

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**GASEIFICAÇÃO DA CASCA E DA TORTA DA
MAMONA PARA PRODUÇÃO DE GÁS COMBUSTÍVEL**

Bernardo Cirne de Azevêdo Geraldo

Prof. Dr. Mohand Benachour
Prof. Dr. Sérgio Peres Ramos da Silva

PPEQ – Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química
CEP 50740-521 – Cidade
Universitária – Recife/PE
Telefone/fax: 0-XX-81-21267289

Recife/PE
Janeiro/2013

BERNARDO CIRNE DE AZEVÊDO GERALDO

**GASEIFICAÇÃO DA CASCA E DA TORTA DA MAMONA PARA
PRODUÇÃO DE GÁS COMBUSTÍVEL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de Pernambuco
como requisito parcial à obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: conversão termoquímica
da biomassa

Orientadores: Prof. Dr. Mohand Benachour
Prof. Dr. Sérgio Peres

Recife/PE
2013

Catálogo na fonte
Bibliotecário Marcos Aurélio Soares da Silva, CRB-4 / 1175

G354g

Geraldo, Bernardo Cirne de Azêvedo.

Gaseificação da casca e da torta da mamona para produção de gás combustível / Bernardo Cirne de A. Geraldo. - Recife: O Autor, 2013.
165 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Mohand Benachour.

Co-orientador: Prof. Dr. Sérgio Peres.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.
Inclui Referências e Anexos.

1. Engenharia Química. 2. Gás Combustível.. 3. Gaseificação.
4. Mamona. I. Benachour, Mohand (Orientador). II. Título.

660.2 CDD (22. ed.)

UFPE
BCTG/2013-075

Bernardo Cirne de Azevêdo Geraldo

**GASEIFICAÇÃO DA CASCA E DA TORTA DA MAMONA PARA
PRODUÇÃO DE GÁS COMBUSTÍVEL**

Linha de pesquisa: Processos Químicos Industriais

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 24 de janeiro de 2013 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Sérgio Peres Ramos da Silva – DEM/UPE

Prof. Dr. Mohand Benachour – DEQ/UFPE

Prof. Dr. Eduardo César de Miranda Loureiro – DEM/UPE

Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler – DEQ/UFPE

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação de mestrado ao meu irmão e afilhado Henrique, à minha mãe Márcia, ao meu pai Brasil e à minha amada Caroline, que sempre estiveram ao meu lado nesta longa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor Mohand Benachour, que me recepcionou de braços abertos na Universidade Federal de Pernambuco, pelas orientações, ensinamento e, principalmente, profissionalismo.

Ao meu orientador e amigo, prof. Sérgio Peres, que me acompanha desde os meus primeiros passos na vida profissional e com quem pude muito aprender nestes dois anos de mestrado.

Aos professores da Universidade de Pernambuco, Kênia Carvalho e Eduardo Loureiro, pelo incentivo ao estudo e por me ensinarem que a relação professor-aluno pode sim se transformar em amizade.

Aos professores da Universidade Federal de Pernambuco, Maria de Los Angeles e Alexandre Schuler, pela ajuda prestada ao longo deste trabalho.

Aos integrantes do Laboratório de Combustíveis e Energia, destacando os amigos Adalberto Freire, Alexandre Nunes, Cleyton Costa, Humberto Santos, Marina Monteiro e Micheline Lima, sem os quais este trabalho não seria possível.

À Socal Indústria Metalúrgica Ltda., destacando os amigos José Bruno Miranda e prof. Mário Jorge, que fomentou esta pesquisa com a montagem do mini-gaseificador laboratorial.

Ao meu irmão e afilhado Henrique Cirne de Azevêdo Geraldo, por sempre estar ao meu lado. Espero algum dia ser para você o irmão maravilhoso que você é para mim.

Aos meus pais, Brasil Geraldo Filho e Márcia Azevêdo, pelo maravilhoso exemplo e apoio incondicional.

À minha família, que sempre acreditou em meu potencial, em especial aos meus primos-irmãos Rafael e Gabriela Foinquinos, por todas as vezes que me ligaram e eu não qui-los atender por estar ocupado demais com este trabalho.

À minha Caroline Igrejas, a mulher cujo amor conseguiu me transformar num homem muito melhor. Seu companheirismo, carinho e dedicação foram fundamentais para que eu conseguisse completar mais esta etapa da minha vida.

Aos meus amigos do peito, a família escolhida voluntariamente: Renato Brennand, Guilherme Valença, Gaspar Neto, Felipe Safh e André Lucena. Peço-lhes desculpas por tanto tempo de ausências, mas saibam que sempre estavam em meus pensamentos.

À Maria Eunice de Lima, pelos anos de dedicação prestados à nossa família.

Aos demais personagens que desde o princípio vêm contribuindo de alguma forma para a realização de meus objetivos.

A todos o meu mais sincero agradecimento,

Bernardo Cirne de Azevêdo Geraldo

RESUMO

Diante de um cenário de restrições ambientais e preocupações com disponibilidade, segurança de suprimento e flutuação nos preços do petróleo, foram intensificadas as pesquisas para o uso de fontes não convencionais de energia, como os coprodutos da extração do óleo de plantas oleaginosas. A plantação de mamona gera uma quantidade abundante de coprodutos: de 100 kg de sementes de mamona, 62,5 kg são considerados resíduos. Propôs-se a gaseificação da casca e da torta de mamona com o objetivo geral de produção de um biocombustível gasoso que pudesse ser utilizado diretamente em turbinas a gás ou motores de combustão interna para produção de eletricidade, de modo a garantir a autossustentabilidade energética das usinas extratoras. Os insumos foram gaseificados em mini-gaseificador multicombustível projetado e construído no Laboratório de Combustíveis e Energia da Universidade de Pernambuco (POLICOM/UPE). Após a caracterização físico-química e energética das matérias-primas, planejamentos fatoriais foram executados para estudar os efeitos da temperatura do gaseificador (700-900°C), massa da amostra (5-9 gramas) e grau de adensamento do insumo (0-100% *pellet*) sobre a energia disponível no gás combustível. Os estudos energéticos comprovaram que a energia liberada durante a queima da biomassa pelletizada é maior se comparada à matéria-prima *in natura*, pois a prensagem realiza uma pré-secagem do insumo. O poder calorífico inferior (PCI) do *syngas* gerado na gaseificação da casca variou de 5,216 MJ/m³ a 11,857 MJ/m³. O PCI do gás combustível produzido a partir da torta variou entre 5,936 MJ/m³ e 12,478 MJ/m³. Os melhores resultados foram observados nas maiores relação ar-combustível e temperatura (900°C). Nestas condições, verificou-se a máxima energia disponível nos gases combustíveis da casca (27,7 ± 0,3) kJ e da torta (26,3 ± 0,3) kJ, com eficiências de conversão respectivamente iguais a (18,6 ± 0,2)% e (15,0 ± 0,2)%. Concluiu-se que a quantidade de energia que a gaseificação dos coprodutos investigados pode acrescentar à matriz energética nacional é de 79,73 GWh (0,017% do consumo brasileiro em 2011). Portanto, a gaseificação da casca e da torta tem grande potencial de tornar as usinas extratoras do óleo autossuficientes em termos de energia.

Palavras-chave: gás combustível, gaseificação, energia, coprodutos, pelletização.

ABSTRACT

In a scenario of environmental constraints and concerns about availability, security of supply and fluctuations in oil prices, the scientific community intensified the research into the use of non-conventional energy sources, such as the co-products obtained from the oil extraction of oilseeds. Castor plantation generates a huge amount of co-products: from 100kg of castor berry, 62.5 kg are considered waste. The gasification of castor bark and cake was proposed in order to produce a gaseous biofuel that can be used directly into gas turbines or internal combustion engines to produce electricity, to ensure the self-sustainability of oil extraction industries. The inputs were gasified in a multi-fuel mini gasifier, projected and constructed in the Fuel and Energy Laboratory (POLICOM), University of Pernambuco (UPE). After the physicochemical and energetic characterization of the raw material, factorial designs were performed to study the effects of the gasifier internal temperature (700-900°C), the sample weight (5-9 grams) and the degree of compaction (0-100% pellet) on the final energy available in the gas. The energetic studies proved that the energy released during the pellets combustion is higher than the energy released during the fresh raw material burning, as the compaction performs a pre-drying of the feedstock. The lower heating value (LHV) of the syngas generated by bark gasification ranged from 5.216 MJ/m³ to 11.857 MJ/m³. The LHV of the gaseous fuel produced by cake gasification varied between 5.936 MJ/m³ and 12.478 MJ/m³. The best results were observed in the higher air-fuel ratio and temperature (900°C). In these conditions, the maximum available energy in the gaseous biofuels produced were (27.7 ± 0.3) kJ to the castor bark and (26.3 ± 0.3) kJ to the castor cake, with conversion efficiencies respectively equal to (18.6 ± 0.2)% and (15.0 ± 0.2)%. It was concluded that the amount of energy generated by the gasification of the investigated co-products can add to the nation energy matrix is 79.73 GWh (0.017% of Brazil's consumption in 2011). Therefore, the gasification of castor bark and cake has great potential to make the extraction oil industries self-sufficient in terms of energy.

Key-words: gaseous fuel, gasification, energy, co-products, pelleting.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química e poder calorífico de diversas biomassas.....	31
Tabela 2 – Poder calorífico dos componentes da parede celular da biomassa vegetal.....	33
Tabela 3 – Densidade e poder calorífico dos resíduos e briquetes correspondentes.....	37
Tabela 4 – Principais produtores de mamona entre 2010 e 2011.....	41
Tabela 5 – Setores de aplicação dos óleos e corpos graxos obtidos a partir da mamona.....	43
Tabela 6 – Área, produtividade e produção de mamona entre 2010 e 2011, no Brasil e regiões.....	45
Tabela 7 – Influência do agente gaseificante no poder calorífico.....	51
Tabela 8 – Classificação dos gaseificadores.....	56
Tabela 9 – Características do gás produto em gaseificador <i>updraft</i>	60
Tabela 10 – Valores típicos da composição do gás combustível gerado em gaseificadores <i>downdraft</i> utilizando ar atmosférico e oxigênio como agentes gaseificantes.....	62
Tabela 11 – Tabela comparativa entre os gaseificadores <i>downdraft</i> e <i>updraft</i>	63
Tabela 12 – Composição típica do gás combustível gerado em gaseificadores de leito fluidizado.....	67
Tabela 13 – Vantagens e desvantagens dos gaseificadores de leito fluidizado.....	67
Tabela 14 – Características físico-químicas e energéticas avaliadas e normas utilizadas.....	74
Tabela 15 – Especificações para comercialização de <i>pellets</i> de biomassa, segundo o <i>Pellet Fuels Institute</i>	87
Tabela 16 – Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial.....	100
Tabela 17 – Condições experimentais para a casca e para a torta de mamona.....	101
Tabela 18 – Resultado da análise granulométrica da torta da mamona.....	103
Tabela 19 – Propriedades das biomassas investigadas nos ensaios para determinação da análise aproximada, análise elementar, poder calorífico, análise bromatológica, densidade a granel e teor de óleo residual (continuação).....	103
Tabela 20 – Número de mols de ar dentro do gaseificador em função da temperatura na zona quente.....	108
Tabela 21 – Massas de casca e de torta necessárias para combustão completa em função da temperatura na zona quente.....	108
Tabela 22 – Resultados da caracterização dos <i>pellets</i> produzidos no POLICOM.....	109
Tabela 23 – Resultados da gaseificação da torta de mamona com variação do tempo de residência nas temperaturas de 800°C e 900°C.....	111
Tabela 24 – Resultados da gaseificação dos resíduos de construção civil com variação do tempo de residências nas temperaturas de 700°C, 800°C e 900°C.....	112
Tabela 25 – Resultados médios encontrados para o H ₂	113
Tabela 26 – Resultados médios observados para o CO.....	119

Tabela 27 – Resultados médios encontrados para o CH ₄	125
Tabela 28 – Resultados médios encontrados para o PCI [MJ/m ³].	129
Tabela 29 – Resultados médios encontrados na análise da energia final disponível quando da gaseificação da torta de mamona.	135

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comparação entre as ofertas internas de energia por fonte (Brasil). (a) Oferta interna de energia elétrica: 2009. (b) Oferta interna de energia elétrica: 2011.	24
Figura 2 – Componentes da biomassa vegetal.	25
Figura 3 – Relação entre as composições elementar e imediata de uma biomassa qualquer.	29
Figura 4 – Diagrama de Van Krevelen para vários tipos de combustíveis.	31
Figura 5 – Cinética da pirólise da biomassa.	34
Figura 6 – Esquema de uma partícula pirolisada.	35
Figura 7 – Briquetes e <i>pellets</i>	38
Figura 8 – Molécula do triacilglicerol do ácido ricinoleico (triricinoleato de glicerila).	42
Figura 9 – Etapas da cadeia produtiva do biodiesel de mamona.	44
Figura 10 – Processos de transformação de biomassa em biocombustível.	47
Figura 11 – Produtos da pirólise de biomassa em geral.	48
Figura 12 – Aplicações da gaseificação da biomassa em dependência do PC do gás.	52
Figura 13 – Geometria de um gaseificador contracorrente.	58
Figura 14 – Processo de gaseificação contracorrente, com detalhe para o perfil de temperatura ao longo do reator e a composição dos gases formados.	59
Figura 15 – Processo de gaseificação concorrente, com destaque para as zonas de gaseificação, o perfil de temperatura e a composição do gás produto.	61
Figura 16 – Evolução da pressão na base da grelha pelo aumento da vazão do agente fluidizante.	65
Figura 17 – Esquema de gaseificador de leito borbulhante e circulante.	66
Figura 18 – Gaseificação indireta a gás.	68
Figura 19 – Gaseificador indireto a carvão.	69
Figura 20 – Equipamento usado para adensamento da biomassa (A). Detalhe para os parafusos de pressão, os rolos compressores e a matriz de disco (B).	72
Figura 21 – Deposição da biomassa tratada na prensa manual.	73
Figura 22 – Biomassa no molde do <i>pellet</i> (estágio pré-compactação).	73
Figura 23 – Compactação da biomassa.	73
Figura 24 - Retirada da biomassa adensada.	73
Figura 25 – Biomassa adensada.	73
Figura 26 – Processo de determinação do teor de óleo residual na torta de mamona <i>in natura</i>	77
Figura 27 – Calorímetro Digital Automático IKA-WERKE, modelo C2000, com detalhe do vaso de decomposição.	79

Figura 28 – Balança Shimatzu, modelo DTG-60.	81
Figura 29 – Analisador elementar Vario MACRO, modelo CHNOS-CL.....	81
Figura 30 – Digestor para fibra em beckers MARCONI, modelo MA450/6.....	83
Figura 31 – Preparação da amostra geral de <i>pellets</i> para determinação das densidades aparente e relativa.....	89
Figura 32 – Vista frontal do mini-gaseificador laboratorial.....	91
Figura 33 – Vista oposta do equipamento construído.	92
Figura 34 – Interface do myPCLab.	94
Figura 35 – Temperaturas monitoradas pelos termopares ao longo do tempo. Exemplo para 700°C.....	96
Figura 36 – Torta de mamona.	102
Figura 37 – Casca de mamona.....	102
Figura 38 – Distribuição de temperatura ao longo da fornalha nas temperaturas de experiência.....	107
Figura 39 – <i>Pellet</i> fabricado a partir da torta de mamona.	109
Figura 40 – <i>Pellet</i> fabricado a partir da casca de mamona.....	109
Figura 41 – Diagrama de Pareto mostrando os efeitos mais significativos ao nível de 95% de confiança para o hidrogênio obtido na gaseificação da casca de mamona.....	114
Figura 42 – Diagrama de Pareto mostrando os efeitos mais significativos ao nível de 95% de confiança para o hidrogênio obtido na gaseificação da torta de mamona.	115
Figura 43 – Formação de hidrogênio a partir da gaseificação da casca de mamona, mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% <i>pellet</i>	116
Figura 44 – Formação de hidrogênio a partir da gaseificação da casca de mamona, mantendo-se fixa a quantidade de matéria injetada em 7 gramas.	116
Figura 45 – Formação de hidrogênio a partir da gaseificação da torta de mamona, mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% <i>pellet</i>	117
Figura 46 – Formação de hidrogênio a partir da gaseificação da torta de mamona, mantendo-se fixa a quantidade de matéria injetada em 7 gramas.	118
Figura 47 – Formação de hidrogênio a partir da gaseificação da torta de mamona, mantendo-se fixa a temperatura do reator em 800°C.....	119
Figura 48 – Diagrama de Pareto mostrando os efeitos mais significativos ao nível de 95% de confiança para o monóxido de carbono obtido pela gaseificação da casca de mamona.	120
Figura 49 – Diagrama de Pareto mostrando os efeitos mais significativos ao nível de 95% de confiança para o monóxido de carbono obtido pela gaseificação da torta de mamona.....	121
Figura 50 – Formação de monóxido de carbono a partir da gaseificação da casca de mamona mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% <i>pellet</i>	122
Figura 51 – Formação de monóxido de carbono a partir da gaseificação da casca de mamona mantendo-se fixa a massa injetada em 7 gramas.....	122

Figura 52 – Formação de monóxido de carbono a partir da gaseificação da casca de mamona mantendo-se fixa a temperatura no interior do reator em 800°C.....	123
Figura 53 – Formação de monóxido de carbono a partir da gaseificação da torta de mamona mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% <i>pellet</i>	124
Figura 54 – Formação de monóxido de carbono a partir da gaseificação da torta de mamona mantendo-se fixa a massa de matéria-prima injetada em 7 g.	124
Figura 55 – Formação de monóxido de carbono a partir da gaseificação da torta de mamona mantendo-se fixa a temperatura no interior do reator em 800°C.....	124
Figura 56 – Diagrama de Pareto mostrando os efeitos mais significativos ao nível de 95% de confiança para o metano obtido pela gaseificação da casca de mamona.	126
Figura 57 – Diagrama de Pareto mostrando os efeitos mais significativos ao nível de 95% de confiança para o metano obtido pela gaseificação da torta de mamona.....	127
Figura 58 – Formação de metano a partir da gaseificação da casca de mamona mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% <i>pellet</i>	128
Figura 59 – Formação de metano a partir da gaseificação da torta de mamona mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% <i>pellet</i>	128
Figura 60 – Formação de metano a partir da gaseificação da casca de mamona mantendo-se fixa a massa de matéria-prima injetada em 7 g.	128
Figura 61 – Formação de metano a partir da gaseificação da torta de mamona mantendo-se fixa a massa de matéria-prima injetada em 7 g.	128
Figura 62 – Diagrama de Pareto dos efeitos mais significativos para o PCI do gás combustível derivado da casca de mamona.....	130
Figura 63 – Diagrama de Pareto que mostra os efeitos mais significativos para PCI do gás derivado da torta de mamona.....	131
Figura 64 – Variação do PCI do <i>syngas</i> derivado da casca de mamona mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% <i>pellet</i>	132
Figura 65 – Variação do PCI do gás combustível formado a partir da gaseificação da casca, mantendo-se fixa a quantidade de massa injetada em 7 gramas.....	132
Figura 66 – Variação do PCI do <i>syngas</i> derivado da torta de mamona mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% <i>pellet</i>	133
Figura 67 - Variação do PCI do <i>syngas</i> derivado da casca de mamona mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% <i>pellet</i>	134
Figura 68 – Diagrama de Pareto que mostra os efeitos mais significativos para energia final disponível do gás derivado da torta de mamona.....	136
Figura 69 – Variação da energia disponível quando da gaseificação da casca de mamona, mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% <i>pellet</i>	137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\overline{AC}$	Relação ar-combustível na base molar
D_c	Dimensão característica
c_p	Capacidade calorífica a pressão constante
$\bar{x}$	Média amostral
<i>ANEEL</i>	Agência Nacional de Energia Elétrica
<i>ANP</i>	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<i>BEN</i>	Balanco Energético Nacional
<i>CENBIO</i>	Centro Nacional de Referência em Biomassa
<i>CNPE</i>	Conselho Nacional de Política Energética
<i>COFINS</i>	Contribuição para Financiamento da Seguridade Social
<i>CONAB</i>	Companhia de Abastecimento
<i>CTAB</i>	Brometo de cetil trimetilamônio
<i>DA</i>	Densidade relativa aparente
<i>DOU</i>	Diário Oficial da União
<i>DV</i>	Densidade verdadeira
<i>EDTA</i>	Etilenodiaminotetraacetato
<i>EE</i>	Erro de estimativa
<i>EMBRAPA</i>	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
<i>EPE</i>	Empresa de Pesquisa Energética
<i>FDA</i>	Fibra em detergente ácido
<i>FDN</i>	Fibra em detergente neutro
<i>GA</i>	Grau de adensamento
<i>GC</i>	<i>Gas chromatograph</i> (cromatógrafo a gás)
<i>GLP</i>	Gás Liquefeito de Petróleo
<i>GTL</i>	<i>Gas to liquid</i> (de gás para líquido)
<i>IC</i>	Intervalo de confiança
<i>LF</i>	Leito fluidizado
<i>MCTI</i>	Ministério de Ciência, Tecnologia e inovação
<i>PASEP</i>	Programa de Formação do Patrimônio do Servidor Público
<i>PC</i>	Poder calorífico
<i>PCI</i>	Poder calorífico Inferior

<i>PCS</i>	Poder Calorífico Superior
<i>PFI</i>	<i>Pellets Fuel Institute</i>
<i>PIS</i>	Programa de Integração Social
<i>PNPB</i>	Programa Nacional de Produção de biodiesel
<i>RBTB</i>	Rede Brasileira de tecnologia de Biodiesel
<i>RE</i>	Razão de Equivalência
<i>TCD</i>	<i>Thermal conductivity detector</i> (detector de condutividade térmica)
<i>UNFCCC</i>	<i>United Nations Framework Convention on Climate Change</i> (Conferência das Partes da Convenção das Nações Unidas sobre Mudança do Clima)
<i>UTE</i>	Usina Termelétrica
<i>b. s.</i>	Base seca
<i>b. t.</i>	Base de trabalho
<i>s</i>	Desvio padrão amostral
η	Eficiência de conversão
μ	Média populacional

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 BIOMASSA E ENERGIA.....	21
2.1.1 Participação da biomassa na matriz energética brasileira	22
2.2 COMPOSIÇÃO química das fibras.....	24
2.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TÉRMICAS DA BIOMASSA	26
2.3.1 Poder calorífico	27
2.3.2 Teor de umidade	27
2.3.3 Composição imediata	28
2.3.4 Composição química elementar	29
2.3.5 Teor de cinzas e de óleo residual	32
2.3.6 Composição química das fibras.....	32
2.3.7 Composição granulométrica	33
2.3.8 Densidade a granel	36
2.3.8.1 Pelletização e briquetagem	36
2.4 COPRODUTOS DO BENEFICIAMENTO DA MAMONA	38
2.5 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA.....	46
2.5.1 Pirólise	47
2.5.2 Gaseificação.....	49
2.5.3 Combustão direta	50
2.6 GASEIFICAÇÃO	50
2.6.1 Introdução	50
2.6.2 Termocinética da gaseificação.....	52
2.6.2.1 Secagem.....	53
2.6.2.2 Pirólise.....	53
2.6.2.3 Oxidação (combustão).....	53
2.6.2.4 Redução	54
2.6.3 Tipos de gaseificadores.....	56
2.6.3.1 Gaseificadores de leito fixo	56
a) Gaseificadores de fluxo ascendente (<i>updraft</i>)	57
b) Gaseificador de fluxo descendente (<i>downdraft</i>).....	60
2.6.3.2 Reatores de leito fluidizado	64

2.6.3.3 Gaseificação indireta	68
2.6.3.4 Gaseificadores pressurizados e atmosféricos	69
3 MATERIAIS E MÉTODOS	71
3.1 COLETA E PREPARO DA BIOMASSA	71
3.1.1 Coleta da biomassa	71
3.1.2 Processo de <i>pelletização</i>	71
3.1.3 Preparo da biomassa <i>in natura</i> para os ensaios laboratoriais	72
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA	74
3.2.1 Caracterização da biomassa <i>in natura</i>	74
3.2.1.1 Composição granulométrica da torta de mamona	75
3.2.1.2 Teor de óleo residual	76
3.2.1.3 Teor de umidade em base seca	78
3.2.1.4 Densidade a granel	78
3.2.1.5 Poder calorífico	79
3.2.1.6 Composição química imediata	80
3.2.1.7 Composição química elementar	81
3.2.1.8 Análise bromatológica	83
a) Análise de fibras em detergente neutro	83
b) Análise de fibras em detergente ácido	85
c) Análise da lignina Klason	85
3.2.2 Caracterização da biomassa <i>pelletizada</i>	86
3.2.2.1 Comprimento e diâmetro	87
3.2.2.2 Percentual de finos	88
3.2.2.3 Porosidade	88
3.3 GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA	90
3.3.1 Descrição do dispositivo experimental	90
3.3.1.1 Aquisição dos dados e controle de temperatura	93
3.3.1.2. Distribuição da temperatura dentro do gaseificador	94
3.3.1.3 Análise qualitativa do gás combustível gerado	95
3.3.1.3 Análise quantitativa do gás combustível gerado	97
3.3.2 Sistema de análise do gás combustível	98
3.3.2.1 Descrição do sistema de análise	98
3.3.2.2 Análise dos dados	99
3.3.3 Análise da energia global	99
3.3.4 Planejamento experimental	100

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	102
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS <i>IN NATURA</i>	102
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS ADENSADAS.....	108
4.3 ANÁLISE DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	111
4.3.1 Análise do hidrogênio (H ₂).....	113
4.3.2 Análise do monóxido de carbono (CO).....	119
4.3.3 Análise do metano (CH ₄).....	125
4.3.4 Análise do PCI do gás combustível produzido.....	129
4.3.5 Análise da energia final disponível	134
5 CONCLUSÕES.....	137
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	140
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	141
APÊNDICE A	151
APÊNDICE B.....	161
ANEXO A.....	166
ANEXO B.....	167

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são a fonte primária predominante na matriz energética, responsáveis por mais de 70% do consumo mundial e aproximadamente 60% do consumo brasileiro (TOMASQUIM, GUERREIRO e GORINI, 2007; SAIDUR *et al.*, 2011). Porém, problemas associados à sua utilização estimulam a pesquisa de novas fontes de energia. Segundo Lorenzi (2009), 75% do dióxido de carbono (CO₂), assim como 85% dos óxidos de enxofre (SO_x) lançados na atmosfera, provêm da queima dos derivados de petróleo. No Brasil, as emissões totais de CO₂ resultantes de combustíveis fósseis correspondem a 66,8% pela queima de combustíveis líquidos e 16,6% devido à combustão de carvão mineral (SIGNORETTI, 2008).

O acréscimo de CO₂ na atmosfera é considerado o maior agravante do efeito estufa, sendo responsável pelo aquecimento global e mudanças climáticas. Os óxidos de enxofre são gases causadores da chuva ácida. Tanto o efeito estufa quanto a chuva ácida degradam o meio ambiente e, por isso, políticas severas de controle de emissões aéreas tornam-se necessárias para evitar o agravamento destes problemas (LEE *et al.*, 2010). Ademais, o crescente avanço tecnológico e o rápido desenvolvimento socioeconômico, principalmente das potências emergentes, aumentam o consumo de combustíveis fósseis. De acordo com Saidur *et al.* (2011) e Mohamed *et al.* (2010), a taxa de consumo atual conduzirá ao esgotamento das jazidas petrolíferas até 2050. Aliado à grave crise econômica em que a Europa encontra-se atualmente mergulhada, o receio da iminente depleção das jazidas é o motivo principal que causa flutuações e eleva o preço do barril de petróleo (DERMIBAS, 2009; LEE *et al.*, 2010).

Apesar dos projetos de diversificação das fontes de eletricidade no Brasil, as usinas hidrelétricas ainda respondem por 70% da capacidade instalada de produção (BRASIL, 2012a). A vantagem do sistema brasileiro deve-se ao fato de a hidroeletricidade ser uma fonte mais barata e limpa, porém, deixa o país dependente do regime de chuvas e causa bastantes impactos ambientais com a instalação dos reservatórios. Para reduzir as chances de racionamento, existe um sistema de emergência, composto por 68 usinas termelétricas (capacidade instalada de 31.240 MW) que entra em operação sempre que os reservatórios estão em baixa ou quando há demanda por energia. Metade deste sistema de emergência é movida a gás e a outra metade utiliza o óleo combustível e o óleo diesel. Atualmente, quase 25% da energia elétrica consumida no país vêm de termelétricas (despacho térmico de 12,9

GW), pois os investimentos no setor hidroelétrico não têm acompanhado o crescimento da demanda e o período sem chuvas prejudica a geração de energia nas usinas hidrelétricas (DALTRO, 2012; BRASIL, 2012b).

No Nordeste brasileiro, a escassez de energia é ainda maior, posto que os principais reservatórios da região são alimentados pela bacia hidrográfica do rio São Francisco, a qual, em termos de esgotamento de potencial, é uma das mais saturadas do Brasil (BRASIL, 2012c). Portanto, para que mais energia elétrica possa ser disponibilizada, o Brasil e, principalmente, a região Nordeste, passarão a depender cada vez mais das usinas termelétricas e dos combustíveis fósseis (DALTRO, 2012).

A fim de diminuir a dependência em relação às fontes não renováveis e possibilitar a geração de mais eletricidade em um sistema pouco diversificado, as pesquisas para o uso de fontes renováveis de energia, como a biomassa, foram intensificadas.

A utilização da energia da biomassa, que compreende toda a energia proveniente das vegetais e os resíduos resultantes de seu uso, surge como uma alternativa promissora e ambientalmente viável para a redução do consumo de combustíveis fósseis e pode contribuir significativamente para a diminuição das emissões dos gases do efeito estufa firmado no Protocolo de Kyoto (BRIDGWATER, 2003). O interesse na utilização deste insumo renovável para geração de energia é atribuído, principalmente, ao fato de o mesmo ser capaz de produzir energia de forma contínua (energia firme), ser neutro na produção de dióxido de carbono, fornecer a energia nas diversas formas (combustíveis sólidos, líquidos e gasosos, calor e eletricidade) conforme a sua aplicação e conseguir suprir a necessidade de energia sem sistemas complexos de conversão (DEMIRBAS, 2009; DEMIRBAS, BALAT e BALAT, 2009). Além disso, a utilização da biomassa com base em culturas energéticas pode ajudar na restauração de terras improdutivas e degradadas, fertilização do solo e retenção de água (BRIDGWATER, 2003).

Uma das formas de conversão energética da biomassa é a gaseificação, cujo surgimento remonta à Primeira Guerra Mundial. Naquela época, como na atualidade, havia uma grande demanda por uma alternativa aos sistemas de energia que utilizavam petróleo, já que os estoques de gasolina dos países haviam sido desviados quase que em sua totalidade para o uso militar (HENRIQUES, 2009).

A gaseificação é definida como um processo termoquímico de conversão de insumos líquidos ou sólidos em um combustível gasoso composto, principalmente, por H_2 , CO , CO_2 e

CH₄ (BRIDGWATER, 2003). O gás combustível produzido pode ser usado para geração de energia elétrica e/ou mecânica através da queima em motores de combustão interna e turbinas a gás ou para geração direta de calor (HENRIQUES, 2009). Além disso, o gás pode ser utilizado como matéria-prima para obtenção de hidrocarbonetos líquidos em processos conhecidos como GTL (*gas to liquid*) (PERES, 1997). A conversão termoquímica da biomassa por gaseificação garante segurança de longo suprimento termoenergético e maior acessibilidade a comunidades isoladas, não acarreta os danos ambientais causados pelas barragens e usinas (uma vez que pode utilizar resíduos industriais e agrícolas ou florestas energéticas de curta e média rotação) e contribui para a melhoria da qualidade de vida da população (BRIDGWATER, 1994; WETTERLUND *et al.*, 2010).

A Lei Federal nº 11.097/2005 dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, fixando um percentual obrigatório a ser adicionado ao óleo diesel petrolífero comercializado. Neste contexto, a mamona ganhou destaque na região semiárida do país, pois é considerada uma oleaginosa de elevada resistência à seca. Outrossim, o plantio local de mamona para extração de óleo e produção de biodiesel gera milhares de empregos numa região marcada pela falta de oportunidades.

Considerando atualmente o grande interesse do Brasil na produção de biodiesel a partir do óleo extraído de culturas oleaginosas, é notório o potencial de produção e geração de coprodutos. De acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), a extração de óleo e a produção do biodiesel, do ponto de vista técnico, podem ser feitas em pequenas usinas. No entanto, essa alternativa só é viável em situações especiais, pois o custo de produção é muito mais alto do que em uma usina de maior porte. Um dos principais aspectos a serem considerados na decisão de instalar uma miniusina de biodiesel é o alto gasto de energia elétrica e térmica para funcionamento das máquinas. Especificamente no caso na mamona, apesar de o óleo ser considerado o principal produto de exploração (uma *commodity* internacional), o aproveitamento e agregação de valor aos coprodutos é de fundamental importância para a viabilidade econômica dos produtores e a autossuficiência energética das usinas de extração de óleo.

Atualmente, existe um esforço concentrado para a melhoria de projetos de gaseificação de biomassa através de pesquisa, inovação e desenvolvimento de unidades. Buscam-se também a promoção da implementação e a abrangência dos campos de aplicação dessa tecnologia, particularmente para geração de energia elétrica em locais isolados (HENRIQUES, 2009). Portanto, com o objetivo de viabilizar a utilização da energia da casca

e da torta de mamona em ciclos termodinâmicos mais avançados nas unidades de extração de óleo e produção de biodiesel, o que pode levar à autossuficiência energética destas, foi proposta uma pesquisa sobre a gaseificação dos coprodutos.

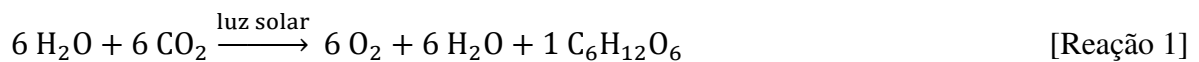
O estudo da biomassa e dos processos termoquímicos de conversão exigem análises preliminares detalhadas para determinação da composição, das características energéticas e do perfil térmico da matéria-prima inicial. Somente com os resultados dessas análises é que se deve avaliar o processo termodinâmico de conversão sólido-gás para a utilização da biomassa em escala industrial. Assim, realizou-se inicialmente a caracterização energética e físico-química da casca e da torta de mamona nas formas *in natura* e adensada.

Para os ensaios de gaseificação, foi projetado e construído um mini-gaseificador laboratorial, o qual foi utilizado para a avaliação das variáveis de processo químico e das diferentes condições operacionais (massa de biomassa, temperatura interna do reator, tempo de residência e grau de adensamento por pelletização), propondo-se a otimizar a energia disponível no gás combustível produzido.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA E ENERGIA

Biologicamente, biomassa é a massa total de organismos vivos em um determinado ecossistema, seja ele aquático ou terrestre, que acumula energia para sua manutenção. As plantas (seres autótrofos) absorvem a energia solar através da reação de fotossíntese (Reação 1) e repassam-na aos seres heterótrofos que se alimentam delas, os quais, por sua vez, vão distribuir essa energia pela cadeia alimentar (Reação 2).



Sob o ponto de vista energético, a definição de biomassa é muito menos restritiva: é todo recurso renovável (pela escala de tempo humana), oriundo de matéria orgânica (vegetais, animais ou microrganismos), usado para produção de energia. Nesta definição, não estão incluídos os tradicionais combustíveis fósseis, que, embora sejam derivados da vida vegetal (carvão mineral) ou animal (petróleo e gás natural), são tidos como não renováveis pela escala de tempo humana, pois necessitam de milhões de anos para a sua conversão na forma em que são encontrados atualmente (HIGMAN e BURGT, 2008).

Compõem a biomassa vegetal a celulose, a hemicelulose e a lignina, constituintes da parede celular, além de uma pequena quantidade de extrativos (conteúdos celulares), organizados em uma estrutura bastante rígida e pouco reativa (SANTOS *et al.*, 2012). Do ponto de vista elementar, a biomassa é composta de carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, bem como umidade e compostos inorgânicos (cinzas). Enxofre e cloro também estão presentes, mas em menores concentrações (GUEDES *et al.*, 2010).

De acordo com a Décima Primeira Conferência das Partes da Convenção das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, realizada em Montreal, no ano de 2005, a biomassa pode ser classificada da seguinte forma (UNFCCC, 2005):

- Resíduos vegetais provenientes da agricultura e da silvicultura;
- Resíduos vegetais provenientes do setor de processamento de alimentos;
- Resíduos de madeira, com exceção daqueles resíduos susceptíveis a conter compostos orgânicos halogenados ou metais pesados resultantes do tratamento para preservação da madeira ou da aplicação de revestimento protetor; nas exceções, estão inclusos os resíduos provenientes da construção civil e de demolições;
- Resíduos sólidos municipais (domésticos) e industriais;
- Plantas aquáticas.

São as características inerentes da biomassa que determinam tanto a escolha do processo de conversão quanto às dificuldades de processamento que possam surgir. Por exemplo, dentre as culturas com potencial para aproveitamento como combustível nos processos termoquímicos de conversão, destacam-se as biomassas de baixo teor de umidade. Neste grupo, estão os resíduos gerados durante o beneficiamento e industrialização da madeira (cavaco e serragem) e os resíduos oriundos de processos agroindustriais localizados, tais como a casca de arroz e a casca e a torta de mamona, que se tornam atraentes devido à sua produção em larga escala e concentração logística. Plantas aquáticas, adubos e lodo, intrinsecamente materiais com elevada umidade, são mais compatíveis às técnicas de processamento por bioconversão (MCKENDRY, 2002a).

2.1.1 Participação da biomassa na matriz energética brasileira

As crises do petróleo do final do século XX evidenciaram a forte dependência mundial neste produto fóssil. Diante de perspectivas pessimistas quanto à proximidade da extinção das reservas de combustíveis fósseis, passou-se a aperfeiçoar o uso das fontes energéticas disponíveis e intensificou-se o desenvolvimento de novas formas não convencionais de energia. Grandes esforços têm sido feitos para desenvolver tecnologias de produção de energia a partir da biomassa e também obter outros subprodutos da indústria química, hoje produzidos basicamente a partir do petróleo (MCKENDRY, 2002b).

O interesse na utilização da energia da biomassa é atribuído aos seguintes fatos: (1) contribui positivamente para a economia, uma vez que gera menos desperdício de matéria e

favorece a criação de novos postos de trabalho, ajudando a reduzir a pobreza nos países em desenvolvimento; (2) consegue suprir necessidade de energia continuamente sem sistemas complexos de conversão; (3) pode produzir energia na forma que as pessoas precisam: combustíveis líquidos ou gasosos, calor e eletricidade; (4) não contribui para o efeito estufa (balanço neutro do carbono durante o processo de geração de energia) e não emite dióxido de enxofre; (5) pode ajudar na restauração de terras improdutivas e degradadas, na fertilização do solo e retenção de água (DEMIRBAS, BALAT e BALAT, 2009).

Lora e Andrade (2009) apresentam uma visão geral do potencial disponível e das tecnologias relacionadas à implementação da bioenergia no Brasil. Segundo os dados publicados, em 2006, as fontes renováveis foram responsáveis por 45,1% da oferta de energia, dentre as quais 14,8% vieram de hidrelétricas e 27,2% da biomassa (LORA e ANDRADE, 2009). Naquele ano, a produção de eletricidade proveniente do uso de biomassa correspondeu a aproximadamente 4,45% (18,66 TWh) do total de eletricidade gerada (419,3 TWh). No cenário de 2006, o bagaço de cana contribuiu com 8,35 TWh, a queima da lenha com 0,72 TWh, o uso do liquor negro¹ com 5,19 TWh e 4,25 TWh veio de resíduos da agricultura, como a casca de arroz.

A utilização da biomassa como fonte de energia elétrica tem sido crescente no Brasil, principalmente em sistemas de cogeração (pela qual é possível obter energia térmica e elétrica) dos setores industriais e de serviços. Segundo o Balanço Energético Nacional (BEN) de 2010, a biomassa foi responsável pela oferta de 27 TWh em 2009, correspondendo a 5,4% da oferta total de energia elétrica (Figura 1a). Em 2011, a participação de renováveis na matriz elétrica brasileira foi de 88,7%, devido ao aumento da geração por biomassa (6,5% do total de 430.842 GWh), conforme pode ser visto na Figura 1b. No mesmo ano, a participação da biomassa como fonte termelétrica foi de 36,8%, superando a queima do gás natural e dos derivados de petróleo. Tanto em 2009 quanto em 2011, na relação das fontes internas, a biomassa só foi superada pela hidroeletricidade (BRASIL, 2010a; BRASIL, 2012a).

¹ Líquido escuro e espesso subproduto do processo que transforma madeira em celulose, que depois é secada para a fabricação de papel. É um rejeito rico em hemicelulose e lignina, possuindo a maior parte do conteúdo energético da madeira, utilizado em instalações de fabricação de papel para gerar eletricidade e o calor necessário para remover a água da polpa da madeira (*American Forest and Paper Association*, 2011).

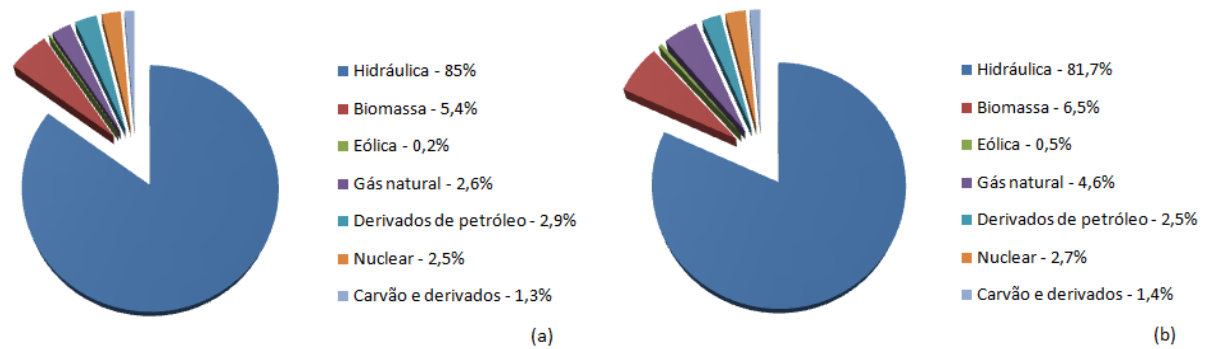


Figura 1 – Comparação entre as ofertas internas de energia por fonte (Brasil). (a) Oferta interna de energia elétrica: 2009. (b) Oferta interna de energia elétrica: 2011.

Fonte: adaptado de BRASIL (2010a) e BRASIL (2012a).

A projeção da demanda de energia elétrica elaborada pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), que contempla o decênio 2012-2021, mostra que haverá, no Brasil, crescimento no consumo de eletricidade de 4,3% anuais. Isto significa que para 2021 é previsto o consumo de 656.090 GWh, 50% a mais do que em 2011 (BRASIL, 2011).

As usinas hidrelétricas são responsáveis por 70% da capacidade instalada de produção na matriz elétrica atual do Brasil. Entretanto, se, no passado, quando havia sobra de capacidade no país, as represas armazenavam água suficiente para que as turbinas permanecessem ativas por todo o ano, mesmo sob a remota hipótese de não chover durante os 12 meses, atualmente o sistema trabalha a plena carga. Um período de estiagem prolongada faz os reservatórios caírem a níveis críticos, o que pode ocasionar blecautes e racionamentos (DALTRO, 2012). Portanto, é preciso que novas fontes de energia elétrica sejam disponibilizadas para compensar eventuais faltas de chuvas que possam prejudicar a produção de energia hidrelétrica.

2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS

A reação de fotossíntese resulta na produção de carboidratos estruturais e não estruturais que compreendem os tecidos das plantas. A biomassa vegetal pode ser dividida em dois componentes principais: materiais lignocelulósicos (componentes da parede celular) e materiais orgânicos de baixa estabilidade (conteúdos celulares), conforme mostrado na Figura 2. Os conteúdos da célula são triglicerídeos, proteínas, açúcares, amido, pectina e cinzas solúveis; já os constituintes da parede celular são celulose, hemicelulose, lignina e cinzas

insolúveis. As concentrações de cada tipo de composto varia de acordo com a espécie, tipo de tecido e fase de crescimento da biomassa (PERES, 1997; SANTOS *et al.*, 2012).

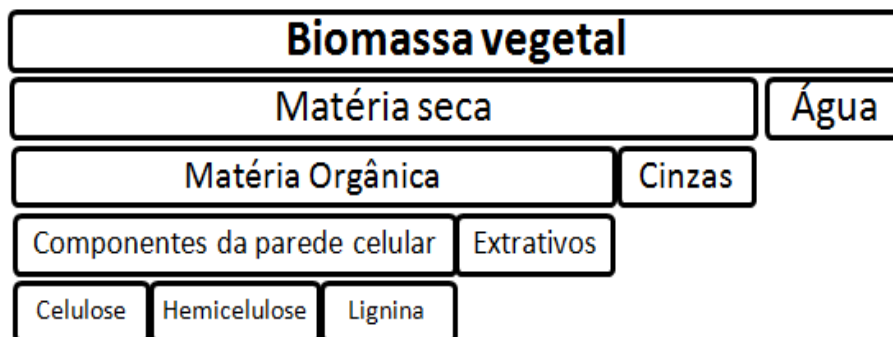


Figura 2 – Componentes da biomassa vegetal.
Fonte: adaptado de PERES (1997).

A celulose é o principal componente macroestrutural da parede celular dos vegetais. É um polissacarídeo linear de alto peso molecular constituído exclusivamente por unidades de β -D-glucose, de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$. A sua estrutura linear possibilita a formação de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, levando a uma agregação das cadeias celulósicas em fibrilas elementares com alto grau de cristalinidade. Estes agregados conferem elevada resistência à tensão, tornando a celulose insolúvel em água e em um grande número de outros solventes, o que explica parcialmente sua resistência à degradação microbiana (JENKINS *et al.*, 1998; CANILHA *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2012).

As hemiceluloses (ou polioses) estão em estreita associação com a celulose na parede celular. São heteropolissacarídeos complexos formados por hexoses (glucose, D-manose e D-galactose), pentoses (D-xilose e L-arabinose) e ácidos urônicos. As cadeias macromoleculares da hemicelulose são muito mais curtas se comparadas à celulose, podendo existir grupos laterais e ramificações, os quais interagem facilmente com a celulose dando flexibilidade ao grupo. Comparadas à celulose, as hemiceluloses apresentam maior susceptibilidade à hidrólise ácida, pois oferecem uma maior acessibilidade aos ácidos minerais comumente utilizados como catalisadores. Esta reatividade é usualmente atribuída ao caráter amorfo destes polissacarídeos (JENKINS *et al.*, 1998; CANILHA *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2012).

A lignina é a terceira substância macromolecular componente da madeira. As moléculas de lignina são completamente diferentes das moléculas dos polissacarídeos (celulose e hemicelulose), pois são constituídas por um sistema aromático composto de

unidades irregulares de fenilpropano. A lignina atua como agente de cimentação para as fibras de celulose que unem as células adjacentes, fortalecendo a parede celular e conferindo proteção à degradação química e/ou biológica (KLOCK *et al.*, 2005; SAIDUR *et al.*, 2011).

2.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TÉRMICAS DA BIOMASSA

A grande variedade de biomassa existente na natureza reflete na extensão das suas propriedades físico-químicas. Logo, tornam-se, indispensáveis análises que conduzam a avaliações consistentes das propriedades destes combustíveis (VIRMOND, 2007). Para determinar a potencialidade de uma biomassa como combustível e poder avaliar qual a melhor forma de utilizá-la em um projeto termodinâmico mais avançado, deve-se primeiramente conhecer suas características físico-químicas e energéticas fundamentais, pois são estas propriedades que determinam tanto a escolha do processo de conversão quanto à identificação das eventuais dificuldades de processamento (MCKENDRY, 2002a; SAIDUR *et al.*, 2011). As principais propriedades de interesse para o estudo dos processos de conversão de biomassa são:

- Poder calorífico;
- Teor de umidade;
- Composição química (imediata e elementar);
- Teor de cinzas e outros resíduos;
- Granulometria;
- Densidade a granel;
- Composição química das fibras.

Para os processos de conversão termoquímica de biomassa, as seis primeiras propriedades são de interesse maior, enquanto que para os processos de bioconversão (fermentação e biodigestão), nos quais a biomassa está geralmente “molhada”, o teor de umidade e a relação celulose/lignina merecem ser analisados com mais minúcia (MCKENDRY, 2002a).

2.3.1 Poder calorífico

Definido como a quantidade de energia por unidade de massa (ou por unidade de volume, no caso dos gases) liberada na oxidação completa de um determinado combustível, o poder calorífico apresenta grande variabilidade em função do teor de umidade da biomassa. A unidade mais usada no Brasil para combustíveis sólidos é kJ/kg e para combustíveis gasosos é kJ/m³ (QUIRINO, 2000; VIRMOND, 2007).

O poder calorífico apresenta-se de duas formas: Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI). O PCS é a quantidade de energia contida no combustível quando toda a umidade e mais a água que resulta da oxidação do hidrogênio no processo de combustão estão condensadas. Já o poder calorífico inferior (PCI) é a quantidade de energia interna efetivamente disponível em um combustível, não considerando o calor latente de condensação do vapor d'água presente nos gases de combustão (RODRIGUES *et al.*, 2002; DEMIRBAS, 2004a).

O valor do PCS é igual ao do PCI apenas naqueles combustíveis que não contêm hidrogênio na sua composição, uma vez que não há oxidação deste e conseqüentemente não há gasto de energia com a vaporização da água resultante. Nos demais combustíveis, o PCS é sempre maior. Na prática, nos equipamentos de combustão, a temperatura dos produtos de combustão na descarga para a atmosfera geralmente é superior à temperatura de condensação da água. Isto posto, o calor latente não é utilizado e o PCI possui, então, maior aplicação prática (CORREA NETO, 2001).

2.3.2 Teor de umidade

O teor de água presente em uma biomassa (W) pode variar bastante, desde valores baixos nos cavacos de madeira (tipicamente < 20%) até mais de 50% (m/m) no bagaço da cana-de-açúcar (YANG *et al.*, 2005). Por conta disso, a escolha da tecnologia de conversão apropriada deve levar em consideração a umidade das matérias-primas. Processos termoquímicos requerem combustíveis com pouca umidade enquanto processos fermentativos (bioconversão) utilizam vegetais com elevados teores de água (MCKENDRY, 2002a).

Altos percentuais de umidade em um combustível reduzem a quantidade de energia global produzida pelos processos termoquímicos de conversão. A reação de combustão é exotérmica, entretanto, a evaporação de água é fortemente endotérmica. A energia exigida para evaporar 1 grama de água é de 2,43 kJ; caso a água esteja fortemente ligada à biomassa, ainda mais energia é necessária, a qual deverá ser deduzida do seu poder calorífico (MCKENDRY, 2002a; QUIRINO *et al.*, 2005). De acordo com Quirino *et al.* (2005), o limite autotérmico para as biomassas combustíveis é de 65-70% em base úmida. Teores acima de 70% inibem a formação de chama de combustão.

Consoante Virmond (2007), elevado teor de umidade nos combustíveis utilizados nos processos termoquímicos de conversão pode resultar em ignição pobre e redução da temperatura de chama (afeta a qualidade da combustão), o que dificulta a liberação de matéria volátil. Nos geradores de vapor e outros combustores, a presença de água na matéria-prima aumenta o volume de CO e outros produtos de combustão incompleta e material particulado (intensifica a poluição ambiental), aumenta as perdas de calor com gases de escape e acelera a corrosão do equipamento e o acúmulo de sujeira nas superfícies de aquecimento (YANG *et al.*, 2005; ZUNATTA, 2011). Na prática, a maioria dos combustores requer um combustível de origem fóssil suplementar quando da queima de biomassa com teor de umidade superior a 50-55% na base de trabalho (b.t.) (DEMIRBAS, 2004a).

2.3.3 Composição imediata

A composição química imediata se refere ao conteúdo em percentagem de massa de material volátil (V), carbono fixo (F), cinzas (A) e eventualmente umidade (W) de um combustível (MOTHÉ e AZEVÊDO, 2002).

O conteúdo de material volátil presente na biomassa é superior ao do carvão, variando entre 65% e 90% em base seca, doravante ‘b.s.’². Os voláteis têm um papel importante durante a ignição e as etapas iniciais de combustão da biomassa, expressando a facilidade com que o combustível pode ser inflamado e, conseqüentemente, pirolisado ou gaseificado. Por outro lado, é menor o teor de carbono fixo, isto é, a fração de carvão que permanece na amostra após a saída do material volátil, entre 7-20%. O conteúdo de cinzas, em geral, fica

² Os valores em base seca não consideram o teor de umidade da matéria-prima para efeito de cálculo; esta consideração é feita na base de trabalho (b.t.).

abaixo de 5%, mas pode passar de 20% em base seca em algumas biomassas específicas, como a casca de arroz (DEMIRBAS, 2004a; YANG *et al.*, 2005).

2.3.4 Composição química elementar

Composição química elementar é o conteúdo em massa dos principais elementos químicos constituintes da biomassa, geralmente referidos em base seca: carbono (C), oxigênio (O), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S), cloro (Cl) e cinzas (A). Similarmente aos combustíveis fósseis, o constituinte principal da biomassa é o carbono (30-60% b.s., a depender do teor de cinzas), todavia, a biomassa é muito mais oxigenada, possuindo de 30% a 40% de oxigênio atômico (base seca). Em seguida, aparecem hidrogênio (5-6% b.s.), nitrogênio, enxofre e cloro, estes dois últimos com conteúdo inferior à unidade. Considera-se a composição química elementar a característica técnica mais importante do combustível, compondo a base para análise dos processos de combustão (DEMIRBAS, 2004a; VIRMOND, 2007; HENRIQUES, 2009).

A Figura 3 apresenta a relação entre as composições elementar e imediata de uma biomassa qualquer.

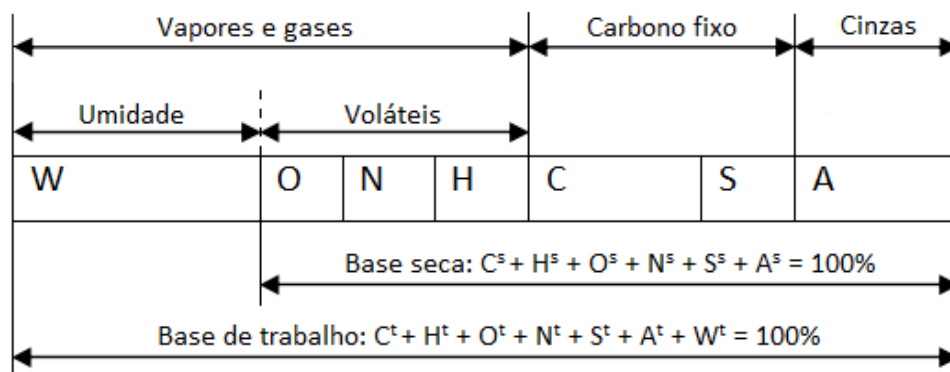


Figura 3 – Relação entre as composições elementar e imediata de uma biomassa qualquer.

Fonte: adaptado de HENRIQUES (2009).

Existem várias correlações que visam prever o poder calorífico de um combustível com base nos dados de sua composição elementar. Uma destas correlações é a fórmula desenvolvida por D. I. Mendeliev e apresentada em Zunatta (2011), com a qual é possível

calcular o poder calorífico inferior (em kJ/kg) de qualquer combustível sólido ou líquido na base de trabalho (Equação 1).

$$PCI^t = 339 C + 1030 H - 109 (O - S) - 25W \quad [\text{Equação 1}]$$

Outra correlação generalizada (Equação 2) é apresentada por Channiwala e Parikh (2002) *apud* Parikh, Channiwala e Ghosal (2005) e engloba o espectro completo dos combustíveis. Por meio dela, é possível calcular o poder calorífico superior (MJ/kg) em base seca. Por proporcionar previsões com erro médio absoluto de 1,45%, esta correlação é extremamente útil na modelagem de desempenho de sistemas térmicos.

$$PCS^s = 0,3491 C + 1,1783 H + 0,1005 S - 0,1034 O - 0,0151 N - 0,0211 A \quad [\text{Equação 2}]$$

Como pode ser observado nas Equações 1 e 2, os conteúdos de carbono, hidrogênio e enxofre contribuem positivamente tanto para o PCS quanto para o PCI, pois C, H e S são oxidados durante a combustão por reações exotérmicas (formação de CO₂, H₂O e SO₂) (VIRMOND, 2007). O teor de oxigênio influencia negativamente o poder calorífico. Os teores de cinzas e água também diminuem o valor do PC, uma vez que as cinzas representam a base inorgânica da biomassa e a umidade drena grande parte da energia dos processos termoquímicos de conversão (BASU, 2010).

A influência das razões O:C e H:C no poder calorífico para diferentes tipos de carvão e biomassas pode ser observada no Diagrama de Van Krevelen (Figura 4). Através da análise do diagrama, percebe-se que a maior proporção de oxigênio e hidrogênio comparado ao carbono, nas biomassas, reduz a energia total disponível no combustível em relação aos combustíveis fósseis. Segundo Mckendry (2002a), isto acontece devido à menor quantidade de energia contida nas ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio em relação às ligações C-C. Basu (2010) coaduna com Mckendry (2002a) e complementa afirmando que, entre os combustíveis hidrocarbonatos, a biomassa possui o mais alto índice de oxigênio, o qual consome uma parte do hidrogênio para produção desfavorável de água e, portanto, o alto teor de H:C não se traduz em alto rendimento de gás.

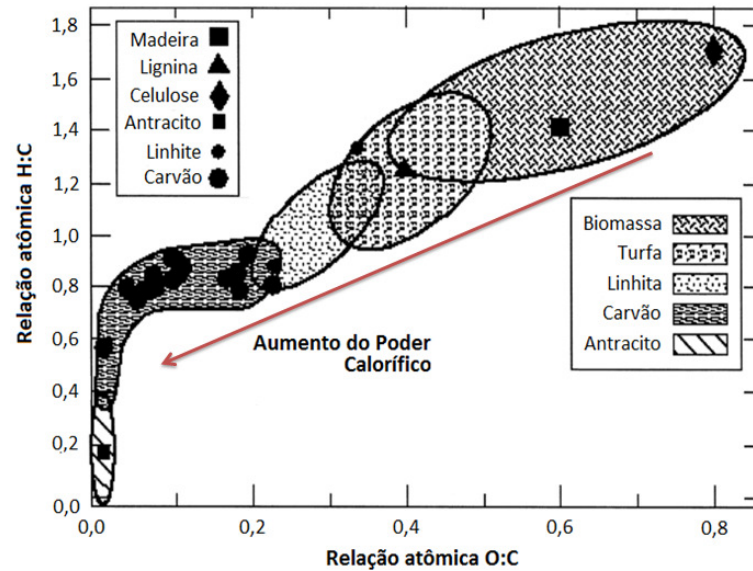


Figura 4 – Diagrama de Van Krevelen para vários tipos de combustíveis.

Fonte: adaptado de JENKINS *et al.* (1998).

Saidur *et al.* (2011) revisaram as propriedades de combustão da biomassa, com o intuito de estimular o uso dessa fonte renovável em caldeiras de recuperação de calor. Segundo os autores, a utilização da biomassa como combustível oferece vários benefícios econômicos, sociais e ambientais, tais como: conservação dos combustíveis fósseis, oportunidades de geração de empregos e redução das emissões de CO₂ e NO_x. A identificação e a caracterização em termos de análise imediata, análise elementar e poder calorífico de algumas biomassas apresentadas no trabalho são observadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química e poder calorífico de diversas biomassas.

Biomassa	Análise imediata [% b.s.]			Análise elementar [% b.s.]						Conteúdo Energético [MJ/kg]
	V	F	A	C	H	N	S	O	Cl	
Palha de trigo	75,27	17,71	7,02	44,92	5,46	0,44	0,16	42,77	0,23	17,94
Casca de arroz	63,52	16,22	20,26	38,83	4,75	0,52	0,05	35,47	0,12	15,84
Bagaço de cana	85,61	11,94	02,44	48,64	5,87	0,16	0,04	42,82	0,03	18,99
Carvão vegetal	18,49	77,00	04,51	87,85	4,26	1,25	0,75	1,55	0,16	35,01

Fonte: adaptado de Saidur *et al.* (2011).

2.3.5 Teor de cinzas e de óleo residual

O aumento do teor de cinzas diminui o valor do poder calorífico da biomassa proporcionalmente, pois as cinzas não contribuem para o calor total liberado na combustão (VIRMOND, 2007). Ademais, o seu elevado percentual pode causar problemas operacionais significativos nas plantas de conversão termoquímica, resultados de incrustações na tubulação ou entupimento de válvulas (LORA, GÓMEZ e CORTEZ, 2009).

É de grande importância a determinação do teor de óleo ainda presente em uma planta oleaginosa depois de sua prensagem. A combustão do óleo residual é prejudicial à saúde humana, pois pode gerar acroleína, substância tóxica que pode reagir com as bases nitrogenadas do DNA adulto, causando o mau funcionamento de algumas enzimas e uma queda da defesa do organismo a nível pulmonar. O contato direto da acroleína sobre a pele, olhos ou até a ingestão de concentrações elevadas pode causar problemas graves; foi observado o aparecimento de dermatite, bronquite, edema pulmonar, respiração curta ou até mesmo a morte por intoxicação. Diarreia, náuseas e vômitos também estão associados à exposição à acroleína.

2.3.6 Composição química das fibras

Os açúcares presentes na biomassa encontram-se na forma de polímeros (celulose e hemicelulose) e são recobertos por uma macromolécula (lignina), formando a microfibrila celulósica. Devido à sua interação intermolecular e completa ausência de água na estrutura da microfibrila, a celulose apresenta estrutura bastante recalcitrante difícil de ser desestruturada e convertida em monossacarídeos fermentescíveis (SANTOS *et al.*, 2012).

A proporção celulose-lignina presente na biomassa é importante quando da escolha do processo de conversão. Segundo Mckendry (2002a), a celulose é muito mais biodegradável do que a lignina, logo, a conversão global do carbono é maior por processos bioquímicos. No processo de hidrólise enzimática dos materiais lignocelulósicos, a lignina atua como uma barreira física para a atuação das enzimas, influenciando na quantidade de enzima requerida para a hidrólise e dificultando a recuperação dessas após o processo (SANTOS *et al.*, 2012).

Portanto, as técnicas atuais de bioconversão não conseguem converter eficientemente a lignina em *syngas* e meios termoquímicos são geralmente propostos para sua transformação.

O teor de lignina do combustível lignocelulósico geralmente está fortemente correlacionado com o seu conteúdo energético, pois o poder calorífico da lignina é mais elevado que o PC das demais fibras, como mostrado por Peres (1997) na Tabela 2.

Tabela 2 – Poder calorífico dos componentes da parede celular da biomassa vegetal.

Componente	Poder calorífico [MJ/kg]
Celulose	16,96
Hemicelulose	17,52
Lignina	20,10

Fonte: PERES (1997).

Na produção de etanol, deve-se escolher uma matéria-prima com elevado conteúdo de celulose e hemicelulose em relação à lignina para que seja atingido um rendimento alcoólico (L/t) considerável. Nestes casos, as plantas que produzem grandes quantidades de açúcares livres e as culturas de amido, tais como cana-de-açúcar e milho, respectivamente, mostram-se geralmente mais propícias para um alto rendimento (MCKENDRY, 2002a; YANG *et al.*, 2005). Na análise dos constituintes da parede celular do bagaço da cana-de-açúcar, realizada por Peres (1997) pelo método proposto por Van Söest e Robertson (1985), foram encontradas as seguintes proporções: 46,1% celulose, 24,6% hemicelulose e 17,2% lignina.

2.3.7 Composição granulométrica

A composição granulométrica da biomassa é fortemente vinculada à produção de alcatrão, influenciando o desempenho dos processos termoquímicos de conversão. O alcatrão surge durante o processo de gaseificação, na etapa de pirólise. Pela cinética descrita por Babu e Chaurasia (2004), a biomassa sofre decomposição térmica de acordo com as reações do primeiro estágio (k_1 , k_2 e k_3) e forma gás, carvão e alcatrão. Este último se decompõe com as reações do segundo estágio (k_4 e k_5) em hidrocarbonetos leves e carvão (vide Figura 5).

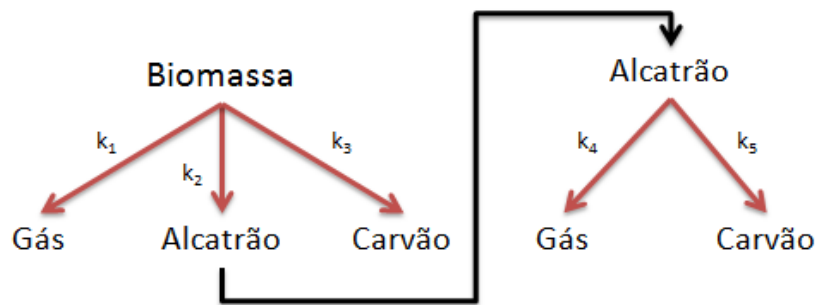


Figura 5 – Cinética da pirólise da biomassa.

Fonte: adaptado de Babu e Chaurasia (2004).

Bryden e Hagge (2002) explicam em seu trabalho que existe uma diferença de comportamento durante a pirólise entre partículas grandes e pequenas. Devido a esta diferença, a geração de alcatrão tende a aumentar em partículas pequenas. Segundo os autores, nos regimes de pirólise, a temperatura das partículas não é espacialmente uniforme. Em vez disso, existe um núcleo não reagido rodeado por carvão e, entre eles, uma fina camada onde as reações de pirólise ocorrem. Durante o regime pirolítico, a camada de carvão cresce à custa do núcleo não reagido. À medida que a camada de carvão cresce, esta isola a partícula, reduzindo a transferência de calor para o núcleo e retardando o processo como um todo (gradiente de temperatura pequeno). Desta forma, em partículas grandes, a transferência de calor é relativamente pequena e o alcatrão das reações do primeiro estágio (k_1 , k_2 , k_3), ao passar pelo leito de carvão, tem tempo suficiente para ser craqueado, repolimerizado e formar hidrocarbonetos de baixa massa molar e carvão.

Por outro lado, em partículas menores, a camada de carvão envolta do núcleo é pequena, o que reduz a resistência interna à transferência de calor para as partes não reagidas. O encolhimento da camada isolante impacta o processo de várias maneiras: diminui o tempo de residência dos gases no interior da partícula, aumenta a temperatura global do processo e resfria o leito de carvão devido às altas taxas de fluxo de massa dos produtos da pirólise. Em conjunto, estes efeitos aumentam significativamente o teor de alcatrão e reduzem a conversão de alcatrão em hidrocarbonetos leves (KIM e HAN, 2006). O esquema de uma partícula pirolisada é mostrado na Figura 6.

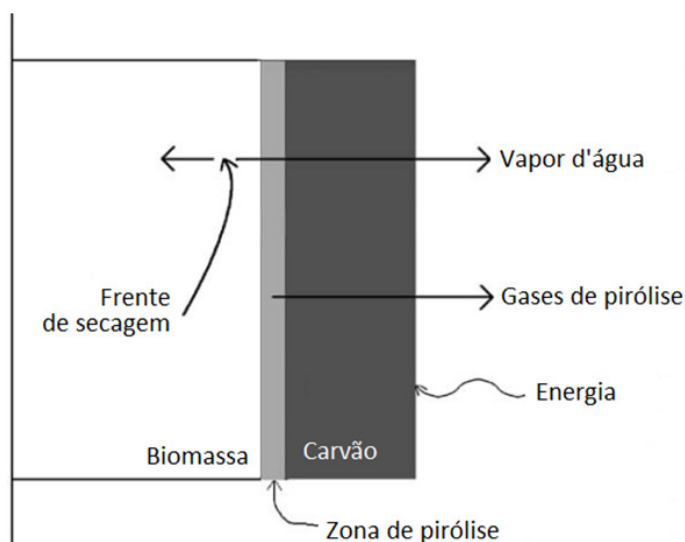


Figura 6 – Esquema de uma partícula pirolisada.
 Fonte: adaptado de BRYDEN e HAGGE (2002).

O modelo unidimensional proposto por Bryden e Hagge (2003) simula a contração das partículas de biomassa durante a pirólise. Foi constatado pelos autores que partículas menores aumentam a produção de alcatrão, mesma conclusão alcançada por Babu e Chaurasia (2004). Neste trabalho de modelagem matemática, os autores afirmam que, na pirólise de partículas finas, a resistência à transferência de calor é pequena se comparada à troca térmica externa. Assim, é pequeno o tempo de residência dos voláteis e gases no interior das partículas e as reações de pirólise secundárias têm pouco impacto no produto final. Com o aumento do tamanho das partículas, o leito de carvão torna-se mais fino, o que acarreta um maior tempo de residência e decréscimo da produção de alcatrão.

Demirbas (2004b) investigou o efeito da temperatura, tamanho das partículas, lignina e teor de matéria inorgânica no rendimento do carvão e na reatividade via pirólise de diferentes resíduos agrícolas, tais quais: casca de azeitona, sabugo de milho e resíduos de chá. Foi observada uma relação entre elevado teor de lignina da casca de azeitona e elevada produção de carvão e alcatrão.

Knoef (2000) desenvolveu um protocolo de medição de alcatrão ao estudar 20 gaseificadores ao redor do mundo, incluindo o Brasil, e observou que elevados teores de alcatrão podem ser encontrados em temperaturas relativamente baixas (200-300°C) devido à polimerização de hidrocarbonetos policíclicos. Com base nos dados obtidos, o autor concluiu que a produção de alcatrão diminui com o aumento da temperatura da gaseificação. Esta produção varia também em função da quantidade de carga dentro do gaseificador, pois com

uma grande quantidade de carga a temperatura é elevada e a capacidade de fracionamento do alcatrão também é grande.

2.3.8 Densidade a granel

Outra característica importante da biomassa é a sua densidade a granel (ou seu volume), tanto *in natura* quanto após processada. A densidade na biomassa *in natura* está fortemente relacionada aos custos de transporte e armazenamento. Nos insumos processados, o grau de adensamento impacta sobre os requisitos de armazenamento de combustível, no dimensionamento do sistema de movimentação de materiais e na maneira como o material vai se comportar sendo combustível para processos posteriores termoquímicos ou de bioconversão (MCKENDRY, 2002a). °C

2.3.8.1 Pelletização e briquetagem

A briquetagem e a pelletização são processos de compactação de biomassa, uma vez que transformam resíduos lignocelulósicos de baixíssima densidade em uma “lenha” seca de alta densidade energética – considerando a densidade a granel e o poder calorífico obtidos após o processo (Tabela 3) – e de forma extremamente homogênea. *Pellets* e briquetes são considerados formas bastante eficientes de concentrar a energia disponível na biomassa, diminuindo os custos com manuseio, estocagem e transporte, além de favorecer a descarga. Como o comércio é feito por preço por tonelada e o frete pago por metro cúbico, quanto maior for a densidade a granel menor será o valor do frete. Desta forma, a característica de concentração energética, assim como a densidade a granel são fatores que favorecem a demanda de *pellets* e briquetes (RENDEIRO *et al.*, 2008; GENTIL, 2008).

Tabela 3 – Densidade e poder calorífico dos resíduos e briquetes correspondentes.

Tipo de resíduo	Densidade do resíduo [kg/m³]	Densidade de um briquete [kg/m³]	Densidade a granel do briquete [kg/m³]	PC [kJ/kg]
Pó de casca milho	33	910	550	14.992
Pó de serra	274	1220	570	20.398
Aparas de madeira	112	1160	585	20.064
Casca de arroz	150	1280	610	15.591
Bagaço de cana	180	1100	550	15.466

Fonte: adaptado de QUIRINO (2000).

O poder calorífico varia em função do tipo de resíduo utilizado como matéria-prima para compactação, apresentando valores médios entre 15 MJ/kg e 20 MJ/kg, equivalentes ao da madeira nativa. A densificação, realizada a elevadas pressões e temperaturas em prensas mecânicas, hidráulicas ou de rolos, reduz a umidade do produto final para 5-15% e provoca a plastificação da lignina, que atua como elemento aglomerante das partículas, impedindo a reabsorção de água (QUIRINO *et al.*, 2005; GENTIL, 2008). Estas características tornam os adensados energéticos mais competitivos em relação à lenha, que possui umidade média de 25% e fica molhada na época de chuva (QUIRINO, 2000).

Existem poucas diferenças entre *pellets* e briquetes, exceto dimensão e processo de fabricação (vide Figura 7). Enquanto os *pellets* possuem diâmetro entre 6 mm e 10 mm e 40 mm de comprimento máximo, os briquetes podem ser fabricados com dimensões até 10 vezes maiores (diâmetro entre 40 mm e 100 mm e comprimento entre 100 mm e 400 mm). Em geral, o processo de produção dos *pellets* é por extrusão contínua numa matriz de furos e o briquete com pistão mecânico de pulso (GENTIL, 2008).

Apesar das diferenças, ambos são utilizados com o mesmo propósito, que é a substituição comercial dos combustíveis fósseis, da madeira nativa e da lenha para uso residencial e industrial por combustíveis sólidos renováveis, ajudando a reduzir a comercialização ilegal de madeira e a quantidade de resíduos descartados nos aterros e lixões (RENDEIRO *et al.*, 2008; GENTIL, 2008). Além disso, a queima dos adensados ajuda na preservação de biomas, matas e florestas, impedindo em alguns casos o desenvolvimento de processos de desertificação pelo corte descontrolado de madeira.

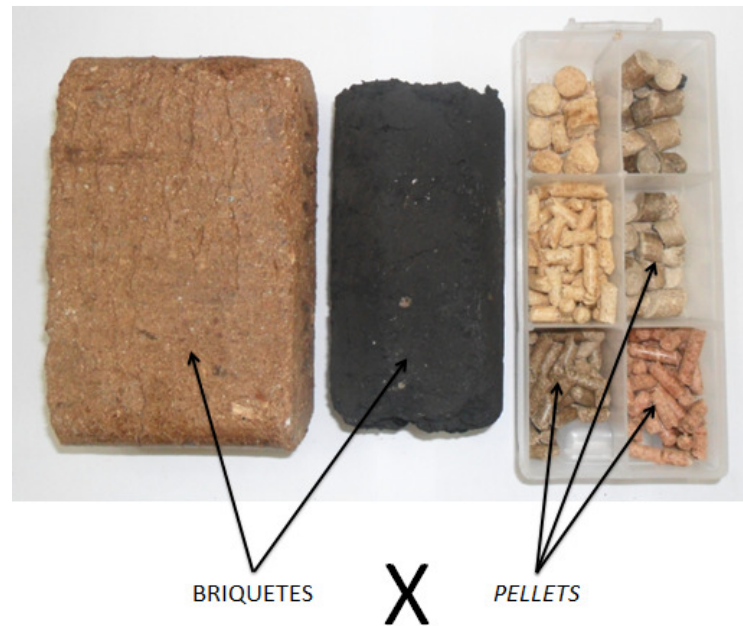


Figura 7 – Briquetes e *pellets*.

Os adensamentos energéticos podem ser utilizados como combustível em caldeiras de recuperação de calor, pirolisadores e gaseificadores, para geração de energia elétrica ou térmica. Erlich (2009) realizou um estudo comparativo da utilização de *pellets* de madeira, bagaço de cana-de-açúcar e resíduos da indústria da palma como combustíveis para gaseificação e concluiu que todos os tipos de adensamentos podem ser usados em um mesmo gaseificador *downdraft*. A composição das matérias-primas afetou a distribuição de temperatura no reator. Entretanto, o valor energético do gás resultante em todos os casos, 4,1-5,4 MJ/m³, estava dentro do intervalo encontrado na literatura (BRIDGEWATER, 2003). Por terem rápida resposta de temperatura e uniformidade de combustão, já são usados comercialmente para geração de energia térmica em fornos de pizzaria e de padarias, lareiras residenciais e churrasqueiras (GENTIL, 2008).

2.4 COPRODUTOS DO BENEFICIAMENTO DA MAMONA

A mamoneira, cientificamente denominada *Ricinus Communis L.*, é planta da família euforbiácea nativa das regiões tropicais. A cultura da mamona no Brasil é tradicional no semiárido por ser considerada uma planta de elevada resistência à seca, ser pouco atrativa a pragas e quase não demandar inseticidas, possibilitando produção com rentabilidade. Como o

semiárido nacional encontra-se, em sua grande parte, na região nordeste do Brasil, esta é a região maior produtora, contudo, é plantada por pequenos e médios produtores em quase todos os Estados da federação.

Os frutos, em geral, possuem espinhos e as sementes apresentam-se com diferentes tamanhos, formatos e grande variabilidade de coloração. Das sementes da mamona, extrai-se um óleo que desde a antiguidade tem importância conhecida:

“[...] O óleo de mamona bebe-se com igual quantidade de água morna para purgar o corpo. Diz-se particularmente que purga os intestinos. É útil nas moléstias das articulações, em todas as inflamações ao ouvido e às assaduras. Com a cinza de peixe é usada na cura da sarna. Dá boa cor à pele e faz nascer o cabelo abundantemente. Nenhum animal é capaz de comer a semente da qual se extrai o óleo. Das bagas fazem-se lâmpadas de particular claridade [...]” – Trecho da obra *Historiarum Mundi*, do escritor romano Plínio, conhecida há mais de 1.900 anos (HENRIQUES, 2009).

Criado em 2004, o Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel (PNPB) é um programa interministerial do governo federal brasileiro que objetiva o estímulo de forma sustentável, técnica e economicamente, da produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional via geração de emprego e renda (CONDE, 2007).

A Lei Federal nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, fixando um percentual obrigatório a ser adicionado ao óleo diesel petrolífero comercializado. A legislação brasileira ainda define biodiesel como um combustível derivado de biomassa renovável capaz de substituir, parcial ou totalmente, o diesel de origem fóssil nos motores de combustão interna com ignição por compressão e determina quais seriam as principais matérias-primas para a produção de biodiesel nas mais diferentes regiões brasileiras (BRASIL, 2005; TÁVORA, 2011).

Pela lei, tornou-se indispensável o acréscimo de biodiesel ao óleo diesel a partir de 13 de janeiro de 2008, na proporção de 2% em volume, a chamada mistura B2. Mais recentemente, a resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009 estabeleceu que todo o óleo diesel vendido ao consumidor final no Brasil deve conter 5% de biodiesel, aumentando a necessidade de produção de oleaginosas para cumprimento da lei (BRASIL, 2005; TÁVORA, 2011).

O Decreto nº 5.297, de 6 de dezembro de 2004, alterado pelo Decreto nº 5.457 seis meses depois, estabeleceu um percentual geral de redução de 67,63% em relação às alíquotas das contribuições para o PIS/PASEP (Programa de Integração Social / Programa de Formação do Patrimônio do Servidor Público) e COFINS (Contribuição para Financiamento da Seguridade Social), contribuições de natureza tributária incidentes na comercialização do biodiesel. Pelo incentivo fiscal fornecido, a alíquota máxima das contribuições incidentes sobre a receita bruta auferida pelo produtor ou importador na venda de biodiesel ficou reduzida a R\$ 217,96 por metro cúbico, equivalente à carga tributária federal para o seu concorrente direto, o diesel de petróleo (BRASIL, 2005; LIMA, 2007).

Na análise econômica realizada por Vaz, Sampaio e Sampaio (2010), a mamona, cultura de sequeiro resistente à escassez de água, foi apontada como o principal auxílio do governo para o nordeste brasileiro, devido principalmente ao apelo social que esta possui. Com produção intensiva em mão-de-obra e terra, quase inexistindo a necessidade de investimento em capital físico, o cultivo da mamona facilitaria a participação de agricultores familiares no projeto. Por isso, para o biodiesel fabricado a partir de mamona ou palma (dendê), oleaginosas plantadas nas regiões Norte e Nordeste e no semiárido, ficou estabelecido que a desoneração de PIS/PASEP e COFINS seria total, ou seja, a alíquota efetiva seria nula (100% de redução em relação à alíquota geral de R\$ 217,96 por metro cúbico).

Todavia, este incentivo não foi suficiente para alavancar o programa de produção de biodiesel no Nordeste. Os baixos níveis de produtividade alcançados historicamente na região – 531 kg/ha – elevaram os preços da oleaginosa e dificultaram a competição diante da soja, que corresponde à cerca de 80% do biodiesel fabricado atualmente no Brasil e que tem como núcleos produtores grandes propriedades monocultoras do agronegócio empresarial (VAZ, SAMPAIO e SAMPAIO, 2010).

Ademais, em 2008, o óleo da mamona passou a ser considerado impróprio para produção de biodiesel pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que constatou seu elevado índice de viscosidade, dez vezes maior do que qualquer outro vegetal. O biodiesel de mamona, devido à alta viscosidade, não deveria ser usado puro nas misturas diesel/biodiesel, mas apenas utilizado como antioxidante de outros biodieseis menos estáveis, como é o caso da soja, que oxida em apenas duas horas (COSTA, 2006; BIODIESELBR, 2011).

Apesar dos argumentos contrários, a plantação de mamona é incentivada em países como Brasil, China e Índia, com participação na produção mundial em 2010 de 9,1%, 11,5% e 73,6%, respectivamente (BARROS e RAMOS, 2012). Os principais países produtores de mamona são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Principais produtores de mamona entre 2010 e 2011.

Países	Valor da Produção [milhões US\$]	Produção [1000 toneladas]
Índia	445.240	1.150.000
China	69.426	180.000
Brasil	35.332	141.300
Moçambique	14.481	38.600
Paraguai	4.987	13.000
Tailândia	4.744	12.197
Etiópia	3.211	8.400
Angola	2.830	7.500
Vietnã	2.294	6.000
África do Sul	2.100	5.500

Fonte: BARROS e RAMOS (2012).

O que mais favorece o cultivo da mamona é o fato de o óleo ser uma *commodity* de preço bastante atrativo e de demanda inelástica, isto é, a demanda não se altera tanto em função das oscilações nos preços. A indústria ricinoquímica – responsável pela química do óleo de mamona – paga valores elevados incompatíveis com a política do PNPB: o óleo de mamona refinado é comercializado a US\$ 1.700,00/tonelada, enquanto que o biodiesel fabricado a partir do óleo refinado de mamona vale internacionalmente apenas US\$ 480,00 (MEDIOLI, 2006). Este fato tem estimulado os agricultores familiares produtores de mamona a não cumprirem contrato com as empresas produtoras de biodiesel (OLIVEIRA, 2007).

O óleo de mamona, ou de rícino, extraído através da prensagem das sementes, contém acima de 90% de ácido graxo ricinoléico, representando uma fonte praticamente pura do ácido. Os 10% restantes são constituídos de ácidos graxos não hidroxilados, principalmente ácidos oleicos (3,5%) e linoléicos (4,5%). O ácido ricinoléico confere ao óleo características singulares, pois sua cadeia carbônica possui sítios ativos – uma dupla ligação cis entre os

carbonos 9 e 10, um grupo hidroxila no carbono 12 e um grupo carboxílico no carbono 1 – onde são realizadas reações químicas para obtenção de diversos produtos (Figura 8), possibilitando ampla utilização pela indústria ricinoquímica como matéria-prima em diversos setores da economia, conforme mostrado na Tabela 5 (BRASIL, 2006; HENRIQUES, 2009; CANGEMI, SANTOS e CLARO NETO, 2010).

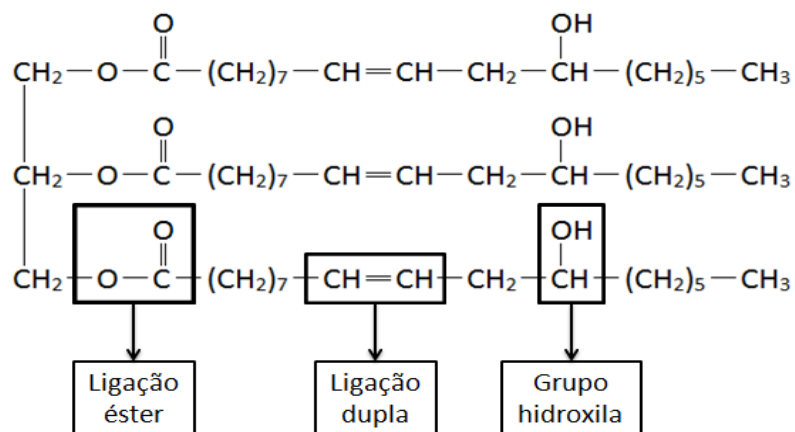


Figura 8 – Molécula do triacilglicerol do ácido ricinoleico (triricinoleato de glicerila).

Fonte: adaptado de HENRIQUES (2009).

Cangemi, Santos e Claro Neto (2009), por exemplo, afirmam que os polímeros poliuretanos derivados do óleo de mamona têm causado uma verdadeira revolução na medicina. Como este material é biocompatível, ou seja, não apresenta qualquer tipo de rejeição, tem sido utilizado como matriz para a produção de próteses para várias partes do corpo. As próteses produzidas a partir do óleo de mamona são mais leves e mais baratas que aquelas feitas de platina e exigem menos manutenção. Ainda de acordo os mesmos autores, o óleo de mamona também é matéria-prima para a produção de espumas para travessieiros ou isolantes térmicos, com a vantagem destas espumas serem biodegradáveis, o mesmo não ocorrendo com o seu substituto derivado de petróleo, o poliéster.

Sobretudo nas indústrias automotiva e petroquímica, o uso do óleo de mamona como lubrificante tem sido amplamente difundido. Por exemplo, a principal marca de lubrificantes da British Petroleum é a CASTROL, contração derivada do inglês *castor oil*, óleo de mamona. Em equipamentos sujeitos a esfriamento a água, como alguns mancais e engrenagens, a lubrificação com óleo de mamona torna-se necessária, pois o grupo hidroxílico do derivado ricinoleico confere ao óleo alta capacidade de aderência às superfícies

umedecidas. Outrossim, o baixo ponto de solidificação (-30°C), a resistência ao escoamento e a viscosidade elevada do óleo possibilitam o seu uso como lubrificante de turbinas de aeronaves ou de veículos automotores que operam em regiões geladas. Por outro lado, as características físico-químicas favorecem a sua utilização como fluido para freios hidráulicos de veículos, não atacando a borracha, metais ou plásticos.

Tabela 5 – Setores de aplicação dos óleos e corpos graxos obtidos a partir da mamona.

Óleos e corpos graxos	Aplicações industriais
Ácidos graxos e derivados	Plásticos, agentes de higiene e limpeza, sabões, cosméticos, corantes têxteis, borrachas, lubrificantes, indústrias de couro e papel.
Ésteres metílicos de ácidos graxos	Cosméticos, agentes de higiene e limpeza, biodiesel.
Glicerol e derivados	Cosméticos, pasta dental, produtos farmacêuticos, comestíveis, lacas, plásticos, resinas sintéticas, explosivos e processamento de celulose.
Álcoois graxos e derivados	Agentes de higiene e limpeza, têxteis, cosméticos, indústrias de couro e papel.
Aminas graxas e derivados	Mineração, biocidas, indústrias têxteis e fibras, aditivos para óleos minerais.
Óleos secantes	Lacas, corantes, vernizes.
Derivados de óleos neutros	Sabões.

Fonte: CANGEMI, SANTOS e CLARO NETO (2010).

O processo de descascamento e extração do óleo de mamona produz dois coprodutos de destaque: a casca do fruto e a torta. As cascas de mamona são geradas na propriedade rural, muitas vezes ao lado da plantação de mamona, enquanto a torta é gerada na indústria de extração do óleo, que geralmente está situada a uma grande distância da plantação (Lima *et al.*, 2006). Peres, Almeida e Castelletti (2006) apresentaram as etapas da cadeia produtiva do biodiesel de mamona e seus coprodutos. Com 100 kg de mamona são obtidos 25 kg de casca e 75 kg de semente (baga). Da baga, uma vez extraído o óleo, obtém-se torta, numa proporção de 50%: 37,5 kg de torta e 37,5 kg de óleo. Do óleo, após adição de álcool e utilização de catalisador, obtém-se biodiesel e glicerina, respectivamente, 90 e 10% (Figura 9).

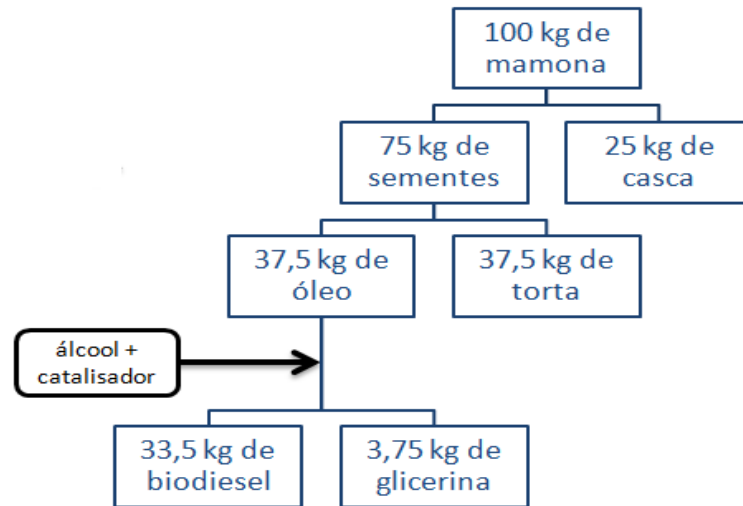


Figura 9 – Etapas da cadeia produtiva do biodiesel de mamona.

Fonte: PERES, ALMEIDA e CASTELLETTI (2006).

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), foram produzidas no mundo 1,65 milhões de toneladas de mamona (safra 2010/2011), das quais 141,3 mil toneladas foram plantadas no Brasil, com 91,9% (129,9 mil toneladas) de participação do Nordeste brasileiro, principalmente Bahia (70,1% da produção brasileira), Ceará (18,6%) e Pernambuco (2,0%), como mostrado na Tabela 6 (BRASIL, 2012d). Do montante total, cerca de 400 mil toneladas é casca e 600 mil toneladas é torta. A grande maioria das tortas de oleaginosas é utilizada diretamente como alimento animal; entretanto, a presença de ricina (proteína tóxica) e CB-1A (complexo alergênico) impossibilita a utilização direta da torta de mamona como alimento (HOFFMAN *et al.*, 2007). A torta pode ser empregada como ração animal depois de extraídos seu caráter alergênico e sua toxicidade. Após este processo, o farelo passa a assumir um valor comercial significativamente maior, pois estudos comprovaram seu alto teor de proteínas, estas de boa qualidade. Entretanto, ainda é preciso que se desenvolva tecnologia industrial economicamente viável que possibilite o processamento desse produto em um alimento animal seguro (HENRIQUES, 2009).

Tabela 6 – Área, produtividade e produção de mamona entre 2010 e 2011, no Brasil e regiões.

Unidade da Federação	Área [1000 ha]	Produtividade [kg/ha]	Produção [1000 t]
<i>Nordeste</i>	209,4	621	129,9
PI	4,6	350	1,6
CE	56,4	467	26,3
RN	0,3	757	0,2
PE	7,3	386	2,8
BA	140,8	703	99,0
<i>Sudeste</i>	7,9	983	7,8
MG	7,2	889	6,4
SP	0,7	1950	1,4
<i>Sul</i>	2,2	1798	3,6
PR	2,2	1798	3,6
<i>Norte/Nordeste</i>	209,4	621	129,9
<i>Centro/Sul</i>	9,9	1148	11,4
Brasil	219,3	644	141,3

Fonte: BRASIL (2012d).

A casca, por ter baixa densidade energética e, conseqüentemente, baixo valor agregado, torna-se um problema, aumentando os custos com o manuseio, transportes e logística. LIMA *et al.* (2006) realizaram um estudo sobre a utilização da casca do fruto da mamona como adubo orgânico para a mamoeira da espécie CSRN 393. Como são gerados na propriedade rural, muitas vezes ao lado da plantação de mamona, os coprodutos seriam apenas levados de volta para dentro da lavoura ou aproveitados na própria fazenda, reduzindo os custos de manuseio e transporte. Porém, foi observado que a casca da mamona possui relação carbono/nitrogênio elevada (baixo teor de nitrogênio). Essa característica faz com que o material, ao ser utilizado diretamente como adubo orgânico, induza à carência de nitrogênio devido à rápida decomposição do material orgânico. Desta forma, os autores concluíram que, quanto maior o percentual de casca utilizado como adubo, menor o crescimento da planta. Em outro estudo sobre a utilização das cascas de mamona para fertilização de plantas de mamoeira, verificou-se que o uso da casca de mamona de forma isolada não apresentou resultados satisfatórios, pois as plantas tiveram crescimento similar ao das plantas dos tratamentos com terra (LIMA *et al.*, 2010).

Estudos realizados pela Embrapa comprovaram a viabilidade da utilização da casca de mamona como ração animal, porém, o insumo apresenta baixo teor de proteínas e alto teor de lignina.

Apesar de uma alternativa pouco viável, pois o custo de extração é muito mais alto do que em uma usina maior, do ponto de vista técnico, a extração de óleo e a produção de biodiesel podem ser feitas em pequenas usinas. Para a instalação destas pequenas usinas extratoras de óleo, um dos principais aspectos a serem considerados é o alto gasto de energia elétrica e térmica para funcionamento das máquinas.

Dessarte, o aproveitamento em ciclos termodinâmicos mais avançados e/ou a agregação de valor aos coprodutos da mamona são de fundamental importância para a viabilidade técnico-econômica da produção, reduzindo os custos produtivos, diminuindo a dependência energética das usinas de extração de óleo e auxiliando no desenvolvimento energético das comunidades locais.

2.5 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA

A biomassa está entre as principais fontes de energia renovável do mundo e pode ser transformada de diferentes maneiras para produzir combustível sólido, líquido e/ou gasoso (WETTERLUND *et al.*, 2010). Processos termoquímicos e processos biológicos (bioquímicos) são as duas principais formas de transformação da biomassa em energia na atualidade (KUÇUK e DERMIBAS, 1997; BRIDGWATER, 2011). São quatro as formas de conversão termoquímica da biomassa: combustão direta, pirólise, gaseificação e liquefação. Os processos de bioconversão são divididos em dois grupos: biodigestão (produção de biogás) e fermentação (produção de etanol). Extração mecânica (seguida de transesterificação) é a terceira forma de produção de energia útil: o biodiesel (MCKENDRY, 2002b). A Figura 10 apresenta as possibilidades de conversão energética.

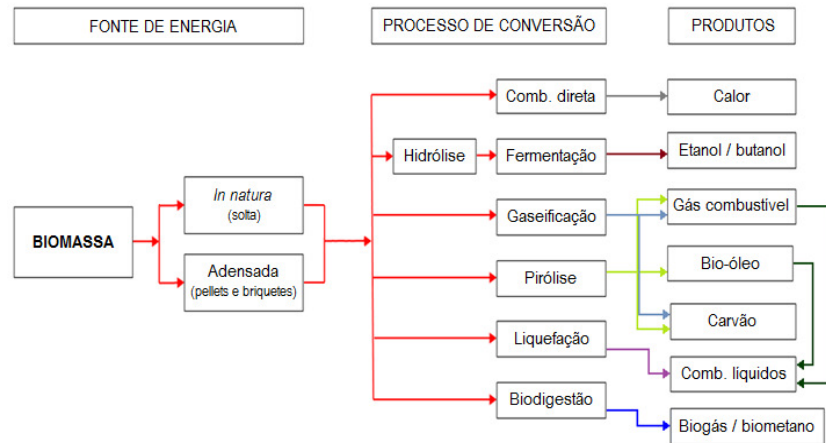


Figura 10 – Processos de transformação de biomassa em biocombustível.

Deve-se, primeiramente, conhecer as características físico-químicas e energéticas fundamentais da biomassa para poder avaliar qual a melhor forma de utilizá-la como fonte de energia (JENKINS *et al.*, 1998). Além das características mencionadas acima, outros fatores que influenciam a escolha do processo de conversão são: a quantidade de matéria-prima disponível, a forma desejada de energia, as restrições ambientais e as condições econômicas (MCKENDRY, 2002b).

Dentre as várias tecnologias de conversão que utilizam biomassa para produção de energia renovável, destacam-se as seguintes:

2.5.1 Pirólise

A pirólise é um processo de conversão termoquímica que ocorre na ausência total ou em atmosfera bastante reduzida de oxigênio. Através deste processo, o material inicial é dividido em uma fração sólida, líquida e outra gasosa, de acordo com a Figura 11. A proporção dos produtos finais depende das variáveis de processo: temperatura, pressão e, principalmente, taxa de aquecimento e tempo de residência do insumo no reator (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006; BRIDGWATER, 2011).

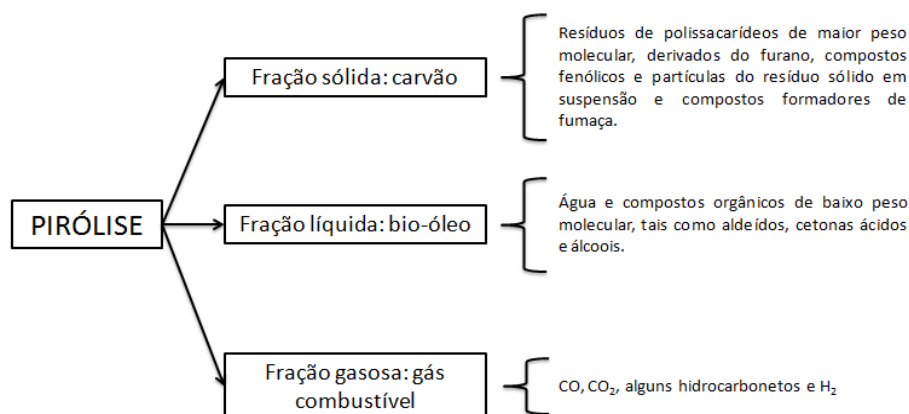


Figura 11 – Produtos da pirólise de biomassa em geral.

Fonte: adaptado de MCKENDRY (2002b) e VIRMOND (2007).

Independentemente do tipo de matéria-prima empregada, os processos de pirólise dividem-se em dois grandes grupos, classificados de acordo com a velocidade de aquecimento utilizada: a pirólise clássica (ou lenta) e a pirólise rápida (SAXENA, GOYAL e SEAL, 2008; BRIDGWATER, 2011).

A pirólise clássica (ou lenta) tem como objetivo maximizar a produção de sólidos (até 35% de rendimento) em detrimento dos produtos líquidos e gasosos. As condições de reação são caracterizadas pelas baixas taxas de aquecimento (0,1-10°C/s) das partículas e pelas baixas temperaturas finais, 300-500°C (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000; SAXENA, GOYAL e SEAL, 2008). É uma técnica muito antiga de produção de carvão vegetal, utilizada especialmente nos processos metalúrgicos do Brasil para a produção de ferro gusa nas aciarias e nos países em desenvolvimento como a principal fonte de energia doméstica (TORRES FILHO, 2005).

De prática muito mais recente, o processo de pirólise rápida fornece produtos diferentes da pirólise lenta, pois é dirigida à obtenção de gases e líquidos (BRIDGWATER, 2003). A matéria orgânica é aquecida a altas taxas de aquecimento (de 10°C/s a 200°C/s) até temperaturas que variam entre 600°C e 800°C, e na ausência de ar. Nestas condições, vapores orgânicos, gases de pirólise (15% a 20%) e resíduo sólido (10%) são produzidos. Seu principal produto é um líquido de grande valor agregado, energética e quimicamente, resultado da condensação dos vapores, conhecido como bio-óleo ou óleo de pirólise (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006; DERMIBAS, 2011). Tipicamente, de 70% a 75% do material inicial pirolisado é convertido em óleo limpo com Poder Calorífico Superior entre 17 MJ/m³ e 20 MJ/m³, apresentando em sua composição menor teor de nitrogênio comparado a

produtos derivados do petróleo e quase isenção de componentes minerais e de enxofre (VIRMOND, 2007; TOCK, GASSNER e MARÉCHAL, 2012).

Alguns autores ainda distinguem uma terceira forma de pirólise, a *flash* (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006; SAIDUR *et al.*, 2011). Para esses autores, a pirólise rápida caracteriza-se por apresentar uma alta velocidade de aquecimento (de 10°C/s a 200°C/s), um tempo de residência que vai de 0,5 segundo a 5 segundos e a utilização de partículas de tamanhos pequenos (< 1 mm). Já a pirólise *flash* apresenta uma faixa de temperatura de trabalho mais restrita (de 800°C a 1000°C), tempos de residência muito baixos (< 0,5 segundos) e a utilização de partículas na forma de pó.

Quanto à aplicação, a fração sólida do produto gerado pode ser usada como combustível em caldeiras para geração de vapor. Os líquidos podem ser utilizados em caldeiras e em motores de combustão interna para a geração de energia elétrica ou, após refino, como combustível automotivo. O gás combustível gerado, quando queimado, pode ser empregado para manter algum processo industrial de acordo com o objetivo final da planta (DERMIBAS, 2011; SAIDUR *et al.*, 2011). Ainda, segundo Peres (1997), o gás pode ser sintetizado pelo processo de *Fischer-Tropsch* para produção de hidrocarbonetos líquidos (processo conhecido como *gas to liquid*, GTL) ou ser purificado e injetado em motores do ciclo Otto e/ou turbinas a gás.

2.5.2 Gaseificação

O processo de gaseificação consiste em decompor a biomassa na presença de oxigênio em razões subestequiométricas com a finalidade de se obter produtos gasosos combustíveis. Os produtos gasosos obtidos são constituídos principalmente por H₂, CO, CO₂ e CH₄. As temperaturas do processo são superiores a 700°C, podendo chegar a 1000°C, dependendo da matéria-prima, da presença de catalisadores e do método de gaseificação utilizado (HIGMAN e BURGT, 2008; ANDRADE, 2007; HENRIQUES, 2009).

O combustível produzido pode ser empregado na geração de calor, quando queimado diretamente, ou na produção de energia elétrica, quando injetado em motores do ciclo Otto e/ou turbinas a gás. Também tem empregabilidade na indústria química como gás de síntese para produção de combustíveis líquidos (VALLIYAPPAN *et al.*, 2008).

2.5.3 Combustão direta

A combustão da biomassa é uma transformação na presença de oxigênio estequiométrico ou em excesso (geralmente aquele obtido no ar) que decompõe completamente o material inicial em dióxido de carbono e água, mediante liberação de energia, chamada energia de combustão. As temperaturas de processo são superiores a 800°C e as reações de combustão são sempre exotérmicas (DERMIBAS, 2004a; BAHNG *et al.*, 2009).

A combustão direta de biomassa é responsável por mais de 90% das plantas industriais de bioenergia no mundo para produzir calor e eletricidade (MCKENDRY, 2002b; DERMIBAS, 2004a). A tecnologia é disponibilizada comercialmente e apresenta riscos mínimos aos investidores. Tipicamente, as centrais de combustão direta têm uma capacidade de geração de cerca de 5-50MW. Esta pequena dimensão, combinada com a temperatura de combustão relativamente baixa do forno (biomassa é mais reativa do que carvão e, por isso, tende a queimar a uma temperatura mais baixa) são as duas principais razões para que a eficiência global destas centrais varie entre 15% e 30%, valor baixo quando comparado aquele obtido nas centrais a carvão, onde o rendimento pode chegar a 40%. As maiores eficiências são obtidas em plantas com capacidade superior a 100 MW ou quando a biomassa é coqueimada em usinas termoelétricas a carvão. Os custos são competitivos apenas quando resíduos são usados como matéria-prima ou quando há plantações energéticas de curta e média rotação destinadas a esse fim. Entretanto, as emissões de poluentes e o manuseio das cinzas permanecem como problemas do processo (BRIDGWATER, 2003; SAIDUR *et al.*, 2011).

2.6 GASEIFICAÇÃO

2.6.1 Introdução

REED e DAS (1988) definem gaseificação como um processo de oxidação parcial, abaixo da estequiométrica, no qual haverá produção de gás combustível a partir do aquecimento de insumos líquidos ou sólidos e descrevem o processo através da Equação 6.

Biomassa + oxigênio limitado → gás combustível + cinzas

[Reação 3]

Gases com diferentes valores caloríficos podem ser produzidos a partir da gaseificação, por meio da variação do agente gaseificante, da tecnologia utilizada e das condições de operação. O principal agente gaseificante é o ar, porém, oxigênio e hidrogênio também podem ser utilizados. Gaseificação catalítica a vapor é outro modo de operação que influencia tanto o desempenho quanto a eficiência global do processo (MCKENDRY, 2002c; LEE *et al.*, 2010). A gaseificação cujo agente gaseificante é o ar produz um gás de baixo poder calorífico, entre 4-6 MJ/Nm³. Se o agente for O₂ puro, é possível obter um gás com maior energia, 10-20 MJ/Nm³. Quando hidrogênio é utilizado, o gás combustível é considerado de alto poder calorífico, conforme detalhado na Tabela 7 (DE FEO *et al.*, 2003).

Tabela 7 – Influência do agente gaseificante no poder calorífico.

	Poder calorífico [MJ/Nm³]	Agente gaseificante
Baixo PC	4-6	Ar
Médio PC	10-12	Oxigênio
Alto PC	40	Hidrogênio

Fonte: adaptado de DE FEO *et al.* (2003).

Os gases de baixo poder calorífico são usados para queima direta (combustão em caldeiras), como combustível de motores com ignição por centelhamento ou podem integrar um sistema termodinâmico mais complexo, como o ciclo Brayton de geração de energia. Os gases de médio/alto PC podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de combustíveis líquidos ou conversão em produtos químicos de grande valor agregado, tais como tais como: alcoois, aldeídos, parafinas, compostos aromáticos, gasolina e óleo (síntese de Fischer-Tropsch) e H₂ puro para célula combustível (MCKENDRY, 2002c; VIRMOND, 2007). Portanto, a gaseificação imprime valor à matéria-prima de baixo valor agregado por meio da conversão em combustíveis e produtos comercializáveis (KINTO *et al.*, 2002). A Figura 12 detalha as aplicações da gaseificação da biomassa em dependência do PC do gás.

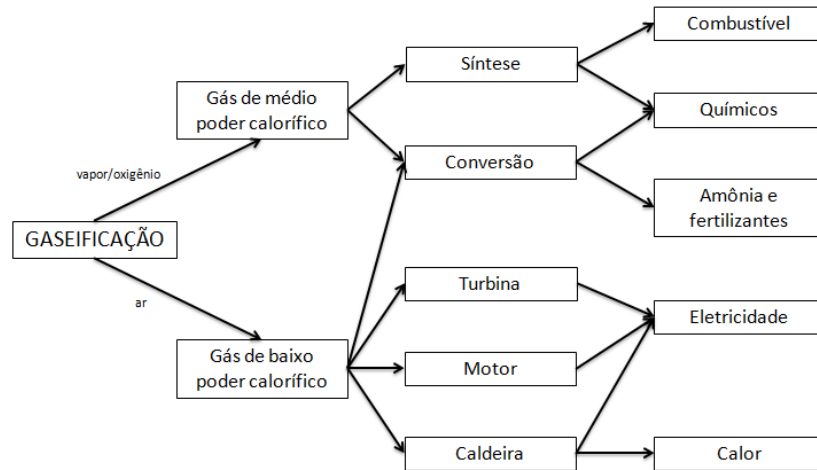


Figura 12 – Aplicações da gaseificação da biomassa em dependência do PC do gás.

Fonte: LORA, ANDRADE e ARADAS (2004).

Fatores econômicos devem ser considerados na escolha do agente gaseificante. Como a utilização do oxigênio para gaseificação torna o processo oneroso, o ar é normalmente usado para processos até cerca de 50 MW. A desvantagem é que o nitrogênio introduzido com o ar dilui o gás produzido, abaixando o PC líquido deste (DE FEO *et al.*, 2003). Além do mais, quando se usa ar como meio gaseificador, o alto teor de N_2 resultante dobra o volume do gás produto e aumenta o tamanho dos equipamentos de limpeza.

2.6.2 Termocinética da gaseificação

A cinética química e a termodinâmica são muito importantes no processo de gaseificação. A gaseificação é efetuada entre 700°C e 1000°C. Nesta faixa de temperatura, são poucas as reações possíveis de serem realizadas entre o carbono, o hidrogênio e o oxigênio, que são os principais componentes da biomassa (HIGMAN e BURGT, 2008). Os principais compostos formados nesse processo são monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂), nitrogênio (N₂) e hidrocarbonetos gasosos (CH₄ e traços de C₂H₂, C₂H₄ e C₂H₆), bem como material particulado (carbono puro e cinzas) e compostos condensáveis (alcatrão e óleos). O ar, quando presente, é considerado um contaminante do combustível gasoso gerado (PERES, 1997; BRUNO, PUIG-ARNAVAT e CORONAS, 2010).

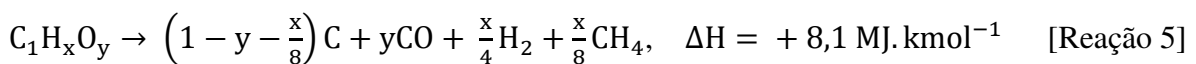
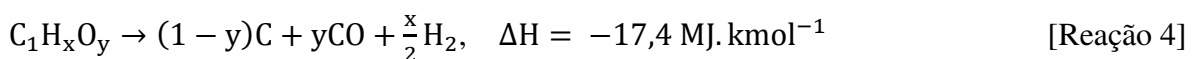
Rendeiro *et al.* (2008) e Bruno, Puig-Arnavat e Coronas (2010) dividem o processo de gaseificação da biomassa em quatro etapas: secagem, pirólise, oxidação e redução.

2.6.2.1 Secagem

Durante a secagem, ocorre a retirada da umidade contida no combustível sólido através da adição de calor, que provoca a vaporização da água. A secagem ocorre entre 100 e 200°C e provoca uma redução no teor umidade da biomassa para < 5% (BRUNO, PUIG-ARNAVAT e CORONAS, 2010).

2.6.2.2 Pirólise

Na etapa de pirólise, o material volátil da biomassa é reduzido, isto é, ocorre a decomposição de celulose, hemicelulose e lignina. Isto resulta na liberação de gases não condensáveis (CO, CO₂, H₂, CH₄, O₂) e na produção de gases condensáveis (alcatrão) e de carvão residual (mistura de carbono fixo e cinzas) (PERES, 1997; ANDRADE, 2007). As reações que ocorrem na pirólise são (VIRMOND, 2007):



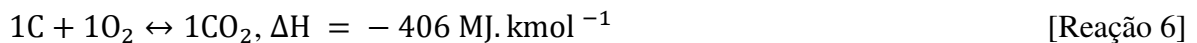
Nas etapas seguintes de oxidação e redução, o carvão vegetal residual é convertido em gases e as moléculas de alcatrão são quebradas.

2.6.2.3 Oxidação (combustão)

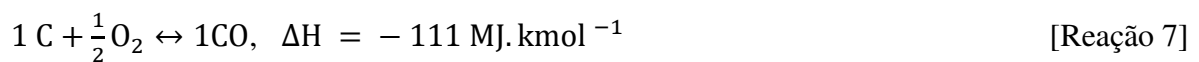
A oxidação é uma reação entre a biomassa sólida carbonizada e o oxigênio do ar, o que resulta na formação de CO₂. O hidrogênio presente na biomassa também é oxidado para

gerar água. Uma grande quantidade de calor é liberada com a oxidação do carbono e hidrogênio. Se o oxigênio estiver presente em quantidades subestequiométricas, a oxidação parcial de carbono pode ocorrer, o que resulta na geração de monóxido de carbono. Nesta etapa, são consideradas as seguintes reações básicas:

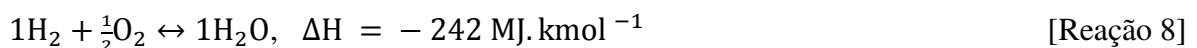
➤ Combustão completa:



➤ Combustão parcial:



➤ Oxidação do hidrogênio:



A entalpia de formação para os três processos mostra que a maior liberação de energia é derivada da oxidação completa do carbono.

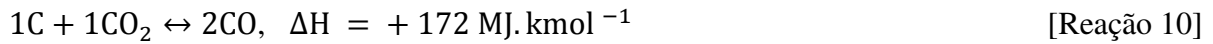
2.6.2.4 Redução

O processo de redução é um processo em sua maioria endotérmico, pois requer energia para que o átomo de oxigênio seja transferido de uma molécula para o carbono do carvão (HIGMAN e BURGT, 2008). Essa energia térmica pode ser fornecida aos reagentes (carvão e gás redutor) a partir de uma fonte externa (gaseificação indireta) ou através da combustão dos voláteis (gaseificação direta). Na ausência de oxigênio, ou em condições subestequiométricas, várias reações ocorrem na faixa de temperatura entre 800°C e 1000°C. As principais são as seguintes:

➤ Reação gás-vapor:



➤ Reação de Bourdouard:



➤ Reação homogênea do gás d'água (*water shift*):



➤ Reação de formação de metano:



Portanto, durante o processo de gaseificação, ocorrem principalmente reações exotérmicas de oxidação (combustão) e reações endotérmicas de redução envolvendo as fases sólida e gasosa (reação de *Boudouard*, reação de gás-água e reação de formação de metano). As reações exotérmicas fornecem energia para as reações endotérmicas na forma de calor.

Como as reações envolvendo o oxigênio livre (reações de combustão) são essencialmente completadas durante o processo de gaseificação, as Reações 6, 7 e 8 não são consideradas para a determinação da composição do gás de equilíbrio. As três reações heterogêneas, Reações 9, 10 e 11, são suficientes (HIGMAN e BURGT, 2008).

As Reações 6, 9, 10 e 11 descrevem os quatro modos de como a biomassa pode ser gaseificada. Dependendo dos objetivos da planta de gaseificação, a produção de CO, H₂ ou CH₄ pode ser maximizada. A reação de *Boudouard* passa a ser mais importante na produção de monóxido de carbono. A reação de gás-vapor (Reação 11) é a base de todo processo de gaseificação hidrogenado. A Reação 12 deve ser priorizada quando o objetivo é a produção de metano (HIGMAN e BURGT, 2008).

Os fatores que afetam a condição de equilíbrio dos gases são temperatura, pressão, umidade do combustível, teor de oxigênio no reator e o tipo de combustível (LORA, GÓMEZ e CORTEZ, 2009).

2.6.3 Tipos de gaseificadores

Bruno, Puig-Arnavat e Coronas (2010), em uma revisão recente sobre os modelos de gaseificação, afirmam que os gaseificadores podem ser classificados quanto à pressão de trabalho, ao design dos reatores e à fonte de energia (Tabela 8). Todavia, o projeto dos reatores é destacado como característica técnica mais importante, pois a maioria dos gaseificadores em comercialização ou em fase de desenvolvimento é classificada segundo o tipo de leito utilizado.

Tabela 8 – Classificação dos gaseificadores.

Tipo do reator	Leito fixo	Contracorrente (<i>updraft</i>) Concorrente (<i>downdraft</i>) Corrente cruzada (<i>crossflow</i>)
	Leito fluidizado	Borbulhante Circulante
Pressão de trabalho	Baixa pressão	Atmosféricos
	Pressurizados	Até 0,6 MPa (59,2 atm)
Fonte de energia	Gaseificação direta	Energia térmica é fornecida pela oxidação parcial da biomassa
	Gaseificação indireta	Energia térmica é suprida por fonte externa

Fonte: adaptado de BRUNO, PUIG-ARNAVAT e CORONAS (2010).

Ainda de acordo com Bruno, Puig-Arnavat e Coronas (2010), dentre os diversos tipos de gaseificadores existentes, os de leito fixo são os mais utilizados e com tecnologia mais difundida. Em um estudo realizado com 50 empresas fabricantes de plantas comerciais de gaseificação na Europa, Estados Unidos e Canadá, foi constatado que 80% construíam plantas de leito fixo e 20% de leito fluidizado.

2.6.3.1 Gaseificadores de leito fixo

Os gaseificadores de leito fixo destacam-se pelo escoamento do combustível por gravidade, com o leito movendo-se do topo para o fundo do reator à medida que a biomassa é

consumida. É o tipo mais simples de gaseificador, e o único indicado para aplicações de pequeno porte, podendo ser usado na alimentação de motores em sistemas de 100 kW a 10 MW apenas (REED e DAS, 1988; SALES, 2007).

Os gaseificadores de leito fixo são classificados, de acordo com o movimento da corrente gasosa através do leito de combustível, em gaseificadores de fluxo ascendente (*updraft*) ou de fluxo descendente (*downdraft*). Os gaseificadores de corrente descendente também são chamados de concorrentes, pois os fluxos da biomassa a ser gaseificada e do agente gaseificador têm direção e sentido iguais. Quando os fluxos têm a mesma direção e sentidos opostos, a gaseificação é chamada também de contracorrente.

a) Gaseificadores de fluxo ascendente (*updraft*)

O gaseificador de fluxo ascendente (*updraft*) é o projeto mais antigo de gaseificação. Foi o principal gaseificador por 150 anos e ainda hoje é utilizado na gaseificação do carvão mineral e da biomassa, em menor escala. No Brasil, algumas empresas de produção de CaO (cal) empregam este tipo de gaseificador, gaseificando madeira para gerar gás combustível, usado nos fornos de calcinação (SANTOS, 2006). Na África do Sul, os gaseificadores *updrafts* Lurgi desenvolvidos durante a Segunda Guerra Mundial são usados atualmente na produção de gasolina a partir do carvão mineral (HENRIQUES, 2009).

A geometria de um gaseificador contracorrente é apresentada pela Figura 13. A biomassa é introduzida pela parte superior e o ar pela parte inferior, através de uma grelha. Dessarte, a biomassa desce em contracorrente com o agente gaseificador e sofre em sequência os processos de secagem, pirólise, redução e combustão.

A grelha é o local onde o agente de gaseificação reage com a biomassa para formar gás carbônico e água a elevadas temperaturas. Imediatamente acima da grelha, o carbono fixo remanescente após a liberação dos voláteis é queimado, elevando a temperatura na zona de combustão (oxidação), podendo atingir 1300°C (MCKENDRY, 2002c; HENRIQUES, 2009). As cinzas caem através da grelha para a zona de cinzas e os gases quentes sobem para serem reduzidos. Enquanto o gás ascende, CO₂ e H₂O reagem endotermicamente com o carvão para formar CO e H₂; as reações de redução ocorrem na zona de redução, alcançando temperaturas

próximas de 750°C (REED e DAS, 1988). Abaixo de 700°C, as taxas de reações de gaseificação caem significativamente e praticamente cessam.

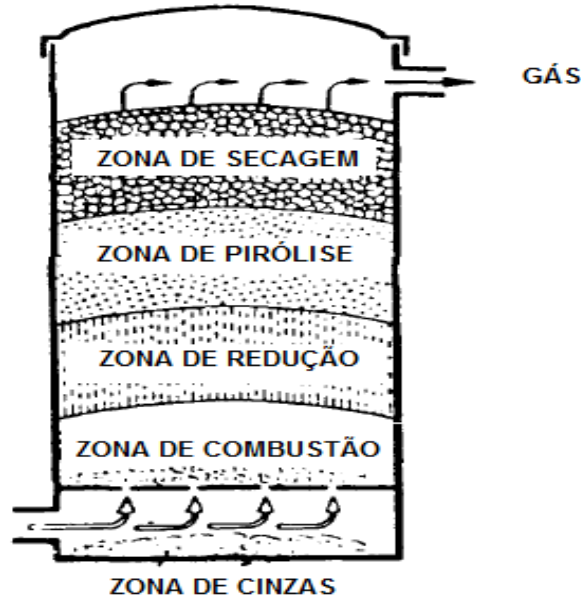


Figura 13 – Geometria de um gaseificador contracorrente.

Fonte: adaptado de REED e DAS (1988).

Ao continuarem subindo, os gases trocam calor com a corrente de sólidos; a biomassa é pirolisada e os componentes voláteis são liberados. Na zona de pirólise, a baixa temperatura gera óleo pirolítico (vapor) e alcatrão. O óleo condensa e deixa o gaseificador com o gás produzido; do alcatrão, parte se condensa sobre a biomassa mais acima, parte deixa o gaseificador com o gás. Pelo fato de ser carregado de alcatrão, o poder calorífico do gás produzido é elevado e a eficiência global de energia do processo é alta. Como consequência, o líquido pirolítico formado, não craqueado na zona de combustão, pode causar incrustações e entupimentos em tubulações do equipamento (DE FEO *et al.*, 2003; HENRIQUES, 2009).

Por fim, na zona de secagem, a biomassa a ser gaseificada e o gás combustível gerado trocam calor, secando a biomassa e arrefecendo o gás para cerca de 200-300°C. Incorporados dos materiais voláteis resultantes da pirólise e da umidade da biomassa, os gases saem pela parte superior do gaseificador. As cinzas resultantes, ainda com uma fração do combustível não convertido em gás, deixam o gaseificador pela base (CORRÊA NETO, 2001; SANTOS, 2006). O efeito filtrante da biomassa ajuda a produção de um gás com baixo teor de particulados e baixa velocidade (MCKENDRY, 2002c; DE FEO *et al.*, 2003).

Podem ser observadas com mais detalhes na Figura 14 as diversas regiões encontradas em um gaseificador contracorrente, o perfil de temperatura e a composição dos gases.

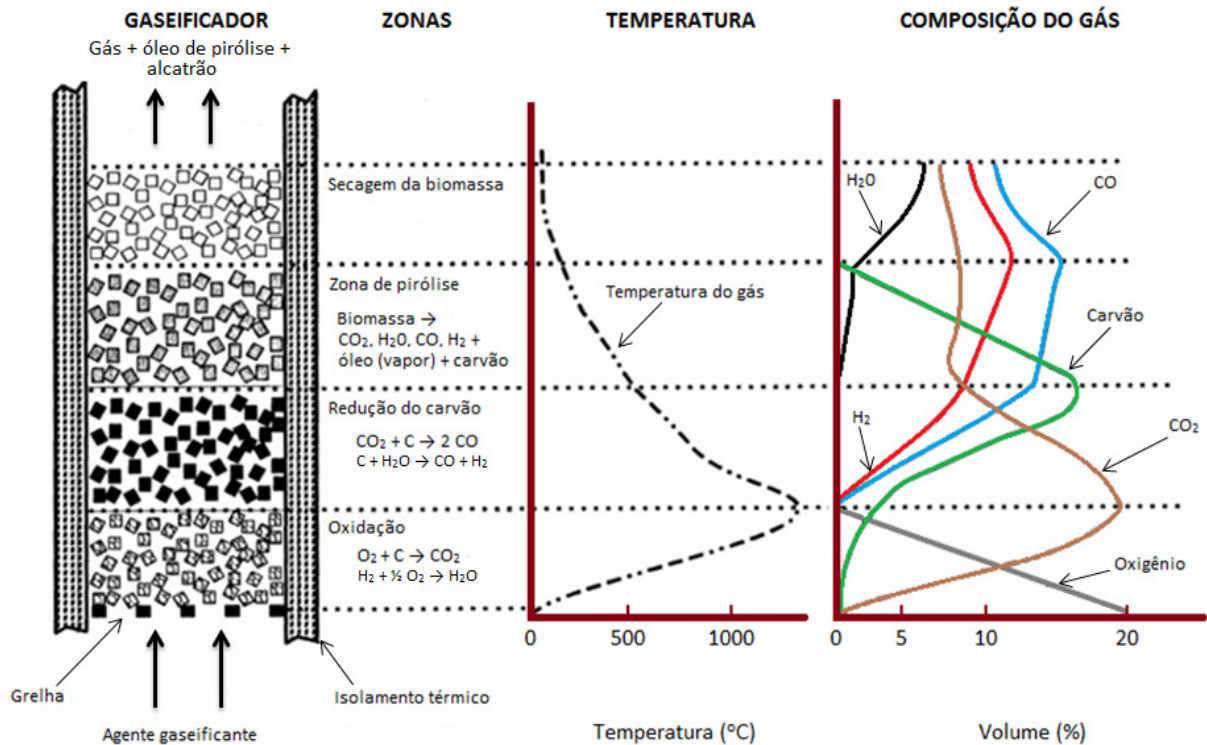


Figura 14 – Processo de gaseificação contracorrente, com detalhe para o perfil de temperatura ao longo do reator e a composição dos gases formados.

Fonte: adaptado de SANTOS (2006).

Devido à baixa temperatura, é elevado o teor de alcatrão no gás produzido. Deve-se, portanto, evitar o seu uso direto em motores de combustão interna, caldeiras e fornos, pois o alcatrão, quando condensa, entope tubulações, cola as válvulas de admissão e escape da mistura ar/combustível e suja os cilindros do motor. Faz-se necessário que ocorra a lavagem dos gases, com o objetivo de minimizar a presença de alcatrão no gás final. No entanto, após este procedimento, observa-se, conseqüentemente, uma perda do calor sensível que diminui a eficiência energética global do processo. A água utilizada na lavagem constitui um foco de poluição ambiental nos casos de grandes unidades de processamento (HENRIQUES, 2009).

As características típicas do gás produto de diversos tipos de reatores foram estudadas por Bridgwater, Toft e Brammer (2002). A Tabela 9 apresenta os valores encontrados pelos autores para o gaseificador de leito fixo *updraft* ventilado a ar.

Tabela 9 – Características do gás produto em gaseificador *updraft*.

Componente	<i>Updraft</i> [%]
H ₂	11
CO	24
CO ₂	9
CH ₄	3
N ₂	53
<i>Poder calorífico [MJ/Nm³]</i>	5,4

Fonte: adaptado de BRIDGEWATER, TOFT e BRAMMERR (2002).

b) Gaseificador de fluxo descendente (*downdraft*)

O fluxo descendente é a tecnologia de gaseificação mais utilizada e difundida. Durante a 2ª Guerra Mundial, a maioria dos veículos que utilizavam gás como combustível estava equipada com gaseificadores *downdraft* (REED e DAS, 1988). Neste tipo de gaseificador, a biomassa e o ar movem-se no mesmo sentido, ou seja, a biomassa desce em concorrência com o ar e sofre, em sequência, os processos de secagem, pirólise, combustão e redução. Como consequência, o gás produto deixa o gaseificador após passar pela zona quente, o que permite quebra de até 99% do alcatrão formado durante a gaseificação (MARTINEZ, ANDRADE e LORA, 2008).

Ao ser introduzido no reator, o agente gaseificador entra em contato com a biomassa ainda não reagida. O material sólido e o agente sofrem processos de secagem e preaquecimento, principalmente por troca de calor por radiação com a região de pirólise. Nesta região, o agente aquecido reage com a biomassa, produzindo gases não condensáveis, carvão vegetal residual e alcatrões. Ao ser atingida a marca dos 200°C, ocorre a liberação dos combustíveis voláteis. Estes voláteis, ao entrarem em ignição com o ar descendente, formam uma chama no entorno das partículas, consumindo-as até o esgotamento de toda a matéria volátil, restando de 5% a 15% de carvão vegetal residual (SANTOS, 2006; HENRIQUES, 2009). O carvão residual entra em combustão (pela presença de oxigênio no meio) e, por isso, a temperatura máxima do processo ocorre nesta região.

Em seguida, os produtos da combustão reagem com o carvão vegetal na zona de redução, gerando mais CO e H₂. Como as principais reações que ocorrem nesta região são

endotérmicas, a temperatura do gás cai abaixo de 800°C, temperatura na qual as reações de gaseificação ficam praticamente inexistentes. O gás produto escapa para a atmosfera a uma temperatura média de 700°C. As cinzas advindas deste processo possuem uma quantidade de carbono ainda não reagido (algo entre 4% e 8% da massa alimentada) e passa através da grelha para disposição (HENRIQUES, 2009).

A Figura 15 ilustra as regiões encontradas em um gaseificador *downdraft* típico, como também os perfis de temperatura e composição do gás produto.

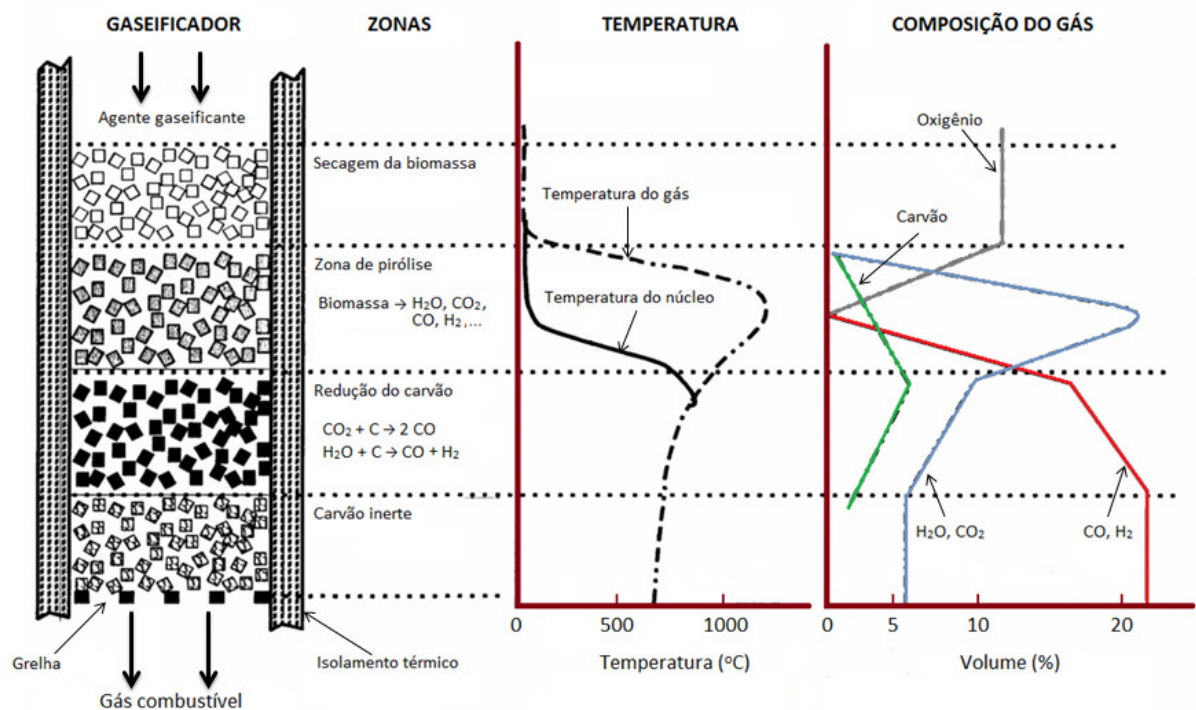


Figura 15 – Processo de gaseificação concorrente, com destaque para as zonas de gaseificação, o perfil de temperatura e a composição do gás produto.

Fonte: adaptado de SANTOS (2006).

Não há troca de calor antes do escape do gás; o resultado é um gás limpo, mas com poder calorífico menor do que aquele produzido pela gaseificação contracorrente. Entretanto, apesar de possuir menor teor de alcatrão se comparado ao modelo *updraft*, o gás gerado apresenta maior teor de particulados, pois não sofre processo de filtragem (MCKENDRY, 2002c; DE FEO *et al.*, 2003).

O gaseificador *downdraft* é particularmente vulnerável a problemas causados por combustíveis com alto teor de cinzas e a variações no teor de umidade. Materiais com

umidade elevada ($> 20\%$ m/m) apresentam dificuldades de aquecimento e secagem, devido à evaporação da água contida no interior das partículas, que retarda ou até impede a formação da zona de pirólise, levando à produção de gases com elevado teor de alcatrão (SANTOS, 2006), portanto, é necessária uma pré-secagem da biomassa. Para pequenas unidades, esta pré-secagem não configura maiores inconvenientes técnicos ou econômicos, porém, para instalações de grande porte, que exigem o manuseio e estocagem de milhares de toneladas mensalmente, a etapa de secagem deve ser considerada com parte integrante do processo de gaseificação (HIGMAN e BURGT, 2008; HENRIQUES, 2009).

Como os gases deixam o gaseificador a elevadas temperaturas, a eficiência global de energia de um gaseificador *downdraft* é baixa. Em contrapartida, o risco de entupimentos e incrustações diminui, uma vez que as substâncias voláteis contaminantes pouco se condensam (LORA, GÓMEZ e CORTEZ, 2009). Ademais, sendo o teor de alcatrão baixo, o gás não precisa ser lavado e pode ser usado ainda quente. Os valores típicos da composição do *syngas* gerado em gaseificadores *downdraft* a ar e a oxigênio são mostrados na Tabela 10. A comparação entre os gaseificadores *downdraft* e *updraft* é feita na Tabela 11

Tabela 10 – Valores típicos da composição do gás combustível gerado em gaseificadores *downdraft* utilizando ar atmosférico e oxigênio como agentes gaseificantes.

Componente	<i>Downdraft</i> a ar [%]	<i>Downdraft</i> oxigenado [%]
H ₂	17	32
CO	21	48
CO ₂	13	15
CH ₄	1	2
N ₂	48	3
<i>Poder calorífico [MJ/Nm³]</i>	5,7	10,4

Fonte: adaptado de BRIDGEWATER, TOFT e BRAMMER (2002).

Tabela 11 – Tabela comparativa entre os gaseificadores *downdraft* e *updraft*.

	Vantagens	Desvantagens
<i>Updraft</i>	Construção muito simples e robusta, com tecnologia comprovada. Alto potencial para conversão de carbono; Habilidade para operar com materiais de elevado teor de água e materiais inorgânicos, como lodo residual do tratamento de esgoto; Baixa temperatura dos gases de saída e alta eficiência térmica; Produz gás adequado para queima direta; Alto tempo de residência dos sólidos;	Grande variação de temperatura ao longo do reator; Gás produzido com elevado teor de alcatrão e particulado; Necessidade de um sistema de limpeza robusto antes de aplicações em motores, turbinas ou para geração de gás de síntese; A granulometria do combustível alimentado tem de ser uniforme para evitar perda de carga elevada no leito ou formação de canais preferenciais, o que encarece o processo; Capacidade de <i>scale-up</i> limitada.
<i>Downdraft</i>	Construção relativamente simples e sistema de gaseificação comprovado; Gás gerado com baixo teor de alcatrão e particulado, podendo ser usado em motores sem grandes modificações; Consumem entre 99% a 99,9% do alcatrão; assim, o gás gerado pode ser transportado em tubulações e utilizado em motores com um mínimo de limpeza; Pouco arraste de cinzas, reduzindo a necessidade de sistemas de limpeza de alta eficiência (mais caros); Alto potencial para conversão de carbono; Adequado para sistemas com capacidade entre 20 e 200 kW.	O combustível necessita ter baixa umidade (< 20%); Grande variação de temperatura ao longo do reator, com formação de zonas bem definidas; Alta temperatura do gás de saída (700°C): a menos que haja algum aproveitamento (pré-aquecimento do ar ou secagem do combustível), esta energia térmica é perdida; Possibilidade de fusão das cinzas, uma vez que as temperaturas de operação são muito elevadas; Restrição de granulometria e tipo de matéria-prima; Potencial de <i>scale-up</i> limitado a sistemas com capacidade de 250 kW.

Fonte: adaptado de HENRIQUES (2009); SANTOS (2006); BRUNO, CORONAS e PUIT-ARNAVAT (2010).

2.6.3.2 Reatores de leito fluidizado

A gaseificação em leito fluidizado (LF) foi originalmente desenvolvida para resolver os problemas operacionais da gaseificação de leito fixo, principalmente a restrição à utilização de matérias-primas com elevado teor de cinzas, e aumentar a eficiência global do sistema (DE FEO *et al.*, 2003). Porém, de acordo com Lora, Gómez e Cortez (2009), apesar do desenvolvimento de tecnologias promissoras, ainda se busca um equipamento simples, eficiente e econômico para comercialização mundial.

Fluidização é o termo aplicado ao processo no qual um leito fixo de sólidos finos, normalmente argila ou areia, é transformado em um estado quase-líquido (“*liquid-like*”) pelo contato com o gás ascendente (agente gaseificante). O efeito do fluxo de ar forçado para cima produz um leito de biomassa em suspensão de funcionamento isotérmico, de 700-900°C, portanto, mais baixo que as temperaturas alcançadas nos gaseificadores de leito fixo (MCKENDRY, 2002c; DE FEO *et al.*, 2003).

A Figura 16 ilustra o processo de funcionamento de um gaseificador de leito fluidizado. Primeiramente, o agente gaseificador é forçado a entrar no reator pelos bicos injetores, o que causa o aumento da resistência do leito de partículas ao movimento vertical do ar; observa-se uma elevação da pressão na grelha. Com o aumento da velocidade de entrada do agente gaseificador (V_{ag}) e consequente elevação da pressão na grelha, as partículas tendem a se reorganizar, aumentando o leito e diminuindo a resistência à passagem do ar. Mantendo-se o aumento de velocidade, a força de arrasto se iguala ao peso das partículas, num processo chamado de fluidização incipiente. Neste momento, as partículas começam a se descolar umas das outras e ficam suspensas: o sistema fluido-partícula passa a se comportar como um líquido. A velocidade na fluidização incipiente é chamada de velocidade mínima de fluidização (V_{mf}) (CORRÊA NETO, 2001; SANTOS, 2006; HENRIQUES, 2009).

Ao se aumentar ainda mais a velocidade de entrada do agente de fluidização, o leito passa a não mais se expandir uniformemente. A partir daí, duas fases podem ser observadas na seção transversal do leito: bolhas (isentas de partículas sólidas) e emulsão (mistura de gás e partículas sólidas). Uma vez que as bolhas são responsáveis por grande escoamento de material particulado, o leito é levado a uma situação em que as partículas são arrastadas pelo gás para a região de borda livre (*freeboard*).

A elevação da vazão de entrada apenas acarreta o aumento do número e tamanho de bolhas, sem elevar a pressão na base da grelha. Quando a velocidade é alta o bastante para provocar o arraste de todas as partículas do leito, o regime torna-se pneumático. Nesta situação, a velocidade do gás atinge a velocidade terminal das partículas (V_t) e começa a haver um arraste do material mais fino, diminuindo a altura do leito e a pressão na base da grelha.

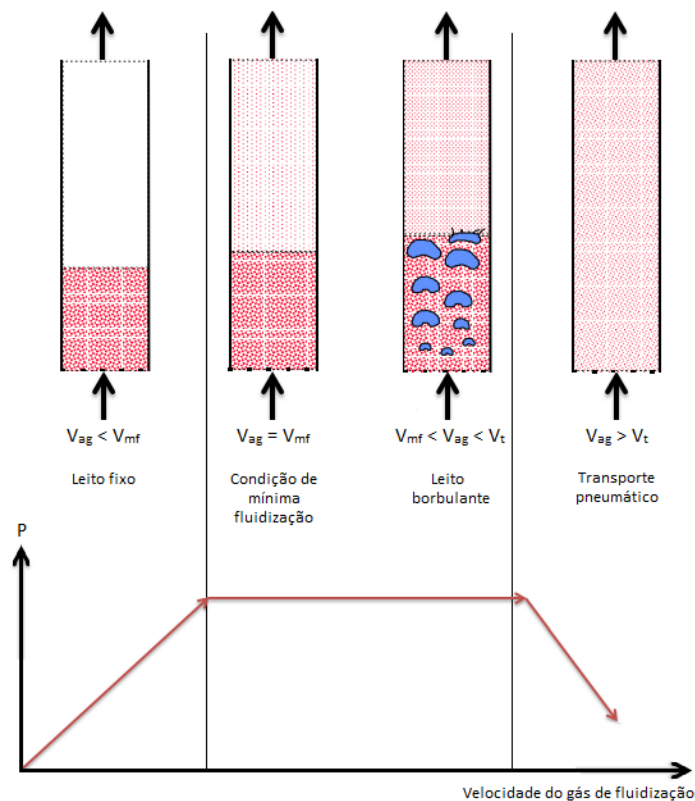


Figura 16 – Evolução da pressão na base da grelha pelo aumento da vazão do agente fluidizante.

Fonte: adaptado de BRASIL (2002).

A maior aproximação entre o combustível e o elemento fluidizante aumenta as taxas de reação e facilita os processos de transferência de massa e energia. Ao mesmo tempo, o contato entre o material volátil e as partículas inertes favorece a uniformidade da temperatura em todo o leito e a eficiência da transferência de calor. Nestas condições, as zonas de pirólise, combustão e redução são contínuas.

Os dois tipos principais de gaseificadores de leito fluidizado em uso são o circulante e o borbulhante. Neste último, a velocidade do agente de fluidização varia entre 1-3 m/s; assim,

a expansão do leito inerte limita-se apenas à zona inferior do gaseificador. Leitos de areia e carvão animal não saem do reator devido à baixa velocidade do gás. Por outro lado, a velocidade ascendente do agente gaseificador do modelo de leito circulante varia entre 5-10 m/s. Por conseguinte, o leito expandido ocupa o reator inteiro e uma fração do material do leito é carregada para fora do reator junto com a corrente de gás. Esta fração é capturada e reciclada no reator utilizando um ciclone, ou outro dispositivo semelhante, que intercepta a corrente de gás (MCKENDRY, 2002c; DE FEO *et al.*, 2003). Gaseificadores de leito fluidizado borbulhante e circulante são mostrados esquematicamente na Figura 17.

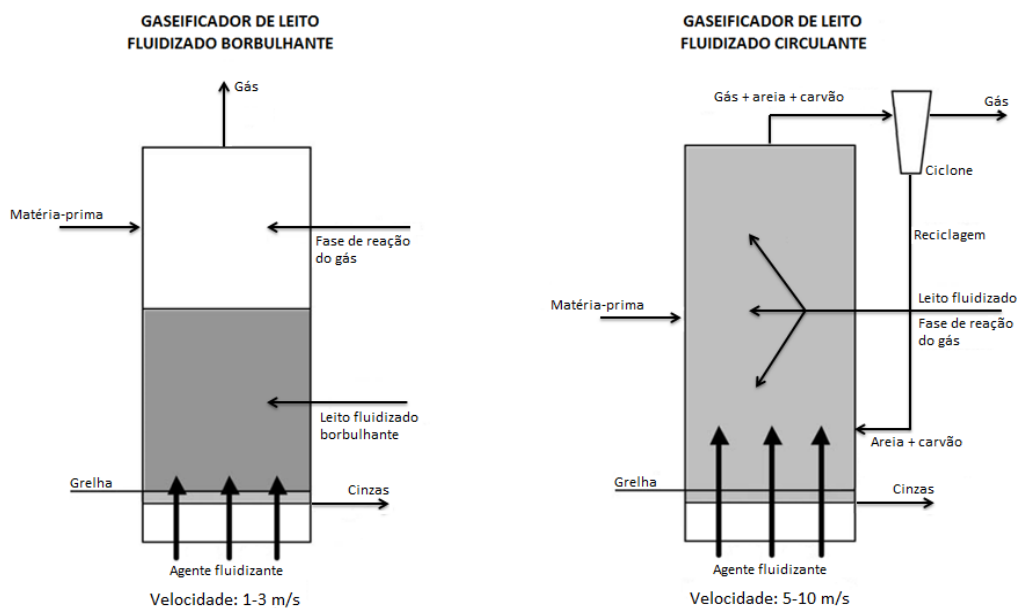


Figura 17 – Esquema de gaseificador de leito borbulhante e circulante.
Fonte: adaptado de DE FEO *et al.* (2003).

O leito é aquecido por combustível auxiliar (geralmente GLP) até que a temperatura se aproxime da temperatura de regime estacionário de projeto, da ordem de 900°C, quando a biomassa passa a alimentar o reator (MCKENDRY, 2002c). Nesta faixa de temperatura, apesar de serem menores os teores emitidos de enxofre, material particulado e óxidos de nitrogênio, o craqueamento do alcatrão não será completo (LORA, GÓMEZ e CORTEZ, 2009). O resultado é um gás com teor de alcatrão moderado (tipicamente $\leq 1-3 \text{ g/Nm}^3$). Para produzir um gás completamente isento de alcatrão e voláteis, seriam necessárias temperaturas no leito entre 1100°C e 1200°C (CORRÊA NETO, 2001).

Além de alguma quantidade de alcatrão e voláteis, o gás produzido pode também conter carbono não queimado e parte das cinzas contidas originalmente no combustível. Tanto o carbono não queimado quanto as cinzas devem ser removidos por sistema de limpeza. A composição típica do gás combustível gerado em gaseificadores de leito fluidizado é mostrada na Tabela 12.

Tabela 12 – Composição típica do gás combustível gerado em gaseificadores de leito fluidizado

Componente	Leito fluidizado circulante	Leito fluidizado borbulhante
H ₂	15	31
CO	47	48
CO ₂	15	0
CH ₄	23	21
N ₂	0	0
<i>Poder calorífico [MJ/Nm³]</i>	<i>16,1</i>	<i>17,4</i>

Fonte: adaptado de BRIDGEWATER, TOFT e BRAMMER (2002).

A tecnologia de leito fluidizado apresenta perspectivas promissoras e atualmente é alvo de pesquisas abrangentes. As vantagens e desvantagens dos gaseificadores de leito fluidizado são resumidas na Tabela 13.

Tabela 13 – Vantagens e desvantagens dos gaseificadores de leito fluidizado.

Vantagens	Desvantagens
Alta flexibilidade na utilização de biomassas com diferentes composições e tamanhos;	O alto conteúdo de cinzas e material particulado no gás;
Facilidade no controle da temperatura de reação pela variação na alimentação do agente gaseificador e do combustível;	Teores de alcatrão moderados, uma vez que a temperatura de operação é relativamente mais baixa;
Gás produto de poder calorífico médio, com elevado conteúdo de metano.	O gás gerado tende a conter carbono não queimado, que é arrastado com as cinzas.
A necessidade mínima de pré-processamento dos insumos antes da alimentação;	A maior temperatura dos gases de saída dificulta o processo de limpeza;
O mais indicado para sistemas com alta potência volumétrica, com capacidade igual ou superior a 1 MW.	Respostas lentas às mudanças de consumo do gás produzido.

2.6.3.3 Gaseificação indireta

A principal vantagem da gaseificação indireta é a alta qualidade do gás produto em contraste com os maiores custos de investimento e manutenção do reator (DE FEO *et al.*, 2003). Devido à ausência de nitrogênio no agente de gaseificação, a gaseificação indireta aumenta a eficiência volumétrica e produz um gás de maior PC. Apesar de reduzir o custo de recuperação de energia e de limpeza do gás produto, a gaseificação indireta permanece sendo um processo muito complexo e de custos elevados de investimento.

Os reatores usados para gaseificação indireta são agrupados em gaseificadores indiretos a gás e gaseificadores indiretos a carvão, dependendo da fonte interna de energia.

A gaseificação indireta a gás utiliza um gaseificador de leito fluidizado a vapor com tubos trocadores de calor com o leito. Uma fração do gás combustível é queimada com o ar em um combustor (pré-câmara) e os produtos de combustão quentes proporcionam calor para a gaseificação da matéria-prima, conforme pode ser observado na Figura 18.

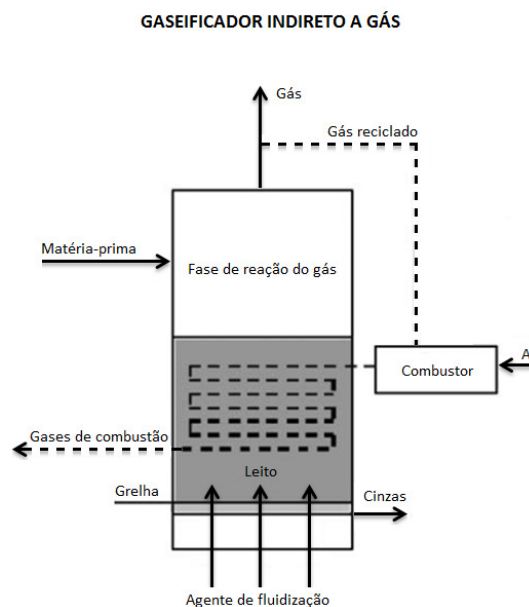


Figura 18 – Gaseificação indireta a gás.
Fonte: adaptado de DE FEO *et al.* (2003).

O gaseificador indireto a carvão é composto por dois reatores separados: um reator de leito circulante, que converte biomassa em gás produto e um combustor também de leito

circulante, que queima o carvão residual para proporcionar o calor necessário à gaseificação da biomassa. O leito arenoso circula entre os dois reatores para transferência de calor.

Gases de combustão, areia quente e carvão residual deixam o combustor em direção a um ciclone (vide Figura 19). Os gases de combustão são liberados na atmosfera e a areia aquecida e o carvão residual direcionam-se à base do gaseificador. A areia quente fornece o calor necessário para que o processo de gaseificação ocorra. Concomitantemente, areia fria, gás combustível e carvão deixam o gaseificador pela parte superior e são separadas em outro ciclone. O gás produzido deixa o sistema de gaseificação para abastecer algum processo industrial e a areia resfriada volta à base do combustor para ser novamente aquecida.

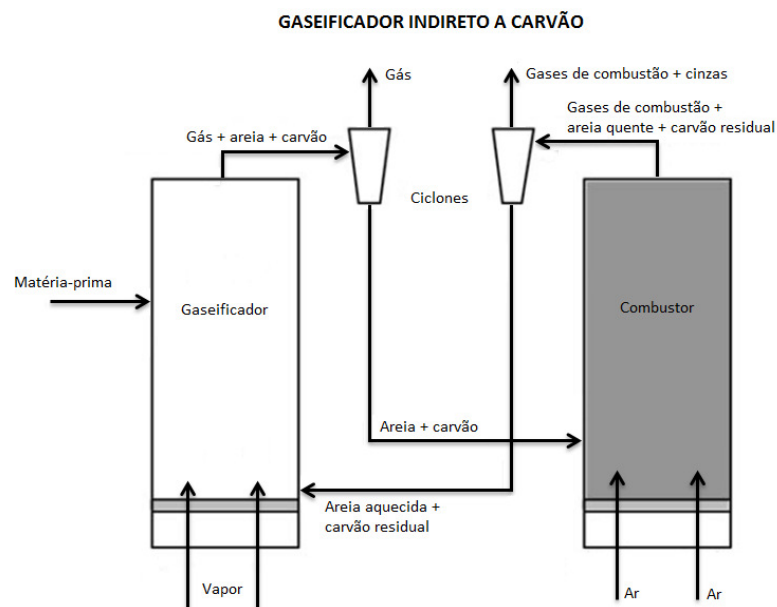


Figura 19 – Gaseificador indireto a carvão.
Fonte: adaptado de DE FEO et al. (2003).

2.6.3.4 Gaseificadores pressurizados e atmosféricos

A aplicação é o fator determinante para a escolha da gaseificação pressurizada ou atmosférica. Os gaseificadores pressurizados tendem a ser mais caros e complexos, pois é maior a sofisticação tecnológica dos seus componentes. Em compensação, a eficiência do sistema é aumentada, uma vez que não há necessidade de comprimir o gás combustível antes de sua injeção em uma turbina a gás. Consequentemente, há a eliminação de perdas

operacionais e redução da potência dos equipamentos auxiliares. Por isso, os gaseificadores pressurizados são muito usados para a geração de energia nos ciclos termelétricos.

Outra vantagem dos gaseificadores pressurizados reside no fato de a limpeza poder ser realizada a quente, reduzindo as perdas térmicas. Nos sistemas atmosféricos, a limpeza a frio pode causar a condensação de alcatrões e perda de poder calorífico (HENRIQUES, 2009).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia para desenvolvimento desta pesquisa foi dividida em três etapas: coleta e preparo da biomassa, caracterização físico-química da biomassa e ensaios de gaseificação.

3.1 COLETA E PREPARO DA BIOMASSA

3.1.1 Coleta da biomassa

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas a casca e a torta das mamonas BRS 188 Paraguaçu e BRS 149 Nordestina, plantadas no estado de Pernambuco e adquiridas da Usina de Biodiesel de Pesqueira. Trata-se de espécies adaptadas para a cultura familiar no Nordeste, tolerantes à seca e de frutos indeiscentes, ou seja, frutos que não se abrem de maneira espontânea quando adultas, retendo as sementes. No âmbito do sistema agrícola, essa característica é desejada, pois possibilita a colheita das sementes caídas, reduzindo as perdas no campo (PERES, ALMEIDA e CASTELLETTI, 2006). Os cultivares com frutos indeiscentes também apresentam como vantagens as possibilidades de realizar colheita única e de as plantas ficarem mais tempo aguardando o momento da colheita (BRASIL, 2006).

3.1.2 Processo de pelletização

Pelo método do quarteamento, conforme NBR 10.007/2004: *Amostragem de resíduos sólidos*, foram separados os lotes da casca e da torta de mamona para pelletização. Antes do adensamento, os lotes escolhidos passaram por novo quarteamento para separação das amostras a serem caracterizadas. As biomassas foram adensadas *in natura*, sem passar por nenhum tratamento preliminar, em peletizador de pequeno porte de capacidade de processamento de 100 kg de biomassa por hora, fabricado pela Xuzhou Orient Industry Co. Ltda. (Figura 20). Aos parafusos que exercem a pressão dos rolos compressores sobre a matriz de disco foi aplicado um torque de 200 Nm, ajustado com o auxílio de um Torquímetro de Estalo Reversível SATA. O torque aplicado representa 80% da carga máxima suportada

pelos parafusos. Foi monitorada a temperatura de operação do peletizador através de um termopar MINIPA tipo K.

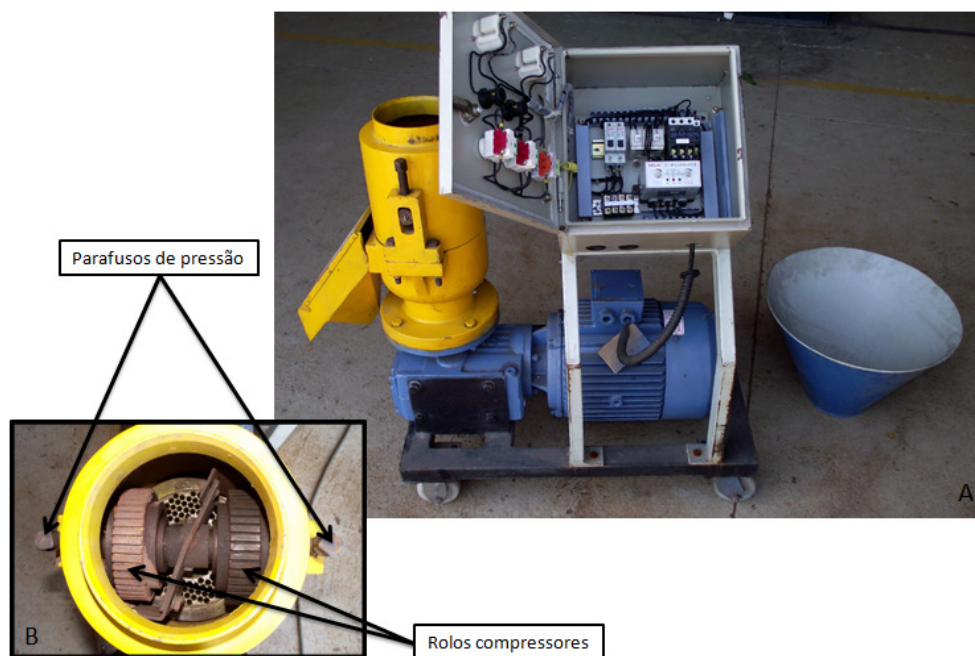


Figura 20 – Equipamento usado para adensamento da biomassa (A). Detalhe para os parafusos de pressão, os rolos compressores e a matriz de disco (B).

Através do monitoramento da temperatura de processo, foi possível observar que a pelletização ocorreu a temperaturas de 120°C, acima do ponto de ebulição da água. Portanto, a prensagem promoveu uma pré-secagem da biomassa.

3.1.3 Preparo da biomassa *in natura* para os ensaios laboratoriais

Após a coleta, as amostras representativas de casca e torta de mamona *in natura* caracterizadas em ensaios laboratoriais foram separadas pelo método do quarteamento, conforme NBR 10.007/2004.

Para os ensaios laboratoriais de caracterização energética e físico-química, cada grupo passou por um tratamento prévio, quando necessário, que consistiu nas etapas de pulverização, homogeneização e densificação, de acordo com a norma ABNT NBR 6.923/1981: *Carvão vegetal – Amostragem e preparação da amostra*. Segundo esta norma, na

preparação de amostras de resíduos de biomassa para ensaios laboratoriais, é necessário promover a secagem ao ar, seguido de moagem de pequenos volumes de material. Para as etapas de pulverização e homogeneização, foi utilizado um micromoinho com rotor vertical de facas MARCONI, modelo MA-48, o qual promove o aumento da superfície de contato da biomassa pela ação de facas cortantes e força as partículas reduzidas a passarem por peneira de Mesh 20 (0,841 mm). Quando necessária, a densificação para os ensaios de caracterização da biomassa *in natura* foi feita em prensa manual, seguindo as etapas descritas nas Figuras 21 a 25.



Figura 21 – Deposição da biomassa tratada na prensa manual.



Figura 22 – Biomassa no molde do *pellet* (estágio pré-compactação).



Figura 23 – Compactação da biomassa.



Figura 24 - Retirada da biomassa adensada.



Figura 25 – Biomassa adensada.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

3.2.1 Caracterização da biomassa *in natura*

As características fundamentais que foram determinadas para a biomassa *in natura* estão listadas na primeira coluna da Tabela 14. A segunda coluna da Tabela 14 apresenta as normas e métodos que foram aplicados durante os ensaios laboratoriais para obtenção dos resultados.

Tabela 14 – Características físico-químicas e energéticas avaliadas e normas utilizadas.

Características	Metodologia
Composição granulométrica da torta de mamona	ABNT NBR NM 248/2003: <i>Agregados – determinação da composição granulométrica.</i>
Teor de óleo residual da torta de mamona	ABNT NBR 13.358/1995: <i>Banho residual e efluente líquido – Determinação do teor de óleo e graxas – Método de ensaio.</i>
Teor de umidade	ABNT NBR 14.929/2003: <i>Madeira – Determinação do teor de umidade de cavacos – Método por secagem em estufa.</i>
Densidade a granel	ABNT NBR 6.922/1981: <i>Carvão vegetal – Ensaios físicos para determinação da massa específica (densidade a granel).</i>
Poder calorífico	ABNT NBR 8.633/1984: <i>Carvão vegetal - Determinação do poder calorífico - Método de ensaio pela bomba calorimétrica.</i>
Composição imediata	ABNT NBR 8.112/1986: <i>Carvão vegetal - Análise imediata - Método de ensaio.</i>
Composição elementar	ASTM D5373/2008: <i>Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, Nitrogen and Sulfur in Laboratory Samples of Coal.</i> ASTM D4208/2007: <i>Standard Test Method for Total Chlorine in Coal by the Oxygen Bomb Combustion/Ion Selective Electrode Method</i>
Análise bromatológica	Método de Van Söest e Robertson (1985)

Cada ensaio laboratorial foi repetido 5 vezes, para cálculo da média amostral e intervalo de confiança. A média amostral $\bar{x}$ foi obtida dividindo-se a soma das observações

pelo número delas. O erro de estimativa (EE), a distância máxima entre a estimativa pontual e o valor do parâmetro real, foi calculado para um índice de confiança de 95% a partir dos dados de probabilidade da distribuição de *Student* com γ graus de liberdade, sendo γ o número de ensaios diminuído de uma unidade. Denominou-se Intervalo de Confiança (IC) o intervalo de valores – delimitado por um valor mínimo e outro máximo – utilizado para estimar a média da população, de maneira que se possa afirmar que o verdadeiro valor da média está contido dentro deste intervalo (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2010). O IC fornece o intervalo dentro do qual a média populacional estará contida em 95% das vezes, ao retirarem-se infinitas amostras.

O intervalo de confiança para a média populacional a partir da distribuição de *Student* foi dado pela Equação 3.

$$\bar{x} - t_{N-1} \frac{s}{\sqrt{N}} < \mu < \bar{x} + t_{N-1} \frac{s}{\sqrt{N}} \quad [\text{Equação 3}]$$

3.2.1.1 Composição granulométrica da torta de mamona

A torta de mamona *in natura* adquirida da Usina de Biodiesel de Pesqueira apresentou-se como um conglomerado de partículas sólidas granulares polidispersas, isto é, como uma mistura de diferentes tamanhos. Foi necessário, portanto, realizar a determinação das características granulométricas e de distribuição de tamanhos da torta de mamona através do uso de peneiras padronizadas. Este método de caracterização consiste na separação mecânica das diferentes frações do material por meio do uso de um conjunto de peneiras de abertura de furos conhecida e colocadas uma acima da outra de forma gradativa, começando com a peneira de maior abertura, em conformidade à norma ABNT NBR NM 248/2003: *Agregados – determinação da composição granulométrica*. As partículas com dimensão característica maior que a abertura da peneira correspondente ficam retidas na peneira; da mesma forma, as partículas com dimensão característica menor que a abertura passam através dela.

Foram peneirados $(10,00 \pm 0,01)$ kg de biomassa em uma peneira mecânica vibratória BERKEL, utilizando-se as malhas de $\frac{1}{2}$ polegada e $\frac{1}{4}$ polegada e Mesh 4, 8, 16, 30 e 50 (respectivamente, 12,7 mm, 6,35 mm, 4,76 mm, 2,38 mm, 1,19 mm, 0,595 mm e 0,297 mm).

As massas das frações granulométricas foram calculadas determinando-se individualmente a massa contida em cada peneira e dividindo-se o resultado pelo valor inicial peneirado. A dimensão característica D_c , que representa cada conglomerado de partículas das frações mássicas, foi estimada de acordo com a equação descrita por Lora, Gómez e Cortez (2009), Equação 4.

$$D_c = \left[\frac{(X_p^2 + X_r^2) * (X_p + X_r)}{4} \right]^{1/3} \quad [\text{Equação 4}]$$

Sendo X_p e X_r , respectivamente, as aberturas standardizadas da peneira pela qual a fração passa e na qual a fração fica retida.

O tamanho médio das partículas foi calculado de acordo com a Equação 5:

$$\text{Tamanho médio} = [B(a - c) + C(b - d) + \dots + L(k - m) + 100 * 1] * 0,005 \quad [\text{Equação 5}]$$

Sendo $a, b, c, d, \dots, h, i, j, k, l, m$ as aberturas das malhas e $A, B, C, D, \dots, H, I, J, K, L$ as porcentagens acumuladas.

3.2.1.2 Teor de óleo residual

O processo de extração do óleo residual da torta de mamona *in natura* foi feito com o extrator Soxhlet, utilizando hexano como solvente. O hexano é o solvente mais utilizado na indústria alimentícia e na extração de óleos e gorduras vegetais e animais (HARTMAN e LAGO, 1973; HINNEBURG, DAMIEN e RAIMO, 2006).

Trinta gramas ($30,00 \pm 0,01$) de torta *in natura* foram colocados na câmara principal do extrator em um embrulho feito com papel de filtro. Em seguida, o extrator foi conectado a um balão de destilação contendo o hexano e equipado com um condensador. O solvente foi, então, aquecido em refluxo durante quatro horas, de acordo com ABNT NBR 13.358/1995: *Banho residual e efluente líquido – Determinação do teor de óleo e graxas – Método de*

ensaio. Após a extração, a solução óleo vegetal/hexano foi transferida para um béquer previamente pesado e o solvente removido por meio de um rota-evaporador. O teor de material solúvel em hexano foi determinado subtraindo-se a massa do béquer com óleo da massa do béquer vazio e dividindo-se o resultado pelo valor inicial da amostra.

O material solúvel em hexano passou por um processo de transesterificação pelo método descrito por Hartman e Lago (1973). Em seguida, foram realizadas a neutralização do biodiesel e a evaporação do metanol residual. Coletou-se uma amostra de aproximadamente 40 mg, pesada em balança analítica ($s = 0,0001$) e depois redissolvida em 5 mL de hexano. A seguir, 1 mL da mistura biodiesel/hexano foi coletado e misturado a um padrão interno (heptadecanoato de metila, C17, da marca sigma-aldrich, com 98% de pureza) de concentração 5 mg/mL. Finalmente, a amostra foi injetada em cromatógrafo a gás DANI, modelo Master, para obtenção da pureza do biodiesel. Os ensaios foram realizados em triplicata. Os cálculos foram feitos de acordo com a Norma Europeia EN 14.103/2003: *Determination of total FAMES (fatty acid methyl esters) and Linolenic Methyl Ester (C18:3)*. O esquema apresentado na Figura 26 resume o processo de extração e determinação do teor de óleo residual.

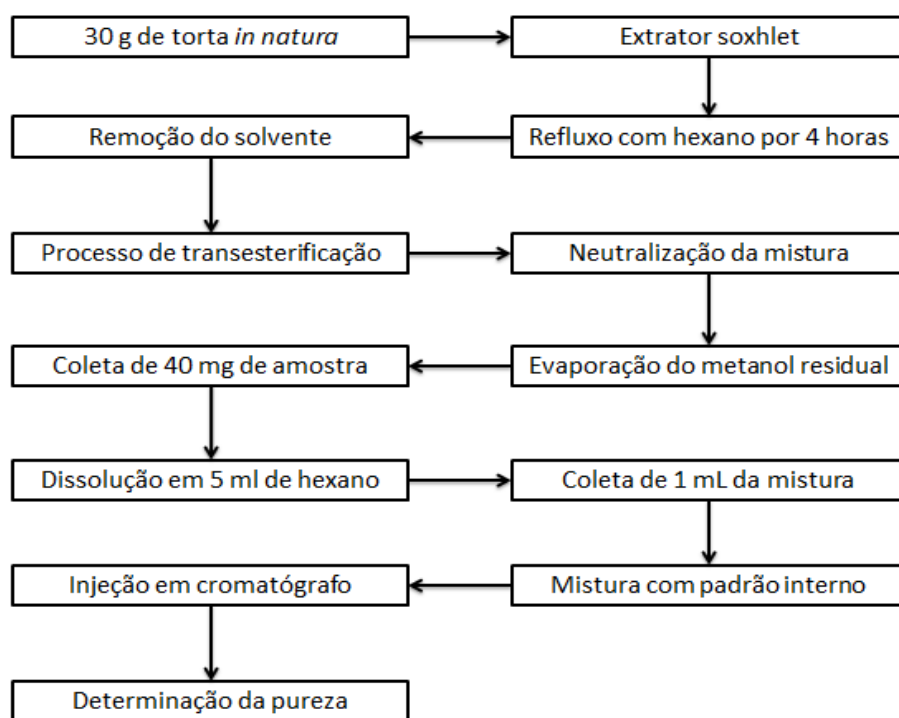


Figura 26 – Processo de determinação do teor de óleo residual na torta de mamona *in natura*.

3.2.1.3 Teor de umidade em base seca

A determinação do teor de umidade em base seca foi realizada consoante a norma ABNT NBR 14.929/2003: *Madeira – Determinação do teor de umidade de cavacos – Método por secagem em estufa*. Amostras de $(10 \pm 0,01)$ g das matérias-primas estudadas foram acondicionadas em recipiente de massa conhecida, pesadas e levadas para secagem em estufa a $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$. Durante a secagem, a massa das amostras foi medida a cada 2h, até que ocorresse uma variação menor ou igual a 0,5% da última massa medida, a qual seria considerada a massa seca. Após cada período em estufa, visando um resfriamento adequado, as amostras foram mantidas durante 20 minutos em dessecador que continha sílica ativada. O teor de umidade em base seca foi calculado de acordo com a Equação 6.

$$\% \text{ umidade} = \frac{[A-(B-C)]}{B-C} * 100 \quad [\text{Equação 6}]$$

Sendo *A* a massa inicial da amostra, *B* a massa do sistema formado pelo recipiente e pela amostra desidratada e *C* a massa do recipiente vazio e seco em estufa a $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$.

3.2.1.4 Densidade a granel

Os ensaios para determinação das densidades a granel da casca e da torta *in natura* foram realizados em concordância à norma ABNT NBR 6.922/81: *Carvão vegetal – ensaios físicos para determinação da massa específica (densidade a granel)*, que prescreve o método para determinação da massa específica do carvão vegetal como recebido. Para a execução do ensaio, foi construída uma caixa cúbica de paredes rígidas com arestas de 600 mm (dimensão interna). A massa específica foi calculada subtraindo-se a massa da caixa cheia de biomassa da massa da caixa vazia e dividindo-se o resultado pelo volume interno da caixa ($0,216 \text{ m}^3$).

3.2.1.5 Poder calorífico

O poder calorífico foi determinado experimentalmente, de acordo com a norma ABNT NBR 8.633/84: *Carvão vegetal - Determinação do poder calorífico - Método de ensaio pela bomba calorimétrica*. Nos ensaios, foi utilizado um Calorímetro Digital Automático IKA-WERKE, modelo C2000 (Figura 27), que consiste em uma bomba adiabática de oxigênio, uma unidade de armazenamento de água destilada e um vaso de decomposição.



Figura 27 – Calorímetro Digital Automático IKA-WERKE, modelo C2000, com detalhe do vaso de decomposição.

Por este método de ensaio, a biomassa adensada previamente pesada foi acondicionada em um cadinho (cápsula de combustão), por sua vez colocado em um suporte dentro do vaso de decomposição. Quando corretamente lacrado, o vaso foi então fechado no interior da bomba adiabática de oxigênio.

Durante o ensaio, a bomba adiabática se encheu com massa conhecida de água destilada vinda da unidade de armazenamento e, em seguida, oxigênio foi injetado no interior do vaso de decomposição a uma pressão de 30 bar. Quando o controlador igualou a temperatura do vaso de decomposição à da água destilada, ocorreu a combustão da biomassa depositada na cápsula de combustão. Devido à energia liberada na combustão, a temperatura da água na bomba adiabática se elevou a um valor máximo, que foi registrado.

Após a realização do ensaio, o vaso de decomposição foi retirado do equipamento e a pressão liberada para que a tampa pudesse ser removida. O calor de combustão, ou poder calorífico superior da amostra, foi calculado pela Equação 7.

$$PCS = \frac{m_{\text{água}} \cdot c_p \cdot (T_f - T_i)}{m_{\text{amostra}}} \quad [\text{Equação 7}]$$

Sendo T_f e T_i as temperaturas final e inicial registradas e c_p a capacidade calorífica da água a pressão constante.

Para o cálculo do poder calorífico inferior, foi realizada a análise da água de combustão presente no vaso de decomposição após o processo, conforme procedimento do fabricante. Para tanto, o vaso de decomposição foi lavado com 50 mL de água destilada e a mistura recolhida em um Erlenmeyer. Foi adicionado indicador alaranjado de metila. A mistura foi, então, titulada com solução de hidróxido de sódio a 0,1 N fatorada até a mudança de coloração; adicionou-se a seguir 20 mL de solução de carbonato de sódio 0,05 N. Por fim, a mistura foi novamente titulada, desta vez com solução de ácido clorídrico 0,1 N fatorada. As quantidades utilizadas de NaOH e HCl foram anotadas e multiplicadas pelos respectivos fatores. Esses dados foram inseridos no *software* do calorímetro, que calculou o PCI automaticamente.

Foram realizados testes calorimétricos na casca e na torta de mamona *in natura* e na torta desengordurada (após passar pelo processo de extração por via química), com o objetivo de verificar a influência do teor de óleo residual no poder calorífico da biomassa.

3.2.1.6 Composição química imediata

Os teores de matéria volátil, carbono fixo e cinzas da biomassa *in natura* foram obtidos de acordo com as normas ABNT NBR 8.112/86: *Carvão vegetal - Análise imediata - Método de ensaio* utilizando uma balança termogravimétrica Shimatzu, modelo DTG-60, mostrada na Figura 28. Para obtenção dos dados de material volátil e carbono fixo, foi utilizada uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, desde a temperatura ambiente até 900°C , utilizando nitrogênio como gás de arraste, a saber, criando uma atmosfera não reativa no forno. Após atingir a temperatura de 900°C , gás oxigênio passava a ser injetado no forno, o que provocava uma reação entre o carbono fixo da matéria e o O_2 do meio, formando dióxido de carbono e deixando apenas cinzas na composição.



Figura 28 – Balança Shimadzu, modelo DTG-60.

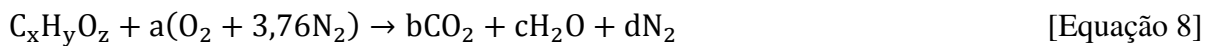
3.2.1.7 Composição química elementar

A análise elementar foi realizada em equipamento Vario Macro, modelo CHNOS-CL (Figura 29), de acordo com as normas ASTM D5373/2008: *Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal* e ASTM D4208/2007: *Standard Test Method for Total Chlorine in Coal by the Oxygen Bomb Combustion/Ion Selective Electrode Method*.



Figura 29 – Analisador elementar Vario MACRO, modelo CHNOS-CL.

Através da composição química elementar, foi possível obter a fórmula molecular simplificada (desprezando-se os teores de enxofre e nitrogênio) das biomassas estudadas e, consequentemente, a quantidade teórica de ar, isto é, a quantidade mínima de ar que fornece oxigênio suficiente para a combustão completa de todo C e H presentes no combustível (MORAN e SHAPIRO, 2009). A quantidade de ar teórico para a combustão completa das biomassas foi calculada de acordo com a Equação 8.



Sendo $C_xH_yO_z$ a fórmula molecular simplificada do combustível e a, b, c e d os números de mol do oxigênio, do dióxido de carbono, da água e do nitrogênio, respectivamente.

A reação dada pela Equação 8 permitiu também o cálculo da razão ar-combustível para a combustão completa com a quantidade teórica de ar (Equação 9).

$$\overline{AC}_{\text{teórico}} = \frac{\text{kmol de ar teórico}}{\text{kmol de combustível}} \quad [\text{Equação 9}]$$

Conhecendo-se o volume do gaseificador, determinou-se a razão ar-combustível real (Equação 10) do processo de gaseificação e a razão de equivalência, RE (Equação 11).

$$\overline{AC}_{\text{real}} = \frac{\text{kmol de ar real}}{\text{kmol de combustível}} \quad [\text{Equação 10}]$$

$$RE = \frac{\overline{AC}_{\text{real}}}{\overline{AC}_{\text{teórico}}} \quad [\text{Equação 11}]$$

3.2.1.8 Análise bromatológica

Os constituintes da parede celular podem variar significativamente de uma espécie de biomassa para outra. Por esta razão, uma análise que possa fornecer a composição química exata das matérias-primas utilizadas nos experimentos de gaseificação torna-se necessária. Esta análise é conhecida como análise de Van Söest e Robertson (1985) e inclui três etapas:

- Fibra em detergente neutro (FDN): fornece a quantidade de fibras na biomassa (celulose, hemicelulose e lignina, juntas), acrescida do percentual de cinzas insolúveis;
- Fibra em Detergente Ácido (FDA): determina a quantidade de celulose e lignina, juntas;
- Lignina Klason: estabelece a quantidade de lignina da amostra.

Esta seção descreve a metodologia aplicada na análise de Van Söest e Robertson (1985), usada para a determinação das características das matérias-primas utilizadas na parte experimental desta dissertação. O equipamento utilizado foi um digestor de fibras MARCONI, modelo MA450/6, mostrado na Figura 30.



Figura 30 – Digestor para fibra em beakers MARCONI, modelo MA450/6.

a) Análise de fibras em detergente neutro

O método FDN é utilizado para quantificar o percentual dos constituintes celulares e da parede celular. A análise é capaz de remover todos os constituintes celulares na amostra

seca, deixando apenas os constituintes das paredes das células, ou seja, celulose, hemicelulose, lignina e cinzas insolúveis.

A solução utilizada nesta metodologia foi preparada com 30 g de lauril sulfato de sódio, 18,61 g de etilenodiaminotetraacetato (EDTA) dissódico, 4,61 g de fosfato dissódico, 6,81 g de borato de sódio e 10 mL de trietilenoglicol, por litro de água destilada. O pH da solução FDN deve permanecer entre 6,9 e 7,1. Caso necessário, o pH deve ser corrigido com solução de HCl 10% ou NaOH 10%.

A análise para o método FDN seguiu o seguinte procedimento: um grama da amostra previamente desidratada e moída em malha de 1 mm foi depositado em um béquer de vidro de 600 mL. Em seguida, 100 mL da solução detergente neutro, juntamente com algumas gotas de antiespumante (álcool amílico), foram adicionados ao béquer que continha a amostra. A amostra foi, então, digerida em refluxo por 1 hora a partir do início da ebulição para dissolver todos os constituintes celulares.

Após a digestão, a solução fervida foi filtrada sob vácuo em cadinho com placa porosa previamente pesado e as fibras coletadas. Os resíduos no béquer foram removidos pela adição de água quente (mínimo de 80°C). A lavagem com água destilada quente foi repetida três vezes. Quando todos os resíduos foram transferidos do béquer para o cadinho poroso, a amostra fervida foi, então, lavada duas vezes com acetona.

O cadinho com placa porosa foi, em seguida, levado para a estufa, onde permaneceu sendo aquecido por 4 horas a 6 horas, a uma temperatura de 105°C. O conteúdo celular foi calculado a partir da Equação 12:

$$\% \text{ FDN} = \left(\frac{A-B}{C} \right) * 100 \quad [\text{Equação 12}]$$

Sendo *A* a massa do cadinho de placa porosa com as fibras digeridas (após secagem em estufa), *B* a massa do cadinho vazio e *C* a massa inicial da amostra.

Uma vez que todo o material a ser pesado permaneceu dentro da estufa antes da medição, o resultado foi dado em base seca.

b) Análise de fibras em detergente ácido

Por conterem teores de extrato etéreo superiores a 1%, as amostras de torta de mamona *in natura* precisaram ser desengorduradas.

A análise FDA remove a lignocelulose e a sílica (cinza insolúvel) da matéria-prima. A diferença entre as massas obtidas das análises de fibra detergente neutra e fibra detergente ácida fornece uma estimativa da quantidade de hemicelulose nas paredes celulares. Ademais, a análise de FDA é o primeiro passo inicial para determinar o conteúdo de lignina nas paredes celulares.

A solução utilizada na metodologia de análise foi composta de 30 mL de ácido sulfúrico para cada 500 mL de água destilada. Após o resfriamento, completou-se até 1 L com água destilada. Adicionou-se, em seguida, 20 gramas de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) para cada 1000 mL da solução de H_2SO_4 / água destilada e agitou-se até a completa dissolução.

O procedimento experimental é semelhante ao da análise de fibras em detergente neutro. O conteúdo de lignocelulose é calculado pela subtração da massa do cadinho de placa porosa com as fibras digeridas (após secagem em estufa) pela massa do cadinho vazio e pela divisão do resultado pela massa inicial da amostra. Uma vez que todo o material a ser pesado permaneceu dentro da estufa antes da medição, o resultado foi dado em base seca.

c) Análise da lignina Klason

A metodologia para a determinação da quantidade de lignina Klason utiliza como matéria-prima a fibra resultante da análise de detergente ácido. O procedimento experimental se baseia no fato de que a celulose é dissolvida por ácido sulfúrico a 72%, deixando como resíduos apenas lignina e cinzas insolúveis.

Inicialmente, colocou-se 300 mg do material livre de extrativos e previamente dissecado em um conjunto de gral e pistilo e adicionou-se 3 mL de ácido sulfúrico a 72%. Feito isso, macerou-se a mistura fibras/ácido sulfúrico durante 1 hora, em temperatura

ambiente (25°C). Em seguida, o material é transferido para um béquer de vidro, diluído em 84 mL de água destilada e fervido em refluxo por 4 horas.

Após o refluxo, realizou-se a filtração sob vácuo da mistura fibras/solução de ácido sulfúrico em cadinho de vidro com placa porosa previamente pesado, lavou-se o material residual (lignina Klason) com água quente. O cadinho permaneceu, então, em estufa a 105°C por 4 horas a 6 horas. O teor de lignina de Klason é determinado dividindo-se a massa de lignina obtida pela massa inicial de fibras e convertendo-se em porcentagem, conforme a Equação 13.

$$\% \text{ Lignina} = \left(\frac{\text{massa lignina}}{\text{massa biomassa}} \right) * 100 \quad [\text{Equação 13}]$$

3.2.2 Caracterização da biomassa pelletizada

O *Pellet Fuels Institute* (PFI), associação americana composta por mais de 120 empresas (incluindo fabricantes de combustíveis, fornecedores de equipamentos, setores do governo e universidades), identificou características comuns e desenvolveu padrões de combustível para assegurar a uniformidade do produto final a ser comercializado nas formas de *pellets* de madeira e biomassa. O *pellet* como combustível para uso residencial ou comercial deve atender a algumas especificações, mostradas na Tabela 15. As propriedades normativas obrigatórias são: percentual de finos, densidade a granel, diâmetro, comprimento, poder calorífico, teor de cloro, teor de umidade e teor de cinzas inorgânicas. A determinação destas propriedades é importante, pois permite a classificação da biomassa adensada nos padrões *Premium*, *Standard* e *Utility*.

Tabela 15 – Especificações para comercialização de *pellets* de biomassa, segundo o *Pellet Fuels Institute*.

Propriedade do Combustível	PFI Premium	PFI Standard	PFI Utility
Densidade a granel [kg/m ³]	640-730	610-730	610-730
Diâmetro [mm]	5,84-7,27	5,84-7,25	5,84-7,25
Percentual de finos [%]*	≤ 0,50	≤ 1,0	≤ 1,0
Cinzas inorgânicas [%]	≤ 1,0	≤ 2,0	< 6,0
Comprimento [% maior que 38 mm]	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0
Umidade [%]	≤ 8,0	≤ 10	≤ 10,0
Cloreto [ppm]	≤ 300	≤ 300	≤ 300
Poder calorífico [MJ/kg]	NI**	NI**	NI**

* Material que passa pela peneira de 3 mm.

** Não informado.

Fonte: PFI, 2011.

Portanto, foram realizados ensaios laboratoriais para caracterizar os *pellets* da casca e da torta de mamona de acordo com as especificações propostas pelo *Pellet Fuels Institute*, de modo a verificar se os *pellets* produzidos no Laboratório de Combustíveis e Energia atendiam às normatizações europeias e americanas para comércio. Adicionalmente, para complementar a caracterização dos adensamentos mecânicos, foram realizados testes para determinação da porosidade dos *pellets*. Os procedimentos para a determinação do teor de umidade, da densidade a granel, do poder calorífico e do teor de cloro foram realizados como descrito nos itens 3.2.1.3, 3.2.1.4, 3.2.1.5 e 3.2.1.7, respectivamente, consoantes às normas já citadas.

3.2.2.1 Comprimento e diâmetro

O comprimento e o diâmetro dos *pellets* foram medidos com um paquímetro Mitutoyo calibrado cedido pelo Laboratório de Metrologia da Escola Politécnica de Pernambuco. Para cada dimensão, foram realizadas 120 aferições e calculados a média amostral ($\bar{x}$), o desvio padrão amostral (s) e o intervalo de confiança (IC). O percentual de *pellets* de comprimento maior que 38 mm foi determinado utilizando-se o modelo de distribuição normal de probabilidade, cuja tabela encontra-se no ANEXO A.

3.2.2.2 Percentual de finos

A fim de determinar o percentual de finos, isto é, o percentual de material que passa através da peneira de malha 3 mm, foi peneirado $(1,00 \pm 0,01)$ kg de *pellets* de casca e torta de mamona em uma peneira mecânica vibratória BERKEL, utilizando-se a malha de Mesh 7 (2,83 mm). Os *pellets* foram peneirados tão logo saíram da máquina de pelletização. O percentual de finos foi calculado dividindo-se a massa que atravessou a malha de 2,83 mm pela massa inicial peneirada (Equação 14).

$$\% \text{ finos} = \frac{M_{<3mm}}{M_{\text{inicial}}} * 100 \quad [\text{Equação 14}]$$

3.2.2.3 Porosidade

O cálculo da porosidade dos *pellets* envolveu ensaios preliminares para a determinação da densidade relativa aparente e densidade relativa verdadeira, como informado na norma ABNT NBR 9165/1985: *Carvão vegetal – determinação da densidade relativa aparente, densidade verdadeira e porosidade*.

Para a determinação da densidade relativa aparente, 50 gramas de *pellets* foram secados em estufa a 105°C até atingirem massa constante e resfriados em dessecador. Em seguida, preencheu-se uma proveta calibrada de 100 mL com água destilada até atingir o nível de 50 mL e mergulhou-se cuidadosamente 20 g da biomassa seca na proveta. Após 15 minutos foi verificado o volume de água destilada deslocado pela imersão dos *pellets*. Feita a medição, a biomassa úmida foi pesada e a massa anotada. A densidade relativa aparente (DA) foi calculada pela Equação 15.

$$DA = \frac{m_1}{m_2 + (m_3 - m_1)} \quad [\text{Equação 15}]$$

Sendo m_1 a massa do *pellet* seco, m_2 a massa de água deslocada (calculada como o volume de água deslocado multiplicado pela densidade da água) e m_3 a massa do *pellet* molhado.

O cálculo da densidade relativa verdadeira foi realizado de acordo com os procedimentos descritos na Figura 31. Primeiramente, secou-se 50 gramas da amostra de granulometria compreendida entre as peneiras de Mesh 200 e Mesh 270 em estufa a 105°C até a massa permanecer constante, com posterior resfriamento em dessecador. Em seguida, com um picnômetro vazio de 10 mL, a balança analítica foi zerada e $(0,400 \pm 0,001)$ g da biomassa foi cuidadosamente introduzida no recipiente; anotou-se a massa como m_c . Água destilada foi adicionada no picnômetro até ocupar metade de sua capacidade.

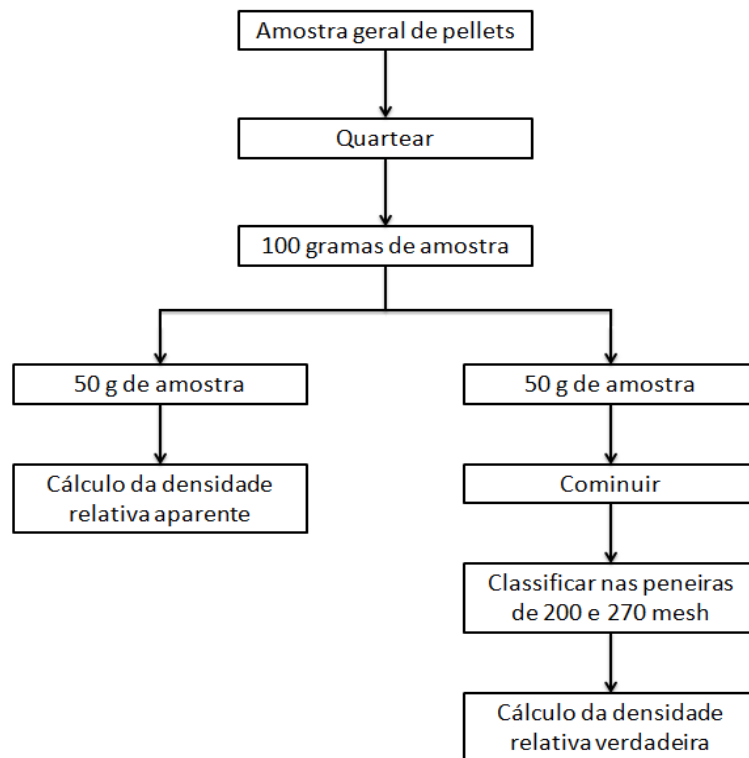


Figura 31 – Preparação da amostra geral de *pellets* para determinação das densidades aparente e relativa.

O sistema foi fervido em chapa elétrica por 1 hora, resfriado até a temperatura ambiente e completado com água até o nível de referência do picnômetro. Determinou-se a massa do conjunto biomassa, picnômetro e água destilada (m_w). Por fim, o picnômetro foi lavado, secado, preenchido com água destilada até o nível de referência e pesado, tendo sua massa anotada como m'_w . A densidade verdadeira (DV) foi calculada de acordo com a Equação 16.

$$DV = \frac{m_c}{m_c + (m_w - m'_w)} \quad [\text{Equação 16}]$$

A partir dos dados das densidades aparente e verdadeira, foi possível calcular a porosidade dos *pellets* da casca e da torta de mamona (Equação 17).

$$\% \text{ Poros} = \left(1 - \frac{DA}{DV}\right) * 100 \quad [\text{Equação 17}]$$

3.2.2.5 Cinzas inorgânicas

Com o objetivo de analisar as cinzas inorgânicas dos *pellets*, foi utilizada a norma técnica ABNT NBR 8.289/1983: *determinação mineral do teor de cinzas*, que recomenda a combustão da amostra em forno mufla, em atmosfera oxidante, a uma temperatura de $(775 \pm 25)^\circ\text{C}$. O resíduo remanescente após a queima total da matéria orgânica foi pesado e registrado como teor de cinzas inorgânicas. Vide Equação 18.

$$\% \text{ cinzas} = \left(\frac{m_1 - m_0}{m}\right) * 100 \quad [\text{Equação 18}]$$

Sendo m_0 a massa do cadinho cerâmico previamente seco, em que a amostra foi acondicionada, m_1 a massa do conjunto cadinho/resíduo e m a massa inicial da amostra de biomassa adensada previamente seca.

3.3 GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA

3.3.1 Descrição do dispositivo experimental

Para os testes de gaseificação, foi construído um mini-gaseificador laboratorial (Figura 32), projetado para investigar as vantagens comparativas da utilização de diversas matérias-

primas, *in natura* ou adensadas, e as variáveis de processo, tais como: tempo de residência, temperatura de operação e quantidade de matéria gaseificada. Além de promover uma rápida gaseificação, o equipamento desenvolvido proporciona a coleta do gás combustível e dos resíduos produzidos de forma eficiente e permite o cálculo do volume de gás gerado de modo simplificado.



Figura 32 – Vista frontal do mini-gaseificador laboratorial.

O mini-gaseificador laboratorial é um equipamento que opera em regime de batelada, visto que esta tecnologia é a mais eficiente para operação em pequena escala e para testes de novos processos que ainda não foram completamente desenvolvidos. Os produtos intermediários formados durante o tempo em que a matéria-prima permanece enclausurada dentro do reator não necessitam ser conhecidos para os cálculos das taxas de conversão e otimização do processo. É necessário conhecer apenas as concentrações de entrada e saída do reagente e as condições termodinâmicas iniciais e finais. Portanto, uma vez que o objetivo é a determinação das variáveis de processo (temperatura, massa de biomassa e condição de adensamento por pelletização) ótimas para formação de gás combustível, a tecnologia em batelada é a mais adequada para ensaios laboratoriais.

O equipamento é composto por uma fornalha (tubulação principal) disposta horizontalmente, conectada a um conjunto de tubulações secundárias e válvulas. O forno, construído de aço Schedule 80 sem costura (para evitar áreas concentradoras de tensão), tem 30 polegadas (760 mm) de comprimento, 2 polegadas (50,8 mm) de diâmetro externo e 1 ½ polegada (38,1 mm) de diâmetro interno. Soldadas ao longo da fornalha, existem 3 ramificações de aço Schedule 40, com 12 polegadas (300 mm) de comprimento, ¾ polegada de diâmetro externo e ½ polegada de diâmetro interno. As ramificações estão separadas por 150 mm, de centro a centro. Um termopar tipo K está conectado à extremidade livre de cada ramificação, de modo que a ponta de sua haste esteja localizada exatamente no centro da tubulação principal, conforme Figura 33.

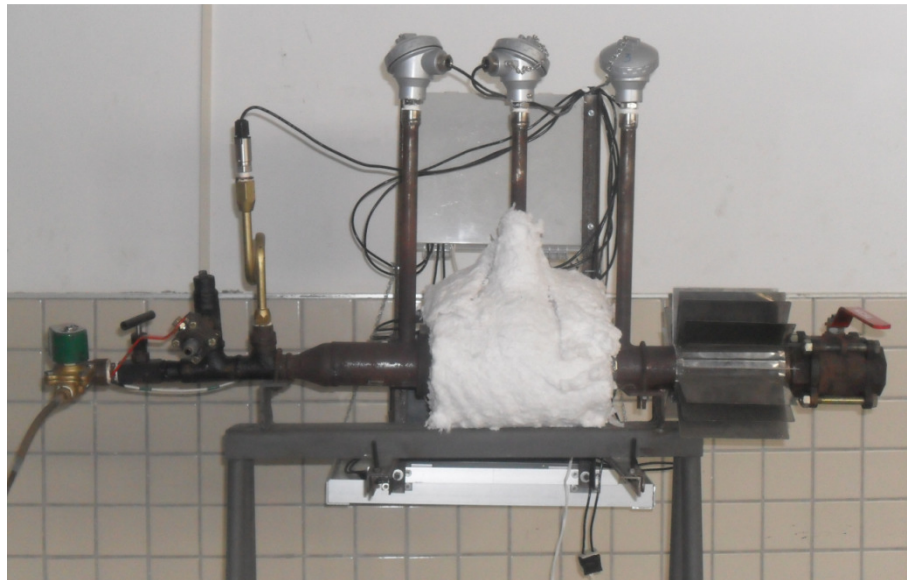


Figura 33 – Vista oposta do equipamento construído.

Duas resistências elétricas, construídas de aço inoxidável reforçado com potência individual de 1000 watts, envolvem a tubulação principal por entre as ramificações. Um isolamento térmico cerâmico envolve externamente as resistências elétricas, a ramificação central e tubulação principal do gaseificador, que pode atingir temperaturas superiores a 900°C, aquecido indiretamente pelas resistências elétricas. Além de promover um isolamento térmico (evitando queimaduras), a manta cerâmica também isola eletricamente o reator, não permitindo que descargas elétricas atinjam o operador. A região localizada entre as duas resistências elétricas e envolvida pela manta térmica, por apresentar as maiores temperaturas dentro do forno, foi denominada de zona quente.

Na extremidade frontal do gaseificador, soldada à tubulação principal do equipamento, há uma válvula esfera de abertura plena, com 2 polegadas (50,8 mm) de diâmetro. A válvula é a porta de injeção da amostra a ser gaseificada e a de retirada dos resíduos formados. Do lado oposto ao da válvula esfera, uma quarta ramificação - de cobre, para maior dissipação de calor -, está conectada a um transmissor de pressão. Abraçada à tubulação principal, entre a válvula de injeção e a primeira ramificação, há um sistema de aletas utilizado para dissipação de calor; o objetivo do sistema é fazer com que o operador possa manusear a válvula de injeção sem correr risco de queimaduras.

Uma segunda válvula esfera está localizada próxima à ramificação de cobre, como pode ser visualizado na Figura 33. Por esta válvula, é possível limpar o equipamento, pela injeção de ar através de um compressor, para novas rodadas de gaseificação ou introduzir gases inertes e, assim, realizar ensaios de pirólise, tornando o equipamento bastante versátil. O gás combustível produzido deixa o equipamento pela válvula solenoide de duas vias NPT 8210. Esta válvula, quando energizada, permite a passagem do produto gasoso formado para o sistema de filtragem e posterior saída para a atmosfera. Quando não energizada, permanece na sua posição normal, não permitindo transferência de massa entre o conteúdo do reator e o meio externo.

Uma válvula ponta de agulha antecede a válvula solenoide. Sua função é controlar o fluxo do gás combustível que deixa o reator em direção ao saco amostrador

3.3.1.1 Aquisição dos dados e controle de temperatura

As temperaturas na fornalha e a pressão interna do gaseificador foram adquiridas por dois *dataloggers* myPCLab, fabricados pela NOVUS Produtos Eletrônicos, os quais estão conectados a um computador através de cabos USB. O sistema de monitoramento contínuo da temperatura e da pressão consiste, respectivamente, de três termopares tipo K - dois localizados externamente à região das resistências (termopares auxiliares) e um localizado entre as resistências (zona quente) -, além de um transmissor de pressão relativa 0-60 bar. O registrador foi programado para que as leituras de temperatura e pressão fossem realizadas a cada segundo. A Figura 34 apresenta a interface do *software* (myPCLab, versão 1.22) usado para a aquisição de dados.

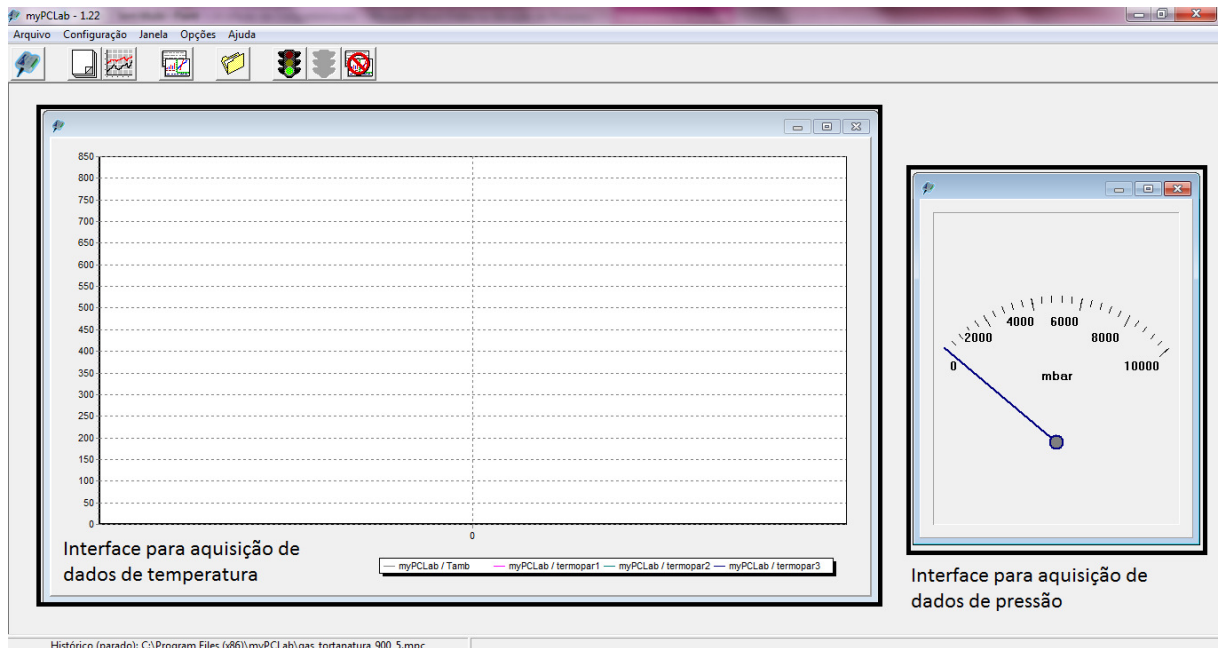


Figura 34 – Interface do myPCLab.

Um compensador PID modelo N1040, fabricado pela NOVUS Produtos Eletrônicos, foi utilizado no controle da temperatura da fornalha. Neste sistema, o controle de temperatura foi feito da seguinte forma: (a) detecção da temperatura na zona quente pelo termopar tipo K principal; (b) comparação da temperatura medida com o valor desejado (temperatura de referência); e (c) geração de um sinal de controle pelo controlador PID para dois relés trifásicos de 220 V, que, quando necessário, acionam as resistências elétricas.

No sistema de controle desenvolvido, quando uma tensão de 220 V era aplicada nos terminais de controle dos relés, a mesma tensão era aplicada ao forno. Quando nenhuma tensão era aplicada aos terminais de controle, as resistências elétricas não eram alimentadas.

3.3.1.2. Distribuição da temperatura dentro do gaseificador

A fim de determinar o número de mols de ar no gaseificador a diferentes temperaturas, foi necessário conhecer a distribuição de temperatura de toda a fornalha. Deste modo, a partir do momento em que a zona quente da fornalha atingiu a temperatura de experiência em regime estacionário, um termopar tipo K MINIPA, modelo MT455, foi introduzido no centro

da tubulação principal e a temperatura foi medida em diferentes posições. Tais medições se iniciaram na entrada da válvula de injeção e foram feitas a cada 2 cm ao longo de todo o comprimento da tubulação principal. Esta técnica para cálculo do número de mols de ar em função da temperatura está descrita em Peres (1997).

Conhecendo-se a distribuição de temperatura da fornalha nas temperaturas de experiência e o volume do equipamento, o número de moles de ar dentro do gaseificador pode ser calculado de acordo com a Lei do Gás Ideal (Equação 19), considerando o ar como uma molécula.

$$PV = nRT \quad \text{[Equação 19]}$$

Sendo P a pressão atmosférica, V o volume da seção considerada, R a constante universal do gás e T a temperatura absoluta média (em graus Kelvin) da seção em consideração.

3.3.1.3 *Análise qualitativa do gás combustível gerado*

O procedimento experimental iniciou-se com a preparação das amostras. Para a análise qualitativa, isto é, a avaliação dos constituintes do gás combustível gerado e o cálculo do seu poder calorífico, as massas da casca e da torta de mamona, bem como seus *pellets*, foram secadas em estufa a 105°C até atingirem massas constantes e então pesadas em balança analítica. Após a pesagem, a biomassa foi acomodada em um gabarito feito de aço inoxidável. O gabarito era a garantia de que toda a biomassa a ser gaseificada seria injetada na zona quente, sempre no mesmo lugar.

Depois de ligado o equipamento, era preciso esperar aproximadamente 80 minutos até que a temperatura do forno atingisse regime estacionário, como pode ser observado na Figura 35.

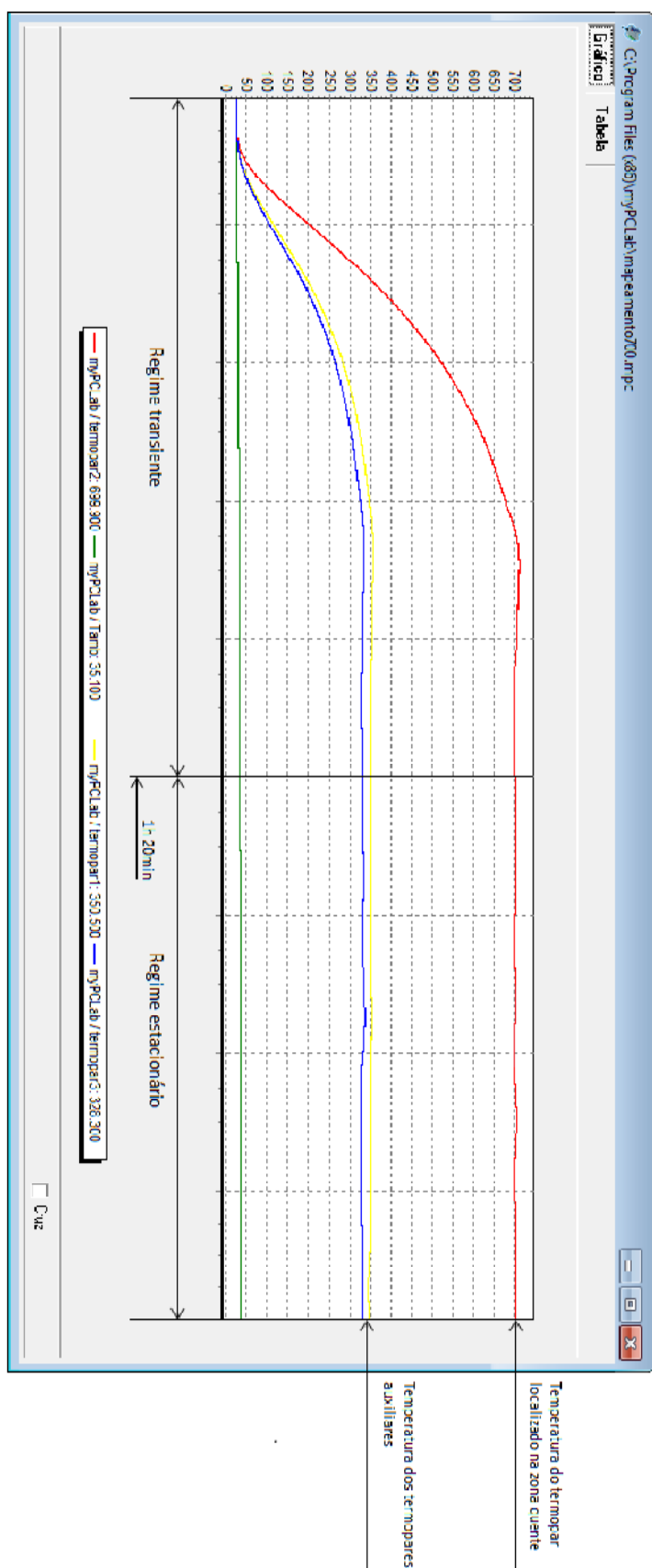


Figura 35 – Temperaturas monitoradas pelos termopares ao longo do tempo. Exemplo para 700°C.

Na temperatura pré-determinada do experimento, o gabarito foi introduzido no gaseificador e a biomassa solta na região de zona quente. Em seguida, a porta de injeção (válvula esfera) foi fechada e a biomassa gaseificada durante o tempo do experimento. A válvula solenoide permaneceu fechada durante as análises qualitativas, sendo aberta apenas no momento da coleta dos gases em sacos amostradores.

Após cada rodada de gaseificação, foi efetuada uma limpeza do sistema para minimizar a contaminação do gás combustível com os resíduos de ensaios anteriores. Assim, mantidas todas as demais válvulas abertas, ar foi injetado no sistema durante 30 minutos através de um compressor de ar conectado à válvula esfera de ½ polegada. Esse procedimento possibilitou a expulsão de todo o gás residual contido no equipamento e garantiu que os experimentos fossem realizados com as mesmas condições iniciais. Apenas quando a temperatura estivesse novamente constante (regime estacionário), uma nova rodada de gaseificação se iniciava.

Neste trabalho, foram utilizados sacos amostradores para a coleta do gás combustível gerado. Para evitar qualquer contaminação com ar residual, todos os sacos amostradores, antes da coleta do gás, foram conectados a uma bomba de vácuo e o ar foi purgado de seu interior.

Os gases recolhidos foram, por fim, injetados no sistema de análise de gases e foi determinada a composição do gás combustível gerado. Cada experimento foi realizado em duplicata para cálculo da média aritmética.

3.3.1.3 Análise quantitativa do gás combustível gerado

Em continuidade à análise qualitativa, em que a composição dos gases produzidos na gaseificação da casca e da torta de mamona foi determinada, uma análise quantitativa foi realizada. Nesta análise, foi calculada a quantidade de gás que pode ser gerada com a massa injetada no gaseificador. A análise quantitativa é uma ferramenta valiosa, pois, sabendo-se a quantidade de gás gerado por unidade de massa do insumo e o seu poder calorífico, é possível calcular a quantidade de energia global que se pode extrair do processo de gaseificação.

A quantidade de gás gerado durante o processo de gaseificação da biomassa pode ser calculada usando o aumento da pressão como forma de medida. No momento da injeção da

amostra, o gaseificador estava à pressão atmosférica, pois a válvula esfera encontrava-se aberta. Uma vez fechada a válvula, a pressão começava a subir. Conhecendo-se o volume do gaseificador, a temperatura interna e a pressão final, foi possível calcular o volume aproximado de gás produzido pela amostra assumindo que tanto o ar quanto o gás comportam-se como gases ideais (Equação 20).

$$R = \text{constante} = \frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2} \quad [\text{Equação 20}]$$

Os índices 1 e 2 indicam antes e depois da gaseificação, respectivamente. Como o volume e a temperatura não variam, o aumento de pressão se dá pelo aumento do número de mols de gás e a Equação 20 fica resumida a Equação 21.

$$\frac{P_1}{n_1} = \frac{P_2}{n_2} \rightarrow n_2 = \left[\frac{P_2}{P_1} \right] \cdot n_1 \quad [\text{Equação 21}]$$

O volume normalizado pode, então, ser calculado pela Lei do Gás Ideal (Equação 19). Como os dados de pressão puderam ser monitorados a cada segundo, foi possível construir também a curva de formação de gás durante o processo de gaseificação.

3.3.2 Sistema de análise do gás combustível

3.3.2.1 Descrição do sistema de análise

O sistema de análise do gás combustível consistiu de um cromatógrafo a gás SRI Instruments, modelo 8610C, equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e coluna Restek (1/8 polegada de diâmetro, empacotada com recheio de peneira molecular Mol Sieve 5A). A análise transcorreu de modo isotérmico (40°C), com vazão de gás de arraste de 20 mL por minuto.

O detector utilizado para as análises foi o de condutividade térmica (TCD), cujo método de detecção baseia-se nas mudanças de condutividade térmica do fluxo gasoso pela presença das moléculas da amostra. O hidrogênio foi usado como o gás de arraste para a análise de todos os componentes gasosos, exceto o próprio hidrogênio. Argônio foi o gás de arraste utilizado para detecção do hidrogênio, unicamente, com o mesmo fluxo. Como as condutividades térmicas dos demais gases e do argônio são bem próximas, desaconselha-se o uso do argônio como gás de arraste nesses casos (vide APÊNDICE A).

3.3.2.2 *Análise dos dados*

Para a interpretação dos resultados, o cromatógrafo a gás foi calibrado externamente (APÊNDICE A). Foram injetadas quantidades molares conhecidas de hidrogênio, monóxido de carbono, oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono, metano e etileno, gases encontrados na gaseificação da biomassa utilizando-se detector TCD.

Durante os experimentos, as quantidades injetadas estavam diretamente relacionadas às áreas sobre as curvas do cromatograma. Portanto, as curvas de resposta correlacionaram diretamente a área no cromatograma ao número de mols de cada gás presente na amostra. Os números de mols foram convertidos em massa. O percentual mássico de cada componente foi, então, calculado dividindo-se sua massa individual pela massa total da amostra e multiplicando-se o resultado por 100. Dessa forma, sabendo-se o número de mols de cada gás individualmente, foi possível calcular o PCS e o PCI do gás combustível produzido usando os dados da tabela do ANEXO B, por meio da Equação 22.

$$\text{PC da mistura} = \sum \%M_i \cdot \text{PC}_i \quad [\text{Equação 22}]$$

3.3.3 **Análise da energia global**

A energia total de um gás é o resultado da multiplicação do poder calorífico inferior pelo volume de gás formado (Equação 23).

$$\text{Energia total [kJ]} = \text{PCI} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{m}^3} \right] \times \text{Volume [m}^3] \quad [\text{Equação 23}]$$

A análise da energia total é uma excelente ferramenta para comparar a energia dos diferentes gases produzidos no processo de gaseificação, posto que o volume de gás e o poder calorífico, individualmente, não permitem uma análise mais detalhada. Por esta razão, a análise da energia total também foi realizada.

3.3.4 Planejamento experimental

Nesta pesquisa, foram executados planejamentos fatoriais contendo 11 experimentos; utilizou-se $k = 3$ fatores, com $2^k = 8$ pontos fatoriais e três repetições no ponto central, todos realizados em duplicata, totalizando 22 experimentos para cada planejamento fatorial. Foram realizados dois planejamentos fatoriais completos: um para a casca e outro para a torta de mamona. Os seguintes fatores foram estudados: temperatura interna do reator, massa de matéria-prima gaseificada e grau de adensamento por pelletização. A Tabela 16 mostra os fatores e os níveis utilizados para o planejamento fatorial.

Tabela 16 – Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial.

Níveis	-1	0	+1
Temperatura (T, °C)	700	800	900
Grau de adensamento (A, % <i>pellet</i>)	0	50	100
Massa da amostra (m,)	5	7	9

As condições experimentais para cada um dos 11 ensaios de gaseificação realizados para a casca e para a torta de mamona são apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 – Condições experimentais para a casca e para a torta de mamona.

Experimento	T [°C]	m [g]	A [% <i>pellet</i>]
01	700	5	0
02	900	5	0
03	700	9	0
04	900	9	0
05	700	5	100
06	900	5	100
07	700	9	100
08	900	9	100
09	800	7	50
10	800	7	50
11	800	7	50

Os dados coletados foram avaliados por meio do *software Statistica 8,0*. As respostas analisadas estatisticamente foram: as concentrações dos gases combustíveis produzidos (hidrogênio, monóxido de carbono e metano), o poder calorífico inferior da mistura gasosa e a energia total fornecida.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS *IN NATURA*

As Figuras 36 e 37 ilustram as diferenças de estrutura física entre a casca de mamona *in natura*, de forma e tamanho bem definidos, e a torta *in natura*, conglomerado de partículas sólidas granulares polidispersas, cujos resultados de análise granulométrica são mostrados na Tabela 18.



Figura 36 – Torta de mamona.



Figura 37 – Casca de mamona.

Conforme análise da Tabela 18, o diâmetro médio calculado para os grãos de torta de mamona foi de 3,18 mm, bem menor que tamanho médio característico das cascas, calculado em 16,08 mm. Consoante Bryden e Hagge (2002), a diferença de tamanho encontrada para os coprodutos investigados pode influenciar a formação de alcatrão: o efeito da diminuição do tamanho das partículas aumenta significativamente o teor de alcatrão e reduz a conversão de alcatrão em hidrocarbonetos leves.

Registrou-se perda aparente de 49 mg, isto é, a diferença percentual entre a massa total da amostra antes e depois da análise granulométrica foi de 0,49% de amostra.

Tabela 18 – Resultado da análise granulométrica da torta da mamona.

Abertura da malha [mm]	f_i [kg] ¹	f_i^r [%] ²	F_i [g] ³	F_i^r [%] ⁴	Dimensão característica [mm]
12,70	0,184	1,84	184	0,54	16,08
6,35	1,417	14,17	1479,54	14,79	9,86
4,76	1,048	10,48	2535,59	25,36	5,59
2,38	1,569	15,69	4112,72	41,12	3,70
1,19	2,468	24,68	6588,69	65,89	1,85
0,595	2,173	21,73	8769,33	87,69	0,92
0,297	0,956	9,56	9732,74	97,33	0,46
Panela	0,166 + 0,049	3,15	10,000	100,00	

¹ Frequência mássica da fração² Frequência relativa do retido³ Frequência mássica da fração acumulada⁴ Frequência acumulada relativa do retido

A Tabela 19 apresenta os diferentes resultados encontrados nos ensaios de caracterização físico-química e energética da casca e da torta de mamona *in natura*.

Tabela 19 – Propriedades das biomassas investigadas nos ensaios para determinação da análise aproximada, análise elementar, poder calorífico, análise bromatológica, densidade a granel e teor de óleo residual (continuação).

Biomassa	Casca de mamona <i>in natura</i>	Torta de mamona <i>in natura</i>
<i>Análise imediata [% b.s.]</i>		
Carbono Fixo	10,81 ± 0,48	13,82 ± 0,85
Material Volátil	84,58 ± 0,87	79,70 ± 0,89
Cinzas	4,61 ± 0,24	6,48 ± 0,09
Umidade	10,74 ± 0,26	9,46 ± 0,28
<i>Análise elementar [% b.s.]</i>		
C	43,65 ± 1,01	48,99 ± 0,30
H	5,87 ± 0,19	6,66 ± 0,12
N	0,80 ± 0,05	4,79 ± 0,41
S	0,22 ± 0,04	0,46 ± 0,03
O*	44,51 ± 0,93	32,62 ± 0,38
Cl	0,12 ± 0,03	ND**
C/N	54,56	10,28
O/C	1,02	0,67
H/C	0,13	0,13

Tabela 19 – Continuação.

Biomassa	Casca de mamona <i>in natura</i>	Torta de mamona <i>in natura</i>
<i>Poder calorífico [kJ/kg]</i>		
PCS	15.684,4 ± 38,3	19.181,2 ± 53,4
PCI	15.459,6 ± 51,8	18.987,6 ± 14,6
<i>Análise bromatológica [% b.s.]</i>		
Extrativos	19,09 ± 1,35	21,51 ± 1,87
Celulose	36,45 ± 1,37	10,89 ± 1,62
Hemicelulose	23,62 ± 1,42	9,70 ± 0,51
Lignina Klason	20,84 ± 1,01	57,63 ± 0,56
<i>Densidade a granel [kg/m³]</i>	114,4	645,8
<i>Teor de óleo residual [%]</i>	---	4,49 ± 0,08

* O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

** ND = não detectado.

Após a análise imediata, ao verificar o valor obtido para o carbono fixo, observou-se que a torta de mamona (13,82%) apresenta maior percentual que a casca (10,81%). Ambas as matérias-primas estudadas possuem elevado teor de material volátil em base seca, tendo a casca o maior conteúdo (84,58% em média). Quanto ao teor de cinzas, a torta de mamona apresenta maior conteúdo (6,46%), enquanto que o teor médio de cinzas da casca é de 4,61%. Os resultados alcançados na análise imediata da casca e da torta de mamona *in natura* são próximos aos valores encontrados por Saidur *et al.* (2011) para a casca e a torta de outras oleaginosas.

A torta de mamona apresenta teor de umidade de 9,46%, valor inferior ao conteúdo médio de água na casca, que é de 10,74%. O baixo percentual de umidade e o alto teor de material volátil conferem boas condições de inflamabilidade e queima para os coprodutos estudados e favorecem a sua utilização como matéria-prima em processos termoquímicos de conversão.

Por meio da análise química elementar, verificou-se que a casca apresenta em sua composição uma concentração média de enxofre de 0,22%, enquanto que a concentração na torta é mais de duas vezes superior (0,46% em média). Em compensação, não foram detectados valores significativos de cloro na torta de mamona; já na casca, o percentual médio de cloro encontrado foi de 0,12%. Os resultados alcançados na análise da composição

elementar dos coprodutos investigados são próximos aos valores encontrados por *Jenkins et al.* (1998) e Saidur *et al.* (2011) para diversos tipos de biomassas.

A relação carbono/nitrogênio da casca (54,56) é muito superior à da torta (10,28), condição também observada por Lima *et al.* (2006). Por este motivo, desaconselha-se o uso direto da casca de mamona como adubo orgânico.

A partir dos dados da composição elementar, foi possível calcular o poder calorífico empírico das biomassas analisadas. A fórmula desenvolvida por D. I. Mendeliev (Equação 1) estimou o PCI na base de trabalho da casca de mamona em 14,22 MJ/kg e o da torta em 18,47 MJ/kg. Isto representa um desvio de 11,04% e 4,98%, respectivamente, em relação aos poderes caloríficos inferior obtidos experimentalmente (15.459,6 kJ/kg para a casca *in natura* e 18.987,6 kJ/kg para a torta *in natura*).

A correlação desenvolvida por Parikh, Channiwala e Ghosal (2005), Equação 2, proporcionou previsões de 17,47 e 21,41 MJ/kg para o PCS^s da casca e da torta de mamona, respectivamente. Consoante essa fórmula, os desvios encontrados entre os valores experimental e teórico foram bem menores: 0,57% para a casca e 1,08% para a torta. O desvio apresentado pela Equação de Mendeliev foi maior porque a Equação 1 é mais geral, isto é, válida para todo tipo de combustível, seja ele sólido ou líquido, ao passo que a o processo de regressão da Equação 2 se utilizou apenas de dados de biomassa.

Os resultados da caracterização energética encontrados para as biomassas investigadas estão próximos aos valores obtidos por Peres, Almeida e Castelletti (2006) para os coprodutos da mamona BRS 188 Paraguaçu.

O maior conteúdo energético da torta de mamona pode ser parcialmente explicado pelo elevado teor de lignina (57,63%) que este coproduto apresenta em comparação à casca *in natura* (20,84%), visto que a lignina é o componente da parede vegetal de maior PC. O teor de lignina superior a 55% em massa desencoraja o uso da torta em processos bioquímicos de conversão, pois este componente fibroso funciona como um “cimento” para as fibras de celulose, impedindo a atuação das enzimas.

As relações O/C e H/C também explicam o maior PC da torta de mamona. A maior proporção de hidrogênio e oxigênio comparado ao carbono na casca de mamona (0,13 e 1,02, respectivamente) reduz a energia total disponível nesta biomassa em relação à torta, que apresenta relações iguais a 0,13 (H/C) e 0,67 (O/C). Como podem ser verificadas no diagrama

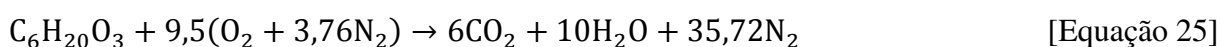
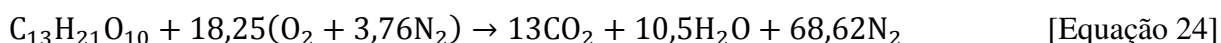
de Van Krevelen (Figura 4), as maiores razões relacionam-se a menores valores de poder calorífico.

Os testes calorimétricos realizados na torta de mamona após a extração do óleo por via química evidenciaram que a presença do óleo residual eleva o poder calorífico do insumo. O poder calorífico inferior da torta sem óleo obtido experimentalmente foi de $(17.814,4 \pm 189,6)$ kJ/kg, 6,18% inferior ao PCI da torta *in natura*.

Sendo os poderes caloríficos inferior do biodiesel produzido a partir do óleo de mamona por rota metílica e do diesel petrolífero S50 iguais a, respectivamente 39,22 MJ/kg e 45,50 MJ/kg, conclui-se que a energia contida em um quilograma de casca de mamona *in natura* representa 39,41% e 34,32% da energia liberada quando da queima da mesma massa dos biocombustíveis líquidos. Assim como, a energia contida em 1 kg de torta de mamona *in natura* representa 48,41% e 42,15% da energia obtida na combustão completa de 1 kg de BD e do diesel S50. Resultados próximos aos obtidos também foram encontrados por Peres, Castelletti e Almeida (2006).

A densidade energética da casca de mamona, se comparada à da torta *in natura* e outros resíduos lignocelulósicos citados por Mckendry (2002a), é baixa. Enquanto que a queima de 1m^3 de casca disponibiliza 1,77 GJ, a combustão do mesmo volume de torta libera 6,93 vezes mais energia (12,26 GJ). Segundo Quirino (2000), que investigou a densidade energética de mais de 10 resíduos diferentes, a energia contida em 1 m^3 de casca de mamona *in natura* só é maior quando comparada à do pó de milho.

A análise elementar permitiu a obtenção da fórmula molecular simplificada dos insumos estudados. As equações químicas balanceadas para a combustão completa (100% de ar teórico) da casca ($C_{13}H_{21}O_{10}$) e da torta ($C_6H_{20}O_3$) de mamona *in natura* são apresentadas a seguir (Equações 24 e 25):



As razões ar-combustível em base molar estequiométrica para a casca e para a torta *in natura* são, respectivamente, expressas pelas Equações 26 e 27.

$$\overline{AC}_{casca} = \frac{18,25+18,25(3,76)}{1} = \frac{18,25(4,76)}{1} = 86,87 \frac{\text{kmol (ar)}}{\text{kmol (combustível)}} \quad [\text{Equação 26}]$$

$$\overline{AC}_{torta} = \frac{9,5+9,5(3,76)}{1} = \frac{9,5(4,76)}{1} = 45,22 \frac{\text{kmol (ar)}}{\text{kmol (combustível)}} \quad [\text{Equação 27}]$$

O número de mols de ar dentro do gaseificador (Tabela 20) foi calculado pela Lei do Gás Ideal (Equação 20), conhecendo-se a distribuição de temperatura ao longo da fornalha nas temperaturas de experiência (Figura 38) e o volume interno do equipamento (900 mL). Como observado por Peres (1997), o número de moles de ar dentro do gaseificador em escala laboratorial não variou significativamente entre 700°C e 900°C, uma vez que uma porção limitada do equipamento foi aquecida e permaneceu isolada pela manta cerâmica. As demais partes do gaseificador permaneceram em contato com o ar atmosférico, o que intensificou a troca de calor.

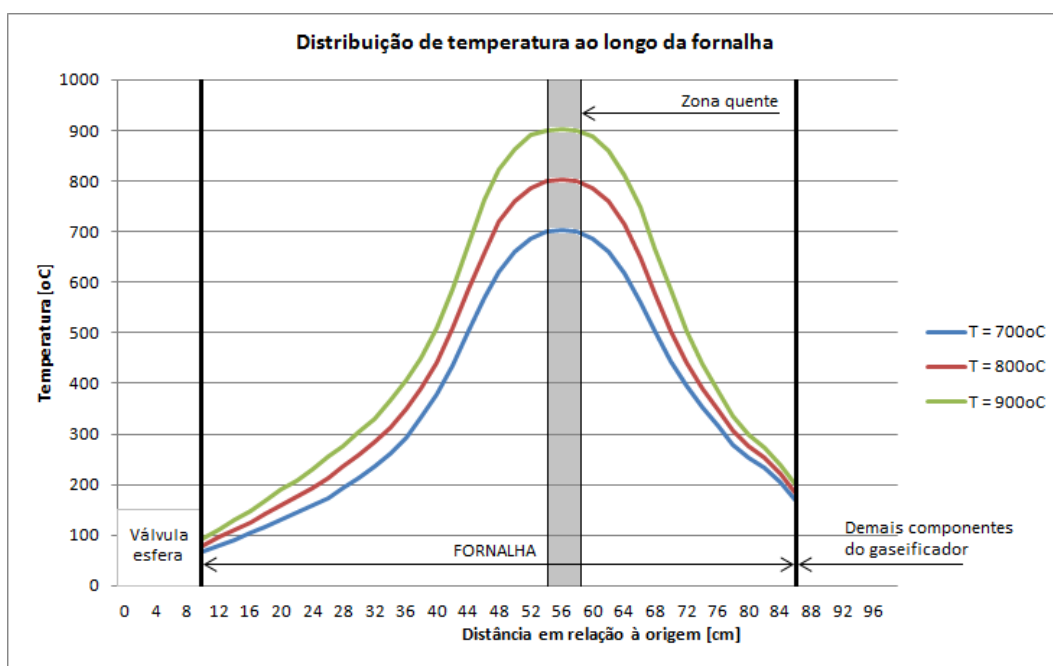


Figura 38 – Distribuição de temperatura ao longo da fornalha nas temperaturas de experiência.

Tabela 20 – Número de mols de ar dentro do gaseificador em função da temperatura na zona quente.

Temperatura na zona quente [°C]	Número de mols de ar
700	0,019849
800	0,018696
900	0,017553

Estes resultados foram semelhantes aos encontrados por Peres (1997), deixando claro que o número de mols de ar no interior do reator é inversamente proporcional à temperatura da zona quente.

Uma vez conhecida a razão molar ar-combustível e o número de mols de ar no interior do gaseificador em função da temperatura na zona quente (Tabela 20), foi possível calcular a quantidade mássica das biomassas investigadas para a condição de combustão completa (Tabela 21).

Tabela 21 – Massas de casca e de torta necessárias para combustão completa em função da temperatura na zona quente.

Temperatura na zona quente [°C]	Massa de casca [mg]	Massa de torta [mg]
700	76	61
800	72	58
900	67	54

Como a massa injetada foi superior à quantidade necessária para a combustão completa dos insumos estudados, houve deficiência de ar no interior do reator (condição subestequiométrica): definindo o processo como gaseificação.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS ADENSADAS

Os *pellets* da casca e da torta de mamona produzidos no Laboratório de Combustíveis e Energia possuem formato cilíndrico bem definido, como pode ser visualizado nas Figuras 39 e 40.



Figura 39 – *Pellet* fabricado a partir da torta de mamona.



Figura 40 – *Pellet* fabricado a partir da casca de mamona.

Fisicamente, os *pellets* produzidos a partir da casca e da torta de mamona *in natura* apenas se diferenciam pelo comprimento. Enquanto que os adensamentos mecânicos produzidos a partir da torta apresentam maior comprimento médio (34,80 mm) e maior variabilidade dimensional (desvio padrão igual a 5,05 mm), os *pellets* da casca são mais curtos (comprimento médio de 30,60 mm) e possuem menor dispersão em relação à média ($s = 3,81\text{mm}$). Os diâmetros podem ser considerados estatisticamente iguais a um nível de confiança de 95% e encontram-se dentro dos padrões exigidos pelo PFI (5,84-7,27 mm). A Tabela 22 apresenta esses e outros resultados obtidos na caracterização dos *pellets*.

Tabela 22 – Resultados da caracterização dos *pellets* produzidos no POLICOM.

Propriedade do Combustível	<i>Pellet</i> da casca	<i>Pellet</i> da torta
Densidade a granel [kg/m^3]	708,2	723,8
Densidade de um único <i>pellet</i>	$1305,36 \pm 28,67$	$1309,52 \pm 19,27$
Diâmetro [mm]	$7,02 \pm 0,02$	$7,05 \pm 0,02$
Percentual de finos [%]*	1,47	0,56
Cinzas inorgânicas [%]	$5,79 \pm 0,14$	$6,22 \pm 0,10$
Comprimento [% maior que 38 mm]	1,88	26,43
Umidade [%]	$5,57 \pm 0,30$	$5,27 \pm 0,16$
Cloro [ppm]	$1200,00 \pm 263,35$	Não detectado
Poder calorífico superior [kJ/kg]	$16.563,8 \pm 58,8$	$19.407,0 \pm 53,36$
Poder calorífico inferior [kJ/kg]	$16.339,0 \pm 60,5$	$19.183,4 \pm 25,71$
Porosidade [%]	$13,89 \pm 1,11$	$13,20 \pm 0,45$

A densificação dos insumos foi realizada nas mesmas temperatura (120°C) e pressão (torque de 200 Nm nos parafusos que exercem pressão sobre os rolos) de operação. Isto explica o fato de os *pellets* fabricados a partir da casca e da torta de mamona possuírem percentual de poros estatisticamente semelhante a um nível de confiança de 95%, depois de realizado o teste *t de Student* para comparação entre as médias. Também é uma evidência para a proximidade das massas específicas individuais dos *pellets*: enquanto que um único *pellet* fabricado a partir da casca tem densidade média 1305,36 kg/m³, a densidade média individual dos adensamentos da torta *in natura* é de 1309,52 kg/m³. Os resultados estão de acordo com os apresentados por Quirino (2000) e Mckendry (2002a).

Uma secagem da matéria-prima foi promovida pela pelletização, com redução média do conteúdo de água de 48,14% para a casca e 44,29% para a torta de mamona. Os teores de umidade encontrados estão dentro dos padrões exigidos pelo PFI. Quanto ao teor de cinzas inorgânicas em base seca, a torta de mamona apresenta maior conteúdo (6,22%), enquanto que o teor médio de cinzas da casca é de 5,79%. Esses resultados mostram que apenas o *pellet* fabricado a partir da casca está de acordo com o valor exigido pelo PFI (6,00%). Dessa forma, para que o conjunto fique dentro das especificações, há a necessidade da mistura das biomassas investigadas, como constatou Erlich (2009) em seu trabalho com *pellets* de diversas biomassas.

Por meio da análise química elementar das biomassas *in natura*, verificou-se que a casca apresenta em sua composição concentração média de cloro (1200 ppm) muito acima da normatizada pelo PFI (300 ppm). Como já informado, não foram detectados valores significativos de cloro na torta de mamona. Portanto, a mistura dos dois coprodutos, na proporção de 25% casca e 75% torta daria origem a um *pellet* que estaria dentro das especificações do FPI.

A partir da análise energética dos *pellets*, observou-se que os mesmos apresentam poder calorífico mais elevado do que em comparação às matérias-primas *in natura*. A pelletização promoveu um ganho energético médio de 1,03% para a torta e de 5,69% para a casca (em relação ao PCI). O aumento no poder calorífico é resultado da diminuição do teor de umidade durante o processo de prensagem, pois a umidade reduz a quantidade de energia global produzida nos processos de combustão da biomassa.

Quanto ao percentual de finos, os adensamentos da casca mostraram-se mais quebradiços e a quantidade de material que atravessou a malha de 2,83 mm foi superior aos

padrões exigidos pelo *Pellet Fuels Institute* (índices menores que 1% m/m). O teor de finos dos *pellets* da torta de mamona está dentro dos padrões internacionais para uso e comércio. Porém, os *pellets* produzidos a partir da torta apresentaram maior comprimento médio, e a análise estatística realizada para determinação do percentual de *pellets* com comprimento superior a 38 mm indicou quantidade acima do normatizado (26,43%).

A pelletização aumentou a densidade energética da casca da mamona, tornando-a mais atrativa para uso como combustível sólido em caldeiras e fornalhas. Observou-se um adensamento de 6,2 vezes. Isto significa que 1 m³ de *pellet* de casca, quando queimado, gera 11,57 GJ de energia. A prensagem mecânica da torta em *pellets* também aumentou a quantidade de energia disponível: de 12,26 GJ/m³ para 13,88 GJ/m³ (13,21%).

4.3 ANÁLISE DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foram estudados os efeitos da variação da temperatura interna do reator, da massa de matéria-prima gaseificada e do grau de adensamento por pelletização na formação do *syngas*. O tempo de residência ótimo para a geração do gás combustível de maior poder calorífico já havia sido determinado em trabalhos anteriores de otimização.

Geraldo *et al.* (2012), determinaram o tempo ótimo como 180 segundos (3 minutos). Neste trabalho, foram gaseificados 5 g de torta de mamona *in natura* nas temperaturas de 800°C e 900°C, variando-se o tempo de residência do insumo no interior do reator. Os resultados encontrados são mostrados na Tabela 23.

Tabela 23 – Resultados da gaseificação da torta de mamona com variação do tempo de residência nas temperaturas de 800°C e 900°C.

Poder calorífico [MJ/m ³]		Tempo de residência [segundos]			
		30	60	120	180
PCS	800°C	4,39	7,89	9,95	10,40
	900°C	9,92	11,29	12,46	13,05
PCI	800°C	4,09	7,30	9,14	9,47
	900°C	9,04	10,23	11,33	11,86

Fonte: GERALDO *et al.* (2012).

Santos e Peres (2012), ao gaseificarem resíduos de construção civil com o objetivo de obter gás combustível, também verificaram que o tempo de residência da biomassa em 3 minutos gerava o *syngas* de maior poder calorífico (vide Tabela 24).

Tabela 24 – Resultados da gaseificação dos resíduos de construção civil com variação do tempo de residências nas temperaturas de 700°C, 800°C e 900°C.

Poder calorífico [MJ/m³]		Tempo de residência [segundos]					
		30	60	120	180	240	300
PCS	700°C	0,63	4,63	4,62	5,25	4,71	5,22
	800°C	3,06	4,73	4,98	5,26	4,66	4,10
	900°C	4,05	5,47	5,08	5,59	4,05	4,06
PCI	700°C	0,53	4,51	4,45	5,08	4,54	5,00
	800°C	2,97	4,59	4,73	5,10	4,55	3,99
	900°C	3,96	5,31	4,94	5,43	3,94	3,95

Fonte: Santos e Peres (2012).

Nos dois trabalhos citados, foi utilizado um gaseificador de escala laboratorial semelhante ao descrito na seção 3.3.1. Diante da relevância das pesquisas realizadas, o tempo de residência escolhido para permanência da biomassa no interior do reator foi de 180 segundos (3 minutos).

A análise por cromatografia gasosa das amostras coletadas nos sacos amostradores forneceu as concentrações molares individuais dos gases hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrogênio, oxigênio, metano e etileno, componentes do *syngas* produzido. Conhecendo-se o poder calorífico (calculado a partir da Equação 22) e o volume de gás produzido, foi possível calcular a energia total disponível em cada situação experimental.

Os dados coletados foram analisados através do *software Statistica 8.0*, gerando os gráficos apresentados nesta seção. Foram analisados estatisticamente apenas os gases combustíveis produzidos (hidrogênio, monóxido de carbono e metano), o poder calorífico inferior da mistura gasosa e a energia total fornecida. Fixando um dos parâmetros, foi possível observar a influência da variação dos outros dois não fixados.

4.3.1 Análise do hidrogênio (H₂)

Os resultados médios encontrados para o hidrogênio são mostrados na Tabela 25. O intervalo de confiança apresentado refere-se ao erro quando da calibração do cromatógrafo para o gás investigado.

A partir da análise da Tabela 25, verificou-se que os maiores teores de hidrogênio foram obtidos nas condições T = 900°C e m = 9 g de biomassa gaseificada. Para a casca de mamona, o grau de adensamento que possibilitou a maior formação de H₂ (média de 10,704%) foi GA = 100% *pellet*, enquanto que para a torta o fator de 0% *pellet* (100% *in natura*) mostrou-se mais eficaz (média de 9,947%). Pouca diferença foi observada quando da mudança no grau de adensamento em ambos os coprodutos.

Tabela 25 – Resultados médios encontrados para o H₂.

T [°C]	m [g]	GA [% <i>pellet</i>]	% H ₂ [mol/mol]	
			<i>Casca</i>	<i>Torta</i>
700	5	0	7,26 ± 0,27	5,27 ± 0,27
900	5	0	8,29 ± 0,27	7,90 ± 0,27
700	9	0	8,17 ± 0,27	4,93 ± 0,27
900	9	0	10,41 ± 0,27	9,95 ± 0,27
700	5	100	7,27 ± 0,27	4,72 ± 0,27
900	5	100	8,61 ± 0,27	7,84 ± 0,27
700	9	100	8,73 ± 0,27	4,80 ± 0,27
900	9	100	10,70 ± 0,27	9,73 ± 0,27
800	7	50	6,43 ± 0,27	6,42 ± 0,27
800	7	50	6,53 ± 0,27	6,45 ± 0,27
800	7	50	6,61 ± 0,27	6,48 ± 0,27

Para as mesmas condições experimentais, as concentrações médias de hidrogênio obtidas no gás gerado a partir da gaseificação da casca de mamona foram superiores às concentrações encontradas na mistura gasosa derivada da torta. Consoante Bruno, Puig-Arnau e Coronas (2010), o maior conteúdo de água em uma biomassa favorece a formação de H₂. Isto pode ser explicado pelo fato de as reações de formação de hidrogênio, reação gás-vapor ($1C + 1H_2O \rightarrow 1CO + 1H_2$) e reação homogênea do gás d'água ($1CO + 1H_2O \leftrightarrow$

$1\text{CO}_2 + 1\text{H}_2$), utilizarem vapor de água como reagente. Como a casca de mamona apresentou maior teor de unidade (média de 10,74%) na sua composição, era de se esperar que os teores do gás investigados fossem mais elevados, confirmando o que é apresentado na literatura.

A quantidade registrada para o teor de hidrogênio nas melhores condições experimentadas foi semelhante aos valores encontrados por Sewelza (1997) ao gaseificar resíduos lignocelulósicos em gaseificador piloto *downdraft* ventilado a ar. Os dados experimentais ótimos também estão próximos dos teores de hidrogênio publicados por Bridgwater (2003) e Rarunghammachote e Dutra (2008), autores que trabalharam com reatores de leito fluidizado injetando ar atmosférico como agente gaseificante.

A concentração de H_2 esteve na maior parte das condições experimentais em níveis abaixo dos demais gases. Essa tendência já havia sido confirmada em Zanatta (2011)

As Figuras 41 e 42 mostram os Diagramas de Pareto, identificando os efeitos mais significativos ao nível de 95% de confiança para o H_2 obtido pela gaseificação da casca e da torta de mamona, respectivamente.

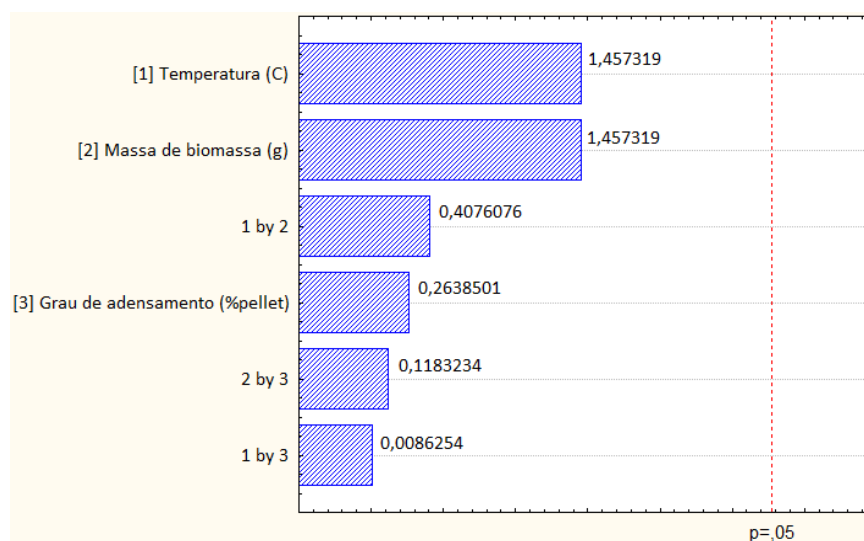


Figura 41 – Diagrama de Pareto mostrando os efeitos mais significativos ao nível de 95% de confiança para o hidrogênio obtido na gaseificação da casca de mamona.

O Diagrama de Pareto é uma forma de apresentar os resultados obtidos pela Análise de Variância (ANOVA, localizada no APÊNDICE B). A partir desta análise, é verificado se existe uma diferença significativa entre as médias amostrais e se os fatores exercem influência

em alguma variável dependente. Também através da ANOVA pode ser calculado o coeficiente de adequação (R^2), o qual relaciona os resultados experimentais com os valores obtidos através de um modelo estatístico. Pelo Diagrama de Pareto, um efeito é considerado significativo apenas se cruzar a linha vertical que marca $p = 0,5$ (nos casos em que a análise é feita com 95% de confiança).

Portanto, por meio da análise da Figura 41, verificou-se que nenhum efeito é significativo ao nível de confiança estabelecido, isto é, o impacto nas mudanças das variáveis estudadas e suas interações é pequeno na formação de hidrogênio.

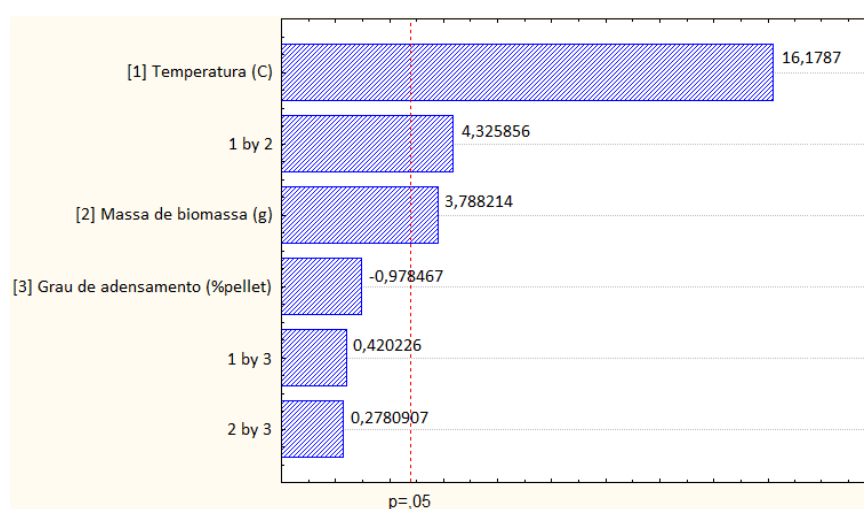


Figura 42 – Diagrama de Pareto mostrando os efeitos mais significativos ao nível de 95% de confiança para o hidrogênio obtido na gaseificação da torta de mamona.

A Figura 42 mostrou que três efeitos são significativos no processo de formação de hidrogênio pela gaseificação da torta de mamona: a temperatura interna do reator, a massa de biomassa injetada e a interação Temperatura *versus* Massa (1 *by* 2, no gráfico). Todos os efeitos significativos para a formação de H_2 contribuem de forma positiva, ou seja, a elevação no efeito aumenta a formação de gás.

A influência das variáveis investigadas na concentração do gás combustível produzido a partir da gaseificação da casca de mamona é mostrada nas Figuras 43 e 44.

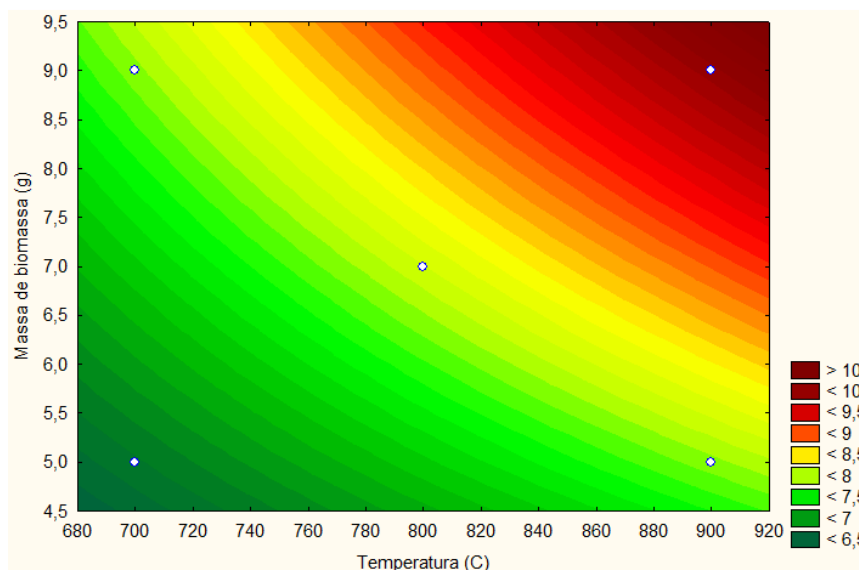


Figura 43 – Formação de hidrogênio a partir da gaseificação da casca de mamona, mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% *pellet*.

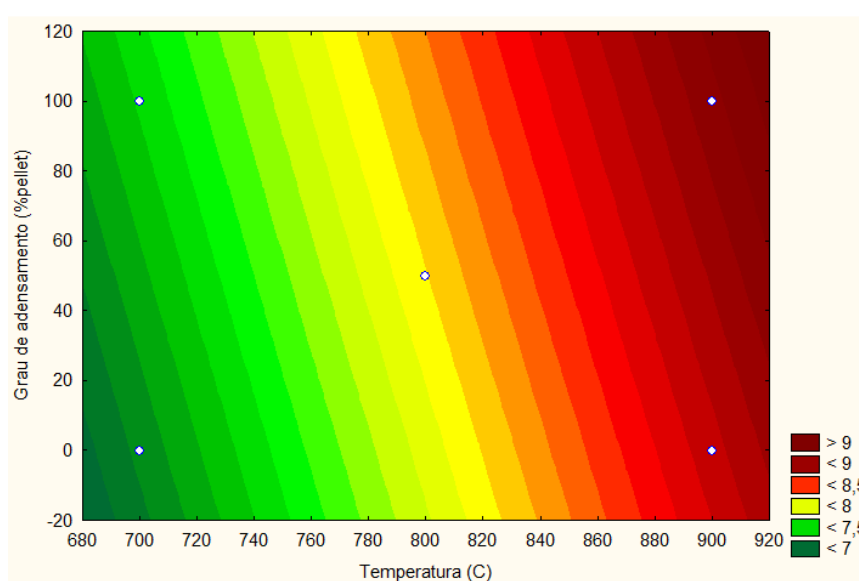


Figura 44 – Formação de hidrogênio a partir da gaseificação da casca de mamona, mantendo-se fixa a quantidade de matéria injetada em 7 gramas.

Pela análise da Figura 43, observa-se que, ao manter o fator grau de adensamento em seu nível intermediário, ocorre uma maior formação de hidrogênio em elevadas temperaturas e maiores razões de equivalência (maior quantidade de biomassa gaseificada). Fixada a massa de biomassa injetada, à medida que a temperatura interna é aumentada, a geração de H_2 também é elevada. Constatações semelhantes são encontradas na literatura. Em Peres (1997),

por exemplo, verificou-se o aumento da concentração de H_2 em 85,8% (v/v) quando a temperatura foi elevada de 700°C a 1000°C.

Na Figura 44, a massa de casca injetada foi mantida constante no seu nível intermediário. Verifica-se que o grau de adensamento exerce pouca influência para a formação de hidrogênio, independente da temperatura escolhida. Estatisticamente, fixada a temperatura, as concentrações de H_2 encontradas ao variar-se o GA entre 0-100% *pellet* podem ser consideradas iguais, devido ao erro do cromatógrafo. A variação da temperatura faz variar mais intensamente a concentração de H_2 no *syngas* derivado da casca, deixando claro que este efeito é mais importante que o grau de adensamento.

Estas conclusões coadunam com os resultados verificados por Zunatta (2011), que gaseificou lenha de eucalipto de diferentes tamanhos (15 cm, 50 cm, 100 cm e na forma de *chips*) e não notou mudanças significativas na concentração de H_2 .

As Figuras 45, 46 e 47 apresentam a influência das variáveis investigadas na concentração do hidrogênio derivado da torta de mamona.

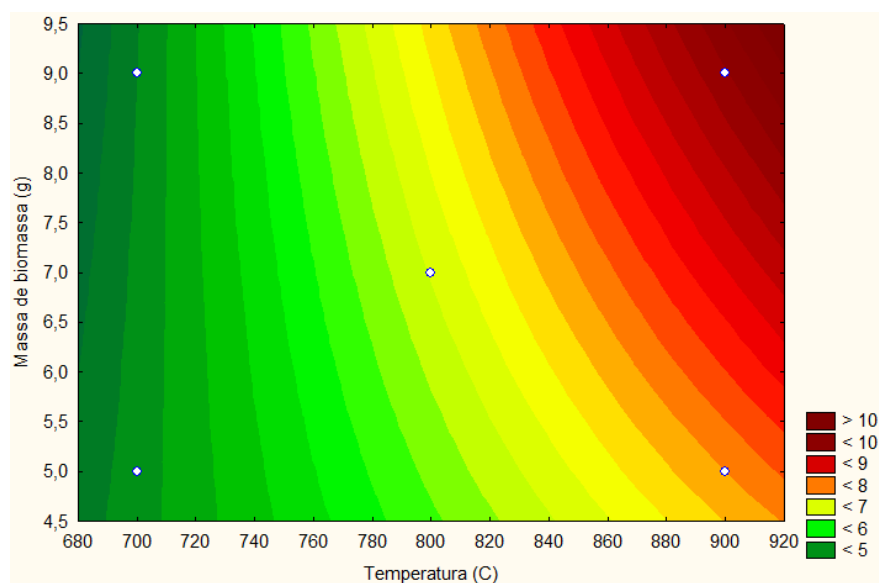


Figura 45 – Formação de hidrogênio a partir da gaseificação da torta de mamona, mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% *pellet*.

A partir da análise da Figura 45, é verificada a tendência geral: maior formação de hidrogênio em elevadas temperaturas e maiores quantidades de matéria gaseificada. Fixada a massa de torta, à medida que a temperatura interna do reator é aumentada, as concentrações

de H_2 no *syngas* também aumentam. Porém, a formação de hidrogênio é intensificada quando a massa de torta gaseificada é maior que 7 gramas. De maneira análoga, à medida que mais massa é injetada, o percentual molar de hidrogênio na composição final do gás é elevado, entretanto, a cinética é intensificada a elevadas temperaturas, pois a interação Temperatura *versus* Massa também é significativa.

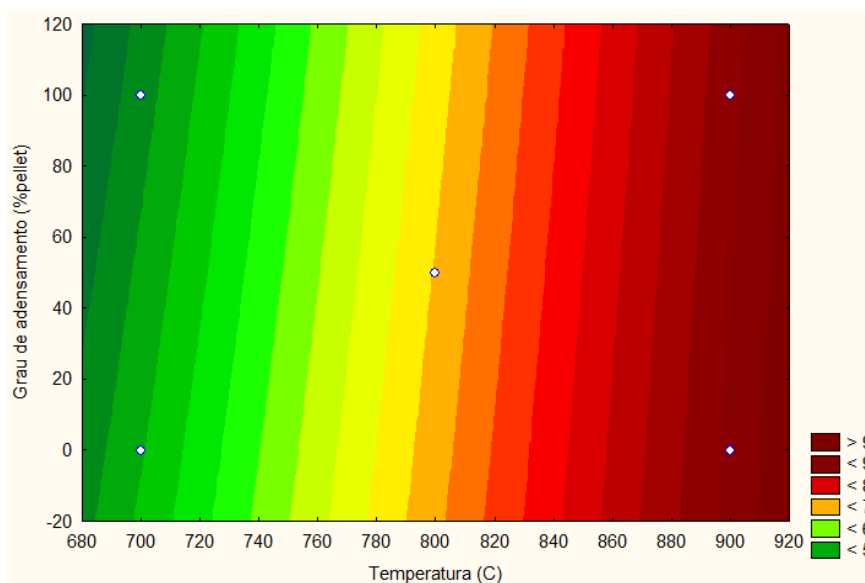


Figura 46 – Formação de hidrogênio a partir da gaseificação da torta de mamona, mantendo-se fixa a quantidade de matéria injetada em 7 gramas.

Na Figura 46, a massa de torta injetada foi fixada em 7 gramas. Observa-se que um maior percentual de *pellets* diminui a concentração de H_2 no *syngas* gerado, embora esta diminuição não seja significativa.

Conclusão semelhante é obtida a partir da análise da Figura 47, na qual a temperatura foi fixada em 800°C. Independente da quantidade de matéria injetada (entre 5-9 gramas), à medida que se aumenta o grau de adensamento das partículas, os teores de hidrogênio estatisticamente não variam. Por outro lado, é observada maior concentração de H_2 quando mais massa é injetada no gaseificador, mantido constante o grau de adensamento.

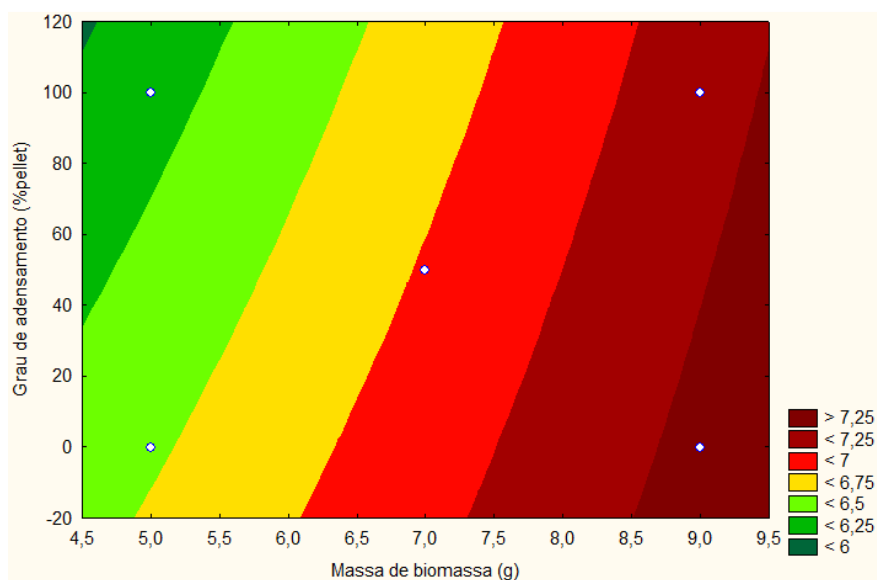


Figura 47 – Formação de hidrogênio a partir da gaseificação da torta de mamona, mantendo-se fixa a temperatura do reator em 800°C.

4.3.2 Análise do monóxido de carbono (CO)

Os resultados encontrados para o monóxido de carbono na gaseificação dos coprodutos investigados são mostrados na Tabela 26.

Tabela 26 – Resultados médios observados para o CO.

T [°C]	m [g]	GA [% <i>pellet</i>]	% H ₂ [mol/mol]	
			<i>Casca</i>	<i>Torta</i>
700	5	0	13,08 ± 0,41	9,25 ± 0,41
900	5	0	24,77 ± 0,41	16,05 ± 0,41
700	9	0	18,06 ± 0,41	11,12 ± 0,41
900	9	0	32,42 ± 0,41	17,77 ± 0,41
700	5	100	13,33 ± 0,41	8,90 ± 0,41
900	5	100	23,77 ± 0,41	15,43 ± 0,41
700	9	100	16,09 ± 0,41	11,34 ± 0,41
900	9	100	26,40 ± 0,41	18,30 ± 0,41
800	7	50	20,57 ± 0,41	14,24 ± 0,41
800	7	50	20,86 ± 0,41	14,33 ± 0,41
800	7	50	21,14 ± 0,41	14,16 ± 0,41

As maiores concentrações de monóxido de carbono foram observadas nas temperaturas de 900°C, quando da gaseificação de 9 gramas de biomassa. Para a casca de mamona, a injeção de biomassa *in natura* possibilitou a formação média de 32,42% mol/mol de CO; já para a torta, o maior percentual (média de 18,297% mol/mol) foi encontrado ao gaseificar a matéria-prima pelletizada.

Os resultados menos satisfatórios ocorreram no nível mais baixo de temperatura. As baixas concentrações de monóxido em temperaturas próximas de 700°C já eram esperadas para o sistema e condizem com os resultados encontrados na literatura, posto que as reações de gaseificação praticamente cessam abaixo de 700°C (SANTOS, 2006; HENRIQUES, 2009).

Uma possível explicação para a concentração de CO ser mais alta na gaseificação da casca de mamona é a maior presença de vapor d'água devido à secagem da matéria-prima no interior do reator (ZANATTA, 2011).

Os Diagramas de Pareto identificando os efeitos mais significativos ao nível de 95% de confiança para a formação de CO a partir da gaseificação da casca e da torta de mamona são mostrados pelas Figuras 48 e 49, respectivamente.

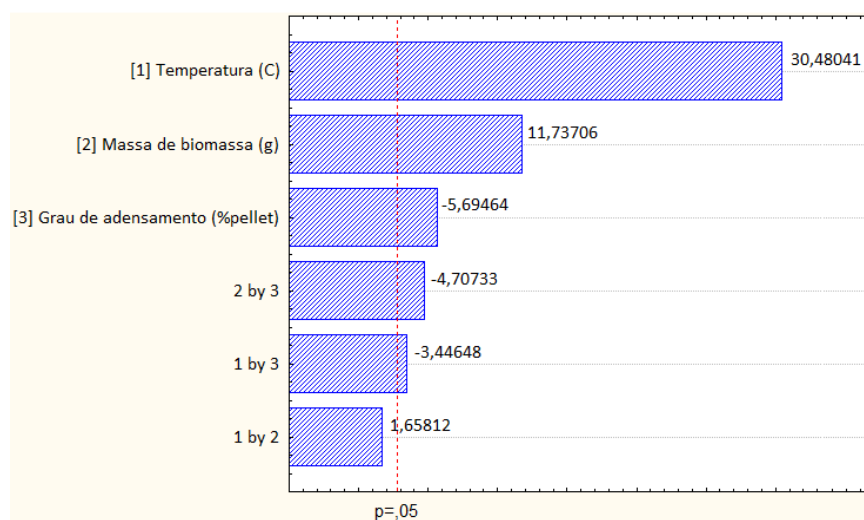


Figura 48 – Diagrama de Pareto mostrando os efeitos mais significativos ao nível de 95% de confiança para o monóxido de carbono obtido pela gaseificação da casca de mamona.

Observa-se que cinco efeitos são significativos ao nível de confiança de 95% para a formação de monóxido de carbono a partir da gaseificação da casca de mamona (Figura 48): a temperatura interna do reator, a quantidade de massa injetada, o grau de adensamento da

matéria-prima e as interações Massa *versus* Adensamento (2 *by* 3) e Temperatura *versus* Adensamento (1 *by* 3). Efeitos mais importantes, a temperatura interna e a massa inicial contribuem positivamente para a formação de CO, entretanto, o adensamento e suas interações contribuem negativamente, isto é, o aumento na proporção de *pellets* diminuiu a quantidade de monóxido formado.

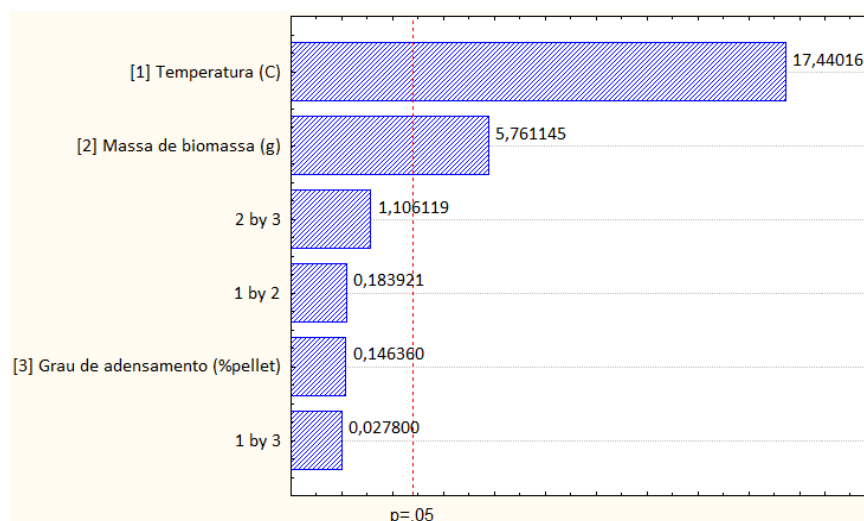


Figura 49 – Diagrama de Pareto mostrando os efeitos mais significativos ao nível de 95% de confiança para o monóxido de carbono obtido pela gaseificação da torta de mamona.

Apenas a temperatura e a quantidade de massa injetada foram consideradas significativas ao nível de 95% de confiança para a formação do monóxido de carbono no gás combustível produzido a partir da torta de mamona (vide Figura 49).

As Figuras 50, 51 e 52 apresentam a influência de dois parâmetros para a formação de CO, fixado o terceiro efeito no ponto central, a partir da gaseificação da casca de mamona.

Pela análise da Figura 50, observou-se que, ao manter o fator grau de adensamento em seu nível intermediário (50% *pellet*), monóxido de carbono formou-se em maior quantidade a elevadas temperaturas e maiores razões de equivalência. Fixada a massa de biomassa injetada, à medida que a temperatura interna foi aumentada de 700°C para 900°C, a concentração de CO no gás combustível produzido aumentou. A elevação da concentração de CO com o aumento da temperatura já tinha sido verificada por Narváez *et al.* (1996) e Peres (1997).

A massa de biomassa também é efeito significativo para a formação de CO, conforme dados encontrados na literatura. Zanatta (2011) observou que a quantidade de combustível no

reator de gaseificação modifica a composição do gás de síntese; menores concentrações de CO foram relacionadas com pouca matéria-prima gaseificada.

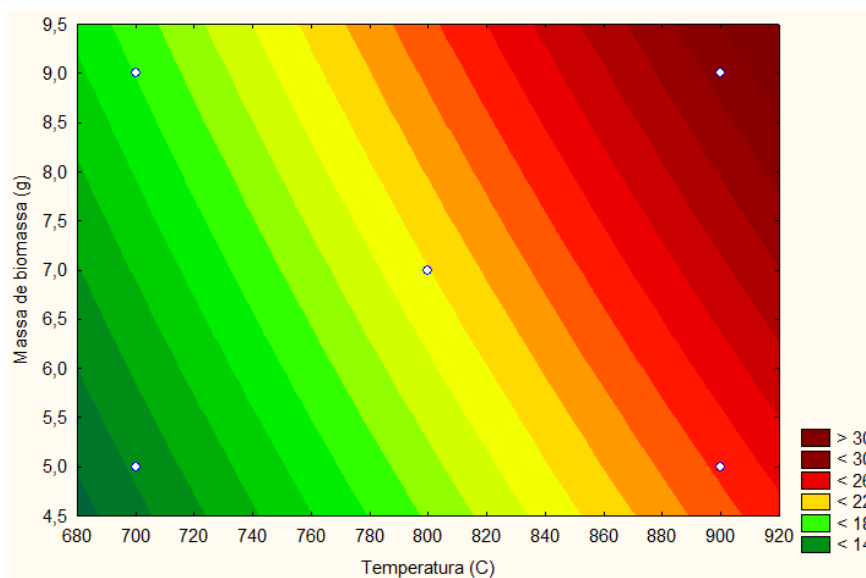


Figura 50 – Formação de monóxido de carbono a partir da gaseificação da casca de mamona mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% *pellet*.

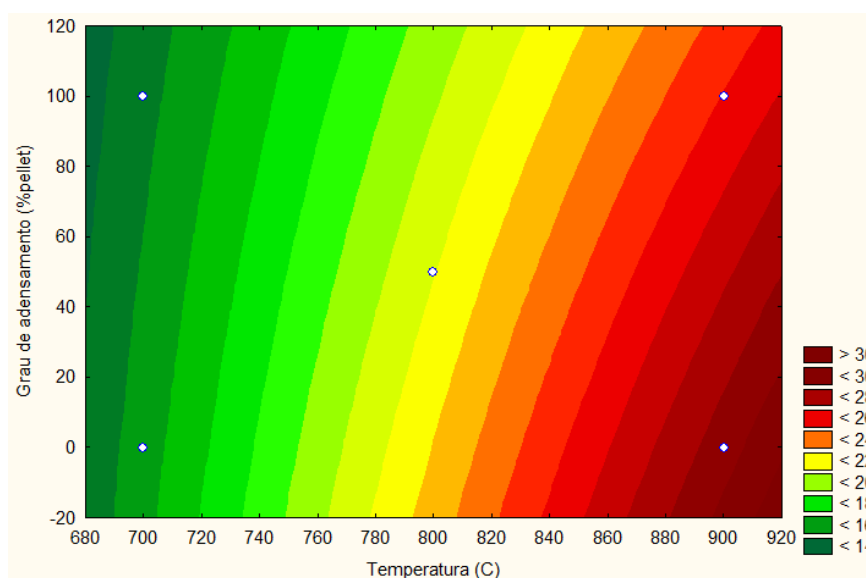


Figura 51 – Formação de monóxido de carbono a partir da gaseificação da casca de mamona mantendo-se fixa a massa injetada em 7 gramas.

A Figura 51 ilustra o efeito negativo que o adensamento exerce sobre a formação de monóxido de carbono a partir da gaseificação da casca de mamona. Fixada a temperatura em 700°C, o processo de pelletização reduziu a concentração de CO no *syngas*; com a elevação da

temperatura, esta redução torna-se maior. O efeito negativo da granulometria também foi observado por Zanatta (2011). Quando o autor gaseificou *chips* de madeira, em detrimento à lenha sólida, notou que o teor médio de monóxido de carbono aumentou. Outrossim, observa-se que a temperatura é um efeito mais significativo que o grau de adensamento na formação do gás investigado, posto que variações na temperatura interna do reator, fixado o GA, fazem variar o percentual de CO mais intensamente.

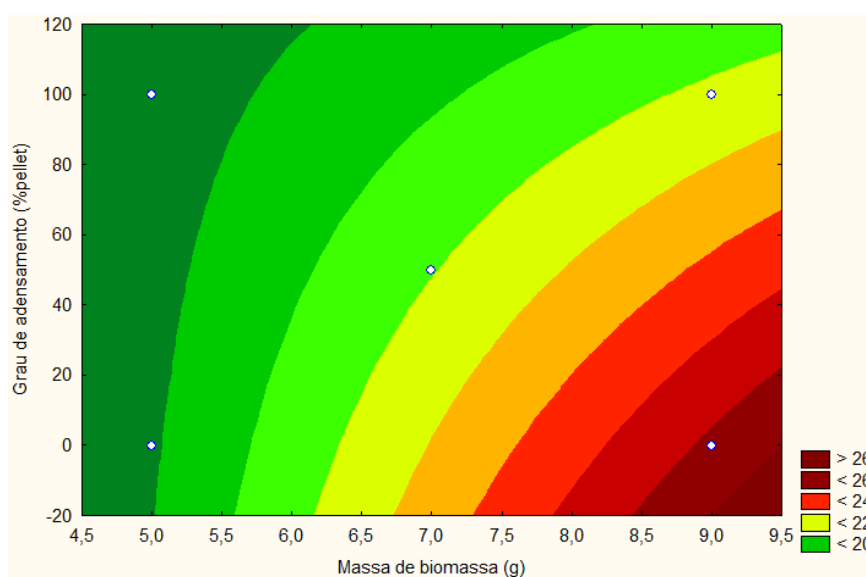


Figura 52 – Formação de monóxido de carbono a partir da gaseificação da casca de mamona mantendo-se fixa a temperatura no interior do reator em 800°C.

Na Figura 52, quando a temperatura é mantida em seu nível intermediário, observou-se a maior formação de CO a partir da gaseificação da casca da mamona para baixos graus de adensamento e altas quantidades de matéria-prima injetadas. Principalmente para graus de adensamento inferiores a 50% *pellet*, à medida que a massa de biomassa foi aumentada, a formação de monóxido do carbono foi intensificada, pois mais matéria-prima sofreu combustão. À medida que se aumenta o grau de adensamento, principalmente para massas inferiores a 7 gramas, diminui-se a quantidade de CO gerado.

As Figuras 53, 54 e 55 apresentam a influência dos parâmetros investigados para formação de CO a partir da gaseificação da torta de mamona. A observação da Figura 53 possibilita a conclusão de que temperatura e massa de biomassa injetada contribuem positivamente para a formação de CO, mantendo-se o grau de adensamento em seu nível

intermediário (50% pellet). Para temperaturas fixas abaixo de 900°C, à medida que se aumenta a massa da amostra, a parcela de CO no gás combustível produzido também aumenta, já que existe mais matéria a ser gaseificada. Do mesmo modo, ao fixar-se a massa injetada, a elevação da temperatura aumenta a quantidade de monóxido de carbono formado, pois a transferência de calor é intensificada. A partir da análise da Figura 49, conclui-se também que a temperatura é um efeito mais significativo que a massa injetada.

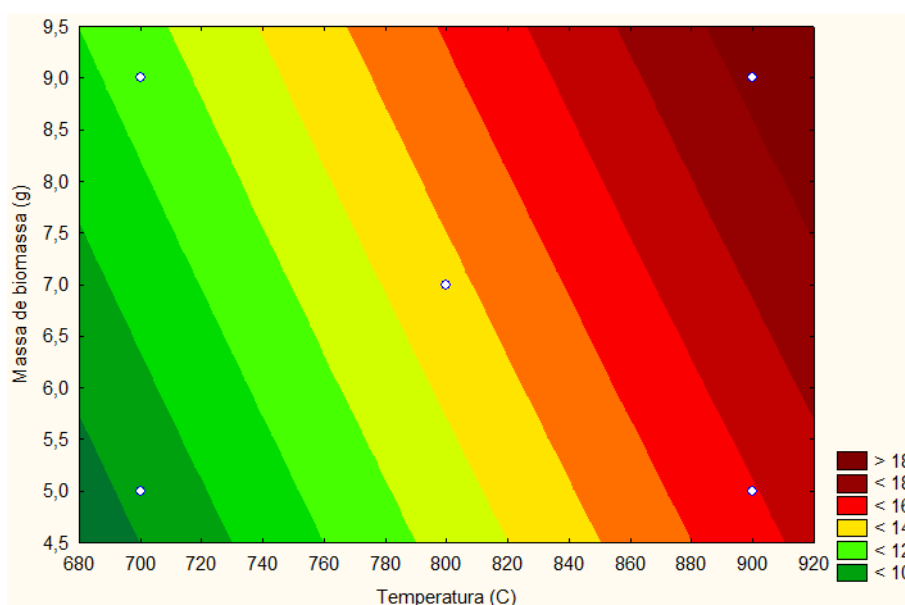


Figura 53 – Formação de monóxido de carbono a partir da gaseificação da torta de mamona mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% pellet.

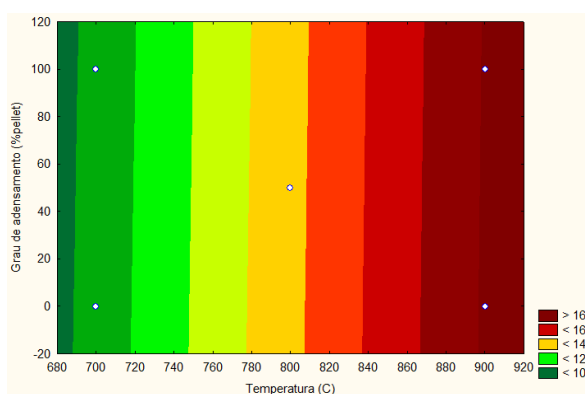


Figura 54 – Formação de monóxido de carbono a partir da gaseificação da torta de mamona mantendo-se fixa a massa de matéria-prima injetada em 7 g.

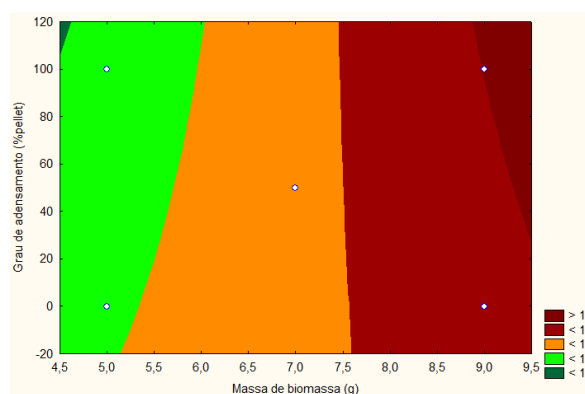


Figura 55 – Formação de monóxido de carbono a partir da gaseificação da torta de mamona mantendo-se fixa a temperatura no interior do reator em 800°C.

Na Figura 54, o fator massa foi mantido em seu nível intermediário (7 g). Observou-se a maior formação de monóxido de carbono apenas com a elevação da temperatura. No caso da torta de mamona, o grau de adensamento não tem efeito significativo na formação de CO, portanto, fixada a temperatura, não houve variação no gás formado com a pelletização da biomassa. Da mesma forma, na Figura 55, mantida a temperatura em 800°C, apenas o aumento da massa injetada provocou elevação na quantidade de monóxido de carbono formado.

4.3.3 Análise do metano (CH₄)

Os resultados de cromatografia gasosa obtidos para o metano são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27 – Resultados médios encontrados para o CH₄.

T [°C]	m [g]	GA [% <i>pellet</i>]	% H ₂ [mol/mol]	
			<i>Casca</i>	<i>Torta</i>
700	5	0	7,06 ± 0,19	8,22 ± 0,19
900	5	0	13,90 ± 0,19	16,02 ± 0,19
700	9	0	10,36 ± 0,19	9,23 ± 0,19
900	9	0	16,42 ± 0,19	20,56 ± 0,19
700	5	100	7,26 ± 0,19	8,99 ± 0,19
900	5	100	14,61 ± 0,19	16,24 ± 0,19
700	9	100	9,34 ± 0,19	9,50 ± 0,19
900	9	100	18,73 ± 0,19	21,29 ± 0,19
800	7	50	14,38 ± 0,19	15,96 ± 0,19
800	7	50	14,45 ± 0,19	16,37 ± 0,19
800	7	50	14,83 ± 0,19	16,14 ± 0,19

Pela análise da Tabela 27, é possível verificar que os maiores percentuais médios de metano foram obtidos nas condições de T = 900°C, m = 9 g e GA = 100% *pellet*, tanto para a casca (18,73% mol/mol) quanto para a torta de mamona (21,29% mol/mol). Os teores mais baixos foram verificados quando se gaseificou 5 gramas de biomassa a 700°C: médias de 7,06% (casca) e 8,22% (torta).

Observa-se que os percentuais médios de metano obtidos por cromatografia gasosa são maiores para a torta de mamona do que para a casca. Zunatta (2011) afirma que as maiores concentrações de metano são obtidas quando da gaseificação de matérias-primas com baixos teores de umidade, o que vai ao encontro do que foi encontrado nos resultados experimentais deste trabalho. Outra explicação é sugerida por Li *et al.* (2004). Segundo os autores, os maiores teores de CH_4 de metano estão relacionados a menores proporções de ar. Isto posto, pode-se verificar que a proporção de ar quando da gaseificação da torta de mamona é menor do que a proporção na conversão da casca, o que também explica os maiores percentuais de metano na torta.

As Figuras 56 e 57 identificam os efeitos mais significativos ao nível de 95% de confiança para o CH_4 obtido pela gaseificação da casca e da torta de mamona, respectivamente. Observa-se que apenas o efeito da temperatura é considerado significativo ao um nível de confiança de 95% para a formação de metano a partir da gaseificação tanto da casca quanto para a torta de mamona. Este efeito é positivo, ou seja, o aumento da temperatura interna do reator eleva a concentração de metano no gás combustível produzido. As variáveis *m* e *GA* não foram consideradas significativas, bem como quaisquer interações.

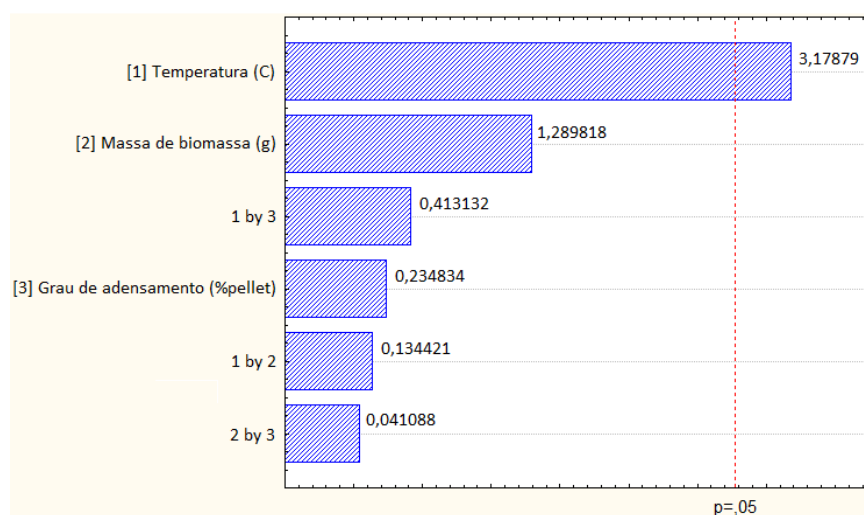


Figura 56 – Diagrama de Pareto mostrando os efeitos mais significativos ao nível de 95% de confiança para o metano obtido pela gaseificação da casca de mamona.

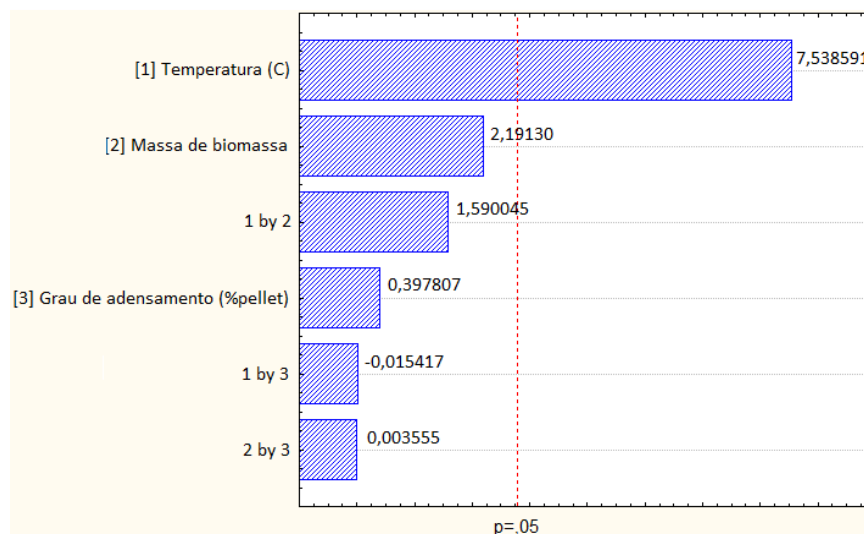


Figura 57 – Diagrama de Pareto mostrando os efeitos mais significativos ao nível de 95% de confiança para o metano obtido pela gaseificação da torta de mamona.

As Figuras 58 e 59 apresentam a influência da temperatura e da massa na formação de CH_4 , mantendo-se fixo o grau de adensamento no nível intermediário (50% *pellet*), respectivamente, para a casca e para a torta de mamona. Comportamento semelhante para a quantidade de metano formado pela gaseificação das biomassas investigadas é observado. As maiores concentrações de CH_4 foram obtidas para elevadas temperatura e quantidade de massa injetada. Ao elevar a temperatura interna do reator, mantendo-se fixa a massa, aumenta-se a concentração de metano do gás combustível produzido, pois os fenômenos de transferência de calor são intensificados. Estas constatações estão de acordo o encontrado por Peres (1997), que verificou um aumento de 31,2% (v/v) ao elevar a temperatura interna do gaseificador de 700°C para 1000°C.

Porém, quando a temperatura é fixada, mesmo que se aumente a quantidade de biomassa dentro da fornalha, poucas mudanças na concentração de metano foram verificadas, mesma conclusão atingida por Zunatta (2011).

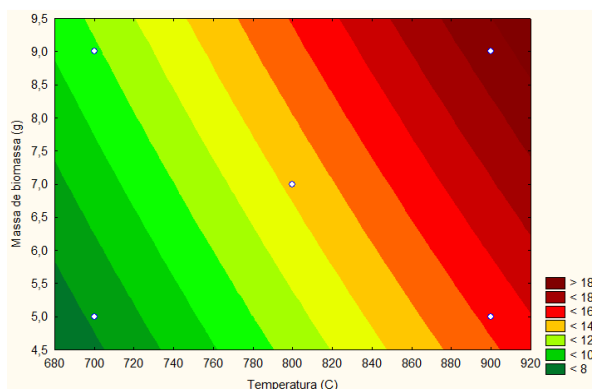


Figura 58 – Formação de metano a partir da gaseificação da casca de mamona mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% *pellet*.

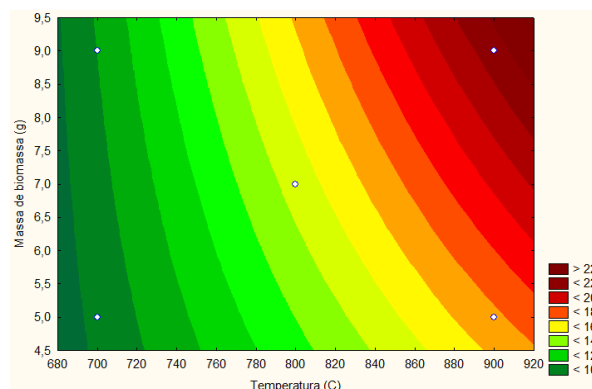


Figura 59 – Formação de metano a partir da gaseificação da torta de mamona mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% *pellet*.

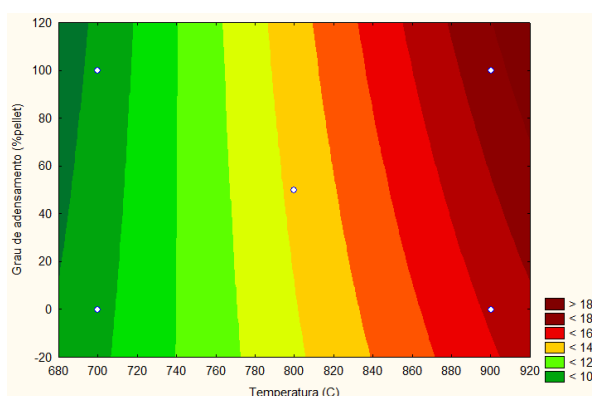


Figura 60 – Formação de metano a partir da gaseificação da casca de mamona mantendo-se fixa a massa de matéria-prima injetada em 7 g.

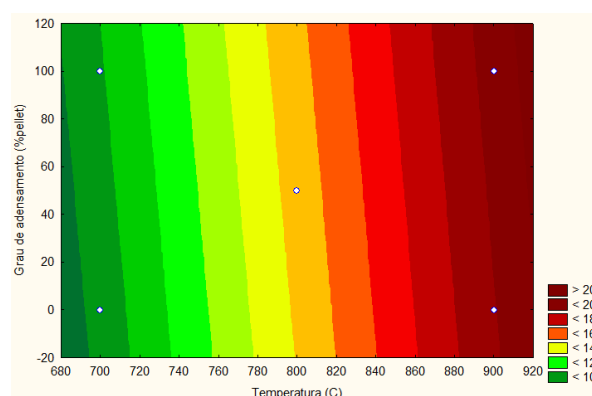


Figura 61 – Formação de metano a partir da gaseificação da torta de mamona mantendo-se fixa a massa de matéria-prima injetada em 7 g.

Nas Figuras 60 e 61, a massa de biomassa é mantida constante em 7 gramas. O mesmo comportamento é observado para ambos os coprodutos: os maiores percentuais de metano foram obtidos quando se gaseificou a biomassa adensada a elevadas temperaturas. Fixando-se a temperatura, a variação do grau de adensamento praticamente não modifica a quantidade de metano formado. Contudo, em Zanatta (2011), foi verificada a influência significativa do grau de adensamento. O uso de *chips* de eucalipto, em substituição a lenha de 150 mm, reduziu pela metade o teor de CH_4 na mistura gasosa.

4.3.4 Análise do PCI do gás combustível produzido

Para cada situação experimental, o poder calorífico inferior do gás combustível produzido a partir da gaseificação dos coprodutos investigados neste trabalho foi calculado como descrito no item 3.3.2.2. Os resultados estão apresentados na Tabela 28. O intervalo de confiança apresentado refere-se ao erro médio do cromatógrafo.

Tabela 28 – Resultados médios encontrados para o PCI [MJ/m^3].

T [$^{\circ}\text{C}$]	m [g]	GA [% <i>pellet</i>]	% H ₂ [mol/mol]	
			<i>Casca</i>	<i>Torta</i>
700	5	0	$5,22 \pm 0,37$	$5,94 \pm 0,37$
900	5	0	$9,48 \pm 0,37$	$9,65 \pm 0,37$
700	9	0	$7,30 \pm 0,37$	$7,16 \pm 0,37$
900	9	0	$11,61 \pm 0,37$	$12,02 \pm 0,37$
700	5	100	$5,33 \pm 0,37$	$6,23 \pm 0,37$
900	5	100	$9,68 \pm 0,37$	$9,86 \pm 0,37$
700	9	100	$6,76 \pm 0,37$	$7,23 \pm 0,37$
900	9	100	$11,86 \pm 0,37$	$12,48 \pm 0,37$
800	7	50	$9,46 \pm 0,37$	$10,87 \pm 0,37$
800	7	50	$9,56 \pm 0,37$	$11,12 \pm 0,37$
800	7	50	$9,73 \pm 0,37$	$10,93 \pm 0,37$

Observa-se que os gases de maior poder calorífico inferior foram obtidos quando 9 gramas do insumo adensado foram gaseificadas a 900°C (experimento 8). Para a casca de mamona, o maior valor médio encontrado foi de $11,86 \text{ MJ}/\text{m}^3$; nestas condições, o *syngas* conteve 57,1% de gases combustíveis em sua composição. O valor médio mais alto para a torta foi de $12,48 \text{ MJ}/\text{m}^3$, com 51,8% de participação de gases combustíveis. Os resultados menos significativos foram encontrados em $T = 700^{\circ}\text{C}$, $m = 5 \text{ g}$ e $\text{GA} = 0\% \text{ pellet}$ (experimento 1), posto que, nestas condições, foram obtidos as concentrações mais baixas para hidrogênio, monóxido de carbono, metano e etileno. A participação dos gases combustíveis na composição final ficou restrita a 27,85% (*syngas* derivado da casca) e a 24,82% (torta).

O PCI do gás gerado no gaseificador esteve próximo aos resultados encontrados na bibliografia sobre o assunto. Por exemplo, Herguido, Corella e Gonzalez (1992), encontraram valores que variaram de 12,2-13,8 MJ/m³ em um gaseificador de leito fluidizado em pequena escala utilizando vapor d'água como agente gaseificante.

Para todas as situações experimentais analisadas, o poder calorífico inferior da mistura gasosa gerada a pela gaseificação da torta de mamona foi sempre superior ao PCI do *syngas* produzido a partir da casca. Isto se deve ao fato de o gás combustível da torta possuir maiores concentrações de metano e etileno, os quais possuem elevado poder calorífico individual, respectivamente, iguais a 32,08 MJ/m³ e 53,08 MJ/m³ (vide ANEXO B);

As Figuras 62 e 63 identificam os efeitos mais significativos ao nível de 95% de confiança para o PCI calculado a partir dos resultados da composição molar do gás combustível produzido pela gaseificação da casca e da torta de mamona, respectivamente.

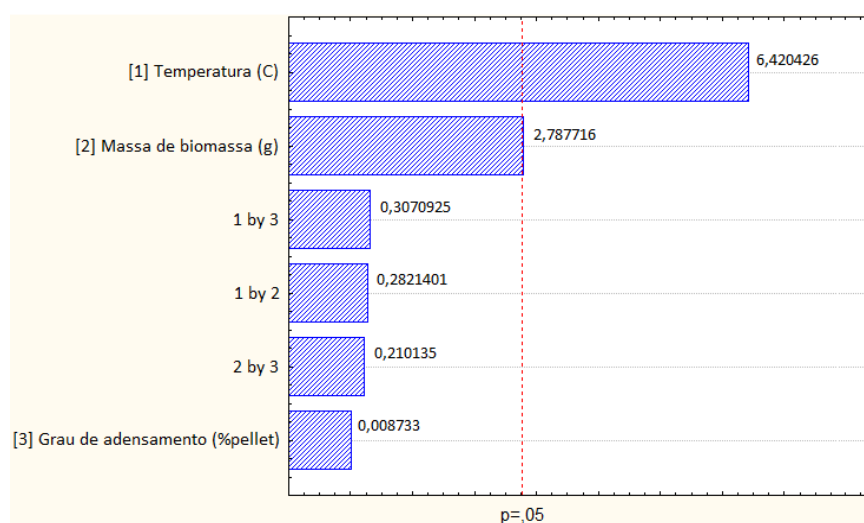


Figura 62 – Diagrama de Pareto dos efeitos mais significativos para o PCI do gás combustível derivado da casca de mamona.

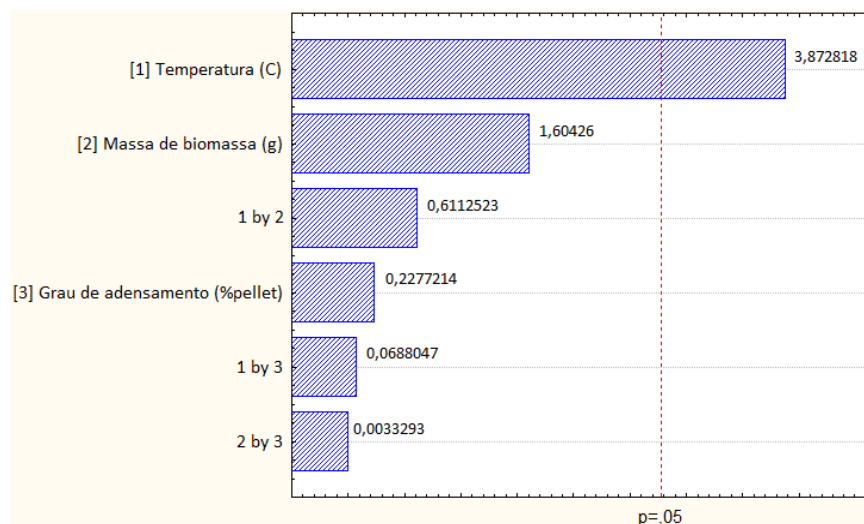


Figura 63 – Diagrama de Pareto que mostra os efeitos mais significativos para PCI do gás derivado da torta de mamona.

Por meio da análise da Figura 62, verificou-se que a temperatura interna do reator e a massa de biomassa injetada são variáveis significativas ao nível de confiança de 95% para o PCI do gás combustível gerado na gaseificação da casca de mamona. Para o PCI do *syngas* produzido a partir da torta, a Figura 63 mostrou que apenas a temperatura do reator é significativa no nível de confiança estabelecido. Todos os efeitos significativos contribuem de forma positiva, isto é, a elevação no efeito aumenta a energia do gás. Em ambas as análises o fator grau de adensamento foi considerado não significativo.

As Figuras 64 e 65 apresentam a influência de dois parâmetros no conteúdo energético do *syngas* gerado a partir da gaseificação da casca de mamona, fixado o terceiro.

Na Figura 64, o fator grau de adensamento foi mantido em seu nível intermediário (50% *pellet*). O gás combustível gerado obteve maior PCI a elevadas temperaturas e maiores razões de equivalência. Fixada a massa, ao elevar a temperatura da fornalha de 700°C para 900°C, o poder calorífico da mistura gasosa aumentou, uma vez que a temperatura tem efeito significativo e positivo na formação de CO, CH₄ e C₂H₄. Do mesmo modo, ao fixar-se a temperatura, a elevação da massa injetada aumenta significativamente o conteúdo energético do *syngas*.

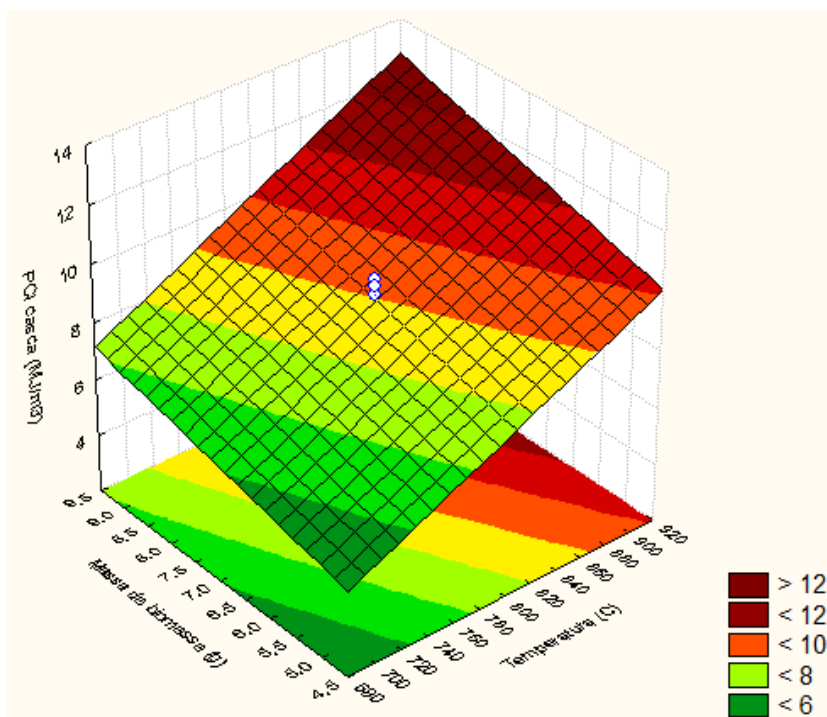


Figura 64 – Variação do PCI do *syngas* derivado da casca de mamona mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% *pellet*.

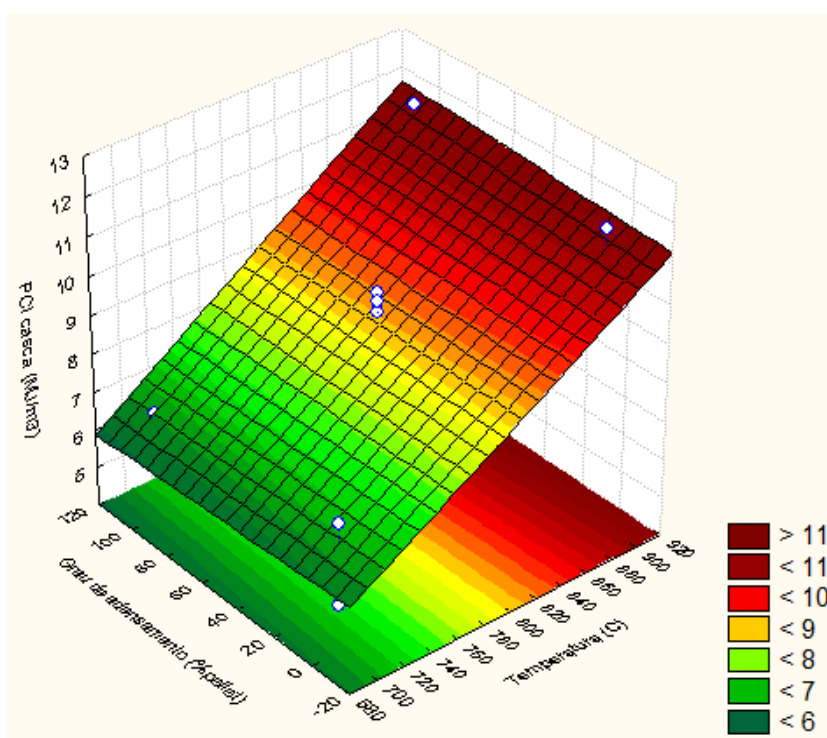


Figura 65 – Variação do PCI do gás combustível formado a partir da gaseificação da casca, mantendo-se fixa a quantidade de massa injetada em 7 gramas.

Pela análise da superfície de resposta mostrada na Figura 65, percebe-se que o grau de adensamento não é fator significativo para o poder calorífico inferior do gás combustível derivado da casca de mamona. Porém, nota-se uma pequena elevação no conteúdo energético do gás com o aumento do grau de adensamento, mesma conclusão atingida por Zunatta (2011). O autor verificou que o PCI encontrado em todos os testes de gaseificação estava de acordo a literatura; apenas quando se usou *chips* é que o PCI diminuiu, provavelmente em função do efeito de compactação.

As Figuras 66 e 67 apresentam a influência dos parâmetros investigados no resultado do PCI do gás gerado a partir da gaseificação da torta de mamona. Na Figura 67, foi investigada a influência da temperatura e da quantidade de biomassa gaseificada, mantendo-se o grau de adensamento fixo em 50% *pellet*. Como para a casca de mamona, o *syngas* obteve maior PCI a elevadas temperaturas e maiores massas. Fixada temperatura em 700°C, ao elevar a quantidade de biomassa no interior da fornalha de 5 para 9 gramas, o poder calorífico da mistura gasosa aumentou. Entretanto, um aumento maior foi observado ao utilizar a temperatura de 900°C e adicionar mais massa no reator; nestas condições, a produção de metano foi ótima.

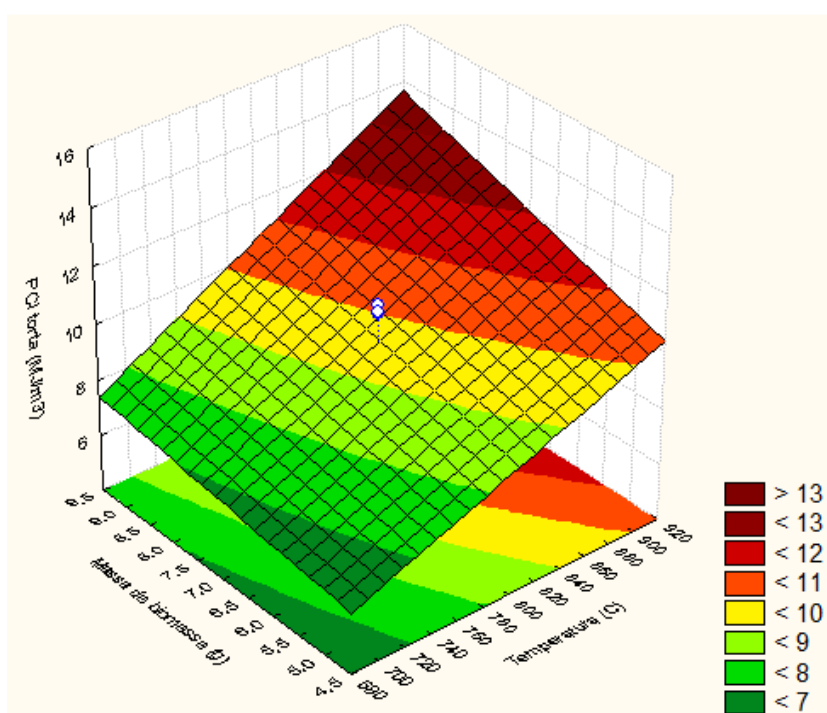


Figura 66 – Variação do PCI do *syngas* derivado da torta de mamona mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% *pellet*.

O grau de adensamento não foi fator significativo para a formação de nenhum componente individual do gás gerado a partir da gaseificação da torta, por isso, ele exerce pouca influência no poder calorífico inferior da mistura gasosa resultante. A superfície de resposta mostrada na Figura 67 reforça o caráter significativo da temperatura: ao se fixar o GA, o aumento da temperatura eleva o poder calorífico do gás resultante.

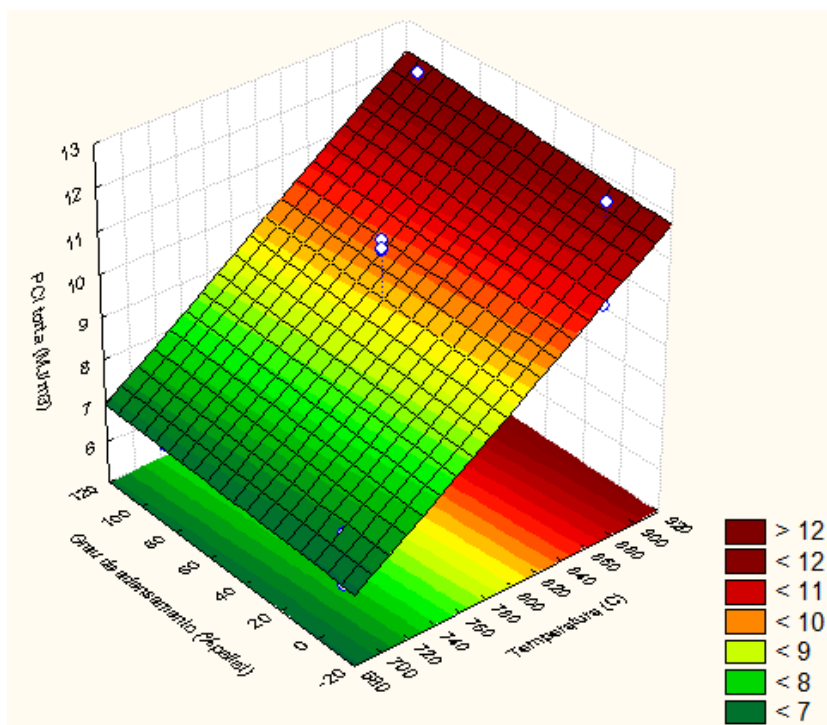


Figura 67 - Variação do PCI do *syngas* derivado da casca de mamona mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% *pellet*.

4.3.5 Análise da energia final disponível

A energia final disponível para cada situação experimental foi calculada multiplicando-se o volume de gás gerado pelo poder calorífico inferior do gás combustível. A eficiência de conversão (η) foi calculada dividindo-se a energia final (forma gasosa) pela energia inicial (forma sólida). Os resultados para a casca e para a torta de mamona são mostrados, respectivamente, nas Tabelas 28 e 29.

Tabela 28 – Resultados médios encontrados na análise da energia final disponível quando da gaseificação da casca de mamona.

T [°C]	m [g]	GA [% <i>pellet</i>]	PCI [MJ/kg]	Volume (L)	Energia final [kJ]	η [%]
700	5	0	5,22	1,217	6,35	8,09
900	5	0	9,48	1,454	13,78	17,58
700	9	0	7,30	1,510	6,70	8,09
900	9	0	11,61	2,216	14,46	17,46
700	5	100	5,33	1,256	11,02	7,81
900	5	100	9,67	1,494	25,72	18,22
700	9	100	6,76	1,683	11,38	7,63
900	9	100	11,86	2,339	27,74	18,61
800	7	50	9,46	1,701	16,09	14,26
800	7	50	9,55	1,705	16,27	14,42
800	7	50	9,73	1,709	16,63	14,74

Pela análise da Tabela 28, pode ser observado que as maiores eficiências de conversão foram alcançadas na temperatura de 900°C. A melhor situação experimental foi obtida quando 9 gramas da casca pelletizada foram gaseificadas a 900°C. Nestas condições, a energia inicial (proveniente da massa de casca de mamona injetada) foi de 149,08 kJ e a final (energia do gás combustível produzido) foi de 27,74 kJ.

Tabela 29 – Resultados médios encontrados na análise da energia final disponível quando da gaseificação da torta de mamona.

T [°C]	m [g]	GA [% <i>pellet</i>]	PCI [MJ/kg]	Volume (L)	Energia final [kJ]	η [%]
700	5	0	5,94	1,039	6,17	6,43
900	5	0	9,65	1,425	13,75	14,33
700	9	0	6,23	1,065	6,63	6,84
900	9	0	9,86	1,467	14,47	14,91
700	5	100	7,17	1,310	9,39	5,44
900	5	100	12,02	2,107	25,34	14,68
700	9	100	7,23	1,316	9,52	5,45
900	9	100	12,48	2,108	26,31	15,06
800	7	50	10,87	1,459	15,85	11,74
800	7	50	11,12	1,508	16,77	12,42
800	7	50	10,93	1,475	16,13	11,94

De forma similar para a torta, os resultados apresentados na Tabela 29 mostram que as melhores eficiências de conversão foram alcançadas na temperatura de 900°C. A melhor condição (energia final de 26,31 kJ e eficiência de 15,06%) foi obtida em $T = 900^{\circ}\text{C}$, $m = 9$ gramas e $\text{GA} = 100\% \text{ pellet}$.

O Diagrama de Pareto (Figura 68) identifica a temperatura, a massa de biomassa e a interação Temperatura versus Massa como significativos para a energia final disponível pela gaseificação da casca de mamona. Resultado semelhante é encontrado para a torta. A Figura 69 apresenta a superfície de resposta para a variação da temperatura e da massa, fixado o grau de adensamento em 50% pellet. Observa-se a tendência de maior energia disponível com o aumento da temperatura, mantida a quantidade de massa constante. Da mesma forma, aumenta-se a energia final com o aumento da massa injetada (variação unidimensional). Entretanto, quando a variação é bidimensional, ou seja, quando os dois fatores são elevados ao mesmo tempo, a energia disponível é máxima, posto que a interação também é significativa.

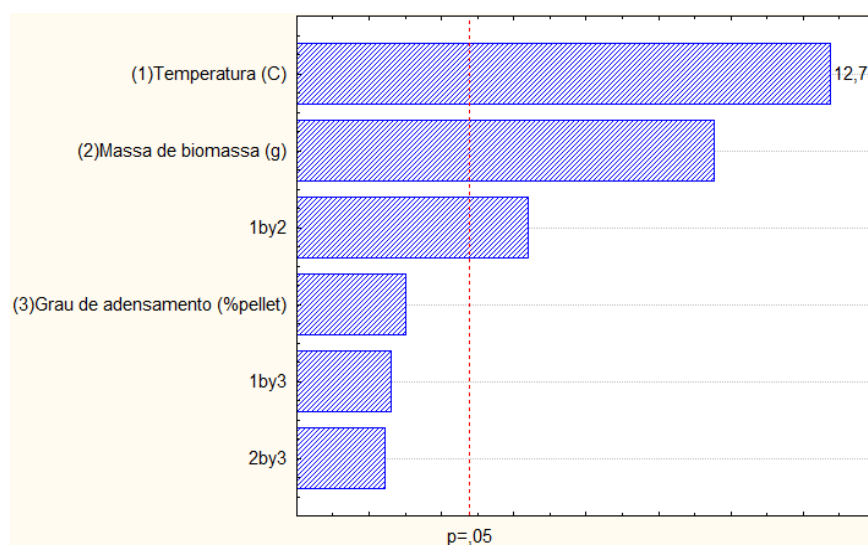


Figura 68 – Diagrama de Pareto que mostra os efeitos mais significativos para energia final disponível do gás derivado da torta de mamona.

A Figura 69 apresenta a superfície de resposta para a variação da temperatura e da massa, fixado o grau de adensamento em 50% pellet. Observa-se a tendência de maior energia disponível com o aumento da temperatura, mantida a quantidade de massa constante. Da

mesma forma, aumenta-se a energia final com o aumento da massa injetada (variação unidimensional). Entretanto, quando a variação é bidimensional, ou seja, quando os dois fatores são elevados ao mesmo tempo, a energia final é máxima, posto que a interação também é significativa. Comportamentos semelhantes foram encontrados para a torta de mamona.

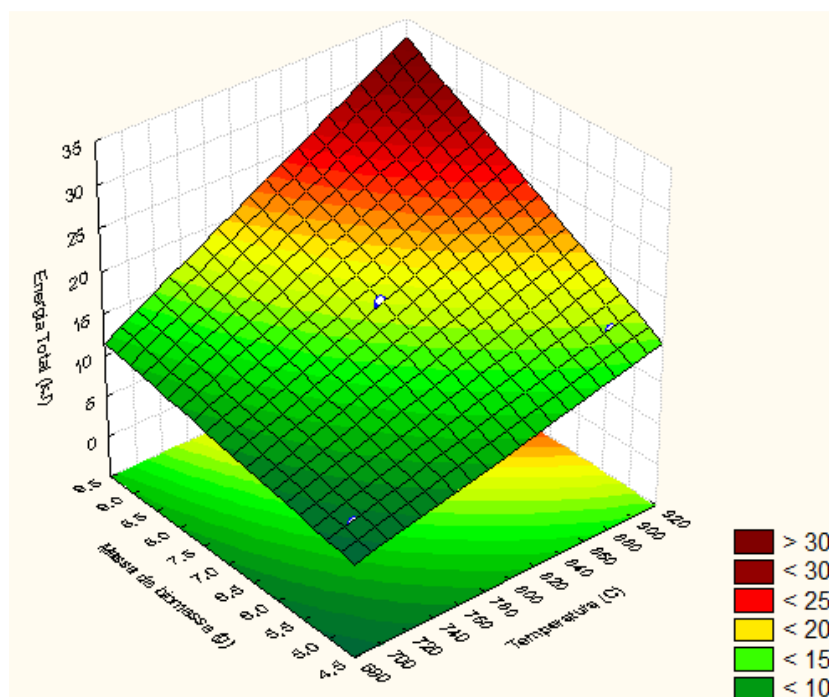


Figura 69 – Variação da energia disponível quando da gaseificação da casca de mamona, mantendo-se fixo o grau de adensamento em 50% *pellet*.

Em 2011, de acordo com a CONAB foram produzidas no Brasil 141,3 mil toneladas de mamona. Do montante total 35,32 mil toneladas é de casca e 52,99 mil toneladas é de torta. Caso toda essa biomassa fosse gaseificada nas condições de melhor eficiência para a casca e para a torta, a quantidade de energia que poderia ser adicionada a matriz energética nacional é 73,27 MWh, equivalente a 0,017% de toda a energia consumida no Brasil em 2011 com base nos cálculos do Plano Nacional de Energia (PNE). Esta energia corresponde a 2,78MW, suficiente para abastecer durante todo o ano uma Usina Termoeletrica (UTE) a gás (capacidade média brasileira de 2,5 MW), o que ajudaria a disponibilizar mais energia na matriz energética nacional e diminuir o risco de apagões.

5 CONCLUSÕES

Pelo processo de pelletização, a densidade energética da casca de mamona aumentou 6,5 vezes: de $1,77 \text{ GJ/m}^3$ (100% *in natura*) para $11,56 \text{ GJ/m}^3$ (100% *pellet*), favorecendo o seu uso como combustível e facilitando o transporte. Para a torta investigada, o processo de prensagem elevou a densidade energética de 12,26 para $13,88 \text{ GJ/m}^3$ (13,21%).

Verificou-se que os *pellets* fabricados a partir da casca e da torta de mamona não atenderam a todos os padrões para uso e comércio exigidos pelo *Pellet Fuel Institute*. Concluiu-se que a mistura 25% torta e 75% casca daria origem a um *pellet* que estaria dentro de todos os padrões do PFI.

Quando da gaseificação da casca de mamona, a maior concentração de CO obtida foi de 32,42% ($T = 900^\circ\text{C}$, $m = 9 \text{ g}$, $GA = 0\%$ *pellet*: experimento 4). As maiores concentrações de H_2 (10,70%) e CH_4 (18,73%) foram observadas em $T = 900^\circ\text{C}$, $m = 9 \text{ g}$ e $GA = 100\%$ *pellet* (experimento 8). Para a torta, verificou-se que o maior teor de hidrogênio (9,98%) foi encontrado nas condições do experimento 4. Já as concentrações mais elevadas de CO (18,30%) e CH_4 (21,29%) foram observadas no experimento 8.

Os maiores percentuais de etileno foram encontrados em valores intermediários de temperatura, quantidade de matéria gaseificada e grau de adensamento, tanto para a casca (1,68%) quanto para a torta (4,56%) de mamona.

Concluiu-se que, para aumentar o PCI do gás combustível produzido e a energia total disponível após a gaseificação, dentro de uma faixa restrita de variação, devem ser utilizadas: temperatura de 900°C , massa de 9 gramas e matéria-prima composta unicamente por *pellets*, embora este último tenha sido o fator menos significativo.

Maiores relações ar-combustível dão origem a um gás de maior poder calorífico. Os melhores resultados energéticos, em termos de PCI, foram de $11,857 \text{ MJ/m}^3$ para o gás formado a partir da casca e de $12,478 \text{ MJ/m}^3$ para o *syngas* da torta (gases de médio poder calorífico). Estes valores correspondem, respectivamente, a 34,9% e 36,7% do poder calorífico do gás natural. Portanto, podem ser queimados nas câmaras que antecedem as turbinas a gás tradicionais sem que haja queda de desempenho ou que seja necessária uma revisão no sistema de combustão.

A partir da análise da energia total disponível no gás gerado, observou-se que a gaseificação de 9 g de casca adensada a 900°C produziu 30,08 kJ de energia (eficiência de conversão de 20,18%). Para a torta, a maior quantidade de energia (28,70 kJ) foi obtida em $T = 900^{\circ}\text{C}$, $m = 9\text{ g}$ e $GA = 100\%$ *pellet*. Neste caso, a eficiência foi de 16,43%.

Com base nos melhores resultados, o aporte energético que a gaseificação da casca e da torta de mamona geradas na safra brasileira 2010-2011 pode acrescentar ao país é 79,73 GWh/ano, o que representa 0,018% de toda a energia consumida no Brasil em 2011 (430.842 GWh). Este aporte é suficiente para abastecer uma Usina Termelétrica (UTE) média (capacidade de 2,5 MW) durante 1 ano, o que pode ser importante em um cenário onde essas usinas são despachadas para complementar a capacidade de energia elétrica no país para atendimento de picos ou escassez de chuvas.

Portanto, observa-se que a gaseificação dos coprodutos investigados apresenta grande potencial de geração de energia, podendo fornecer às usinas de extração de óleo autossuficiência energética e, possivelmente, possibilidade de exportação de energia.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A linha de pesquisa abordada nesta dissertação deve continuar sendo estudada e desenvolvida, englobando as seguintes propostas:

- Estudo cinético do processo de gaseificação e mecanismos de formação dos gases componentes do *syngas*;
- Inclusão do tempo de residência como variável de processo e execução de planejamentos fatoriais para determinar o efeito deste novo fator nas respostas;
- Verificação da influência da cogaseificação (utilização de combustível formado a partir da mistura da casca e torta de mamona) na formação dos principais componentes gasosos do *syngas*;
- Modelagem matemática do mini-gaseificador laboratorial;
- Aplicação das condições otimizadas encontradas neste trabalho em gaseificações de maior escala;
- Desenvolvimento de técnicas para medição do alcatrão formado durante o processo de gaseificação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN FOREST AND PAPER ASSOCIATION (AF&PA). **What is Black Liquor?**, 2011. Disponível em: <www.afandpa.org/WorkArea/linkit.aspx?LinkIdentifier=id...918>. Acesso em: 27 fev. 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D4208: Standard Test Method for Total Chlorine in Coal by the Oxygen Bomb Combustion/Ion Selective Electrode Method. United States, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D5373: Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal. United States, 2008.

ANDRADE, Rubenildo V. **Gaseificação de biomassa: uma análise teórica e experimental**. Tese de Doutorado. Itajubá, MG: UNIFEI, 2007. 205p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.007: Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13.358: Banho residual e efluente líquido – determinação do teor de óleo e graxas – método de ensaio. Rio de Janeiro, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14.929: Madeira – determinação do teor de umidade de cavacos – método por secagem em estufa. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6.922: Carvão vegetal – ensaios físicos para determinação da massa específica (densidade a granel). Rio de Janeiro, 1981.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6.923: Carvão vegetal – Amostragem e preparação da amostra. Rio de Janeiro, 1981.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8.112: Carvão vegetal – análise imediata – método de ensaio. Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8.289: Carvão mineral - Determinação do teor de cinzas - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8.633: Carvão vegetal – determinação do poder calorífico – método de ensaio pela bomba calorimétrica. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9.165: Carvão vegetal - Determinação da densidade relativa aparente, relativa verdadeira e porosidade - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1985.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 248: Agregados – determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

BABU, B. V.; CHAURASIA, A. S. Heat transfer and kinetics in the pyrolysis of shrinking biomass particle. **Chemical Engineering Science**, v.59, p.1999–2012, 2004.

BAHNG, M. K.; MUKARAKATE, C.; ROBICHAUD, J. D.; NIMLOS, M. R. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: a review. **Analytica Chimica Acta**, v.651, p.117–138, 2009.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.; BRUNS, R. **Como fazer experimentos**. 4. ed. São Paulo: Bookman, 2010. 414p.

BARROS, M. A. J.; RAMOS, G. A. Principais produtores mundiais de mamona em 2010. **Agência de Informação Embrapa**, 2012. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/mamona/arvore/CONT000h4pitb4s02wx7ha0awymtyiscijnl.html>. Acesso em: 02 maio 2012.

BASU, Prabir. **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory**. United Kingdom: Elsevier, 2010. 365p.

BIODIESELBR. **Mamona é a grande decepção do programa de biodiesel**. Artigo eletrônico, 2011. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticias/bio/mamona-grande-decepcao-programa-biodiesel-060711.htm>. Acesso em: 10 mar. 2012.

BRASIL. Agência nacional de Energia Elétrica (ANEEL). **Atlas de Energia: Energia Hidráulica. 2012c**. Disponível em: http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/energia_hidraulica/4_5.htm. Acesso em: 30 nov. 2012.

BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). **Capacidade de geração em 2011 chega a 117,1 mil Megawatts. 2012b**. Disponível em: http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/noticias/Output_Noticias.cfm?Identidade=5233&id_area=90. Acesso em: 30 nov. 2012.

BRASIL. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). 2. ed. Brasília, DF, 2005. 243p.

BRASIL. Casa Civil da Presidência da República. Lei Federal nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Brasília, DF, 2005.

BRASIL. Centro Nacional de Referência em Biomassa (CENBIO). **Estado da arte da gaseificação**. São Paulo, SP: CENBIO, 2002. 108p.

BRASIL. Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). **Décimo segundo acompanhamento da safra brasileira: grãos, safra 2010/2011**. 2012d.

BRASIL. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). **Cadeia Produtiva - Óleo de Mamona e Biodiesel**. Embrapa Algodão, 2010b.

BRASIL. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). **Mamona: o produtor pergunta, a Embrapa responde**. Brasília, DF: Editora Embrapa Informações Tecnológicas, 2006. 248p.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética (EPE). **Balanço energético nacional 2010: Ano Base 2009**. Rio de Janeiro, RJ: EPE, 2010a. 276p.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética (EPE). **Balanço energético nacional 2012: Ano Base 2011**. Rio de Janeiro, RJ: EPE, 2012a. 267p.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética (EPE). **Projeção da demanda de energética elétrica para os próximos 10 anos (2012-2021)**. Rio de Janeiro, RJ: EPE, 2011. 91p.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v.91, p87-102, 2003.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v.38, p.1-27, 2011.

BRIDGWATER, A. V. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. **Fuel**, v.74, p.631-653, 1994.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. FAST Pyrolysis processes for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.4, p.1-73, 2000.

BRIDGWATER, A. V.; TOFT, A. J.; BRAMMER, J. G. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.6, p.181-248, 2002.

BRIDGWATER, A.V., TOFT, A.J., BRAMMER, J.G. A technoeconomic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.6, p.181-248, 2002.

BRUNO, J. C.; PUIG-ARNAVAT, M.; CORONAS, A. Review and analysis of biomass gasification models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, p.2841-285, 2010.

BRYDEN, K. M.; HAGGE, M. J. Modeling the combined impact of moisture and char shrinkage on the pyrolysis of a biomass particle. **Fuel**, v.82, p.1633-1644, 2003.

BRYDEN, K.M.; HAGGE, M.J.; Modeling the impact of shrinkage on the pyrolysis of dry biomass. **Chemical Engineering Science**, v.57, n.14, p.2811-2823, 2002.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S. A Revolução Verde da Mamona. **Química Nova na Escola**, v. 32, n.1, 2010. Disponível em: < http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc32_1/02-QS-1209.pdf>. Acesso em: 12 jun. 2012.

CANGEMI, J.M.; SANTOS, A. M. e CLARO NETO, S. Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil. **Química Nova na Escola**, v.31, n.3, 2009. Disponível em: < http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc31_3/02-QS-3608.pdf>. Acesso em: 12 jun. 2012.

CANILHA, L. MILAGRES, A.; SILVA, S; SILVA, J. FELIPE, M.; ROCHA, G; FERRAZ, A; CARVALHO, W. Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré-hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal. **Revista Analytica**, n.44, p.48-53, 2010. Disponível em: <http://www.revista_analytica.com.br/analytica/revista_digital/artigos_analytica_44.pdf>. Acesso em: 5 dez. 2012.

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, J. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v.81, p.1051–1063, 2002.

CONDE, Alexandre. **Desempenho de motor ciclo diesel alimentado com biodiesel de óleo de soja e oliva**. Dissertação de Mestrado. Lavras, MG: UFLA, 2007.

CORRÊA NETO, V. **Análise da viabilidade da co-geração de energia elétrica em ciclo combinado com gaseificação de biomassa de cana de açúcar e gás natural**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, RJ: UFRJ, 2001.

COSTA, T. L. **Caracterizações físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona**. Dissertação de Mestrado. Campina Grande, PB: UFCG, 2006.

DALTRO, A. L. O Racionamento pode vir logo. **Revista Veja**, v.52, p.54-57, 2012.

DE FEO, G.; BELGIORNO, V.; DELLA ROCCA, C. e NAPOLI, R.M.A. Energy from gasification of solid wastes. **Waste Management**, v. 23, p.1-15, 2003.

DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.72, p.243-248, 2004b.

DEMIRBAS, A. Political, economic and environmental impacts of biofuels: a review. **Applied Energy**, v.86, p.5108-5117, 2009.

DEMIRBAS, M. F.; BALAT, M.; BALAT, H. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. **Energy Conversion and Management**, v.50, p.1746-1760, 2009.

DERMIBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.30, p.219–230, 2004a.

DERMIBAS, A. Competitive liquid fuels from biomass. **Applied Energy**, v.88, p.17-28, 2011.

ERLICH, Catharina. **Comparative study of residue pellets from cane sugar and palm-oil industries with commercial wood pellets, applied in downdraft gasification**. Ph.D Thesis. Stockholm, Sweden: University of Stockholm, 2009.

GENTIL, Luiz Vicente B. **Tecnologia e economia do briquete de madeira**. Tese de Doutorado. Brasília, DF: UNB, 2008. 156p.

GERALDO, B. C.; PERES, S. Emissões de acroleína na utilização de biodiesel em motores diesel – misturas B0 a B100. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 3, 2009, Brasília, DF. **Anais...** Brasília, DF: MCTI, 2009, v.1, p.963-964.

GERALDO, B. C.; PERES, S.; SILVA, F.; LOUREIRO, E.; BENACHOUR, M. Adensamento energético pela pelletização da casca da mamona. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 5, 2012, Salvador, BA. **Anais...** Brasília, DF: MCTI, 2012, v.3, p.1655-1656.

GERALDO, B. C.; PERES, S.; NASCIMENTO JR., A.; ALMEIDA, C. Geração de biocombustíveis gasosos a partir da gaseificação da glicerina. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 4, 2010, Belo Horizonte, MG. **Anais...** Brasília, DF: MCTI, 2010, v.3, p.1653-1654.

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; DI MAURO, E.; PÉREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química Nova**, v. 33, n.4, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422010000400003&script=sci_arttext>. Acesso em: 15 dez. 2010.

HARTMAN, L.; LAGO, R. Rapid preparation of fatty acids methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v.22, p.475-476, 1973.

HENRIQUES, Raquel. M. **Potencial de geração de energia elétrica no Brasil com resíduos de biomassa para gaseificação**. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro/RJ: COPPE, 2009.

HIGMAN, Christopher.; BURGT, Maarten. **Gasification**. 2. ed. United Kingdom: Elsevier, 2008. 435p.

HINNEBURG, I; DAMIEN, H.; RAIMO H. Antioxidant activities of extracts from selected culinary herbs and spices. **Food Chemistry**, v.97, p.122-129, 2006.

HOFFMAN, Lúcia V.; DANTAS, Ana C.; MEDEIROS, Everaldo P.; SEVERINO, Liv. S. **Ricina: um impasse para utilização da torta de mamona e suas aplicações**. Campina Grande/PB: Embrapa Algodão, 2007. 25p.

JENKINS, B. M.; BAXTER, L. L.; MILES Jr., T. R.; MILES, T. R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, p.17-46, 1998.

KIM, H.; HAN, J. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: an overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.12, p.397-416, 2006.

KINTO, O. T.; GALVÃO, L. C.; GRIMONI, J. A.; UDAETA, M. E. Energia da gaseificação de biomassa como opção energética de desenvolvimento limpo. In: Encontro Energético do Meio Rural, 4, 2002, Campinas, SP. **Anais...** Campinas, SP: AGRENER, 2002. CD ROM.

KLOCK, H.; MUÑIZ, G. I.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira – Material didático**. 3. ed. Revisada. Curitiba, PR: UFPR, 2005.

KNOEF, H. A. The UNDP/World Bank monitoring program on small scale biomass gasifiers (BTG's experience on tar measurements). **Biomass & Bioenergy**, v.18, p.39-54, 2000.

KUÇUK, M.; DERMIBAS, A. Biomass conversion processes. **Energy Conversion and Management**, v.38, p.151-165, 1997.

LEE, J. G.; YOON, S. J.; CHOI, Y. C.; SON, Y. I.; LEE, S. H. Gasification of biodiesel by-product with air or oxygen to make *syngas*. **Bioresource technology**, v.101, p.1227-1232, 2010.

LIMA, P. C. O biodiesel no Brasil e no mundo e o potencial no estado da Paraíba. Brasília, DF: Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados, 2007. 32p. Disponível em: <http://bd.camara.leg.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/1430/biodiesel_paraiba_lima.pdf?sequence=1>. Acesso em: 30 nov. 2012.

LIMA, R. L. S.; SEVERINO, L. S.; ALBUQUERQUE, R. C.; BELTRÃO, N. E. M. Avaliação da casca e da torta de mamona como fertilizante orgânico. In: Congresso Brasileiro de Mamona, 2, 2006, Aracaju, SE. **Anais...** Aracaju, SE: Embrapa Algodão, 2006. CD-ROM.

LIMA, R. L. S.; SILVA, W. A.; BELTRÃO, N. E.; SANTOS, J. W.; COSTA, F. B.; PEREIRA, H. T.; CARVALHO Jr., G. S. Utilização de casca, torta de mamona e fosfato natural na fertilização de plantas de mamoeira. In: Congresso Brasileiro de Mamona, 4, 2010, João Pessoa, PB. **Anais...** João Pessoa, PB: Embrapa Algodão, 2010 p.822-827.

LORA, E. E.; ANDRADE, R. V.; ARADAS, M. E. Geração elétrica em pequena escala a partir da gaseificação de biomassa. In: Encontro de Energia do Meio Rural, 5, 2004, Campinas, SP. **Anais...** Disponível em: <<http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script>>

=sci_arttext&pid=MSC0000000022004000200002&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 07 jul. 2012.

LORA, E. S.; ANDRADE R. V. Biomass as energy source in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, p.777-788, 2009.

LORA, Electo. E.; GÓMEZ, Edgardo. O.; CORTEZ, Luiz A. **Biomassa para energia**. 1. ed. São Paulo: Editora da Unicamp, 2009. 728p.

LORENZI, Cléber E. Impactos **ambientais e energéticos provocados pela substituição de motores de combustão interna por células a combustível em veículos automotivos**. Dissertação de Mestrado. São Caetano do Sul, SP: IMT, 2009.

MARTINEZ, J. D.; ANDRADE, R. V.; LORA, E. E. Gaseificação de biomassa em leito fixo tipo concorrente, aspectos teóricos e experimentais. In: Congresso Internacional sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural, 7, 2008, Fortaleza, CE. **Anais...** Fortaleza, CE: AGRENER, 2008. CD ROM.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v.83, p.37–46, 2002a.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, v.83, p.47–54, 2002b.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. **Bioresource Technology**, v.83, p.55–63, 2002c.

MEDIOLI, V. A farsa da mamona e os pseudofabricantes de biodiesel. **Revista BIODIESELBR**, 2006. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/destaques/2006/medioli-a-farsa-da-mamona-e-os-pseudo-fabricantes-de-biodiesel.htm>>. Acesso em: 10 dez. 2011.

MOHAMED, A. R.; ALAUDDIN, Z. A.; LAHIJANI, P.; MOHAMMADI, M. Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: a review. **Renewable and sustainable Energy Reviews**, v.14, p.2852-2862, 2010.

MOHAN, D.; PITTMAN Jr., C.; STEELE, P. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy and Fuels**, v.20, p.848-849, 2006.

MORAN, Michael J.; SHAPIRO, Howard N. **Princípios de termodinâmica para engenharia**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 800p.

MOTHÉ, Cheila G.; AZEVÊDO, Aline D. **Análise Térmica de Materiais**. 2. ed. São Paulo: Ieditora, 2002. 324p.

NORMA EUROPEIA. EN 14.103: *Determination of total FAMES (fatty acid methyl esters) and Linolenic Methyl Ester (C18:3)*. União Europeia, 2003.

OLIVEIRA, K. Indústria química paga mais por mamona que usinas de biodiesel. **Revista BIODIESELBR**, 2007. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/emfoco/produtores-mamona-ofertas-maiores-industria-quimica-programa-governo-26-09-07.htm>>. Acesso em: 10 dez. 2011.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. Heat transfer and kinetics in the pyrolysis of shrinking biomass particle. **Fuel**, v.84, p.487–494, 2005.

PERES, S.; ALMEIDA, C.; CASTELLETTI, C. Caracterização dos coprodutos do processamento do biodiesel de mamona para geração de energia elétrica. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 1, 2006, Brasília, DF. **Anais...** Brasília, DF: MCTI, 2006, v.1.

PERES, Sérgio. **Catalytic indirectly gasification of bagasse**. Ph.D. Thesis. Florida/USA: University of Florida, 1997.

PFI. *Pellets Fuel Institute*. **PFI standard specification for residential/commercial densified fuel**. 2011. 10p. Disponível em: <<http://pelletheat.org/wp-content/uploads/2011/11/PFI-Standard-Specification-November-2011.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2012.

QUIRINO, W. F. **Utilização energética de resíduos vegetais**. In: Curso de capacitação de agentes multiplicadores em valorização da madeira e dos resíduos vegetais. Laboratório de produtos florestais LPF/IBAMA, 2000. Disponível em: <<http://www.mundoflorestal.com.br/arquivos/aproveitamento.pdf>>. Acesso em: 25 abr. 2011.

QUIRINO, W. F.; VALE, A. T.; ANDRADE, A. P.; ABREU, V. L.; AZEVEDO, A. C. Poder calorífico da madeira e de madeirais lignocelulósicos. **Revista da Madeira**, v.89, p.100-106, 2005.

REED, Thomas B.; DAS, Agua. **Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems**. 1. ed. Colorado, USA: The Biomass Energy Foundation Press, 1988. 140p.

RENDEIRO, Gonçalo; NOGUEIRA, Manoel F.; BRASIL, Augusto; CRUZ, Daniel O.; GUERRA, Danielle R.; MACÊDO, Emanuel N.; ICHIHARA, Jorge. **Combustão e gaseificação de biomassa sólida – soluções energéticas para a Amazônia**. 1. ed. Brasília: editora do Ministério de Minas e Energia, 2008. 192 p.

RODRIGUES, L. D.; SILVA, I. T.; ROCHA, B. R.; SILVA, I. M. Uso de briquetes compostos para produção de energia no estado do Pará. In: Encontro Energético do Meio Rural, 4, 2002, Campinas, SP. **Anais...** Campinas, SP: AGRENER, 2002. CD ROM.

SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E. A.; DEMIRBAS, A.; HOSSAIN, M. S.; MEKHILEF, S. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, p.2262–2289, 2011.

SALES, Cristina A. V. **Avaliação técnico-econômica da conversão da biomassa em eletricidade utilizando tecnologias de gaseificação**. Dissertação de Mestrado. Itajubá, MG: UNIFEI, 2007.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L. FERNANDES, S. A. GUIMARÃES, V. M; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, n.35, p.1004-1010, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422012000500025&script=sci_arttext>. Acesso em: 05 dez. 2012.

SANTOS, H.; PERES, S. **Aproveitamento dos resíduos de biomassa da construção civil (RCC) para geração de combustíveis sólidos (*pellets*) e gasosos**. Prêmio Odebrecht para desenvolvimento sustentável. 2012. 20p.

SANTOS, Sandra M. **Geração de eletricidade em comunidades isoladas na região amazônica com a utilização de gaseificadores de biomassa**. Dissertação de Mestrado. São Paulo, SP: USP, 2006.

SAXENA, R. C.; GOYAL, H. B.; SEAL, D. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.12, p.504–517, 2008.

SIGNORETTI, Valdir T. **Controle das emissões de NO_x, SO_x e metais pesados quando se utilizam combustíveis alternativos e de alto teor de enxofre na indústria de cimentos**. Tese de Doutorado. Itajubá, MG: UNIFEI, 2008.

SILVEIRA, Ana Maria. **Estudo do peso específico de resíduos sólidos urbanos**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, RJ: UFRJ, 2004.

TÁVORA, Fernando L. **História e economia dos biocombustíveis no Brasil**. Textos para discussão. Centro de Estudos da Consultoria do Senado. Brasília, DF: Editora do Senado Federal, 2011.

TOCK, L.; GASSNER, M.; MARECHAL, F. Thermochemical production of liquid fuels from biomass: thermo-economic modeling, process design and process integration analysis. **Biomass & Bioenergy**, v.34, p.1838-1854, 2012.

TOMASQUIM, M.; GUERREIRO, A.; GORINI, R. Matriz energética brasileira: uma perspectiva. **Novos Estudos**, n.79, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0101-33002007000300003&script=sci_arttext>. Acesso em: 31 mar. 2012.

TÔRRES FILHO, A. **Viabilidade técnica e ambiental da utilização de resíduos de madeira para produção de um combustível alternativo.** Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte, MG: UFMG, 2005.

UNITED NATIONS FRAMEWORK CONFERENCE ON CLIMATE CHANGE (UNFCCC), 2005. Reducing emissions from deforestation in developing countries: Approaches to stimulate action. Conference of the Parties, Montreal, 28 November to 9 December 2005. FCCC/CP/2005/L.2, UNFCCC, Bonn, Germany. Disponível em: <<http://unfccc.int/resource/docs/2005/cop11/eng/l02.pdf>>. Acesso em: 10 Nov. 2011.

VALLIYAPPAN, T.; FERDOUS, D.; BAKHSHI, N. DALAI, K. Production of hydrogen and *syngas* via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor. **Top Catal**, v.49, p.59-67, 2008.

VAN SÖEST, R.; ROBERTSON, J. Analysis of forages and fibrous foods: a laboratory manual. Ithaca, NY: Cornell University, 1985.

VAZ, P. H P.; SAMPAIO, E. V. B.; SAMPAIO, Y. B. Análise da competitividade da mamona e da soja para produção de biodiesel no nordeste do brasil. **Revista de Economia Agrícola**, v. 57, n.1, p.35-48, 2010.

VIRMOND, Elaine. **Aproveitamento do lodo de tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia.** Dissertação de mestrado. Florianópolis/SC: UFSC, 2007.

WETTERLUND, E.; DIFS, K.; TRYGG, L.; SÖDERSTRÖM, M. Biomass gasification opportunities in a district heating system. **Biomass and Bioenergy**, v.34, p.637-651, 2010.

YANG, Y.B.; RYU, C.; KHOR, A.; YATES, N. E.; SHARIFI, V. N.; SWITHENBANK, J. Effect of fuel properties on biomass combustion. Part II: modelling approach – identification of the controlling factors. **Fuel** v.84, p.2116-2130, 2005.

ZUNATTA, Fábio L. **Desenvolvimento e avaliação de um gaseificador de biomassa e estudo do potencial de produção de biogás com resíduos agrícolas e da avicultura.** Tese de Doutorado. Viçosa, MG: UFV, 2011. 87p.

APÊNDICE A

CALIBRAÇÃO DO CROMATÓGRAFO A GÁS

Uma das ferramentas mais importantes desta dissertação foi a utilização da cromatografia gasosa para a análise dos gases de síntese produzidos no mini-gaseificador laboratorial.

O cromatógrafo pode ser usado tanto para identificar os componentes de uma amostra gasosa com base no tempo de retenção (análise qualitativa) quanto para a análise quantitativa, baseada na área do pico fornecido pelo cromatograma. No entanto, as análises qualitativa e quantitativa só podem ser realizadas com confiabilidade se os dados reais do cromatógrafo forem comparados com os fornecidos por padrões. Por esta razão, gases de composição conhecida (gases de calibração) foram injetados no GC em quantidades precisas e as respostas foram determinadas, em termos de área sob pico, de tal modo que a resposta pudesse ser estabelecida para cada um dos componentes do gás.

A calibração descrita neste apêndice considerou os gases encontrados nos processos de gaseificação da biomassa: oxigênio, nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e acetileno.

Na cromatografia a gás, a amostra é introduzida em uma coluna cromatográfica, a qual contém um material pré-selecionado (fase estacionária). Um gás inerte (gás de arraste) transporta a amostra ao longo da coluna. Durante o transporte, os diversos componentes da amostra interagem de forma seletiva com a fase estacionária, de modo que cada um percorre a coluna em diferentes intervalos de tempo (tempo de retenção). O tempo de retenção é utilizado para identificação do componente por comparação com uma mistura padrão.

Ao sair da coluna, os componentes da amostra entram em contato com um dispositivo eletrônico (detector), que gera um sinal proporcional à concentração da substância na amostra. Nos experimentos, foi utilizado um detector de condutividade térmica (TCD), o qual consiste em uma ponte de Wheatstone. Por este método de detecção, em um dos ramos da ponte, passa apenas o gás de arraste para servir como referência; do outro lado, passam o gás de arraste juntamente com os gases de síntese. A ponte de Wheatstone está em equilíbrio quando ambos os lados carregam apenas o gás de arraste. Quando um gás diferente flui através de um dos

lados da ponte, surge uma mudança de condutividade térmica no gás que passa pelo reostato, alterando a temperatura e, conseqüentemente, modificando a corrente elétrica. Esta corrente é convertida em um sinal digital, que é quantificado com o auxílio do software *Peak Simple* v.2.83.

A composição centesimal da amostra é, então, calculada pelo método de normalização de área (Equação A1).

$$C_i = \frac{A_i \cdot F_i}{\sum A_i \cdot F_i}, \quad F_i = \frac{C_p}{A_p} \quad [\text{Equação A1}]$$

Sendo A_i a área de um componente qualquer i e F_i o resultado da divisão da concentração do padrão C_p pela área do padrão A_p .

Para uma sensibilidade máxima, a alteração na condutividade deve ser máxima; por isso, é interessante utilizar um gás de arraste com uma condutividade térmica significativamente diferente da condutividade dos gases analisados (Tabela A1). O gás utilizado como de arraste foi o hidrogênio para análise de todos os gases, exceto o próprio hidrogênio. Para a análise do hidrogênio, foi utilizado o argônio.

Tabela A1 – Condutividade térmica de diferentes gases.

Gás de arraste	Condutividade térmica [W/mK]	Diferença de condutividade térmica [W/mK]		
		Δk (He)	Δk (H2)	Δk (Ar)
Hidrogênio	0,1971	0,0397	0,0000	0,1780
Hélio	0,1574	0,0000	-0,0397	0,1380
Metano	0,0374	-0,1200	-0,1597	0,1840
Oxigênio	0,0285	-0,1289	-0,1686	0,0095
Nitrogênio	0,0275	-0,1299	-0,1696	0,0085
Dióxido de carbono	0,0267	-0,1307	-0,1704	0,0077
Monóxido de carbono	0,0183	-0,1391	-0,1788	0,0007
Etileno	0,0230	-0,1344	-0,1561	0,0004
Argônio	0,0190	-0,1384	-0,1780	0,0000

Fonte: PERES (1997).

Quanto maior a diferença na condutividade térmica entre os gases, maior a sensibilidade do GC. Da Tabela A1, observa-se que o hidrogênio é um excelente gás de arraste para detecção dos outros gases de síntese, até melhor que o hélio, pois as diferenças de condutividades são mais elevadas. Para a detecção do hidrogênio, foi utilizado o argônio, posto que a diferença de condutividade entre esses dois gases é muito grande.

Na calibração do GC, um volume conhecido do padrão e das amostras foi injetado com o auxílio de uma válvula de seis vias (entrada do cromatógrafo). A área sob o pico relacionou-se à quantidade de cada componente do gás injetado. Deste modo, foi feita uma curva de calibração para cada um dos gases analisados nos experimentos.

Para a calibração do GC, foi utilizado hidrogênio comercial acoplado a um sistema de filtros (99,995% de pureza) e dióxido de carbono comercial com 99,5% de pureza. Para o monóxido de carbono, o metano e o acetileno, foi usada uma mistura padrão para calibração (Tabela A2). Todos os gases foram fornecidos pela Linde Gases.

Tabela A2 – Concentrações da mistura padrão para calibração fornecida pela Linde Gases.

Componente	Resultado	Erro	Unidade
Etileno	10,0	± 0,1	% mol/mol
Metano	20,0	± 0,1	% mol/mol
Monóxido de carbono	65,0	± 0,1	% mol/mol
Dióxido de carbono	5,00	± 0,01	% mol/mol

Neste trabalho experimental, o modo de análise foi isotérmico (40°C), com vazão constante de 20 ml por minuto. Por simplicidade, foi assumido que o ar é composto por 79% de nitrogênio e 21% de oxigênio em base molar.

Curva de calibração do oxigênio

O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio. A Figura A1 ilustra a curva de calibração para o O₂. Os dados para a calibração são mostrados na Tabela A3. O valor do coeficiente de correlação encontrado foi de 0,998.

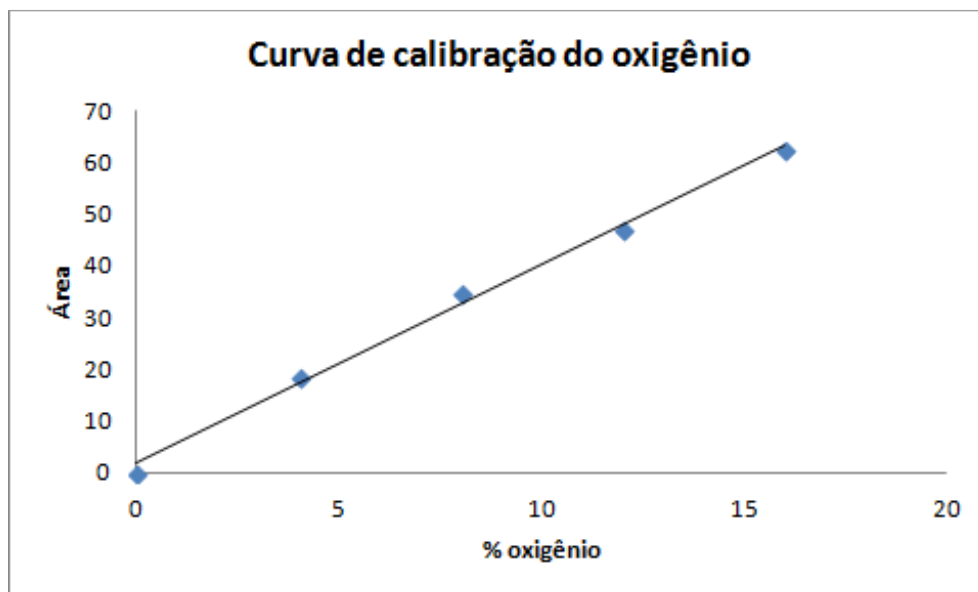


Figura A1 – Curva de calibração do oxigênio.

Tabela A3 – Teores de O₂ injetados nas amostras e respectivas respostas.

% Oxigênio	Área
0,0	0,000
4,0	18,546
8,0	34,664
12,0	47,138
16,0	62,199
<i>r</i>	0,998

Curva de calibração do nitrogênio

Para análise do nitrogênio, o gás de arraste utilizado foi o H₂. A Figura A2 apresenta a curva de calibração para o N₂. Os dados para a calibração são mostrados na Tabela A4. O valor de *r* obtido foi 0,997.

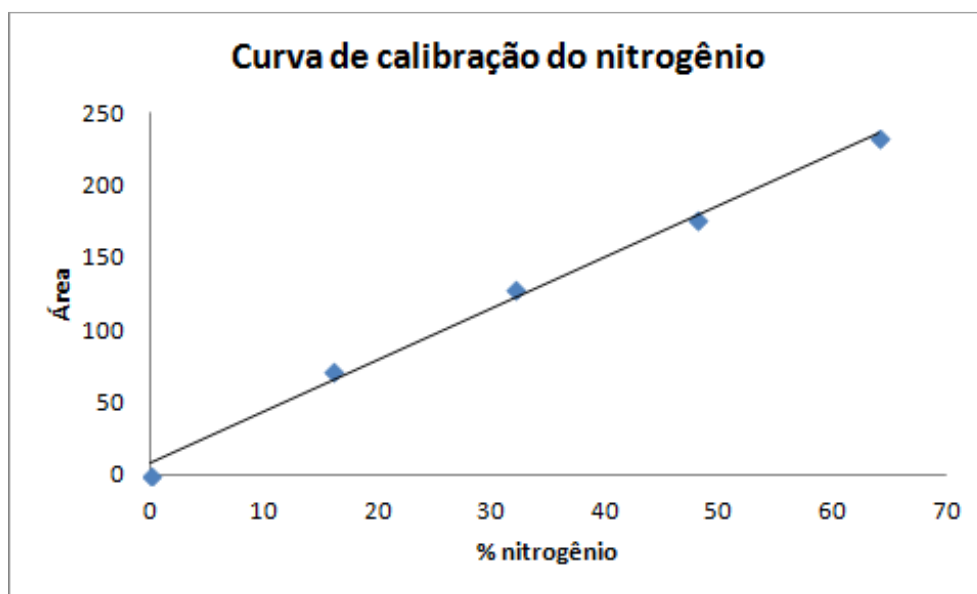


Figura A2 – Curva de calibração do notrogênio.

Tabela A4 – Teores de N₂ nas amostras e áreas respectivas.

% Nitrogênio	Área
0,0	0,00
16,0	71,520
32,0	129,242
48,0	177,806
64,0	232,553
<i>r</i>	0,997

Curva de calibração do metano

Utilizou-se o hidrogênio como gás de arraste para análise do CH₄, cuja curva de calibração é mostrada na Figura A3. Os dados para a calibração são mostrados na Tabela A5. O coeficiente de correlação *r* obtido foi 0,999.

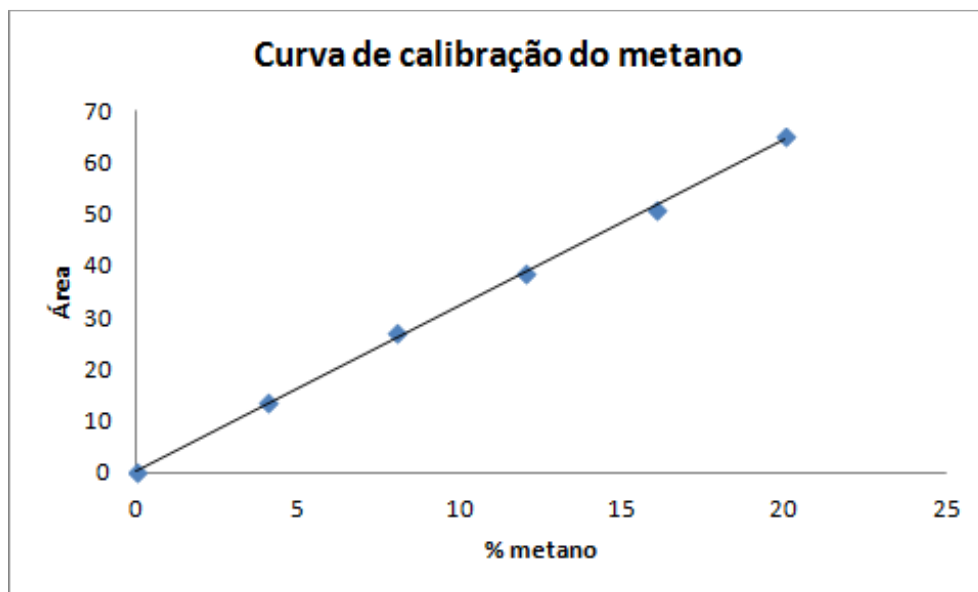


Figura A3 – Curva de calibração do metano.

Tabela A5 – Percentuais de CH₄ injetados nas amostras e respostas encontradas.

% Metano	Área
0,0	0,000
4,0	13,431
8,0	27,163
12,0	38,689
16,0	50,953
20,0	64,9065
<i>r</i>	0,999

Curva de calibração do monóxido de carbono

O hidrogênio foi utilizado como gás de arraste para análise do monóxido de carbono, cuja curva de calibração é mostrada na Figura A4. A Tabela A6 apresenta as respostas obtidas para diversas concentrações injetadas. O coeficiente *r* foi igual a 0,999.

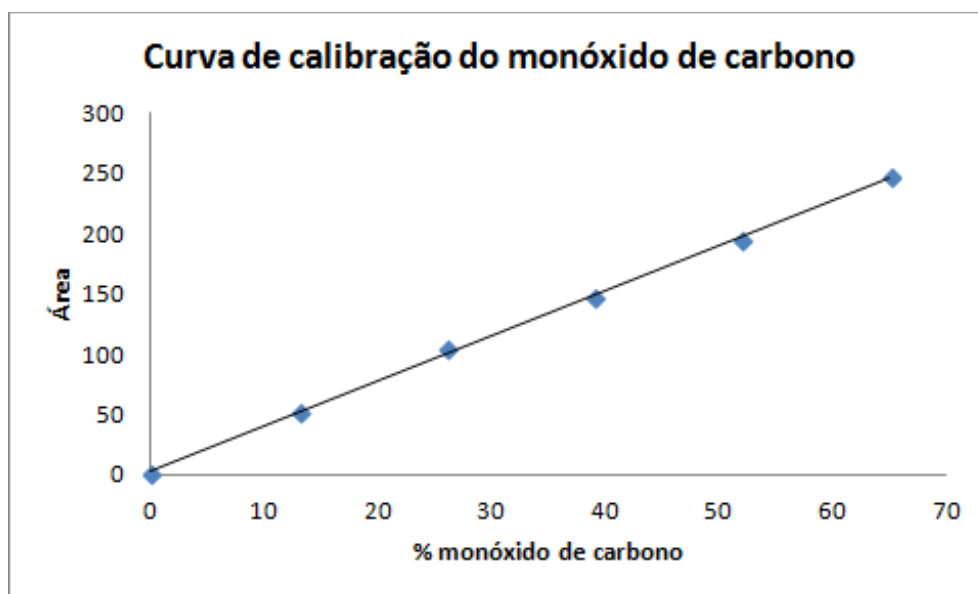


Figura A4 – Curva de calibração do monóxido de carbono.

Tabela A6 – Teores injetados de CO e respostas encontradas.

% CO	Área
0,0	0,000
13,0	52,075
26,0	104,226
39,0	146,6985
52,0	194,916
65,0	246,005
<i>r</i>	0,999

Curva de calibração do dióxido de carbono

Para a análise do dióxido de carbono, o gás de arraste utilizado foi o hidrogênio. A Figura A5 apresenta a curva de calibração para o CO₂. Os dados para a calibração são mostrados na Tabela A7. O valor do coeficiente de correlação encontrado foi de 0,999.

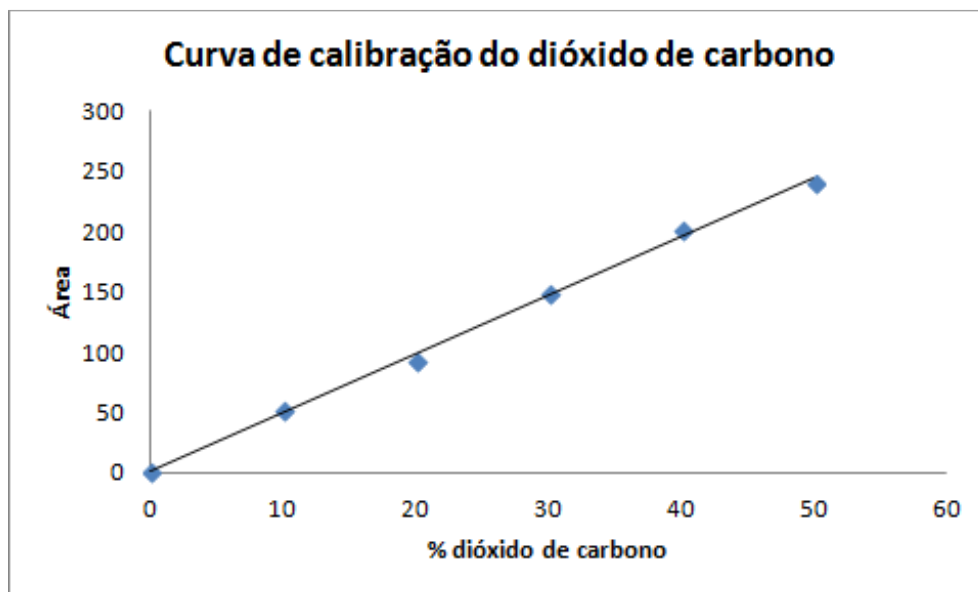


Figura A5 – Curva de calibração do dióxido de carbono

Tabela A7 – Teores injetados CO₂ injetados nas amostras e respostas obtidas.

% CO ₂	Área
0,0	0,000
10,0	52,271
20,0	92,654
30,0	149,175
40,0	200,613
50,0	239,288
<i>r</i>	0,999

Curva de calibração do acetileno

Utilizou-se o hidrogênio como gás de arraste para análise do acetileno, cuja curva de calibração é mostrada na Figura A6. A Tabela A8 apresenta os dados para a calibração são do C₂H₄. O coeficiente de correlação *r* obtido foi 0,999.

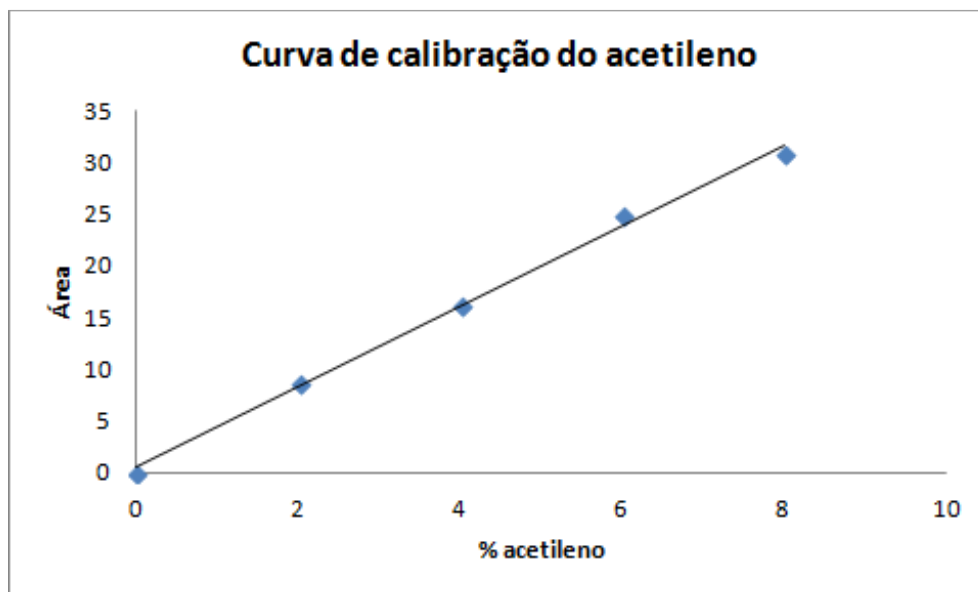


Figura A6 – Curva de calivração do acetileno.

Tabela A8 – Teores injetados de acetileno e respectivas respostas.

% Acetileno	Área
0,0	0,000
2,0	8,632
4,0	16,306
6,0	24,937
8,0	30,779
<i>r</i>	0,999

Curva de calibração do hidrogênio

Para a análise do hidrogênio, o gás de arraste utilizado foi o argônio. A Figura A7 apresenta a curva de calibração para o gás investigado. Os dados para a calibração são mostrados na Tabela A9. O valor do coeficiente de correlação encontrado foi de 0,999.

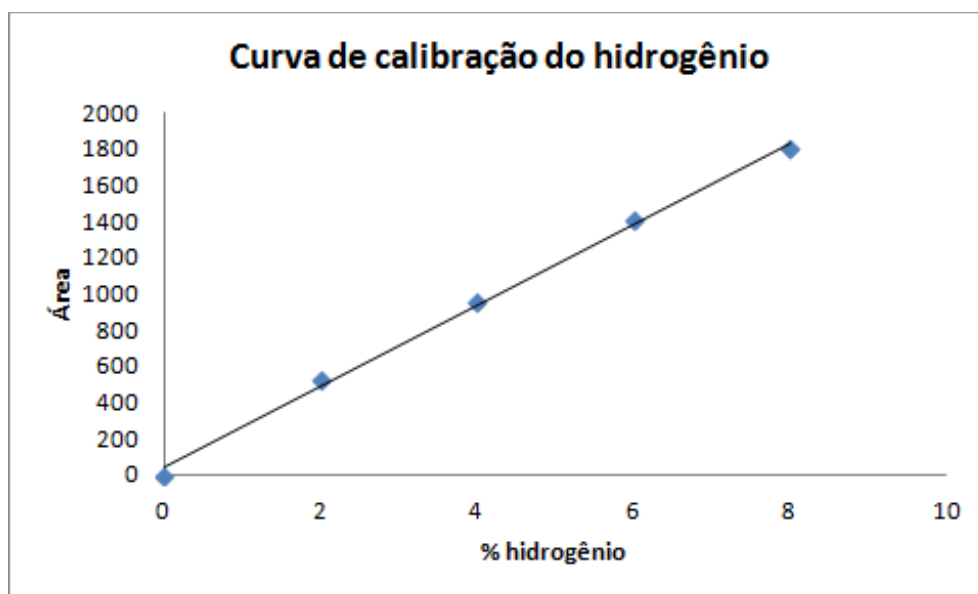


Figura A7 – Curva de calibração do hidrogênio.

Tabela A9 – Amostras injetadas de H₂ e respectivas respostas.

% Hidrogênio	Área
0,0	0,000
2,0	529,036
4,0	945,599
6,0	1407,384
8,0	1802,226
<i>r</i>	0,999

APÊNDICE B

ANÁLISES DE VARIÂNCIA

Tabela A10 – Análise de variância para o hidrogênio formado na gaseificação da casca de mamona

	SS	df	MS	F	P
Temperatura	5,40054	1	5,400541	2,113299	0,219695
Massa de biomassa	5,40054	1	5,400541	2,113299	0,219695
Grau de adensamento	0,17791	1	0,177906	0,069617	0,804931
1 by 2	0,42458	1	0,424581	0,166144	0,704434
1 by 3	0,00019	1	0,000190	0,000074	0,993531
2 by 3	0,03578	1	0,035778	0,014000	0,911515
Error	10,22201	4	2,555502		
Total SS	21,66155	10			

$$R^2 = 0,528$$

Tabela A11 – Análise de variância para o hidrogênio formado na gaseificação da torta de mamona

	SS	df	MS	F	P
Temperatura	30,84266	1	30,84266	261,7503	0,000085
Massa de biomassa	1,69096	1	1,69096	14,3506	0,019299
Grau de adensamento	0,11281	1	0,11281	0,9574	0,383245
1 by 2	2,20500	1	2,20500	18,7130	0,012390
1 by 3	0,02081	1	0,02081	0,1766	0,695912
2 by 3	0,00911	1	0,00911	0,0773	0,794725
Error	0,47133	4	0,11783		
Total SS	35,35268	10			

$$R^2 = 0,987$$

Tabela A12 – Análise de variância para o monóxido de carbono formado na gaseificação da casca de mamona

Temperatura	273,8034	1	273,8034	929,0556	0,000007
Massa de biomassa	40,5991	1	40,5991	137,7586	0,000301
Grau de adensamento	9,5572	1	9,5572	32,4290	0,004698
1 by 2	0,8103	1	0,8103	2,7493	0,172634
1 by 3	3,5007	1	3,5007	11,8783	0,026138
2 by 3	6,5305	1	6,5305	22,1589	0,009258
Error	1,1788	4	0,2947		
Total SS	335,9799	10			
Temperatura	273,8034	1	273,8034	929,0556	0,000007

$$R^2 = 0,750$$

Tabela A13 – Análise de variância para o monóxido de carbono formado na gaseificação da torta de mamona

	SS	df	MS	F	P
Temperatura	273,8034	1	273,8034	929,0556	0,000007
Massa de biomassa	40,5991	1	40,5991	137,7586	0,000301
Grau de adensamento	9,5572	1	9,5572	32,4290	0,004698
1 by 2	0,8103	1	0,8103	2,7493	0,172634
1 by 3	3,5007	1	3,5007	11,8783	0,026138
2 by 3	6,5305	1	6,5305	22,1589	0,009258
Error	1,1788	4	0,2947		
Total SS	335,9799	10			

$$R^2 = 0,950$$

Tabela A14 – Análise de variância para o metano formado na gaseificação da casca de mamona

	SS	DF	MS	F	P
Temperatura	182,0804	1	182,0804	56,83035	0,001658
Massa de biomassa	15,3846	1	15,3846	4,80179	0,093556
Grau de adensamento	0,5070	1	0,5070	0,15825	0,711089
1 by 2	8,1003	1	8,1003	2,52824	0,187030
1 by 3	0,0008	1	0,0008	0,00024	0,988446
2 by 3	0,0000	1	0,0000	0,00001	0,997333
Error	12,8157	4	3,2039		
Total SS	218,8889	10			
$R^2 = 0,941$					

Tabela A15 – Análise de variância para o metano formado na gaseificação da torta de mamona

	SS	df	MS	F	P
Temperatura	90,6531	1	90,65311	304,1591	0,000063
Massa de biomassa	9,8924	1	9,89235	33,1908	0,004504
Grau de adensamento	0,0064	1	0,00638	0,0214	0,890717
1 by 2	0,0101	1	0,01008	0,0338	0,863022
1 by 3	0,0002	1	0,00022	0,0007	0,979603
2 by 3	0,3647	1	0,36466	1,2235	0,330721
Error	1,1922	4	0,29805		
Total SS	102,1190	10			
$R^2 = 0,988$					

Tabela A16 – Análise de variância para o poder calorífico do *syngas* formado quando da gaseificação da casca de mamona.

	SS	df	MS	F	P
Temperatura	40,54952	1	40,54952	52,12826	0,001952
Massa de biomassa	7,64601	1	7,64601	9,82929	0,035010
Grau de adensamento	0,00008	1	0,00008	0,00010	0,992484
1 by 2	0,07861	1	0,07861	0,10105	0,766475
1 by 3	0,09267	1	0,09267	0,11913	0,747371
2 by 3	0,04337	1	0,04337	0,05575	0,824945
Error	3,11152	4	0,77788		
Total SS	51,52175	10			
$R^2 = 0,939$					

Tabela A17 – Análise de variância para o poder calorífico do *syngas* formado quando da gaseificação da torta de mamona.

	SS	df	MS	F	P
Temperatura	38,06107	1	38,06107	14,99688	0,017954
Massa de biomassa	6,53122	1	6,53122	2,57344	0,183938
Grau de adensamento	0,13143	1	0,13143	0,05179	0,831142
1 by 2	0,94765	1	0,94765	0,37340	0,574179
1 by 3	0,01204	1	0,01204	0,00475	0,948386
2 by 3	0,00003	1	0,00003	0,00001	0,997403
Error	10,15173	4	2,53793		
Total SS	55,83517	10			
$R^2 = 0,818$					

Tabela A18 – Análise de variância para a energia disponível na gaseificação da casca de mamona

	SS	df	MS	F	P
Temperatura	310,9644	1	310,9644	162,1701	0,000219
Massa de biomassa	175,0040	1	175,0040	91,2658	0,000671
Grau de adensamento	1,9257	1	1,9257	1,0043	0,372987
1 by 2	36,8211	1	36,8211	19,2024	0,011856
1 by 3	0,6792	1	0,6792	0,3542	0,583778
2 by 3	0,3407	1	0,3407	0,1777	0,695032
Error	7,6701	4	1,9175		
Total SS	533,4052	10			
$R^2 = 0,986$					

Tabela A19 – Análise de variância para a energia disponível na gaseificação da torta de mamona

	SS	df	MS	F	P
Temperatura	347,0032	1	347,0032	114,5929	0,000432
Massa de biomassa	129,4280	1	129,4280	42,7418	0,002829
Grau de adensamento	0,7775	1	0,7775	0,2568	0,639011
1 by 2	45,4963	1	45,4963	15,0245	0,017900
1 by 3	0,1723	1	0,1723	0,0569	0,823195
2 by 3	0,0020	1	0,0020	0,0007	0,980498
Error	12,1126	4	3,0281		
Total SS	534,9918	10			
$R^2 = 0,977$					

ANEXO A

TABELA DE DISTRIBUIÇÃO NORMAL

Cada casa na tabela dá a proporção sob a curva inteira entre $z = 0$ e um valor positivo de z . As áreas para os valores de z negativos são obtidas por simetria.

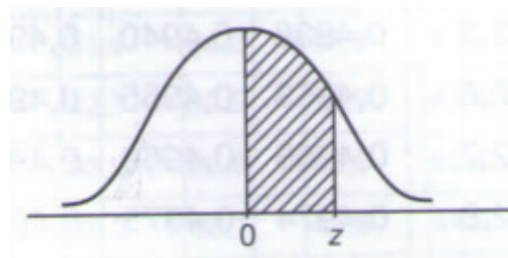


Tabela A20 – Tabela de distribuição normal

Z	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,0	0,0000	0,0040	0,0080	0,0120	0,0160	0,0199	0,0239	0,0279	0,0319	0,0359
0,1	0,0398	0,0438	0,0478	0,0517	0,0557	0,0596	0,0636	0,0675	0,0714	0,0753
0,2	0,0793	0,0832	0,0871	0,0910	0,0948	0,0987	0,1026	0,1064	0,1103	0,1141
0,3	0,1179	0,1217	0,1255	0,1293	0,1331	0,1368	0,1406	0,1443	0,1480	0,1517
0,4	0,1554	0,1591	0,1628	0,1664	0,1700	0,1736	0,1772	0,1808	0,1844	0,1879
0,5	0,1915	0,1950	0,1985	0,2019	0,2054	0,2088	0,2123	0,2157	0,2190	0,2224
0,6	0,2257	0,2291	0,2324	0,2357	0,2389	0,2422	0,2454	0,2486	0,2517	0,2549
0,7	0,2580	0,2611	0,2642	0,2673	0,2703	0,2734	0,2764	0,2794	0,2823	0,2852
0,8	0,2881	0,2910	0,2939	0,2967	0,2995	0,3023	0,3051	0,3078	0,3106	0,3133
0,9	0,3159	0,3186	0,3212	0,3238	0,3264	0,3289	0,3315	0,3340	0,3365	0,3389
1,0	0,3413	0,3438	0,3461	0,3485	0,3508	0,3531	0,3554	0,3577	0,3599	0,3621
1,1	0,3643	0,3665	0,3686	0,3707	0,3729	0,3749	0,3770	0,3790	0,3810	0,3830
1,2	0,3849	0,3869	0,3888	0,3907	0,3925	0,3944	0,3962	0,3980	0,3997	0,4015
1,3	0,4032	0,4049	0,4066	0,4082	0,4099	0,4115	0,4131	0,4147	0,4162	0,4177
1,4	0,4192	0,4207	0,4222	0,4236	0,4251	0,4265	0,4279	0,4292	0,4306	0,4319
1,5	0,4332	0,4345	0,4357	0,4370	0,4382	0,4394	0,4406	0,4418	0,4429	0,4441
1,6	0,4452	0,4463	0,4474	0,4484	0,4495	0,4505	0,4515	0,4525	0,4535	0,4545
1,7	0,4554	0,4463	0,4474	0,4484	0,4495	0,4505	0,4515	0,4525	0,4535	0,4545
1,8	0,4641	0,4649	0,4656	0,4664	0,4671	0,4678	0,4686	0,4693	0,4699	0,4706
1,9	0,4713	0,4719	0,4726	0,4732	0,4738	0,4744	0,4750	0,4756	0,4761	0,4767
2,0	0,4772	0,4778	0,4783	0,4788	0,4793	0,4798	0,4803	0,4808	0,4812	0,4817
2,1	0,4821	0,4826	0,4830	0,4834	0,4838	0,4842	0,4846	0,4850	0,4854	0,4857
2,2	0,4861	0,4864	0,4868	0,4871	0,4875	0,4878	0,4881	0,4884	0,4887	0,4890
2,3	0,4893	0,4896	0,4898	0,4901	0,4904	0,4906	0,4909	0,4911	0,4913	0,4916
2,4	0,4918	0,4920	0,4922	0,4925	0,4927	0,4929	0,4931	0,4932	0,4934	0,4936
2,5	0,4938	0,4940	0,4941	0,4943	0,4945	0,4946	0,4948	0,4949	0,4951	0,4952
2,6	0,4953	0,4955	0,4956	0,4957	0,4959	0,4960	0,4961	0,4962	0,4963	0,4964
2,7	0,4965	0,4966	0,4967	0,4968	0,4969	0,4970	0,4971	0,4972	0,4973	0,4974
2,8	0,4974	0,4975	0,4976	0,4977	0,4977	0,4978	0,4979	0,4979	0,4980	0,4981
2,9	0,4981	0,4982	0,4982	0,4983	0,4984	0,4984	0,4985	0,4985	0,4986	0,4986
3,0	0,4987	0,4987	0,4987	0,4988	0,4988	0,4989	0,4989	0,4989	0,4990	0,4990

ANEXO B

PODER CALORÍFICO E DENSIDADE DOS GASES CONSTITUINTES DO SYNGAS ORIUNDO DA GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA

Tabela A21 – Poder calorífico e densidade dos gases constituintes do combustível gasoso oriundo da gaseificação da biomassa.

	Massa molar [kg/kmol]	PCS [MJ/kg]	PCI [MJ/kg]	PCS [MJ/m ³]	PCI [MJ/m ³]	Densidade [kg/m ³]
H ₂	2	142,1070	120,0795	11,4595	9,6832	0,0806
O ₂	32	0	0	0	0	1,2799
N ₂	28	0	0	0	0	1,1205
CO	28	10,1111	10,1111	11,3285	11,3285	1,1204
CO ₂	44	0	0	0	0	1,7260
CH ₄	16	55,5332	49,9974	35,6368	32,0843	0,6417
C ₂ H ₂	26	50,0136	48,3	52,0942	50,3183	1,0416
C ₂ H ₄	28	50,3253	47,1596	56,4731	53,0871	1,1221
C ₂ H ₆	30	51,9263	47,4923	62,4569	57,1237	1,2028

Fonte: PERES, 1997