

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

OS EFEITOS DA TORREFAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE DE ENGAÇO DE UVA E SUAS RELAÇÕES COM A EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DO MESMO

AUTORES:

Tiago Vasconcelos Ellwanger 1*, Tailane Hauschild 1 , Tania Maria Basegio 1 , Luís António da Cruz Tarelho 2 , Carlos Pérez Bergmann 1

INSTITUIÇÃO:

1 Escola de Engenharia, Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

2 Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Portugal

**OS EFEITOS DA TORREFAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS DO BIO-ÓLEO DE
PIRÓLISE DE ENGAÇO DE UVA E SUAS RELAÇÕES COM A EFICIÊNCIA
ENERGÉTICA DO MESMO**

Resumo

Devido ao aumento na demanda por energia e a mudança de percepção a nível global sobre os impactos ambientais causados pelas fontes fósseis de energia, a busca por fontes renováveis alternativas de energia vem se intensificando. Dentre as fontes renováveis, o biocombustível possui grande destaque por ter a capacidade de substituir parcialmente o uso combustíveis de origem fóssil, tornando a matriz energética mais limpa. Uma das formas de se obter biocombustível é através do processo de pirólise, que consiste na degradação térmica da biomassa em uma atmosfera inerte, onde se obtém o bio-óleo, que passa por uma série de processos de refinamento até se tornar biocombustível. Porém, apesar de amplamente utilizado, o processo de pirólise, quando realizado unicamente, produz um bio-óleo com algumas características indesejadas; portanto, são utilizados métodos para melhorar a qualidade do bio-óleo produzido. Tendo isso em vista, o presente trabalho consiste na análise dos efeitos da torrefação, que consiste em um método de pré-tratamento térmico da biomassa, nas características do bio-óleo de pirólise de engaço de uva e suas relações com a eficiência energética do mesmo. Para tanto, foram realizadas torrefações sobre a temperatura de 300°C; após isso, realizou-se uma pirólise com a biomassa torreficada, uma com a biomassa sem passar pelo processo de torrefação, e a análise dos bio-óleos obtidos, a fim de comparação das características do mesmo. Dessa forma, obteve-se uma análise comparativa entre os bio-óleos, e a tendência, de que o bio-óleo da biomassa torreficada apresentasse um rendimento menor, mas uma melhor qualidade e, por consequência, um maior poder calorífico em relação ao bio-óleo da biomassa bruta, se mostrou verdadeira.

Palavras-chave: energia renovável, pirólise, torrefação, bio-óleo.

Abstract

Due to the increase in demand for energy and the change in global perception about the environmental impacts caused by fossil energy sources, the search for alternative renewable energy sources has been intensifying. Among renewable sources, biofuel stands out for having the ability to partially replace the use of fossil fuels, making a cleaner energy matrix. One of the ways to obtain biofuel is through the pyrolysis process, which consists of the thermal manipulation of biomass in an inert atmosphere, where bio-oil is obtained, which goes through a series of refinement processes until it becomes biofuel. However, despite being widely used, the pyrolysis process, when carried out alone, produces a bio-oil with some undesirable characteristics; Therefore, methods are used to improve the quality of the bio-oil produced. With this in mind, the present work consists of analyzing the effects of torrefaction, which consists of a method of thermal pre-treatment of biomass, on the characteristics of grape stem pyrolysis bio-oil and its relationships with its energy efficiency. To this end, torrefaction was carried out at a temperature of 300°C; After that, a pyrolysis was carried out with the torrefied biomass, and another one was performed with the biomass without going through the torrefaction process, and an analysis of the bio-oils was made, in order to compare their characteristics. In this way, we obtained a comparative analysis between bio-oils, and the tendency for bio-oil from torrefied biomass to present a

lower yield, but better quality and, consequently, a higher calorific value in relation to bio-oil from raw biomass, proved to be true.

Keywords: renewable energy, pyrolysis, torrefaction, bio-oil.

Introdução

Ano após ano, a demanda global de energia vem crescendo, esse crescimento tende a persistir para os próximos anos e, para suprir essa demanda, a produção de energia deve crescer da mesma maneira. Sabe-se que a demanda energética é extremamente dependente das fontes fósseis de energia, principalmente do petróleo e seus derivados. Apesar de ser uma fonte economicamente viável e eficiente, os problemas surgem no impacto ambiental que esse tipo de fonte causa. Em virtude do aquecimento do global e das mudanças climáticas, aspectos que passaram a ser mais perceptíveis nos últimos anos, há uma mudança de posicionamento global que visa reduzir essa dependência das fontes fósseis de energia, substituindo-as pelas fontes renováveis. Em razão disso, biocombustíveis surgem como uma alternativa viável para esse objetivo; pois, além de serem renováveis, são capazes de diretamente substituir, parcialmente, os combustíveis de fontes fósseis na grande maioria de suas aplicações, possuindo, assim, uma versatilidade que não está presente nas demais fontes renováveis de energia.

Há diversos métodos possíveis para a obtenção de bio-óleo, que, através de processos de refinamento, vem a se tornar biocombustível. Um desses métodos é a torrefação, que consiste na degradação térmica de uma biomassa numa atmosfera inerte, isto é, sem a presença de oxigênio. Apesar de ser um processo amplamente utilizado e estudado, o bio-óleo obtido através de um processo simples de pirólise acaba possuindo características indesejadas, com alto teor de oxigênio (~40%) [1] e alta acidez (pH ~2) [2]. Dessa forma, normalmente, pirólises são feitas adicionando outros processos, seja na preparação da biomassa, ou até na utilização de catalisadores, a fim de obter um bio-óleo de melhor qualidade. Na preparação da biomassa, a torrefação é um desses processos realizados a fim de melhorar a qualidade do bio-óleo a ser obtido. Nela, a biomassa é tratada termicamente, de uma maneira similar a própria pirólise, numa atmosfera inerte, mas sob temperaturas menores que uma pirólise. Esse pré-tratamento térmico, por ser sob baixas temperaturas, tem a finalidade de extrair conteúdos que não são desejáveis para o bio-óleo, como água e alguns ácidos, e também, reduzir o rendimento desses produtos numa futura pirólise.

A fim de analisar as variações do bio-óleo ao se utilizar a biomassa torreficada ao invés da biomassa bruta, realizou-se um estudo comparativo entre os dois bio-óleos. Através das análises de rendimento e de conteúdo de água, podemos observar as variações dos rendimentos dos produtos e a melhoria na qualidade do bio-óleo, tendo indícios do aumento de seu poder calorífico.

Objetivo

Analisar os efeitos da torrefação, pré-tratamento térmico da biomassa, nas características do bio-óleo de pirólise de engaço de uva e suas relações com a eficiência energética do mesmo.

Metodologia

A biomassa utilizada nesse trabalho foi o engaço de uva e, para identificar os componentes dela, foram realizadas análises imediatas de 5 amostras de aproximadamente 1g, com a granulometria inferior a 1 milímetro. As análises realizadas foram: teor de umidade, matéria volátil e teor de cinzas, e a determinação dessas informações seguiram as normas CEN/TS 14774-3: 2004, CEN/TS 15148, CEN/TS 14775:2004, respectivamente, além do conteúdo de carbono fixo que foi determinado por diferença de acordo com a norma CEN/TS 14588: 2003.

Como o objetivo desse trabalho é realizar uma análise comparativa entre o bio-óleo de pirólise de engaço de uva bruto e o bio-óleo de engaço de uva torreficado, foi necessário produzir esses dois bio-óleos. Para isso, primeiramente foi realizada, então, uma torrefação do engaço de uva, para obter a biomassa torreficada. Após isso, essa biomassa foi pirolisada e seu bio-óleo foi extraído, separado e analisado. Em seguida, foi realizada uma pirólise com o engaço de uva bruto, em que o bio-óleo extraído também foi separado e analisado. Tanto as pirólises, quanto as torrefações foram realizadas utilizando amostras de engaço de uva com granulometria entre 2-4,25 mm, que, antes de serem utilizadas, permaneceram em estufas sobre a temperatura de 105°C por mais de 12 horas. As amostras eram alocadas em um tubo de quartzo dentro de um reator de leito fixo aquecido através de resistências elétrica e, para deixar a atmosfera do quartzo inerte, foi utilizado nitrogênio (N₂) com uma vazão de 100 cm³/min como gás de arraste.

As torrefações foram realizadas com uma taxa de aquecimento de 30°C/min até a temperatura de 300°C, permanecendo nessa temperatura durante 30 minutos. Após esse período, a biomassa torreficada era retirada do tubo de quartzo e armazenada para futuramente ser utilizada nas pirólises. Já para a realização das pirólises, como seria necessário condensar os gases e extrair o bio-óleo, foi construído um sistema com 5 borbulhadores, ligados entre si através de tubos de silicone, imersos em um cooler com água à temperatura inferior a 5°C. O primeiro borbulhador era conectado à saída do tubo de quartzo e o último borbulhador era conectado a um medidor de vazão e depois era solto na atmosfera (Figura 1).



Figura 1 – Sistema construído para coleta de bio-óleo durante as pirólises de engaço de uva bruto e torreficado.

Utilizou-se na pirólise da biomassa bruta e da biomassa torreficada uma taxa de aquecimento de 30°C/min até a temperatura de 550°C, permanecendo nela durante 30 minutos. Com o aumento da temperatura, gases passaram a ser liberados devido as reações que estavam ocorrendo na biomassa. Esses gases, ao passarem pelos borbulhadores, que se encontram numa temperatura muito mais baixa, acabaram condensando e gerando bio-óleo. A maior parte da fração dos gases que condensaram permaneceram no primeiro borbulhador, que acabava, por consequência, possuindo mais bio-óleo. Esse bio-óleo do primeiro borbulhador foi, então, colocado em um recipiente e centrifugado por 10 minutos a fim de melhor separar as frações do bio-óleo. Após isso, a fração aquosa foi extraída da mistura utilizando uma pipeta e colocada em outro recipiente.

Para as análises de rendimento, utilizou-se o balanço de massa realizado ao longo de todo processo através da medição das massas iniciais das biomassas e da medição dos produtos obtidos. Enquanto, para a análise do conteúdo de água das frações aquosas e pesadas de ambos os tipos de biomassa, utilizou-se o método Karl-Fischer através do Titratrôr Compact V10S da Mettler Toledo.

Resultados e Discussão

A média dos resultados obtidos das análises imediatas realizadas com o engaço de uva utilizado nesse estudo estão na Tabela 1. Como a biomassa já havia sido seca anteriormente para poder ser armazenada, a umidade encontrada na análise foi a umidade que biomassa reabsorveu durante o período em que ficou armazenada.

Tabela 1 – Resultado da análise imediata do engaço de uva

ANÁLISE IMEDIATA BIOMASSA	
CONTEÚDO DE CARBONO FIXO	24,78%
CONTEÚDO DE CINZAS	6,00%
CONTEÚDO DE UMIDADE	3,50%
CONTEÚDO DE MATÉRIA VOLÁTIL	69,22%

Foram realizadas pirólises tanto com a biomassa bruta, quanto com a torreficada, e os resultados obtidos a respeito do rendimento de cada produto, a porcentagem de fração pesada e leve obtidas e o conteúdo de água presentes em cada fração, podem ser observados nas Figuras 2, 3 e 4, respectivamente.

Observando a Figura 2, é possível notar que, em termos de rendimento de produtos de pirólise, utilizar biomassa torreficada produz menos bio-óleo e biogás, e mais biochar. A torrefação produz frações de gases condensáveis e não condensáveis, cuja composição depende da estrutura da biomassa. Dentre os condensáveis, os produtos mais comuns são água e ácido acético, enquanto para os não-condensáveis, dióxido de carbono (CO₂) e monóxido de carbono (CO) são os principais produtos [3]. Como, esses conteúdos naturalmente fariam parte do rendimento do bio-óleo e do biogás, ao realizar a pirólise com a biomassa torreficada, essa fração extraída anteriormente reduzirá seus rendimento.

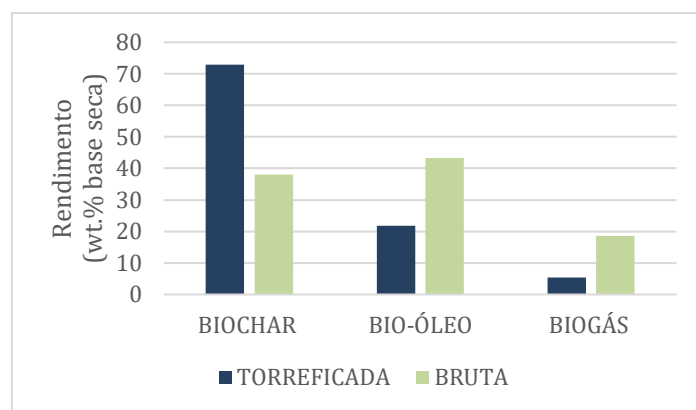


Figura 2 – Rendimentos dos Produtos das Pirólises de engaço de uva bruto e torreficado. As porcentagens são expressas em função da massa inicial das biomassas em base seca (wt%, base seca).

Sobre os bio-óleos, diversos aspectos diferenciam os resultados obtidos em cada uma das pirólises. A temperatura utilizada na torrefação (300°C) indica uma torrefação severa, em que a hemicelulose é quase completamente degradada, a celulose é parcialmente fragmentada e a lignina se mantém estável [4]. O conteúdo extraído da biomassa nessa degradação térmica é, em sua maioria, constituído de água, tanto extraída da umidade da biomassa, quanto de sua própria estrutura, e voláteis leves oriundos principalmente da degradação da hemicelulose. Esses produtos, principalmente a água, tendem a constituir a fração leve do bio-óleo. Como na biomassa bruta esses conteúdos ainda não foram extraídos, o rendimento da fração leve do bio-óleo tende a ser maior do que a torreficada, durante o experimento, essa diferença foi de 7,56%. Essas diferenças são reportadas na Figura 3.

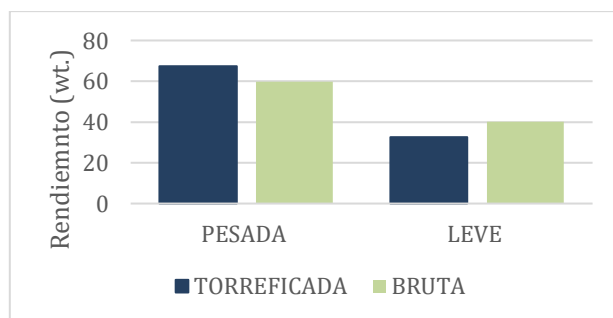


Figura 3 – Frações obtidas nos bio-óleos das pirólises de engaço de uva bruto e torreficado. Os valores são expressos em porcentagem relativa a massa total de bio-óleo obtida.

Os resultados das análises do conteúdo de água dos bio-óleos, realizadas por método Karl-Fischer, são mostradas na Figura 4. Utilizando biomassa torreficada, a fração pesada acaba possuindo uma menor porcentagem de H₂O em sua composição (2,52%), enquanto que na fração aquosa essa porcentagem aumentou. É possível que parte da fração de água que condensaria na fração pesada, após a torrefação, passou a condensar na fração leve, uma vez que a torrefação reduz as barreiras de ativação de reações de condensação [5]. Contudo, apesar do aumento da porcentagem da fração aquosa ter sido maior em relação a redução da pesada, como a fração aquosa não possui tanta relevância a fins de produção de biocombustível, a redução do conteúdo de água na fração pesada acaba sendo mais significativa.

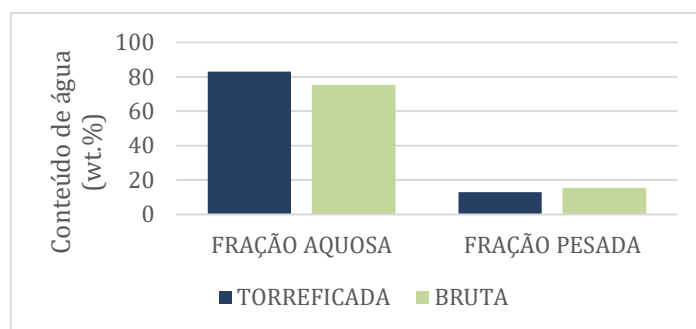


Figura 4 – Conteúdo de água encontrado nas frações dos bio-óleos através do método Karl-Fischer.

Ademais, o rendimento total de água também é menor utilizando a biomassa torreficada. Ao analisar a Figura 5, nota-se, mesmo havendo uma maior porcentagem de H₂O na fração aquosa, o rendimento total de água, diminui ao utilizar a biomassa torreficada. Pois, apesar da fração aquosa da biomassa bruta possuir menor conteúdo de água, a pirólise dessa biomassa produz, em porcentagem, mais fração leve que a biomassa torreficada.

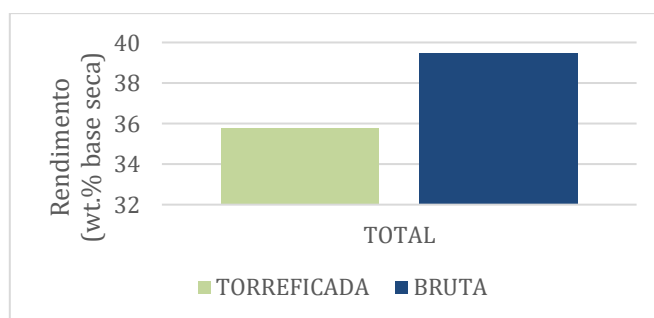


Figura 5 – Rendimentos de água total, calculado utilizando o rendimento e o conteúdo de água encontrado nas frações dos bio-óleos. As porcentagens são expressas em função da massa inicial das biomassas em base seca (wt%, base seca).

Dessa forma, apesar do rendimento do bio-óleo ser maior utilizando a biomassa bruta, o rendimento total de água da pirólise também acaba sendo maior que o de biomassa torreficada. A água, assim como compostos que contém oxigênio, não são desejáveis no bio-óleo [6]; logo, a houve uma melhoria na qualidade da fração pesada do bio-óleo e supõem-se que seu poder calorífico, pelas mesmas razões, também aumentou.

Conclusões

Através dos experimentos realizados e das análises desenvolvidas, pôde-se observar variações entre os bio-óleos produzidos através de pirólises utilizando engaço de uva bruto e engaço de uva torreficado. Em relação aos rendimentos, a pirólise de engaço de uva torreficado possui um rendimento consideravelmente maior de biochar que a biomassa bruta; porém, possui menor rendimento de bio-óleo. Apesar da perda de rendimento, a decomposição térmica dos orgânicos estruturais causada pela torrefação, em principal da hemicelulose, produz um bio-óleo com maior rendimento de fração pesada e menor conteúdo de H₂O quando comparado com o bio-óleo de biomassa bruta. Apesar da análise do poder calorífico não ter sido realizada neste trabalho, pela torrefação extrair ácidos e compostos

oxigenados como a água, houve uma melhoria na fração pesada extraída do bio-óleo e supõem-se, por consequência, que o poder calorífico aumentou.

Contudo, as análises realizadas nesse estudo, por si só, acabam sendo rasas para definir todas as alterações causadas no bio-óleo ao se utilizar a biomassa torreficada em comparação com a biomassa bruta. Sugere-se, portanto, para trabalhos futuros, a realização de análises mais aprofundadas dos bio-óleos obtidos, como, por exemplo, a espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e o poder calorífico da fração pesada dos óleos. Com a realização de outras análises, será possível, então, discutir com maior propriedade e em maior completude as características dos bio-óleos e definir, de maneira mais abrangente, os benefícios e malefícios da utilização da biomassa torreficada no processo de pirólise em comparação a biomassa bruta.

Agradecimentos

Pelo apoio financeiro, os autores agradecem ao Programa de Formação de Recursos Humanos (PRH) da Agência Nacional do Petróleo (ANP), projeto “Novas tecnologias ensino à eficiência energética no setor de petróleo, gás e biocombustíveis”, convênio ANP - PRH 13.1 UFRGS, processo nº 042319. FAPERGS- RITEs- Processo: 22/2551-0000393-1. CNPq- Processo: 405798/2022-9.

Referências Bibliográficas

- [1] D. Mohan, C.U. Pittman Jr., P.H. Steele, “Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review”, *Energy & Fuels*, vol. 20, nº 3, p. 848–889, mar. 2006, doi: 10.1021/ef0502397.
- [2] J. Meng, J. Park, D. Tilotta, S. Park, “The effect of torrefaction on the chemistry of fast-pyrolysis bio-oil”, *Bioresource Technology*, vol. 111, p. 439–446, mai. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.01.159.
- [3] M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, “Torrefaction of wood: Part 2. Analysis of products”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 77, ed. 1, p. 35–40, ago. 2006, doi: 10.1016/j.jaap.2006.01.001.
- [4] W.-H. Chen, P.-C. Kuo, “Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass”, *Energy*, vol. 36, ed. 2, p. 803–811, fev. 2011, doi: 10.1016/j.energy.2010.12.036.
- [5] S. Wang, G. Dai, B. Ru, Y. Zhao, X. Wang, J. Zhou et al, “Effects of torrefaction on hemicellulose structural characteristics and pyrolysis behaviors”, *Bioresource Technology*, vol. 218, p.1106–1114, out. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.07.075.
- [6] L. Dai et al., “Integrated process of lignocellulosic biomass torrefaction and pyrolysis for upgrading bio-oil production: A state-of-the-art review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 107, p. 20–36, jun. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.02.015.