UNIVERSIDADE REGIONAL DE BLUMENAU

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA MESTRADO

CARACTERIZAÇÃO E PIRÓLISE DA MISTURA DE BORRA DE ESTAMPARIA TÊXTIL E ÓLEO DE FRITURA

Vanderléia Botton De Camillis

Blumenau – SC

2010

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE REGIONAL DE BLUMENAU

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA MESTRADO

CARACTERIZAÇÃO E PIRÓLISE DA MISTURA DE BORRA DE ESTAMPARIA TÊXTIL E ÓLEO DE FRITURA

Orientador: Prof. Dr. António André Chivanga Barros

Co-Orientador: Prof. Dr. Laércio Ender

Co-Orientador: Dr. Vinicyus Rodolfo Wiggers

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Blumenau – SC

2010

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca Universitária da FURB

De Camillis, Vanderléia Botton
D278c Caracterização e pirólise da mistura de borra de estamparia têxtil e óleo de fritura / Vanderléia Botton De Camillis. – 2010.
xix, 125 f. : il.
Orientador: Antônio André Chivanga Barros.
Dissertação (mestrado) – Universidade Regional de Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Bibliografia: f. 112-120.

1. Pirólise. 2. Óleos e gorduras. 3. Resíduos industriais - Tratamento. I. Barros, Antônio André Chivanga. II. Universidade Regional de Blumenau. III. Título.

CDD 543.086

Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Vanderléia Botton De Camillis e aprovada em 12/05/2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. António André Chivanga Barros

Orientador

Prof(a). Dr(a). Ana Rosa Costa Muniz

Examinador Externo

Prof. Dr. Henry França Meier

Examinador Interno

Prof(a). Dr(a). Márcia Brandão Palma

Examinador Interno

Blumenau – SC

2010

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau defendida por Vanderléia Botton De Camillis, no dia 12/05/2010.

Prof. Dr. António André Chivanga Barros

Orientador

DEDICATÓRIA

A minha mãe Sibila, aos meus irmãos Claudinara e Hércules, meu neto Henrique e aos meus filhos amados, Iuri, Jéssica e Iasmin a minha eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, que ilumina a minha caminhada.
- A minha querida mãe Sibila Pinheiro Botton, por suas orações e seu carinho.
- A minha irmã amada Claudinara Botton Dal Paz por ter sempre apostado em mim, me incentivando a seguir em frente nos estudos e na vida. Meu irmão Hércules Botton por sua amizade.
- Aos meus filhos Iuri, Jéssica e Iasmin Botton De Camillis, que são a minha vida, por terem enfrentado dificuldades e se mostrarem sempre participativos. Agradeço por seu amor.
- Ao meu neto Henrique Botton De Camillis por seu sorriso espontâneo.
- Ao meu orientador, Professor Dr. António André Chivanga Barros por seu empenho, sua colaboração, incentivo e amizade durante esta trajetória.
- Aos meus co-orientadores, Professor Dr. Laércio Ender e Dr. Vinicyus Rodolfo Wiggers pela paciência e disposição em ajudar sempre, fazendo contribuições importantes para a construção deste documento.
- Ao Professor Dr. Henry França Meier, por ter compartilhado seu saberes tão valiosos que servem de base aos “aprendizes de cientistas”, e pela liderança.
- Ao Professor Dr. Edelberto Luiz Reinehr, por sua disposição e contribuições.

- As Professoras, Dr[a] Márcia Brandão Palma e Dr[a] Ana Rosa Costa Muniz, por fazerem parte da banca desta dissertação de mestrado.

- Ao Departamento de Engenharia Química, à secretária Luciana e a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

- Aos colegas dos laboratórios da FURB, principalmente do LDP onde a maior parte do trabalho foi realizada, a presença constante e participativa dos colegas Giovani Renato Zonta e Ramon Felipe Pera.

- Ao Laboratório de Análise de Combustíveis IPTB pelas análises cromatográficas e discussões realizadas, em especial a Dilamara, Lorena, Juliana e Professor Dr. Edésio L. Simionato.

- A Aline Dal Conti Lampert, Ana Carolina Galliani Piscke, Giane Santos, Mônica Círico e Priscila Fabião, por sua amizade e seu apoio em todas as horas.

- Ao Fabiano Neves, por seu apoio nesta etapa da minha vida.

- A todos os familiares, amigos, colegas e professores que contribuíram para que este trabalho pudesse se realizar.

- Ao Instituto GENE Blumenau e AMPE Blumenau.

- Ao FINEP/SEBRAE – Projeto UMPI – Unidade Multipropósito da Pirólise de resíduos Classe 1, convênio n° 4 Ref. 3072/06 e CNPq pelo auxílio concedido, pela bolsa DTI-3, número do processo 381329/2008-9.

- As estamparias participantes como intervenientes do projeto FINEP/SEBRAE, e a Química Silvânia, responsável técnica.

- Ao MCT/FINEP/CT-PETRO – GENE-PETRO, convênio n° 1.08.0115.00, e CNPq pela bolsa DTI-2, número do processo 384207/2009-0.

EPÍGRAFE

O Fácil é o Certo

Expire o ar que inspirar
Respire quando você respirar
Diga o que tem a dizer
Acaba sendo o que tinha que ser
Esqueça isso - tanto faz
Ande não olhe pra trás
Olhe por onde anda
Faça o que o coração manda
Diga como é que se sente
Levante-se siga em frente
Faça o que está fazendo
Não o que estou lhe dizendo
Use se quiser usar
Use depois de agitar
É proibido parar
Olhe antes de atravessar
O fácil é o certo, o certo é o fácil;
(...) o certo é certo, o fácil é o certo
Não importa o que você fez
Há sempre uma próxima vez
Não se perca, não pare
Escolha o menor dos males
Faça o que quer fazer
Aconteça o que acontecer
Tanto faz como se chama
Entregue-se ao que você ama

Composição: Titãs

A frase "o fácil é o certo" é atribuída a Chung Tsu, pensador chinês do século III a.C.

RESUMO

As indústrias têxteis e de outros segmentos industriais geram uma grande quantidade de resíduos que são descartados em aterros sanitários locais produzindo impacto ambiental. Em vez de descartá-los em aterros pode-se convertê-los em energia e novos produtos em substituição aos combustíveis não-renováveis. O processo de pirólise é uma das alternativas de tecnologias em uso para o aproveitamento dos resíduos. Este trabalho teve a finalidade de estudar a conversão da mistura de borra de estamparia têxtil e óleo de fritura em produtos. A caracterização da borra apresentou baixo teor de compostos orgânicos e alta umidade, por isto, a matéria orgânica foi aumentada adicionando-se óleo de fritura. Com a composição definida, foram realizadas a sequência de experimentos de pirólise que visou investigar a influência da temperatura e do tempo de residência sobre a conversão destes resíduos em produtos pirolíticos. Os produtos foram quantificados e o óleo pirolítico analisado por cromatografia gasosa e curvas de destilação, tendo-se identificada a similaridade deste com os combustíveis fósseis. O óleo foi destilado para obtenção de frações purificadas na faixa da gasolina e óleo diesel cujas frações apresentaram densidade relativa na faixa do óleo diesel. Percebeu-se a diminuição significativa dos índices de acidez da fase leve e pesada de óleo pirolítico, na faixa de 12 mg KOH/g quando comparado com os dados dos bio-óleos apresentados na literatura. A redução dos índices de acidez atribui-se a atividade catalítica das substâncias inorgânicas que compõem a borra de estamparia têxtil. A cromatografia gasosa identificou a distribuição de compostos em termos de números de carbono que se assemelham ao óleo diesel.

Palavras-Chave: Resíduo, Estamparia Têxtil, Pirólise, potencial energético.

ABSTRACT

The textile industries and other industrial segments generate large amounts of waste that are disposed in landfills sites producing a massive environmental impact. Instead of landfill it can be converted in energy, fuels and new products substituting the non-renewable ones. The pyrolysis process is one of the alternatives technologies in use to increase the rubbish utilization. This work has the purpose to study the conversion of sludge textile printing and cooking oil mixture into useful products. The sludge characterization showed a low content of volatile organic compounds and high water content, due to this reason the organic content was increased adding cooking oil. A sequence of pyrolysis experiments were done in order to investigate the influence of temperature and residence time in this conversion. The products were quantified and the liquid yield was analyzed by gas chromatography and by true boiling point and a certain similarity with fossil fuels was identified. The oil was distilled in the way to obtain purified products in the gasoline and diesel range and the measured density stay in the diesel range. It was observed a decrease of acid index (12 mg KOH/g) compared to literature data. This is assigned to the catalytic activity from inorganic compounds from textile waste. The products were analyzed by relative density, acid index and gas chromatography to identify the compounds in terms of the carbon numbers in the carbon chain. The results were compared to fossil fuels and it was possible to note a certain similarity.

Keywords: Waste, textile stamping, pyrolysis, energy potential.

SUMÁRIO

RESUMO x
ABSTRACT xi
LISTA DE ILUSTRAÇÕES xiv
LISTA DE TABELAS xvi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS xvii
CAPÍTULO I 1
1 INTRODUÇÃO 1
1.1 OBJETIVOS 2
1.1.1 Objetivo Geral 2
1.1.2 Objetivos Específicos 2
1.2 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO 3
CAPÍTULO II 4
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 4
2.1 ESTAMPARIA TÊXTIL 4
2.1.1 Borra de Estamparia 5
2.2 RESÍDUOS GORDUROSOS 8
2.3 DISPOSIÇÃO FINAL DE RESÍDUOS 9
2.4 TECNOLOGIAS TERMOQUÍMICAS 10
2.4.1 Combustão 10
2.4.2 Gaseificação 11
2.4.3 Pirólise 12
2.5 PURIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE 21
2.6 CARACTERIZAÇÃO E QUALIDADE DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE 23
2.6.1 Cromatografia Gasosa 24
2.6.2 Curvas de Destilação 25
2.6.3 Similaridade com as Propriedades dos Combustíveis Fósseis 26
2.7 CONCLUSÕES PARCIAIS 27
CAPÍTULO III 28
3 MATERIAL E MÉTODOS 28
3.1 REATOR 28

3.2 FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO DAS PRINCIPAIS ETAPAS DO TRABALHO EXPERIMENTAL. 31
3.2.1 Coleta e preparo das amostras 31
3.2.2 Caracterização da borra de estamparia têxtil 32
3.2.3 Planejamento dos Experimentos de Pirólise 34
3.2.4 Pirólise dos resíduos 36
3.2.5 Limpeza do Reator 36
3.2.6 Balanços de massa 37
3.2.7 Fracionamento e Caracterização dos produtos 38
3.2.8 Determinação do rendimento 42
3.3 CONCLUSÕES PARCIAIS 42
CAPÍTULO IV 43
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 43
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA BORRA DE ESTAMPARIA TÊXTIL 43
4.1.1 Teor de umidade e curva de secagem 44
4.1.2 Teor de sólidos totais voláteis 46
4.1.3 Perda por calcinação 47
4.1.4 pH. 49
4.1.5 Massa Específica 49
4.1.6 TGA 49
4.2 INCREMENTO DO TEOR DE ORGÂNICOS DA BORRA DE ESTAMPARIA TÊXTIL 50
4.3 PIRÓLISE…. 51
4.3.1 Perfis de temperatura no reator 51
4.3.2 Avaliação do Consumo de Energia 54
4.3.3 Desempenho do processo de pirólise 54
4.3.4 Caracterização dos produtos da pirólise 57
4.3.5 Fracionamento da fase orgânica 65
4.3.6 Análise estatística dos resultados 78
4.4. CONCLUSÕES PARCIAIS 82
CAPÍTULO V 83
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 85
APÊNDICE A 91

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Aparato de pirólise em escala de laboratório adaptado de Kim e Parker (2008). 15
Figura 2. Fluxograma Resumido da Unidade de Pirólise adaptado de Oliveira *et al*. (2009). 17
Figura 3. Fluxograma da unidade de craqueamento térmico adaptado de Wiggers (2007). 18
Figura 4. Diagrama esquemático de uma planta de pirólise em escala de bancada adaptado de Wang *et al*. (2008). 19
Figura 5. Unidade pirolítica em escala de laboratório para execução de ensaios experimentais. 29
Figura 6. Perfil do sistema de aquisição de dados. 30
Figura 7. Vista da unidade experimental de pirólise (a) e reservatórios (b). 30
Figura 8. Fluxograma esquemático das principais etapas do trabalho experimental. 31
Figura 9. Borra de estamparias constituintes da amostra padrão. 32
Figura 10. Vista da rosca da unidade experimental. 37
Figura 11. Vista de parte da rosca entupida. 37
Figura 12. Balanço de massa genérico do processo de pirólise. 38
Figura 13. Esquema de unidade de destilação simples. 39
Figura 14. Vista da unidade de destilação simples. 40
Figura 15. Vista da unidade de destilação fracionada. 40
Figura 16. Balanço de massa genérico do processo de fracionamento. 41
Figura 17. Curva de secagem da amostra padrão de borra a 65 ºC. 45
Figura 18. Amostra padrão de borra úmida (a), seco (b) e após secagem e moagem (c) (peneira com granulometria 1,00 mm). 45
Figura 19. Perda de massa dos sólidos totais voláteis da amostra padrão de estamparia têxtil. 47
Figura 20. Variação de massa durante o ensaio de perda ao fogo da amostra padrão de borra de estamparia têxtil. 48
Figura 21. Amostra padrão (a) em teste de perda ao fogo e depois de concluído o teste (b). .. 48
Figura 22. Análise termogravimétrica da amostra padrão de estamparia têxtil. 50
Figura 23. Aspecto visual do óleo de fritura, borra de estamparia e mistura de óleo de fritura e borra de estamparia, respectivamente. 51
Figura 24. Evolução da temperatura na parte central do reator. 52
Figura 25. Evolução da temperatura na entrada (T1) e saída (T6) do reator. 52
Figura 26. Rendimento médio dos produtos obtidos nos experimentos de pirólise. 57
Figura 27. Aspecto visual da fase líquida dos experimentos de pirólise. 57
Figura 28. Curvas de destilação da fase orgânica dos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 (I), Gasolina A e C e Diesel. 58
Figura 29. Curvas de destilação da fase orgânica da réplica dos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 (II), Gasolina A e C e Óleo Diesel. 59
Figura 30. Distribuição de número de carbonos da fase orgânica dos experimentos 1 e 2 (I). 62

Figura 31. Distribuição de número de carbonos da fase orgânica dos experimentos 1 e 2 (II). 63
Figura 32. Distribuição de número de carbonos da fase orgânica dos experimentos 3 e 4 (I). 64
Figura 33. Distribuição de número de carbonos da fase orgânica dos experimentos 3 e 4 (II). 64
Figura 34. Distribuição de número de carbonos da fase orgânica dos experimentos 5 e sua duplicata (I e II). 65
Figura 35. Decantação da fase leve do óleo pirolítico. 66
Figura 36. Rendimento do fracionamento do óleo pirolítico dos Experimentos 1, 2, 3, 4 e 5.69
Figura 37. Distribuição de número de carbonos das fases leve e pesada do experimento 1. ... 71
Figura 38. Distribuição de número de carbonos das fases leve e pesada do experimento 2. ... 71
Figura 39. Distribuição de número de carbonos das fases leve e pesada do experimento 3. ... 72
Figura 40. Distribuição de número de carbonos das fases leve e pesada do experimento 4. ... 73
Figura 41. Distribuição de número de carbonos da fase leve e fase pesada do experimento 5. 73
Figura 42. Distribuição de número de carbonos da fase leve dos Experimentos 1, 2, 3, 4, 5 e Gasolina C. 74
Figura 43. Distribuição de número de carbonos na fase Pesada dos Experimentos 1, 2, 3, 4, 5 e Óleo Diesel. 76
Figura 44. Diagrama de Pareto em função dos efeitos. 79
Figura 45. Probabilidade normal dos resíduos. 80
Figura 46. Resíduos versus valores observados (a), resíduos versus valores previstos (b). 80
Figura 47. Superfície de resposta para o rendimento do óleo pirolítico (%). 81
Figura 48. Curvas de nível para o rendimento do óleo pirolítico (%). 81
Figura 49. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 1 (I)] 91
Figura 50. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 1 (II)] 91
Figura 51. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 2 (I)] 92
Figura 52. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 2 (II)] 92
Figura 53. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 3 (I)] 92
Figura 54. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 3 (II)] 93
Figura 55. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 4 (I)] 93
Figura 56. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 4 (II)] 93
Figura 57. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 5 (I)] 94
Figura 58. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 5 (II)] 94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Aditivos químicos utilizados no processo de estampagem. 6
Tabela 2. Produtos resultantes do processo de pirólise. 13
Tabela 3. Rendimento obtido na pirólise das amostras de resíduos *Offshore*. 16
Tabela 4. Rendimento dos experimentos da pirólise de óleo de fritura. 18
Tabela 5. Propriedades físico-químicas dos produtos do craqueamento. 26
Tabela 6. Composição do combustível de referência e bio-óleo leve. 27
Tabela 7. Planejamento experimental. 35
Tabela 8. Descrição dos Experimentos. 35
Tabela 9. Dados experimentais de pirólise. 35
Tabela 10. Resultados da caracterização da amostra padrão de borra de estamparia têxtil. 43
Tabela 11. Dados da umidade das amostras de borra individuais. 44
Tabela 12. Teor de sólidos totais voláteis das amostras de borra individuais (550 ± 20 ºC). 46
Tabela 13. Teor de cinzas das amostras individuais das estamparias. 48
Tabela 14. Valores de pH das amostras individuais das estamparias. 49
Tabela 15. Condições de operação dos experimentos (I). 53
Tabela 16. Condições de operação da réplica dos experimentos (II). 53
Tabela 17. Energia consumida por malha durante o experimento de pirólise. 54
Tabela 18. Resultado médio dos balanços de massa dos experimentos de pirólise e suas respectivas réplicas. 55
Tabela 19. Rendimento médio do experimento de pirólise e sua respectiva réplica (I e II). 56
Tabela 20. Resultados do fechamento dos balanços de massa das curvas de destilação dos experimentos e suas respectivas réplicas. 60
Tabela 21. Distribuição de número de carbonos do óleo pirolítico dos experimentos de pirólise e suas respectivas réplicas. 61
Tabela 22. Resultado dos balanços de massa do fracionamento do óleo pirolítico. 66
Tabela 23. Rendimentos do fracionamento do óleo pirolítico. 68
Tabela 24. Resultados dos experimentos realizados em relação a massa inicial de resíduos. 69
Tabela 25. Composição química das frações leves e pesada do óleo pirolítico. 70
Tabela 26. Densidade relativa das frações do óleo pirolítico. 77
Tabela 27. Índice de acidez das frações do óleo pirolítico. 77
Tabela 28. Média ponderada do rendimento do óleo pirolítico. 78
Tabela 29. ANOVA – Análise de variância. 78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de variância
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis
APL	Arranjo Produtivo Local
ETE	Estação de tratamento de esgoto
FID	*Flame Ionization Detector*
FIESC	Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
FURB	Fundação Universidade Regional de Blumenau
GC	Cromatografia gasosa
GLX	Gás liquefeito de xisto
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPTB	Instituto de Pesquisas Tecnológicas de Blumenau
NBR	Normas Brasileiras Registradas
ND	Não determinado
PCS	Poder calorífico superior
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
pH	Potencial hidrogeniônico
PVA	Acetato de polivinila
PVC	Policloreto de Vinila
SCADA	*Software Control and Data Acquisition*
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
TGA	Análise termogravimétrica
UMPI	Unidade Multipropósito da Pirólise de resíduos Classe 1

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Os processos de produção das indústrias têxteis usam, intensivamente, insumos químicos orgânicos e inorgânicos que objetivam o desenvolvimento de produtos. Na região do Vale do Itajaí, em SC, estão instaladas várias indústrias do setor têxtil. Destacam-se, entre as indústrias deste ramo, as estamparias, responsáveis pelo processo de acabamento, cuja atividade consiste na aplicação de pigmentos sobre produtos acabados. Esta atividade tem como subproduto o lodo residual proveniente da lavagem de quadros, denominado por borra de estamparia têxtil, com composição química variada e que é, atualmente, disposta em aterros industriais.

Nesse sentido, o projeto UMPI – Unidade Multipropósito da Pirólise de resíduos Classe 1, aprovado pela FINEP/SEBRAE, que contou com a participação de 13 empresas de estamparias de Blumenau e região, e proporcionou o estudo para a valoração destes resíduos mediante implementação do processo de pirólise. O projeto teve como objetivo principal fortalecer o APL (Arranjo Produtivo Local) Têxtil da região, intensificando a interação entre a Universidade e o Setor produtivo regional.

Com intuito de conhecer as propriedades da borra de estamparia têxtil é necessário realizar a caracterização física, que proporciona estimar a concentração de substâncias voláteis, que são basicamente compostos orgânicos. Estes compostos são passíveis de recuperação, quando submetidos ao processo de pirólise, que é uma alternativa de conversão termoquímica, na qual substâncias orgânicas são decompostas em uma atmosfera livre de oxigênio em temperaturas que variam entre 300 a 900 ºC. Os produtos da pirólise são: sólidos constituídos basicamente por carbono e coque; líquidos (óleo pirolítico) compostos por centenas de hidrocarbonetos; e gases formados por H_2, CO, CO_2, CH_4 e hidrocarbonetos leves.

O processo de pirólise também é conhecido como craqueamento térmico, e tem despertado interesse devido a necessidade do aproveitamento de resíduos provenientes da biomassa, de indústrias, do comércio e domésticos, que não são classificados como tóxicos, que além de representar um problema quanto ao seu descarte, são matéria-prima abundante e

de baixo custo. Outro fator que deve ser destacado na tecnologia de pirólise é a produção de hidrocarbonetos de cadeias e classes químicas variadas, que possuem composição similar aos combustíveis fósseis. Estes produtos são frações obtidas da destilação por cortes do óleo pirolítico e as características se assemelham a gasolina e ao óleo diesel fóssil.

A motivação pelo tema deve-se a oportunidade de investigação e desenvolvimento de processos utilizando resíduos comuns para a região, além de tecnologias que proporcionam a obtenção de produtos alternativos e o aperfeiçoamento através da aplicação de técnicas, como a pirólise.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta dissertação de mestrado em Engenharia Química consiste na produção de combustíveis por processo de pirólise (craqueamento térmico) da mistura residual de borra de estamparia têxtil e óleo de fritura.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Caracterização da borra de estamparia têxtil para avaliar as suas propriedades de conversão pirolítica;
- Enriquecimento da fração de orgânicos da borra com adição de óleo de fritura para proporcionar melhores rendimentos em hidrocarbonetos;
- Execução de experimentos no reator pirolítico para conversão da mistura residual em produtos combustíveis, com aquisição dos dados aferidos durante o processo;
- Realização de ensaios de fracionamento dos produtos líquidos da pirólise para obtenção de frações na faixa de ebulição da gasolina e óleo diesel;

- Caracterização dos produtos obtidos na pirólise para conhecer suas propriedades a fim de comparar com as características dos combustíveis fósseis.
- Balanços de massa para quantificar o rendimento do processo dos experimentos.

1.2 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esse trabalho é composto pelos seguintes capítulos:

- Capítulo II – Fundamentação Teórica: neste capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica que aborda a análise do contexto regional, o processo de produção das estamparias, dados sobre resíduos, o processo de pirólise bem como os produtos obtidos através desse processo. Além do mais é explorado, neste capítulo, as principais fontes de resíduos gordurosos, o uso destes como matéria prima da pirólise e descrição da qualidade dos seus produtos. Por fim, é feita uma breve descrição sobre os processos de purificação dos produtos da pirólise;
- Capítulo III – Materiais e Métodos: descrevem-se os materiais e os métodos utilizados na execução dos experimentos, na caracterização dos resíduos e na purificação dos produtos obtidos nos experimentos de pirólise;
- Capítulo IV – Os Resultados e Discussões: apresentam-se os resultados e ampla discussão sobre a execução dos experimentos realizados conforme descrição do planejamento experimental;
- O Capítulo V, Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros: apresentam-se as conclusões finais sobre o trabalho realizado e sugestões para trabalhos que visam dar continuidade à metodologia desenvolvida;
- Referências Bibliográficas: são descritas as referências utilizadas na execução deste trabalho;
- Apêndice A: nesta seção apresentam-se os perfis de temperatura durante os experimentos realizados.

CAPÍTULO II

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo abordam-se os aspectos sobre a Indústria de Estamparia na Região do Vale do Itajaí em SC, e dos resíduos provenientes dos seus processos e utilizados neste estudo como material de pesquisa para a realização deste trabalho. Por fim, descreve-se o Estado da Arte do processo de pirólise usado na transformação dos resíduos em produtos líquidos, sólidos e gasosos.

2.1 ESTAMPARIA TÊXTIL

O Estado de Santa Catarina possui um importante parque industrial, com posição de destaque no Brasil, sendo o segundo maior segmento de artigos de vestuário e de produtos têxteis em empregabilidade (FIESC, 2008). Segundo dados do IBGE (2006) Blumenau, é o segundo maior pólo têxtil do Brasil e é considerada a capital catarinense deste segmento industrial (HASSEMER, 2006).

As indústrias têxteis referenciadas dividem-se em vários e distintos sistemas de produção, diferenciados pelos produtos fabricados e etapas envolvidas, como descritas a seguir: beneficiamento (produção de fibras); fiação (produção de fio); tecelagem e malharia (produção do tecido); acabamento (tingimento, amaciamento e/ou estamparia) e a confecção (produção de roupa). Todas estas etapas consomem consideravelmente água, gerando diferentes formas de despejos. A principal origem dos efluentes gerados das indústrias têxteis é proveniente dos processos de lavagem e tingimento (HASSEMER, 2006).

Os processos da indústria de estamparia envolvem os fenômenos de transferência de massa e calor que garantem a qualidade dos seus produtos, com destaque para a fixação de cor, feita através de rolos, quadros e transferência. Realizadas as operações associadas aos processos descritos acima, procede-se a lavagem, secagem e fixação que resultam na produção de grandes volumes de resíduos.

As indústrias têm se empenhado para minimizar a geração de resíduos e desenvolver novos produtos a partir destes. A minimização de resíduos consiste no uso destes como matéria prima dos processos secundários, dado o seu potencial econômico e energético. Por isto, os processos de reaproveitamento de resíduos para a produção de energias, têm sido objeto de investigação científica e tecnológica.

As estamparias inserem no material têxtil, cores ou desenhos localizados e geralmente são utilizadas de 1 a 6 cores e podem empregar até 20 cores em artigos de maior valor agregado (BELTRAME, 2000).

As pastas usadas nas estamparias têm alta viscosidade para evitar o alastramento dos desenhos. Para tal, são incorporados espessantes, bem como corantes e uma série de produtos auxiliares necessários à sua fixação. O processo das estamparias consiste basicamente em:

- Aplicação de tintas (pastas) em quadros gravados sobre o produto têxtil acabado para se obter o produto têxtil estampado;
- Lavagem dos quadros para remoção dos resíduos remanescentes da aplicação de tintas;
- Tratamento físico-químico (floculação e coagulação) dos resíduos e efluentes gerados;
- Retirada do lodo residual por decantação.

Quanto às pastas, suas características reológicas são fundamentais para o desempenho da estamparia e apresentam comportamento pseudo-plástico cuja viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. A penetração no tecido é fundamental para que haja coloração nas fibras (BELTRAME, 2000).

2.1.1 Borra de Estamparia

A borra de estamparia têxtil é considerada, segundo a norma 10004 (ABNT, 2004), resíduo sólido de classe II não inerte, o que impede o descarte direto na rede de esgoto ou em corpos de água.

A borra é resultante do processo de tratamento de águas residuais. A fase líquida destas águas é geralmente descartada em córregos e rios ao passo que os sólidos, em maior volume, são removidos para posterior tratamento, utilizando-se técnicas capazes de valorizar e reutilizar, de forma sustentável, tais resíduos (FYTILI e ZABANIOTOU, 2008).

As propriedades da borra de estamparia têxtil relacionam-se com a cor, odor, aparência, textura, massa específica, teor de umidade, viscosidade e condutividade térmica. Para Hassemer (2006) o resíduo da indústria têxtil, com base na formulação dos produtos descritos, possui uma complexa composição, devido à diversidade dos materiais utilizados no processo.

Alcântara e Daltim (1996) relatam nos seus estudos que, para o processo de estampagem são necessários vários aditivos químicos, como os descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Aditivos químicos utilizados no processo de estampagem.

Produto	Função	Base Química
Espessante	Concede características reológicas e viscosidade à pasta, impedindo a migração para outras regiões.	Alginato; Carboximetilcelulose; Polímeros acrílicos; Hidroxietilcelulose.
Corante ou pigmento	Conferem cor ao tecido estampado.	Várias.
Dispersante	Dispersam pigmentos ou corantes insolúveis na pasta.	Nonifenol etoxilado.
Ligante	Proporciona a adesividade dos pigmentos, sem afinidade com a fibra, por polimerização.	Polímeros estireno-butadieno.
Agente higroscópio	Permite à pasta o mínimo de umidade durante a termofixação, para que o corante tenha o carrier da tinta para a fibra.	Uréia.
Ajustador de pH	Permite o pH ideal de reação do corante com a fibra ou para polimerização do ligante na estampagem com pigmentos.	Carbonato de sódio; Hidróxido de amônio; Trietanolamina.
Antiespumante	Evita a formação de espuma e bolhas na preparação da tinta e na estampagem.	Emulsões de silicones; Hidrocarbonetos alifáticos.
Amaciantes	Melhora o toque final das estampas feitas com pigmentos.	Emulsões de silicones.

Fonte: Adaptado de Alcântara e Daltim (1996).

Com relação à quantidade de resíduos produzidos pelas estamparias, existe a ausência de dados da região. Quanto às estamparias envolvidas no projeto, a estimativa média de resíduos produzidos individualmente é de 8,5 toneladas ano. Estes dados variam muito de uma estamparia para outra, variação que se dá de acordo com a produção e também com a sazonalidade.

Embora o destino final da borra de estamparia têxtil seja a sua disposição nos aterros industriais, este destino pode impactar sobre o meio ambiente, considerando o grande volume produzido e a sua baixa biodegradabilidade.

Caracterização da Borra de Estamparia

A caracterização da borra permite identificar as suas propriedades. Segundo Hassemer (2006) uma grande diversidade de produtos orgânicos e inorgânicos é utilizada para a realização do processo de estampagem, o que dificulta a sua caracterização. A presença de tais compostos relaciona-se também com os produtos utilizados na formulação das pastas de estamparia e dos aditivos utilizados para a limpeza dos quadros.

Estudos realizados por diversos pesquisadores mostraram que os resíduos podem incorporar diversos materiais valiosos e com alto poder energético, como o lodo de esgoto que é eliminado como substância indesejável (KIM e PARKER, 2008). Por isto os autores descreveram a presença da fração orgânica do lodo como material valioso, o que tem resultado na busca por alternativas para o seu aproveitamento.

Hossain *et al*. (2009) realizaram estudos de caracterização do lodo oriundo dos processos de instalações comerciais, domésticas e industriais, para determinar as melhores condições de operação, tendo observado teores de material orgânico de aproximadamente 53,49 %; 45,9 % e 50,2 %, respectivamente. A perda de massa por calcinação é outro método de caracterização física e possibilita determinar o índice de matéria orgânica presente em amostras residuais (HWANG *et al*., 2007).

Para Shao *et al.* (2008) a análise termogravimétrica possibilita o conhecimento prévio do comportamento da pirólise e garante melhores condições operacionais. Segundo Miranda *et al.* (2007), é necessário o conhecimento da cinética da decomposição térmica do material, realizada através de análise por TGA (análise termogravimétrica), os autores estudaram o comportamento térmico dos resíduos têxteis por termogravimetria em diferentes taxas de aquecimento para identificar as reações químicas envolvidas e determinar, quantitativamente, a taxa de perda de massa e os coeficientes de rendimento para cada reação aparente.

2.2 RESÍDUOS GORDUROSOS

Os óleos e gorduras têm potencial para produzir combustíveis capazes de substituir parcial ou totalmente os combustíveis fósseis se atender os seguintes aspectos: viabilidade técnica e econômica para a produção do óleo ou gordura em escala suficiente para suprir a demanda de biocombustíveis; e a viabilidade econômica para transformá-lo em biocombustíveis com garantias de qualidade. O não atendimento de qualquer um desses aspectos implica em considerar a fonte como matéria-prima sem potencial para atender as demandas energéticas (SUAREZ *et al*., 2009).

As misturas de substâncias gordurosas de origem vegetal têm aplicações restritas e são usadas no processo de fritura, constituindo-se na forma mais rápida de preparo de determinados alimentos, o que resulta no aumento da quantidade de óleos residuais provenientes, principalmente, deste processo e da limpeza de utensílios domésticos.

O processo de fritura expõe os óleos e as gorduras a três agentes capazes de provocarem estas alterações: a) água, proveniente do próprio alimento, responsável por alterações hidrolíticas e das quais resultam os ácidos graxos livres, monoglicerídeos, diglicerídeos e glicerol; b) oxigênio que entra em contato com o óleo ou gordura a partir de sua superfície e provoca alterações oxidativas e c) temperatura, responsável pelas alterações térmicas (BARROS *et al*., 2008). Os óleos e as gorduras residuais de frituras e o material obtido da limpeza das caixas de gordura são, na sua maioria, dispostos em aterros sanitários, gerando nestes acúmulo em volumes significativos. Barros *et al*. (2008) afirmam que, atualmente, a reciclagem de resíduos de frituras, ganha projeção na investigação científica no Brasil tendo como principais resultados a proposição de metodologias de conversão em ésteres de ácidos graxos, um biocombustível comumente conhecido por biodiesel.

Patil *et al*. (2010) relatam que a quantidade de óleo de fritura produzida nos EUA é de aproximadamente 1[1] kg/dia por habitante. Lam *et al*. (2010) apresentaram dados sobre a quantidade de óleos resíduais vegetais e gorduras animais produzidos em alguns países, apontando os EUA como maior produtor com 10,0 milhões de toneladas/ano, China com 4,5 milhões de toneladas/ano e Europa com 0,7-1,0 milhões de toneladas/ano.

Segundo Bellaver e Zanotto (2004), os óleos vegetais e as gorduras animais são triglicerídeos com ácidos graxos variados, podendo ser sólidos ou líquidos.

---

[1] O valor informado pelo autor é de 378541,2 m^3/dia de óleo de fritura gerado nos EUA que foi convertido em massa utilizando-se uma massa específica de 800 kg/m^3 e dividindo-se por uma população de 303824646 habitantes em 2008.

De acordo com Food and Agriculture Organization (FAO, 2006) a geração de residuos provenientes da industrialização de peixes produziu 70,8 milhões de toneladas, em 2006, e destes segundo Arruda *et al*. (2007) a quantidade de gordura presente varia de 40-65 %. Bellaver (2008) relata que a quantidade de gordura gerada no Brasil oriunda do abate de aves foi de 326.430 (toneladas/ano), de suínos foi de 238.553 (toneladas/ano) e de bovinos foi 1.432.417 (toneladas/ano), totalizando 1.952.691 (toneladas/ano).

Wiggers (2007) ressalta que a utilização de gorduras residuais para a produção de biocombustíveis com características similares aos combustíveis fósseis é uma possibilidade viável confirmada pelos volumes gerados.

2.3 DISPOSIÇÃO FINAL DE RESÍDUOS

Tradicionalmente os aterros têm sido o principal destino para a eliminação de resíduos domésticos, comerciais e industriais, sendo esta uma solução limitada, posto que os aterros existentes devem atingir a sua capacidade máxima de acúmulo e com a impossibilidade de abertura de novos aterros principalmente devido às questões ambientais (MAGALHÃES *et al*., 2008).

Atualmente o acúmulo de resíduos gerados nos processos industriais é um fator de grande preocupação quanto aos elevados volumes, destino final e o aproveitamento. Os principais destinos dos resíduos são: a) incineração e; b) disposição em aterros industriais.

A disposição de resíduos em aterros industriais apresenta como principal limitação a incapacidade de suportar à disposição de grandes volumes (KIM e PARKER, 2008). Segundo Miranda *et al*. (2007), uma alternativa viável consiste em converter estes resíduos em produtos úteis por processo de pirólise, e oferecer, desta forma, uma alternativa à disposição em aterros.

Outras possibilidades do uso de resíduos, além da pirólise, consistem na sua conversão em adubo, incineração como fonte de energia, conversão em gás ou óleo, além do uso em cimentos ou outros materiais à base de materiais cerâmicos (BANDOSZ e BLOCK, 2006). Segundo Fytili e Zabaniotou (2008), na Europa os Aterros estão sendo gradualmente eliminados, substituindo-se, principalmente, pelo uso dos resíduos na agricultura, aproximadamente 37 %, 11 % sendo incinerados, e 40 % permanecem em aterros, e ainda alguns volumes remanescentes podem ser redirecionados para a silvicultura e recuperação de terras, dependendo da sua composição.

De acordo com Suarez *et al.* (2009) os resíduos podem ser utilizados para produzir combustíveis de 2º geração, além de resolver o problema de sua disposição final. Para os autores, novas rotas para obtenção dos combustíveis de segunda geração estão sendo investigadas, como os processos de craqueamento, hidrocraqueamento (H-Bio) e eletrocraqueamento, com a vantagem do uso de insumos residuais com baixa pureza e baixo custo.

Para Oliveira (2006) é comum proceder ao tratamento de resíduos visando a sua reutilização ou, no mínimo, a sua inertização. Contudo, dada a grande diversidade dos resíduos, não existe um processo pré-estabelecido, o que demanda pesquisas e desenvolvimento constante de processos economicamente viáveis.

2.4 TECNOLOGIAS TERMOQUÍMICAS

Observa-se uma mudança em relação à busca por tecnologias e conhecimento técnico-científico que visem o aproveitamento de resíduos. A possibilidade de produção de novos combustíveis aliada à diminuição e aproveitamento dos resíduos, demanda novas tecnologias o que deve ser objeto de análise, com destaque para as tecnologias de conversão termoquímica.

A conversão termoquímica pode ser realizada utilizando a gaseificação, a pirólise (lenta, rápida e a vácuo) e a combustão (UCAR e OZKAN, 2008). Na atualidade, a pirólise é a tecnologia em ascensão, embora, no Brasil, essas tecnologias de tratamento ainda não são muito difundidas devido, principalmente, a fatores econômicos e tecnológicos do país (OLIVEIRA, 2006).

2.4.1 Combustão

Na Europa a incineração continua sendo o mais atraente método de eliminação, considerando-se o poder calorífico dos resíduos. Porém, uma das grandes limitações na utilização generalizada de incineração é a preocupação sobre as possíveis emissões nocivas. No entanto, o desenvolvimento de novas tecnologias para o controle de emissões gasosas pode minimizar os efeitos adversos, a redução do custo da incineração apresenta vantagens

consideráveis em relação às outras vias de eliminação disponíveis (FYTILI e ZABANIOTOU, 2008).

Para Magalhães *et al*. (2008) cuidados adicionais devem ser tomados para a realização da incineração de resíduos, o funcionamento e as condições de operação do incinerador devem garantir a combustão ambientalmente aceitável. Quando comparado com outras formas de disposição final, como aterros, a combustão apresenta vantagens, tais como: a) a redução do volume de sólidos descartados e custos de eliminação; b) a destruição ou redução da matéria orgânica presente através do potencial de recuperação da energia que permite a venda a preços atraentes. Por outro lado, uma avaliação cuidadosa deve ser realizada posto que a combustão possa resultar em emissões gasosas poluentes o que exige elevado investimento de capital para a eliminação de cinzas e monitoramento da composição. Além disso, considerando a aplicação industrial, é importante observar que o baixo poder calorífico dos resíduos úmidos, exige secagem preliminar para garantir combustão auto-sustentada.

2.4.2 Gaseificação

A gaseificação é um processo no qual o material é convertido em um gás de baixa ou média capacidade calorífica, sendo os gaseificadores de leito fixo e fluidizado os mais utilizados para sistemas de produção de energia. O oxidante é proveniente do ar atmosférico ou oxigênio puro.

Os sistemas que utilizam oxigênio puro produzem gás com maior capacidade calorífica, sendo o processo mais rápido, porém, os custos de produção aumentam devido a demanda de oxigênio purificado (SILVA *et al*., 2004). Para os autores a gaseificação oferece as seguintes vantagens: a) alta eficiência térmica que varia entre 60 % e 90 %, e depende do sistema a ser implementado; b) a demanda de energia pode ser controlada e, consequentemente, a taxa de gaseificação pode ser facilmente monitorada e controlada. As desvantagens são: a) a biomassa deve ser limpa, eliminando-se terras ou outros elementos que possam comprometer o processo de gaseificação; b) o potencial de fusão de cinzas, que pode alterar o desempenho do gaseificador, quando a biomassa contém alto teor de cinzas; c) quando da queima incompleta, o alcatrão, formado durante o processo de gaseificação, pode limitar suas aplicações.

Goulart *et al*. (1999) definem a gaseificação como um processo intermediário entre a pirólise e a combustão, que consiste na inserção de oxigênio em quantidade insuficiente para a combustão completa. Neste processo ocorre, simultaneamente, a pirólise e a combustão no interior do leito, sendo que as reações exotérmicas fornecem a energia necessária para as reações endotérmicas da pirólise.

Entre as técnicas mais empregadas para o processo de termoconversão tem-se a do leito fluidizado, que consiste na introdução de um fluido gasoso na direção vertical e no sentido ascendente, atravessando o leito composto por material granulado inerte, geralmente areia ou alumina. O material processado é incorporado no leito, e recebe energia necessária para a sua decomposição térmica, com grande movimento interno na região de fluidização, o que proporciona homogeneização no seu interior e permite a pirólise, combustão e melhora sensivelmente da qualidade dos produtos obtidos (GOULART *et al*., 1999).

2.4.3 Pirólise

Para Karayildirim *et al*. (2006) a pirólise tem importantes vantagens sobre os outros processos, pois, obtém-se mais produtos úteis que podem ser usados como combustíveis ou matéria-prima para obtenção de produtos petroquímicos.

Pirólise é uma palavra, que deriva do Grego "*pyr = pyros"* (fogo) e "*lysis"* (quebra), geralmente descrita como sendo decomposição térmica de componentes orgânicos na ausência de oxigênio e altas temperaturas, para a produção de alcatrão, líquido pirolítico, fração sólida ("*char"*) e frações gasosas, combustíveis gasosos (TSAI *et al*., 2009).

A pirólise corresponde à conversão térmica, com proporções relativas dos produtos dependentes do método, das características do material e parâmetros utilizados na reação (BLIN *et al*., 2007). Para Rulkens (2008), neste processo, o resíduo é convertido em char, cinzas, óleo pirolítico, vapor de água e combustíveis gasosos.

No processo da pirólise, as substâncias orgânicas são termicamente decompostas em uma atmosfera livre, ou com mínimo de oxigênio com temperaturas na faixa de 300 a 900 ºC. Pode se afirmar, também, que a pirólise envolve aquecimento da matéria e a consequente liberação da matéria orgânica. Essa técnica é menos poluente do que os métodos convencionais como a combustão (FYTILI e ZABANIOTOU, 2008).

O balanço energético do processo de pirólise pode ser positivo, se produzir energia suficiente para o consumo tornando-se, fator importante para ampliação de pesquisas nesta área (LIMA, 1995).

As primeiras experiências prática com reatores pirolíticos foram desenvolvidas por F. Winkler no ano de 1926, na Alemanha. No final da Segunda Guerra Mundial os alemães, utilizaram os resultados destes estudos e obtiveram do lixo gases combustíveis como o metano e o isobutano, cujos moveram suas frotas (LIMA, 1995).

No Brasil, em 1998, a Petrobrás iniciou testes para o co-processamento dos pneus com rochas de xisto pirobetuminoso. O Processo Petrosix, como é conhecido, foi desenvolvido para a retortagem do xisto, por meio de pirólise, a 450 °C. A energia necessária para a pirólise é fornecida pela corrente endógena de gás do processo aquecido externamente, até 480 °C, quando é reinjetado na zona de retortagem. Os produtos resultantes deste processo são: a) gás combustível; b) enxofre; c) GLX (Gás Liquefeito de Xisto) e d) óleo combustível e tendo como subprodutos as cinzas de xisto. Neste processo, denominado Petrosix, para cada tonelada de pneus co-processado são gerados 530 kg de óleo, 40 kg de gás, 300 kg de negro fumo e 100 kg de aço (LAGARINHOS e TENORIO, 2008).

A literatura sobre pirólise de resíduos é bastante ampla e está descrita em vários documentos, a saber: ((resíduos sólidos) BHUAH *et al*., 2007; OLIVEIRA, 2006; (lodo de esgoto) FYTILI e ZABANIOTOU, 2008; HWANG *et al*., 2007; KIM e PARKER, 2008; MOCELIM, 2007; THIPKUNTHOD *et al*., 2007 e TSAI *et al*., 2009; (resíduos gordurosos) MAHER e BRESSLER, 2007; WIGGERS, 2007; WIGGERS *et al*., 2009(a) e 2009(b); (resíduo sólido têxtil) MIRANDA *et al*., 2007; (borra de tinta) MUNIZ *et al*., 2003, (resíduos sólidos industriais)). Tradicionalmente, o material pirolisado pode ser dividido conforme a Tabela 2.

Tabela 2. Produtos resultantes do processo de pirólise.

Grupo	Produtos
Gases	CO_2, CO, CH_4, H_2, C_2H4 e C_2H_6, etc.
Combustíveis Líquidos	Líquidos orgânicos e alcatrão – hidrocarbonetos de cadeias e classes químicas variadas, entre eles: alcoóis e ácidos orgânicos com baixo teor de enxofre, elevada densidade e altos índices de acidez.
Combustíveis Sólidos (“*char”*)	Constituído basicamente por carbono, contendo ainda materiais inertes.

Fonte: Adaptado de Kim e Parker (2008), Pinto *et al*. (1999), Tsai *et al*. (2009), Ucar e Ozkan, (2008) e Wiggers (2007).

Segundo Aires *et al*. (2003) a temperatura do processo de pirólise pode influenciar na qualidade dos produtos obtidos, tendo como base o seguinte:

- O teor de carbono residual (“*char”*) diminui com o aumento da temperatura devido à conversão do carbono em gases combustíveis, como descrito nas Equações 1 e 2.

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad (1)$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \quad (2)$$

- O percentual de água presente diminui com o aumento da temperatura devido à reação desta com o metano (Equações 3 e 4):

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad (3)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (4)$$

Os condensados orgânicos diminuem com a temperatura devido às reações de craqueamento, que resultam na formação de produtos orgânicos de baixo peso molecular. A altas temperaturas, estes produtos são convertidos em H_2, CO, CH_4, C_2H_6 e C_3H_8, e, portanto a produção de gás aumenta com a temperatura. Rulkens (2008) afirma que uma parte dos produtos sólidos e gasosos do processo pirolítico podem ser incinerados e usados como energia de aquecimento para o processo de pirólise, dependendo das condições de operação e do sistema utilizados para o processo.

Maher e Bressler (2007) descreveram resultados sobre a pirólise de materiais gordurosos (triglicerídeos, óleos vegetais e gorduras animais) que possibilitam a obtenção de bio-produtos como biocombustíveis e produtos químicos. A reação do craqueamento de triglicerídeos inicia com a decomposição dos mesmos, seguida da decomposição dos ácidos graxos, das cetonas e da acroleína. Para os autores, o uso da pirólise é uma opção especialmente promissora visto que a tecnologia é semelhante àquela usada no refino do petróleo.

Segundo Suarez *et al.* (2007) no processo de pirólise de óleos vegetais, é possível obter uma mistura de hidrocarbonetos, similares aos encontrados no petróleo, e, compostos oxigenados. Os autores destacam que este processo ocorre em temperaturas acima de 350 ºC,

na presença ou ausência de catalisador, e que, nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. Para os autores, a grande desvantagem da pirólise consiste na obtenção de compostos oxigenados como produto final, os quais o tornam levemente ácido.

Gasco *et al.* (2007) realizaram a pirólise de lodo de esgoto e concluíram que o pré-tratamento ácido do lodo reduz o teor de metais presentes, variando a composição da matéria orgânica. Para Scott *et al*. (2006), que descreveram resultados da pirólise de lamas de depuração, a massa perdida abaixo de 600 e 800 ºC corresponde a 85 e 93 % em massa do material volátil.

Kim e Parker (2008) pirolisaram lodo de esgoto, contendo aproximadamente entre 60-80 % de matéria orgânica, e constataram que a principal decomposição do lodo ocorre entre 250 e 500 ºC, sendo o rendimento máximo de bio-óleo com lodo primário obtido quando da operação a 500 °C. O fechamento dos balanços de massa do lodo primário resultou na maior massa de voláteis, cerca de 84 %, enquanto o lodo digerido, apresentou em média 59 % de massa volátil. Foi utilizado um reator horizontal de aço inoxidável descrito na Figura 1.

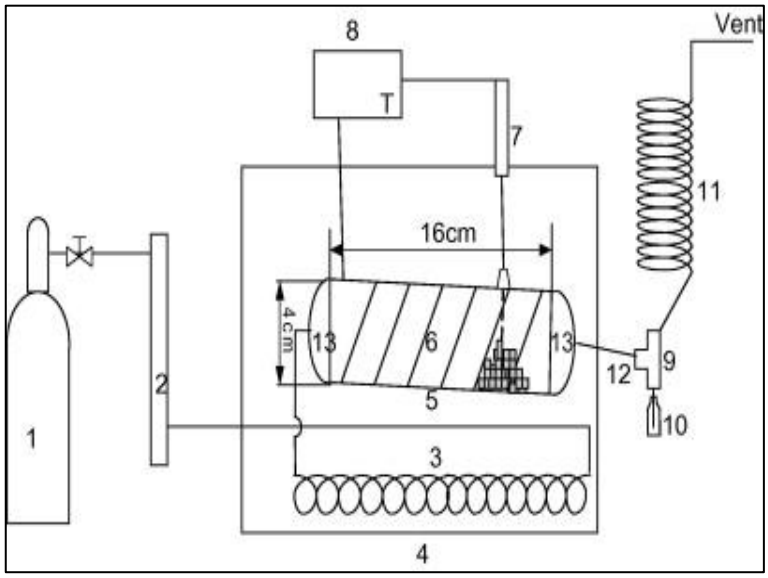


Figura 1. Aparato de pirólise em escala de laboratório adaptado de Kim e Parker (2008).
Notas: 1. cilindro de gás nitrogênio; 2. caudalímetro; 3. bobina de pré-aquecimento; 4. câmara; 5. reator; 6. resistência de aquecimento; 7. termopar; 8. controlador de temperatura; 9. separador; 10. frasco; 11. Serpentina para condensação; 12. conector; 13. tampa.

Oliveira (2006) realizou a caracterização e pirólise de resíduos provenientes da atividade de exploração e produção de petróleo e gás "*Offshore*" – Bacia de Campos – Plataforma – 40. A pirólise dos resíduos ocorreu a 450 ºC e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Rendimento obtido na pirólise das amostras de resíduos *Offshore*.

Amostra	Resíduos	Principal Constituinte	Massa[(a)] (g)	Líquido (%)	*Char* (%)	Gás (%)
AM 1	Madeira	Celulose, hemicelulose, lignina	1,02	62,8	21,4	15,8
AM 2	Embalagem plástica	Polietileno	1,01	1,7	18,3	80,0
AM 3	Tubo de borracha	Copolímero não identificado	1,06	35,6	47,2	17,2
AM 4	Cabo de borracha	Polímero nitrílico	1,05	43,2	39,9	16,9
AM 5	Mangueira plástica	PVC	1,03	35,1	11,9	53,0
AM 6	Cabo de amarração	Poliamida	1,03	19,2	36,8	43,9
AM 7	Correia emborrachada	Estirênico	1,02	30,6	48,3	21,1
AM 8	Carepas de tintas	PVA/resinas	1,04	8,0	81,0	11,0
AM 9	Tubo de conduíte	PVC	1,02	16,4	18,5	65,1
AM 10	Contaminados com óleo	Papelão e PEBD	1,02	55,9	41,2	2,9
AM 11	Sacarias	Polipropileno	1,05	10,9	76,9	12,3
AM 12	Flutuadores de *riser*	Micro esferas	1,01	52,2	32,5	15,2
AM 13	Borra oleosa	Hidrocarbonetos	1,70	41,9	41,0	17,1
AM 14	Tintas fora de uso	Resinas	1,91	23,2	43,2	33,6
AM 15 a	Composta 1	-	0.95	58,9	6,0	35,1
AM 15 b	Composta 2	-	0,94	64,7	25,5	9,8

Fonte: Adaptado de Oliveira (2006).

Nota: [a] massa inicial de resíduo pirolisado

Todos os experimentos foram realizados a 450 ºC.

A unidade utilizada por Oliveira (2006) e Oliveira *et al.* (2009) para a realização dos experimentos pode ser observada na Figura 2.

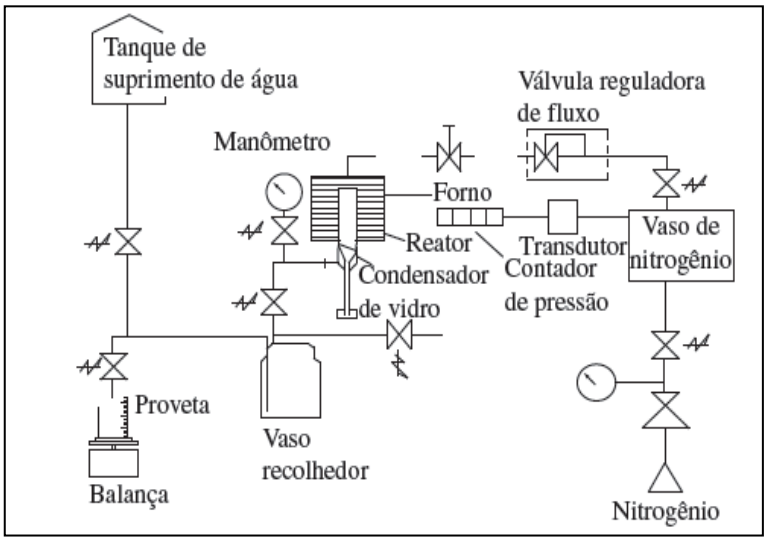


Figura 2. Fluxograma Resumido da Unidade de Pirólise adaptado de Oliveira *et al*. (2009).

Muniz *et al*. (2003) realizaram pirólise de borra de tintas em escala de bancada e em batelada, e concluíram que o uso desta tecnologia para o tratamento dos resíduos é uma boa alternativa, visto que os custos envolvidos no processo estão relacionados com o trabalho e energia, e a fase gasosa pode ser utilizada como fonte da energia necessária ao processo, a fase líquida recolhida e utilizada como combustível. Os autores destacam que a melhor condição de operação foi à 650 ºC com tempo de reação de 10 minutos.

Şensös e Angin (2008) realizaram pirólise de biomassa açafroeira (*Charthamus tinctorius L.*) em um reator de leito fixo e investigaram os efeitos da temperatura, na faixa de 400 e 600 ºC, com taxa de aquecimento de 10, 30 e 50 min. O rendimento foi avaliado para se determinar os melhores parâmetros da pirólise que proporcionam maiores volumes de bio-óleo, 36,1 %, obtida na faixa de temperatura de 450 a 500 ºC.

Segundo Ucar e Ozkan (2008) os produtos da pirólise podem ser utilizados como fontes de hidrocarbonetos para diferentes aplicações com destaque para, bio-óleo utilizado como combustível líquido, o bio *char* utilizado como combustível sólido ou produção de carvão ativado. De acordo com Suarez *et al.* (2009) os produtos finais do craqueamento dependem de diversos fatores, tais como a composição química da matéria-prima utilizada, temperatura do processo, tempo de residência bem como a presença de catalisadores.

Wiggers (2007) realizou ensaios de pirólise de óleo de soja degomado e óleo de fritura, avaliando tecnicamente a produção de biocombustíveis. A Figura 3 descreve o fluxograma da unidade de craqueamento térmico, projetada, construída e usada, experimentalmente, para a aquisição de dados do craqueamento térmico. O autor relata que os experimentos foram realizados com uma taxa de alimentação de 3 kg/h por um período de 1 hora, variando-se a temperatura de operação com intuito de avaliar o rendimento em produtos líquidos. As temperaturas de operação testadas foram 475, 525 e 575 ºC e o rendimento em produtos são apresentados na Tabela 4. Observa-se que a temperatura intermediária proporcionou rendimento em produtos líquidos de 77 %.

Tabela 4. Rendimento dos experimentos da pirólise de óleo de fritura.

Experimentos	Temperatura (ºC)	Líquidos (%)	Gasosos (%)	Sólidos (%)
01	475	63	20	17
02	525	77	33	0
03	575	56	44	0

Fonte: Adaptado de Wiggers (2007).

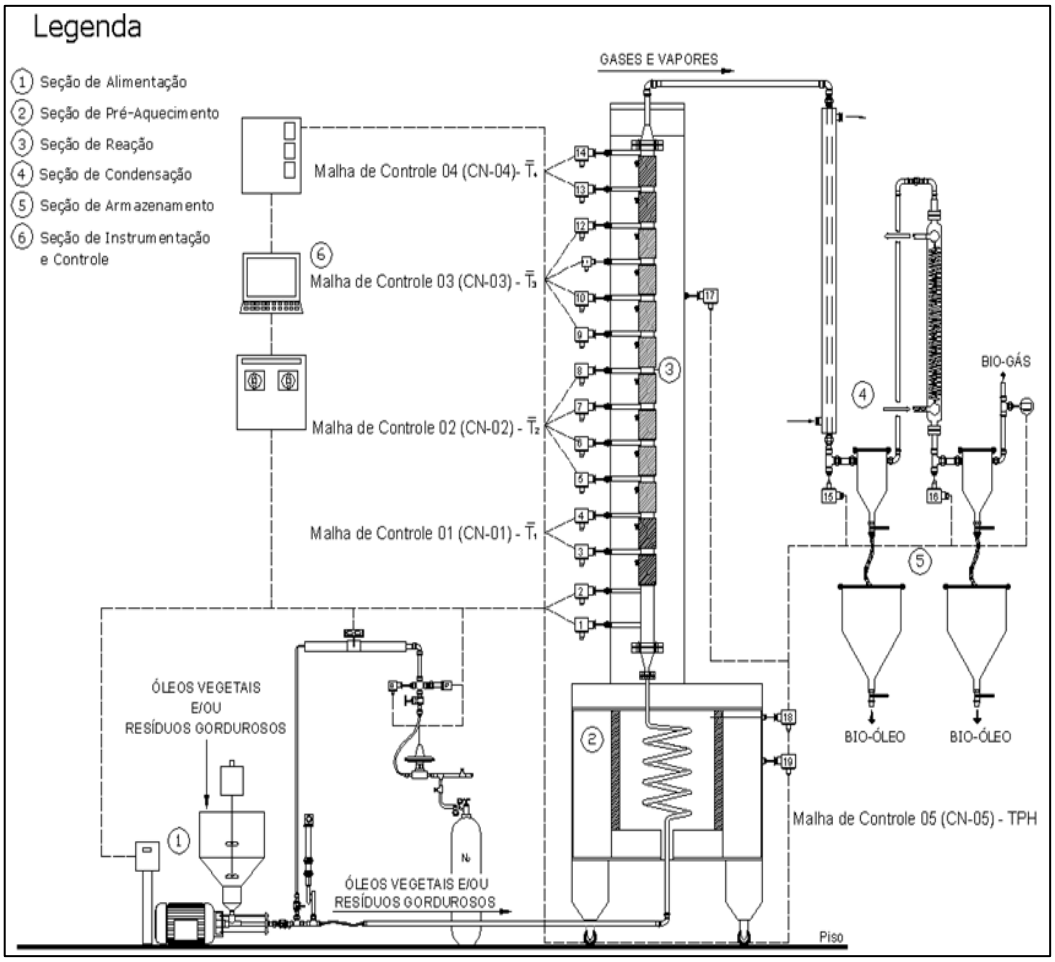


Figura 3. Fluxograma da unidade de craqueamento térmico adaptado de Wiggers (2007).

Para Wiggers (2007) a variedade dos produtos formados no craqueamento térmico é decorrente da complexidade reacional do processo e da qualidade da matéria prima utilizada, parâmetros estes de difícil controle.

Atualmente, a maior parte das investigações está focada em maximizar o rendimento do produto pirolítico líquido que pode ser mais facilmente armazenado e transportado.

Produtos da Pirólise

- ***Produtos líquidos***

O líquido obtido a partir do processo de pirólise é considerado um combustível promissor. Durante o processo de pirólise os produtos incorporam impurezas cujas devem ser eliminadas usando-se processos de separação convencionais, principalmente para os produtos líquidos.

Chang e Wan (1947) produziram bio-óleo a partir da decomposição térmica do óleo de *tungue* e por análises físico-químicas constataram que os combustíveis produzidos apresentaram características similares ao diesel, à gasolina e ao querosene. Para Wang *et al*. (2008) o bio-óleo é uma forma conveniente para armazenar e transportar combustíveis além de ser potencial substituto dos combustíveis fósseis. Os autores realizaram pirólise de resíduos de biomassa (serragem, casca de amendoim e caule de milho), e constataram que o alto teor de água da mesma é transferida para o bio-óleo durante o processo de pirólise, o reator usado é apresentado na Figura 4.

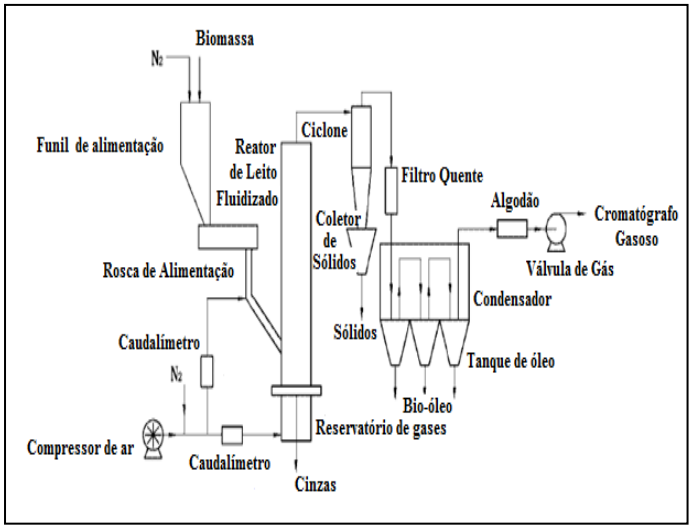


Figura 4. Diagrama esquemático de uma planta de pirólise em escala de bancada adaptado de Wang *et al*. (2008).

De acordo com Bhuah *et al.* (2007) o óleo pode ser utilizado diretamente como um combustível, mas, somente depois de passar pelos processos de purificação. Os autores relatam também que a produção de um combustível líquido facilita o manuseio, armazenagem e transporte, e, além disso o óleo pirolítico apresenta maior densidade energética, isto é, maior teor energético por unidade de massa, quando comparado com a matéria prima (resíduos).

Ott *et al*. (2008) examinaram óleo produzido a partir de estrume de suínos e concluíram que o óleo preto e viscoso com odor forte e desagradável apresenta alto poder energético.

Segundo Maher e Bressler (2007), a composição do óleo pirolítico depende das condições de operação do reator e da matéria prima usada no processo, e apesar dos estudos sobre a produção de hidrocarbonetos por pirólise, não se realizou trabalhos profícuos de caracterização do óleo pirolítico e poucos estudos comparativos deste biocombustível, com os combustíveis fósseis, especialmente a gasolina, foram realizados.

- ***Produtos gasosos***

De acordo com Thipkhunthod *et al.* (2006) os gases pirolíticos provenientes do lodo de esgoto são hidrocarbonetos leves como o dióxido de carbono e etano. Para Hossain *et al*. (2009), que realizaram pirólise de lodo de esgoto a temperatura de 550 ºC, os gases obtidos foram CO, CO_2, CH_4 C_2H_4, C_2H_6 e H_2, monitorados por um cromatógrafo a gás.

Tsai *et al*. (2009) descreveram dados sobre a pirólise de lodo de esgoto e afirmaram que as composições de hidrocarbonetos leves e gasosos são principalmente de carbono, dióxido de carbono, monóxido de carbono e metano.

Liu *et al*. (2009) realizaram pirólise de borra de petróleo, descrevendo esta como uma mistura complexa. O processo resultou na perda de massa na faixa de 45-48 %, e os principais produtos gasosos foram CO_2, H_2 e CO. Estes também foram os gases produzidos na pirólise de resíduos de óleo de oliva pelos autores Taralas e Kontominas (2006), que afirmam que estes gases podem ser empregados em motores de combustão interna, turbinas a gás e outros dispositivos operacionais – células de combustível.

Segundo Muniz *et al*. (2003) e Muniz (2004) os produtos gasosos são formados por uma mistura de compostos orgânicos. Os autores realizaram pirólise de resíduos industriais e borra de tintas analisaram o gás por cromatografia gasosa, afirmando que, conhecendo-se a massa produzida e a composição da fase gasosa, é possível determinar o poder calorífico desta fase.

Para Bhuah *et al.* (2007) os produtos gasosos avaliados durante a pirólise de resíduos sólidos têm alto poder calorífico, o que faz com que os gases produzidos sejam adequados para uso como combustível, acrescentando que os elevados valores calóricos dos gases podem conter energia suficiente para atender demandas energéticas de uma planta de pirólise.

- ***Produtos sólidos***

De acordo com a metodologia descrita por Muniz (2004), os produtos sólidos pós pirólise, foram analisados por espectrômetro de raio X e infravermelho, e são compostos por metais, óxidos e material inerte, todos inorgânicos.

2.5 PURIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE

- ***Princípios da Destilação***

A destilação envolve a separação de uma mistura com base na diferença do ponto de ebulição dos seus componentes. Neste processo, uma mistura líquida é aquecida, e como consequência, uma corrente de vapor mais rico no componente mais volátil é formado, enquanto os líquidos que concentram componentes menos voláteis permanecem imóveis. A corrente de vapor é condensada e recolhida no topo da coluna (RICO-RAMIREZ, 2003).

Segundo Barros (1997), a destilação consiste na separação, mediante vaporização, de misturas voláteis miscíveis nos seus componentes individuais, ou em grupos de componentes. Para o autor, a sua integração com outros processos e o amplo envolvimento com outros equipamentos (trocadores de calor, condensadores, "*flashes*", misturadores, separadores de fases e operação de reciclo), bem como a possibilidade de se trabalhar com quantidades elevadas de massa tornam o processo de separação por destilação o mais requisitado nas indústrias sendo elas, químicas e petroquímicas.

O princípio da destilação é baseado no fenômeno de fracionamento de líquidos, nos quais os componentes mais voláteis, com ponto de ebulição mais baixo, separam-se em primeiro lugar, seguido pelos outros componentes, na sequência, correspondente às suas respectivas volatilidades (AMARAL, 2006). Para o autor, o processo de destilação, propriamente dito, é composto pelas seguintes etapas: a) pré-aquecimento e aquecimento do composto até seu ponto de ebulição; b) aquecimento acima deste ponto até a total evaporação

dos compostos voláteis contidos na substância; c) enriquecimento progressivo dos vapores nos compostos volatilizados em contra corrente, com a substância; d) condensação dos vapores e resfriamento do líquido condensado.

Suarez *et al*. (2009) relata que apenas com a destilação dos produtos obtidos pelo craqueamento térmico, sem uso de catalisadores, é possível isolar um biocombustível que satisfaz os parâmetros exigidos para o diesel de petróleo, mostrando que o produto craqueado pode ser utilizado diretamente nos motores, sem a necessidade de modificações. No entanto, o produto formado apresenta alta acidez devido a presença de ácidos graxos e carboxílicos, o que demanda testes, a longo prazo, em motores, realizados para se definir o uso do produto em máquinas convencionais.

Wiggers (2007) relata que para melhorar a qualidade dos combustíveis é necessário implantar processos de purificação, com destaque para a destilação fracionada.

Ott *et al*. (2008) destilaram óleo derivado de pirólise de esterco de suínos e realizaram análises para determinar a composição das fases destiladas, através de cromatografia gasosa, espectrometria de massa, espectrofotometria de infravermelhos, e determinaram desta forma a água e metais pesados contidos nos biocombustíveis de óleo de esterco de suínos. Para os autores a curva de destilação dos produtos da pirólise descreve a característica de uma mistura complexa de hidrocarbonetos, caracterizando a destilação dos combustíveis.

Ott *et al*. (2008) descrevem o aparato de destilação utilizado como aquele constituído por: a) balão de ebulição com dois termopares inseridos para monitorar a temperatura no fundo e no topo da coluna de destilação; b) um condensador usado para recuperar os vapores que atingem o topo da coluna, portanto produtos mais leves; c) sistema de aquecimento, geralmente manta com potenciômetro, para regular o fluxo de energia adicionado no processo.

- ***Destilação Fracionada***

Para Amaral (2006) a destilação fracionada é empregada quando há diferença entre os pontos de ebulição dos componentes constituintes do líquido e for menor que 80 ºC. Para este processo usam-se equipamentos mais sofisticados do que a destilação simples. A principal diferença nos equipamentos de destilação é a presença de uma coluna de fracionamento que tem por objetivo criar várias regiões de equilíbrio líquido-vapor, enriquecendo as correntes de vapor nos componentes mais voláteis.

A destilação é, essencialmente, uma série de unidades, nas quais ocorre transferência simultânea de massa e de calor entre as fases: líquida e vapor, mediante condensação parcial, que produz o esgotamento do componente mais volátil na fase líquida e vaporização parcial, que conduz ao enriquecimento deste componente na fase vapor, caracterizada pelo equilíbrio termodinâmico entre as fases.

O equilíbrio termodinâmico é o fator que impõe o uso do conceito de eficiência de estágios, necessário para relacionar a qualidade de operação dos estágios teóricos reais (BARROS, 1997). Para o autor são três as funções da coluna de destilação: a) obtenção de componentes com elevado grau de pureza; b) recuperação de componentes com valor agregado ou tóxico, e; c) obtenção de produtos como misturas, típico de sistemas com muitos componentes e cortes que caracterizam a separação de componentes chaves.

Na interação entre as fases no interior da coluna ocorre a transferência de massa da fase líquida para a fase vapor, por vaporização, e da fase vapor para a fase líquida por condensação parcial. Os fenômenos que acontecem em cada prato inserido no interior da coluna são extensivos a todos os pratos ao longo da coluna o que resulta no enriquecimento dos componentes mais voláteis em direção ao topo e no esgotamento destes na base da coluna (BARROS, 1997).

2.6 CARACTERIZAÇÃO E QUALIDADE DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE

Blin *et al*. (2007) apresentam resultados obtidos da biodegradabilidade dos óleos de pirólise de biomassa e comparados aos dos combustíveis convencionais e alternativos, e demonstram que todos os óleos de pirólise de diferentes origens são biodegradáveis e com curvas de biodegradabilidade semelhantes. Os resultados foram comparados com os dos combustíveis convencionais, e com 50 % de biodegradação depois de 28 dias. A amostra de diesel atingiu apenas 24 % de biodegradação no mesmo período.

De acordo com Maher e Bressler (2007), para que os combustíveis alternativos sejam bem sucedidos no mercado, as propriedades devem ser similares aos combustíveis tradicionais.

Para Miranda *et al.* (2007), o tipo e a quantidade dos combustíveis produzidos são diferentes para cada tipo de material. Os mesmos autores destacam que, poucos pesquisadores têm estudado a cinética, a temperatura e a conversão dos resíduos têxteis.

Wiggers (2007) sugere que sejam realizadas análises químicas detalhadas dos biocombustíveis para avaliação precisa da similaridade e se estabeleça diferença entre os biocombustíveis e os combustíveis derivados de petróleo.

Wiggers *et al*. (2009(a)) realizou pirólise de óleo residual de peixe, a 525 ºC com rendimento de 70-73 %. O bio-óleo foi fracionado para se obter frações leves e pesadas. A análise do bio-óleo foi descrita por Wishiewski *et al*. (2010), e possibilitou concluir que o bio-óleo leve e o pesado possuem características semelhantes aos combustíveis fósseis, sendo a fase pesada com características cromatográficas similares ao óleo diesel, mas com alto teor de ácidos carboxílicos e olefinas.

Zhang *et al*. (2005) realizaram pirólise de biomassa e relatam que é preciso melhorar o bio-óleo antes da sua aplicação, e acrescentam ainda que o uso deve ser limitado devido a viscosidade e a instabilidade térmica.

Suarez *et al.* (2009) pirolisaram óleo vegetal de soja a 350 ºC obtendo como combustível líquido duas frações: uma solução aquosa e outra orgânica. Como o rendimento da fração orgânica foi de aproximadamente 80 %, relacionado com o óleo de soja, estas frações foram separadas por decantação e a fase orgânica destilada. As frações destiladas abaixo de 200 ºC foram dispensadas sendo analisadas as frações acima desta temperatura e utilizadas como pirodiesel.

2.6.1 Cromatografia Gasosa

A cromatografia é uma técnica de análise utilizada para a identificação e quantificação de espécies químicas e é um método de análise que permite separar gases ou substâncias voláteis. Para óleos pirolíticos, com diversificada composição, é utilizada a cromatografia gasosa acoplada ao espectômetro de massa GC/MS.

Murugan *et al.* (2009) desenvolveram um procedimento para a separação e identificação dos compostos nitrogenados dos óleos derivados da pirólise de pneus e relatam que o óleo pirolítico da pirólise de pneus é uma mistura complexa de compostos orgânicos.

Wiggers (2007) afirma que a análise e identificação qualitativa dos compostos foi realizada através de comparação com o padrão de série homóloga de n-alcanos e a quantificação dos compostos é função da área individual de cada pico com a área total do cromatograma, e estabelecidos como critério de compostos desejáveis, aqueles com número inferior a 23 carbonos ($<C_{23}$) na cadeia carbônica. Nesta análise, quantificou-se o percentual

de compostos situados na faixa de C_4 a C_{10}, compostos presentes na gasolina, e de C_{11} a C_{22}, compostos presentes no diesel.

Wisniewsky (2009) analizou e caracterizoua fração gasosa obtida por craqueamento térmico de óleo de peixe residual, pela técnica de cromatografia gasosa identificando na composição média do gás a presença de H_2 (4,73 %), N_2 (5,57 %), O_2 (1,94 %), CO (12,94 %), CH_4 (15,30 %), CO_2 (10,4 %), C_2H_4 (22,94 %) e C_2H_6 (8,64 %). O autor concluiu que a aplicação da técnica de cromatografia a gás foi fundamental para a identificação dos compostos dos biocombustíveis, podendo desta forma estabelecer perfis que poderão ser aplicados na sua regulamentação.

2.6.2 Curvas de Destilação

A apresentação mais comum da curva de destilação relaciona a temperatura de ebulição, a pressão atmosférica, contra o volume (OTT *et al*., 2008).

O procedimento utilizado para a descrição da curva de destilação é baseado nas especificações contidas na Norma Brasileira NBR: 9619 (ABNT, 2005) que especifica a destilação simples à pressão atmosférica de produtos de petróleo.

Wiggers (2007) utilizou o método de destilação fracionada para posterior construção de gráficos de curva de destilação para a caracterização dos produtos do craqueamento de óleo de soja degomado com intuito de comparar com os dados das curvas de destilação do diesel e gasolina fósseis.

Ott *et al*. (2008) apresentam a aplicação da destilação através do método da curva de bio-derivados de petróleo a partir de esterco de suínos, e enfatizam que a curva de destilação é uma das informações mais importantes das propriedades de uma mistura. Segundo Arpa *et al*. (2010), as curvas de destilação possibilitam verificar, através de dados da temperatura de ebulição e do volume do condensado, o comportamento do óleo pirolítico com as curvas do diesel de petróleo, concluindo que a curva de destilação do óleo purificado apresenta características semelhantes ao diesel utilizado em motores a diesel.

2.6.3 Similaridade com as Propriedades dos Combustíveis Fósseis

A literatura apresenta vários trabalhos científicos onde os autores procuram comparar os produtos líquidos da pirólise com os combustíveis fósseis através de parâmetros físicos e químicos. Este procedimento visa demonstrar a viabilidade da substituição dos combustíveis fósseis por aqueles obtidos através do processo de pirólise.

Murugan *et al*. (2009) observaram que aproximadamente 30 % do óleo pirolítico de pneus foi destilado em frações com pontos de ebulição entre 70 ºC e 210 ºC, e aproximadamente 70 % do óleo pirolítico ficou com ponto de ebulição próximo a 370 ºC.

Lima *et al*. (2004), pirolisaram de óleos vegetais de soja, palma e mamona obtendo bio-óleos com pontos de ebulição de (90,6-344,9 ºC); (63,5-274,2 ºC) e (97,5-297,0 ºC), respectivamente, estes bio-óleos foram analisados (Tabela 5). Este procedimento também foi realizado por Wiggers *et al*. (2009(a)) que realizaram pirólise de óleo residual de peixe, obtendo bio-óleo fracionado em bio-óleo leve (30-220 ºC) e bio-óleo pesado (150-400 ºC) (Tabela 5). Os autores concluíram que os produtos possuem algumas características semelhantes aos combustíveis fósseis.

Tabela 5. Propriedades físico-químicas dos produtos do craqueamento.

Análises	Bio-óleo Leve (peixe)(*)	Bio-óleo Pesado (peixe)(*)	Bio-óleo (soja) (**)	Bio-óleo (palma) (**)	Bio-óleo (mamona) (**)	Diesel[a]
Índice de acidez[c] 0,5 (mg KOH g^{-1})	131,2	107,3	116,2	133,0	207,5	-
Índice de iodo[c] (cg I2 g^{-1})	98	67	-	-	-	-
Densidade (kg m^{-3})	835,9	886,6	844,0	818,4	882,3	820,0-865,0
Teor de enxofre (%)	0,02	0,01	0,008	0,010	0,013	máx 0,05

Fonte: (*)Adaptado de Wiggers *et al*. (2009 (a)) e (**)Lima *et al*. (2004).
Nota:[a] Diesel: ANP, Portaria nº 15, 06/17/2006; [c] Biodiesel (B100): ANP, Portaria nº 07, 03/19/2008.

Wisniewski *et al*. (2010) realizaram análise química detalhada do bio-óleo da pirólise de gordura residual de peixe, os resultados foram comparados com os combustíveis de

referência conforme descrito na Tabela 6. Os autores concluíram que existe similaridade dos biocombustíveis estudados com os provenientes dos combustíveis fósseis.

Tabela 6. Composição do combustível de referência e bio-óleo leve.

Classes (%)	Bio-óleo leve (%)	Gasolina C (%)	Gasolina A* (%)
Aromáticos	16,86	14,81	18,85
Iso-parafinas	8,31	19,35	23,67
Naftalenos	6,07	16,26	19,89
Olefinas	26,56	11,72	13,53
Oxigenados	0,06	17,76	0,16
Parafinas	4,48	13,65	16,55
C_{14+}	5,30	0,00	0,00
Não classificados	32,38	6,44	7,36

Fonte: Adaptado de Wisniewski *et al*. (2010).
Nota*: Gasolina A, é o nome dado a gasolina pura, não comercial e sem aditivos.

2.7 CONCLUSÕES PARCIAIS

Com o levantamento bibliográfico realizado, percebem-se os esforços investigativos para a consolidação da tecnologia de pirólise com vista a disponibilizar, à sociedade, produtos alternativos aos combustíveis já existentes. A literatura cita como produtos testados como matéria-prima que embora distintas entre si como pneus, restos de plantas, lodos, óleos, materiais residuais provenientes de processos industriais, comerciais ou domésticos. Percebe-se também que esta tecnologia pode ser aplicada para obtenção de produtos com diversos potenciais energéticos, utilizando os resíduos típicos de cada região.

A maioria dos pesquisadores evidencia o rendimento da fração líquida do processo, pois pode ser fracionada ou utilizada diretamente como combustíveis ou base para a produção de produtos químicos. Quando fracionada, as fases apresentam similaridade química com os combustíveis de origem fóssil. Nota-se que as pesquisas em desenvolvimento são, em sua maioria, realizadas em escala de laboratório e em batelada.

CAPÍTULO III

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, estão descritas as etapas relacionadas as atividades experimentais. A princípio foram realizadas análises de caracterização física de amostras de borra das estamparias, seguido de um ensaio termogravimétrico. A partir dessas análises e interpolação dos resultados foram determinadas as melhores condições para a realização da pirólise com base no planejamento experimental descrito neste capítulo. Em seguida procedeu-se o fracionamento e a caracterização dos produtos obtidos com a realização dos experimentos de pirólise.

3.1 REATOR

O reator em escala de bancada apresentado na

Figura 5 permitiu a execução de ensaios de pirólise em pequena escala. A estrutura do reator pirolítico envolve o pré-aquecimento na entrada, a fase da reação pirolítica e a etapa de condensação e recuperação dos produtos do craqueamento térmico.

Com o intuito de facilitar a descrição da unidade divide-se esta nas seguintes seções: 1) seção de alimentação composta por uma bomba dosadora de deslocamento positivo, Modelo Nemo, esta bomba é utilizada para o transporte de fluídos mais viscosos e opera a vazão constante; 2) seção reacional composta por um reator tubular horizontal dotado de uma rosca transportadora e resistências elétricas; 3) tanques de expansão para coleta de materiais sólidos; 4) sistema de condensação equipado por um trocador de calor (casco-tubo com 1 passe no casco e 1 nos tubos); 5) tanque "*flash*" para coleta dos condensáveis; 6) uma seção para coleta dos gases não condensáveis; 7) sistema de controle e aquisição de dados.

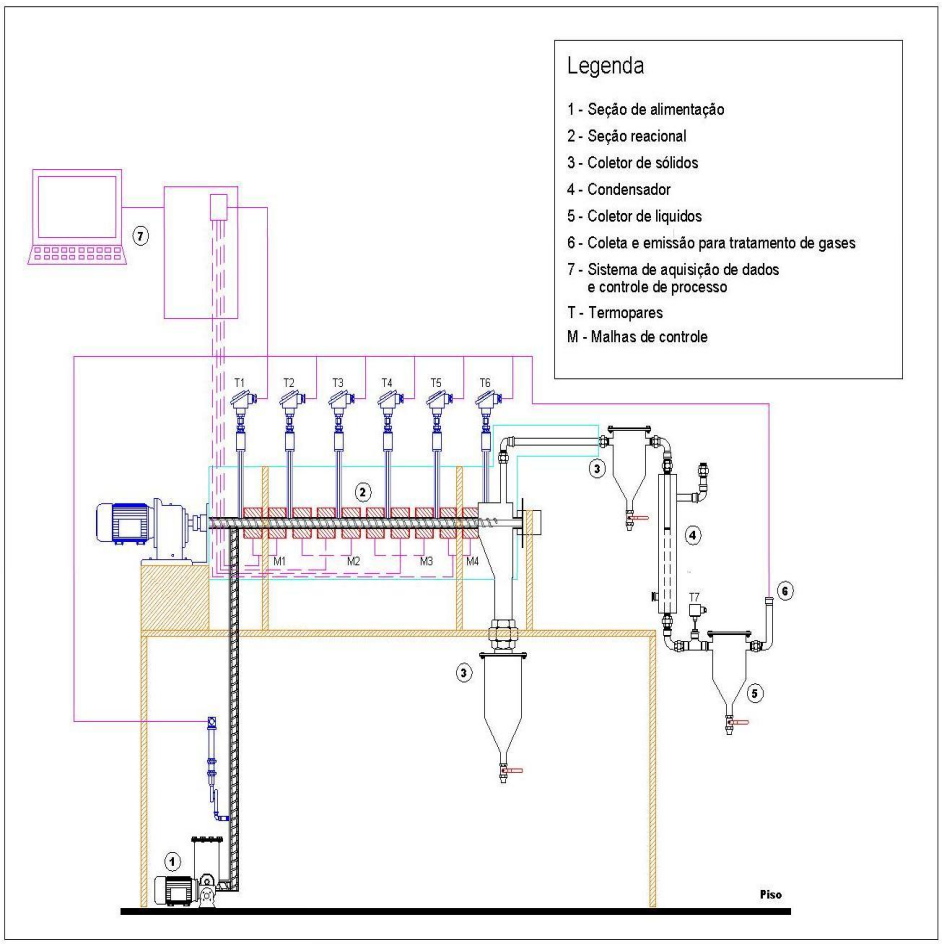


Figura 5. Unidade pirolítica em escala de laboratório para execução de ensaios experimentais.

O reator contém 6 (seis) termopares do tipo "K" (T1, T2, T3, T4, T5 e T6), para aferição das temperaturas na entrada, saída e ao longo do reator, um PT 100 (T7) para medir a temperatura do condensado e um sensor "GTP 1000" para monitoramento da pressão no reator. A seção reacional composta de resistências elétricas para o aquecimento da unidade foi divida em 4 malhas de controle (PID) distintas com o intuito de favorecer a isotermicidade do sistema. A primeira malha (M1) é responsável pela secagem do material e é composta por 2 resistências elétricas (abraçadeira em cerâmica) de 350 W cada, a segunda malha (M2) fica na zona de volatilização e possui 3 resistências de 350W cada, a terceira (M3) com 3 resistências de 350 W cada, e a quarta (M4) com 2 resistências de 350 W cada, onde estabelece-se como zona reacional da unidade.

A unidade possui um sistema SCADA ("*Software Control and Data Aquisition*") dotado de um controlador lógico programável (CP1000) e um "*Software*" ("*Workbench Softllution*") que possibilita a manutenção das condições operacionais através do controle das variáveis manipuladas e aquisição de todas as variáveis do processo aferidas durante o experimento.

Uma vista do "*Software*" de controle utilizado para os experimentos pode ser observada na Figura 6. Nota-se a presença de gráficos de acompanhamento das temperaturas, bem como dos parâmetros associados ao controle. A Figura 7 ilustra uma vista fotográfica da unidade reacional. Devido às altas temperaturas utilizadas para promover a quebra das cadeias carbônicas, o reator é termicamente isolado com manta de fibra cerâmica para evitar a perda de calor para o ambiente e garantir a segurança de operação.

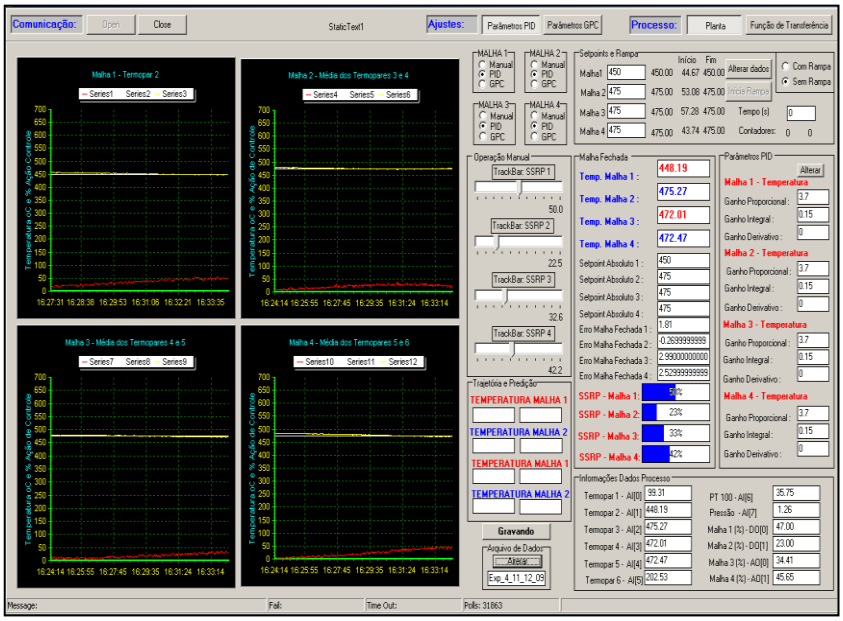


Figura 6. Perfil do sistema de aquisição de dados.

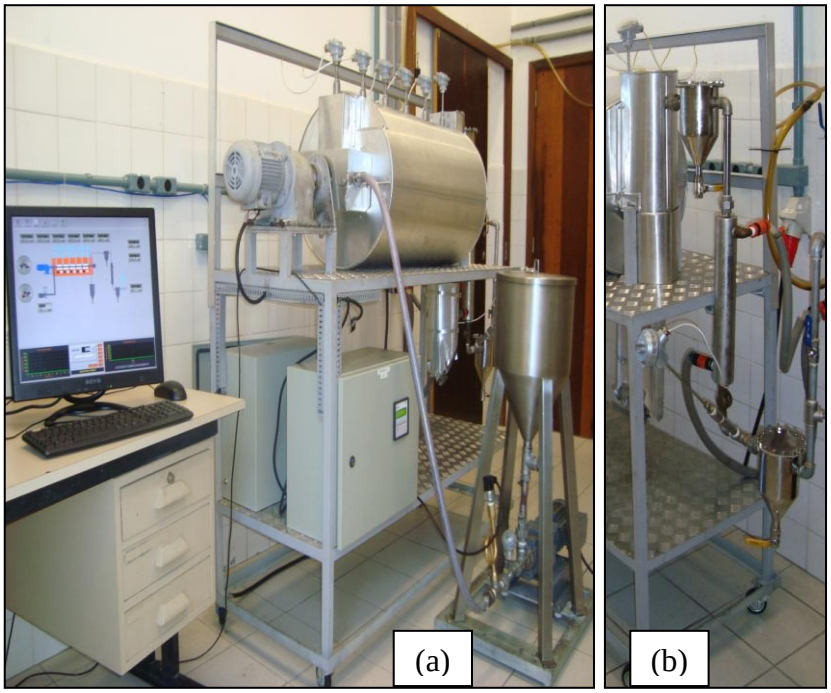


Figura 7. Vista da unidade experimental de pirólise (a) e reservatórios (b).

3.2 FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO DAS PRINCIPAIS ETAPAS DO TRABALHO EXPERIMENTAL.

A execução dos procedimentos metodológicos obedeceu as etapas da Figura 8.

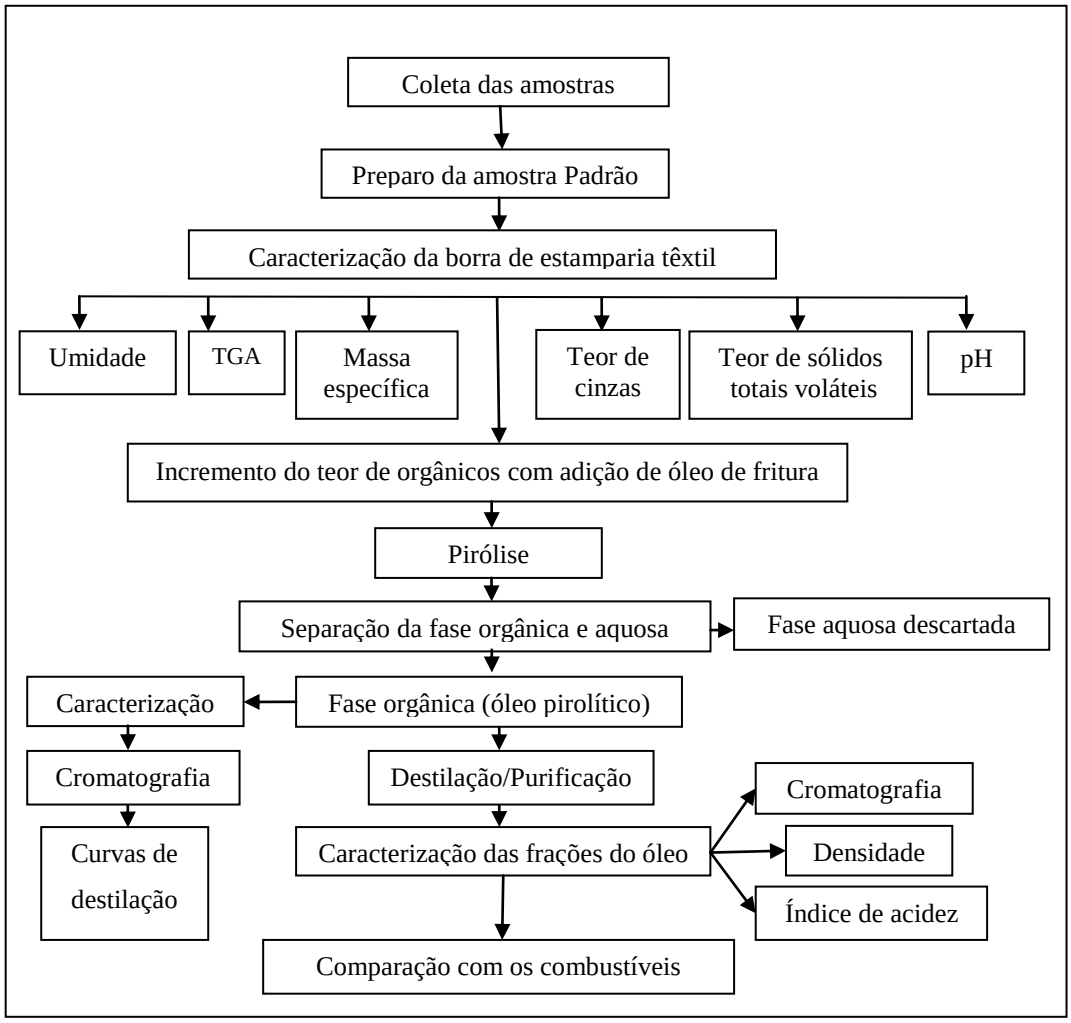


Figura 8. Fluxograma esquemático das principais etapas do trabalho experimental.

3.2.1 Coleta e preparo das amostras

- **Coleta das Amostras**

A borra de estamparia têxtil foi coletada de junho a novembro de 2008 nas estamparias de Blumenau e da região do Vale do Itajaí. A borra foi coletada úmida, nos depósitos das

estamparias, armazenada em embalagens fechadas, etiquetadas e conservadas à temperatura ambiente.

- **Preparo das Amostras**

Para a preparação da amostra padrão foi realizada a mistura de frações de 1 kg de borra de diferentes estamparias têxtil. Estas frações foram homogeneizadas manualmente para comporem a amostra padrão, cuja distribuição pode ser observada na Figura 9.

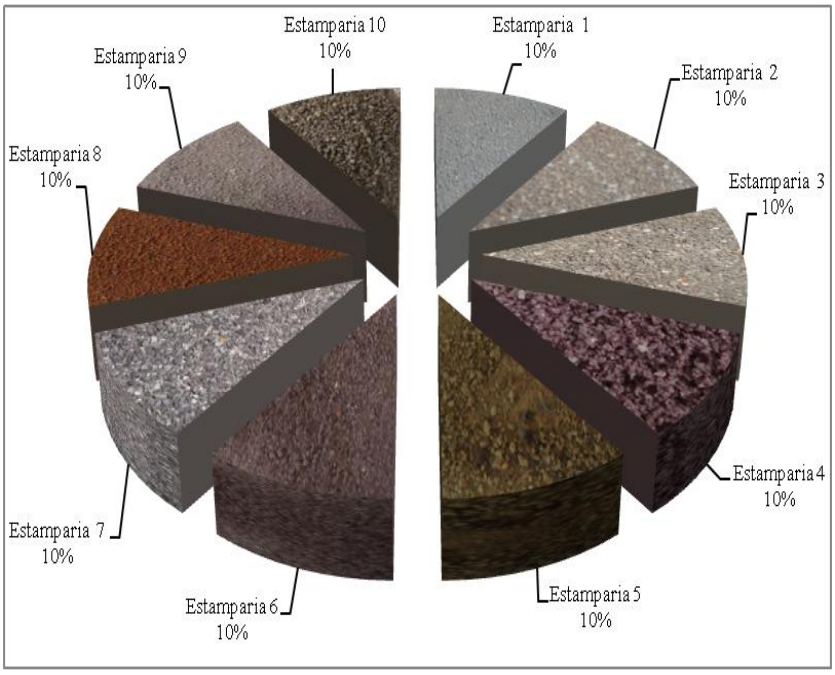


Figura 9. Borra de estamparias constituintes da amostra padrão.

3.2.2 Caracterização da borra de estamparia têxtil

A partir da amostra padrão, foram realizados ensaios de caracterização física, identificando assim seu potencial para a conversão pirolítica, mediante avaliação dos seguintes parâmetros:

- Teor de sólidos totais voláteis – A realização deste ensaio permite quantificar a massa de sólidos voláteis que compõe a fração orgânica da borra de estamparia têxtil. Para a realização desta caracterização foi utilizado um forno tipo mufla, e as amostras foram acondicionadas em cadinhos de porcelana e, em seguida, colocadas no forno, e mantidas a 550 ºC ± 20 ºC. A perda de massa da borra de estamparia têxtil foi aferida após 30 minutos, em balança de precisão. Em seguida, as amostras retornaram para a

mufla e verificada a perda de massa a cada 15 minutos até a estabilidade. A análise foi realizada segundo as normas específicas contidas na Norma brasileira NBR 14363 – Banho residual e efluentes líquidos - determinação do teor de sólidos totais, totais fixos e totais voláteis (ABNT, 1999);

- Teor de cinzas – Este é um dos mecanismos de degradação dos compostos presentes na amostra padrão. O teste de perda por calcinação possibilita determinar o teor de cinzas do resíduo. Para a realização do teste de perda ao fogo foi utilizado um forno do tipo mufla e as amostras foram acondicionadas em cadinhos de porcelana e dispostas no forno a uma temperatura contínua de 1000 ºC ± 50 ºC. As amostras foram retiradas e a massa aferida. Este procedimento foi realizado até a estabilidade da massa. Os valores de perda de massa ao fogo podem ser provenientes da umidade (água de constituição), e da presença de compostos voláteis. Para verificação dos teores de cinzas utiliza-se a metodologia descrita na NBR: 9382 (Produtos orgânicos e inorgânicos – determinação de perda por calcinação) (ABNT, 1986);
- Teor de Umidade – Esta análise determina a massa de água de hidratação contida na borra de estamparia têxtil. Para a realização do teste do teor de umidade, empregou-se a estufa a 65 ºC e a 110 ºC durante, aproximadamente, 24 h até a estabilização da massa, conforme a NBR 6457 (ABNT, 1986);
- Curva de secagem – Os ensaios da curva de secagem possibilitaram determinar o teor de água presente na amostra padrão e consistiram na medida da massa de amostra. Para a realização deste ensaio utilizou-se o mesmo método descrito anteriormente para o teor de umidade, com registro da massa a cada 3 minutos, até a estabilização.
- Massa específica – É determinada seguindo o procedimento: a) leitura do volume inicial de água na proveta; b) imersão do corpo de prova (lodo de estamparia) na proveta; c) leitura do novo volume da proveta e d) determinação do volume deslocado, entre o inicial e o final. Para a realização deste ensaio, utilizou-se uma proveta com 10 mL de água destilada, tendo em seguida verificada a massa da mesma, acrescentando-se a massa de borra de estamparia têxtil para averiguação da massa e dos volumes finais. Esta análise foi realizada conforme a NBR 6457 – Massa específica – amostras de solo – preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização (ABNT, 1986). Foi utilizada a Equação (5) para o cálculo da massa específica.

$$\left(\rho = \frac{m}{v}\right) \tag{5}$$

Onde: ρ é a massa específica; m a massa da amostra (kg) e v o volume da amostra (l).

- pH – O pH é o parâmetro que mede a concentração de íons de hidrogênio (H+) presentes na amostra padrão, determinando a acidez, neutralidade ou alcalinidade da borra. Nos ensaios de determinação do pH utiliza-se um pHmetro Digimed, série 24177. A medida é realizada basicamente com a imersão do eletrodo na solução de água destilada com borra de estamparia têxtil.
- Análise termogravimétrica – TGA. A análise termogravimétrica foi realizada conforme metodologia proposta, especificamente, para este trabalho que consiste no acondicionamento da amostra padrão em cadinhos de porcelana, aferidos em balança analítica de alta precisão. Os cadinhos foram colocados em uma mufla e aquecidos, progressivamente, com incrementos da temperatura em 50 ºC. Com o incremento da temperatura e consequente estabilização deste parâmetro, as amostras são retiradas para a medida da massa a cada 15 minutos. Com a estabilização, aumenta-se a temperatura em 50 ºC, para novo ensaio de medida da massa da amostra. Este procedimento foi repetido até 800 ºC e quantificadas as massas da amostra do resíduo sólido remanescente e as respectivas perdas. Os ensaios termogravimétricos da amostra padrão do resíduo, baseado na perda de massa em função da temperatura de operação, foram realizados em um forno tipo mufla para avaliar o efeito da temperatura na faixa de 50 até 800 ºC. Para estes ensaios, foram avaliadas as amostras de borra seca.

3.2.3 Planejamento dos Experimentos de Pirólise

Planejar experimentos consiste em gerir de forma planejada as variáveis independentes para verificar o efeito das variáveis dependentes. Neste trabalho, buscou-se a melhor condição de operação para o processo, usando como variável dependente o rendimento da fase orgânica (óleo pirolítico) da reação, e como variáveis independentes, o tempo de residência (frequência) e a temperatura de operação. Realizou-se um experimento adicional para verificar as condições intermediárias (ponto central) com duas corridas. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

A amostra utilizada para cada experimento foi composta pela mistura de borra de estamparia têxtil (amostra padrão) com 80% de umidade (esta umidade foi padronizada para

que a borra tivesse mais fluidez, facilitando desta forma seu escoamento na unidade experimental) e óleo de fritura, na proporção de 1:1.

Para a execução destes experimentos empregou-se o fatorial (2^2) com uma repetição de cada combinação do fatorial. A matriz do planejamento experimental está apresentada na Tabela 7, foram realizados 10 experimentos sendo 2 no ponto central, representado pelo experimento 5 (temperatura e frequência 0).

Tabela 7. Planejamento experimental.

Experimento	Temperatura (ºC)	Frequência (Hz)
1	+	+
2	+	-
3	-	+
4	-	-
5	0	0

Onde: Temperatura + é 525 ºC, - é 475 ºC e 0 é 500 ºC; Frequência + é 11 Hz, - é 6 Hz e 0 é 8,5 Hz.

Foi pirolisado 1 kg da massa de amostra em cada experimento. Adicionalmente, 0,5 kg de amostra foram necessários para iniciar e finalizar o experimento. Desta forma, 2 kg de amostra foram usados para cada experimento, segundo a Tabela 8.

Tabela 8. Descrição dos Experimentos.

Experimento	Temperatura (ºC)	Frequência (Hz)	Massa de Borra (kg)	Massa de Óleo (kg)
1	525	11	1	1
2	525	6	1	1
3	475	11	1	1
4	475	6	1	1
5	500	8,5	1	1
Massa Total de Borra de estamparia			5	
Massa Total de Óleo de Fritura				5

Tabela 9. Dados experimentais de pirólise.

Experimentos*	Frequência (Hz)	Temperatura (ºC)
1 (I)	11	525
1 (II)	11	525
2 (I)	6	525
2 (II)	6	525
3 (I)	11	475
3 (II)	11	475
4 (I)	6	475
4 (II)	6	475
5 (I)	8,5	500
5 (II)	8,5	500

Nota: * (I) é o experimento original e (II) é a réplica do experimento.

Desse modo, com as temperaturas e as frequências estabelecidas para o processo de pirólise, definiu-se as condições de operação para cada experimento. O rendimento do processo de pirólise foi avaliado, com base em duas variáveis de interesse: a) o tempo de residência (frequência da bomba de alimentação) e b) temperatura da reação. Assim, os experimentos planejados estão apresentados na Tabela 9.

A ferramenta utilizada na análise estatística para comparação da influência das variáveis independentes sobre a variável independente estipulada (rendimento de óleo pirolítico) foi o "*Software Statistic"* 7.0. A análise estatística foi realizada utilizando-se a ferramenta "*Industrial Statistics & Six Sigma and Experimental Desing"*, com a opção 2**(K-p) planejamento padrão ("*Box, Hunter, & Hunter"*) do "*Software Statistic"*.

3.2.4 Pirólise dos resíduos

Pirólise é a decomposição térmica de componentes orgânicos presentes na mistura de borra de estamparia têxtil e óleo de fritura, realizada nas temperaturas definidas no planejamento experimental, 475, 500 e 525 ºC, com tempo de residência relacionado com as frequências de 6; 8,5 e 11 Hz. Estes parâmetros influenciam diretamente na qualidade dos produtos. Esta operação visa converter os resíduos em combustíveis líquidos, sólidos e gasosos. Para realizar o craqueamento térmico dos resíduos, foi utilizado o reator ilustrado nas Figuras 5 (pág.29) e 7 (pág.30).

3.2.5 Limpeza do Reator

A pirólise gera entre outros produtos, o material sólido que contém o coque considerado como subproduto do processo e também o material inorgânico da borra, que formam incrustações dentro do reator, mais especificamente na rosca transportadora conforme Figura 10. As incrustações formadas acarretam na redução da área da seção de escoamento e consequentemente no aumento da pressão devido ao entupimento. Tendo em vista que a unidade não foi projetada para operar a altas pressões e para garantir condições ideais de operação, a cada experimento é feita uma limpeza interna do reator e, para isso, é necessário o seu desmonte (Figuras 10 e 11).

Figura 10. Vista da rosca da unidade experimental.

Figura 11. Vista de parte da rosca entupida.

Assim, depois do ensaio experimental é realizado o desmonte do reator, para a limpeza da rosca, retirando-se os resíduos incrustados (Figura 11) e o coque remanescente na parte interna do reator. A rosca, reservatórios de coleta de sólidos e de líquidos são retirados, limpos e montados novamente para o novo experimento.

3.2.6 Balanços de massa

As vazões mássicas da alimentação e a massa dos produtos do reator de pirólise são registradas, e usadas no fechamento do balanço de massa, avaliando, desta forma, todas as entradas e saídas do reator. O balanço de massa macroscópico para todo o tempo de operação do experimento envolvido no reator é ilustrado pela Figura 12, que relaciona as correntes de

entrada do resíduo, saída da fase líquida, saída de sólidos e saída de gases, de acordo com as correntes envolvidas no processo, e o desempenho calculado com base na relação entre a vazão de cada corrente de saída e de alimentação.

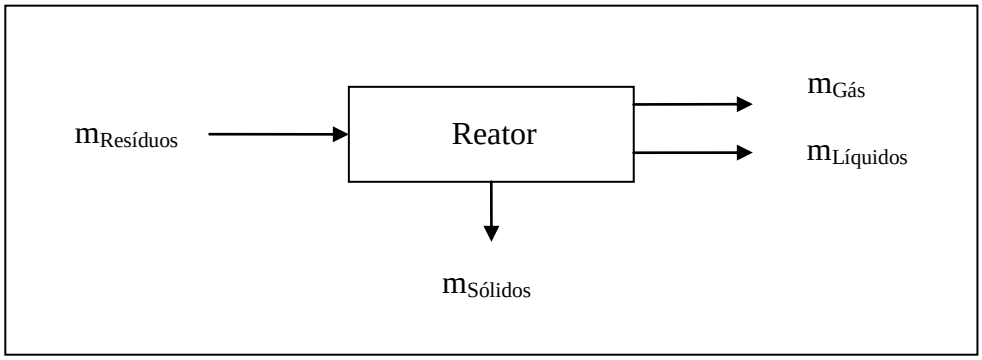


Figura 12. Balanço de massa genérico do processo de pirólise.

Portanto, a conservação da massa estabelece que:

$$m_R = m_S + m_L + m_G, \tag{6}$$

ou,

$$m_G = m_R - m_S - m_L \tag{7}$$

Onde: m_R é a massa de resíduos (kg); m_S é a massa dos produtos sólidos (kg); m_L é a massa dos produtos líquidos; e m_G é a massa dos produtos gasosos (kg).

3.2.7 Fracionamento e Caracterização dos produtos

O óleo pirolítico foi fracionado e dividido em duas fases: fase leve; e fase pesada. Estas fases foram comparadas com a gasolina C (padrão nacional) e ao óleo diesel, obtidos através do fracionamento do petróleo. A comparação foi feita através dos ensaios de determinação da curva de destilação, análise cromatográfica, densidade relativa e índice de acidez.

- ***Destilação a pressão atmosférica***

Para a realização dos ensaios de destilação foi utilizada a norma da NBR 9619 (ABNT, 2005), que estabelece o método de destilação à pressão atmosférica para a

determinação das características de destilação de combustíveis. Segundo a norma, a temperatura de ebulição fornece informações sobre a composição, as propriedades e o comportamento do combustível, sendo a volatilidade o parâmetro de maior relevância nesta análise.

A destilação simples foi utilizada para a caracterização da fase orgânica (óleo pirolítico) resultante dos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5. Para a realização deste ensaio experimental, montou-se o aparato de acordo com a Figura 13.

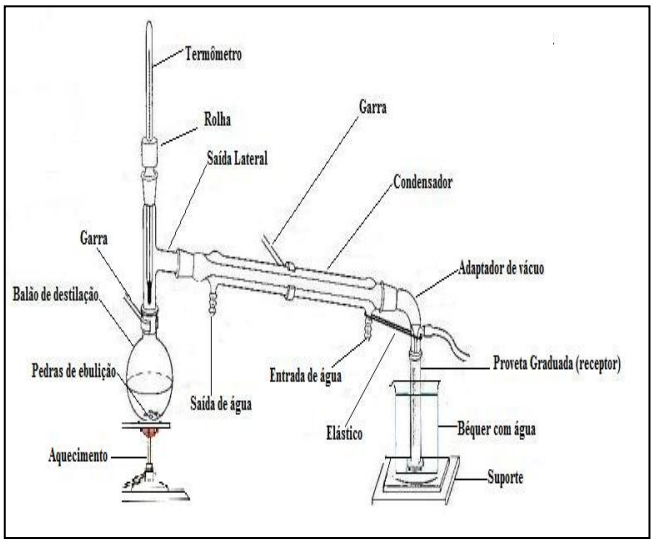


Figura 13. Esquema de unidade de destilação simples.

Foi utilizado balão de destilação de 125 mL com esferas de vidro, cabeça de destilação, PT-100 conectado a um indicador para aferir a temperatura de entrada de vapor no condensador, proveta de 100 mL coletora do destilado, e béquer com água resfriada para imersão da proveta durante a operação. A imersão da proveta na água gelada evita a vaporização dos compostos voláteis recuperados no condensador. Para o controle de temperatura do líquido de condensação usou-se um banho termostático e o aquecimento do balão foi realizado usando-se uma manta de aquecimento. Além do mais, usaram-se suportes e garras para fixar as vidrarias do aparato conforme apresentado na Figura 14.

Um volume de 100 mL de amostra de óleo pirolítico bruto, cuja massa é aferida, é acondicionado no balão de destilação de massa conhecida e a destilação ocorre com o aquecimento gradativo da amostra. Com observações sistemáticas mediante leituras de temperatura e do volume do condensado para cada mL, a partir de 5 mL (medida do início da graduação da proveta) até o esgotamento do volume no balão e a estabilidade da temperatura, é registrado o volume, a massa do condensado, a massa do resíduo e perdas.

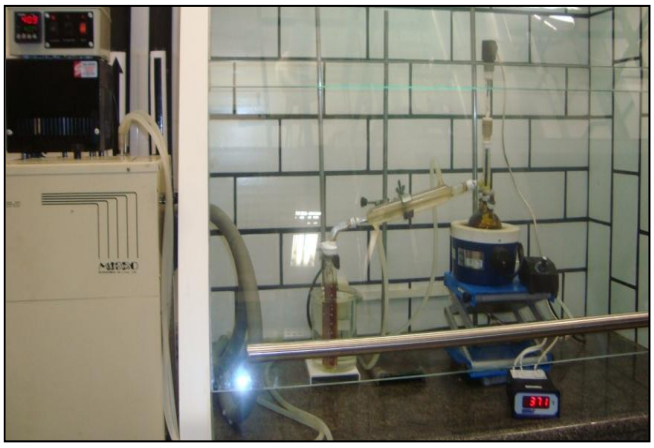


Figura 14. Vista da unidade de destilação simples.

Quanto a temperatura do banho do condensador utilizou-se a metodologia descrita na NBR 9619 (ABNT, 2005) que referencia que este parâmetro deve situar-se na faixa de 0-5 °C para a gasolina e de 0-60 °C para o diesel. Inicia-se a destilação com a temperatura do banho na faixa de 4 °C e quando a temperatura do vapor na entrada do condensador atinge 200 °C, incrementa-se a temperatura do banho em 10 °C para cada 50 ºC do aumento da temperatura no topo. Esse procedimento é necessário para evitar a solidificação do condensado.

Por outro lado, realizou-se a destilação com cortes do óleo pirolítico, por faixas de temperatura de ebulição, sendo a fase leve obtida na faixa de 30-180 ºC (fase leve) e acima de 180 ºC (fase pesada). Utilizou-se a destilação simples, cujo método é aquele descrito anteriormente. Para se evitar o arraste do líquido contido no balão foi acoplada uma coluna de fracionamento com obstáculos internos que promovem várias etapas de vaporização e condensação proporcionando maior separação, maior grau de pureza no topo da coluna. O aparato utilizado é apresentado na Figura 15.

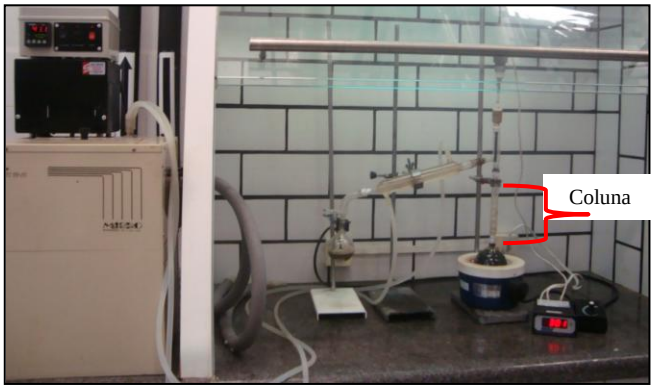


Figura 15. Vista da unidade de destilação fracionada.

Os ensaios da destilação foram realizados com base nas normas descritas neste trabalho e elaborado em seguida os balanços de massa para determinar o rendimento de cada fase para os experimentos 1, 2, 3, 4, e 5, conforme Figura 16.

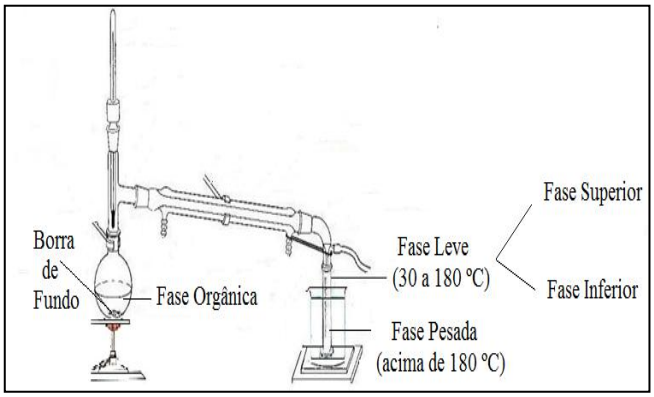


Figura 16. Balanço de massa genérico do processo de fracionamento.

- **Análise Cromatográfica**

O cromatógrafo gasoso utilizado, de marca SHIMADZU, possui autoamostrador AOC – 5000. A coluna utilizada foi a RTX1 (30,00 m x 0,32 mm i.d. e filme com 3,00 μm de espessura) e a injeção com vazão de 1,20 mL por minuto e velocidade linear de 27 cm por segundo. A temperatura de operação de 150 ºC durante 1 minuto, com incremento de 5 ºC por minuto até 280 ºC, estabilizando-se assim por mais 23 minutos. O tempo total do ensaio cromatográfico foi de 50 minutos. A temperatura do detector de ionização de chama – FID (“*Flame Ionization Detector”*) foi de 280 ºC, e a temperatura do injetor de 250 ºC, utilizando-se como gás de arraste o Hélio.

As análises cromatográficas foram realizadas no Laboratório de Combustíveis do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de Blumenau da Universidade Regional de Blumenau (IPTB/FURB), credenciado a ANP e responsável pela monitoração da qualidade dos combustíveis no Estado de Santa Catarina.

- **Densidade relativa**

É a relação entre a massa específica do produto a 20 ºC e a massa específica da água a 4 ºC. O dado isolado tem pouco significado quanto ao desempenho do óleo combustível. No entanto, associado a outras propriedades, contribui para a determinação da eficiência dos processos. Para a determinação da densidade relativa foi utilizado o método do densímetro

conforme descrito na NBR 7148 – Petróleo e Derivados – Determinação da massa específica, densidade relativa – Método do densímetro (ABNT, 2006). O método descreve a necessidade de inserção da amostra na proveta a 20 ºC, e imerso o densímetro na amostra, é feita a leitura da densidade e registro de temperatura da amostra.

- **Índice de Acidez**

O índice de acidez fornece dado importante para avaliação do estado de conservação dos produtos. O índice de acidez é definido como a quantidade de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra.

O ensaio para a determinação do índice de acidez foi realizado conforme as normas estabelecidas pela ASTM D 974. A massa de amostra utilizada foi de 2 g colocada em frasco de erlenmeyer de 125 mL, adicionando-se 25 mL de solução éter:álcool na proporção de 2:1. A esta mistura é adicionada duas gotas do indicador fenolftaleína e feita a titulação com solução de hidróxido de sódio, até o aparecimento da cor rósea. Para o cálculo do índice de acidez foi utilizado a Equação (8):

$$\text{Índice de Acidez} = \left(\frac{v \times f \times 5{,}61}{P}\right) \quad \text{(mg de KOH/g Amostra)} \qquad (8)$$

Onde: v é o volume em mL da solução de hidróxido de sódio consumido na titulação; f é o fator da solução de hidróxido de sódio e P é a massa em gramas da amostra.

3.2.8 Determinação do rendimento

Para a determinação de rendimentos dos produtos da pirólise é utilizada a Equação (9):

$$\text{Rendimento do produto} = \frac{\text{Massa do Produto}}{\text{Massa de resíduos}}.100 \qquad (9)$$

3.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Para a realização deste trabalho de pesquisa, principalmente no que tange a caracterização da borra muitas normas foram adaptadas. Com o processo de pirólise da mistura da borra de estamparia têxtil e óleo de fritura cuja metodologia foi descrita ao longo deste capítulo, obteve-se os dados experimentais analisados e discutidos no capítulo seguinte.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, estão descritos os resultados obtidos nos ensaios de caracterização da borra de estamparia têxtil, na pirólise dos resíduos e na purificação dos produtos e as respectivas discussões.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA BORRA DE ESTAMPARIA TÊXTIL

Com a amostra padrão, realizou-se os estudos experimentais de caracterização da amostra para definir o potencial da conversão termoquímica sendo os ensaios realizados em triplicata. A Tabela 10 descreve os resultados da caracterização da amostra padrão de borra de estamparia têxtil.

Tabela 10. Resultados da caracterização da amostra padrão de borra de estamparia têxtil.

Análises	amostra padrão
pH	8,8 ± 0,1
Umidade 65 ºC (%)	70,44 ± 0,3
Umidade 105 ºC (%)	72,07 ± 0,3
Sólidos totais voláteis (%)	51,94 ± 1,7
Cinzas (%)	45,46 ± 0,5
Massa específica (borra seca-kg/m^3)	422,0 ± 2,0
Massa específica (borra pastosa-kg/m^3)	1100,0 ± 1,4
Cor/Odor	Cinza/Forte

Dada a ausência de dados na literatura sobre pirólise de resíduos têxteis, os resultados são comparados com os resultados obtidos por Mocelim (2007) que caracterizou o lodo do esgoto aeróbio (ETE/Belém/Curitiba) depois de seco em estufa. Os valores do pH, sólidos totais voláteis e cinzas foram 10,3; 51,0 % e 49,0 %, respectivamente. Os dados também são comparados com os dados das análises do lodo de esgoto seco obtidos por Thipkhunthod *et al*. (2006) que obteve os valores para sólidos totais voláteis e cinzas de 42,6 % e 52,8 %,

respectivamente. Estes dados serviram para avaliar o potencial do lodo antes de submetê-lo à tecnologia de pirólise. O lodo de esgoto é um resíduo pastoso com composição química de alta complexidade e elevados teores de materiais orgânicos e inorgânicos.

Os dados da Tabela 10 caracterizam a amostra padrão e evidenciam o caráter alcalino, atribuído ao uso dos produtos de limpeza dos quadros, grande concentração de água de hidratação, e teor de 51,94 % de sólidos totais voláteis, atribuído a presença significativa da matéria orgânica (LIMA, 1995).

4.1.1 Teor de umidade e curva de secagem

Esta análise possibilita determinar o teor de água de hidratação contida na amostra de borra. A umidade média para as amostras de borra de estamparia têxtil a 65 ºC e 110 ºC podem ser observados na Tabela 11.

Os dados das perdas de massa por ensaio de secagem possibilitaram a construção da curva de secagem expressa na Figura 17. Não se registrou perda de massa da amostra em tempos acima de 170 minutos, o que indica a estabilidade do processo.

Tabela 11. Dados da umidade das amostras de borra individuais.

Amostra	Umidade 65 ºC	Umidade 110 ºC
1	75,04	79,00
2	72,97	73,89
3	77,39	75,10
4	69,09	72,11
5	76,23	74,23
6	78,33	79,22
7	89,74	88,26
8	63,42	77,47
9	61,23	58,82
10	70,26	73,15

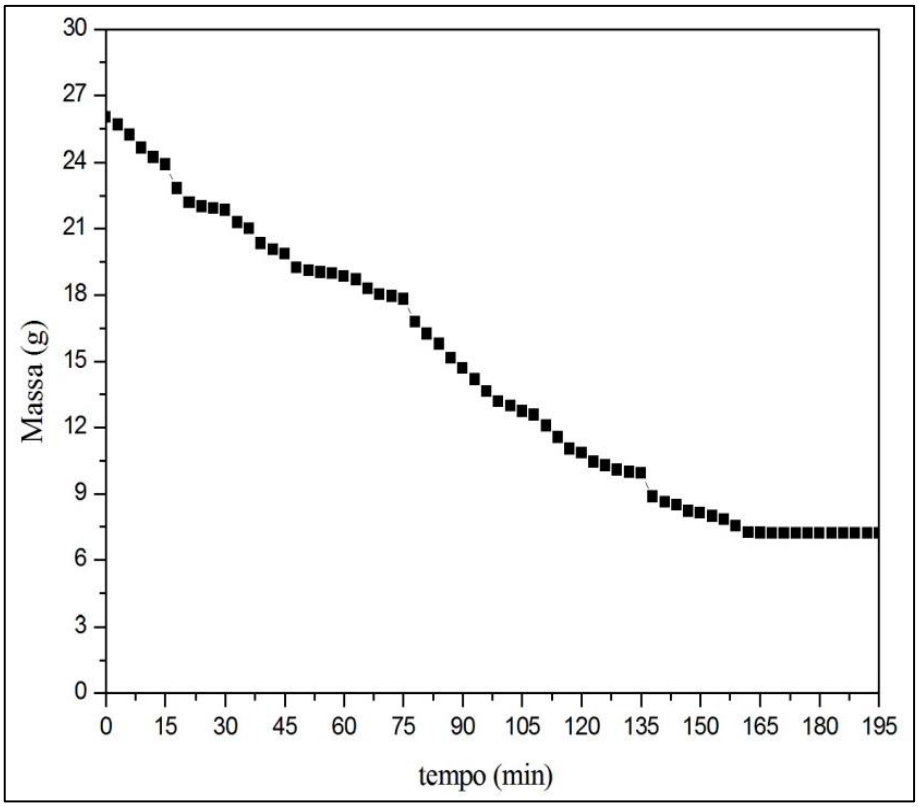


Figura 17. Curva de secagem da amostra padrão de borra a 65 ºC.

Concluída a secagem da amostra padrão percebe-se a aglomeração, em forma de torrões (Figura 18 (b)), o que impossibilita o seu uso direto, seco. Dessa forma, foram realizados ensaios para obtenção de amostras com umidades distintas (60 %, 50 %, 40 %, 30 %, 20 % e 10 %), cujos ensaios revelaram que o aspecto sólido da amostra é independente da umidade.

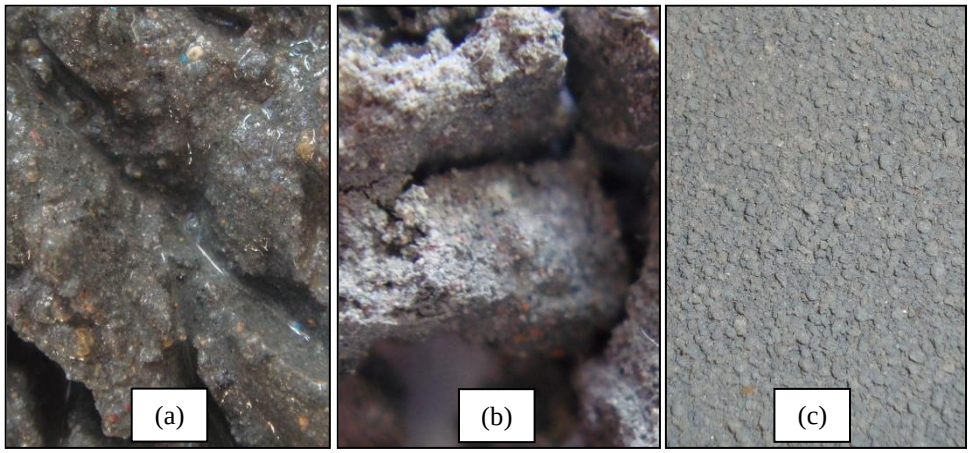


Figura 18. Amostra padrão de borra úmida (a), seco (b) e após secagem e moagem (c) (peneira com granulometria 1,00 mm).

Com a avaliação dos resultados, a umidade da borra foi padronizada em 80 % para facilitar seu escoamento na unidade (Figura 18 (a)), eliminando-se assim a necessidade de etapas de secagem e moagem como pode ser observado na Figura 18 (c).

Entretanto, o uso da borra úmida pode comprometer a possibilidade de operação auto-térmica do sistema, devido à grande quantidade de água de hidratação presente (70,44 %), o que segundo Kim e Parker (2008), impacta diretamente no consumo de energia no processo de pirólise.

4.1.2 Teor de sólidos totais voláteis

Esta análise descreve sobre os sólidos voláteis da borra de estamparia têxtil, com possibilidade de perda de massa relativa à água de constituição e a fração orgânica da amostra estudada, esta última de grande complexidade devido à diversificação de produtos utilizados no processo de estampagem e de limpeza dos quadros. Os teores médios de sólidos totais voláteis nas amostras estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Teor de sólidos totais voláteis das amostras de borra individuais (550 ± 20 ºC).

Amostras	Voláteis (%)
1	50,00
2	61,21
3	47,24
4	30,45
5	38,61
6	32,71
7	53,57
8	59,40
9	46,98
10	65,26

Na Tabela 12 percebe-se diferenças nos teores de sólidos totais voláteis, e algumas amostras individuais contêm teor abaixo do esperado, o que pode impactar no rendimento do processo da pirólise, uma vez que maior teor de sólidos totais voláteis representa maior massa de óleo produzido, e teores baixos, representam desperdício de energia no processo.

O comportamento da amostra padrão no decorrer do processo de perda de massa pode ser observado na Figura 19, pode-se observar a taxa de perda de massa da amostra padrão nos

primeiros 30 minutos e uma pequena variação no tempo entre 30 e 45 minutos. A calcinação da amostra padrão a 550 ºC representou perda de 51,94 %. Resultados similares aos obtidos por Mocelin (2007) 49,00 %, e Thipkhunthod *et al*. (2006) 52,80 %.

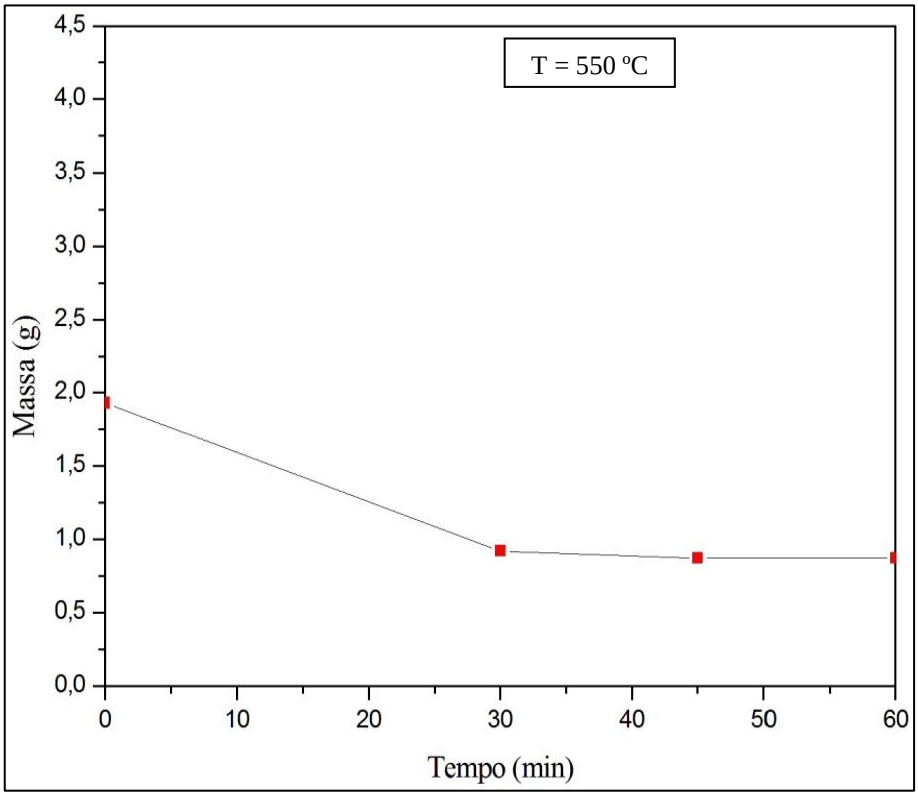


Figura 19. Perda de massa dos sólidos totais voláteis da amostra padrão de estamparia têxtil.

4.1.3 Perda por calcinação

A análise de teor de cinzas apresenta dados sobre a massa do material carbonizado. O experimento foi realizado para todas as amostras de borra de estamparia têxtil, sendo os resultados apresentados na Tabela 13.

Os dados obtidos foram graficados e o comportamento da amostra padrão na Figura 20 e durante o teste de perda ao fogo ilustrado na Figura 21.

Tabela 13. Teor de cinzas das amostras individuais das estamparias.

Amostras	Teor de cinzas(%)
1	45,77
2	35,51
3	44,13
4	55,76
5	51,14
6	60,22
7	34,15
8	33,73
9	46,28
10	29,05

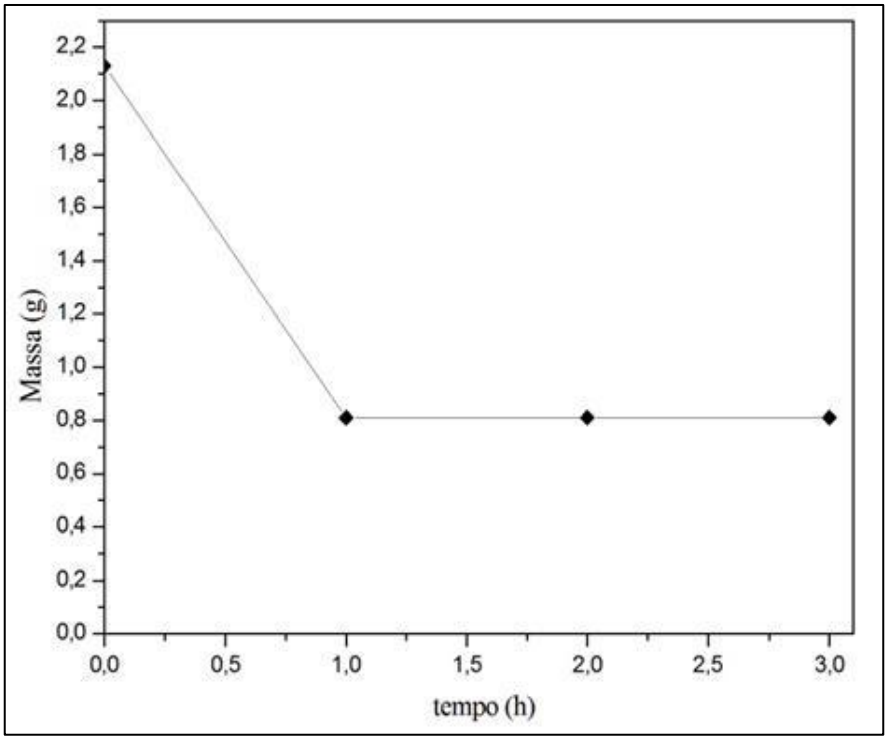


Figura 20. Variação de massa durante o ensaio de perda ao fogo da amostra padrão de borra de estamparia têxtil.

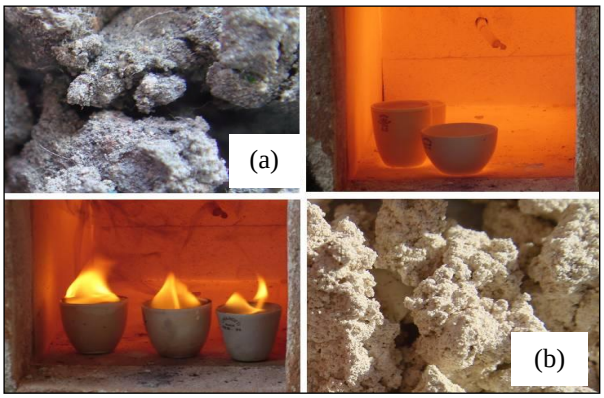


Figura 21. Amostra padrão (a) em teste de perda ao fogo e depois de concluído o teste (b).

4.1.4 pH

O pH é o símbolo da grandeza físico-química, que indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade do material. Os dados de pHs das amostras individuais estão presentes na Tabela 14, percebe-se que as amostras 2 e 7 apresentam pH levemente ácido (pH<7), enquanto as demais amostras apresentam um pH básico/alcalino (pH>7).

Tabela 14. Valores de pH das amostras individuais das estamparias.

Amostras	pH
1	8,5
2	6,8
3	9,6
4	12,3
5	9,6
6	9,9
7	6,5
8	8,1
9	8,3
10	8,5

4.1.5 Massa Específica

A determinação da massa específica da amostra padrão seca resultou na média de 422,0 kg/m^3 enquanto que a amostra padrão úmida apresentou massa específica de 1100,0 kg/m^3.

4.1.6 TGA

A Figura 22 apresenta a relação entre a perda de massa com o tempo e a evolução da temperatura ao longo do processo. Observa-se a diminuição acentuada de massa a partir de 250 ºC até 500 ºC, faixa de temperatura a ser explorada nos processos de pirólise desta borra. Ressalta-se que a perda de massa na faixa de 50-150 ºC está relacionada com a perda de água de hidratação, e para as demais temperaturas a perda de massa deve-se, provavelmente, à água de constituição e aos componentes orgânicos voláteis. Na faixa de 250-500 ºC a amostra apresenta diminuição acentuada da massa, cerca de 45,26 %. Acima desta temperatura, não se observa quantidades relevantes de perda de massa de 2,25 %, com estabilidade em 550 ºC.

Com base nos resultados obtidos é possível determinar as faixas de temperaturas de maior perda de massa da borra de estamparia têxtil.

Kim e Parker (2008) propuseram a pirólise de lodo de esgoto, e relataram que a produção de óleo pirolítico para todos os tipos de lodo tem acentuado aumento entre 250 e 400 ºC devido à decomposição de sólidos voláteis nesta faixa de temperatura. Essa afirmação também foi confirmada por Bhuah *et al.* (2007), que realizou a pirólise de resíduos sólidos urbanos (domésticos e comerciais).

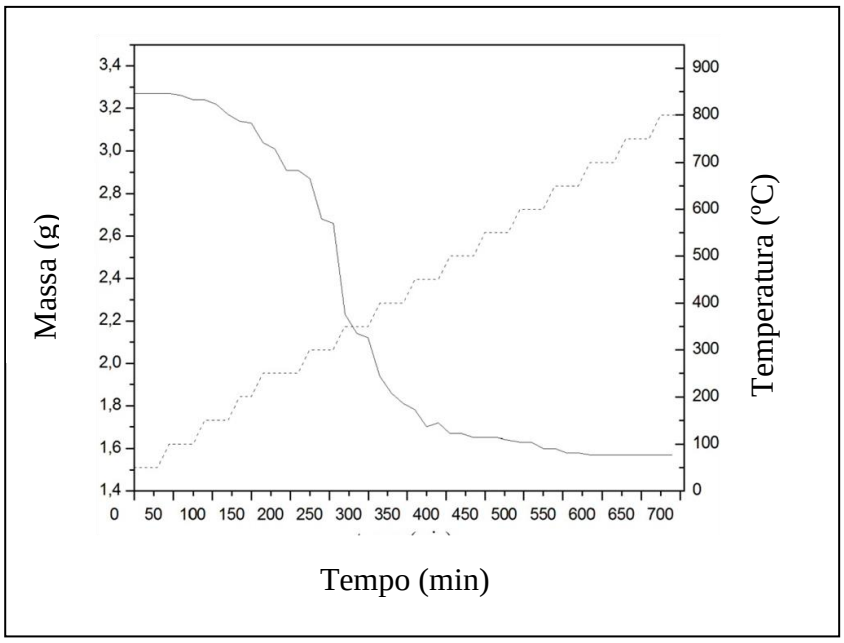


Figura 22. Análise termogravimétrica da amostra padrão de estamparia têxtil.

4.2 INCREMENTO DO TEOR DE ORGÂNICOS DA BORRA DE ESTAMPARIA TÊXTIL

As características físicas da borra de estamparia têxtil de dez empresas da região de Blumenau/SC mostram certa potencialidade do uso desta borra nos processos de pirólise para a produção de combustíveis, como alternativa de destinação final. A concentração de água na amostra padrão de borra de estamparia têxtil limita a qualidade dos combustíveis a serem produzidos, dada a necessidade de implementação de processos de purificação para a recuperação de água. Com base nestes resultados a borra de estamparia têxtil foi misturada ao óleo de fritura na proporção de 1:1 com o objetivo de aumentar o teor de orgânicos de forma a incrementar a taxa de conversão em óleo combustível. A Figura 23 mostra o aspecto visual do óleo de fritura (a) borra de estamparia (b) e a mistura do óleo e da borra (c).

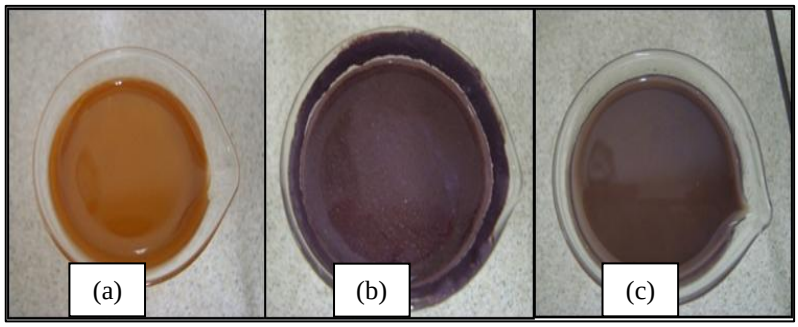


Figura 23. Aspecto visual do óleo de fritura, borra de estamparia e mistura de óleo de fritura e borra de estamparia, respectivamente.

4.3 PIRÓLISE

O processo de pirólise baseado na quebra das moléculas orgânicas presentes na mistura de borra e óleo de fritura foi realizado no reator pirolítico. Os dados dos ensaios experimentais foram avaliados de forma a identificar o desempenho operacional do reator, principalmente no que tange aos perfis de temperatura e pressão nos pontos dos instrumentos de medida aferidos durante a operação.

4.3.1 Perfis de temperatura no reator

As Figuras 24 e 25 apresentam os perfis de temperatura do reator registrado durante o experimento 2 (II). Pode-se observar que os termopares T3, T4 e T5, registram a estabilidade térmica o que mostra a operação com temperatura controlada. O termopar T2 apresenta temperatura oscilante, com o tempo, influenciado principalmente pelas condições de alimentação do reator.

Os termopares instalados na entrada (T1) e na saída do reator (T6), apresentados na Figura 25, possibilitaram descrever o comportamento da temperatura nestes pontos, os quais evidenciam ligeira diminuição seguida pela estabilidade térmica na entrada e aumento inicial, seguido pela estabilização deste parâmetro com o tempo, na saída do reator até o final do experimento.

O registro das temperaturas de saída do reator descreve a dinâmica do aquecimento neste equipamento. As curvas que relacionam e avaliam o comportamento térmico do reator para os demais experimentos estão apresentadas nas Figuras do Apêndice A (pág 91).

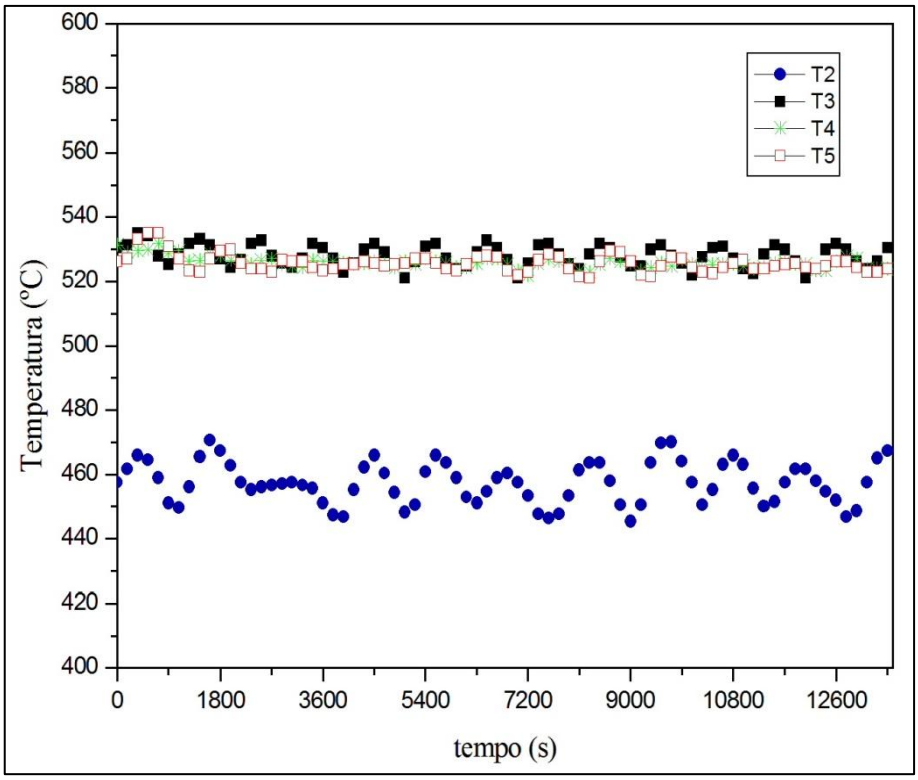


Figura 24. Evolução da temperatura na parte central do reator.

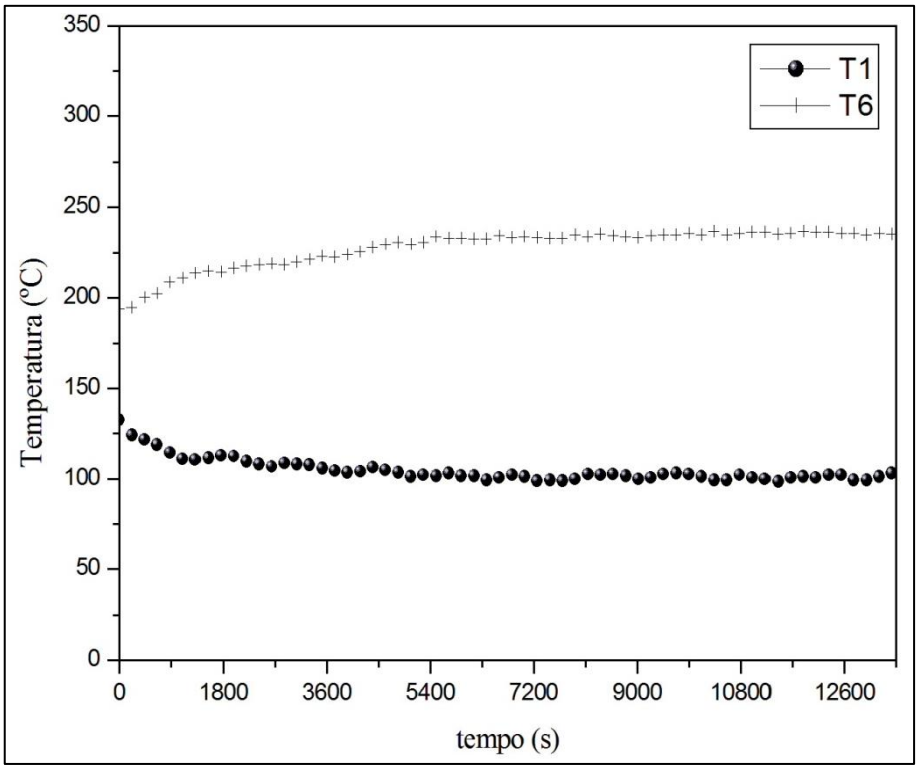


Figura 25. Evolução da temperatura na entrada (T1) e saída (T6) do reator.

Para avaliação de todos os ensaios da pirólise realizados, as Tabelas 15 e 16, apresentam as condições dos ensaios experimentais, tanto do primeiro experimento como da duplicata, com registro das temperaturas nos diversos pontos ao longo do reator, as vazões de operação e temperatura no condensador (T7).

Com os dados de operação estabeleceu-se, o desvio padrão, sendo o mais acentuado aquele dos termopares T1 e T6 tanto para os primeiros ensaios como para as duplicatas.

Como descrito anteriormente, estas temperaturas são influenciadas pelas condições de alimentação e saída dada a proximidade destes pontos com as fronteiras do sistema.

Tabela 15. Condições de operação dos experimentos (I).

Condições Operacionais	Experimentos				
	1 (I) 11 Hz/525 ºC	2 (I) 6 Hz/525 ºC	3 (I) 11 Hz/575 ºC	4 (I) 6 Hz/475 ºC	5 (I) 8,5 Hz/ 500 ºC
T1 (ºC)	95 ± 2	107 ± 19	141 ± 61	120 ± 38	127 ± 32
T2 (ºC)	487 ± 10	460 ± 10	459 ± 12	457± 6	457 ± 10
T3 (ºC)	587 ± 4	528 ± 3	485 ± 12	477 ± 2	503 ± 3
T4 (ºC)	538 ± 1	526 ± 2	481 ± 9	475 ± 2	500 ± 2
T5 (ºC)	549 ± 1	526 ± 4	480 ± 8	476 ± 3	500 ± 39
T6 (ºC)	262 ± 25	220 ± 10	203 ± 32	204 ± 9	217 ± 14
T7 (ºC)	31 ± 2	32 ± 1	32 ± 1	34 ± 1	32 ± 1
$\dot{m}$* (kg/h)	0,55	0,25	0,39	0,22	0,31

Nota: * $\dot{m}$ é a vazão mássica do experimento.

Tabela 16. Condições de operação da réplica dos experimentos (II).

Condições Operacionais	Experimentos				
	1 (II) 11 Hz/525 ºC	2 (II) 6 Hz/525 ºC	3 (II) 11 Hz/575 ºC	4 (II) 6 Hz/475 ºC	5 (II) 8,5 Hz/ 500 ºC
T1 (ºC)	109 ± 29	104 ± 6	108 ± 25	100 ± 13	107 ± 7
T2 (ºC)	434 ± 9	457 ± 6	413 ± 21	462 ± 8	427 ± 17
T3 (ºC)	533 ± 5	528 ± 3	482 ± 4	479 ± 6	505 ± 4
T4 (ºC)	535 ± 12	526 ± 2	482 ± 8	482 ± 13	502 ± 4
T5 (ºC)	534 ± 12	526 ± 2	481 ± 7	483 ± 12	502 ± 4
T6 (ºC)	242 ± 25	228 ± 10	225 ± 28	210 ± 16	231 ± 16
T7 (ºC)	35 ± 2	35 ± 1	33 ± 2	35 ± 1	31 ± 1
$\dot{m}$* (kg/h)	0,47	0,27	0,51	0,30	0,38

Nota: * $\dot{m}$ é a vazão mássica do experimento.

4.3.2 Avaliação do Consumo de Energia

O consumo energético (em termos de energia térmica) durante os experimentos é apresentado na Tabela 17. Na malha 1, o gasto de energia é menor, tanto quanto para a malha 4 que refere-se a zona do final do reator, onde a reação já foi finalizada. As malhas 2 e 3 referem-se as zonas onde provavelmente ocorrem a volatilização da matéria orgânica e as reações de craqueamento observa-se que o gasto de energia foi maior.

Tabela 17. Energia consumida por malha durante o experimento de pirólise.

Experimento	Malha 1 (kJ)	Malha 2 (kJ)	Malha 3 (kJ)	Malha 4 (kJ)	Total (kJ)
1 (I)	2372,9	4220,1	4460,1	2355,9	13409,1
1 (II)	1336,4	5568,4	5066,7	3175,1	15146,6
Média	1854,6	4894,3	4763,4	2765,6	14277,8
2 (I)	6717,7	10732,0	9328,3	6209,2	32987,2
2 (II)	6221,0	10008,8	8379,1	5354,9	29963,9
Média	6469,4	10370,4	8853,7	5782,1	31475,6
3 (I)	4060,3	7073,8	6499,6	4203,3	21836,9
3 (II)	1239,4	5244,3	4740,8	3092,3	14316,8
Média	2649,9	6159,1	5620,2	3647,8	18076,9
4 (I)	7433,2	12461,4	10959,83	7099,1	37953,5
4 (II)	5603,4	9166,7	8585,9	5616,8	28972,8
Média	6518,3	10814,1	9772,8	6357,9	33463,1
5 (I)	4943,4	8795,1	7606,7	4902,5	26247,6
5 (II)	2267,4	6951,5	5984,7	3922,4	19125,9
Média	3605,4	7873,3	6795,7	4412,4	22686,8

Com relação aos experimentos, houve consumo elevado de energia para aqueles realizados com tempo de residência maior, representados pelos experimentos 2 e 4 (frequência 6Hz), realizados a diferentes temperaturas. Quando a frequência é menor, significa que o tempo de residência é maior e, portanto necessita de mais energia para manutenção das temperaturas estabelecidas.

4.3.3 Desempenho do processo de pirólise

Os experimentos foram realizados obedecendo-se os parâmetros definidos no planejamento experimental que relaciona temperatura e tempo de residência. Esta última é

controlada pela frequência estabelecida no inversor de frequência que controla a bomba. A execução dos experimentos em duplicata visa o incremento da confiabilidade do método. Para cada experimento realizado procedeu-se o fechamento do balanço de massa para avaliar cada processo em termos do desempenho, principalmente quanto ao rendimento em fase orgânica dos produtos líquidos.

A eficiência do processo é baseada na média entre os parâmetros do primeiro experimento (I) e da duplicata (II), mostrados na Tabela 18.

Com relação à fase orgânica, com base na Tabela 18, observa-se que os resultados dos experimentos realizados a 525 ºC são influenciados pelo tempo de residência. O experimento com maior tempo de residência proporcionou menor massa da fase orgânica decorrente do aumento do craqueamento do resíduo e consequente incremento da massa na fase gasosa, isto é quanto maior for o tempo de residência, menor fração de líquidos.

Tabela 18. Resultado médio dos balanços de massa dos experimentos de pirólise e suas respectivas réplicas.

Experimento	T(ºC)/F (Hz)*	mResíduos (kg)	mSólidos (kg)	mOrgânicos (kg)	mAquosa (kg)	mGás (kg)
1	525/11	1,000	0,174	0,240	0,310	0,271
2	525/6	1,000	0,179	0,190	0,270	0,361
3	475/11	1,000	0,220	0,260	0,240	0,280
4	474/6	1,000	0,225	0,220	0,210	0,345
5	500/8,5	1,000	0,202	0,260	0,270	0,269

Nota: * T é a temperatura e Hz é a frequência de operação dos experimentos.

A massa inicial da mistura de borra de estamparia têxtil e óleo de fritura ($m_{Resíduos}$) utilizada foi de 1 kg, sendo 0,5 kg de óleo de fritura e 0,5 kg de borra de estamparia têxtil, que foi empregada, com umidade de 80%. Portanto de 1 kg de $m_{Resíduos}$ tem-se 0,5 kg de borra de estamparia, e destes, apenas 0,05 kg são sólidos voláteis que podem ser convertidos em combustíveis. Percebe-se que a fração de sólidos obtida em todos os experimentos é maior que a massa de sólidos inorgânicos (0,05 kg). Atribui-se isto ao fato de estes sólidos estarem impregnados de óleo pirolítico condensado.

A comparação entre os resultados dos experimentos 1 e 3, realizados, respectivamente, a 525 e 475 ºC, com tempos de residência similares, e mesma frequência, 11 Hz, observa-se

que a maior temperatura do processo proporciona menor massa da fase orgânica (óleo pirolítico), tendo em vista o incremento do craqueamento térmico para o processo realizado a temperatura de 525 ºC.

Os resultados da Tabela 18 foram obtidos da média aritmética dos primeiros experimentos e as respectivas duplicatas, conforme descrito no planejamento. Com a avaliação dos resultados da fase orgânica dos experimentos de pirólise percebe-se que estes são mais expressivos para os experimentos: 1 (I e II), 3 (I e II) e 5 (I e II), com as massas, de cada experimento, de 240 g, 260 g e 260 g, respectivamente.

A Tabela 19 apresenta o rendimento médio dos produtos dos experimentos da pirólise, e a fase orgânica fracionada para se obter produtos leves e pesados.

A análise do rendimento do processo com relação a fase orgânica recuperada, mostra que os experimentos 1, 3 e 5 proporcionam maior rendimento, todos realizados com frequências maiores que 6 Hz.

Tabela 19. Rendimento médio do experimento de pirólise e sua respectiva réplica (I e II).

Experimento	T(ºC)/F (Hz)*	Fase orgânica (%)	Fase aquosa (%)	Sólidos (%)	Gases (%)
1	525/11	24,0 ± 2,8	31,0 ± 7,1	17,4 ± 2,0	27,6 ± 0,8
2	525/6	19,0 ± 4,3	27,0 ± 1,4	17,9 ± 2,1	36,1± 4,9
3	475/11	26,0 ± 2,8	24,0 ± 8,5	22,0 ± 5,7	28,0 ± 11,3
4	474/6	22,0 ± 2,8	21,0 ± 1,4	22,6 ± 1,8	34,5 ± 0,4
5	500/8,5	26,0 ± 2,8	27,0 ± 4,2	20,2 ± 0,1	26,9 ± 1,5

Nota: * T é a temperatura e Hz é a frequência de operação dos experimentos.

A Figura 26 mostra os rendimentos médios de cada experimento em função das fases (líquida, sólida e gasosa). De acordo com as análises realizadas acima, os experimentos 1, 3 e 5 apresentam maior desempenho quando a análise é feita com base na fração da fase orgânica recuperada. Este comportamento está associado a frequência de operação dos ensaios que resulta no menor tempo de residência, menores frações dos gases e maior rendimento da fase orgânica.

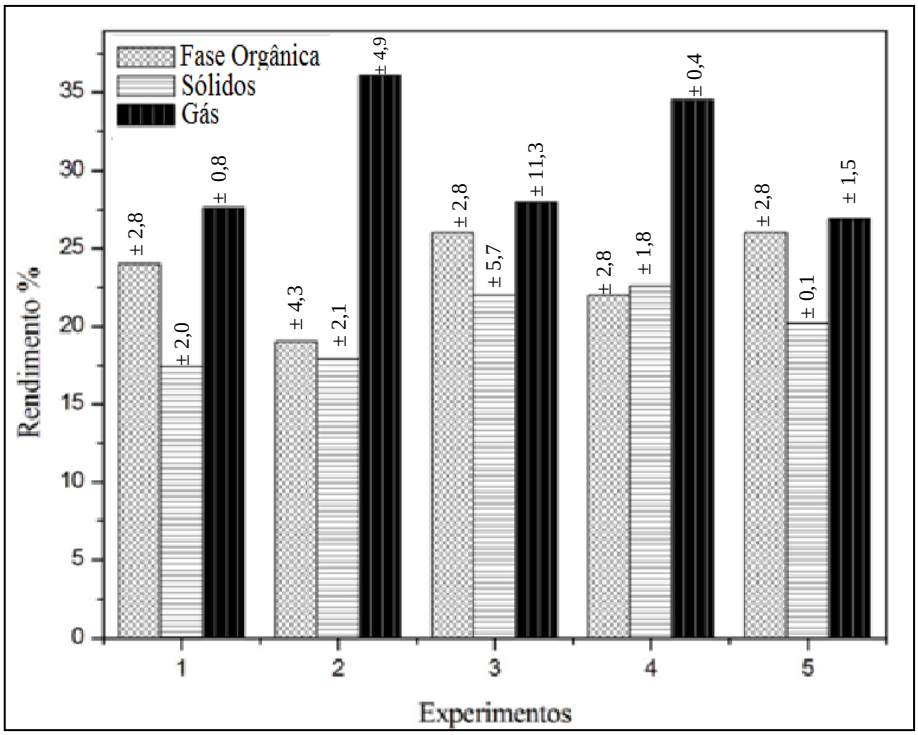


Figura 26. Rendimento médio dos produtos obtidos nos experimentos de pirólise.

4.3.4 Caracterização dos produtos da pirólise

Os produtos líquidos obtidos deste processo foram coletados, decantados e armazenados, sendo a fase aquosa descartada e a fase orgânica destilada. A Figura 27 mostra a fase aquosa e orgânica inseridas num funil de decantação.

Figura 27. Aspecto visual da fase líquida dos experimentos de pirólise.

O óleo pirolítico foi caracterizado mediante determinação da curva de destilação e análise cromatográfica que determina a composição na cadeia de hidrocarbonetos leves e pesados, em função do número de carbonos.

Descrição das curvas de destilação

As Figuras 28 e 29 apresentam as curvas de destilação das fases orgânicas obtidas do processo de craqueamento térmico dos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5, das respectivas duplicatas, da gasolina A e C e óleo diesel. As curvas de destilação estabelecem a relação entre a temperatura de ebulição dos componentes presentes na fase orgânica e o volume do vapor condensado e coletado. A determinação da curva de destilação permite conhecer a faixa de temperatura de ebulição dos componentes do óleo pirolítico. Percebe-se que as curvas dos óleos pirolíticos estudadas neste trabalho apresentam características de destilação semelhantes as do óleo diesel. A gasolina A e C apresentam hidrocarbonetos na faixa de C_4-C_{12}, portanto, compostos com ponto de ebulição menores (WIEDEMANN *et al*., 2005).

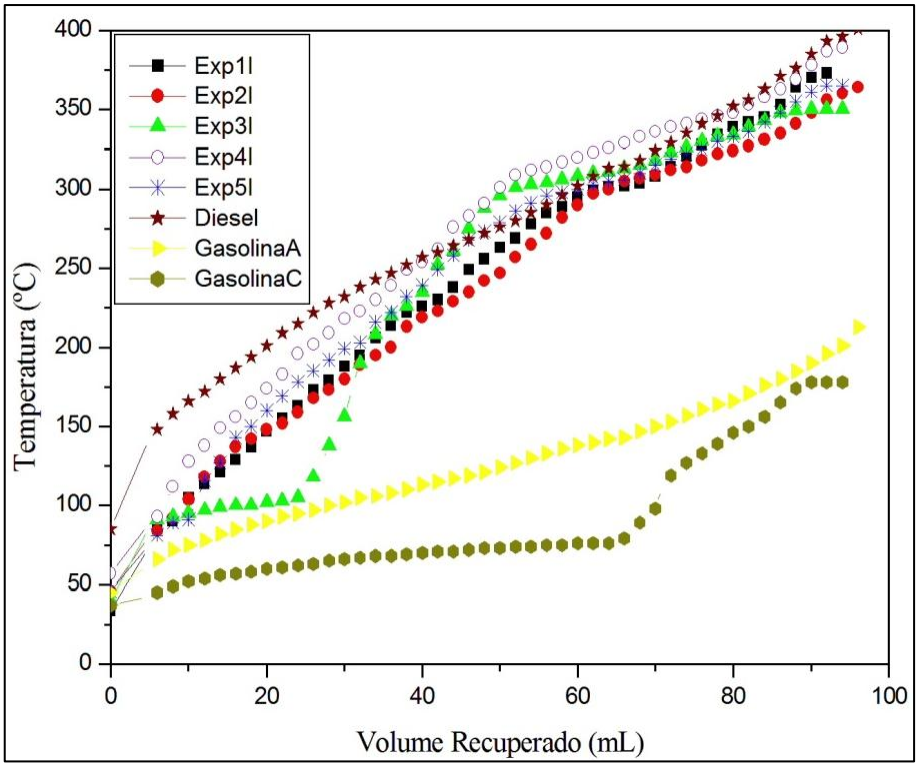


Figura 28. Curvas de destilação da fase orgânica dos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 (I), Gasolina A e C e Diesel.

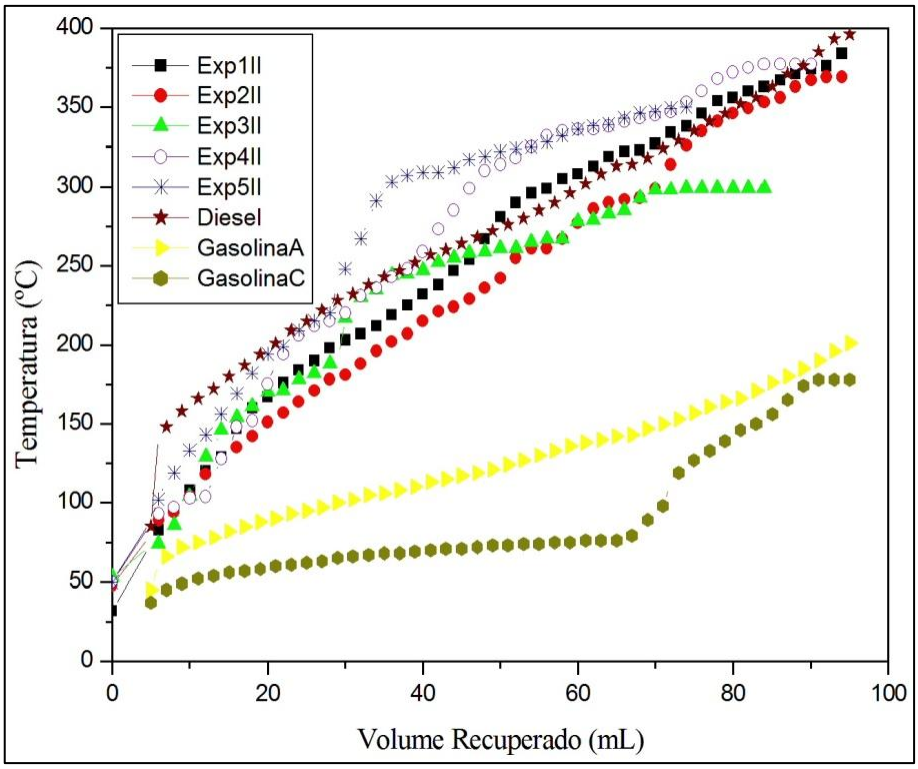


Figura 29. Curvas de destilação da fase orgânica da réplica dos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 (II), Gasolina A e C e Óleo Diesel.

Observa-se na Figura 28 o aumento acentuado da temperatura de ebulição com o volume, principalmente para o experimento 4 realizado a 475 ºC e 6 Hz. As temperaturas de ebulição dos produtos obtidos deste experimento são mais acentuadas, provavelmente, por concentrarem frações de hidrocarbonetos com maior número de carbonos. A comparação destes resultados com aqueles oriundos do experimento 3, realizado a 11 Hz e na mesma temperatura, mostra a influência do tempo de residência sobre o teor de hidrocarbonetos leves. Os resultados do experimento 3 apresentam menores temperaturas de ebulição, portanto, maior concentração de componentes leves, se comparado com o experimento 4.

A análise das curvas do experimento 1, realizado a 525 ºC e 11 Hz, e comparando-o com o experimento 2, realizado na mesma temperatura e frequência de 6 Hz, permite observar que o tempo de residência influencia na qualidade dos produtos obtidos. Nesta análise observa-se que a curva do experimento 2 apresenta menores temperaturas de ebulição, se comparado com o experimento 1, ressaltando-se que temperaturas altas e maior tempo de residência favorecem a obtenção de produtos mais leves. Este comportamento pode ser observado também para a duplicata dos experimentos 1 e 2 apresentadas na Figura 29.

Para definir as condições experimentais de melhor desempenho, foi realizado o experimento 5 nas condições de temperatura e frequência intermediárias aos demais

experimentos, conforme descrito no planejamento experimental, tendo temperatura 500 ºC e frequência de 8,5 Hz. Sendo que as suas curvas (Figura 29) evidenciam comportamento intermediário aos resultados oriundos dos experimentos 1, 2, 3 e 4.

A Tabela 20 apresenta os resultados do fechamento dos balanços de massa provenientes dos experimentos de curvas de destilação, a pressão atmosférica, da fase orgânica.

Tabela 20. Resultados do fechamento dos balanços de massa das curvas de destilação dos experimentos e suas respectivas réplicas.

Experimento	Volume da fase orgânica (mL)	Massa da fase orgânica (g)	Volume condensado (mL)	Massa do condensado (g)	Resíduo sólido (g)	Perda (g)	Temperatura máxima (ºC)
1 (I)	100	83,69	93	75,88	2,84	4,97	373
1 (II)	100	83,01	95	77,70	2,03	3,38	386
2 (I)	100	83,16	96	78,25	2,70	2,21	364
2 (II)	100	82,13	94	75,95	2,25	3,93	369
3 (I)	100	85,01	94	78,01	2,57	4,43	350
3 (II)	100	83,56	84	67,57	9,88	6,11	299
4 (I)	100	83,45	95	77,73	2,79	2,93	389
4 (II)	100	84,03	90	74,12	2,99	6,92	377
5 (I)	100	82,83	94	76,38	3,34	3,11	365
5 (II)	100	82,75	94	76,14	3,25	3,36	351

As análises das curvas dos experimentos 1, 2, 3 e 4 possibilitam concluir que as temperaturas mais altas e tempos de residência maiores, são as condições mais favoráveis para obtenção de hidrocarbonetos com estruturas moleculares menores. Tempos de residência menores e menores temperaturas favorecem a obtenção de produtos mais pesados.

Análise Cromatográfica dos produtos da pirólise

A cromatografia é uma técnica de análise utilizada para a identificação e quantificação de espécies químicas presentes em misturas de gases ou líquidos. Esta análise foi utilizada, neste trabalho, para avaliar o teor de hidrocarbonetos presentes na amostra da fase orgânica dos produtos de craqueamento térmico do resíduo gorduroso, em termos de número de carbonos na cadeia carbônica.

A Tabela 21 apresenta a composição química do óleo pirolítico dos experimentos realizados conforme o planejamento experimental e suas respectivas duplicatas. Comparando

os experimentos 1 e 2 realizados a mesma temperatura (525 ºC), e tempos de residência diferentes (frequências de 11 e 6 Hz, respectivamente) pode-se verificar que o número de compostos na faixa de C_4-C_{10} é maior para o experimento 2. Atribui-se isto devido ao maior tempo de residência do experimento 2, o que favorece a quebra das cadeias carbônicas em moléculas menores.

Avaliando os experimentos 3 e 4 também realizados a mesma temperatura (475 ºC) e frequências de 11 e 6 Hz, respectivamente, percebe-se que o comportamento da réplica do experimento 3 (II) com relação ao experimento 4 é similar aos experimentos 1 e 2 descritos anteriormente. Comportamento este não é observado no experimento 3 (I), que apresentou 54,13 % de C_4-C_{10} fração superior ao esperado. Isto se deve ao fato deste experimento ter apresentado maior instabilidade térmica que pode ser constatada no elevado desvio padrão das temperaturas apresentados na Tabela 15 da página 53. Estas oscilações no controle deste experimento podem ser observadas nos perfis de temperatura apresentados na Figura 53 (a) da página 92 do Apêndice A.

Tabela 21. Distribuição de número de carbonos do óleo pirolítico dos experimentos de pirólise e suas respectivas réplicas.

Faixa	EXP 1	(%)	EXP 2	(%)	EXP 3	(%)	EXP 4	(%)	EXP 5	(%)
	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)
C4-C10	45,90	36,85	47,25	42,26	54,13	27,56	39,21	32,22	38,95	35,52
C11	6,26	6,11	8,18	7,11	4,12	3,77	6,49	5,44	5,74	5,91
C12	5,74	5,74	7,15	6,16	4,98	4,55	6,67	5,23	7,01	5,57
C13	4,30	4,14	4,85	4,29	2,93	2,87	4,72	3,38	4,52	3,84
C14	3,44	3,68	4,52	3,96	2,60	3,03	4,23	3,51	4,22	3,62
C15	3,13	3,17	3,70	3,40	2,49	2,86	3,99	2,97	3,56	3,18
C16	3,62	3,89	4,15	3,82	3,00	3,57	4,03	3,52	4,25	3,88
C17	2,02	2,06	2,45	2,29	1,80	2,12	3,04	1,97	2,62	2,31
C18	1,19	1,28	1,28	1,26	0,98	1,25	1,10	1,14	1,59	1,25
C19	3,10	3,32	3,33	3,71	3,21	4,10	3,69	3,97	4,21	4,12
C20	4,37	5,07	1,86	4,32	3,29	6,85	3,18	4,33	3,64	5,06
C21	9,08	10,57	5,85	11,0	7,63	16,25	9,69	9,58	8,19	12,28
C22	2,99	9,88	3,02	2,38	6,68	9,61	3,42	5,37	6,30	6,48
C23	2,55	0,29	0,72	2,83	1,09	2,55	1,99	7,17	1,42	3,65
C24	0,00	0,91	0,57	0,63	0,12	2,72	1,95	1,65	2,59	0,00
C25	1,44	0,58	0,57	0,00	0,67	3,70	0,75	0,10	0,85	2,94
C26	0,85	2,47	0,56	0,56	0,27	2,65	1,85	8,45	0,34	0,39
Soma	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

- **Experimento 1 e 2 (I e II)**

A Figura 30 apresenta a distribuição da composição em termos de número de carbonos na cadeia carbônica, presentes na fase orgânica dos experimentos 1 e 2 (I), realizados a 525 ºC e frequências de 11 e 6 Hz, respectivamente.

Na Figura 30, observa-se que o percentual de carbonos na faixa de C_4 a C_{10} representa índices mais expressivos, que atingem patamares de 46 e 47%, respectivamente. Como descrito anteriormente, o tempo de residência destes experimentos proporciona a diferença nas concentrações de hidrocarbonetos na faixa de C_4 a $C_{10,}$ registrada também com os dados do experimento realizado em duplicata (Figura 31). A faixa de carbonos C_4 a C_{10} descrita anteriormente constitui-se no principal referencial da gasolina e representa hidrocarbonetos com teores de carbonos com característica de combustíveis mais leves, e de maior volatilidade e menores temperaturas de ebulição.

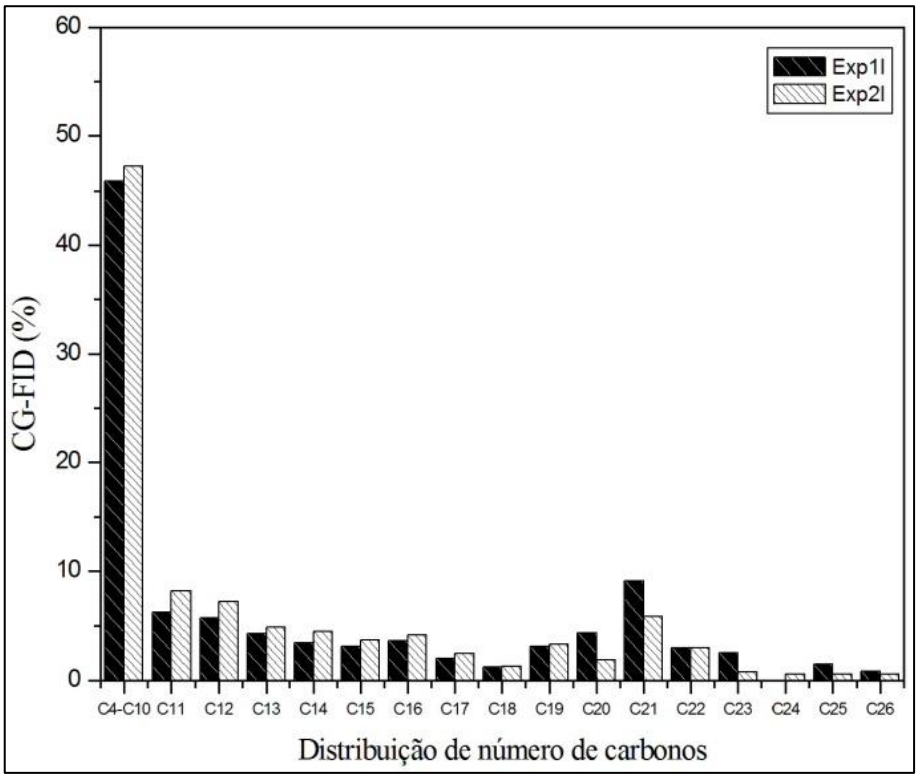


Figura 30. Distribuição de número de carbonos da fase orgânica dos experimentos 1 e 2 (I).

Observou-se, nesta análise, a presença de hidrocarbonetos com estruturas moleculares de C_{11} até C_{26}, distribuídos quase uniformemente nas amostras das fases orgânicas avaliadas neste trabalho. Para todos os casos, os dados do experimento 2, apresentam, na sua generalidade, maior concentração destes hidrocarbonetos se comparados com os dados

obtidos do experimento 1. É possível concluir que o tempo de residência influencia diretamente na distribuição das frações destes componentes na fase orgânica.

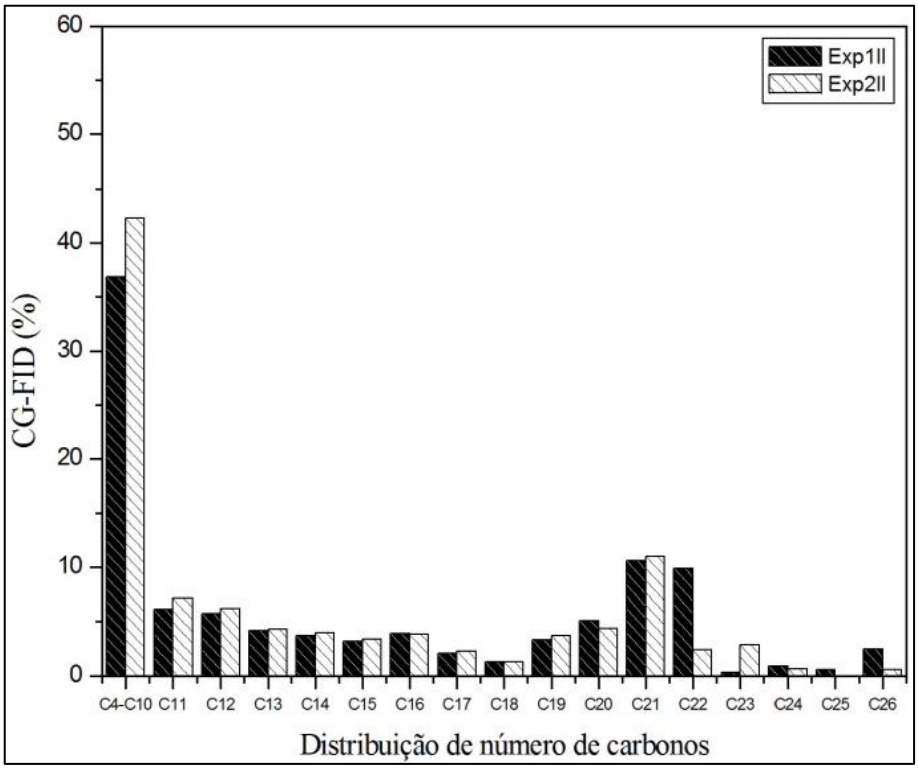


Figura 31. Distribuição de número de carbonos da fase orgânica dos experimentos 1 e 2 (II).

- **Experimento 3 e 4 (I e II)**

Os experimentos 3 e 4 foram realizados a 475 ºC e frequência de 11 e 6 Hz, respectivamente, a fase orgânica desses experimentos caracterizada por análise cromatográfica, e a distribuição de número de carbonos provenientes desta análise pode ser observada na Figura 32. Similarmente aos dados oriundos dos experimentos 1 e 2, maior fração de hidrocarbonetos com número de carbonos entre C_4 e C_{10}, foi obtida do experimento 3 realizado com frequência de 11 Hz, comportamento inverso dos dados obtidos dos experimentos realizados em duplicata (Figura 33).

Quanto ao C_{21} do experimento 3, observou-se percentual maior para a réplica referente ao número de carbonos. Os hidrocarbonetos com número de carbonos maiores que C_{10}, distribuem-se em menores percentuais nas amostras da fase orgânica dos experimentos 3 e 4 analisados, todos com percentuais similares. Contudo, a frequência utilizada em cada experimento proporciona tempos de operação diferentes o que evidencia a oscilação de frações de hidrocarbonetos com carbonos entre C_{12} e C_{26}.

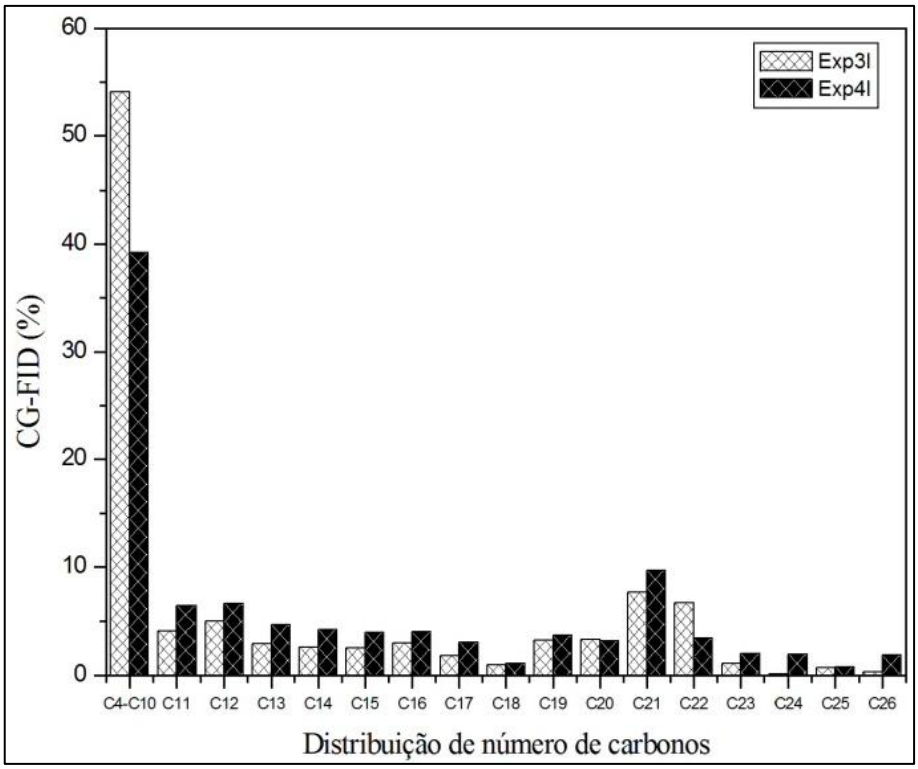


Figura 32. Distribuição de número de carbonos da fase orgânica dos experimentos 3 e 4 (I).

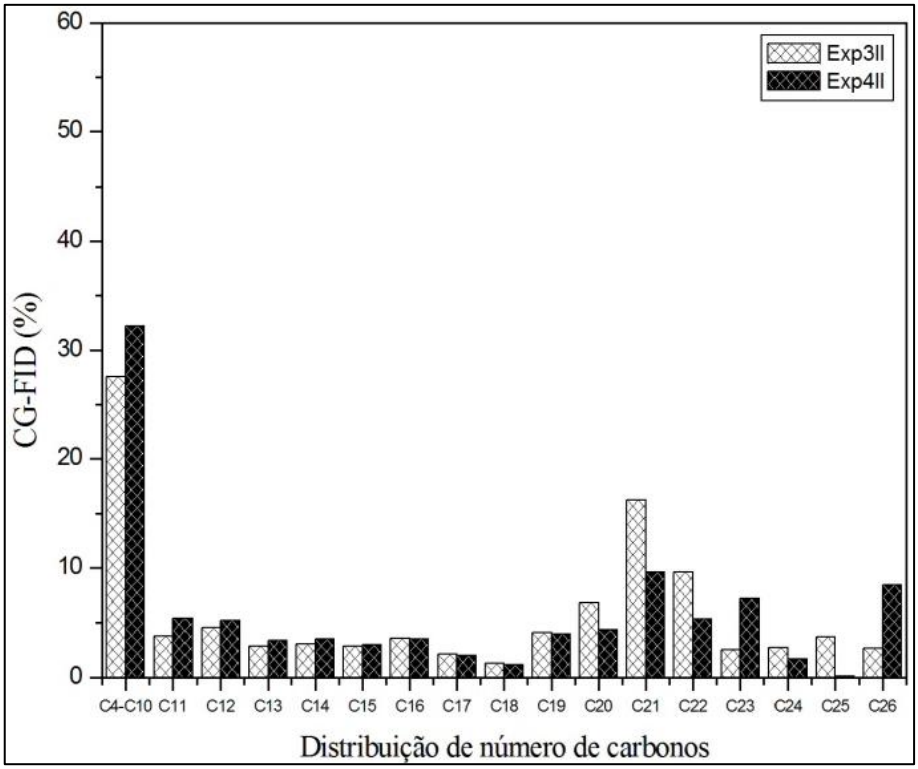


Figura 33. Distribuição de número de carbonos da fase orgânica dos experimentos 3 e 4 (II).

- **Experimento 5 (I e II)**

O experimento 5 constituiu-se no ponto central do planejamento, e avaliado, quanto aos teores de hidrocarbonetos presentes na fase orgânica (Figura 34), que concentram percentuais de hidrocarbonetos na faixa de C_4 até C_{10}, com concentrações de 38 %, enquanto os hidrocarbonetos com maior número de carbonos distribuem-se em percentuais variáveis.

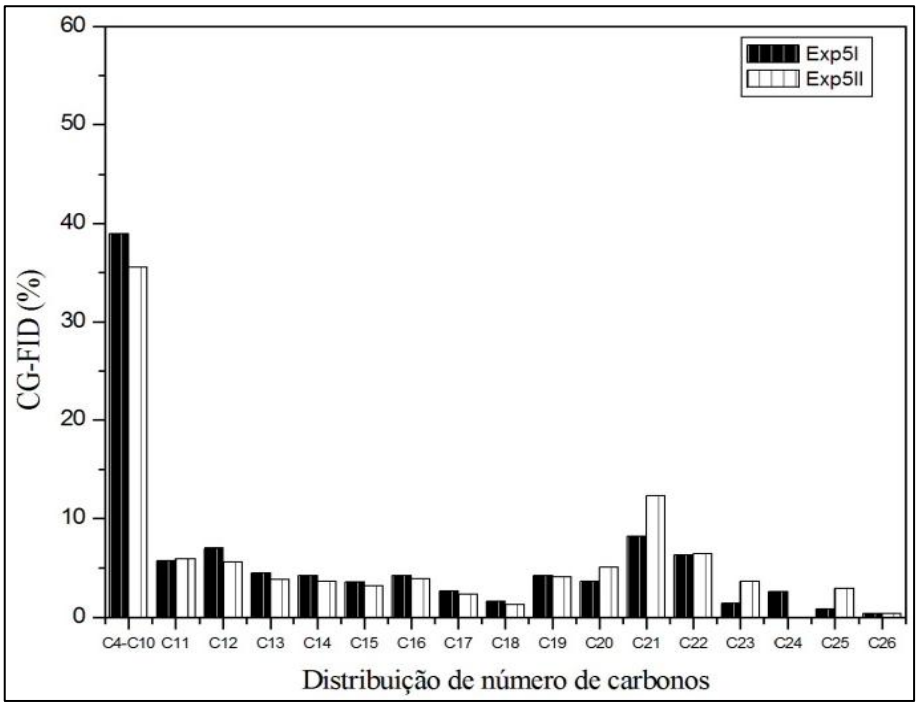


Figura 34. Distribuição de número de carbonos da fase orgânica dos experimentos 5 e sua duplicata (I e II).

4.3.5 Fracionamento da fase orgânica

O processo de pirólise dos experimentos resultou na obtenção do óleo pirolítico com uma série de hidrocarbonetos com cadeias variadas. Este óleo foi purificado e fracionado para se obter produtos combustíveis com várias faixas de temperatura de ebulição. O fracionamento da fase orgânica (óleo pirolítico) foi realizado por destilação fracionada com uso de coluna conforme descrito na metodologia, com o intuito de separar misturas com diferentes pontos de ebulição, enriquecendo a fração no componente mais volátil da mistura na fase vapor, enquanto a fase líquida, com ponto de ebulição maior, concentra os compostos mais pesados e com cadeias carbônicas maiores.

O fracionamento possibilita quantificar e avaliar o rendimento do óleo pirolítico dos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5. A temperatura de ebulição da fase leve situou-se na faixa de 30 até 180 ºC. A purificação por destilação fracionada resultou na formação de duas fases sendo a fase inferior separada por decantação (Figura 35). Para realizar o fracionamento foi utilizado todo o óleo pirolítico obtido, procedeu-se a mistura das fases orgânicas provenientes do experimento e das respectivas réplicas como incremento de volume.

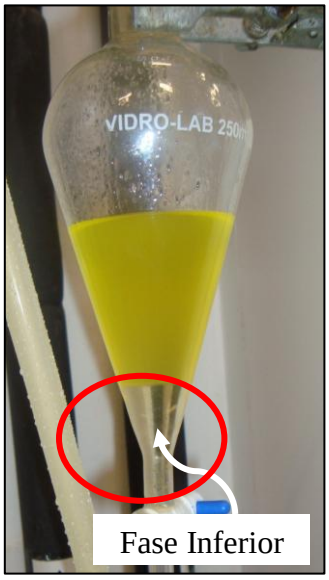


Figura 35. Decantação da fase leve do óleo pirolítico.

Com o fechamento dos balanços de massa da destilação do óleo pirolítico, apresentado na Tabela 22, avaliou-se os resultados e os dados comparados entre si. Onde a massa de óleo pirolítico de cada experimento é resultado da soma das frações da fase orgânica do experimento principal e da respectiva duplicata.

Tabela 22. Resultado dos balanços de massa do fracionamento do óleo pirolítico.

Experimento	T(ºC)/F (Hz)*	mÓleo Pirolítico (g)	mFase Leve (g)	mFase Infeior (g)	mFase Pesada (g)	mBorra Fundo (g)	mPerdas (g)
1	525/11	353,00	116,01	3,13	185,82	26,36	1,68
2	525/6	268,28	93,93	2,36	136,48	21,07	4,15
3	475/11	277,15	52,27	9,14	196,53	10,97	8,10
4	474/6	296,31	65,02	5,42	177,12	36,94	1,79
5	500/8,5	366,68	75,90	65,30	201,28	12,35	2,20

Nota: * T é temperatura e F é a frequência de operação dos experimentos.

Concluídos os experimentos de destilação, procedeu-se o fechamento dos balanços de massas como descrito na metodologia, o que possibilitou avaliar o rendimento de cada fase para os experimentos 1, 2, 3, 4, e 5, para as fases leve e pesada.

A Tabela 23 apresenta o rendimento dos produtos obtidos por fracionamento do óleo pirolítico, e se observa que o maior rendimento com relacão a fase leve (30-180 ºC), foi o proveniente do experimento 2 – 35,05 %, seguido pelos experimentos 1-32,86 %; 4-21,96 %; 5 – 20,68 % e 3 – 18,87 %, respectivamente. Para a fase pesada (acima de 180 ºC) foi constatado que o maior rendimento foi obtido do experimento 3 – 70,95 %, seguido pelos experimentos 4 – 59,84 %; 5 (I e II) – 54,85 %; 1 (I e II) – 52,64 % e 2 (I e II) – 50,93 %, respectivamente.

Wiggers *et al.* (2009 (a)) realizou a destilação de bio-óleo obtido a partir da pirólise a 525 ºC de óleo residual de peixe tendo trabalhado na faixa de temperatura entre 30 e 220 ºC e obtido o rendimento para a fase leve de 35,86 %, rendimento similar ao da fase leve do experimento 2, com 35,05 %, realizado também a 525 ºC e frequência de 6 Hz, enquanto que para a fase pesada (150-400 ºC) o rendimento foi de 34,83 %, abaixo do rendimento dos experimentos descritos neste trabalho, principalmente quando comparado com a fase pesada do experimento 3 que apresentou rendimento de 70,95 % .

Wiggers *et al.* (2009 (b)) realizou também a destilação do bio-óleo produzido a partir do craqueamento de óleo de soja a 525 ºC. O autor fracionou o bio-óleo em duas fases, com a fase leve obtida na faixa de temperatura de ebulição de 30-220 ºC, que resultou no rendimento de 32 e 30 % para os experimentos 5 e 6, respectivamente. Para a fase pesada avaliada na faixa de 150-400 ºC o rendimento foi de 62 % para os experimentos 5 e 6. Os resultados do autor podem ser comparados com os experimentos 1 e 2 para a fase leve, com rendimentos similares.

Murugan *et al*. (2009) realizaram pirólise de pneus e obtiveram rendimento da destilação da fase leve (70-210 ºC) de 30 %, percentuais inferiores aos rendimentos anteriormente descritos.

Na Tabela 23 avaliando-se a fase leve, percebe-se que o maior rendimento foi obtido do experimento 2, com 35,05 %, experimento realizado a 525 ºC e frequência de 6 Hz, que pode ser comparado com o experimento 1 realizado na mesma temperatura mas desta vez com frequência de 11 Hz, portanto menor tempo de residência.

Tabela 23. Rendimentos do fracionamento do óleo pirolítico.

Experimento	Fase Leve (%)	Fase Inferior (%)	Fase Pesada (%)	Borra (%)	Perdas (%)
1 (I) e (II)*	32,86	0,89	52,64	7,47	6,14
2 (I) e (II)*	35,05	0,88	50,93	7,86	5,28
3 (I) e (II)*	18,87	3,30	70,95	3,96	2,92
4 (I) e (II)*	21,96	1,83	59,84	12,48	3,98
5 (I) e (II)*	20,68	17,79	54,84	3,37	3,32

Nota: * a fração do óleo do experimento foi misturada com a da sua respectiva réplica como incremento de volume.

Os dados confirmam que os experimentos com mesma temperatura e tempo de residência maior proporcionam maior fracionamento, concentrando-se mais os compostos de menor ponto de ebulição. Esta análise é similar a do experimento 3 e 4, realizados a 475 ºC e frequência de 11 e 6 Hz, respectivamente, com rendimento maior de fase leve para o experimento realizado com frequência de 6 Hz e portanto maior tempo de residência (experimento 4). Para a fase pesada, observou-se maior rendimento do experimento 3, realizado a 475 ºC e frequência de 11 Hz. Comparado com o experimento 4 realizado a 6 Hz, percebe-se massas menores da fase pesada, o que possibilita concluir que temperatura e tempo de residência menores favorecem a recuperação da fase leve com alto rendimento. Por outro lado, tempos menores de residência reduzem o contato do material pirolisado com o calor o que resulta em quebras limitadas das estruturas moleculares, proporcionando-se menores frações da fase leve.

Para o experimento 1, o rendimento da fase pesada é maior do que o do experimento 2 realizado com frequência de 6 Hz. O comportamento referenciado pode ser observado na Figura 36 que mostra o rendimento do fracionamento do óleo pirolítico dos experimentos 1, 2, 3, 4, e 5. Para o experimento 5, realizado com temperatura de 500 ºC e frequência de 8,5 Hz, observou-se depois da destilação maior de massa de fase inferior.

Com as análises dos dados de rendimentos do fracionamento do óleo, baseado no percentual do óleo pirolítico, pode-se concluir que maiores rendimentos de produtos líquidos similares à gasolina e óleo diesel foram do experimento 3 (89,82 %) seguido pelos experimentos 2 (85,98 %), 1 (85,50 %), 4 (81,80 %) e 5 (75,52 %).

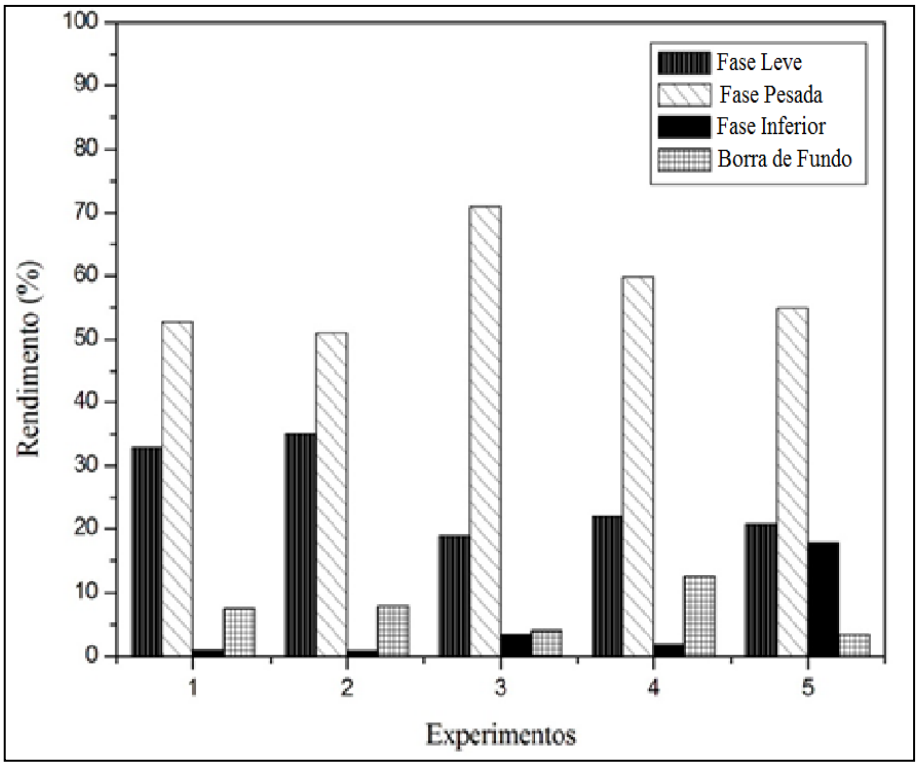


Figura 36. Rendimento do fracionamento do óleo pirolítico dos Experimentos 1, 2, 3, 4 e 5.

A Tabela 24 ilustra a massa inicial de resíduos utilizada, a massa da fase orgânica, óleo pirolítico, e suas respectivas frações, representadas pelas fases leves e pesadas. Com os dados obtidos pode-se obsevar que a produção de óleo pirolítico é maior para o experimento 3 e 5, seguido pelos experimentos 1, 4 e 2.

Tabela 24. Resultados dos experimentos realizados em relação a massa inicial de resíduos.

Experimento (I + II)	m Resíduos (kg)	m Sólidos (kg)	m Gás (kg)	m Aquosa (kg)	m Orgânicos (Total) (kg)	m Fase Leve (kg)	m Fase Pesada (kg)
1	2,0	0,348	0,542	0,620	0,480	0,116	0,186
2	2,0	0,358	0,722	0,540	0,380	0,094	0,136
3	2,0	0,440	0,560	0,480	0,520	0,052	0,197
4	2,0	0,450	0,690	0,420	0,440	0,065	0,177
5	2,0	0,404	0,538	0,540	0,520	0,076	0,201

Análise Cromatográfica dos produtos do fracionamento do óleo pirolítico

Depois dos procedimentos de cortes do óleo pirolítico que resultaram na obtenção de fase leve (compostos na faixa da gasolina) e fase pesada (compostos na faixa do óleo diesel), estes produtos foram analisados, utilizando-se a cromatografia gasosa (Tabela 25).

Tabela 25. Composição química das frações leves e pesada do óleo pirolítico.

Faixa	Fase Leve 1 (%)	Fase Leve 2 (%)	Fase Leve 3 (%)	Fase Leve 4 (%)	Fase Leve 5 (%)	Gasolina C (%)	Fase Pesada 1 (%)	Fase Pesada 2 (%)	Fase Pesada 3 (%)	Fase Pesada 4 (%)	Fase Pesada 5 (%)	Diesel (%)
C4-C10	67,20	70,73	81,46	71,52	69,38	97,68	12,80	10,11	13,37	15,32	14,82	21,42
C11	11,12	15,00	10,62	13,54	11,87	0,06	4,52	4,28	4,93	6,11	5,04	6,88
C12	7,15	8,96	5,19	6,97	6,72	0,04	6,09	7,53	6,68	9,19	7,31	7,67
C13	2,46	2,59	1,31	1,27	1,49	0,05	5,80	7,71	5,96	7,81	6,81	8,45
C14	1,17	1,31	0,61	0,61	0,66	0,06	5,09	8,40	4,82	6,12	5,66	9,01
C15	0,66	0,64	0,35	0,36	0,35	0,06	7,67	9,41	8,07	9,18	8,81	6,90
C16	0,31	0,33	0,18	0,17	0,17	0,05	7,67	9,69	7,87	9,01	8,50	6,15
C17	0,07	0,08	0,06	0,07	0,06	0,06	7,91	9,65	9,00	9,66	9,38	6,29
C18	0,06	-0,01	0,04	0,03	0,03	0,05	3,85	4,25	4,12	4,37	4,32	5,04
C19	0,19	0,05	0,07	1,24	3,06	0,04	4,43	4,99	4,26	3,74	3,91	4,24
C20	1,96	0,21	0,10	2,15	6,22	0,41	6,67	5,03	5,65	3,16	5,36	3,69
C21	3,29	0,08	0,01	1,08	-	0,04	10,13	8,39	9,61	4,41	9,39	3,15
C22	4,15	0,04	-	0,99	-	0,04	4,75	5,04	5,62	4,93	5,91	2,96
C23	0,19	-	-	-	-	0,04	2,70	0,76	0,74	1,25	1,35	2,38
C24	0,03	-	-	-	-	0,04	2,22	0,44	0,68	0,91	0,91	2,09
C25	-	-	-	-	-	0,04	0,28	1,99	4,09	2,73	0,40	1,59
C26	-	-	-	-	-	1,25	7,42	2,34	4,53	2,09	2,11	2,10
C28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,357
Soma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

A análise da Tabela 25 mostra a necessidade de aprimorar os processos de purificação dos produtos para incrementar as frações de C_4-C_{10} abaixo de 82 %, parâmetro que atinge concentração de 97,68 % na gasolina. Por outro lado, as fases pesadas concentram hidrocarbonetos na faixa de C_4-C_{10} com percentuais abaixo de 21,42 %, recomendado para o diesel. As frações dos demais componentes na fase pesada são acentuadas, se comparadas com as do diesel.

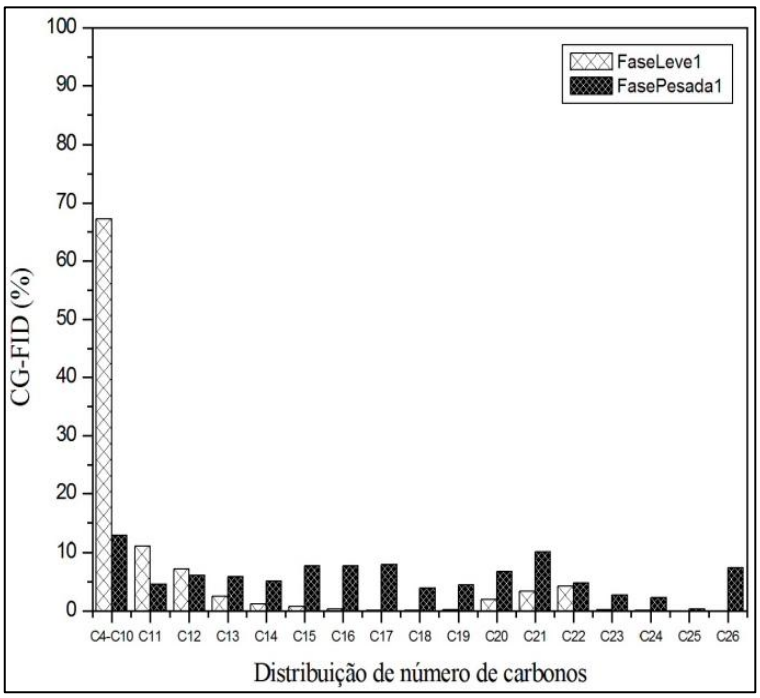


Figura 37. Distribuição de número de carbonos das fases leve e pesada do experimento 1.

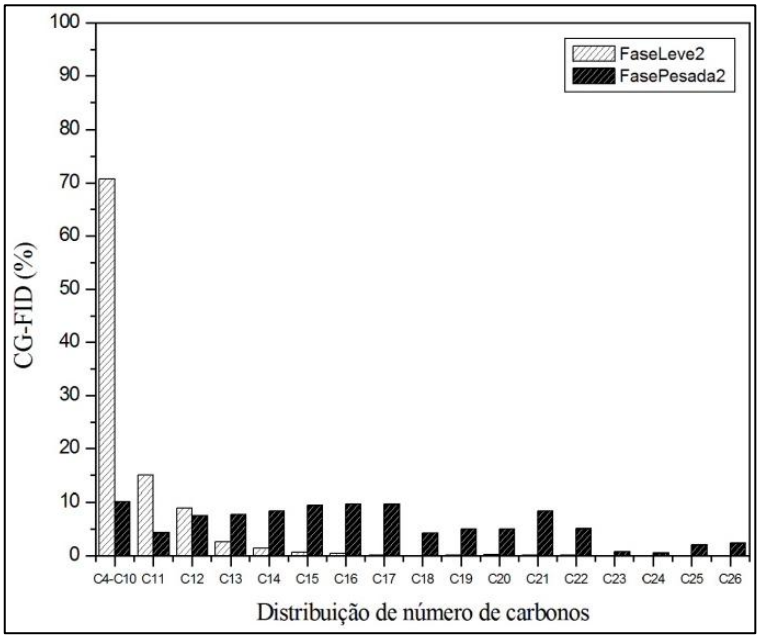


Figura 38. Distribuição de número de carbonos das fases leve e pesada do experimento 2.

Os experimentos 1 e 2 das Figuras 37 e 38 comparam o teor de carbonos da fase leve e pesada, observa-se que esta fase concentra, essencialmente, hidrocarbonetos com estruturas que incorporam número de carbonos de C_4 até C_{10}, na faixa de 67 %. A fase pesada concentra, em proporções menores C_4-C_{10} com percentual médio de 11,46 %, incorpora também componentes com maior número de carbono, nas suas estruturas.

Análise similar a das Figuras 37 e 38 foi feita das fases obtidas dos experimentos 3 e 4 apresentadas nas Figuras 39 e 40, e observa-se comportamento similar, isto é, a fase leve incorpora essencialmente frações de hidrocarbonetos com estrutura molecular entre C_4 até C_{10}, e com ausência de hidrocarbonentos com estruturas moleculares com mais de 12 carbonos.

O percentual de componentes nesta faixa de hidrocarbonentos é superior a 80 % para o experimento 3, e aproximadamente, 70 % para o experimento 4.

A fase pesada concentra frações distribuidas em toda a faixa de componentes avaliados, principalmente entre C_4 e C_{22}, sendo que C_4-C_{10} representa percentual de 13 % para a fase pesada do experimento 3 e 15 % para a fase pesada do experimento 4.

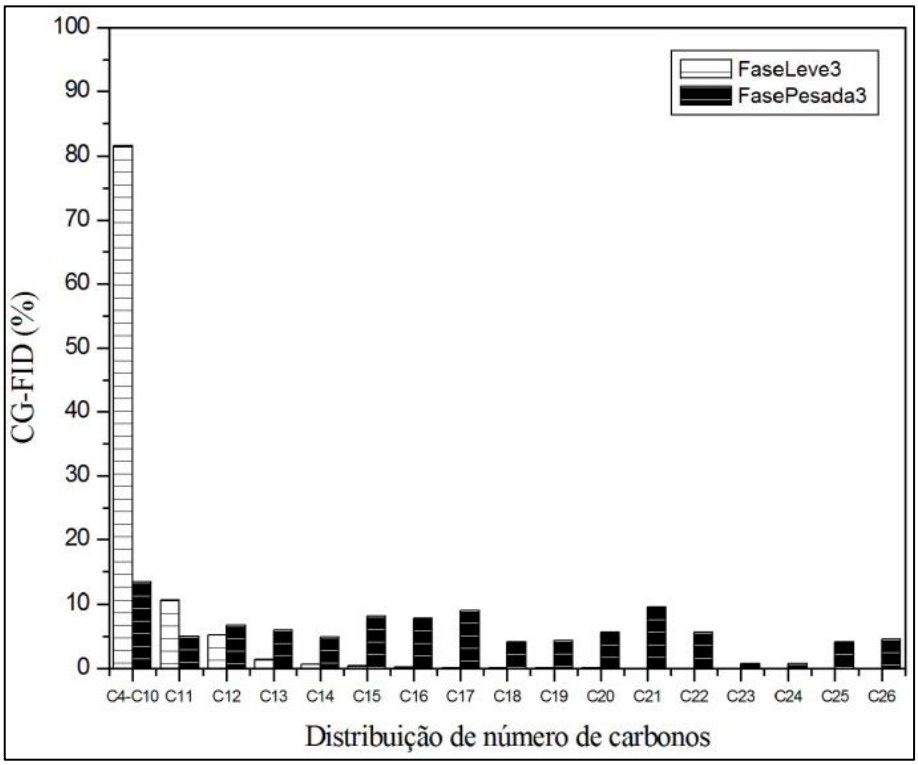


Figura 39. Distribuição de número de carbonos das fases leve e pesada do experimento 3.

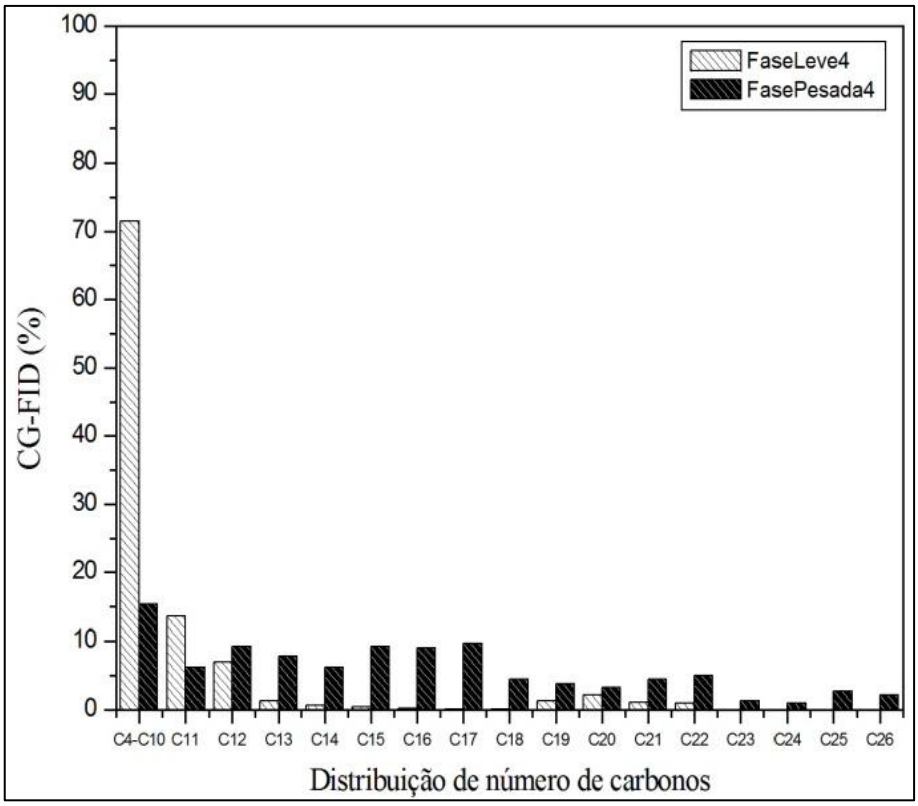


Figura 40. Distribuição de número de carbonos das fases leve e pesada do experimento 4.

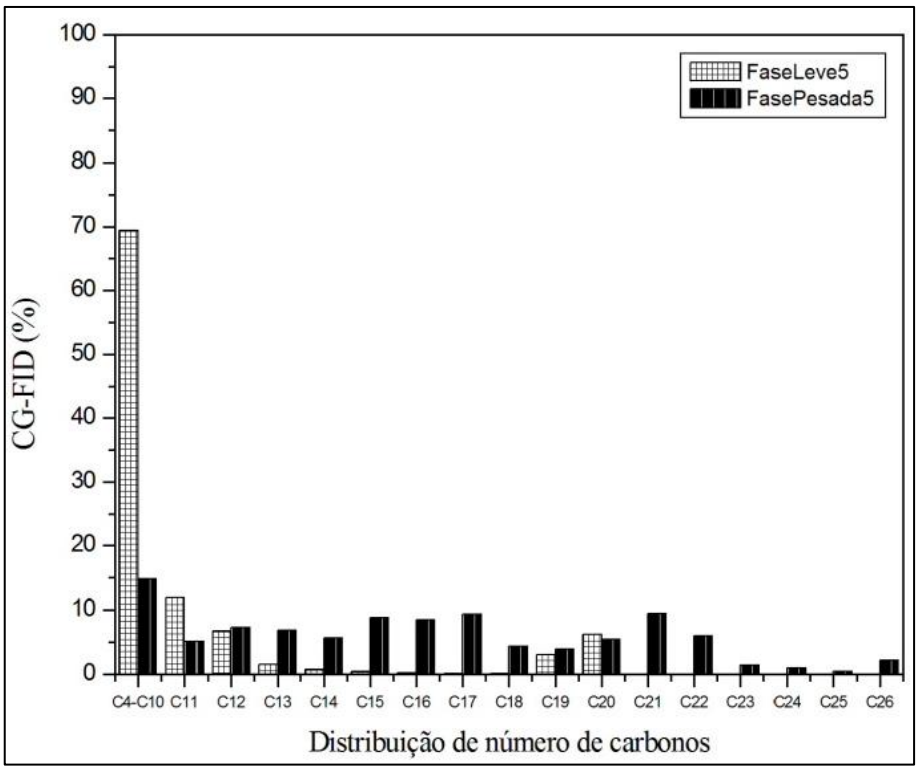


Figura 41. Distribuição de número de carbonos da fase leve e fase pesada do experimento 5.

A Figura 41 apresenta o número de carbonos da fase leve e da fase pesada do óleo pirolítico do experimento 5 que apresenta comportamento similar aos demais experimentos, quanto a distribuição de hidrocarbonetos por número de carbonos.

Para melhor realce destes resultados, faz-se a comparação com os resultados obtidos da caracterização da gasolina de forma a se identificar a similaridade entre os dois combustíveis.A fase leve do fracionamento do óleo pirolítico dos experimentos de pirólise, com ponto de ebulição na faixa de 30 até 180 ºC é comparada com a gasolina de petróleo fóssil, com cadeias carbônicas menores, na faixa de C_4 a C_{10}. A caracterização por cromatografia determinou a distribuição de número de carbonos em cada uma das fases, resultantes da destilação fracionada da fase orgânica.

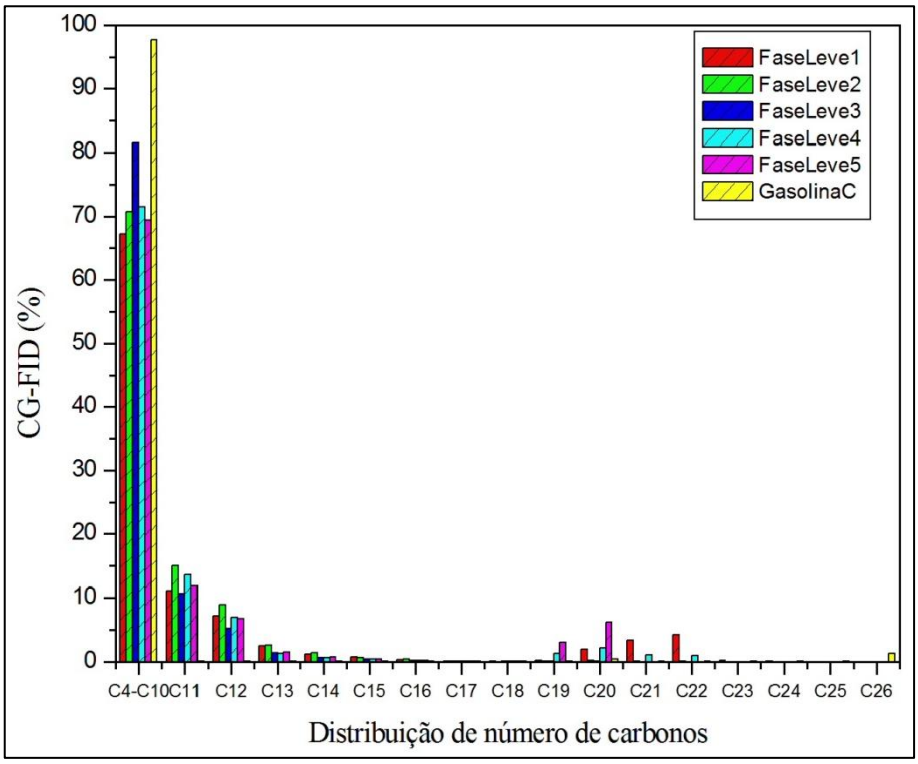


Figura 42. Distribuição de número de carbonos da fase leve dos Experimentos 1, 2, 3, 4, 5 e Gasolina C.

Para a fase leve, Figura 42, do experimento 1 (Fase Leve 1), percebe-se frações menores para hidrocarbonetos de C_4 a C_{10}, devido ao tempo de residência que aumenta o fracionamento das cadeia carbônicas. Comparando a fase leve 1 (experimento 1) com a fase leve 3 (experimento 3), percebe-se que o experimento 3 apresenta teores maiores de número de carbonos na faixa de C_4 a C_{10}.

Na Figura 42 a Fase Leve 3 (experimento 3) concentra mais hidrocarbonetos na faixa de C_4-C_{10} se comparada com a Fase Leve 4 (experimento 4). Estes experimentos foram realizados com frequência de 11 e 6 Hz, respectivamente. Para as fases leves obtidas dos experimentos citados, realizados com a mesma frequência de 6 Hz, à 525 ºC (experimento 2) e a 475 ºC (experimento 4) percebe-se a similaridade numérica das frações nas fases, com ligeira superioridade para o experimento 4.

Os dados das análises cromatográficas das fases leves dos experimentos foram comparados entre si, revelando que a distribuição de número de carbonos é acentuada na faixa de C_4 a C_{10}, comportamento similar ao da gasolina de petróleo fóssil. A Figura 42 representa a distribuição de número de carbonos da fase leve dos experimentos 1, 2, 3, 4, 5, comparados com a gasolina padrão nacional.

Como descrito anteriormente, registra-se grande concentração de hidrocarbonetos com C_4 a C_{10}, tanto para a gasolina como para a fase leve, obtida dos experimentos executados neste trabalho. Entretanto, as frações de C_4- C_{10} são menores se comparadas com as frações da gasolina padrão. Acredita-se que com a implementação dos processos de destilação fracionada pode-se enriquecer o teor de hidrocarbonetos de C_4-C_{10}, nestes combustíveis. A análise das frações de C_{11}, C_{12} e C_{13}, de forma comparativa com a gasolina C, mostra grandes concentrações destes hidrocarbonetos nas fases leves dos experimentos realizados neste trabalho.

Pode-se observar que a gasolina C concentra na faixa de carbonos de C_4 a C_{10} o percentual de 97,68 % sendo as frações dos demais hidrocarbonetos, 2,33 %, distribuídos em pequenas frações nas cadeias carbônicas maiores, esta concentração dos compostos C_4-C_{10} deve-se em parte ao etanol misturado a gasolina C. Os resultados deste trabalho mostram que as fases leves do experimento 3 contêm um percentual maior de C_4-C_{10} de 81,46 %, o experimento 4 com 71,51 %, o experimento 2 com 70,73 %, o experimento 5 com 69,37 % e o experimento 1 com 67,19 %, respectivamente.

Similarmente à análise das fases leves, foi realizada também análise das fases pesadas, como mostra a Figura 43 com a distribuição do número de carbonos das fases pesadas dos experimentos realizados neste trabalho. Para os experimentos realizados a 525 ºC e frequências de 11 e 6 Hz, respectivamente, observa-se concentrações acentuadas de hidrocarbonetos na faixa de C_4 a C_{10}, com percentual de 12,6 % para o experimento 1 e 10 % para o experimento 2. A distribuição dos demais hidrocarbonetos é dispersa nas cadeias maiores, de C_{11} a C_{26}. Perfil semelhante ao experimento 1 é observado no experimento 3,

experimentos executados com temperaturas de 525 e 475 ºC, respectivamente e 11 Hz de frequência.

A Figura 43 compara a distribuição de número de carbonos dos experimentos com a distribuição destes no óleo diesel padrão. A distribuição dos hidrocarbonetos com C_4-C_{10}, C_{11}, C_{13}, C_{18}, C_{26} dos experimentos é similar ao diesel. Os percentuais de hidrocarbonetos com C_{15}, C_{16}, C_{17}, C_{22} e C_{25}, das fases pesadas dos experimentos são maiores se comparados com os percentuais destas moléculas presentes no diesel fóssil padrão.

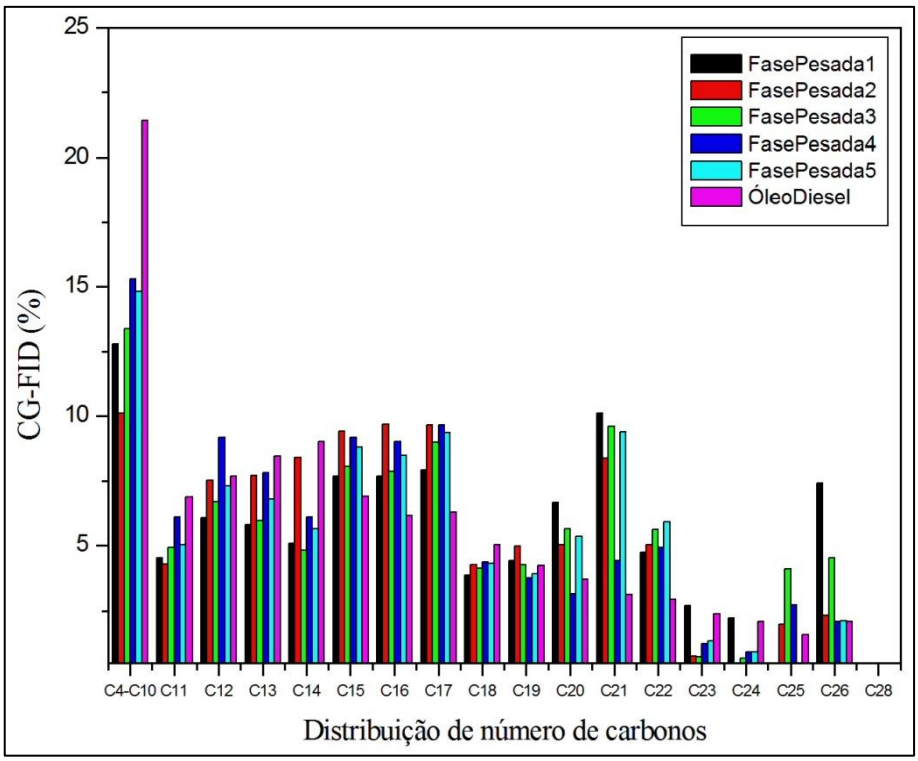


Figura 43. Distribuição de número de carbonos na fase Pesada dos Experimentos 1, 2, 3, 4, 5 e Óleo Diesel.

Densidade relativa dos produtos do fracionamento do óleo pirolítico

A densidade relativa das frações leve e pesada da fase orgânica dos experimentos de pirólise pode ser observada na Tabela 26. A densidade das fases leves é menor do que a das fases pesadas, dada a maior concentração de hidrocarbonetos de menor cadeia molecular e, portanto, de menor densidade relativa. A densidade relativa do óleo diesel e da gasolina avaliados, usando o mesmo procedimento experimental, foi de 0,850 para o óleo diesel e 0,715 para a gasolina, Wiggers *et al.* (2009 (a)), obteve a densidade de 0,897, 0,836 e 0,887

para o bio-óleo, bio-óleo leve e bio-óleo pesado, respectivamente. Lima *et al*. (2004) obteve 0,844, 0,818 e 0,882 para os bio-óleos de soja, palma e mamona, respectivamente. Estes resultados estão associados como o grau de concentração de hidrocarbonetos pesados na fase leve. Entretanto, observa-se similaridade numérica da densidade relativa do diesel fóssil quando comparado com as fases pesadas dos experimentos realizados neste trabalho.

Tabela 26. Densidade relativa das frações do óleo pirolítico.

Experimento	Fase líquida leve	Fase líquida pesada
1	0,795	0,855
2	0,796	0,858
3	0,779	0,860
4	0,798	0,851
5	0,782	0,852

Índice de Acidez dos produtos do fracionamento do óleo pirolítico

A Tabela 27 apresenta os índices de acidez das frações dos experimentos de pirólise, e observa-se que as frações leves e pesadas concentram alto índice de acidez. As frações do experimento 2 contêm menores índices de acidez, tanto para a fase leve quanto para a fase pesada.

Tabela 27. Índice de acidez das frações do óleo pirolítico.

Experimento	Fase líquida leve (mg KOH/g)	Fase líquida pesada (mg KOH/g)
1	26,77 ± 0,68	25,44 ± 0,50
2	12,79 ± 0,00	12,43 ± 0,16
3	22,62 ± 0,16	30,79 ± 0,02
4	27,68 ± 0,32	23,55 ± 0,15
5	14,68 ± 0,02	23,19 ± 2,68

Os índices variam na faixa de 12,43 a 30,79 mg KOH/g. Os dados podem ser comparados com os resultados obtidos por Wiggers *et al*. (2009 (a)), que utilizou o mesmo procedimento experimental e o índice de acidez do bio-óleo foi de 28, bio-óleo leve 131,2 e bi-óleo pesado 107,3 mg KOH/g. Lima *et al*. (2004) analisaram o índice de acidez dos bio-óleos produzidos a partir da pirólise de óleo vegetais de soja, palma e mamona, obtendo 116,2; 133,3 e 207,5 mg KOH/g, respectivamente. Os resultados publicados pelos autores são

maiores do que os índices obtidos neste trabalho. Nas análises realizadas, avaliou-se também o índice de acidez da gasolina (0,95 mg KOH/g) e do óleo diesel com 0,71 mg KOH/g.

Os resultados descritos indicam a necessidade do aperfeiçoamento dos processos de craqueamento térmico para minimizar a concentração acentuada de ácidos carboxílicos. Por outro lado, pode-se pensar no desenvolvimento de estudos específicos com intuito de diminuir os ácidos carboxílicos presentes nos produtos do craqueamento térmico, com destaque para a implementação dos processos de esterificação dos produtos obtidos na pirólise.

4.3.6 Análise estatística dos resultados

A Tabela 28 mostra as médias ponderadas do rendimento de óleo pirolítico dos experimentos realizados.

Tabela 28. Média ponderada do rendimento do óleo pirolítico.

Frequência (Hz)	Temperatura (ºC)	Médias	Desvio Padrão	N	Média do Erro Padrão	- 95 % intervalo de confiança	+95 % intervalo de confiança
6	475	22	2,82	2	2,24	16,25	27,75
6	525	19	4,24	2	2,24	13,25	24,75
11	475	26	2,82	2	2,24	20,25	31,75
11	525	24	2,82	2	2,24	18,25	29,75

Tabela 29. ANOVA – Análise de variância.

Fatores	SQ (soma quadrática)	DF (grau de liberdade)	MQ (média quadrática)	F	P
(1) Frequência (Hz)	40,5	1	40,5	4,1	0,1
(2) Temperatura (ºC)	12,5	1	12,5	1,3	0,3
1 a 2	0,5	1	0,5	0,1	0,8
Curvatura	16,9	1	16,9	16,9	0,3
Erro Puro	50,0	5	10,0		
Total SS	120,4	9			

A Tabela 29 apresenta a análise estatística através da ANOVA (análise de variância), para verificar a qualidade dos resultados e o teste F, que avalia a significância da regressão.

Por outro lado, a escolha do Erro Puro deve-se a necessidade de análise do erro experimental (MONTGOMERY e CALADO, 2003).

O diagrama de Pareto foi utilizado como técnica para avaliação dos dados obtidos na execução deste trabalho. Com este diagrama visualiza-se a relação das variáveis independentes (fatores) e seus efeitos, evidenciando aquele que apresenta maior influência no rendimento. Com a visualização da Figura 44, pode-se observar no diagrama de Pareto, que a variável mais significativa do rendimento de óleo pirolítico é o tempo de residência (frequência). Pode-se observar também que o efeito de interação dos dois fatores é muito pequeno em comparação com os efeitos individuais de frequência e temperatura.

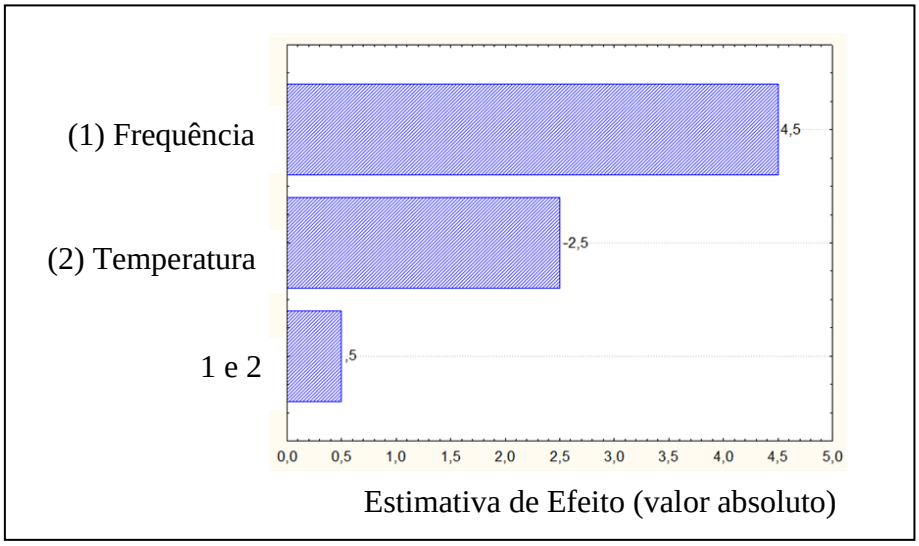


Figura 44. Diagrama de Pareto em função dos efeitos.

A distribuição de probabilidade normal dos resíduos apresentado na Figura 45 mostra os pontos experimentais próximos da linha contínua, representando normalidade, isto é, coerência estatística nos dados obtidos. A Figura 46 apresenta os resíduos como função dos dados observados (a) e dados previstos (b) para os dados do rendimento de óleo pirolítico. Pode se observar que não existe agrupamento, ou comportamento padrão, podendo-se assim concluir que a variância dos erros é constante.

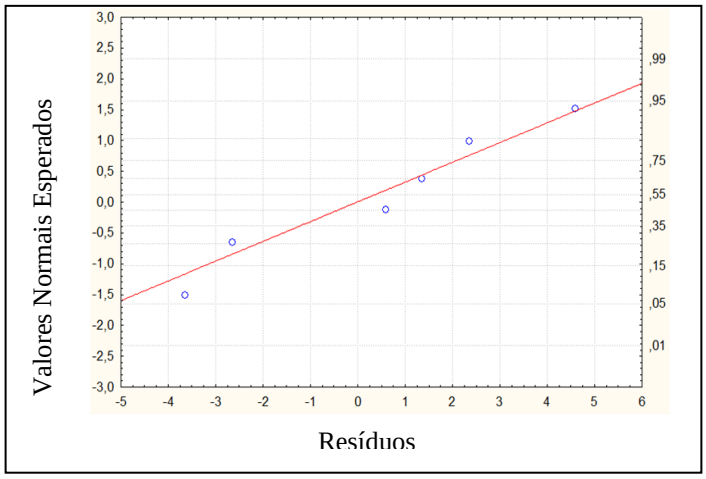


Figura 45. Probabilidade normal dos resíduos.

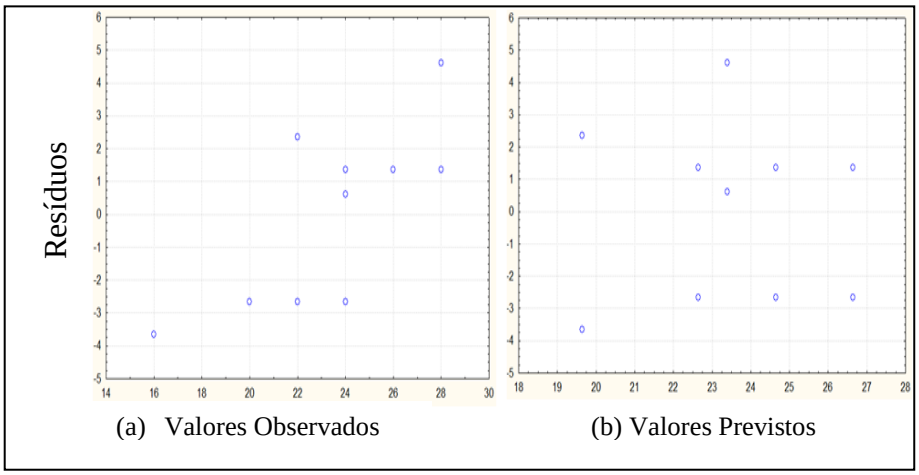


Figura 46. Resíduos versus valores observados (a), resíduos versus valores previstos (b).

A Figura 47 apresenta os efeitos combinados de temperatura e frequência sobre o rendimento. De acordo com a análise estatística realizada e conforme a Figura 47, que representa a superfície de resposta, para o rendimento do óleo pirolítico, com o aumento da frequência e redução de temperatura, aumenta o rendimento do processo (com a redução da temperatura é possível reduzir custos operacionais). Este comportamento é observado também na Figura 48 que mostra as curvas de nível para o rendimento do óleo pirolítico (%).

Mantendo-se a frequência constante e diminuindo-se a temperatura, aumenta-se o rendimento em óleo pirolítico. Para os demais experimentos realizados com frequências menores, 6 Hz, o rendimento de óleo pirolítico diminui, sendo assim, a combinação mais efetiva das variáveis relaciona-se a frequência de 11 Hz e temperatura de 475 ºC (experimento 3), com o rendimento máximo de óleo pirolítico de 26 %, seguido pelo experimento realizado a 525 ºC e 11 Hz (experimento 1), com rendimento de 24 %.

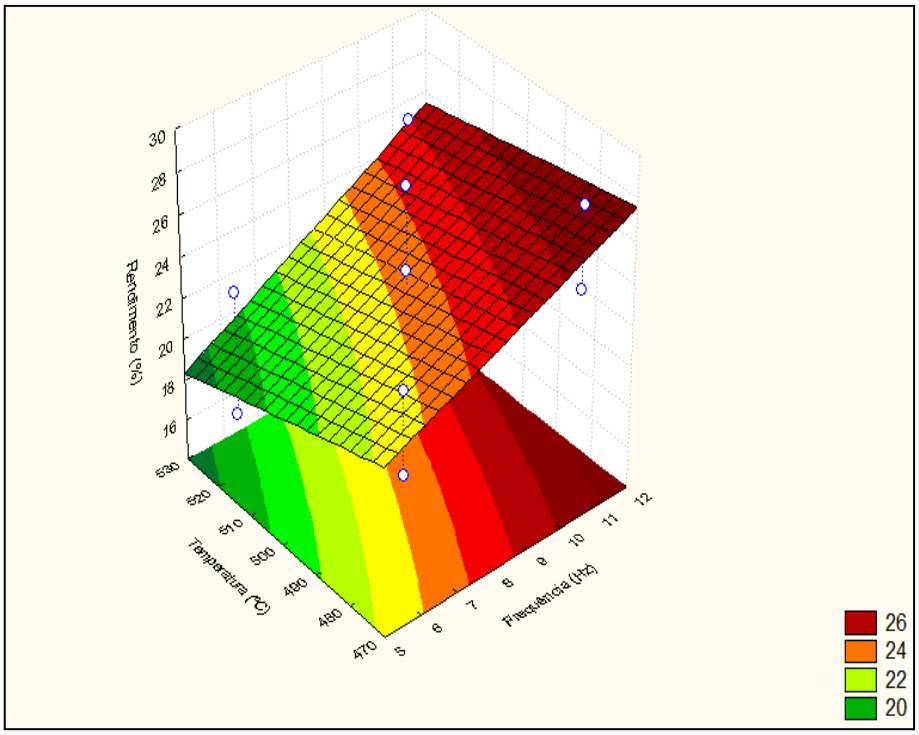


Figura 47. Superfície de resposta para o rendimento do óleo pirolítico (%).

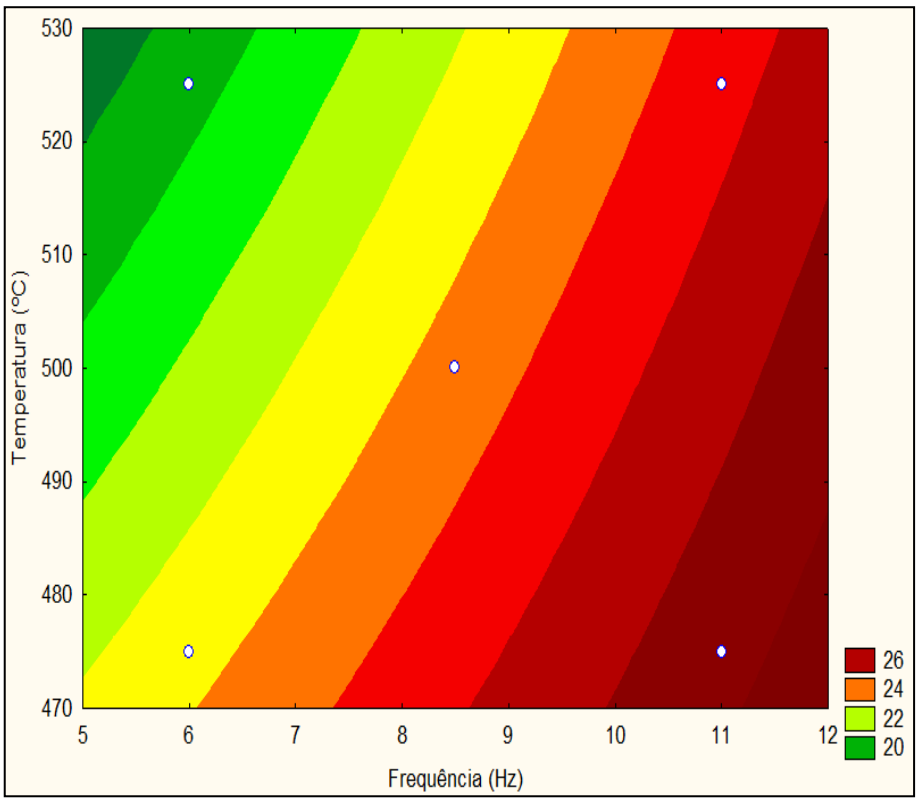


Figura 48. Curvas de nível para o rendimento do óleo pirolítico (%).

A representação matemática da análise estatística (modelo de regressão) é expressa pela Equação (10):

$$Z = 57{,}750 - 1{,}100\ X - 0{,}084\ Y + 0{,}004\ X\ Y \qquad (10)$$

Onde: Z é o rendimento; X a frequência e Y a temperatura

A variável frequência usada na execução dos experimentos é mais representativa se comparada com a temperatura. Por esta análise e com base nos dados obtidos é possível relacionar a importância do tempo de residência na qualidade e desempenho dos processos de craqueamento térmico. A análise estatística possibilitou conhecer a importância da frequência sobre o rendimento, sendo a frequência a variável que influencia positivamente sobre o rendimento de óleo pirolítico. Os dados experimentais que representaram maior rendimento foram os relacionados com a frequência de 11 Hz, para diferentes temperaturas.

4.4. CONCLUSÕES PARCIAIS

Com a caracterização da borra de estamparia têxtil optou-se por incrementar o teor de material orgânico com óleo residual de fritura. Dos experimentos realizados, o maior rendimento em óleo pirolítico foi do experimento 3, com 11 Hz de frequência e 525 ºC, tendo apresentado maiores frações leves e pesadas, e maior fração de moléculas com hidrocarbonetos de C_4 a C_{10}, neste sentido apresentou maior similaridade com a gasolina padrão.

A densidade relativa das fases pesadas foi similar ao diesel padrão, e o índice de acidez das frações é inferior aos dos bio-óleos publicados por outros autores na literatura, este fato é atribuído a atividade catalítica dos inorgânicos presentes na borra de estamparia têxtil. Apesar de esses índices serem inferiores ainda apresentam índices superiores aos combustíveis fósseis, o que demanda implementação de processos de purificação e esterificação. A análise estatística mostrou que a variável que mais influencia positivamente no rendimento de óleo pirolítico é a frequência da rosca que define o tempo de residência da mistura no reator.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados obtidos e descritos neste trabalho pode-se concluir que:

1) A partir da caracterização da borra de estamparia têxtil nota-se a presença de orgânicos, o que possibilita a implementação do processo de pirólise para obtenção de combustíveis. Porém, a baixa concentração de orgânicos e elevada umidade, resultou no incremento destes com adição do óleo de fritura;

2) A realização da pirólise, utilizando a mistura dos resíduos, resultou na obtenção de produtos sólidos, líquidos e gasosos;

3) Os produtos líquidos obtidos foram analisados e notando-se a presença de grande quantidade de compostos distribuídos entre C_4 e C_{22};

4) A realização dos experimentos, conforme o planejamento experimental possibilitou o fechamento dos balanços de massa, identificando assim o experimento realizado a 475 ºC e frequência da bomba de alimentação de 11 Hz; como o de maior rendimento em fase orgânica (óleo pirolítico);

5) As curvas de destilação possibilitam observar a presença de compostos bem distribuidos por temperatura de ebulição, similares ao óleo diesel;

6) Os produtos da pirólise foram purificados por destilação simples com cortes que resultaram nas frações de óleo pirolítico leve (30-180 ºC) e óleo pirolítico pesado (acima de 180 ºC);

7) Os resultados da caracterização das frações de óleo pirolítico leve e pesada mostram. que a densidade relativa da fase leve é superior a da gasolina e a da fase pesada ficou dentro da faixa de tolerância.

8) A análise dos índices de acidez mostra que os valores obtidos foram inferiores aos apresentados na literatura, isto é atribuída a atividade catalítica do material inorgânico presente na borra de estamparia têxtil;

9) Os cortes do óleo pirolítico por destilação não proporcionaram total similaridade físico-química a gasolina C e ao óleo diesel fóssil. A análise cromatográfica identificou quantidade de compostos na faixa de C_4-C_{10} inferior a gasolina C, devido a ausência de etanol e a necessidade de melhorar os processos de fracionamento;

10) A análise estatística dos experimentos possibilitou identificar a frequência como o fator de maior influência no rendimento da fase orgânica dos experimentos da pirólise realizados segundo planejamento experimental.

Sugestões para trabalhos futuros:

1) Determinação do modelo cinético da reação de craqueamento da mistura de borra de estamparia e óleo de fritura;

2) Implementação de estratégias de controle avançadas visando otimizar o controle de temperatura;

3) Análise do poder calorífico dos resíduos e dos produtos da pirólise, assim como realizar outras análises dos produtos líquidos que classificam os combustíveis;

4) Execução de experimentos variando-se as proporções de borra de estamparia e óleo de fritura;

5) Promoção de melhorias na unidade de maneira a evitar a presença de condensados nos produtos sólidos da pirólise;

6) Construção das curvas de destilação das fases leve e pasada do óleo pirolítico;

7) Realização de experimentos visando avaliar o efeito catalítico dos inorgânicos presentes na borra de estamparia;

8) Execução de estudos de viabilidade econômica da pirólise da mistura de borra de estamparia e óleo de fritura;

9) Realizar testes do óleo pirolítico como combustível;

10) Estudo da minimização do índice de acidez das frações de óleo pirolítico, desenvolvendo-se estudos específicos, com destaque para a implementação dos processos de esterificação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14363***:* Banho residual e efluentes líquidos - determinação do teor de sólidos totais, totais fixos e totais voláteis. Rio de Janeiro, 1999. 2 p.

_____. **NBR 6457***:* Massa específica – amostras de solo – preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 1986. 9 p.

_____. **NBR 7148***:* Petróleo e Derivados – Determinação da massa específica, densidade relativa e ºAPI – Método do densímetro. Rio de Janeiro, 2006. 8 p.

_____. **NBR 9619***:* Produtos de petróleo – Destilação à pressão atmosférica. Rio de Janeiro, 2005. 36 p.

_____. **NBR 9382***:* Produtos orgânicos e inorgânicos – determinação de perda por calcinação. Rio de Janeiro, 1986. 2 p.

_____. **NBR 10004***:* Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

AIRES, R.D; LOPES, T.A.; BARROS, R.M.; CONEGLIAN, C.M.R.; SOBRINHO, G.D.; TONSO, S.; PELEGRINI, R. **Pirólise**, III Fórum de Estudos Contábeis, Rio Claro, SP, 2003.

ALCÂNTARA, M.R.; DALTIN, D. A Química do Processamento Têxtil. **Química Nova**, v.19, n. 3, p. 320-330, 1996.

AMARAL, Mauro Daniel dos santos. **Desenvolvimento de Metodologia para purificação do Glicerol da Produção de Biodiesel e Estudos de Novos Biocomponentes a partir de Resíduos Gordurosos**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.

ARPA, O.; YUMRUTAS, R.; DEMIRBAS, A. Production of diesel-like fuel from waste engine oil by pyrolitic distillation. **Applied Energy**, v. 87, n. 5, p. 122-127, 2010.

ARRUDA, L.F, BORGHESI, R.; OETTERER, M. Use fish waste as silage: a review. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 50, n. 5, p.879-86, 2007.

ASTM D. **974 – 08**. Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration.

BANDOSZ, T.J.; BLOCK, K. Effect of pyrolysis temperature and time on catalytic performance of sewage sludge/industrial sludge-based composite absorbents. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, n. 1-2, p. 77-85, 2006.

BARROS, António André Chivanga; WUST, Elisiane; MEIER, Henry França. Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 3, p. 255-262, 2008.

BARROS, António André Chivanga. **Desenvolvimento de Modelo de Estágios de Não Equilíbrio de Correlações de Eficiência para os Processos de Destilação Convencional e Extrativa**.268 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

BELLAVER, C. e ZANOTTO, D. L. **Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal**. In: Conferência APINCO 2004. Santos, 2004.

BELLAVER, C. **Qualidade e aspectos técnico-econômicos do setor de farinhas e gorduras de origem animal**. In: VII workshop do Sincobesp. São Paulo, 2008.

BELTRAME, Leocádia Terezinha Cordeiro. **Caracterização de efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. 179 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

BHUAH, W.K.; CUNLIFFE, A.M.; WILLIAMS, P.T. Characterization of Products from the Pyrolysis of Municipal Solid Waste. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, n. 5, p. 450-457, 2007.

BLIN, J.; VOLLE, G.; GIRARD, P.; BRIDGWATER, T.; MEIER, D. Biodegradability of biomass pyrolysis oils: Comparison to conventional petroleum fuels and alternatives fuels current use. **Fuel**, v. 86, n. 17-18, p. 2679-2686, 2007.

CHANG, C.; WAN, S. China's Motor Fuels from Tung Oil. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 39, n. 12, p. 1543-1548, 1947.

FAO – Food and Agriculture Organization. **The state of world fisheries and 469 aquaculture**. Roma, 2006.

FIESC – FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SANTA CATARINA. **Desempenho E Perspectivas Da Indústria Catarinense**. Florianópolis: FIESC, 2008. Disponível em: < http://www.fiescnet.com.br/>. Acesso em: jan. 2009.

FYTILI, D. e ZABANIOTOU, A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 1, p. 116-140, 2008.

GASCO, G.; CUETO, M.J.; MÉNDEZ, A. The effect of acid treatment on the pyrolysis behavior of sewage sludges. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,** v. 80, n. 2, p. 496-501, 2007.

GOULART, Eduardo A.; MARIOTONI, Carlos A.; SANCHES, Caio A. A utilização da gaseificação de pneus usados em leito fluidizado para a produção de energéticos. **Polímeros,** v. 9, n. 4, p. 123-128, 1999.

HASSEMER, Maria Eliza Nagel. **Oxidação Fotoquímica – UV/H2O2 – Para Degradação de Poluentes Em Efluentes Da Indústria Têxtil**. 175 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V.; NELSON, P.F. Thermal characterization of the products of waste water sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n. 1-2, p. 442-446, 2009.

HWANG, I.H; OUCHI, Y.; MATSUTO, T. Characteristics of leachate from pyrolysis residue of sewage sludge. **Chemosphere**, v. 68, n.10, p. 1913-1919, 2007.

IBGE. **Produto Interno Bruto Dos Municípios 2003-2006**. Rio de Janeiro, 2008. 234p Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/>. Acesso em: fev. 2009.

KARAYILDIRIM, T.; YANIK, J.; YUKSEL, M.; BOCKHORN, H. Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. **Fuel**, v. 85, n. 10-11, p. 1498-1508, 2006.

KIM, Y.; PARKER, W. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio - oil. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 5, p. 1409-1416, 2008.

LAGARINHOS, C.A.F. e TENORIO, J.A.S. Tecnologias utilizadas para a reutilização, reciclagem e valorização energética de pneus no Brasil. **Polímeros**, São Carlos, v. 18, n. 2, 2008.

LAM, Man Kee; LEE, Keat Teong; MOHAMED, Abdul Rahman. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. **Biotechnology Advances** (2010) doi:10.1016/j.biotechadv.2010.03.002

LIMA, Daniela G.; SOARES, Valerio C.D.; RIBEIRO, Eric B.; CARVALHO, Daniel A.; CARDOSO, Érika C.V.; RASSI, Flávia C.; MUNDIM, Kleber C.; RUBIM, Joel C.; SUAREZ, Paulo A.Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysisof vegetable oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, n. 2, p. 987-996, 2004.

LIMA, Luiz Mário Queiroz. **Lixo: tratamento e biorremediação**. 3. ed. rev. e ampl. São Paulo: Hemus, 1995. 265p.

LIU, J.; JIANG, X.; ZHOU, L.; HAN, X.; CUI, Z. Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 1208-1215, 2009.

MAGALHÃES, W.L.E.; JOB, A.E.; FERREIRA, C.A.; SILVA, H.D. Pyrolysis and combustion of pulp Mill lime sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 2, p. 298-303, 2008.

MAHER, K.D. e BRESSLER, D.C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2351-2368, 2007.

MIRANDA, R.; SOSA, C.; MARTÍNEZ, D.; VASILE, C. Pyrolysis of textile wastes: I Kinetics and yields. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 80, n. 2, p. 489-495, 2007.

MOCELIN, Cristiane. **Pirólise de Lodo de Esgoto Sanitário**: Produção de Adsorventes e Óleos Combustíveis. 113 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MONTGOMERY, Douglas C. e CALADO, Verônica. **Planejamento de Experimentos usando o Statística**. 1 ed. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003. 260 p.

MUNIZ, Ana Rosa Costa. **Otimização da Operação de um Reator de Pirólise de Resíduos Sólidos Industriais**. 215 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

MUNIZ, L.A.R.; COSTA, A. R.; STEFFANI, E.; ZATTERA, A.J.; HOFSETZ, K.; BOSSARDI, K; VALENTINI. A Study of paint sludge deactivation by pyrolysis reactions. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 1, P. 63-68, 2003.

MURUGAN, S.; RAMASWAMY, M.C.; NAGARAJAN, G. Assessment of pyrolysis oil as an energy source for diesel engines. **Fuel Processing Technolog**, v. 90, n. 1, p. 67-74, 2009.

OLIVEIRA, Mara Lúcia de. **Caracterização e Pirólise dos Resíduos da Bacia de Campos**: Análise dos Resíduos da P-40. 192 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

OLIVEIRA, Mara Lúcia de; CABRAL, Lucianna L.; LEITE, Márcia C. A. M; MARQUES, Mônica R. C. Pirólise de Resíduos Poliméricos Gerados por Atividades Offshore. **Polímeros**, São Carlos, v. 19, n. 4, p. 3379-3387, 2009.

OTT, Lisa Starkey; SMITH, Beverly; BRUNO, Thomas J. Advanced distillation curve measurement: Application to a bio-derived crude oil prepared from swine manure. **Fuel**, v.7, n. 15-16, p. 3379-3387, 2008.

PATIL, Prafulla; DENG, Shuguang; RHODES, Isaac J.; LAMMERS, Peter J. Conversion of waste cooking oil to biodiesel using ferric sulfate and supercritical methanol processes. **Fuel**, v. 89, n. 2, p360-364, 2010.

PINTO, F.; COSTA, P.; GULYURTLU, I.; CABRITA, I. Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yeld. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, n. 1-2, p. 39-55, 1999.

RICO-RAMIREZ, V.; DIWEKAR, U.M.; MOREL, B. Real option theory from finance to batch distillation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 27, n. 12, p. 1867-1882, 2003.

RULKENS, Wim. Sewage Sludge as a Biomass Resource for the Production of Energy: Overview and Assessment of the Various Options. **Energy & Fuel**, v. 22, n. 1, p. 09-15, 2008.

SCOTT, S.A.; DENNIS, J.S.; DAVIDSON, J.F.; HAYHURST, A.N. Thermogravimetric measurements of the kinetics of pyrolysis of dried sewage sludge. **Fuel,** v. 85, n. 9, p. 1248-1253, 2006.

ŞENSÖS, S. e ANGIN, D. Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius L.*) seed press cake: Part 1. The effects of pyrolysis parameters on the product yelds. **Bioresource Technolog***y*, v. 99, n. 13, p. 5492-5497, 2008.

SHAO, J.; YAN, R.; CHEN, H.; WANG, B.; LEE, D.H.; LIANG, D.T. Pyrolysis Characteristics and kinetics of Sewage Sludge by Termogravimetry Fourier Transform Infrared Analysis. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 38-45, 2008.

SILVA, Jadir N.; CARDOSO, José S.; SAIKI, Emílio T. Utilização da biomassa na secagem de produtos agrícolas via gaseificação com combustão adjacente dos gases produzidos. **Engenharia Agrícola**, v. 24, n. 2, p. 405-411, 2004.

SUAREZ, P.A.Z; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

SUAREZ, P.A.Z.; MOSER, B.R.; SHARMA, B.K.; ERHAN, S.Z. Comparing the lubricity of biofuels obtained from pyrolysis and alcoholysis of soybean oil and their blends with petroleum diesel. **Fuel,** v. 88, n. 6, p. 1143-1147, 2009.

TARALAS, G.; KONTOMINAS, M.G. Pyrolysis of solid residues commencing from the olive oil food industry for potential hydrogen production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,** v. 76, n. 1-2, p. 109-116, 2006.

THIPKUNTHOD, P.; MEEYOO, V.; RANGSUNVIGIT, P.; KITIYANAN, B.; SIEMANOND, K.; RIRKSOMBOON, T. Pyrolytic characteristics of sewage sludge. **Chemosphere,** v. 64, n. 6, p. 955-962, 2006.

THIPKUNTHOD, P.; MEEYOO, V.; RANGSUNVIGIT, P.; RIRKSOMBOON, T. Describind sewage sludge pyrolysis kinetics by a combination of biomass fractions decomposition. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, n. 1-2, p. 78-85, 2007.

TSAI, W.; CHANG, J.; HSIEN, K.; CHANG Y. Production of pyrolytic liquids from industrial sewage sludges in an induction-heating reactor. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 406-412, 2009.

UCAR, S.; OZKAN R. A. Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 18, p. 8771-8776, 2008.

WANG, X.; CHEN, H.; LUO, K.; SHAO, J.; YANG, H. The Influence of Microwave Drying on Biomass Pyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 67-74, 2008.

WIEDEMANN, Larissa S. M.; D'AVILA, Luiz A.; AZEVEDO, Débora de A. Brazilian gasoline quality: study of adulteration by statistical analysis and gas chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 2, p. 139-146, 2005 .

WIGGERS, Vinicyus Rodolfo. **Produção de Biocombustíveis por Craqueamento Térmico de Óleos e Gorduras**. 216 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

WIGGERS, V.R.; WISNIEWSKI Jr., A.; MADUREIRA L.A.S.; BARROS, A.A. Chivanga; MEIER, H.F. Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant. **Fuel**, v. 88, n. 11, p. 2135-2141, 2009 (a).

WIGGERS, V.R.; MEIER, H.F.; WISNIEWSKI Jr., A.; BARROS, A.A. Chivanga; WOLF MACIEL, M.R. Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: A pilot plant study. **Bioresource Technology**, p. 1-8, 2009 (b).

WISNIEWSKI Jr., WIGGERS, V.R.; SIMIONATO, E.L.; MEIER, H.F A.; BARROS, A.A. Chivanga MADUREIRA L.A.S. Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Chemical composition. **Fuel**, v. 89, n. 3, p. 563-568, 2010.

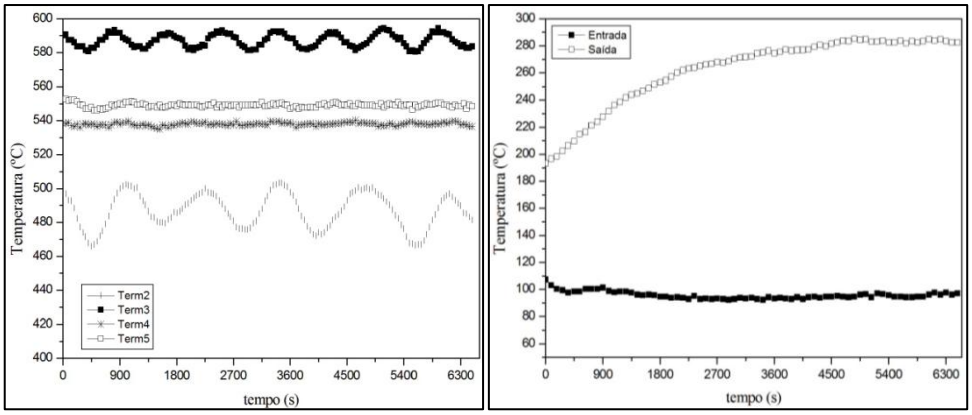
WISNIEWSKI, Alberto Junior. **Caracterização Química dos Produtos Obtidos por Craqueamento Térmico de Óleo de Peixe Residual – Estudo da Classificação como Biocombustíveis**. 181 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

ZHAI, Y.; LIU, Q.; ZENG, G.; LI, C.; YANG, F.; LI, S. Experimental Study on the Characteristics of Sewage Sludge Pyrolysis Under The Low Temperature Conditions. **Environmental Engineering Science**, v. 25, n. 8, p. 1203-1212, 2008.

ZHANG, S.; YAN, Y.; LI, T.; REN, Z. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 5, p. 545-550, 2005.

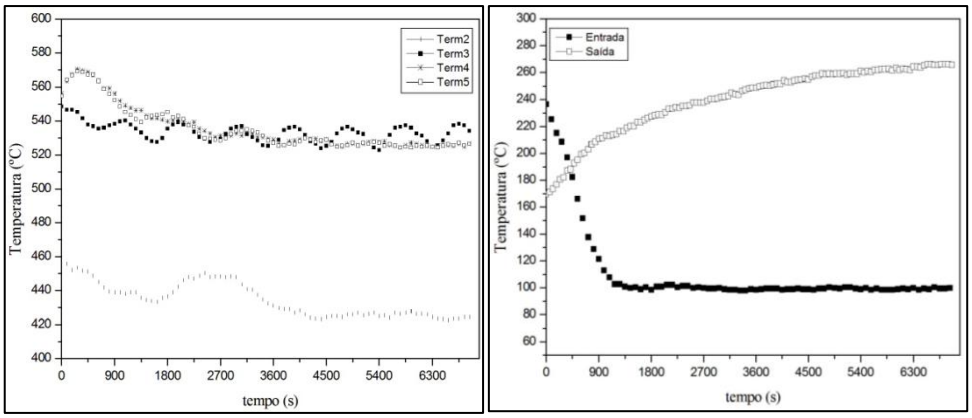
APÊNDICE A

Nesta seção, estão apresentados os perfis de temperaturas no reator durante a evolução dos experimentos**.**



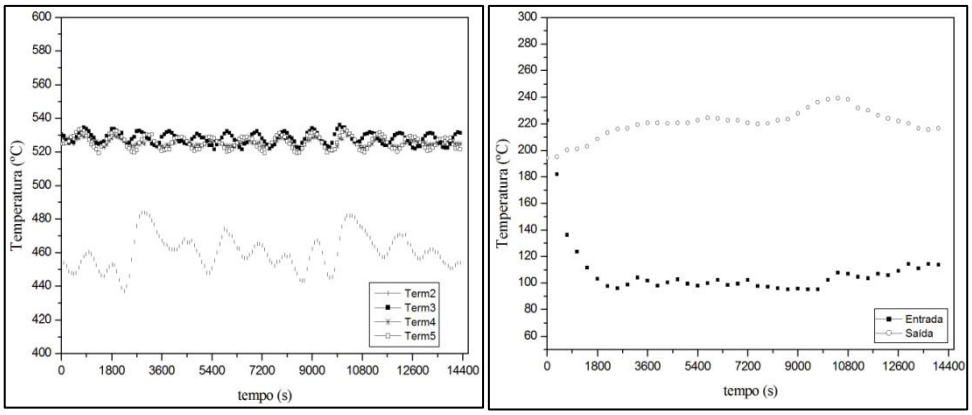
(a) (b)

Figura 49. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 1 (I)]



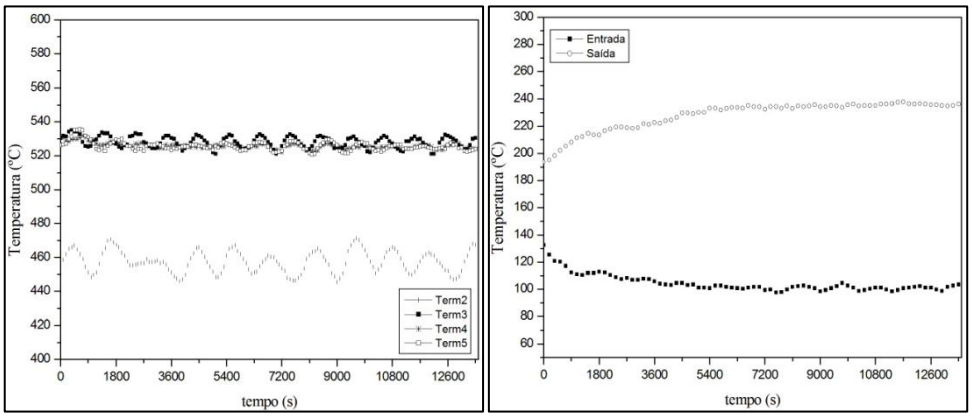
(a) (b)

Figura 50. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 1 (II)]



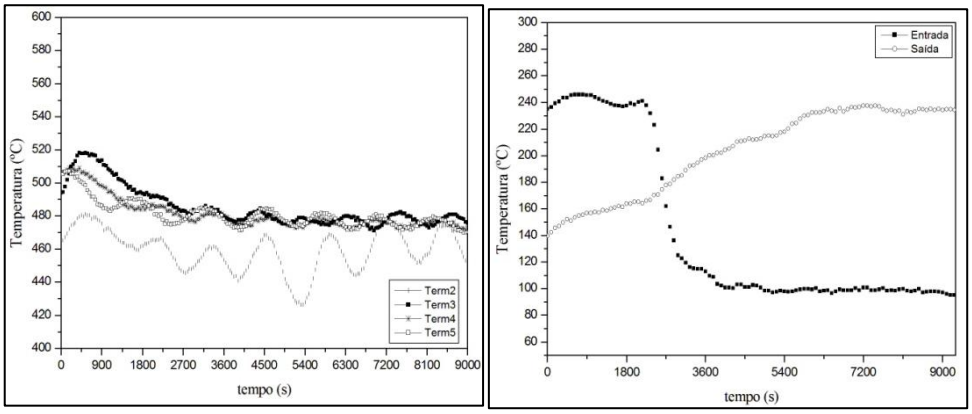
(a) (b)

Figura 51. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 2 (I)]



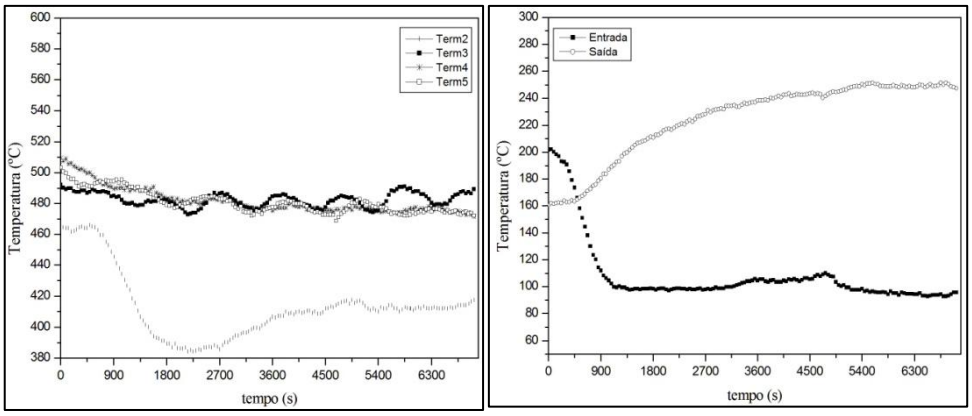
(a) (b)

Figura 52. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 2 (II)]



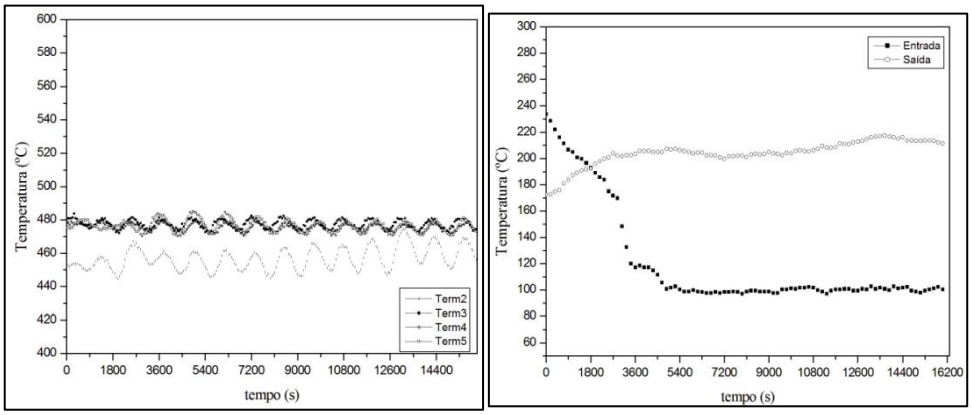
(a) (b)

Figura 53. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 3 (I)]



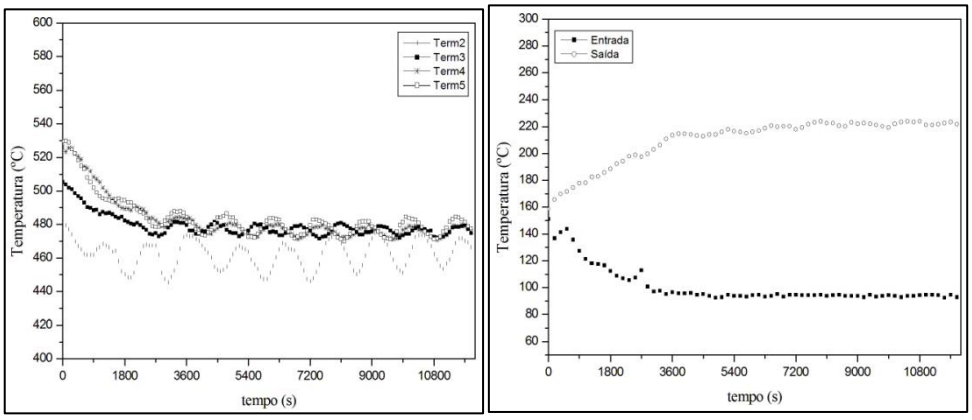
(a) (b)

Figura 54. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 3 (II)]



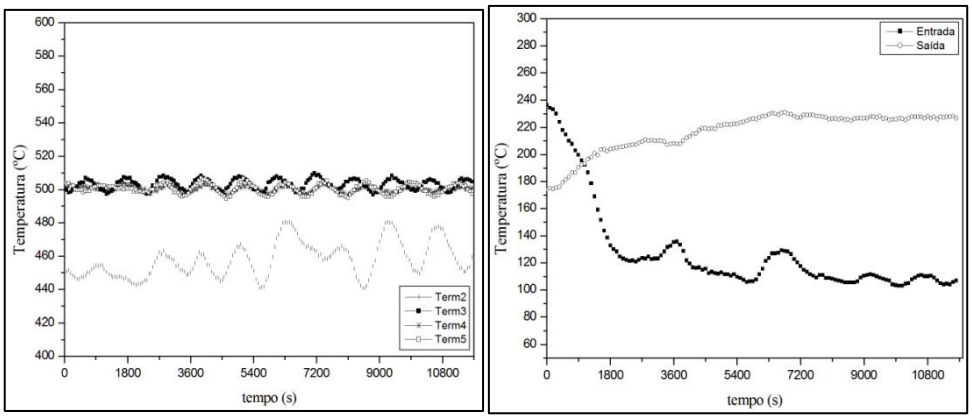
(a) (b)

Figura 55. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 4 (I)]



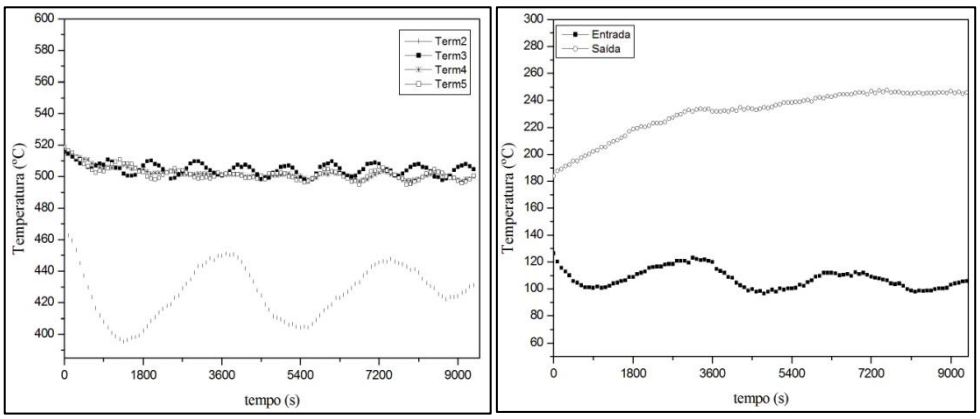
(a) (b)

Figura 56. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 4 (II)]



(a) (b)

Figura 57. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 5 (I)]



(a) (b)

Figura 58. Evolução da temperatura na parte central do reator (a) e entrada e saída (b) [Experimento 5 (II)]

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo