

EFEITOS DA PRESSÃO OPERACIONAL NO RENDIMENTO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA DO RESÍDUO DE SISAL

Matheus Santana Vilas Boas Sales; Ana Paula Morais Viana Santos; Rafael Alves Campos;
Luis Gabriel Gomes Pereira; Carlos Augusto de Moraes Pires

Universidade Federal da Bahia. vbmatheus@hotmail.com

Resumo: A pirólise rápida do resíduo de sisal foi conduzida em um reator de leito fluidizado borbulhante, com o objetivo de estudar a influência da pressão na produção de bio-óleo, carvão e gases não condensáveis. Embora o seu impacto na pirólise de biomassa lignocelulósica ainda não seja totalmente compreendido na literatura, os resultados experimentais deste trabalho mostraram que a pressão possui grandes efeitos no rendimento dos produtos, uma vez que pressões menores favoreceram a produção de bio-óleo e de gases não condensáveis, enquanto diminuíram consideravelmente a de carvão. Tais resultados foram atribuídos à peculiaridade da biomassa de resíduo de sisal e à quantidade de aerossóis produzida. Os bio-óleos obtidos foram analisados por FTIR e observou-se mudanças nas bandas de grupos funcionais.

Palavras-chave: bio-óleo, sisal, pirólise, pressão.

1. INTRODUÇÃO

Em meio à crescente demanda de energia no âmbito socioeconômico, aliada aos malefícios causados ao meio ambiente pelo uso combustíveis fósseis, as fontes renováveis têm tido um importante papel por diversificar o cenário energético mundial. Nesse sentido, a biomassa – matéria orgânica – surge como forte promissora na produção dos chamados combustíveis “verdes”, como o bio-óleo, e compostos químicos de alto valor agregado (SHEN et al., 2015).

A pirólise é definida como um processo de degradação térmica caracterizado pela ausência de oxigênio, do qual obtém-se carvão, bio-óleo e gases não condensáveis. Em comparação às demais vias de termoconversão, a pirólise rápida tem ganhado destaque por sua alta taxa de produção de líquido, principalmente quando conduzida a temperaturas moderadas, próximas a 500 °C, e em curtos períodos de tempo, em torno de 2 segundos. Desse modo, a fração líquida é obtida por meio da posterior perda de calor e condensação dos gases, e apresenta-se como um líquido de cor marrom-escuro (BRIDGWATER, 2011).

Há registros na literatura de que o bio-óleo de biomassa lignocelulósica obtido pela pirólise rápida pode ser transformado, por meio de processos físicos e químicos, em espécies químicas de maior interesse, como por vias catalíticas. De acordo com BANKS e BRIDGWATER (2016), a transformação catalítica pode acarretar menor taxa de compostos oxigenados e maior fração de hidrogênio-carbono, o que confere maior estabilidade ao bio-óleo e aproxima suas propriedades às de hidrocarbonetos.

O bio-óleo do resíduo do sisal produzido por pirólise rápida apresenta propriedades físicas incomuns comparadas aos bio-óleos provenientes de outras biomassas. Segundo PEREIRA e PIRES (2018), sua viscosidade varia de 1000 mPa.s (60 °C) a 100 mPa.s (80 °C) e seu ponto de fluidez é de 55 °C. O resíduo de sisal possui teor de celulose de 12,26%, hemicelulose de 1,13% e lignina de 20,87%, que são muito inferiores aos encontrados em outras biomassas, e uma grande quantidade de extrativos e sais minerais, os quais ainda estão sendo identificados (PEREIRA e PIRES, 2017).

A quantidade de cera no resíduo pode ser responsável pelo aspecto de graxa do bio-óleo do resíduo do sisal (PEREIRA e PIRES, 2017). Além disso, a falta de produção de bio-óleo, quando o sistema de coleta é formado por apenas condensadores casco e tubo, indica que grande parte desse material é formado por espécies que estavam na forma de aerossóis.

Nesse contexto, apesar dos efeitos das variáveis operacionais na produção de bio-óleo terem sido abordados na literatura, poucos trabalhos tratam da influência da pressão (ATES *et al.*, 2015, e MALIUTINA *et al.*, 2018). Porém, nenhum desses estudos envolve um bio-óleo tão peculiar quanto o gerado pelo resíduo de sisal. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar parcialmente a influência da pressão operacional no rendimento dos produtos da pirólise rápida do resíduo de sisal.

2. METODOLOGIA

Os ensaios foram conduzidos em uma planta piloto de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante. A reação correu em ambiente inerte (N₂) quando a biomassa foi injetada no reator. Em seguida, o vapor resultante da reação passou por dois ciclones, onde ocorreu a coleta de carvão, e, posteriormente, pelo sistema de condensadores, no qual foi resfriado para a coleta de bio-óleo.

As reações de 1h foram conduzidas de acordo com as condições operacionais ótimas para a produção de bio-óleo, sugeridas por JAMBEIRO (2017): granulometria da areia de ~425 µm, temperatura de refrigeração de 35 °C, temperatura de reação de 450 °C, vazão N₂ de 8 Nm³/h e vazão de biomassa de 1000 g/h. O procedimento utilizado para variar a pressão operacional envolveu uma válvula a jusante do sistema de coleta do bio-óleo, a qual foi manipulada em quatro diferentes posições.

Dessa maneira, a pressão manométrica inicial decresceu à medida que a válvula permanecia mais aberta, como pode ser observado na Tabela 1. As pressões dos ensaios 1 e 4 foram escolhidas com base no histórico da unidade piloto, simulando uma operação prolongada (com acúmulo parcial de bio-óleo nas partes internas dos tubos e equipamentos) e uma operação sem restrições de escoamento (após a limpeza da unidade), respectivamente. As pressões dos ensaios 2 e 3 foram escolhidas de forma aleatória, considerando posições intermediárias da válvula.

Os rendimentos de carvão e bio-óleo foram calculados a partir da divisão de suas respectivas massas pela massa de biomassa consumida na reação, enquanto que o de gases não condensáveis foi obtido por meio da subtração dos produtos anteriores. Os experimentos foram realizados em duplicata e o erro padrão global de cada ensaio foi calculado. Os bio-óleos obtidos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Tabela 1 – Pressões da unidade de pirólise e erro padrão dos rendimentos obtidos

Ensaio	Configuração da válvula	Pressão inicial (mmH ₂ O)	Erro padrão dos rendimentos (%)
1	Quase fechada	1207	1,5
2	Intermediária	139	1,9
3	Quase aberta	125	1,9
4	Toda aberta	118	0,5

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A variação dos rendimentos do bio-óleo, carvão e gases não condensáveis com a pressão se encontram na Figura 1.

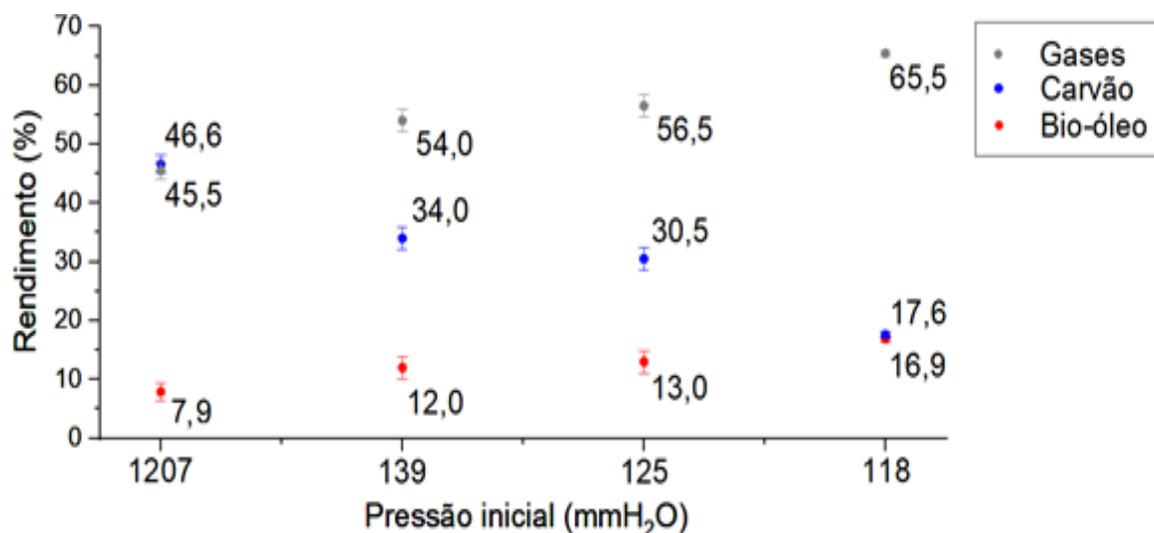


Figura 1 – Rendimento dos produtos do processo de pirólise rápida.

Com base nos resultados obtidos, pôde-se notar o aumento de rendimento de bio-óleo com a diminuição da pressão da unidade. Na literatura, esse resultado também foi observado por alguns autores, como ATEs *et al.* (2015), os quais justificaram como principal causa os efeitos da pressão de vapor e tempo de residência dos gases. Segundo esses autores, pressões maiores impedem o escape de compostos voláteis da biomassa, aumentando o seu tempo de residência nesse material; isto resulta no maior rendimento de compostos gasosos de baixo peso molecular e na diminuição da produção de bio-óleo devido às reações de craqueamento.

Contudo, MALIUTINA *et al.* (2018) afirma que, embora existam estudos direcionados à pirólise de resíduos de biomassa lignocelulósica, o impacto da pressão nesses casos ainda não é compreendido em sua totalidade. Nesse sentido, é possível encontrar na literatura resultados divergentes, como foi o caso de MAHINPEY *et al.* (2009). Esses autores realizaram a pirólise da palha de trigo e constataram aumento do rendimento do bio-óleo e carvão com o aumento da pressão do sistema, além de uma redução significativa do rendimento de gases.

Apesar de as pressões utilizadas neste trabalho serem muito mais baixas e de menor variação do que aquelas utilizadas no estudo de pirólise de microalgas feito por MALIUTINA *et al.* (2018), o aumento de massa de bio-óleo recuperado foi de 112%, quando a pressão do sistema passou de 1207 para 118 mmH₂O, enquanto que no trabalho de MALIUTINA *et al.* (2018) foi de 44%. Esse resultado pode ser atribuído às características do bio-óleo do resíduo do sisal apontadas anteriormente.

Não obstante, a produção de carvão decresceu de forma considerável ao passo que a pressão se tornava menor. Segundo MALIUTINA *et al.* (2018), foram obtidos resultados similares: pressões altas dificultam o escape de componentes pesados de alcatrão da biomassa; com o aumento da pressão do sistema, uma maior quantidade de alcatrão permanece retida na estrutura do carvão, aumentando o rendimento de sólidos no processo. A diminuição da massa de carvão encontrada por esses autores foi de 22,7% e a encontrada neste trabalho foi de 61,7%.

Diferentemente do observado em alguns estudos na literatura, a produção de gases foi prejudicada em pressões mais altas. MALIUTINA *et al.* (2018) também constatou essa tendência, apontando como justificativa os maiores tempos de residência de compostos voláteis nas partículas de biomassa. Por esse princípio, reações secundárias de polimerização e condensação ocorrem com mais frequência, o que aumenta o rendimento do carvão e diminui o dos gases leves.

Os bio-óleos produzidos em diferentes pressões foram caracterizados por FTIR, cujo resultado indicou mudança em alguns grupos funcionais com o aumento da pressão. Como pode ser observado na Figura 2, houve uma redução de intensidade da banda centrada em 3425 cm⁻¹, relacionada às vibrações de estiramento das ligações O–H de água, fenóis, ácidos carboxílicos e álcoois no bio-óleo. Observou-se a diminuição das bandas de 2924 cm⁻¹ e 2846 cm⁻¹, relativas ao estiramento da ligação C–H de alcanos e aldeídos. Tornaram-se menos intensas, ainda, a área centrada em 1651 cm⁻¹, representante da interação C=O carbonila, e a região de 1465 cm⁻¹, referente à presença de ligações conjugadas C=C em anéis aromáticos. Além disso, houve um incremento da banda entre 1157-1049 cm⁻¹, associada à vibração de C–O presente em ésteres e éteres, e uma pequena redução em 725 cm⁻¹, a qual evidencia a deformação do grupo metileno =CH₂ (SILVERSTEIN, 1991).

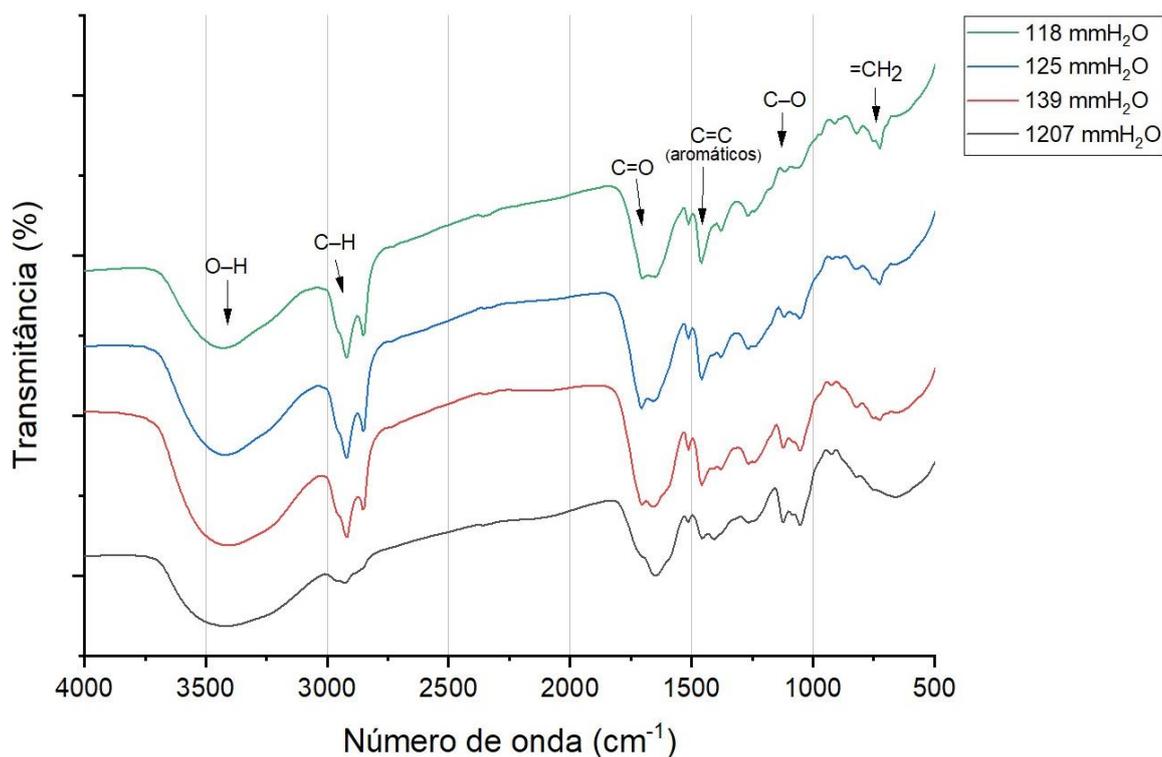


Figura 2 – Espectros de FTIR dos bio-óleos obtidos com diferentes pressões.

4. CONCLUSÃO

A influência da pressão operacional nos rendimentos dos produtos da pirólise rápida do resíduo de sisal foi investigada. Ao fazer uma análise dos dados experimentais, notou-se que a variação da pressão ao longo dos ensaios provocou diferenças significativas na obtenção dos produtos, uma vez que menores pressões promoveram maior produção de bio-óleo e de gases não condensáveis, em detrimento do rendimento de carvão. Os bio-óleos obtidos foram caracterizados por FTIR e as variações da pressão, mesmo pequenas, produziram bandas de grupos funcionais diferentes. Tais resultados mostraram-se significativos, visto que as variações das massas com a pressão foram maiores do que aquelas encontradas na literatura. Esse comportamento do efeito de baixas pressões no rendimento do bio-óleo foi atribuído ao tipo de biomassa e à quantidade de aerossóis produzida.

5. REFERÊNCIAS

ATES, F.; MISKOLCZI, N.; SARICAOGLU, B.; Pressurized pyrolysis of dried distillers grains with solubles and canola seed press cake in a fixed-bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 177, p. 149–158, 2015.

BANKS, S.W.; BRIDGWATER, A.V. Catalytic fast pyrolysis for improved liquid quality. **Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies**, 2th. ed., pp. 391–429, Elsevier Inc. 2016.

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

JAMBEIRO, T. A.; Bio-óleo via Pirólise Rápida do Resíduo de Sisal. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)**. Universidade Federal da Bahia. Salvador, p. 1-99, 2017.

MAHINPEY, N.; MURUGAN, P.; MANI, T.; RAINA, R. Analysis of bio-oil, biogas, and biochar from pressurized pyrolysis of wheat straw using a tubular reactor. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 5, p. 2736–2742, 2009.

MALIUTINA, K.; TAHMASEBI, A.; YU, J. Pressurized entrained-flow pyrolysis of microalgae: Enhanced production of hydrogen and nitrogen-containing compounds. **Bioresource Technology**, v. 256, p. 160–169, 2018.

PEREIRA, L. G. G.; PIRES, C. A. M. Bio-oil viscosity of sisal residue: process and temperature influence. **Energy and Fuels**, v. 32, p. 5115–5124, 2018.

PEREIRA, L. G. G.; PIRES, C. A. M. Effect of Temperature on the Flow Profile of the Bio-oil Produced from the Fast Pyrolysis of Sisal Residue. **Energy and Fuels**, v. 31, p. 2871–2878, 2017.

SHEN, et al. An Overview on Fast Pyrolysis of the Main Constituents in Lignocellulosic Biomass to Valued-Added Chemicals: Structures, Pathways and Interactions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 761–774, Junho 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 5th. ed., p. 72-126, John Wiley & Sons: New York, 1991.