



ANÁLISE DOS HIDROCARBONETOS LEVES GERADOS DURANTE O PROCESSO DE PIRÓLISE DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR¹

Joner Oliveira Alves²

Chuanwei Zhuo³

Yiannis Angelo Levendis⁴

Jorge Alberto Soares Tenório⁵

Resumo

A indústria sucroalcooleira representa um importante segmento da economia brasileira, cerca de 630 milhões de toneladas de cana-de-açúcar foram processadas em 2009, gerando aproximadamente 142 milhões de toneladas de bagaço da cana. A queima controlada do bagaço da cana visando a produção de energia tem se mostrado atrativa. Este trabalho teve como objetivo a investigação dos hidrocarbonetos leves gerados durante o processo de pirólise deste resíduo. Amostras do material foram inseridas em um aparato com dois fornos elétricos mantidos sob atmosfera inerte através do fluxo de nitrogênio, sendo a temperatura variada de 600°C a 1.000°C. Uma variação na atmosfera do forno também foi testada através da inserção de oxigênio. O produto da pirólise foi submetido a um filtro de carbeto de silício. Os gases coletados na saída do aparato foram analisados em um aparelho de cromatografia gasosa. Os resultados apresentam uma avaliação do comportamento dos gases durante a queima do bagaço da cana-de-açúcar, fornecendo informações valiosas para o controle das emissões de hidrocarbonetos e, portanto, para o estudo de possíveis formas de reaproveitamento destes gases.

Palavras-chave: Reciclagem; Cana-de-açúcar; Hidrocarbonetos leves; Pirólise.

ANALYSIS OF LIGHT HYDROCARBON GASES IN THE PYROLYSIS PROCESS OF SUGARCANE BAGASSE

Abstract

The industries of sugar and ethanol represent an important segment of the Brazilian economy, were processed about 630 million tons of sugarcane in 2009, which generated approximately 142 million tons of bagasse. The controlled burning of sugarcane bagasse in order to produce energy has been showed attractive. The aim of this work was to investigate the light hydrocarbons generated during pyrolysis process of this waste. Material samples were inserted in an apparatus with two electric furnaces with inert atmosphere kept by nitrogen flow, and temperature range of 600 to 1000 °C. A variation in the furnace atmosphere was also tested by the oxygen insertion. Pyrolysis products were subjected to a silicon carbide filter. Gases collected in the apparatus exit were analyzed in a gas chromatograph. The results showed the gases behavior during the sugarcane bagasse burning, providing valuable information for the light hydrocarbons emissions control, and therefore, for the study of possible ways to reuse these gases.

Key-words: Recycling; Sugarcane; Light hydrocarbon; Pyrolysis.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Doutorando/Visiting Researcher, USP/Northeastern University (EUA), Mestre em Eng. de Materiais.

³ Doutorando, Northeastern University (EUA), Mestre em Eng. Mecânica.

⁴ Professor Emérito, Northeastern University (EUA), Doutor em Eng. Ambiental.

⁵ Professor titular, Universidade de São Paulo, Doutor em Eng. Metalúrgica.

1 INTRODUÇÃO

A tradicional produção de açúcar associada à crescente produção de álcool (bioethanol) faz da indústria sucroalcooleira um dos principais segmentos da economia brasileira. A indústria brasileira é responsável por cerca de 50% nas exportações mundiais de açúcar, e detém a liderança absoluta na produção de álcool proveniente da cana-de-açúcar.⁽¹⁾

O interesse pela energia da biomassa tem aumentado consideravelmente em todo o mundo devido à necessidade de encontrar recursos renováveis e fontes de energias limpas. O álcool proveniente da cana-de-açúcar possui potencial para substituir grandes quantidades de combustíveis derivados do petróleo. A redução dos gases do efeito estufa tem sido amplamente discutida devido ao aquecimento global. O emprego do álcool em substituição aos combustíveis fósseis é considerado uma das principais medidas a serem adotadas, uma vez que estes combustíveis são responsáveis por 73% da produção de CO₂.^(2,3)

A fermentação é o principal processo empregado na indústria sucroalcooleira, durante esta etapa é gerado um resíduo conhecido como bagaço da cana. Aproximadamente 225 kg deste resíduo são gerados para cada 1.000 kg de cana inserida no processo.⁽⁴⁾ Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), a produção brasileira de álcool em 2009 foi de aproximadamente 28 bilhões de litros, demandando cerca de 350 milhões de toneladas de cana e gerando cerca de 79 milhões de toneladas de bagaço. Os números da quantidade de geração deste resíduo são ainda maiores quando considerada a cana utilizada na produção de açúcar, juntas as indústrias brasileiras de açúcar e álcool processaram cerca de 630 milhões de toneladas de cana em 2009, gerando aproximadamente 142 milhões de toneladas de bagaço.⁽¹⁾

O bagaço de cana pode ser queimado para produzir energia elétrica ou vapor, sendo utilizada dentro da própria planta industrial ou exportada para um sistema de aquecimento urbano, reduzindo assim a demanda de combustíveis fósseis.^(3,4) O bagaço da cana tem um conteúdo energético de 17 MJ/kg. Considerando a produção total deste resíduo em 2009 (142 milhões de toneladas) cerca de 2.400 GJ de energia poderia ser gerada.⁽⁵⁾ A queima controlada de resíduos sólidos visando à produção de energia tem vantagens como a redução da quantidade de resíduos que entram em aterros sanitários e a geração energia sem o uso de recursos não-renováveis.⁽⁶⁾

Neste trabalho foi utilizado o processo da pirólise, no qual o material é decomposto por tratamento térmico com a ausência de ar. Uma avaliação dos hidrocarbonetos leves gasosos (HC) gerados durante a queima do bagaço de cana foi realizada com o objetivo da obtenção de dados para o controle da poluição durante o processo da queima deste resíduo.

Os hidrocarbonetos leves podem ser definidos como compostos orgânicos com baixo peso molecular e que consistem inteiramente de hidrogênio e carbono. As espécies mais comuns são o metano, etano, propano, butano, entre outros.⁽⁷⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material empregado neste trabalho foi o bagaço da cana-de-açúcar fornecido por uma indústria de álcool localizada no estado de São Paulo, Brasil. A Tabela 1 traz as principais propriedades deste resíduo.

Tabela 1. Propriedades do bagaço da cana utilizado

Composição (% massa)				Cinzas	Voláteis	Carbono Fixo	Poder Calorífico
C	H	O	N				
44.8	5.4	38.1	0.4	11.3%	73.8%	14.9%	17 MJ/kg

O bagaço da cana foi recebido em forma de uma fibra seca (Figura 1), tendo sido pulverizado a uma granulometria inferior a 500 μ m antes de ser utilizado.



Figura 1. Bagaço da cana como recebido.

Um cadinho de cerâmica foi utilizado para inserir 4 gramas do bagaço no sistema. O aparato empregado consiste em dois fornos tubulares em escala laboratorial ligados por um tubo de quartzo. Os fornos possuem capacidade de aquecimento independente e podem atingir 1.100°C. Um desenho esquemático do aparato pode ser visto na Figura 2.

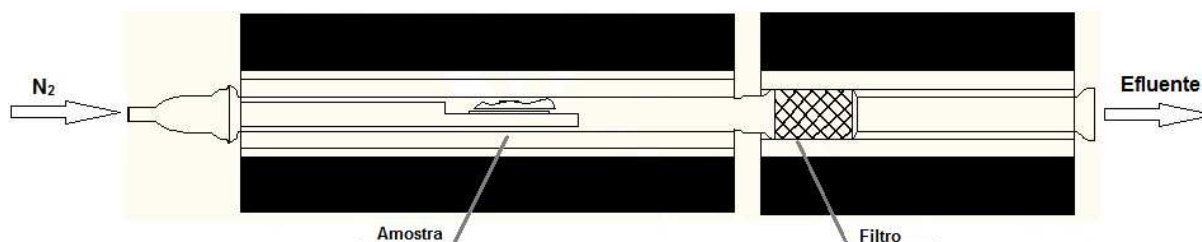


Figura 2. Desenho esquemático do aparato utilizado.

Visando a ausência de ar, a atmosfera do aparato foi controlada com a adição de nitrogênio na entrada do tubo de quartzo. O cadinho é inserido no primeiro forno, no qual ocorre o processo de pirólise do material. O efluente da pirólise passa ao segundo forno onde um filtro de carvão de silício retém 97% das partículas sub-mícron.⁽⁸⁾ Amostras com 0.5 L/min dos efluentes gasosos foram coletadas na saída do segundo forno utilizando uma seringa controlada por um injetor eletrônico.

Os gases foram analisados em um aparelho de cromatografia gasosa, modelo HP-6890 Series GC, com detectores de ionização de chama e condutividade térmica

(GC-FID/TCD), equipado com duas colunas paralelas e adaptado para todas as medições.⁽⁹⁾

Diferentes condições de pirólise foram testadas. Primeiramente foi mantida uma atmosfera inerte no sistema e empregada uma variação de temperatura no forno primário entre 600°C e 1.000°C, com um intervalo de 100°C. Em seguida, a temperatura do primeiro forno foi mantida constante, sendo testada a inserção de pequenas quantidades de oxigênio na atmosfera do forno de pirólise. Para todos os experimentos realizados, a temperatura do forno secundário foi mantida constante a 1.000°C.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados os resultados das análises de cromatografia gasosa para as diferentes condições de trabalho estudadas. Os valores estão expressos em microgramas de compostos detectados por grama de resíduo inserido no forno ($\mu\text{g/g}$).

3.1 Variação da Temperatura de Pirólise

Nesta etapa foi investigada a influência da variação da temperatura de pirólise na formação dos hidrocarbonetos leves. Para tanto a temperatura do forno primário foi variada de 600°C a 1.000°C, enquanto a temperatura do forno secundário foi mantida a 1.000°C.

Os principais hidrocarbonetos leves gasosos provenientes da queima do bagaço da cana encontrados nesta seção consistiram em metano, etileno, acetileno, benzeno e tolueno. Traços de outros compostos também foram detectados: etano, propano, propileno, 1,3-butadieno, etilacetileno e etilbenzeno. A Figura 2 mostra as frações molares dos hidrocarbonetos leves gasosos encontrados para as diferentes temperaturas trabalhadas.

O metano (CH_4) foi o hidrocarboneto leve que apresentou as maiores emissões para todas as condições testadas. Este composto possui uma grande importância industrial, pois é o principal componente do gás natural utilizado como combustível. Entretanto as emissões deste hidrocarboneto devem ser rigorosamente controladas, uma vez que quando este é liberado diretamente na atmosfera ocorre uma reação que produz dióxido de carbono e água. O metano é considerado um dos principais gases responsáveis por agravar o efeito estufa e, por conseguinte interferir no aquecimento global. Quando comparado ao CO_2 , o metano possui um coeficiente poluidor 20 vezes superior (quando em contato direto com a atmosfera).^(10,11) As emissões de metano constatadas neste trabalho variaram de 40 a 45 % do total de hidrocarbonetos leves, para as diferentes temperaturas. Valores que podem ser considerados baixos quando comparados, por exemplo, ao gás natural que possui entre 40 e 95% de metano (dependendo da fonte).⁽¹²⁾

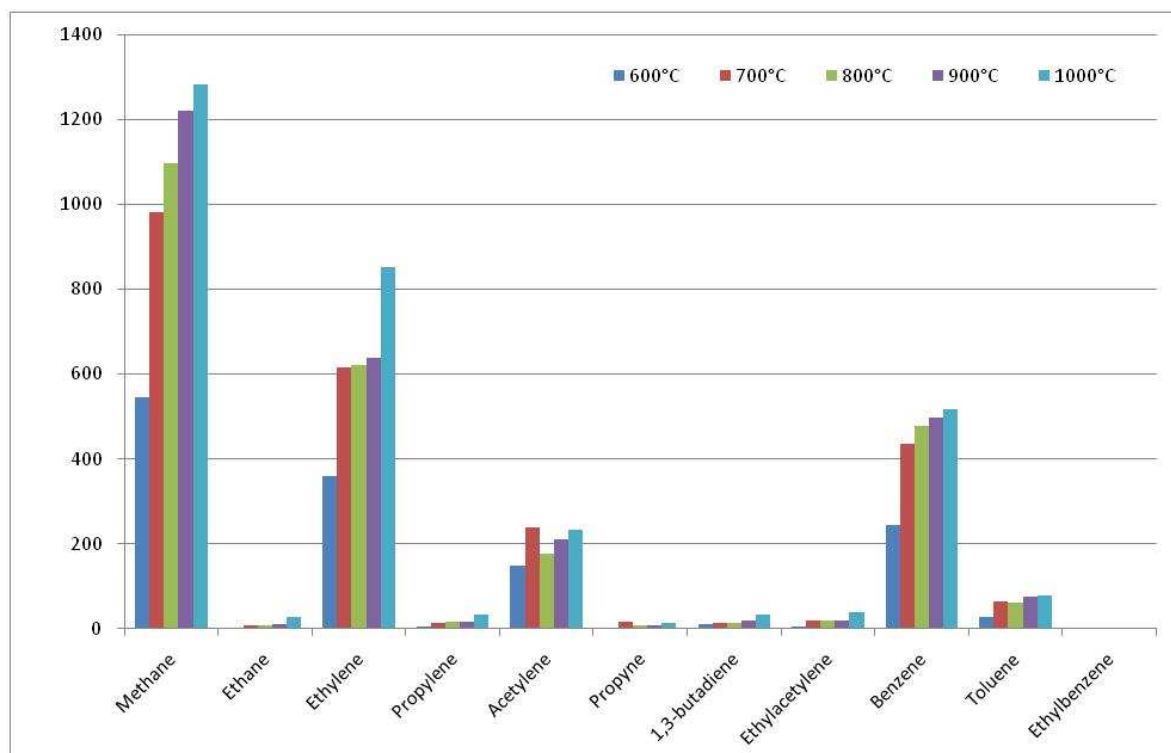


Figura 3. Emissões de hidrocarbonetos leves de acordo com a temperatura do forno de pirólise (em µg/g).

O aumento da temperatura de pirólise ocasionou um aumento das emissões de todos os hidrocarbonetos leves. O tempo de queima do resíduo diminui proporcionalmente ao aumento da temperatura do forno primário, o que ocasiona uma maior concentração das emissões para as temperaturas mais elevadas.

A Tabela 2 apresenta o total das emissões de hidrocarbonetos leves de acordo com a temperatura do forno de pirólise. A elevação da temperatura de 600°C para 1.000°C estabeleceu um aumento de 120% na concentração das emissões.

Tabela 2. Total das emissões de hidrocarbonetos leves de acordo com a temperatura do forno de pirólise (em µg/g)

Temperatura	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
Emissões	1351	2409	2505	2718	2978

3.2 Variação da Quantidade de Oxigênio

Nesta seção estão apresentados os resultados dos testes de inserção de pequenas quantidades de oxigênio na atmosfera do forno primário, tendo sido criada uma condição de pirólise oxidativa. A temperatura do forno secundário foi mantida constante a 1.000°C, enquanto a temperatura do forno primária foi variada, sendo que a Figura 4-A traz as emissões dos hidrocarbonetos leves para os testes com a temperatura de 600°C e a Figura 4-B com a temperatura de 1.000°C.

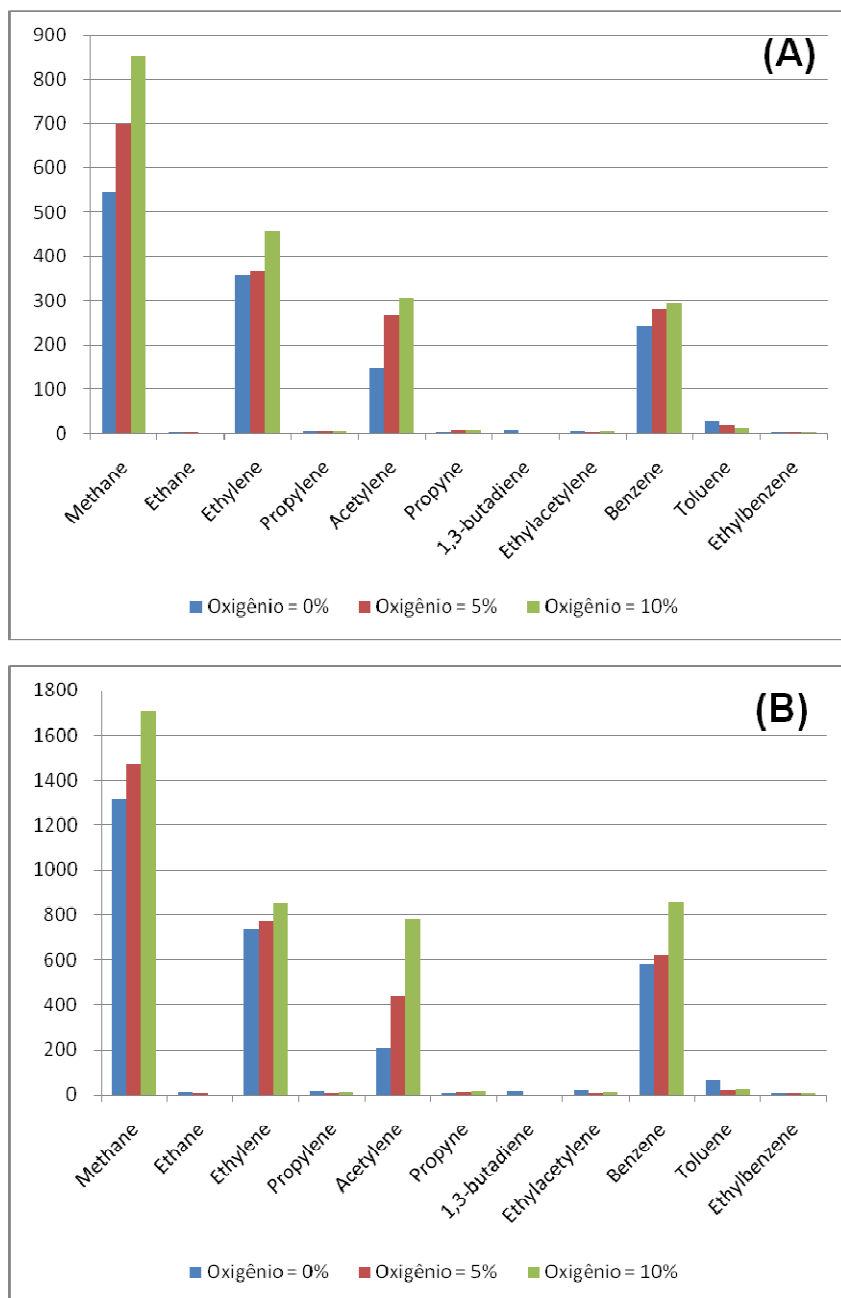


Figura 4. Emissões de hidrocarbonetos leves de acordo com a quantidade de oxigênio inserida no forno de pirólise (em µg/g) para temperaturas de pirólise de: A) 600°C e B) 1.000°C.

A inserção do oxigênio nas proporções de 5% e 10% não foi suficiente para criar uma chama visível. O aumento da porcentagem de oxigênio elevou a formação dos hidrocarbonetos gasosos para ambas as temperaturas testadas. O comportamento das proporções dos hidrocarbonetos não foi alterado, ou seja, o metano, etileno, acetileno, benzeno e tolueno continuaram como componentes principais.

Na Tabela 3 estão representados os números das emissões totais de hidrocarbonetos leves, de acordo com a proporção de oxigênio inserido no forno secundário.

Tabela 3. Total de emissões de hidrocarbonetos leves de acordo com a quantidade de oxigênio inserida no forno de pirólise (em µg/g)

Temperatura	600 °C			1000 °C		
Oxigênio inserido	0%	5%	10%	0%	5%	10%
Emissões	1351	1650	1948	2978	3352	4265

A inserção de oxigênio aumentou os níveis de hidrocarbonetos gasosos, sendo que para a temperatura de 600°C o maior aumento foi correspondente a 44%, e para a temperatura de 1.000°C foi registrado um aumento de 43%.

4 CONCLUSÕES

Os ensaios com a pirólise do bagaço da cana mostraram que as emissões de hidrocarbonetos leves consistem majoritariamente de metano, etileno, acetileno, benzeno e tolueno. O metano (CH₄) foi o hidrocarboneto que apresentou as maiores emissões para todas as condições testadas. O experimento utilizando a temperatura de 1.000°C e 10% de oxigênio no forno de pirólise apresentou a maior emissão total de hidrocarbonetos (4.265 µg/g), enquanto que o menor índice de emissões foi registrado no experimento utilizando a temperatura de 600°C e 0% de oxigênio introduzido no forno (1.351 µg/g).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo financiamento do período do M.Sc. Joner O. Alves na Northeastern University (EUA), e ao suporte financeiro concebido pela CAPES (Edital 04/CII-2008 - Rede Nanobiotec-Brasil). Autores também agradecem a ajuda com a manipulação dos equipamentos por parte do Eng. Brendan Hall.

REFERÊNCIAS

- 1 PORTO, S.I., SILVA, A.C.P., OLIVEIRA, E.P. Relatório da produção brasileira de cana-de-açúcar. CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. <http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/1cana_de_acucar.pdf>, acessado em 11/01/2010.
- 2 HOOGWJK, M., FAAIJ, A., VRIES, B., TURKENBURG, W. Exploration of regional and global cost-supply curves of biomass energy from short-rotation crops at abandoned cropland and rest land under four IPCC SRES land-use scenarios. Biomass and Bioenergy, v. 33, n. 1, p. 26-43, 2009.
- 3 KIM S., DALE, B.E. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. Biomass and Bioenergy, v. 26, n. 4, p. 361-375, 2004.
- 4 MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. Bioresource Technology, v. 83, n. 1, p. 47-54, 2002.
- 5 BAXTER, L. Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy. Fuel, v. 84, p. 1295-1302, 2004.
- 6 LEVENDIS, Y.A.; ATAL, A.; CARLSON, J. On the Correlation of CO and PAH Emissions from the Combustion of Pulverized Coal and Waste Tires. Environmental Science & Technology, v. 32, p. 3767-3777, 1998.
- 7 ALVES, J.O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y.A., TENÓRIO, J.A.S. Analysis of Light Hydrocarbon Gases in the Pyrolysis and Combustion Processes of Waste Tires. TMS 2010 - 139th Annual Meeting & Exhibition, EPD Congress, Recycling General Sessions, Seattle, WA, USA, p. 703-709, 2010.

- 8 LARSEN, C.A., LEVENDIS, Y.A., SHIMATO, K. Filtration Assessment and Thermal Effects on Aerodynamic Regeneration in Silicon Carbide and Cordierite Particulate Filters. SAE Technical Paper Series 1999-01-0466, 1999.
- 9 ERGUT, A., GRANATA, S., JORDAN, J., CARLSON, J., HOWARD, J.B., RICHTER, H., LEVENDIS, Y.A. PAH formation in one-dimensional premixed fuel-rich atmospheric pressure ethylbenzene and ethyl alcohol flames. Combustion and Flame, v. 144, n. 4, p. 757-772, 2006.
- 10 MYERS, R.L. The 100 most important chemical compounds: a reference guide. Westport, CT: Greenwood Publishing Group, 352 p., 2007.
- 11 METZ, B., DAVIDSON, O.R., BOSCH, P.R., DAVE, R., MEYER, L.A. Climate Change 2007: Mitigation. IPCC - Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA., 851p., 2007.
- 12 LEFF, A.L., METCALFE, J.E., VELENYI, L.J., PAPANIZOS, C. Process for converting light hydrocarbons and/or natural gas to liquid hydrocarbons. U.S. Patent 4.822.940, 1989.