

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JOSUÉ BERNARDO MARTINS JANDREY

**CONVERSÃO TÉRMICA DE BIOMASSA MODIFICADA
PARA A OBTENÇÃO DE PRODUTOS COM VALOR
AGREGADO**

Porto Alegre

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JOSUÉ BERNARDO MARTINS JANDREY

**CONVERSÃO TÉRMICA DE BIOMASSA MODIFICADA
PARA A OBTENÇÃO DE PRODUTOS COM VALOR
AGREGADO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Porto Alegre

2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Silvio Luís Pereira Dias pela oportunidade e por confiar no trabalho realizado, assim como pela disponibilidade ao discutir ideias, trocar experiências e orientar o trabalho de forma ética e profissional.

Aos professores da banca examinadora pelo exemplo de competência, isenção e cordialidade a serem seguidos bem como pelas sugestões e discussões a respeito dos resultados do presente trabalho, sempre com o objetivo de aprimorá-lo.

A minha família, pela dedicação e ensinamentos ao longo dos anos. Sem esse apoio não seria possível chegar tão longe, trilhando um caminho honesto e de muita humildade.

Aos meus colegas técnico-administrativos do Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos (CGTRQ) da UFRGS - setor o qual trabalhei como bolsista entre 2014 e 2015 e, novamente em 2018, desenvolvendo minha pesquisa -, Greice Vanin Oliveira, Alexandre Bazzo, Larissa Rosa e Eduardo Ribeiro Rickrot pela amizade e companheirismo, tornando o ambiente de trabalho saudável para o desenvolvimento do trabalho.

A UFRGS pela oportunidade de poder desenvolver meu projeto assim como os professores os quais tive o prazer de conviver e aprender durante o período em que o trabalho foi desenvolvido.

LISTA DE ABREVIATURAS

IV-FT: espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier;

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry;

CG-EM: cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

TGA: análise térmica gravimétrica

RMN: espectroscopia de ressonância magnética nuclear

BET: método de Brunauer-Emmett-Teller

ABSTRACT

This study presents bio-oil produced from biomass sources as an alternative to the generation of energy from fossil fuels. The bio-oil was produced through the pyrolysis of Pau-ferro, scientific name *Caesalpinia ferrea*. The system was initially heated to 25 ° C and gradually increased to 800 ° C. Fractional distillation of crude bio-oil was performed after pyrolysis. The products of the distillation were analyzed by FTIR, GC-MS, pH analysis and calorific value, being observed that there were a large number of species containing nitrogen, oxygen and other reactive species. The produced biochar was also characterized by TGA and BET. The analysis of the physico-chemical results of these formulations when compared to aviation oil and diesel showed a potential use of these fractions as fuels and consequent contribution to the control of the world energy crisis.

Keywords: Biomass; Pyrolysis; Active Carbon, Bio-oil.

RESUMO

Este estudo apresenta o bio-óleo produzido de fontes de biomassa como uma alternativa à geração de energia proveniente de combustíveis fósseis. O bio-óleo foi produzido através da pirólise do Pau-ferro, de nome científico *Caesalpinia ferrea*. O sistema foi inicialmente aquecido até 25°C e aumentado gradualmente até 800°C. A destilação fracionada de bio-óleo bruto foi realizada após a pirólise. Os produtos da destilação foram analisados por IV-FT, CG-EM, análise de pH e poder calorífico sendo observado que havia uma grande quantidade de espécies contendo nitrogênio, oxigênio e outras espécies reativas. O biocarvão produzido também foi caracterizado por TGA e BET. As análises dos resultados físico-químicos destas formulações quando comparadas com o óleo de aviação e o óleo diesel mostraram um potencial uso dessas frações como combustíveis e consequente contribuição para o controle da crise energética mundial.

Palavras-chave: Biomassa; Pirólise; Bio-óleo; Carvão ativo.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Árvore Pau-Ferro.....	16
Figura 2: Fruto da árvore do Pau-ferro	16
Figura 3: Sistema de Pirólise.....	19
Figura 4: IV-FT do Bio-óleo	24
Figura 5: 1H-RMN do Bio-óleo	25
Figura 6: Cromatograma do Bio-óleo.....	26
Figura 7: Gráfico de TGA do Bio-óleo.....	29
Figura 8: TGA do Biocarvão	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Influência da temperatura no rendimento da pirólise	23
Tabela 2: Principais compostos na produção de Bio-óleo	26
Tabela 3: Volume necessário de cada um dos reagentes envolvidos para a preparação de 1 grama de bio-óleo da <i>Caesalpinia ferrea</i> e o preço de cada um desses reagentes.	32
Tabela 4: Discriminação das etapas que apresentam maior gasto energético no processo de preparação de 1 grama de bio-óleo da <i>Caesalpinia ferrea</i>	33
Tabela 5: Preço em reais, de cada um dos reagentes descritos na Tabela 3 e de cada uma das etapas descritas na tabela 4, envolvido na produção de bio-óleo a partir de 300g de amostra.	33

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 PIRÓLISE	12
2.2 FATORES QUE AFETAM A PIRÓLISE	13
2.2.1 Temperatura	13
2.2.2 Tempo de pirólise ou tempo de residência	13
2.3 BIOMASSA	14
2.4 <i>CAESALPINIA FERREA</i>	15
3. OBJETIVOS	17
3.1 OBJETIVO GERAL	17
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
4. PARTE EXPERIMENTAL	18
4.1 AMOSTRAGEM E TRATAMENTO	18
4.2 PROCESSO DE PIRÓLISE	18
4.3 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO BIO-ÓLEO	19
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO	19
4.4.1 Cromatografia gasosa com espectrometria de massa acoplada (CG-EM)	19
4.4.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (IV-FT)	20
4.4.4. Poder calorífico	20
4.5. CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO	21
4.5.1. BET	21
4.5.2. Análise Térmica Gravimétrica (TGA)	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO RENDIMENTO DA PIRÓLISE	22
5.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO	23
5.2.1 Análise de IV-FT	23
5.2.2 Análise de RMN de 1H	24
5.2.3. Análise CG-EM	25
5.2.4. Análise TGA	28
5.2.5 Análise de pH	29
5.3. CARACTERIZAÇÃO DO BIO-CARVÃO	29

5.3.1. Análise BET do biocarvão.....	29
5.3.2. Análise termogravimétrica do biocarvão.....	30
5.3.3. Poder calorífico.....	31
6. TABELA DE CUSTOS.....	31
7. CONCLUSÕES.....	34
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35

1. INTRODUÇÃO

O Brasil, em função do programa Pró-Álcool e pelo investimento no biodiesel, vem se constituindo num líder mundial na área de biocombustíveis. Inovando e desenvolvendo tecnologias que são fontes de inspiração para diversos outros países. Como, por exemplo, os Estados Unidos, em relação ao etanol.

A árvore de Pau-ferro produz frutos e sementes bastante oleosos. Sendo encontrada no Brasil e na Bolívia, países que são responsáveis por mais de 90% de sua produção mundial. O florescimento se dá praticamente o ano todo, em maior quantidade no inverno, e é uma espécie economicamente importante por sua multiplicidade de usos, desde o uso ambiental, industrial até o uso medicinal. Por estas características de disponibilidade durante o ano e uma grande parte da produção de combustíveis, no Brasil, ser muito poluente, a *Caesalpinia ferrea* se caracteriza como uma fonte de biomassa interessante para a produção de bio-óleo.

Dessa forma, a utilização dos frutos e sementes da árvore como fonte de biomassa para conversão termoquímica é uma via extremamente promissora para a produção de produtos químicos e energéticos a partir de recursos renováveis. Entre todos os processos termoquímicos possíveis, a pirólise se destaca pois além de ser um dos que menos agride o meio ambiente, é um processo fácil e relativamente simples para a conversão de biomassa em combustíveis.

A pirólise converte a biomassa em bio-óleo, um líquido inflamável de fácil manuseio e sem grandes riscos de armazenamento. As recentes restrições ambientais sobre o uso de combustíveis fósseis têm intensificado a pesquisa de novas fontes alternativas de geração de energia, fazendo com que surja novas tecnologias de produção para combustíveis mais limpos, e nesse contexto a biomassa oferece um promissor potencial ambiental, energético e químico.

O bio-óleo produzido a partir da pirólise da biomassa, também conhecido como óleo de pirólise, tem coloração castanho-escuro e odor e composição similar ao da biomassa que o originou. É uma mistura complexa de compostos oxigenados e nitrogenados, com uma quantidade significativa de água proveniente da umidade da biomassa e das reações de craqueamento. Sua composição depende da matéria-prima e as condições de operação utilizadas na sua produção.

O processo de pirólise de biomassa é uma opção economicamente viável para a produção de combustíveis e produtos químicos. O bio-óleo resultante a partir do processo de pirólise consiste de uma mistura de mais de trezentos compostos orgânicos, mas é no processamento, na separação e nas fases da caracterização que estão os desafios tecnológicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção da monografia será apresentada uma revisão da literatura sobre pirólise, os fatores que afetam a pirólise, biomassa bem como sobre o fruto da árvore Pau-ferro (*Caesalpinia ferrea*).

2.1 PIRÓLISE

A pirólise é um processo térmico para a conversão de biomassa, resíduos e desperdícios de produção industrial em combustíveis de alto potencial energético [1]. Sendo assim, a pirólise pode ser definida como uma decomposição térmica (entre 500 e 700°C) que ocorre na ausência de oxigênio e é classificada como pirólise lenta ou rápida, dependendo da velocidade de aquecimento, residência do material, queima, tempo e taxa de condensação. Durante a pirólise, os componentes da biomassa são termicamente despolimerizáveis, produzindo vapores condensáveis, gases incondensáveis, aerossol e carvão [2].

A pirólise de gorduras tem sido investigada por mais de cem anos, especialmente naquelas regiões do planeta onde não se encontram depósitos de petróleo [3]. A primeira pirólise de óleo vegetal foi realizada numa tentativa de sintetizar petróleo a partir de óleo vegetal.

A pirólise de óleos são fontes adequadas de produtos químicos, no entanto, a composição do bio-óleo a partir dessa biomassa varia consideravelmente e é uma função de vários parâmetros tais como fonte da biomassa, seu pré-tratamento, tecnologia do reator, aquecimento e tempos de residência dos produtos dentro do reator [4]. Além disso, a determinação analítica desse óleo produzido é um grande desafio. A melhor tecnologia entre as mais comumente disponíveis é uma fusão entre a cromatografia líquida e gasosa. Eles permitem uma análise qualitativa e quantitativa de uma vasta variedade de compostos. Cromatografia em fase gasosa (CG) nos permite analisar sobre compostos voláteis com pontos de ebulição inferiores a 350 °C.

A pirólise se destaca em relação aos outros processos, por gerar produtos nos três estados físicos, carvão, bio-óleo e gás, com alto valor agregado, podendo ser utilizados como fonte de combustíveis.

O processo produz combustíveis líquidos com excelente rendimento. O óleo resultante da pirólise, também conhecido como bio-óleo, possui vantagem sobre o petróleo por ser renovável e ainda ser utilizado para a síntese de diversos produtos químicos.

2.2 FATORES QUE AFETAM A PIRÓLISE

2.2.1 Temperatura

Atualmente são conhecidos diversos métodos eficazes de pirólise. O efeito da temperatura sobre o rendimento de pirólises catalisadas segue a mesma tendência para reações não catalisadas. Os rendimentos em produtos orgânicos durante o processo atingem um máximo de eficiência em aproximadamente 600°C, e o aumento dessa temperatura resulta em uma diminuição do rendimento em líquidos.

Em contraste, os rendimentos de água da reação sobem com o aumento da temperatura. Nos casos de gasolina, um aumento do rendimento é observado com o aumento da temperatura. A tendência oposta é observada para resíduos carbonados [5].

2.2.2 Tempo de pirólise ou tempo de residência

O tempo de pirólise no reator desempenha um papel importante para o rendimento dos produtos de pirólise. O aumento do tempo de pirólise no reator resulta em um aumento do craqueamento térmico do gás de pirólise. O efeito do tempo de pirólise usando um catalisador também foi estudado.

Em relação ao rendimento dos produtos, um aumento do tempo de residência, diminui o rendimento da pirólise de líquidos, coque e carvão animal. O rendimento de gases mostrou uma tendência oposta. Em termos de distribuição de produtos químicos, a presença de hidrocarbonetos aromáticos bicíclicos e monocíclicos foram maiores. Vale ressaltar que o tempo de residência também depende da quantidade e da qualidade da biomassa presente na reação de pirólise [6].

2.3 BIOMASSA

Biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou de microrganismos, suscetível a ser transformada em energia (bioenergia). A biomassa é formada por elementos como carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. O enxofre está presente em menores proporções e ainda é possível identificar compostos inorgânicos em sua composição [7].

O Brasil possui situação privilegiada para produção de biomassa em larga escala, pois existem extensas áreas cultiváveis e condições climáticas favoráveis ao longo do ano. Os produtos químicos obtidos, a partir de coprodutos e resíduos, são os que possuem maior potencial em agregar valor nas cadeias produtivas da biomassa, em função da participação estratégica da indústria química no fornecimento de insumos e produtos finais a diversos setores da economia, como: petroquímico, farmacêutico, automotivo, da construção civil, agronegócio, cosméticos, entre outros [8].

A maior competitividade está nas diferentes rotas derivadas da biomassa. Economicamente, os altos preços do petróleo e os impactos ambientais contribuíram para o surgimento de fontes alternativas de produção de combustíveis, dessa forma, a biomassa representa uma fonte menos poluente e mais econômica [9].

Os principais processos de conversão de biomassa em bio-óleo são a combustão, liquefação, fermentação, biodigestão, gaseificação e a pirólise. As paredes celulares de biomassa são formadas de microfibrilas de celulose, rodeadas por uma matriz de hemicelulose e lignina. Ainda estão presentes alguns lipídeos e hidrocarbonetos (terpenos) que são solúveis em éter etílico e vários tipos de compostos fenólicos, carboidratos e proteínas que podem ser solúveis em benzeno, etanol ou água [10].

A biomassa é uma fonte renovável que tem recebido atenção devido a várias características, entre elas, seu baixo custo, ampla disponibilidade e fácil regeneração [11-12]. Devido a sua abundância, a biomassa tem ganhado um papel de grande importância no cenário brasileiro, tanto no contexto energético, quanto socioeconômico e socioambiental, graças a sua gama de componentes que agregam valor.

A utilização da biomassa é particularmente interessante quando se trabalha com resíduos de óleo vegetal, sementes de frutas, bagaço de cana, cascas de arroz, fibras de coco e borra de café, que são também excelentes fontes de energia [13-14].

2.4 CAESALPINIA FERREA

A árvore de Pau-ferro (Figura 1), de nome científico *Caesalpinia ferrea*, é uma árvore tradicional do bioma Mata Atlântica, podendo chegar a até trinta metros de comprimento. Seu fruto é uma espécie de vagem achatada de casca dura, marrom escuro (Figura 2) que amadurecem no inverno.

Parte dos frutos cai enquanto que uma boa parte ainda permanece na planta, formando um banco de sementes aéreas. O Pau-ferro é muito visado para o paisagismo por suas características ornamentais e de sombreamento. Apesar do porte, não possui raízes agressivas, que possam destruir calçadas, o que é um fator importante de eleição para arborização urbana.

Deve-se evitar, no entanto, o plantio em calçadas, sob fiação elétrica, e em locais de trânsito intenso de pessoas e carros, pois os ramos tendem a quebrar e cair em tempestades, oferecendo perigo. Como o próprio nome já diz, o Pau-ferro possui madeira dura, densa, durável e resistente, de excelente qualidade para a fabricação de violões e violinos, e para construção civil, na construção de vigas, esteios, caibros, etc.

Seu crescimento é rápido, principalmente nos primeiros anos. Em recuperação de áreas degradadas, o Pau-ferro também é uma excelente escolha, por crescer bem em áreas abertas.



Figura 1: Árvore Pau-Ferro

Fonte: <http://www.arvores.brasil.nom.br/pferro1/>



Figura 2: Fruto da árvore do Pau-ferro

Fonte: <http://www.arvores.brasil.nom.br/pferro1/>

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo principal verificar a eficiência do bio-óleo e do biocarvão produzidos pelo processo de pirólise, como modelos energéticos de combustíveis, utilizando o fruto e a semente da árvore Pau-ferro (*Caesalpinia ferrea*).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar e caracterizar o fruto do Pau-ferro a partir de sua árvore;
- Caracterizar o bio-óleo extraído através das técnicas de CG-EM, IV-FT e ainda sua análise de pH e poder calorífico;
- Caracterizar o biocarvão produzido no processo de pirólise através das técnicas BET e TGA;
- Avaliar a capacidade da *Caesalpinia ferrea* ser utilizada como biomassa e geração de energia com os dados obtidos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 AMOSTRAGEM E TRATAMENTO

Os frutos brasileiros de Pau-ferro (*Caesalpinia Ferrea*) utilizados neste estudo foram coletados na área florestal do Campus do Vale da UFRGS, Porto Alegre, Brasil.

O material coletado foi então triturado por um processo de moagem a fim de se obter um pó com granulometria de, aproximadamente, de 80 mesh. Em seguida, o pó do fruto de Pau-ferro foi lavado com água destilada, seco em estufa por 6 horas a uma temperatura de 100 °C. Após a secagem, esse material foi armazenado em recipientes secos e fechados até ser submetido ao processo de pirólise.

4.2 PROCESSO DE PIRÓLISE

Os experimentos de pirólise foram realizados em um pirolisador (Figura 3) em escala de bancada usando um reator tubular convencional de aço inoxidável com controlador automático.

O reator foi conectado a um condensador para resfriamento e condensação dos produtos formados cuja água foi resfriada usando um sistema circulador com a temperatura mantida ao redor de 4 °C. O reator contendo 300 gramas de amostra de pó de Pau-ferro foi introduzido dentro de um forno para produzir biocarvão e bio-óleo.

O reator foi aquecido à 800 °C com taxa de aquecimento de 15 °C/min, utilizando uma cabine de controle de temperatura. Os rendimentos de bio-óleo (soma das frações orgânica e aquosa), resíduo sólido e de gases foram calculados conforme as expressões abaixo.

Rendimento de bio-óleo = (massa de bio-óleo coletado / peso inicial de matéria-prima) x 100

Rendimento de biocarvão = (massa de biocarvão / peso inicial da matéria-prima) x 100

Rendimento de gases = 100 – (rendimento de bio-óleo + rendimento de biocarvão)



Figura 3: Sistema de Pirólise

Fonte: O Autor (2018)

4.3 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO BIO-ÓLEO

As duas fases presentes no bio-óleo (fases orgânica e aquosa) foram inicialmente separadas por decantação em funil de separação. À fase orgânica foi adicionado 5 mL de diclorometano e, em seguida, filtrado utilizando sulfato de sódio anidro para a retirada de água.

O mesmo processo foi realizado por 3 vezes com a fase aquosa, sendo o extrato orgânico resultante adicionado a fase orgânica do bio-óleo cuja massa final foi utilizada para o cálculo do rendimento do bio-óleo.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO

A composição do bio-óleo produzido a partir do processo de pirólise foi analisada pelas seguintes técnicas espectroscópicas:

4.4.1 Cromatografia gasosa com espectrometria de massa acoplada (CG-EM)

A composição do bio-óleo a partir do fruto da árvore Pau-ferro foi determinada por cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massa (CG-EM), usando uma série GC Agilent 6890 com um detector seletivo de massa Agilent da série 5973, uma coluna capilar polar Wax, polietilenoglicol (PEG) revestido (comprimento: 30 m, diâmetro interno: 0,25 mm, espessura do filme: 0,25 μm).

As condições cromatográficas foram: volume de injeção de 0,2 μL , temperatura inicial do forno à 40 °C (1 min), taxa de aquecimento 6 °C/min até 300 °C, modo sem divisão com razão de 100: 1, temperatura de injeção de 290 °C e Hélio (He) como gás de arraste com vazão de 2,9 mL/min.

Foi utilizada uma mistura de padrões de hidrocarbonetos lineares e o seu tempo de retenção foi comparado com a biblioteca do dispositivo (NIST & Wiley, versão 2014).

4.4.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (IV-FT)

A análise por infravermelho foi utilizada com o objetivo de identificar a estrutura química e os grupos funcionais presente na biomassa, bio-óleo e nos materiais sólidos obtidos a partir da pirólise. O espectro de IV-FT do bio-óleo oriundo do pó *in natura* do fruto da árvore Pau-ferro foi obtido em disco de brometo de potássio (KBr) (Varian, 4000–400 cm^{-1}) com resolução de 4 cm^{-1} e acúmulo de 60 varreduras.

4.4.3. Análise de pH

O pH do bio-óleo foi determinado usando o medidor de pH Eutech water proof (pH Spear 510).

4.4.4. Poder calorífico

Foi utilizado o calorímetro, bomba (VEB - Vereinigte Babelsberger App-Nr. 081036), para determinar a entalpia de combustão a partir da variação de temperatura após a amostra ser queimada no cilindro da bomba. Para este propósito, a amostra (0,5 mg) do bio-óleo resultante da pirólise foi queimada na presença de oxigênio (30

bar) em um calorímetro adiabático em contato com uma resistência elétrica como fonte de ignição. Decorridos 5 minutos, o aumento da temperatura da bomba foi registrado.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO

O rendimento do biocarvão depende do tipo de processo de pirólise e dos precursores utilizados. O processo de pirólise denominado de lento usualmente produz mais biocarvão e menos bio-óleo e vice-versa.

O biocarvão da pirólise de materiais lenhosos pode ser usado como adsorvente barato, revestimento de carbono, combustível sólido, corretivo de solo e em carga polimérica. O biocombustível com alto valor de aquecimento/calorífico, baixo teor de enxofre e combustível rico em carbono é adequado para ser usado como combustível direto em queimadores e casas pesadas.

O crescente interesse no biocarvão é devido ao seu uso como adsorvente para o tratamento de águas residuais e para melhorar a fertilidade do solo. A caracterização do biocarvão como BET, TGA e calorífico, foram realizadas de modo a entender seu potencial de uso como uma alta área superficial adsorvente e combustível sólido.

4.5.1. BET

A área superficial do biocarvão foi determinada com base nas medições de adsorção / dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando um instrumento Micrometrics, TriStar II 3020.

4.5.2. Análise Térmica Gravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica do biocarvão obtido a partir do processo de pirólise foi realizada utilizando um modelo TA Instruments modelo SDT Q600 (USA, New Castle) com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – 1 a $100\text{ mL}/\text{min}$ de fluxo de ar sintético (Air Liquid, Canoas, Brasil). A temperatura variou de 20 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (tempo de aquisição de 1 ponto por 5 segundos) usando $10,00$ - $15,00\text{ mg}$ de biocarvão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO RENDIMENTO DA PIRÓLISE

O parâmetro que mais influência no rendimento dos produtos resultantes do processo de pirólise é a temperatura de pirólise. Os experimentos de pirólise foram realizados para determinar a temperatura ótima na qual o rendimento de bio-óleo fosse maximizado.

A pirólise exibe três etapas principais: secagem com perda de umidade, degradação dos polímeros mais instáveis e desvolatilização contínua. As reações iniciais de degradação incluem desidratação, hidrólise, despolimerização, descarboxilação e oxidação.

O rendimento de bio-óleo, conteúdo de água, biocarvão e gases não condensáveis durante a pirólise está apresentado na Tabela 1. Os gases não-condensáveis aumentaram de 21 para 36 % com aumento da temperatura principalmente devido à decomposição secundária dos vapores de pirólise e do biocarvão a temperaturas mais altas.

Pode ser visto na Tabela 1 que o rendimento de bio-óleo aumentou com o aumento da temperatura. O rendimento máximo (37%) foi obtido a 700°C ocorrendo uma diminuição no rendimento quando a temperatura foi aumentada ou diminuiu de 700°C.

O efeito mais forte da taxa de aquecimento na formação de biocarvão a partir da biomassa pode ser atribuído ao conteúdo de celulose da biomassa. É bem conhecido que tanto a temperatura como a taxa de aquecimento têm um efeito significativo na pirólise da biomassa celulósica.

A rápida desvolatilização da biomassa na pirólise rápida favorece a formação de biocarvão com alta reatividade. A menor formação de biocarvão na maior taxa de aquecimento causou um incremento na formação de alcatrão. Os resultados indicam que a temperatura de pirólise a 700 °C e a taxa de aquecimento de 10 °C/min são os parâmetros mais adequados para o rendimento máximo de bio-óleo em torno de 37%.

Tabela 1: Influência da temperatura no rendimento da pirólise

Nº	Amostra (em gramas)	Temperatura (°C)	Biocarvão (%)	Bio-óleo (%)	Gases (%)	Fração aquosa (%)
1	300	500	38	30	21	11
2	300	600	30	36	24	10
3	300	700	27	37	36	11
4	300	800	38	24	30	10
5	300	900	35	36	27	10

Fonte: O Autor (2018)

5.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO

5.2.1 Análise de IV-FT

O espectro de IV-FT apresentado na Figura 4 mostra vários grupos funcionais presentes no bio-óleo oriundo do processo de pirólise do fruto da árvore Pau-ferro. O espectro mostrou que as bandas de absorção em 1713,42, 1457,07, 1377,12 e 727,90 cm^{-1} são características da lignocelulose e são consistentes com o espectro da madeira.

As bandas de absorção em torno de 2850 e 2950 cm^{-1} são atribuídas à vibração simétrica e assimétrica de ligações C-H saturadas. A banda a 1713,42 cm^{-1} está relacionada à vibração de estiramento de C = O. A banda de absorção a 1457,02 cm^{-1} está associada com a deformação assimétrica dos grupos CH metila e metoxila.

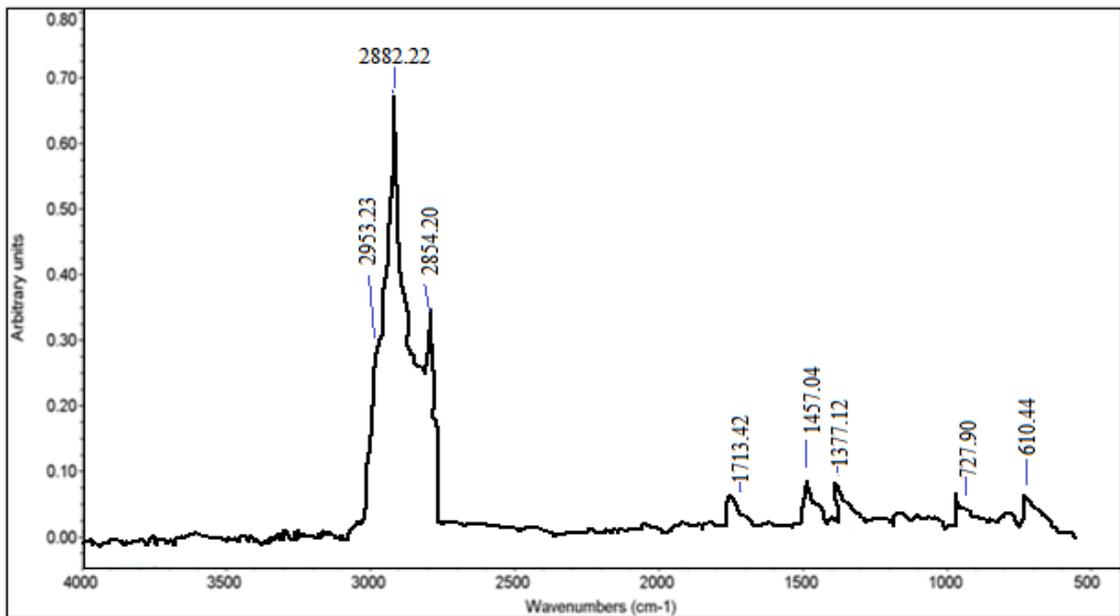


Figura 4: FTIR do Bio-óleo

Fonte: O Autor (2018)

5.2.2 Análise de RMN de ^1H

A análise de RMN de ^1H do bio-óleo foi realizada para fornecer informações complementares ao espectro de IV-FT em relação à presença de grupos orgânicos funcionais. A Figura 5 mostra o espectro de RMN- ^1H do bio-óleo obtido a partir do processo de pirólise. Os picos mostram a presença de muitos grupos como hidrocarbonetos (picos CH aromáticos) 5 a 8 ppm, hidrogênios ligados a carbonos oxigenados (CH - O) entre 5 e 6 ppm e hidrogênios carbonos vizinhos na região de 1,9 a 2,9 ppm.

Os picos intensos entre 1 e 1,5 são hidrogênios alifáticos típicos, enquanto certa quantidade de fenóis também indicam estar presentes, como pode ser visto no pico em 6 ppm. Os dados de RMN (sinais na região de 0 a 8) confirmam a presença de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

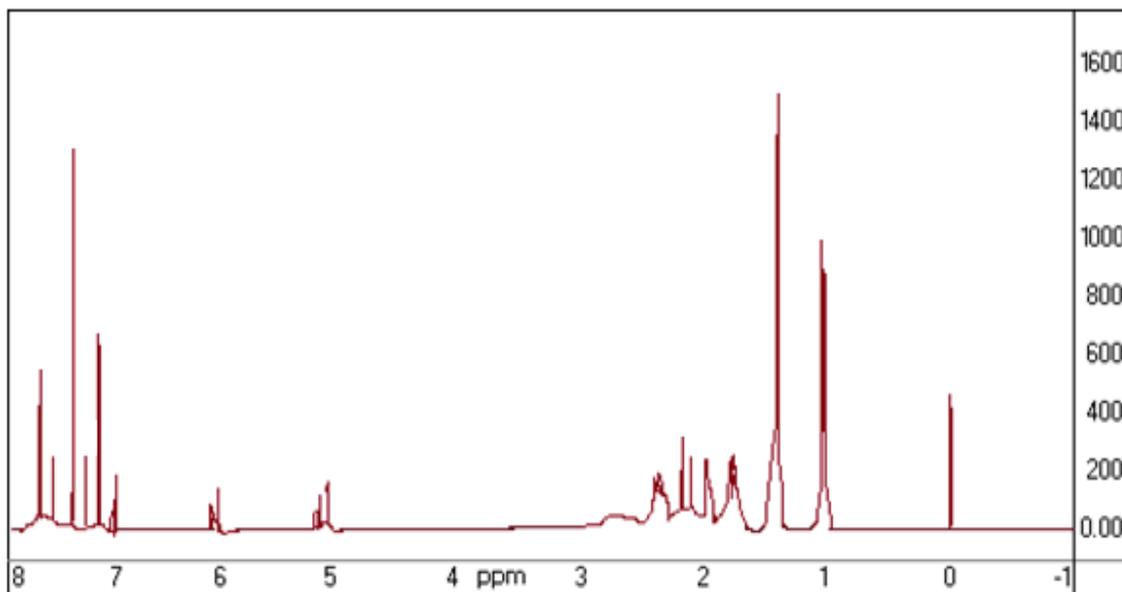


Figura 5: 1H-RMN do Bio-óleo

Fonte: O Autor (2018)

5.2.3. Análise CG-EM

A análise CG-EM do bio-óleo forneceu informações sobre vários tipos de compostos orgânicos presentes na sua composição química. A amostra de bio-óleo foi analisada por CG-EM (Figura 6) e os principais resultados estão descritos na Tabela 2.

Foram determinados ao redor de 57 picos, mas foram sugeridos 40 compostos (apenas picos grandes) daqueles que estavam nos limites de detecção.

Os compostos foram identificados após uma análise detalhada dos cromatogramas, combinando os espectros MS de cada pico com a biblioteca (mais de 90% de correspondência). Utilizou-se uma mistura de padrões de hidrocarbonetos lineares e o seu tempo de retenção foi comparado com a biblioteca do dispositivo (NIST & Wiley, versão 2014).

A amostra de bio-óleo obtida no processo de pirólise indica que a sua fase orgânica é composta principalmente de cetonas e hidrocarbonetos com pequenas quantidades de álcoois, éteres e fenóis. Os compostos mais significativos no bio-óleo são ácidos carboxílicos tais como hexadecanoico, octadecenoico, tetradecanoico, entre outros, que apresentam uma composição relativa combinada de 37%.

Entre estes, o ácido hexadecanoico é usado para produzir cosméticos, agentes de sabão e também utilizado como um óleo de não secagem para revestimentos de superfície. A composição do bio-óleo varia em relação às composições de seus precursores. Os principais componentes do bio-óleo (de origem de biomassa lenhosa) como hemiceluloses, celulose, lignina e extrativos (principalmente éster de ácidos graxos de cadeia longa e ácido graxo livre) são geralmente convertidos em vários hidrocarbonetos, aldeídos, fenóis, amidas, ácidos, ésteres e cetonas durante a pirólise.

De acordo com a análise por GC-MS, alcanos C9-C15, alcenos, hidrocarbonetos alicíclicos e aromáticos estão presentes na amostra. Os hidrocarbonetos com C9-C15 são predominantes na amostra, ou seja, 28% sem qualquer tratamento de melhoramento ou catalisador.

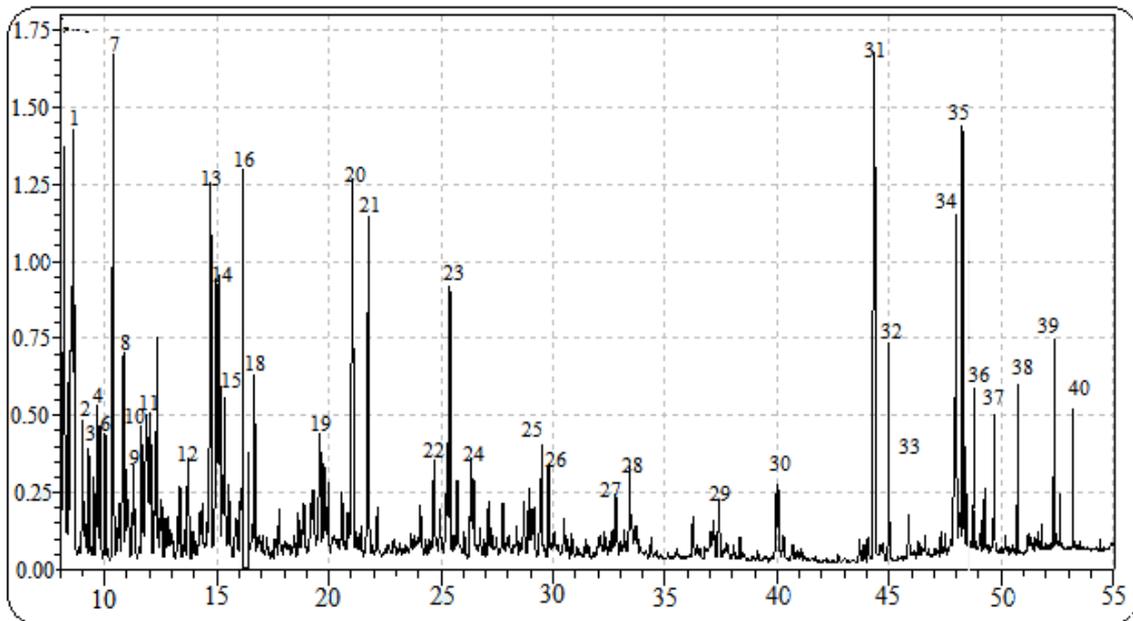


Figura 6: Cromatograma do Bio-óleo

Fonte: O Autor (2018)

Tabela 2: Principais compostos na produção de Bio-óleo

Nº	Nome dos Compostos	Fórmulas	Tempo de Retenção
1	Benzeno	C_6H_6	8,17
2	Glicero-galacto-heptose	$C_7H_{14}O_7$	31,55
3	Decano	$C_{10}H_{22}$	9,15

4	2-Deceno	$C_{10}H_{20}$	9,32
5	Indenona, hexahidro	$C_9H_{12}O$	50,34
6	Octanona	$C_8H_{16}O$	48,77
7	Benzeno, 2-propenil- (2-propenilbenzeno)	C_9H_{10}	9,82
8	Indano	C_9H_{10}	10,17
9	1,3-Propanoditiol	$C_3H_8S_2$	10,30
10	1H-Indeno	C_9H_8	10,40
11	Butilbenzeno	$C_{10}H_{14}$	10,52
12	1H-Indole, 2,6-dimetil	$C_{10}H_{11}N$	10,72
13	2,2-dietoxietanol	$C_6H_{14}O_3$	11,30
14	Undecano	$C_{11}H_{24}$	11,70
15	3-Undeceno	$C_{11}H_{22}$	12,05
16	1-Metil-naftaleno	$C_{11}H_{10}$	12,66
17	2,4-dietoxietanol	$C_6H_{14}O_3$	12,95
18	1,2,3,4-Tetrahidronaftaleno	$C_{10}H_{12}$	13,25
19	1-Metilbutilbenzeno	$C_{11}H_{16}$	13,35
20	Azuleno	$C_{10}H_8$	13,75
21	Dodecano	$C_{12}H_{26}$	14,15
22	6-Dodeceno	$C_{12}H_{24}$	14,25
23	3-Dodeceno	$C_{12}H_{24}$	14,50
24	Pentilbenzeno	$C_{11}H_{16}$	15,00
25	Hexilbenzeno	$C_{12}H_{18}$	15,55
26	Naftaleno	$C_{10}H_8$	15,50
27	1-Metilpentilbenzeno	$C_{12}H_{18}$	15,70
28	1-Metilnaftaleno	$C_{11}H_{10}$	16,35
29	1-Dodecanol	$C_{12}H_{26}O$	16,40
30	Pentanona	$C_5H_{10}O$	16,47
31	Hexanona	$C_6H_{12}O$	16,57
32	Ácido 3-etoxipropiônico	$C_6H_{10}O_3$	35,00
33	Ácido hexadecanóico, metiléster	$C_{17}H_{34}O_2$	16,85

34	Tiodeceno	C ₁₃ H ₂₈	16,95
35	1,2,3,4-Tetrahidrononilnaftaleno	C ₁₉ H ₃₀	32,30
36	1-Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	22,10
37	Octanona	C ₈ H ₁₆ O	23,33
38	Ciclohexenil, etanona	C ₈ H ₁₂ O	30,55
39	2,2-Dietoxietanol	C ₆ H ₁₄ O ₃	30,72
40	2,2-Dietoxietanol	C ₆ H ₁₄ O ₃	31,11

Fonte: O Autor (2018)

5.2.4. Análise TGA

A Figura 7 mostra um termograma do bio-óleo que apresentou estabilidade térmica entre 280–300°C. Esta estabilidade térmica pode ser observada na temperatura de ebulição total que vai de 280 a 300 °C. Outro fator interessante que este gráfico nos mostra é o baixo teor de resíduos (2,01%).

A quantidade de resíduos de bio-óleo obtida foi menor que a obtida a partir de óleo de pirólise de madeira e bio-óleo de algas sem qualquer tratamento adicional, o que favorece o uso desta fração para a formulação como combustível. A análise TGA do bio-óleo mostra que o resíduo do processo tem um baixo valor devido a uma baixa quantidade de orgânicos altamente reativos e outras espécies pesadas que não queimam 100%. Além disso, o bio-óleo obtido contém uma quantidade muito pequena de cinzas e outros componentes tais como enxofre quando comparado com outras biomassas agrícolas e florestais tais como o bagaço da cana de açúcar (20% em peso de cinzas), casca de arroz e serragem de eucalipto. Somado a isso, acrescenta-se o fato de o teor de carbono no bio-óleo ter sido muito superior ao encontrado no bagaço de cana de açúcar e do eucalipto, por exemplo.

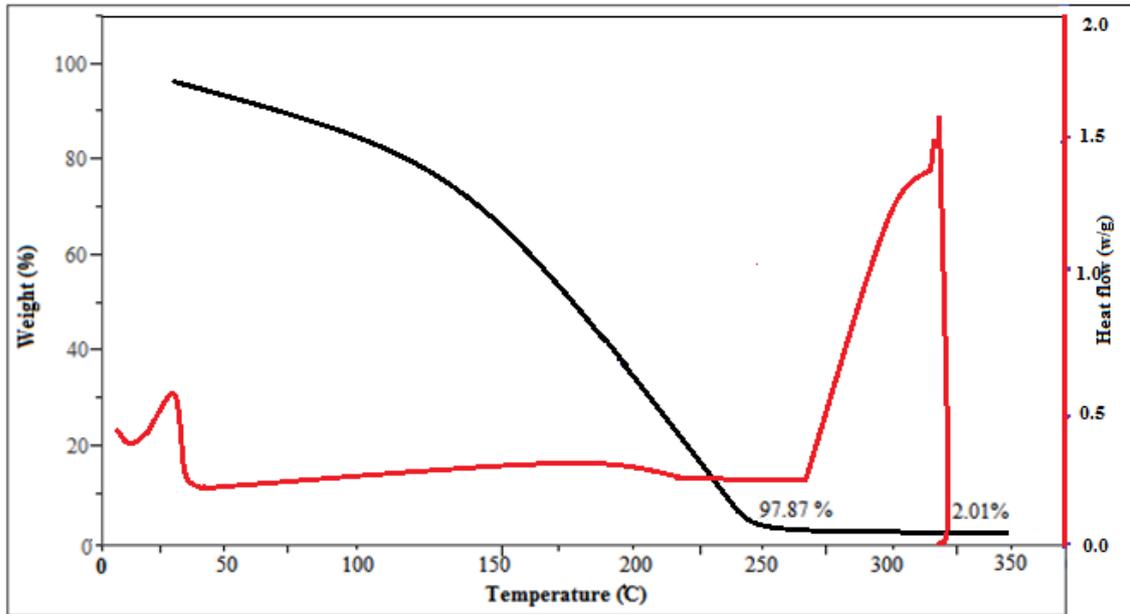


Figura 7: TGA do Bio-óleo

Fonte: O Autor (2018)

5.2.5 Análise de pH

Os bio-óleos são geralmente de natureza ácida e contêm diferentes quantidades de ácidos orgânicos. A acidez do bio-óleo causa corrosão dos materiais armazenados e aqueles usados no motor de combustão interna. O pH medido do bio-óleo foi de 5,10.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DO BIO-CARVÃO

5.3.1. Análise BET do biocarvão

A medição da área de superfície de biocarvão foi realizada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A área superficial do biocarvão é importante assim como outras características físico-químicas, nesse trabalho em específico a área superficial média foi de $25 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

No entanto, a ativação adicional do biocarvão com cloretos metálicos com diferentes agentes ativantes tais como KOH, H₃PO₄, sais metálicos tais como ZnCl₂ e outros compostos podem melhorar a área superficial de tais produtos possibilitando o seu uso em processos de adsorção.

O diâmetro médio dos poros do biocarvão foi encontrado em 1,57 nm e 1,51 nm. Embora o biocarvão obtido a partir da pirólise do pó do fruto da árvore Pau-ferro tenha sido principalmente microporoso com baixa área de superfície, ele também pode ser usado para produzir carvão ativado após ativação química e física usando diferentes métodos de ativação e componentes inorgânicos.

5.3.2. Análise termogravimétrica do biocarvão

Os perfis termogravimétricos de biocarvão são apresentados na Figura 8. A perda global do biocarvão na faixa de 70,10 - 80,20% é muito similar a outras biomassas vegetais.

O aumento na temperatura total de decomposição, que vai de 100 a 900 °C, mostra que o biocarvão oriundo da biomassa Pau-ferro tem estabilidade térmica suficiente, o que favorece o uso deste biocarvão como combustível para caldeiras.

Um fator importante é que o biocarvão oferece um menor conteúdo de resíduo (1,90%) em comparação com outros biocarvões descritos na literatura.

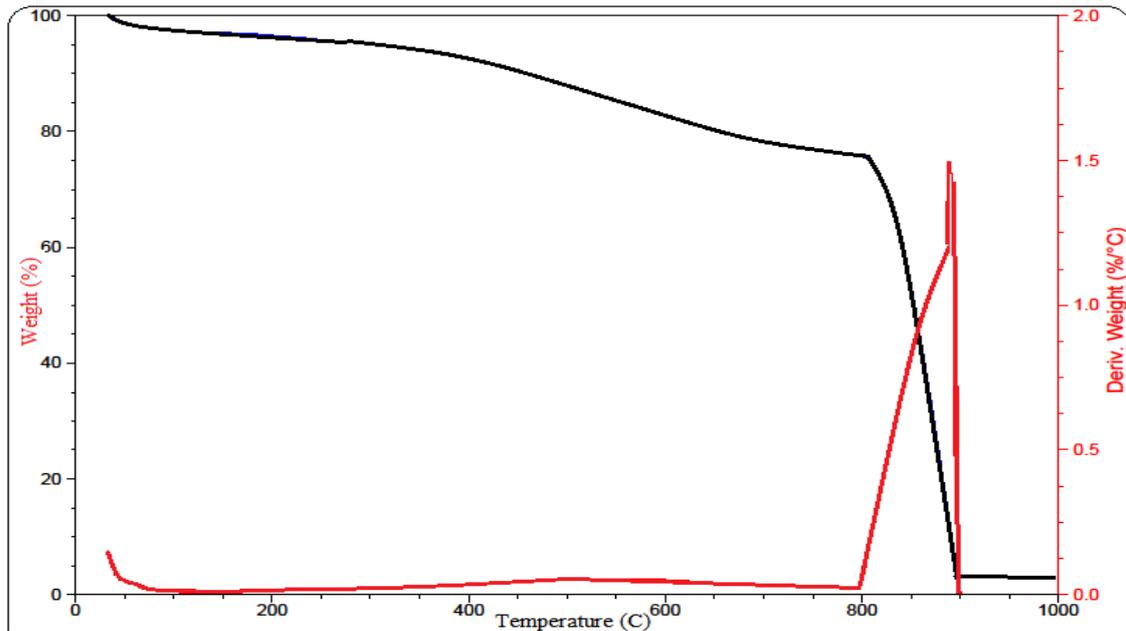


Figura 8: TGA do Biocarvão

Fonte: O Autor (2018)

5.3.3. Poder calorífico

O poder calorífico do biocarvão foi de 27,080 MJ/kg, mais do que o do biocarvão e carvão de algas [15,16]. Assim, pode ser usado como combustível em queimadores e caldeiras pesadas, sozinho ou em mistura com outros combustíveis sólidos. O biocarvão também pode ser usado como uma boa fonte de combustível sólido para cozinhar e aquecer em casas e restaurantes. A baixa quantidade de nitrogênio encontrada no biocarvão resulta em baixa quantidade de emissão de compostos NO_x durante o processo de combustão.

6. TABELA DE CUSTOS

Para avaliar os custos de produção do bio-óleo e carvão da *Caesalpinia ferrea*, é necessário considerar a quantidade de cada matéria-prima envolvida e o gasto energético das etapas de aquecimento. Combinando isso com a quantidade de bio-óleo e carvão produzido no laboratório, é possível projetar os gastos envolvidos na produção de quantidades maiores.

Primeiro calcula-se a quantidade de reagentes usada para cada grama de produto obtido. Como descrito anteriormente, as diferentes matérias-primas envolvidas nesse método de produção são diclorometano e sulfato de sódio anidro. Levando em consideração as quantias consumidas de cada material, assim como o rendimento de cada uma das etapas do processo, calcula-se a Tabela 3 que mostra a quantidade gasta de cada reagente por grama de produto.

Para uma estimativa realista dos custos de produção, também foi feita uma pesquisa de preço entre alguns fornecedores dos reagentes usados. O preço médio de cada reagente está descrito na Tabela 3.

Para a obtenção desses números foram feitas algumas considerações seguras com relação à eficiência do processo. Por exemplo, o fluxo de gás nitrogênio usado no experimento são suficientes para amostras muito maiores do que as usadas no procedimento experimental, e ainda pode ser recuperado e reutilizado após o processo. Otimizações como essa não são relevantes num contexto laboratorial, mas são de fácil implementação e constituem um componente básico da alta eficiência de linhas de produção industriais. O custo do fruto da árvore Pau-Ferro não está incluso nesta tabela, pois sendo um resíduo agrícola abundante, o seu custo seria muito inferior ao dos outros fatores descritos nessa análise e seu efeito no preço final seria insignificante.

Tabela 3: Volume necessário de cada um dos reagentes envolvidos para a preparação de 1 grama de bio-óleo da *Caesalpinia ferrea* e o preço de cada um desses reagentes.

Reagente	Consumo por mililitro de produto	Preço do reagente
Diclorometano	11,9 mL	R\$ 49,90 por L
Sulfato de sódio anidro	2 g	R\$ 62,00 por Kg

Similarmente, deve-se levar em consideração os gastos energéticos que podem atingir quantias bastante relevantes na escala industrial. Ao longo do processo, as etapas consomem quantidade considerável de energia são a estufa e o aquecimento no forno de pirólise. Com base na potência de cada um desses aparelhos no rendimento de cada etapa e em algumas considerações simples, pode-se estimar o gasto aproximado, como descrito na Tabela 4.

Tabela 4: Discriminação das etapas que apresentam maior gasto energético no processo de preparação de 1 grama de bio-óleo da *Caesalpinia ferrea*.

Etapa	Consumo por gramas de produto
Estufa	152,3 W.h
Forno	38,8 W.h

Para o custo energético foi usada a tarifa industrial média de 2011 relatada pela Agência de Energia Elétrica ANEEL (2012) R\$ 0, 25623 kW.h. Com isso podemos estimar o custo de produção aproximado para uma porção de 300 gramas de amostra, explicitado na Tabela 5.

Tabela 5: Preço em reais, de cada um dos reagentes descritos na Tabela 3 e de cada uma das etapas descritas na tabela 4, envolvido na produção de bio-óleo a partir de 300g de amostra.

Reagente/Etapa	Custo para uma porção de 300g (R\$)
Diclorometano	14,85
Sulfato de sódio anidro	3,10
Estufa	19,52
Forno	4,98
Total	42,45

Evidentemente, a maioria dos elementos apresenta um custo estimado relativamente baixo com exceção da estufa, que representa aproximadamente 46% dos custos do processo.

7. CONCLUSÕES

O bio-óleo obtido a partir do fruto da árvore Pau-ferro brasileira é um líquido marrom-escuro similar a muitos outros bio-óleos. O bio-óleo contém mais de 100 compostos orgânicos com diferentes funcionalidades tais como cetonas, aromáticos, alifáticos e hidrocarbonetos alicíclicos contendo mais de 28% de hidrocarbonetos.

O biocarvão obtido também foi caracterizado e considerado adequado para combustíveis sólidos, pois possui um poder calorífico superior de 27,080 MJ/kg. Assim, o biocarvão também pode ser considerado como originador para a produção de carvão ativado, uma vez que possui uma área superficial considerável e diâmetro de poro sem qualquer catalisador ou componentes inorgânicos.

Esse processo pode ser aplicado com sucesso em operações de grande escala, pois a demanda por combustíveis líquidos aumenta dia a dia e os biocombustíveis são uma alternativa adequada.

Através da aplicação de um processo de modernização (hidrogenação), o bio-óleo pode ser convertido em biocombustíveis avançados, uma vez que já possui um elevado número de hidrocarbonetos.

Dentro do escopo desse documento, sugere-se como trabalhos futuros melhorar a qualidade do bio-óleo produzido através de um processo de hidrogenação, seguido de separação de substâncias químicas importantes como fenol e até emulsificações (formulação) do bio-óleo com combustível diesel que também, posteriormente, pode ser testada em um motor a diesel.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. Özbay, B. B. Uzun, E. A. Varol and A. E. Pütün; **Fuel Processing Technology**, 87 (2006) 1013– 1019.
- [2] X. F. Zhu, J. L. Zheng, Q. X. Guo and Q. S. Zhu; **Engineering Science**,7 (2005) 83–88.
- [3] Q. Zhang, Q. J. Chang, T. J. Wang and Y. Xu; **Petrochemical Technology**, 35 (2006) 493–498.
- [4] G.W. Huber, A. Corma; **Angew Chem Int Ed Engl**. 46 (2007) 7184-201
- [5] W.S. Cardoso; **Quim. Nova**. 36 (2013) 623–627.
- [6] P. Duan, Y. Xu, X. Bai; **Energy Fuels**. 27 (2013) 4729–4738.
- [7] GUEDES, C. L. B. et al. **Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina**. Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.
- [8] VAZ JÚNIOR, S. **Biorrefinarias: cenários e perspectivas**. Brasília: Athalaia, 2011.
- [9] GOMES, G. L.; SZKLO, A. S.; MACHADO, G. **A influência das alterações nos mercados mundiais de petroquímicos sobre a integração refino-petroquímica no Brasil**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007, Campinas. Anais... Campinas: ABPG / UNICAMP, 2007.
- [10] MARIN MESA, L. R. **Estudo da pirólise de cana-de-açúcar integral**. 2011. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

- [11] K.C. Kwon, H. Mayfield, T. Marolla, B. Nichols, M. Mashburn; **Renewable Energy** 36 (2011) 907–915.
- [12] T.V.Choudhary, C.B. Phillips; **Applied Catalysis A**, 397 (2011) 1–12.
- [13] S. Wang, Q. Cai, X. Wang, Z. Guo, Z. Luo; **Fuel Processing Technology**, 111 (2013) 86–93.
- [14] S. Wang, Q. Cai, Z. Guo, Y. Wang, X. Wang; **BioResources**, 7 (2012) 5019–5031.
- [15] M.R. Rover, R.C. Brown, J. **Anal. Appl. Pyrolysis**; 104 (2013) 366–371.
- [16] H. Ben, A.J. Ragauskas; **Energy and Fuel**, 25(2011) 2322-32.