

Poder calorífico da casca de arroz, caroço de pêssego, serragem de eucalipto e de seus produtos de pirólise

Juraci Diniz¹, André de L. Cardoso¹, João Arthur Stahl¹,
Marcos Antonio Villetti², Ayrton F. Martins^{1*}

¹*LATER - Departamento de Química - UFSM;*

²*Grupo de Ciência dos Materiais - Departamento de Física - UFSM*

**martins@quimica.ufsm.br*

Abstract

The Higher Heating Value (HHV) of rice husks, peach stones and eucalyptus sawdust was determined, as well as of the resulting bio-oils and residual chars from low temperature conversion process. Products yields for bio oils varied from 16 to 26%, and for solid residue, from 38 to 48%. HHV of 3,900, 2,600 and 4,100 cal/g were measured for rice husks biomass, its residual char and bio-oil; 4,100, 5,800 and 4,000 cal/g, for eucalyptus sawdust, its char and bio oil; 3,400, 3,200 e 3,900 cal/g, for peach stones, its char and bio oil, respectively. These values show that biomasses and pyrolysis products can be considered as renewable energy sources, clean and neutral to global warming. Key words: biomass, pyrolysis, high heating value

Resumo

Determinou-se o poder calorífico superior (PCS) das biomassas: casca de arroz, caroço de pêssego, serragem de eucalipto, e dos bioóleos e resíduos carbonosos correspondentes, obtidos por conversão térmica a baixa temperatura. Rendimentos de bioóleo entre 16% e 26%, e, de resíduo carbonoso, entre 38% e 48%, foram obtidos na pirólise. Valores de Poder Calorífico de 3.900, 2.600 e 4.100 cal/g foram medidos para a casca de arroz, seu carvão e óleo de pirólise; 4.100, 5.800 e 4.000 cal/g, para serragem de eucalipto, seu carvão e óleo de pirólise; 3.400, 3.200 e 3.900 cal/g, para caroço de pêssego, seu carvão e bioóleo, respectivamente. Estes valores demonstram que as biomassas e os seus produtos de pirólise podem ser considerados fontes renováveis de energia, limpas e neutras quanto ao fenômeno de aquecimento global.

Palavras chave: biomassa, pirólise, poder calorífico superior.

Introdução

O aproveitamento de resíduos florestais e agrícolas vem se tornando cada vez mais atrativo, dada a característica de não contribuir para o fenômeno do aquecimento global, constituir fonte renovável de combustíveis limpos e de insumos para a indústria. O uso da casca de arroz, da serragem de eucalipto e do caroço de pêssego, em processos de conversão térmica (pirólise) de biomassa, pode ser opção muito interessante para diversas regiões brasileiras, uma vez que pode tirar proveito da grande disponibilidade local de biomassa residual.

O Brasil gera 2,2 Mt/a de casca de arroz¹⁰; 0,62 Mt/a de serragem de eucalipto⁹ e 0,33 Mt/a de caroço de pêssego⁸. Somente o RS gera 1,1 Mt/a casca de arroz⁵, 0,16 Mt/a de serragem de eucalipto³ e 0,1 Mt/a de caroço de pêssego⁷.

A utilização destes resíduos para a geração de energia e de insumos químicos, além de interessante economicamente, permite que seja dado destino adequado aos mesmos, diminuindo impactos ambientais.

O poder calorífico de materiais combustíveis pode ser determinado,

geralmente, utilizando-se uma bomba calorimétrica. Neste aparelho a combustão ocorre a volume constante, de modo que a quantidade de calor (q), recebida pelo calorímetro, é igual, em módulo, à variação de energia interna do sistema reacional. Considerando-se que o sistema reacional e o calorímetro estão isolados, adiabaticamente, podemos determinar o PC dos materiais através da relação termodinâmica, básica: $q = C \cdot \Delta T$, onde: $q = PC$ da amostra, $C =$ capacidade calorífica do calorímetro e $\Delta T =$ elevação de temperatura durante a combustão.

A quantidade de energia, na forma de calor, liberada na combustão completa de uma unidade de massa do combustível corresponde ao PCS⁶ do material em exame. A unidade mais usada para combustíveis líquidos e sólidos é kcal/kg ou cal/g. Para combustíveis gasosos é kcal/m³. O PCS é a quantidade de calor que pode ser produzida por 1kg ou por 1g de combustível quando este entra em combustão com excesso de O₂ e os gases de descarga são resfriados até o ponto de condensação da água - como ocorre nos calorímetros convencionais.

Materiais e Métodos

A biomassa foi cominuída em micromoinho Marconi Modelo TE 048, tamisada em agitador de peneiras Bertel, tipo magnético, para análises granulométricas. Foram utilizadas partículas de diâmetro entre 0,18 e 0,30 mm para o trabalho de investigação. O material, assim preparado, foi seco em estufa Biomatic, até peso constante (1 h a 105°C).

Fez-se a conversão térmica à baixa temperatura e em atmosfera inerte (pirólise), da casca de arroz (de beneficiador local), de caroço de pêssego (de indústria de compotas, Pelotas, RS) e da serragem do corte de eucalipto (de madeireira local). O sistema utilizado para a conversão térmica pode ser visto na Fig. 1.

Amostras de 30,0 g (casca de arroz e caroço de pêssego) e 10,0 g (serragem de eucalipto), preparadas como acima descrito, foram colocadas em barqueta de vidro borossilicatado (1,5 cm de diâmetro e 25,0 cm de comprimento) e inseridas no reator de vidro borossilicatado (3,0 cm de diâmetro e 50,0 cm

de comprimento). Este conjunto foi, então, por sua vez, colocado dentro de forno bipartido tubular FT-1200/BI (Maitec) provido de termopar do tipo S. Um condensador foi adaptado à saída do reator para resfriamento e condensação dos produtos. Aqueceu-se a biomassa (partículas de 0,24 mm de diâmetro médio) utilizando-se N_2 como gás de inertização (0,5 L/min), partindo-se da temperatura ambiente até 500 °C, empregando-se 5 intervalos de temperatura - de 100°C, 200°C, 300°C, 400°C e 500°C - com tempos de 10 minutos de permanência em cada temperatura, sob taxa de aquecimento de 15 °C/min.

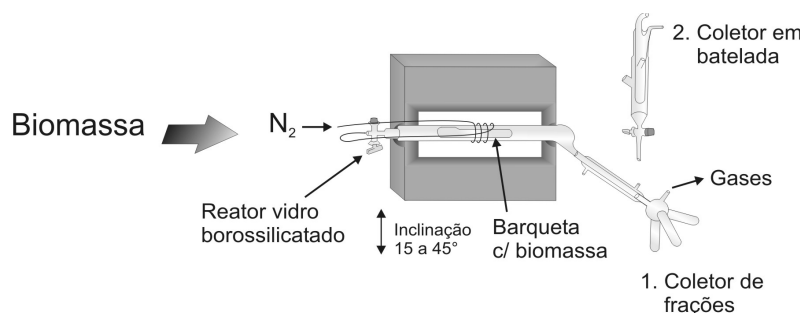


Figura 1. Sistema de conversão térmica de biomassa à baixa temperatura

Determinou-se o poder calorífico superior (PCS) da casca de arroz, do caroço de pêssego, da serragem de eucalipto, dos bioóleos e dos resíduos carbonosos utilizando-se calorímetro VEB Vereinigte Babelsberger (ex-República Democrática Alemã), em que a combustão dos materiais foi feita em presença de O_2 na pressão de 20-30 atm. Foi utilizado como padrão para determinação da capacidade calorífica (C) do calorímetro, ácido benzóico, cujo poder calorífico é tabelado (6.315 cal/g)⁴.

Resultados e Discussão

Nas operações de conversão de biomassa são obtidas quatro frações: gases (F1); fração líquida aquosa (F2); bioóleo (F3) e resíduo carbonoso (F4).

Foram obtidos: fração aquosa, no intervalo de temperatura de 100°C a

310°C; bioóleo, no intervalo compreendido entre 310 e 420°C; gases combustíveis, entre 25 e 500°C. O resíduo carbonoso foi recolhido ao final do experimento.

A fração gasosa, de médio poder calorífico, pode ser utilizada no próprio processo, tornando-o autotérmico, ou em processos de geração de energia. A fração líquida aquosa contém diversos produtos químicos de interesse industrial, tais como, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, éteres, etc. O bioóleo é uma mistura complexa de estruturas derivadas, principalmente, da lignina; são substâncias aromáticas, mono e polinucleares, de natureza fenólica e ácida, podendo ser fonte de fenol petroquímico, bem como um aditivo para o diesel ou substitutivo do óleo combustível.

O resíduo carbonoso, mesmo sem ser submetido a processo de ativação, demonstra características de precursor de carvão ativado, podendo ser utilizado, diretamente, em operações de adsorção na indústria química., fato este observado diante da determinação da área superficial, cujos valores são, respectivamente, 50,3 m²/g e 30,4 m²/g para resíduos carbonosos de casca de arroz e serragem de eucalipto. Ademais, os valores de índice de iodo de 126, para resíduo carbonoso casca de arroz, de 179 para resíduo carbonoso de serragem de eucalipto, e de 50,0, para resíduo carbonoso de caroço de pêssigo, atestam a capacidade de adsorção.

A Fig. 2 apresenta, adicionalmente, os rendimentos do processo de pirólise empregado, em bioóleo e resíduo sólido.

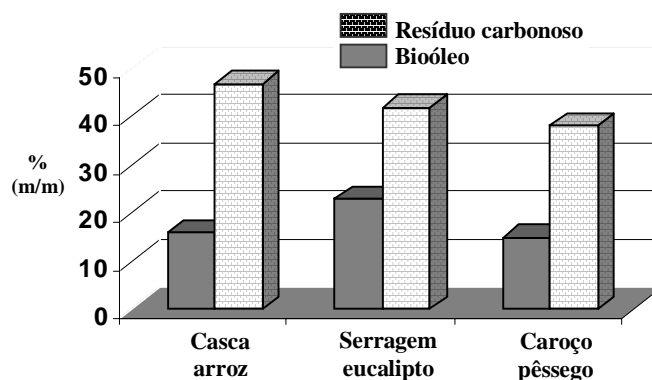


Figura 2. Rendimento em bioóleo e resíduo carbonoso da conversão térmica de biomassa à baixa temperatura

Para a determinação do poder calorífico, ácido benzóico foi misturado à amostra em quantidade suficiente para dar origem às pastilhas. Foi calculado o poder calorífico correspondente à massa da pastilha e, por diferença, o poder calorífico da fração relativa à amostra. Os gráficos a seguir mostram a variação da temperatura durante a combustão (Fig. 3).

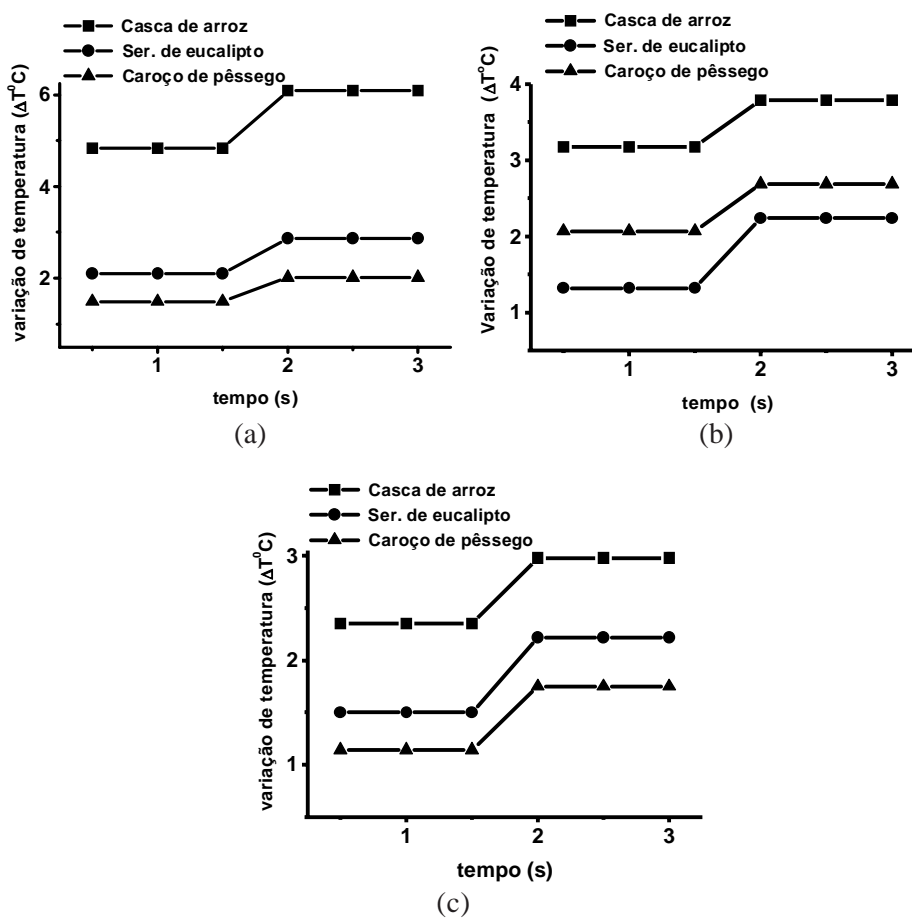


Figura 3. Variação da temperatura durante a combustão, no calorímetro, das (a) biomassas; (b) bioóleos e (c) resíduos carbonosos: ■ casca de arroz; ● serragem de eucalipto; ▲ caroço de pêssego

Os valores encontrados para o poder calorífico das biomassas, dos bioóleos e dos resíduos carbonosos, constam da Tab. 2

Tabela 2. Poder calorífico das biomassas, dos bioóleos e dos resíduos carbonosos

Discriminação	Poder calorífico (cal/g)		
	Casca de arroz	Serragem de eucalipto	Caroço de pêssego
Biomassa	3.908 ($\pm 11,31$)	4.145 ($\pm 22,68$)	3.600 ($\pm 220,8$)
Bioóleo	4.100 ($\pm 15,00$)	4.012 ($\pm 23,21$)	4094 ($\pm 85,40$)
Resíduo carbonoso	2.627 ($\pm 21,94$)	5.913 ($\pm 38,41$)	3.200

Para efeito de comparação, verificou-se na literatura que a casca de arroz apresenta PCS de, aproximadamente, 4.000 cal/g² e, a serragem de eucalipto, 4.100 cal/g³. Estes valores de PCS são considerados elevados, motivo pelo qual, biomassas como a casca de arroz, o caroço de pêssego e a serragem de eucalipto, vêm cada vez mais substituindo a lenha na geração de vapor e calor.

Segundo Bridgwater¹ o bioóleo obtido da pirólise rápida de resíduo de madeira apresenta PCS da ordem de 4.500 cal/g e, o resíduo carbonoso obtido no mesmo processo, 6.300 cal/g.

Existem, naturalmente, vários fatores que podem influenciar o poder calorífico das diversas biomassas e seus produtos de pirólise, tais como, umidade e composição elementar (% de C, H, S, O, N).

Conclusão

Com o Protocolo de Kyoto, definitivamente, a utilização de fontes renováveis de energia tornou-se ecológica e politicamente correta. O aproveitamento de resíduos agro-florestais, além de contribuir para minimizar o problema da disposição inadequada na natureza, possibilita ademais uma fonte de renda para o gerador, agregando valor à produção.

O fator decisivo para o sucesso dos processos de geração de energia

da biomassa é a sua competitividade face às fontes convencionais, em sua maior parte, com base em combustíveis não renováveis (petróleo, carvão mineral).

Os valores de PCS, obtidos neste trabalho, demonstram que é perfeitamente viável a utilização de resíduos, tais como casca de arroz, caroço de pêssego e serragem de eucalipto, para a produção de energia. Pois, além de apresentarem apreciável poder calorífico in natura, podem ser ainda submetidos à conversão térmica, gerando-se produtos que podem ser utilizados como fontes secundárias de energia.

Na pirólise da biomassa pode-se, ainda, maximizar a produção de resíduo carbonoso ou de bioóleo, através do controle de parâmetros como taxa de aquecimento, tempo de permanência e temperaturas máximas.

Referências bibliográficas

1. Bridgwater, A. V.; Peacocke, G.V.C., Fast pyrolysis processes for biomass, **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 1-73, 4 (2000).
2. Della, V.P.; Kühn, I.; Hotza, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica, **Química Nova**, Vol. 24, Nº 6, 778-782, (2001).
3. Pereira, J.C.D.; Sturion, J.A.; Higa, R.C.V.; Shimizu, J.Y. Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil. Colombo: **Embrapa Florestas**, 38, 1-113, 2000.
4. Weast, R.C, Handbook of chemistry and physics, **Chemical Rubber Publishing Company**, Cleveland, Ohio, USA, D-233, 52nd (1972).
5. www.aeagro.com.Br/especiais/safra0304/noticias/grãos/04.htm (23/01/04).
6. www.climanet.pt/glossario/default.asp/letra=P (05/08/03)
7. www.emater.tche.br/em01/01/04
8. www.IBGE.gov.br/home/estatistica/economia/pam/tabela3pam_2001.sht (02/04/04)
9. www.radiobras.gov.br/ct/1997/materia/090597_12.htm (17/08/2003)
10. www.valoronline.com.br/setoriais/pdfs/alimentos_02_free.pdf (13/10/03).