente

armazenado e transportado é, com certeza, a principal vantagem potencial da pirólise rápida em comparação a outros processos de conversão termoquímica da biomassa.

O líquido da pirólise da biomassa produzido dessa forma (o bioóleo) é um “alcatrão” primário. Ele é formado a partir de sucessivas reações de decomposição, craqueamento, condensação e polimerização, e tem um elevado teor de água em sua composição (água procedente do próprio insumo e água de formação). Reações secundárias entre as fases dentro do reator de pirólise são evitadas procurando aumentar o teor de líquido na corrente trifásica. A obtenção do bioóleo deve ser realizada por um rápido resfriamento dos vapores. Porém os aerossóis formados durante o próprio processo de resfriamento dos vapores da pirólise rápida são de difícil separação, necessitando de projetos específicos a partir da combinação de conceitos físicos, tais como condensação, impacto, coalescência e separação mecânica nas fases gás-líquido, além da necessidade de se conhecerem as propriedades químicas dessa mistura líquida.

Nos últimos 20 anos têm sido realizadas muitas pesquisas e testes em reatores-piloto e demonstrativos, baseados em diversos conceitos tecnológicos de pirólise rápida. Alguns desses reatores ainda estão em operação, produzindo finos de carvão vegetal e bioóleo. Porém, até hoje, nem o próprio processo nem a composição exata do bioóleo são muito conhecidos. Isso porque as reações termoquímicas que ocorrem durante o processo são muito complexas. Estudam-se os principais aspectos fenomenológicos, tecnológicos, industriais, econômicos e socioambientais, em sua estreita relação com a qualidade requerida do produto para uma dada aplicação comercial.

Um dos principais objetivos na atualidade é o desenvolvimento em escala industrial de plantas para a produção de bioóleo visando à sua aplicação como combustível para a produção de entalpia e energia elétrica, através do uso de caldeiras, fornos e sistemas de geração estacionária.

Todas as novas e modernas tecnologias de pirólise rápida combinam um sistema de resfriamento, que pode ser um condensador ou um *quencher*, e um sistema de recuperação de aerossóis (entre os mais eficientes, encontram-se os precipitadores eletrostáticos). Existem também outras possíveis configurações.

11.8 Reatores para a pirólise rápida de materiais lignocelulósicos

Uma ampla gama de configurações de reator têm sido propostas e operadas no mundo para realizar a pirólise rápida de biomassa. Os principais tipos são:

- *bubbling-fluidized bed*: desenvolvido por companhias tais como Union Fenosa, na Espanha — com uma unidade-piloto de 200 kgh⁻¹ (que, atualmente, não opera mais); a Dynamotive Energy Systems Corporation, detentora da patente do processo BioTherm TM de pirólise rápida, operando com plantas de capacidade de 80 a 625 kgh⁻¹ — uma planta no Canadá baseada num projeto da Resource Transforms International-RTI, e 2 unidades em escala demonstrativa, uma de 4 tonh⁻¹ e a outra

de 8 tonh⁻¹; a Wellman Group Companies, com uma unidade de 280 kgh⁻¹ no Reino Unido; e a Bioware Tecnologia, empresa brasileira que desenvolve o processo rápido de pirólise de biomassa polidispersa e que opera uma unidade-piloto de 100 kgh⁻¹ (base seca);

- *circulating-fluidized bed*: esse tipo de reator tem sido muito utilizado pela companhia Ensyn Group Inc., baseado na tecnologia RTPTM — Rapid Thermal Processing. A capacidade atual das plantas pode estar em torno de 200 tondia⁻¹ (base úmida). A empresa atua visando ao desenvolvimento do conceito de biorrefinaria, ou seja, à obtenção de bioóleo para aplicações energéticas e à obtenção de especialidades químicas, produtos como polímeros e co-polímeros para uso industrial, produtos para a indústria de alimentos, carbono etc. A produção global atual de suas unidades é estimada em torno de 5 milhões de galões de bioóleo ao ano (ou 19 milhões de litros de bioóleo ao ano);
- *ablative pyrolysis* (reator Vortex): novo conceito dentro da pirólise rápida desenvolvido no National Renewable Energy Laboratory — NREL, no Colorado, EUA, e no Centre National de la Recherche Scientifique — CNRS, em Nancy, na França. Desenvolvimentos mais recentes dessa tecnologia são encontrados na Aston University, com um reator de segunda geração, sistema que oferece maior intensidade e potencial no desenvolvimento das reações termoquímicas;
- *entrained flow*: tecnologia desenvolvida pelo Georgia Tech Research Institute — GTRI, sendo feito o *scale-up* pela Egemin. Nesse projeto de aumento de escala, têm-se verificado alguns problemas no aspecto da transferência de calor nas fases gás-sólido, pelo que a unidade já em escala não teve longos períodos de operação;
- *rotating-cone reactor*: desenvolvido pela Universidade de Twente, na Holanda, atualmente se encontra em andamento pela empresa BTG — Biomass Technology Group. A tecnologia está baseada num processo que opera efetivamente como um reator de leito transportado; e, finalmente,
- *vacuum-pyrolysis reactor*: um reator de leito móvel horizontal operando pelo processo Pyrovac de pirólise rápida. Esse projeto foi desenvolvido nos laboratórios do grupo Pyrovac (grupo canadense), em colaboração com a Universidade Laval de Quebec, no Canadá. O processo opera com moderadas taxas de aquecimento e baixas pressões, garantindo uma rápida remoção dos vapores do reator. Foram construídas plantas de até 3,5 tonh⁻¹;
- reator ciclônico (tecnologia PyRos de pirólise rápida): sistema de pirólise desenvolvido na Universidade de Twente, na Holanda. O processo garante uma intensa mistura entre as fases dentro do reator ciclônico. O sistema de separação de particulado é um separador rotacional de partículas.

A Tabela 11.14 resume alguns dos principais desenvolvimentos na área de pirólise rápida nos últimos dez anos.

Embora haja essa ampla faixa de reatores atualmente disponíveis, o reator de leito fluidizado, em suas duas variantes, é a mais popular configuração, dada a sua flexibilidade operacional e relativa facilidade de realizar o *scale-up*.

Para todas as configurações de unidades de pirólise rápida contínuas, a valorização dos co-produtos — o carvão vegetal (*charcoal*) e o gás de pirólise —, deve ser concebida de maneira a evitar o aparecimento de fluxos residuais, que podem tornar o processo inviável econômica e ambientalmente.

Tabela 11.14 — Principais desenvolvimentos em pirólise rápida no mundo nos últimos dez anos

Plantas (ou companhias)	Características
Union Fenosa Company Empresa Union Fenosa, Espanha	Reator de leito fluidizado borbulhante de capacidade 200 kg/h ¹ (atualmente não opera mais).
Dynamotive Energy Systems Corporation (BioTherm™), Canadá	Reator de leito fluidizado borbulhante, capacidade variando entre 80 to 625 kg/h ¹ : uma planta no Canadá baseada em Resource Transforms International — RTI, e duas plantas em escala demonstrativa, uma de 400 kg/h ¹ e um atual <i>scale-up</i> para uma planta de 4 t/h ¹ .
Wellman Group Companies, Reino Unido	Reator de leito fluidizado borbulhante: uma planta de 280 kg/h ¹ no Reino Unido.
Ensyn Group Inc. (RTP — Rapid Thermal Processing Technology), Canadá	Reator de leito fluidizado circulante: seis plantas com capacidade nominal máxima de 50 t/dia ¹ , operadas pela empresa Red Arrow Products Company. 18 milhões de litros/ano de bioóleo.
National Renewable Energy Laboratory — NREL, EUA. Mais recentemente na Aston University, Reino Unido	Reator de pirólise ablativa (reator Vortex): novo conceito tecnológico: um reator de segunda geração na Aston University, Reino Unido.
Georgia Tech Research Institute — GTRI, EUA	Reator de leito de arraste.
BTG — Biomass Technology Group e Twente University, Holanda	Reator de cone rotativo: opera um sistema de 5 t/dia ¹ . Existe um projeto de <i>scale-up</i> para 50 t/dia ¹ .
Pyrovac Group and University of Laval, Canadá	Reator de pirólise a vácuo: opera a moderadas taxas de aquecimento e pressão reduzida. Existe uma planta de 3,5 t/h ¹ .
Bioware Tecnologia Ltda., Universidade Estadual de Campinas, Brasil	Reator-piloto com tecnologia de leito fluidizado e capacidade nominal de 100 kg/h ¹ (base seca)

Um importante avanço no tocante à pirólise rápida é a aplicação do princípio ablativo, visto anteriormente. Essa tecnologia foi inicialmente desenvolvida no National Renewable Energy Laboratory — NREL, em Golden, no Colorado, EUA, para a produção de líquidos em larga escala. A planta-piloto da chamada tecnologia de reator Vortex está em operação desde 1996. Com esse tipo de reator é possível atingir taxas de transferência de calor muito altas. A planta tem uma capacidade de alimentação de 20 kg/h¹, e permite a reciclagem do material não-reativo. Na planta, também são testados reatores, filtros, catalisadores e várias outras operações da unidade.

A seguir, é realizada uma discussão acerca das principais características de algumas das mais importantes tecnologias para realizar a pirólise rápida de biomassa. Os tipos de reatores a serem abordados são os seguintes:

- 1) leito fluidizado (borbulhante e circulante);
- 2) reator de prato rotativo (pirólise ablativa);
- 3) reator de cone rotativo (pirólise ablativa);
- 4) reator de vórtice (pirólise ablativa);
- 5) reator de pirólise a vácuo.

O tipo de reator mais comumente sugerido e utilizado para realizar a pirólise rápida de materiais lignocelulósicos é o reator de leito fluidizado borbulhante (Figura 11.32). O grupo de trabalho da Universidade de Waterloo, no Canadá, desenvolveu o chamado processo Waterloo de pirólise rápida, que se baseia nessa tecnologia. Tem sido também aplicada com sucesso em muitos outros laboratórios e centros de pesquisa do mundo, como é o caso do Instituto de Química da Madeira (IWC) em Hamburgo, Alemanha. As capacidades das unidades variam de 100 gr/h até 250kg/h.

Uma grande planta na Europa trabalhando com um reator de leito fluidizado borbulhante é a companhia Unión Fenosa, com capacidade para 250kg/h de biomassa (base úmida). Essa planta está situada em Meirama, Espanha, e é integrada a um projeto de pesquisa da União Européia. Os óleos são coletados por meio de resfriamento rápido (*quenchers*) com vários trocadores de calor situados para obter varias frações de líquidos.

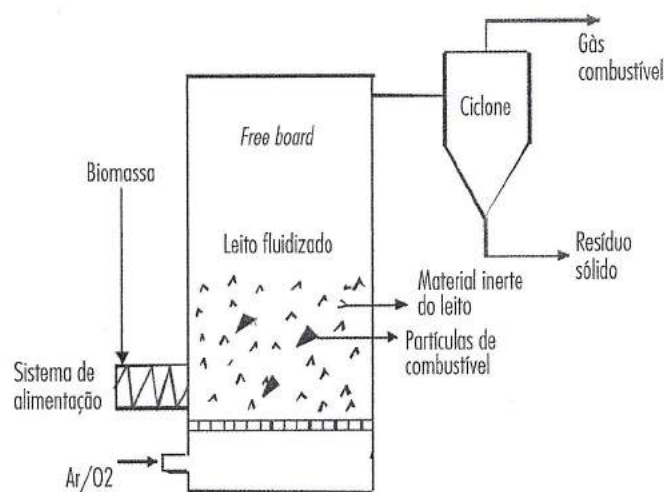


Figura 11.32 — Reator de leito fluidizado borbulhante

Nesse caso, os gases da pirólise são queimados e o calor liberado é usado para secagem de matéria-prima. Os gases quentes da queima são realimentados ao reator borbulhante.

O processo térmico rápido ENSYN (RTP — Rapid Thermal Process) baseia-se no princípio de um leito fluidizado circulante (Figura 11.33). A unidade com capacidade para

650kg/h está situada em Bastardos, Itália, e é parcialmente financiada pela União Europeia. Uma planta em pequena escala e em operação, com capacidade para 20 kg/h, está instalada no Technical Research Center (VTT), Espoo, Finlândia. A tecnologia RTP tem sido aplicada por empresas nos Estados Unidos e no Canadá para a produção comercial de fumaça líquida (fase aquosa do alcatrão), a qual contém produtos químicos conservantes e aromatizantes).

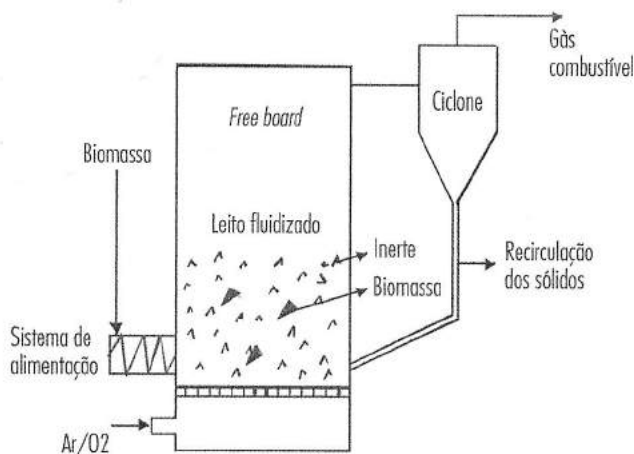


Figura 11.33 — Reator de leito fluidizado circulante

Um novo desenvolvimento na área de pirólise rápida é a pirólise ablativa. Cavacos de madeira são prensados em uma superfície aquecida do reator por meio de um prato rotativo. Na superfície quente da madeira aparece um filme líquido, o qual é removido por atrito, fazendo com que apareçam novas camadas de líquido (Figura 11.34).

Na Aston University, em Birmingham, Reino Unido, um reator desse tipo está em pesquisa e desenvolvimento, com capacidade de 1 a 2 kg/h (Bridgwater e Boocock, 1997).

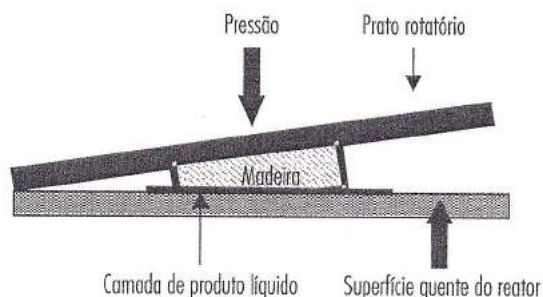


Figura 11.34 — Esquema simplificado de funcionamento de um reator de prato rotatório para a pirólise rápida de biomassa

A pirólise ablativa parece ser muito promissora para aplicação industrial, porque satisfaz os requisitos estabelecidos para a pirólise rápida, em virtude das elevadas taxas

de aquecimento e de transferência de calor e massa, independentemente da prática comum de usar partículas grandes de biomassa (madeira).

O princípio do reator de cone rotativo, desenvolvido na Universidade de Twente, na Holanda, é baseado na rápida transferência de calor da superfície sólida de um cone rotativo para pequenas partículas de madeira, as quais são misturadas visando obter melhor transferência de calor com a areia ou um material cataliticamente ativo. Uma unidade de 50 kg/h foi testada com sucesso.

Nesse tipo de reator, utilizam-se dois tipos de leitos fluidos. O primeiro é no interior do leito cônico e permite uma conversão estagiada da partícula de biomassa. As partículas carregadas no leito são sugadas pela ação rotativa do cone, sendo que a mistura de biomassa e material sólido se movimenta em espiral ascendente ao longo das paredes do cone quente desde o fundo até o topo do reator (Figura 11.35).

O segundo leito fluido, que é o fluido de combustão, encontra-se ao redor do cone rotativo e contém areia e carvão vegetal (*charcoal*). Entre os dois leitos fluidos, existe uma conexão através de orifícios. As partículas de carvão que permanecem no segundo leito são queimadas, sendo a entalpia sensível utilizada para o aquecimento do próprio reator.

O transporte da areia quente para o cone interior é realizado através de um pequeno duto. A vantagem desse sistema é que não é necessário um gás de arraste, e a capacidade de saída dos sólidos (areia e biomassa) é muito elevada (3 kg/s). A desvantagem é que são requeridas partículas muito pequenas (diâmetro médio de partícula em torno de 0,2 mm).

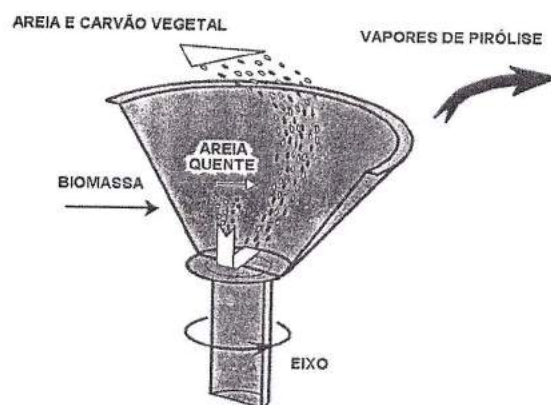


Figura 11.35 — Reator do tipo de cone rotativo

Os reatores do tipo vórtice têm sido desenvolvidos para a pirólise de biomassa nesta última década no National Renewable Energy Laboratory — NREL, em Golden, Colorado, EUA. Pequenas partículas são forçadas, por meio de uma corrente de vapor a elevada velocidade, a girar na parede interior quente de um reator cilíndrico a 625°C. Em concordância, a transferência de calor ocorre tanto por contato direto como por radiação entre as partículas e as paredes do reator. Os produtos líquidos e sólidos que se depositam

na superfície durante a pirólise são removidos por atrito. As partículas sólidas que não foram completamente pirolisadas são recirculadas e o carvão vegetal quente é separado por meio de ciclones. Importantes modelos têm sido criticamente avaliados, o maior dos quais tem uma capacidade de 20 kg/h. As diversas atividades do NREL foram resumidas por Czernik (1997).

O processo a vácuo PyrocyclingTM é um desenvolvimento do Institute Pyrovac Inc., em Sainte-Foy, Canadá (Roy, 1997; Roy et al., 1997a, b). O sistema utiliza sal fundido como meio de aquecimento do insumo, o que proporciona uma efetiva transferência de calor. Uma das principais vantagens desse tipo de tecnologia é a rápida remoção dos voláteis do reator quente.

Todos os reatores apresentados permitem um rápido aquecimento e uma rápida transferência de massa do reator quente para a região de resfriamento.

De maneira geral, qualquer unidade de pirólise rápida deve compreender os seguintes equipamentos:

- reator de leito fluidizado borbulhante ou denso;
- sistema contínuo de remoção de carvão vegetal pulverizado;
- sistema contínuo de resfriamento, condensação e decantação do bioóleo na fase aquosa;
- sistema para a queima e/ou reciclagem do gás combustível produzido durante a pirólise.

11.9 Alguns projetos de pirólise rápida no mundo nos últimos 10 a 15 anos

Atualmente o maior interesse dos países desenvolvidos em relação à pirólise está direcionado para a obtenção de produtos líquidos, devido à elevada densidade energética e potencial para substituir combustíveis líquidos derivados do petróleo. Essa prática começa a ganhar destaque com a implementação comercial de produtos químicos e combustíveis líquidos, obtidos a partir da pirólise de diversos resíduos agroindustriais, nos Estados Unidos e Canadá, e de combustíveis líquidos e gás para a produção de potência, na Europa.

As pesquisas têm demonstrado que as máximas quantidades de líquido pirolítico (bioóleo) são obtidas operando o reator com elevadas taxas de aquecimento, moderadas temperaturas finais de pirólise e curtos tempos de residência, tanto da partícula de biomassa quanto dos produtos voláteis formados (fase vapor), visando minimizar as reações secundárias. Os processos pirolíticos que cumprem com essas condições são a pirólise rápida e a *flash* pirólise.

Para a realização desses processos, o aquecimento pode ser direto ou interno, quando se queima parte do combustível no próprio reator, e indireto ou externo, quando a energia é suprida desde fora do reator mediante gases quentes, aquecimento indireto da areia num reator de leito fluidizado circulante etc. Os dois modos dominantes de transferência de

calor durante a realização do processo de pirólise rápida são a condução e a convecção (Bridgwater e Peacocke, 1995). Dependendo da configuração do reator de pirólise, a contribuição de um ou outro modo pode ser maximizada.

Da mesma forma, existem dois importantes requisitos a considerar durante a transferência de calor num reator de pirólise:

- 1) a transferência de calor do reator ao meio de transporte dessa energia — sólidos num reator ablativo e mistura de sólidos e gases num reator de leito fluidizado e de transporte pneumático ou de recirculação;
- 2) a transferência de calor desde esse meio até as partículas de combustível sendo pirolisadas.

A partir da pirólise rápida, em todas as suas formas, podem ser obtidas quantidades de alcatrão primário (alcatrão que não sofre reações secundárias) de alta viscosidade e grande afinidade pela água (até 50%) em quantidades que variam entre 55% e 80% em peso referido à biomassa alimentada (base seca). Esse bioóleo primário pode ser utilizado como (Bridgwater, 1996):

- 1) combustível direto em substituição ao óleo combustível;
- 2) fonte de matéria-prima para a obtenção de produtos químicos específicos;
- 3) fonte de matéria-prima para a obtenção de hidrocarbonetos tipo diesel ou gasolina, mediante seu melhoramento através de processos de hidrogenação catalítica ou desoxigenação por tratamento com zeolitas.

Algumas das tecnologias de pirólise rápida em desenvolvimento em centros de pesquisa e universidades reconhecidos nessa área são apresentadas a seguir:

- Ensyn, Canadá (Baker e Elliot, 1988)

O reator da tecnologia Ensyn apresenta uma capacidade de 4 t/h, operando em leito fluidizado circulante (de transporte de sólidos), que utiliza areia como material inerte. A alimentação da biomassa é realizada diretamente no leito e os subprodutos obtidos são recuperados e aproveitados. As principais características do bioóleo obtido são: teor de umidade de 16%, peso específico relativo de 1,21, pH=2,5, relação C/H=9,1, e poder calorífico superior de 19,3 MJ/kg (base úmida). As quantidades, % em peso, de bioóleo, gás e carvão vegetal obtidas, em base seca, são 65, 15 e 10, respectivamente.

- National Renewable Energy Laboratory — NREL, EUA (Czernik, 1997)

A tecnologia desenvolvida pelo NREL nos Estados Unidos é conhecida como pirólise ablativa. Tem como objetivo a produção de líquidos em larga escala, sendo que, em alguns casos, se consegue produzir gasolina, aromáticos como benzeno, xileno e tolueno etc. São

geralmente obtidos rendimentos de bioóleo de 55% (base seca) e 10% (base seca) de carvão vegetal. O líquido pirolítico tem um pH variando entre 2 e 3 e coloração marrom-escura. O carvão obtido possui um teor de voláteis de 15%-45% (base seca), densidade aparente entre 0,18 gr/cm³ e 0,24 gr/cm³ e um poder calorífico superior maior que 33 MJ/kg.

- Projeto Copersucar/Energy Resources Company ERCO (COPERSUCAR-CTC, 1983)

No Brasil, o interesse da pirólise de resíduos agroflorestais (subprodutos vegetais de culturas alimentícias, agroindustriais, ou de exploração de florestas) deu-se principalmente no início da década de 80, através da Cooperativa dos Produtores de Cana, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo — COPERSUCAR, que encomendou um teste com bagaço de cana na instalação-piloto da ERCO, em Massachussets, EUA.

A instalação era composta de um reator de leito fluidizado, bateria de ciclones para a separação do carvão vegetal obtido, lavador de gás para a separação do bioóleo e uma câmara de combustão para a queima do gás. O testes foram realizados com as temperaturas de 480 °C, 590 °C e 680 °C, consumindo cerca de 400 kg/h de bagaço previamente condicionado a partículas de diâmetro médio de 6,3 mm. A umidade do bagaço utilizado foi de 9,8% (base seca). Obtiveram-se rendimentos de produção de carvão vegetal da ordem de 10% a 20% (base seca), com poder calorífico superior variando entre 31,4 MJ/kg e 31,8 MJ/kg. Outras informações de relevante importância obtidas a partir do balanço de massa do processo e a realização das análises dos produtos são oferecidas na Tabela 11.15.

Tabela 11.15 — Resultados dos ensaios de pirólise rápida em leito fluidizado de bagaço de cana realizados na instalação-piloto da ERCO (COPERSUCAR-CTC, 1983)

Propriedades	Temperatura do reator, °C		
	480	590	680
Bioóleo produzido, (%b.s)	9,02	20,6	3,2
Carvão produzido, (%b.s)	18,5	10,7	7,0
Gás produzido, (%b.s)	54,7	57,4	77,4
Poder calorífico do carvão, MJ/kg	31,7	31,4	31,8
Poder calorífico do bioóleo, MJ/kg	26,0	26,3	25,8
Poder calorífico do gás, MJ/kg	29,0	16,2	24,4

- Pyrovac — Universidade de Laval, Canadá (Roy, 1992)

O processo Pyrovac é a tecnologia canadense de pirólise a vácuo. Desenvolvida por um grupo multidisciplinar de pesquisadores em colaboração com a Universidade de Laval, na cidade de Quebec, o processo envolve a decomposição térmica de qualquer material

sob pressões reduzidas, e permite a obtenção de diversos produtos com elevado valor de atratividade, obtidos a partir de resíduos reciclados.

A pirólise a vácuo permite a obtenção de bioóleo e carvão vegetal e, sob determinadas condições de melhoramento, a obtenção de produtos muito úteis, como, por exemplo, solventes, compostos farmacêuticos e outros. A quantidade e qualidade desses produtos pirolíticos depende grandemente das condições de operação do sistema. A baixa pressão no reator é o fator principal que permite o controle da qualidade e quantidade dos produtos obtidos.

O processo de pirólise a vácuo baseia-se na decomposição térmica da matéria orgânica sob pressões reduzidas. As macromoléculas produzidas pela decomposição são rapidamente retiradas do reator por meio de uma bomba de vácuo, e recuperadas depois por condensação na forma de óleos pirolíticos. Dessa forma, as reações secundárias de degradação, as quais acontecem sempre na pirólise a pressões atmosféricas, serão minimizadas. Por essa razão, os produtos obtidos através desse processo têm uma qualidade superior em termos de características químicas. Os gases combustíveis do processo são aproveitados, fornecendo a energia necessária para a secagem e a própria pirólise da biomassa.

O processo é realizado tipicamente à temperatura de 450 °C e a uma pressão total de 15 kPa. Essas condições de operação permitem a obtenção de elevados rendimentos de bioóleo e material carbonáceo sólido, com melhores propriedades que os obtidos por meio de tecnologias convencionais. Na Tabela 11.16 aparece o balanço de massa da tecnologia Pyrovac para diferentes tipos de resíduos.

Tabela 11.16 — Quantidade relativa de produtos obtidos a partir da tecnologia Pyrovac — Pyrovac International Inc. (Roy, 1992)

Resíduos reciclados	Bioóleo, %	Produtos sólidos, %	Água, %	Gás combustível %
Pneus usados	55	35*	2	8
Sedimentos de petróleo	30	18	50	2
Resíduos biomédicos**	35	37	16	12
Resíduos de automóveis	18	62***	16	4
Resíduos de casca de árvores	45	30	15	10
Resíduos domésticos	46	33	10	11

* Incluindo material orgânico e inorgânico

** 50% de resíduos médicos e 50% de resíduos biológicos

*** Aproximadamente 50% de metais, tais como ferro, cobre, alumínio e zinco

- Projeto da Aston University, Reino Unido (Peacocke et al., 1996)

As pesquisas sobre pirólise rápida de biomassa visando à produção de grandes quantidades de bioóleo para ser utilizado diretamente como combustível ou como ma-

téria-prima na indústria química e farmacêutica, encontram-se numa excelente fase de desenvolvimento, de estabilidade e de aceitação da tecnologia, especificamente na Europa, nos Estados Unidos e no Canadá.

As aplicações diretas mais bem-sucedidas até hoje do bioóleo obtido a partir da pirólise rápida da biomassa têm sido em caldeiras e fornos industriais, sendo já limitadas em motores de combustão interna e turbinas a gás, devido a algumas características físico-químicas desse combustível, como por exemplo, elevado teor de água e caráter ácido (pH baixo).

Diante do cenário mundial atual, discute-se muito sobre o aspecto competitivo do bioóleo e da tecnologia de pirólise rápida quando comparado com os dos combustíveis fósseis e das tecnologias convencionais de conversão, essencialmente a combustão, sendo esta a tecnologia que domina o setor de produção de energia. Nesse contexto, os chamados "sistemas de-coupling" poderão providenciar novas oportunidades de mercado para a pirólise rápida a custos efetivos baixos, gerando muitas soluções sem a necessidade de incentivos artificiais (Toft e Bridgwater, 1997).

O "sistema de-coupling" baseia-se na separação em tempo e espaço dos estágios de conversão e geração. A pirólise rápida produz o bioóleo que pode ser facilmente armazenado, manuseado e transportado. A planta de pirólise rápida e o gerador podem operar em lugares e momentos diferentes, através de um ou vários "de-coupling", em contraste com as tecnologias de combustão e gaseificação, que, produzindo vapor de água ou gás de baixo poder calorífico, devem ser usados imediatamente. Nesses casos, tanto o estágio de conversão quanto o de geração devem operar juntos num chamado "sistema close-coupled".

O controle de parâmetros de processo, tais como temperatura do reator, tempo de residência das partículas de biomassa e da fase gás/vapor, teor de umidade e granulometria da biomassa, além de seu pré-condicionamento através do uso de aditivos etc., permitiria realizar mudanças significativas nas quantidades e na composição do subproduto líquido obtido.

Entre as diversas instituições e empresas que realizam pesquisas na área de pirólise rápida de biomassa, destaca-se o grupo de pesquisa em energia do Departamento de Engenharia Química e Química Aplicada da Aston University, em Birmingham, Reino Unido, sob a coordenação do professor A. V. Bridgwater (Peacocke et al., 1996).

Os experimentos de pirólise rápida têm sido realizados, basicamente, em dois tipos diferentes de reatores. Desde agosto de 1992, está em operação um reator de prato ablativo com capacidade de 3 a 5 kg/h e, desde maio de 1995, um reator de leito fluidizado com capacidade entre 1,5 e 2 kg/h. A biomassa utilizada nos ensaios para cada reator tem sido a madeira de pinho, e a temperatura de operação do reator variou na faixa de 450 °C e 600 °C. Tempos de residência da fase gás/vapor em torno de 1 segundo foram usados, verificando-se a maior quantidade de líquido orgânico entre as temperaturas de 500 °C e 515 °C em ambos os reatores.

Tem sido utilizado nitrogênio como gás de fluidização e de arraste da biomassa para dentro do reator e aproximadamente 1,5 kg de areia de granulometria, variando na faixa de 0,33 a 0,58 mm, como material inerte do leito. Como fonte de calor foi utilizado o

método indireto ou externo, neste caso, resistências elétricas aqueceram o nitrogênio que fluidiza a areia, sendo desse modo a temperatura do reator facilmente controlada e medida diretamente através de termopares. O bioóleo obtido, que foi parcialmente reciclado, foi monitorado usando-se medidores de vazão. O gás combustível obtido, depois de limpo, é medido usando-se um medidor de vazão à temperatura e pressão de saída.

O regime de operação fluidodinâmico do reator permite que o carvão vegetal produzido, que tem uma densidade aparente menor que a da biomassa e muito menor que a da areia, seja arrastado e elutriado do reator através dos vapores e gases quentes produzidos pelas reações químicas da pirólise. Esse carvão vegetal é removido do fluxo de gases no ciclone e recolhido num reservatório. A parte superior do reservatório é sempre aquecida visando evitar a condensação dos vapores orgânicos que fixam parte desse carvão.

Os resultados do balanço de massa do reator de leito fluidizado são mostrados na Tabela 11.17 para três ensaios experimentais. A análise elementar e imediata do carvão vegetal foi realizada usando a norma técnica britânica BS 5750 e a norma da ASTM 1762-84, respectivamente.

Tabela 11.17 — Balanço de massa para o reator de leito fluidizado da Aston University, Reino Unido

Parâmetros	Ensaio 22	Ensaio 26	Ensaio 25
Temperatura do reator, °C	449	514	562
Tempo de residência fase vapor, seg	1,06	1,19	1,13
Taxa de nitrogênio/biomassa, kg/kg	6,41	8,78	9,08
Temperatura de saída do gás, °C	23,9	13,8	12,6
Rendimento de produtos	% em peso (base madeira seca)		
Carvão vegetal	24,8	10,1	19,9
Bioóleo	46,2	59,4	39,6
Gás combustível	12,7	15,4	23,8
Água	11,9	12,4	13,7
Fechamento do balanço (100% ideal)	95,6	97,3	97,0
Composição do gás	% volume (base livre de nitrogênio)		
CO	47,9	54,7	55,9
CO ₂	46,9	34,3	28,6
CH ₄	4,1	8,6	12,0
H ₂	n.d	n.d	n.d

Valores de rendimento relativo de carvão vegetal (base madeira seca) de até 30% em peso e teores de carbono fixo variando na faixa de 60% a 90% foram encontrados.

- Projeto da Universidade de Camagüey, Cuba (Garea, 1990)

Através da variação controlada na estrutura física de um carvão vegetal ou mineral, podemos obter um produto com excelentes propriedades para aplicações específicas. Isso acontece no caso dos carvões ativados, os quais se caracterizam por sua desenvolvida estrutura e distribuição de poros, além da grande área superficial interna (Bezzon, 1998).

As matérias-primas mais utilizadas na obtenção de carvão ativado são o carvão mineral, turfa, coque de petróleo, resinas sintéticas, antracita, madeira etc., sendo utilizados comumente três tipos de fornos para a sua obtenção: o forno vertical, o forno rotatório e o forno de ativação em leito fluidizado. Por seu elevado poder de adsorção, o carvão ativado é muito utilizado em processos de purificação industrial de gases e vapores, purificação de águas residuais etc. Seu preço de comercialização varia, em média, entre US\$ 1.000/ton e US\$ 1.100/ton (Bezzon, 1998).

Na Universidade de Camagüey, Santiago de Cuba, Cuba, foram realizados experimentos com finos do bagaço de cana-de-açúcar, além de outros resíduos lignocelulósicos, em reatores de leito fluidizado com alimentação semi-contínua e contínua do material, visando à obtenção de carvão primário com características de carvão ativado.

Na instalação em regime semi-contínuo de alimentação, foram avaliados parâmetros tão importantes quanto a taxa de alimentação de combustível, vazão do gás de fluidização (velocidade superficial do gás) e a temperatura na região do leito. Trabalhou-se com temperaturas de 573K, 623K, 673K e 773K, velocidade superficial do gás variando entre 0,10 m/s e 0,62 m/s (considerando a temperatura de operação), e quantidade de finos de bagaço de cana variando entre 10 mg e 60 mg.

A pesquisa verificou que, numa determinada região, chamada de região A, um aumento da velocidade superficial dá lugar a uma diminuição do grau de carbonização (parâmetro qualitativo do processo). Numa segunda região, chamada de região B, um aumento da velocidade até um valor determinado dá lugar a uma diminuição do grau de carbonização, como resultado do predomínio da diminuição do tempo de permanência da partícula sobre o aumento da temperatura desta. A partir desse valor de velocidade, seu aumento produz um incremento do grau de carbonização, sendo predominante o aumento da temperatura da partícula sobre a pouca diminuição de seu tempo de permanência.

Os experimentos realizados numa instalação em escala de laboratório, com regime contínuo de alimentação de finos de bagaço e sustentável energeticamente, demonstraram a possibilidade de obter carvões primários com boas qualidades para serem usados como carvões ativados. Porém o controle da temperatura na câmara de carbonização constituiu-se num dos principais problemas a ser resolvido, o que demonstra a necessidade de aprimorar os atuais sistemas de alimentação de biomassa.

A instalação experimental com alimentação contínua de biomassa é constituída basicamente de um reator de leito fluidizado, construído de um tubo de ferro galvanizado de 60 mm de diâmetro interior, 780 mm de altura e 3 mm de espessura. Utilizou-se ar como agente de fluidização e reação, o qual era suprido ao reator através de um compressor e uma placa porosa de cerâmica de 10 mm de espessura. O sistema de alimentação de biomassa utilizado

baseia-se na queda livre do material sob o efeito da gravidade e vibrações e está situado a 80 mm de altura da placa de distribuição de ar. A instalação é formada também por um sistema de separação e recolhimento do carvão vegetal e do líquido orgânico formado.

O suprimento do calor para o processo foi realizado de forma direta, através da queima de GLP dentro do leito de material inerte. O material inerte utilizado foi areia com densidade aparente de 2.600 kg/m^3 e granulometria de 0,315-0,4 mm, sendo 51 mm a altura do leito estacionário.

As grandezas monitoradas durante os ensaios foram: vazão de ar e de biomassa, temperatura em diferentes pontos do reator e quantidade de carvão e líquido recolhido. Além de finos de bagaço de cana, foram utilizados outros resíduos lignocelulósicos, como por exemplo, serragem e casca de arroz. A qualidade dos carvões obtidos era avaliada a partir da determinação de seu poder de adsorção e volume total de poros. Os resultados experimentais demonstraram que:

1) devido às características morfológicas de alguns resíduos lignocelulósicos, como baixa densidade aparente e pouca homogeneidade, foi praticamente impossível, inicialmente, estabilizar a temperatura do reator, atividade que era realizada através do controle da taxa de alimentação. Torna-se imprescindível a solução desse problema para projetos de sistemas de grande porte;

2) as características fluidodinâmicas, físicas e de operação do leito como um todo influenciam diretamente no rendimento dos produtos. Desse modo, parâmetros e propriedades tais como granulometria e densidade aparente, velocidade superficial de mínima fluidização, velocidade terminal e propriedades físicas do gás de fluidização, são fatores de extrema importância durante os estudos de pirólise em leito fluidizado;

3) é possível obter carvões primários em sistemas de leito fluidizado a partir de resíduos biomássicos com boa qualidade para serem utilizados como carvões ativados.

• Projeto Sarec: pirólise do bagaço e dos resíduos agrícolas da cana-de-açúcar (palha de cana), Royal Institute of Technology, Suécia (Zanzi, 2001)

O projeto Sarec teve por objetivo o estudo do processo de pirólise do bagaço e dos resíduos agrícolas da cana-de-açúcar, além de outros. Os principais trabalhos de pesquisa incluídos nesse projeto foram:

- caracterização do bagaço e dos resíduos agrícolas da cana-de-açúcar: composição química elementar, imediata etc.;
- pirólise rápida: efeito da taxa de aquecimento, transporte de calor das partículas, granulometria das partículas, tempo de permanência no reator e temperatura do processo, na distribuição dos produtos, composição dos gases e do bioóleo e reatividade do carvão vegetal obtido;
- reatividade do carvão na reação com vapor de água: estudo da influência da estrutura e propriedades do carvão em sua reatividade;

- experimentos de pirólise lenta com o carvão produzido;
- testes de pirólise com outros resíduos agrícolas, por exemplo, casca de café, resíduos da colheita de banana e de azeitona.

Os testes de pirólise rápida a alta temperatura conduzidos segundo o desenvolvimento do projeto Sarec, cujos resultados parciais foram reportados pelo Instituto (Zanzi, 2001), realizaram-se num reator pressurizado do tipo de queda livre. A máxima pressão de trabalho foi de 5,0 MPa e a máxima temperatura, de 1.100 °C. A capacidade da rosca de alimentação (rosca sem-fim) é de 1 kg/h. O reator tem altura de 2.900 mm e diâmetro interior de 40 mm. O gás portador (N₂) é aquecido antes de entrar no reator. O reator, por sua vez, é aquecido por meio de resistências elétricas independentes. O carvão vegetal obtido é recolhido num reservatório e o líquido, separado através de condensadores e filtros. O gás limpo é analisado por cromatografia gasosa e líquida (CO₂, H₂, CO, CH₄, N₂, hidrocarbonetos saturados C1-C5 e aromáticos (benzeno e tolueno). As taxas de aquecimento das partículas num reator de queda livre têm as mesmas magnitudes que aquelas consideradas num reator de leito fluidizado.

As biomassas utilizadas nos testes foram condicionadas, isto é, secas e peneiradas, de forma a obter frações de diferentes granulometrias. No caso do bagaço e dos resíduos agrícolas da cana-de-açúcar (palha de cana), trabalhou-se com frações de dimensões de partícula variando entre 0,5 mm e 0,9 mm.

A reatividade do carvão vegetal obtido foi determinada em termo-balança, como sendo a taxa de perda de peso do carvão durante sua reação na faixa de 10% a 50% de conversão.

A quantidade de carvão vegetal em cada ensaio foi calculada a partir do teor de cinzas no carvão e na biomassa. As diferenças até 100% foram consideradas perdas e água no alcatrão. A equação para calcular a quantidade de carvão vegetal foi obtida a partir do balanço mássico das cinzas — cinza na biomassa e cinza no carvão — e definida como segue:

$$R_c = \frac{CB/CC - CB/100}{1 - CB/100} \quad (11.1)$$

onde:

R_c é o rendimento de carvão vegetal, % em peso (base resíduo seco e livre de cinzas);

CB é o teor de cinza na biomassa, % peso (base seca);

CC é o teor de cinza no carvão vegetal, % peso (base seca).

A quantidade de bioóleo obtido durante a pirólise foi estimada pesando diretamente o alcatrão recolhido no condensador a água, filtros e sifões a gelo seco, depois de evaporada a água.

A quantidade de gás produzido foi determinada depois que a parte condensável dos voláteis foi removida.

O tempo de residência das partículas e da fase gasosa no reator de queda livre foi estimado usando a modelação matemática como ferramenta de simulação do processo. Um programa de computador foi elaborado baseado no modelo que considera as mudanças na partícula durante todo o processo de pirólise. As equações básicas do modelo são:

- balanço de momento (balanço de forças) para uma partícula em queda livre;
- balanço de energia para um elemento radial;
- volatilização da partícula de biomassa segundo o modelo simples de Arrhenius;
- diminuição das dimensões da partícula durante o processo de pirólise.

A Tabela 11.18 mostra os principais resultados obtidos durante a realização da pirólise rápida no reator de queda livre.

Tabela 11.18 — Pirólise rápida no reator de queda livre (Zanzi, 2001)

Parâmetros	Madeira	Bagaço de cana	Palha de cana	Carvão mineral
Dimensões da partícula, mm	0,75-1,0	0,5-0,9	0,5-0,9	0,6-0,85
Temperatura de pirólise, °C	800	850	850	1.000
Tempo de resid. das partículas, seg	1,9	—	—	1,0
Rendimento de produtos	% em peso, base seca e livre de cinzas			
Gás	71,2	72,6	61,0	26,1
Bioóleo	1,1	0,4	0,8	0,5
Carvão vegetal	7,2	5,0	11,4	62,0
Reatividade na gaseificação, %/min	3,1	1,6	—	—
Composição dos produtos gasosos	% vol., base seca e livre de nitrogênio			
H ₂	16,8	15,7	12,7	52,2
CH ₄	16,2	12,0	14,5	19,9
C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄	6,2	4,8	5,9	1,3
C ₂ H ₆	0,3	0,2	0,2	0,05
Benzeno	1,2	1,6	1,0	0,6
Tolueno	0,2	0,3	0,3	n.d
CO ₂	8,3	9,0	12,4	4,6
CO	50,7	56,2	53,0	21,3

N.d. — não determinado

A pirólise rápida, que tem lugar em condições de elevadas taxas de aquecimento, produz menor quantidade de carvão vegetal quando comparada com a pirólise lenta. Isso se deve ao fato de que elevadas taxas de aquecimento proporcionam tempos, para que tenha lugar o processo de secagem e volatilização, mais curtos que no caso de o processo ser realizado com taxas de aquecimento baixas.

O carvão produzido por pirólise rápida é mais reativo na gaseificação que aquele produzido por pirólise lenta. A densidade do carvão vegetal obtido da madeira por pirólise lenta é 750 kg/m^3 e 250 kg/m^3 para o carvão obtido por pirólise rápida. Isso se deve à rápida volatilização da biomassa durante a pirólise rápida.

Os experimentos realizados demonstraram também a influência da composição da biomassa nos produtos obtidos. Quando comparados com o carvão mineral, os resíduos de biomassa produzem altas frações de material volátil e um carvão vegetal mais reativo depois da volatilização. Inclusive se viu que resíduos diferentes proporcionavam diferentes rendimentos de produtos, provavelmente devido a diferenças na composição química.

Elevadas temperaturas finais de pirólise levam à realização do processo visando incrementar o rendimento de gás, devido ao aumento da taxa de craqueamento do alcatrão e formação de mais produtos gasosos. Elevadas temperaturas também favorecem o aumento da taxa de aquecimento e, conseqüentemente, a diminuição do rendimento de carvão, rendimento que permanece constante para valores de temperatura acima de certo valor.

O calor transferido no reator e a taxa de aquecimento são maiores quando se trabalha com resíduos de granulometria mais fina. Por outro lado, pode-se observar na Tabela 11.18 que a reatividade do carvão é maior quando se trabalha com granulometria mais fina, isso porque a reatividade é favorecida em condições em que os voláteis sejam rapidamente removidos da partícula, isto é, elevadas taxas de aquecimento e partículas pequenas.

O tempo de residência das partículas do resíduo e das fases vapor/gás também é uma das principais variáveis estudadas.

Os resultados dos ensaios demonstraram que, na faixa das condições experimentais utilizadas, o tempo de residência das partículas pareceu influenciar o rendimento de carvão só à temperatura do ensaio de $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Esse fenômeno se explica pelo fato de serem as reações secundárias de pirólise favoráveis. Já à temperatura de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ não foi encontrada influência significativa dessa variável no rendimento de carvão. Elevados tempos de permanência favorecem as iterações gás-sólido e reações secundárias na fase gasosa, que conduzem à recondensação ou repolimerização das macromoléculas orgânicas e craqueamento térmico.

Também um aumento do tempo de residência produz uma diminuição da reatividade do carvão vegetal obtido, o que pode ser produzido pelo aumento do tempo de contato entre o alcatrão e o carvão. De maneira geral, pode-se dizer que o tempo de contato entre o carvão e o alcatrão é igual à diferença entre o tempo de residência dos sólidos menos o tempo necessário para concluir as reações secundárias de pirólise.

O tempo de residência na pirólise rápida influencia também a composição dos gases-produtos. Elevados tempos de residência favorecem o craqueamento de hidrocarbonetos saturados $\text{C}_1\text{-C}_5$ e a formação de hidrogênio e de hidrocarbonetos aromáticos.

Como conclusão dessa pesquisa desenvolvida pelo Royal Institute of Technology da Suécia, assinala-se que:

- uma taxa de aquecimento elevada aumenta o rendimento de voláteis e diminui o rendimento de carvão;
- a volatilização rápida da biomassa resulta na formação de carvão vegetal de elevada porosidade e reatividade. Isso é favorecido também por curtos tempos de residência na pirólise rápida, o que diminui o contato entre o carvão e os voláteis;
- a composição da biomassa influencia a distribuição dos produtos;
- o carvão vegetal obtido de biomassa é muito mais reativo que aquele obtido a partir do carvão mineral;
- a granulometria da biomassa tem um efeito significativo no processo de pirólise devido à sua relação direta com a taxa de aquecimento. Aumentos das dimensões da partícula fazem diminuir a taxa de aquecimento, aumentando o rendimento de carvão vegetal;
- elevada temperatura da pirólise faz aumentar o rendimento de gases. Para altas temperaturas, a taxa de craqueamento térmico do alcatrão em gases combustíveis é elevada. A elevada temperatura, a taxa de aquecimento é alta e o rendimento de carvão diminui. Elevadas temperaturas favorecem também as reações de craqueamento dos hidrocarbonetos alifáticos C_1 - C_5 e a formação de hidrogênio;
- elevados tempos de residência na pirólise rápida aumentam o tempo de contato entre o alcatrão e o carvão, que faz o carvão vegetal menos reativo.

No Brasil hoje, praticamente não existem pesquisas na área de pirólise rápida de biomassa. Sabe-se da existência de um ou outro grupo que desenvolve alguns trabalhos, porém ainda sem se conhecerem os impactos no meio acadêmico ou no mercado. Entre esses grupos nacionais, pode-se citar o caso da empresa Biocarbo Indústria e Comércio Ltda., empresa de base tecnológica radicada em Minas Gerais, que, em parceria com pesquisadores da Universidade Federal de Minas Gerais — UFMG, desenvolve trabalhos relacionados com a carboquímica. O principal foco da empresa é o processamento e/ou melhoramento do alcatrão oriundo da carbonização da madeira usada na fabricação de carvão vegetal, através de sua destilação fracionada. Seus principais clientes eram, até o balanço do ano de 2002, Saúde Animal Bayer, indústrias farmacêuticas, de aroma e de condimentos.

O biopirol, substância aquosa ácida produzida durante o processo de pirólise, tem-se convertido em grande atrativo, por seu uso na agricultura em pequena escala. O alcatrão que a Biocarbo processa é fornecido pela empresa Vallourec & Mannesmann Tubes do Brasil ou V&M Tubes do Brasil, um dos principais fabricantes de carvão vegetal do país. A V&M Tubes do Brasil produz cerca de 350 ton/mês de alcatrão de madeira, dos quais entre 30 e 50 ton/mês são comercializados à Biocarbo; o resto, entre 300 e 320 ton/mês, é usado pela própria empresa V&M Tubes do Brasil para produzir energia elétrica na usina termoeletrica UTE Barreiro, integrada ao sistema elétrico da V&M Tubes do Brasil, uma parceria CEMIG e V&M Tubes do Brasil (De Souza et al., 2004).

Em pirólise rápida, destaca-se o grupo de biocombustíveis da Universidade Estadual de Campinas — UNICAMP, que trabalha na obtenção de bioóleo a partir da tecnologia de reator de leito fluidizado borbulhante (Figura 11.30). Suas principais rotas de trabalho são: desenvolvimento de uma tecnologia própria, obtenção e melhoramento da qualidade do bioóleo, redução dos custos envolvidos, estudo para a expansão das aplicações dos produtos e co-produtos do processo de pirólise, e o estudo do aumento de escala da tecnologia.

11.10 Aspectos econômicos da produção do bioóleo

Devido ao relativamente pequeno número e à escala limitada das unidades de produção de bioóleo existentes no mundo, os aspectos econômicos e financeiros relacionados com uma unidade em escala comercial podem apenas ser estimados. Num modelo global, os custos de produção de bioóleo são dependentes dos seguintes fatores:

- 1) custos de pré-tratamento do insumo: no caso da biomassa vegetal polidispersa, mais estudos devem ser realizados visando avaliar a influência das propriedades físico-geométricas e químicas desse material na qualidade do desenvolvimento dos diversos processos unitários envolvidos, no desempenho dos equipamentos e na quantidade e qualidade dos produtos e co-produtos do processo de pirólise rápida. Maiores exigências na qualidade do insumo representam maiores custos;
- 2) escala da planta: para unidades de maior capacidade, os custos de produção tendem a diminuir;
- 3) tipo de tecnologia: a tecnologia de leito fluidizado parece ser a mais atrativa e competitiva, dado seu maior desenvolvimento tecnológico.

Segundo avaliação econômica realizada no início dos anos 90 pelo National Renewable Energy Laboratory — NREL, uma planta de pirólise ablativa com capacidade de 907 toneladas de biomassa/dia poderia produzir 680 toneladas de bioóleo bruto por dia, a um custo de 100 dólares a tonelada, e a biomassa, a um preço de 44 dólares a tonelada. Essa estimativa corresponde a uma taxa de juros de 20% ao ano. O custo total seria de 58,7 dólares por tonelada de biomassa seca (53% do custo total). A estimativa de custo do equipamento é de 11 milhões de dólares e o investimento total a ser feito é de 44,5 milhões de dólares. Para uma planta menor, com capacidade de 227 toneladas de biomassa por dia, o custo do bioóleo seria de 158 dólares por tonelada, indicando um importante efeito de escala.

Um estudo sobre a avaliação dos custos de produção do bioóleo obtido por pirólise rápida de biomassa realizado no New Hampshire Department of Resources and Economic Development, da Universidade de New Hampshire, Reino Unido, projeto identificado com o título “Identifying and implementing alternatives to sustain the wood-fired electricity generating industry in New Hampshire”, de janeiro de 2002, estimou a tendência mostrada no gráfico da Figura 11.36 (<<http://www.unh.edu>>). Trata-se da avaliação da variação do

custo unitário de produção do bioóleo (em US\$/litro) como função da umidade inicial do insumo (aparas de madeira ou *woodchips*) para uma planta com capacidade de 8,3 t/h⁻¹. Observa-se um pronunciado incremento do custo unitário de produção do bioóleo para umidades da biomassa acima de 35% (base úmida). Foi verificado também, nesse estudo, que o custo unitário de produção do bioóleo não é mais praticamente influenciado pela capacidade das plantas para valores desse parâmetro acima de aproximadamente 4 t/h⁻¹. Esse comportamento foi similar para as três umidades da biomassa testadas, de 25%, 35% e 55% (base úmida).

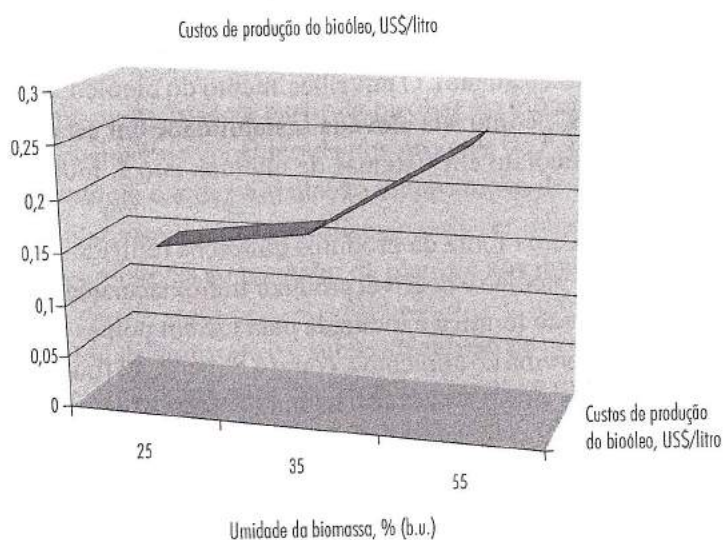


Figura 11.36 — Variação do custo unitário de produção de bioóleo em US\$/litro como função da umidade inicial do insumo (aparas de madeira ou *woodchips*) para uma planta com capacidade de 8,3 t/h⁻¹ (<http://www.unh.edu>)

11.11 Mercados para o bioóleo de pirólise rápida

O líquido obtido da pirólise da biomassa, tradicionalmente chamado de alcatrão considerando a pirólise convencional, mais recentemente tem recebido o nome de biocombustível, bioóleo bruto ou bioóleo, considerando o caso da pirólise rápida. O mais importante de tudo isso é que cada um desses materiais se apresenta com características diferentes, como já foi discutido. O bioóleo de pirólise rápida não contém enxofre, seus níveis de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) são muito baixos, o teor de oxigênio é alto, é parcialmente solúvel em água, tem elevada acidez (pH baixo), e peso molecular inferior ao do petróleo bruto e ao do alcatrão de pirólise convencional. É uma substância marrom-escura ou avermelhada clara, quando não contém partículas sólidas, principalmente de finos de carvão vegetal, tem odor característico e pode irritar os olhos se houver contato direto.

O bioóleo é uma mistura orgânica muito complexa, formada por centenas de compostos diferentes pertencentes a muitos grupos químicos. O poder calorífico su-

perior — PCS do bioóleo varia, em média, entre 18 e 20 MJkg⁻¹, ou seja, aproximadamente metade do valor do PCS do óleo combustível convencional.³ O teor de água pode variar, aproximadamente, na faixa de 15% a 40% (em peso). A densidade do bioóleo é também alta, cerca de 1,2 kg l⁻¹.

São sugeridas algumas aplicações para o bioóleo. Combustíveis líquidos (*Premium*), como os hidrocarbonetos leves, e a mistura aromática de gasolina e substâncias como o diesel poderiam ser produzidos por catálise. O uso como óleo combustível em motores estacionários em substituição ao óleo diesel é possível, embora seja necessário resolver problemas como corrosão, baixo valor de aquecimento e envelhecimento (reações de polimerização), que aparecem durante os prolongados períodos de armazenamento do produto (aumento de sua viscosidade). O envelhecimento do bioóleo, além de outras propriedades “inconvenientes”, como sua elevada instabilidade em estado bruto e elevada acidez, limitam seu uso imediato em sistemas de queima, isto é, motores de combustão interna, caldeiras etc.

O bioóleo é também uma fonte de produtos químicos refinados, com alto preço no varejo. Por exemplo, com o bioóleo é possível produzir hidroxiacetaldeído (CH₂OH-CHO), um agente redutor da reversão térmica e induzida pela luz em polpas que contêm lignina. Compostos para aditivos e aroma de alimentos, como a alilsiringol (que custa cerca de US\$ 1.000 o kg), siringaldeído e siringol (ambos custam cerca de US\$ 400 o kg), são alguns dos valiosos componentes encontrados no bioóleo. Outras aplicações podem ser: solventes, tintas, adesivos, fibras sintéticas, resinas, cosméticos, fármacos, corantes, plásticos, desinfetantes, vernizes, plastificantes, aditivos para alimentos, aditivo para combustíveis, agente de flotação, aditivo para borrachas e resinas, eletrodos, impermeabilizantes, refratários, materiais carbonosos, pavimentação de estradas etc.

Nos últimos anos, tem sido dispensada atenção especial ao desenvolvimento de materiais com o uso de frações do bioóleo. Os derivados fenólicos presentes no bioóleo insolúvel, principalmente derivados da despolimerização da lignina, são utilizados com êxito para substituir o fenol petroquímico durante a formulação de resinas do tipo fenol-formaldeído (F-F). Esse tipo de resina é utilizada como ligante em vários tipos de madeira compensada, sendo também um material básico nas indústrias de abrasivos e adesivos. A substituição de 50% (em peso) de fenol é viável, sem alterar ou afetar o desempenho da resina. No bioóleo podem ser encontrados até 40% de compostos fenólicos, incluindo os derivados fenólicos. Em termos econômicos, a substituição do fenol petroquímico por bioóleo deverá ser uma atividade altamente lucrativa. O fenol, além de ser produzido no Brasil por apenas um fabricante, tem preço de venda na faixa de US\$ 800 a US\$ 900/ton. É um insumo de origem fóssil e depende única e exclusivamente das variações do preço internacional de petróleo. Já o bioóleo é renovável e usa como insumo para ser produzido resíduos agroindustriais e florestais.

Fibras curtas de carbono ativado, que servem para a fabricação de filtros para tratamento da água, podem ser produzidas com o uso de material residual da destilação do

3 O PCS do óleo combustível convencional é considerado, em princípio, como sendo 40 MJkg⁻¹

bioóleo ou do alcatrão da pirólise lenta. O piche residual recuperado durante a destilação do bioóleo também serve como ligante em eletrodos. O biopiche, como é conhecido, é mais reativo do que o piche de alcatrão de carvão fóssil, resultando em uma rede transversalmente ligada com coque.

A intensificação do uso de bioóleo e a propagação de novas unidades baseadas na tecnologia de pirólise rápida podem também causar importantes impactos negativos sobre o meio ambiente, dada a emissão de poluentes na atmosfera, tais como ácidos orgânicos, compostos fenólicos e aldeídos, colocando em risco a vida. Porém todas essas questões estão sendo estudadas. Apesar de seu baixo potencial de toxicidade, quando comparado ao alcatrão de petróleo e de carvão fóssil, a contaminação de qualquer natureza e em qualquer grau deve ser evitada.

A produção de eletricidade a partir da pirólise de biomassa é uma das alternativas tecnológicas cuidadosamente considerada nos projetos de P&D. Uma das vantagens potenciais dessa tecnologia é a desvinculação da produção de eletricidade à produção de biomassa, isto é, o óleo resultante da pirólise poderia ser transportado até as centrais elétricas e as limitações relativas ao tamanho da planta e aos impactos ambientais poderiam ser superadas.

A pirólise rápida da biomassa e o subsequente uso do combustível líquido nos motores de combustão interna é um processo tecnológico novo que ainda deve apresentar-se com mais pesquisa. Os esforços de P&D nessa área em questão ainda envolvem testes em unidades de pequena escala. Além disso, ainda existem dúvidas sobre essa alternativa, principalmente por causa dos problemas de contaminação com substâncias alcalinas, a instabilidade química do bioóleo, devido ao efeito da alta temperatura, e seu envelhecimento.

A operação contínua de motores de combustão interna integrados às unidades de pirólise rápida ainda não tem sido completamente verificada a ponto de apresentarem-se resultados conclusivos, nem mesmo para pequenas unidades. Obviamente são necessárias experiências operacionais de longo prazo para que dados suficientes sejam obtidos e garantias comerciais sejam definidas.

Apesar da fase de desenvolvimento incipiente dessa tecnologia, estudos prévios indicam que poderá haver um potencial nicho de mercado para a produção de eletricidade por meio de pirólise rápida em unidades de pequena escala (capacidade entre 5 e 25 MW), principalmente no atendimento das cargas de ponta. As recentes análises de viabilidade apresentadas na literatura exploram mais a vantagem da desvinculação da produção de bioóleo e de sua utilização na produção de eletricidade, permitindo melhor exploração do conceito de economia de escala para regiões com potencial disponibilidade de insumos de biomassa.

No caso do bioóleo comercial, identificam-se alguns aspectos que necessitam de análise delicada quanto a seu desenvolvimento. Podemos citar os seguintes:

- 1) do ponto de vista da produção industrial: o grau de desenvolvimento tecnológico dos processos atualmente propostos ou em estudo, relacionado principalmente com o nível de produtividade e de eficiência energética. As tecnologias de pirólise rápida para produ-

zir bioóleo, operacionalmente categorizadas como sendo contínuas, apresentam graus de maturidade diferentes;

2) do ponto de vista da produção agroflorestal: pode não ser tão evidente a disponibilização de resíduos com a qualidade técnica requerida ao processo industrial de produção de bioóleo. Pode haver inclusive o comprometimento de externalidades de mercado e da produção em caso de grandes produções desse produto;

3) do ponto de vista econômico: deverá estar equacionada a viabilidade e competitividade econômica desejável ao bioóleo para qualquer uma das aplicações primárias, sejam elas energéticas ou não-energéticas.

11.12 Tendências e desafios para a pirólise rápida no mundo

Pode-se dizer que a viabilidade econômica da produção do bioóleo é altamente dependente de fatores como:

1) *Parâmetros de custo*. Neste caso são considerados os seguintes aspectos:

a) da aplicação que se tenha para o bioóleo, o qual define, a princípio, seu preço de venda (consideram-se o mercado de energéticos e o mercado de insumos químicos);

b) do preço de venda do insumo (a biomassa) na região onde se instalariam as plantas de bioóleo.

2) *Tamanho da planta*

Trata-se da capacidade em alimentação de biomassa das plantas (economia de escala). A tendência diz que os custos tendem a diminuir à medida que a capacidade das plantas aumenta.

3) *Desempenho da planta*

Trata-se da eficiência de separação e recuperação do bioóleo. Os fins de biocarvão, a princípio, não interessam muito nessa análise, mas é realidade que podem beneficiar os custos e a análise de viabilidade econômica.

4) *Parâmetros financeiros*

Referem-se ao cenário financeiro, taxas de juro consideradas, impostos etc.

Esses resultados são fruto de uma análise de sensibilidade paramétrica para uma planta de capacidade nominal 100kg h^{-1} (base seca) de alimentação de biomassa. É a unidade experimental de pirólise rápida da UNICAMP, instalada e operada em regime de pes-

quisa e demonstração nas dependências do Centro de Tecnologia Canavieira — CTC em Piracicaba, São Paulo, usando gramíneas como capim-elefante e palha de cana como insumos.

A partir desses resultados, podemos inferir que, para se obter um balanço econômico satisfatório na produção e comercialização desse produto, é preciso a observância de questões tais como: disponibilidade de insumo de biomassa (resíduos) a custos competitivos e com a qualidade requerida; eficiências de separação e recuperação de bioóleo da ordem de 60% ou maiores; as plantas devem ter uma capacidade acima de 200 kg^h⁻¹ (prevêem-se plantas de 500 a 1.000 kg^h⁻¹ de capacidade, com um ou vários reatores em paralelo), e um mercado atraente financeiramente para esse produto. Algumas aplicações podem não ser atraentes. Na verdade, uma análise multivariável deve ser feita em cada caso.

O desafio a curto e médio prazo deve estar direcionado ao equacionamento dos seguintes aspectos:

- 1) desenvolvimento dos processos tecnológicos unitários relacionados com sua produção visando aperfeiçoar a qualidade e eficiência de obtenção: nesse caso, é importante salientar que mais estudos devem ser realizados sobre formas de recuperação dos aerossóis da pirólise rápida (bioaerossóis), formação, crescimento, composição química, deposição, precipitação e separação do fluxo de gases, além de serem testados novos sistemas de separação;
- 2) desenvolvimento das aplicações e dos processos para sua implementação: no caso de seu uso como energético, o desenvolvimento das misturas de bioóleo com álcoois poderia representar um passo de avanço importante, dada a sua incompatibilidade com hidrocarbonetos convencionais;
- 3) o *scale-up* da tecnologia deve levar em conta os efeitos da mudança de escala no rendimento gravimétrico e energético e a qualidade do bioóleo. Estudos nessa direção estão sendo realizados;
- 4) redução de custos: recentes estudos têm demonstrado que o custo de produção do bioóleo se encontra ainda entre 10% e 100% do custo de produção do óleo combustível;
- 5) estabelecimentos de normas para os produtores e usuários da tecnologia e os produtos: são necessários trabalhos de caracterização e standardização no uso e a distribuição do bioóleo. Estabelecimentos de normas relacionadas com a saúde ambiental e segurança no manuseio, transporte e uso final do bioóleo;
- 6) disseminação de informações sobre o uso do bioóleo e dos benefícios econômicos e ambientais decorrentes da tecnologia e dos produtos.

Para se alcançar uma maturidade tecnológica que permita a aplicação dessa tecnologia e seus produtos em escala comercial, são necessárias ainda pesquisas básicas e aplicadas. Uma dada aplicação terá impacto de escala conforme seja atraente economicamente em cada uma das etapas dos processos envolvidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, S. S. e FIGUEIREDO, J. L. "Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials by multistage isothermal thermogravimetry", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, nº 13, 1988, pp. 123-34.
- ANTAL JR., M. J.; MOK, W. S. L.; SZABO, P.; VARHEGYI, G. e ZELEI, B. "Formation of charcoal from biomass in a sealed reactor", *American Chemical Society*, vol. 31, nº 4, 1992, pp. 1.162-66.
- BAKER, E. G. e ELLIOTT, D. C. "Catalytic upgrading of biomass pyrolysis oils, in research", in A. V. Bridgwater e J. L. Kuester (eds.), *Thermochemical conversion*. Londres: Elsevier Applied Science, abr., 1988.
- BERGSTROM, A. R. "The estimation of parameters in non-stationary higher-order continuous time dynamic model", *Econometric Theory*, 1, 1985, pp. 369-85.
- BEZZON, G. Avaliação de possíveis impactos energéticos e ambientais derivados da introdução de novas tecnologias, para a obtenção eficiente de carvão vegetal e carvão ativado. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica, FEM-UNICAMP, Planejamento de Sistemas Energéticos. Campinas, 1998.
- BRADBURY, A. G. W.; SAKAI, Y. e SHAFIZADEH, F. "A kinetic model for the pyrolysis of cellulose", *Journal Applied Polymer Science*, 23, 1979, 419.
- BRIDGWATER, A. V. *Review of thermochemical biomass conversion*. Birmingham: Energy Research Group, Aston University. Crown Copyright, jan., 1991.
- _____. "Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass", *Catalysis Today*, nº 29. Elsevier, 1996, pp. 285-95.
- _____. "Towards the bio-refinery fast pyrolysis of biomass", *Renewable Energy World*, jan.-fev., 2001.
- BRIDGWATER, A. V. e BOOCCOCK, D. G. B. (coord.). *Developments in thermochemical biomass conversion*. Londres, 1997, vols. 1 e 2.
- BRIDGWATER, A. V. e PEACOCKE, C. Biomass fast pyrolysis. Presented at Second Biomass Conference of the Americas. Portland, ago., 1995, pp. 1.037-47.
- BRIDGWATER, A. V. (coord.). "An introduction to fast pyrolysis of biomass for fuels and chemicals", in *Fast pyrolysis of biomass: a handbook*. Birmingham: Bio-Energy Research Group, Aston University, 2002, vol. 2.
- CHUM, H. L.; BLACK, S. K.; DIEBOLD, J. P. e KREIBICH, R. E. Phenolic Compounds Containing Neutral/Aqueous Fractions Extract and Products Derived Therefrom from Fractionated Fast Pyrolysis Oils. US patent 5 223 601, 1993a.

- CHUM, H. L.; BLACK, S. K.; DIEBOLD, J. P. e KREIBICH, R. E. Resole Resin Products Derived from Fractionated Organic and Aqueous Condensates Made by Fast Pyrolysis of Biomass Materials. US patent 5 235 021, 1993b.
- CHUM, H. L. e KREIBICH, R. E. Process for Preparing Phenolic Formaldehyde Resins Products Derived from Fractionated Fast Pyrolysis Oils. US patent 5 091 499, 1993.
- CONNOR, M. A. e PISKORZ, E. J. *Advances in thermochemical biomass conversion*. S. n. t., 1994, p. 1.502.
- CZERNIK, K. "Biomass pyrolysis activities in the United States of America", *PyNE-Pyrolysis Network for Europe*, Issue 3, mar., 1997, pp. 8-9.
- COPERSUCAR-CTC. Boletim Técnico da Divisão Industrial. I Seminário de Tecnologia Industrial, 1983.
- DEGLISE, X. e MAGNE, P. *Biomass*. D. O. Hall e R. P. Overen (eds.). John Wiley & Sons Ltd., 1987.
- DE SOUZA, C. P.; MARQUES, S. G. F. e DA SILVA, L. B. Utilização de energia renovável para co-geração na V&M Tubes do Brasil. XXV Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades. Florianópolis, 25-27 ago., 2004.
- DI BLASI, C. "Analysis of convection and secondary reaction effects within porous solid fuels undergoing pyrolysis", *Combustion Science and Technology*, 1992.
- GAREA, B. M. I. Tecnologia para la obtención de carbon primario a partir de materiales lignocelulósicos en capa fluidizada. Tese de doutorado, Universidad de Camagüey, Camagüey, Cuba, 1990.
- NH DEPARTMENT OF RESOURCES AND ECONOMIC DEVELOPMENT. Identifying and implementing alternatives to sustain the wood-fired electricity generating industry in New Hampshire. Disponível em <<http://www.unh.edu>>. New Hampshire, jan. 2002.
- KILZER, F. J. e BROIDO, A. *Pyrodynamics*, nº 2, 151, 1965.
- LIPSKA, A. E. e PARKER, W. J. "Polymers", *Journal of Applied Science*, 851, 1969.
- MESA-PÉREZ, J. M.; BROSSARD, L. E.; OLIVARES, E. G.; CORTEZ, L. A. B.; ROCHA, J. D.; NUNHES, J. N.; SEYE, O. e BROSSARD, L. E. Pirólise lenta unidimensional de uma grande partícula de capim elefante e bagaço de cana-de-açúcar num reator de leito fixo. Trabalho apresentado no AGRENER 2002. Campinas, set., 2002.
- MESA-PÉREZ, J. M. Critérios para a otimização e *scale-up* da pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Agrícola, FEAGRI-UNICAMP. Campinas, 2003.
- OLIVARES GÓMEZ, E. Estudo da pirólise rápida de capim-elefante em leito fluidizado borbulhante mediante a caracterização dos finos de carvão. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Agrícola, FEAGRI-UNICAMP. Campinas, 2002.
- PAKDEL, H.; AMEN-CHEN, D. e ROY, C. "Phenolic compounds from vacuum pyrolysis of wood wastes", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75, 1997, pp. 121-26.
- PEACOCKE, G. V. C.; DICK, C. M.; HAGUE, R.; COOKE, L. e BRIDGWATER, A. V. "Comparision of ablative and fluid bed fast pyrolysis products: yiels and analysis", in *Developments in thermochemical biomass conversion*, vol. 38. Banff, maio, 1996, pp. 2.621-29;
- PENEDO, M. Separación y caracterización de fracciones de bio-aceite por pirólisis al vacio. Dissertação de mestrado, Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 2003.
- PIROVAC INTERNATIONAL INC. Waste recycling by vacuum pyrolysis. Quorum Communication.
- RADLEIN, D. e PISKORZ, J. "Production pf chemicals from bio-oil", in M. Kaltschmitt e A. V. Bridgwater (eds.), *Proc. int. conf. gasification and pyrolysis of biomass*. Stuttgart, Newbury: PPL Press, 9-11 abr., 1997, pp. 471-80.
- RAVEENDRAN, K. A.; GANESH, A. e KHILAR, C. "Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components", *Fuel*, vol. 75, 8, nov., 1996, pp. 987-97.
- ROY, C.; DE CAUMIA, B. e MENARD, H. "Production of liquids from biomass by vacuum pyrolysis", in *Symposium on energy from biomass and wastes*, vol. VII, 1983, pp. 1.147-70.

- ROY, C., *Conceptual design and evaluation of a biomass vacuum pyrolysis plant*. Candá: Laval University, 1992.
- ROY, C. "Pyrovac Institute launches a new reactor enhancing heat transfer efficiency", *PyNE Pyrolysis Network for Europe*, Issue 3, mar., 1997, p. 5.
- ROY, C.; MORI, D. e DUBÉ, F. "The biomass Pyrocycling™ process", in M. Kaltschmitt e A. V. Bridgwater (eds.), *Proceeding international conference gasification and pyrolysis of biomass*. Stuttgart, Newbury: PPL Press, 9-11 abr., 1997a, pp. 307-15.
- ROY, C.; MORI, D.; DUBÉ, F. e SCHWERDFEGER, A. E. "Electricity production from biomass using the integrated Pyrocycling™ Combined Cycle Process", in P. P. Overend e E. Chornet (eds.), *Making a business from biomass in energy, environment, chemicals, fibers, and materials. Proceeding of the Third Biomass Conference of Americas*. Ed. Oxford, Nova Iorque: Elsevier Science, 1997b, vols. 1 e 2, pp. 885-43.
- SHAFIZADEH, F. "Pyrolysis and combustion of cellulosic materials", *Carbon Chemical*, 23, 1968, pp. 419-74.
- _____. "Introduction to pyrolysis of biomass", *Journal of Applied Pyrolysis*, 3, 283, 1982.
- SHAFIZADEH, F. e CHIN, P. S. "Thermal deterioration of wood", *Wood Technology: Chemical Aspects*, 43. Washington D.C.: American Chemical Society, 1977, ACS Symposium Series, pp. 57-81.
- SOLTES, E. J. e ELDER, T. J. *Pyrolysis, organic from biomass*. Boca Ratón: C.R.C. Press, 1983, p. 63.
- TOFT, A. J. e BRIDGWATER, A. V. "How fast pyrolysis competes in the electricity generation market", in M. Kaltschmitt e A. V. Bridgwater (eds.) *Biomass gasification & pyrolysis state-of-the-art and the future prospects*. CPL Press, 1997.
- ZANZI, R. Pyrolysis of biomass. Tese de doutorado, Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, Chemical Technology. Estocolmo, 2001.
- V&MT; RAAD, T., SG/C — Florestal. Pessoal Communication, in tulraad@vmtubes.com.br. Disponível em <<http://www.vmtubes.com.br>>.