

OBTENÇÃO DE ÓLEO COMBUSTÍVEL A PARTIR DA CONVERSÃO A BAIXA TEMPERATURA DE BIOMASSA RESIDUAL

***Roberto Guimarães Pereira¹, Gilberto Alves Romeiro², Raimundo Nonato Damasceno²,
Leonardo Rodrigues Cinelli¹, Paulo Maurício de Albuquerque Senra³***

¹Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Mecânica e Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica,
Rua Passo da Pátria 156, Niterói, RJ, Brasil, CEP 24210-240,
tel.: (55)(21)2629-5583, fax: (55)(21)2717-4446, e.mail: temrobe@vm.uff.br

²Universidade Federal Fluminense, Departamento de Química Orgânica e Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica, gilbertoromeiro@ig.com.br

³Light Serviços de Eletricidade S. A., Gerência de Estudos e Gestão de Geração,
paulo.senra@light.com.br

Resumo

O presente trabalho refere-se à caracterização e aplicação do óleo obtido através do Processo de Conversão a Baixa Temperatura aplicado a resíduo industrial gerado em estação de tratamento de efluente de indústria petroquímica. Parâmetros físico-químicos, tais como viscosidade, densidade, teor de enxofre, ponto de fulgor, ponto de fluidez foram obtidos. A caracterização do óleo obtido indica a possibilidade de classificá-lo como óleo combustível. Também, estuda-se a aplicação do óleo em motores.

Desenvolvida a partir de estudos sobre a viabilidade da produção de biodiesel a partir de lodo de estações de tratamento de esgotos na Alemanha dos anos 1980, a técnica de Conversão a Baixa Temperatura (*Low Temperature Conversion – LTC*) é um processo termoquímico, cujo principal objetivo é o de ampliar o ciclo de vida de passivos ambientais. A *LTC* vem sendo aplicada a diversas biomassas de origem urbana, industrial e agrícola, procurando-se por meio da conversão térmica transformá-los em produtos de potencial valor comercial. Dependendo do tipo de biomassa empregada no processo, são obtidas uma fração lipofílica e um resíduo carbonáceo sólido em proporções variáveis, além de uma fração hidrofílica e gases de conversão. A fração lipofílica é direcionada para estudos sobre a viabilidade de sua aplicação como combustível ou outros compostos de possível aplicação comercial (como graxas, lubrificantes, resinas, etc) enquanto o resíduo carbonáceo é direcionado a estudos de sua ativação para que possa ser empregado como carvão ativo, além da possível utilização direta como energético.

Introdução

Projetos de conversão de biomassas em diesel e carvão ativado podem ser uma das soluções alternativas de parte dos problemas ambiental, energético e econômico do Brasil e de vários países. O investimento neste tipo de tecnologia é ecologicamente sustentável, proporciona retorno econômico, devido à geração de carvão ativado, hoje importado pelo Brasil, e de biodiesel.

Em relação ao reaproveitamento energético de lodos, esgotos, resíduos industriais e agrícolas, a Tecnologia de Conversão a Baixa Temperatura – LTC (*Low Temperature Conversion*) vêm se estabelecendo como uma alternativa para este tipo de problemática.

Desta forma, é proposta uma solução alternativa para o problema da geração de energia, utilizando-se da LTC a partir de lodos e resíduos industriais, gerando-se um óleo com características que possam enquadrá-lo como um combustível para aplicação direta. Além da redução do impacto ambiental proveniente das atividades do setor industrial quanto a produção de resíduos, na medida que estes tornam-se matéria para esse tipo processo.

Fundamentação

Biomassa como Fonte de Energia

Os principais problemas vivenciados no planeta Terra no início deste século XXI estão relacionados com a escassez dos recursos naturais principalmente da água, com a geração e disposição de resíduos sólidos industriais e urbanos, e com a geração e o uso de energia nas mais diversas formas. Nos ecossistemas existem várias formas de energia estocadas que podem ser convertidas ou amplificadas para o uso da humanidade.

As fontes de energia podem ser divididas em três categorias: combustíveis fósseis, fontes renováveis e fonte nuclear.

Os combustíveis fósseis são carvão, petróleo e gás natural, as fontes renováveis são a energia solar, eólica, hidroelétrica e biomassa

Biomassa é toda matéria orgânica produzida a partir de processos bioquímicos: florestas, resíduos da agricultura, processos industriais agrícolas, resíduos das atividades humanas e industriais (lodo de estação de tratamento de efluentes industriais e domésticos).

A energia obtida a partir de biomassa é renovável, em contraste com os combustíveis fósseis, além disso, seu uso não soma dióxido de carbono à atmosfera. Biomassa pode ser usada diretamente através da queima ou indiretamente através de processos de conversão química e termo-química, como por exemplo a obtenção de álcool a partir da cana de açúcar e de biogás a partir de resíduos sólidos domésticos.

Nos países desenvolvidos a energia primária consumida proveniente de biomassa representa uma pequena parcela da fração total utilizada. No entanto, a população rural em todo mundo utiliza biomassa (madeira) para gerar energia historicamente desde o início do desenvolvimento das sociedades. Através de uma forma planejada e equilibrada o uso da biomassa poderá ser significativamente ampliado e trazer benefícios diretos à humanidade. Um estudo da United Nations Conference and Development (UNCED) estima que o uso eficiente da energia estocada na biomassa pode suprir metade da necessidade do consumo de energia mundial a partir de 2056.

Uma das principais vantagens relacionadas com o uso de biomassa como fonte de energia é o fato de ser renovável, podendo ser aplicada em regiões desenvolvidas e em

desenvolvimento. Alguns países: Áustria, Bélgica, Alemanha, Itália e Espanha e o Brasil utilizam o biocombustível obtido a partir de processos de conversão de Biomassa.

Um fator que deve ser levado em consideração com o uso de biomassa em uma escala mundial significativa é o lançamento de dióxido de nitrogênio e de enxofre na atmosfera que deve ser quantificado e devidamente mitigado ou compensado com aplicações de técnicas de tratamento adequadas e avaliação de impacto ambiental.

A produção mundial de biodiesel aumentou consideravelmente nos últimos anos. As matérias primas utilizadas são óleo de colza, girassol, semente de soja, óleo de palma e outros.

Conversão a Baixa Temperatura

Desenvolvida a partir de estudos sobre a viabilidade da produção de biodiesel a partir de lodo de estações de tratamento de esgotos na Alemanha dos anos 1980, a técnica de Conversão a Baixa Temperatura (*Low Temperature Conversion – LTC*) é um processo termoquímico, cujo principal objetivo é o de ampliar o ciclo de vida de passivos ambientais. A LTC vem sendo aplicada a diversas biomassas de origem urbana, industrial e agrícola, procurando-se por meio da conversão térmica transformá-los em produtos de potencial valor comercial. Dependendo do tipo de biomassa empregada ao processo, são obtidas uma fração lipofílica e um resíduo carbonáceo sólido em proporções variáveis, além de uma fração hidrofílica e gases de conversão. A fração lipofílica é direcionada para estudos sobre a viabilidade de sua aplicação como combustível ou outros compostos de possível aplicação comercial (como graxas, lubrificantes, resinas, etc.) enquanto o resíduo carbonáceo é direcionado a estudos de sua ativação para que possa ser empregado como carvão ativo, além da possível utilização direta como energético (Vieira et al. 2001; Vieira et al. 1999; Santos. et al., 1999; Brandão et al., 1999).

Material e Métodos

Amostras Utilizadas

As amostras utilizadas neste trabalho foram a Fração Líquido–Orgânica proveniente da aplicação da Tecnologia de Conversão a Baixa Temperatura a resíduo industrial petroquímico obtido na Indústria Plastimassa localizada no município de Magé – Rio de Janeiro, o Óleo Diesel aditivado adquirido em posto comercial no Município de Resende – Rio de Janeiro e o Óleo Combustível obtido no Laboratório de Motores, Combustíveis e Lubrificantes do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (LAMOC/INMETRO).

Foram utilizados cerca de 520 mL de Fração Líquido–Orgânica. A amostra apresentou forte odor com grande capacidade de impregnação a roupas, coloração castanho–escura, existência de pequenos grânulos de fração sólida e material finamente pulverizado de tonalidade escura e, uma leve distinção entre duas fases quando exposta a luz.

A amostra em questão, foi gerada no Processo de Conversão a Baixa Temperatura, a partir do carregamento de cerca de 442 g de resíduo sólido industrial petroquímico seco, em um reator contínuo, mostrado esquematicamente na Figura 1..

O reator utilizado é constituído, basicamente, dos seguintes componentes: tubo de conversão; sistema de estanqueidade; condensador; dispositivo para recolher o produto condensado (Fração Líquido–Orgânica); dispositivo para recolher o produto sólido (carvão); cilindro de nitrogênio; sistema de aquecimento e painéis de controle.

As dimensões do sistema e o tempo de retenção da amostra do resíduo sólido petroquímico utilizado no processo estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Características do reator contínuo utilizado na conversão do lodo petroquímico seco.

CARACTERÍSTICAS	REATOR CONTÍNUO
Comprimento	1,5 metros
Diâmetro Interno	0,15 metros
Temperatura de Trabalho	380 °C
Tempo de Retenção da Amostra no Reator	500 g/hora
Máxima Capacidade Térmica Suportada	600 °C

Foram utilizados, também, aproximadamente 600 mL de óleo diesel aditivado, de coloração castanho–claro.

Utilizou–se, ainda, aproximadamente 500 mL de óleo combustível, de coloração marrom–escuro.

Caracterização Físico–Química

Análises físico-químicas também foram realizadas em cada amostra, sendo utilizados os seguintes ensaios:

Viscosidade Cinemática

Para a realização dos ensaios de viscosidade cinemática nas amostras de Óleo Diesel Aditivado, Óleo Combustível e da Fração Líquido–Orgânica utilizou–se o método normalizado ASTM D 445/01, aplicável às frações líquidas do petróleo e líquidos opacos dentro da faixa de 2,0 a 300.000 mm²/s. A faixa de temperatura investigada variou de aproximadamente 20 °C a 100 °C, o qual foi determinado o tempo de escoamento de cada amostra líquida através do capilar pertencente ao viscosímetro, sujeito a ação da gravidade sob as mesmas condições de reprodutibilidade. Como critério de rejeição de resultados adotou–se um tempo de escoamento inferior a 200 s.

As viscosidade cinemáticas foram então obtidas a partir do produto do tempo de escoamento pela constante de calibração do viscosímetro.

Ponto de Fluidez

Para a realização do ensaio de fluidez nas amostras foi utilizada a norma ASTM D 97/02, aplicável às frações do petróleo tais como óleos não destilados e residuais.

Depois de preliminarmente aquecida através de um banho manual, cada amostra foi resfriada a uma taxa específica e, examinou-se o comportamento quanto ao escoamento em intervalos de 3°C a partir de 9°C acima do ponto de fluidez esperado. Ao primeiro sinal do aparecimento de cristais parafínicos no recipiente contendo a amostra, registrou-se a leitura da temperatura indicada pelo termômetro acoplado ao sistema.

Para o conjunto de 20 observações, o critério de rejeição de resultados foi uma diferença superior a 3 °C entre leituras consecutivas no termômetro.

Assim, considerou-se como o ponto de fluidez de cada amostra, a média entre as leituras não descartadas pelo critério de rejeição.

Destilação

O ensaio de destilação à pressão atmosférica na amostra de Fração Líquido-Orgânica foi realizado a partir da utilização da norma ASTM D 86/00 o qual estabelece uma metodologia de determinação da faixa de ebulição de espécies tais como gasolinas, frações leves e médias de destilados de petróleo.

A amostra foi destilada sob condições ambientais controladas simulando um fracionamento em uma torre de destilação. Foram realizadas leituras sistemáticas da temperatura e do volume de condensado produzido, bem como dos volumes dos resíduos e perdas do processo. Ao final do processo, as temperaturas observadas para a fase vapor deveriam ser corrigidas pela pressão barométrica local e finalmente expressas de maneira percentual.

Teor de Enxofre

A quantidade de enxofre contida nas amostras foi determinada através da utilização da norma ASTM D 4294/02, aplicável a detecções em hidrocarbonetos tais como diesel, nafta, óleos lubrificantes residuais, gasolina e outros destilados na faixa de 0,0150 a 5,000 % (em massa).

As amostras foram colocadas em uma barra emissora de raio-X sendo submetidas a excitações características deste tipo de radiação e comparadas com padrões de calibração previamente preparados. A concentração de enxofre em cada amostra foi então calculada a partir da curva de calibração gerada no ensaio.

Densidade

Para a determinação da densidade, utilizou-se a norma ASTM D 4052/99, a qual estabelece uma metodologia de ensaio para a obtenção da massa específica e da densidade de destilados de petróleo e óleos viscosos manuseados a temperaturas entre 15 °C e 35 °C, com pressão de vapor abaixo de 80 KPa.

Cada amostra ensaiada foi colocada em tubo oscilante em forma de U pertencente ao densitômetro digital e a mudança da frequência de oscilação causada pela mudança na

massa no tubo foi usada, em combinação com dados de calibração do densitômetro, para a determinação da densidade da amostra.

Teor de Cinzas

O ensaio de determinação do teor de cinzas foi realizado utilizando-se a norma ASTM D 482/00. O método cobre a determinação da quantidade de cinzas na faixa de 0,001 a 0,180% (em massa) contidas em óleos destilados e residuais, óleos crus, óleos lubrificantes, ceras e outros produtos de petróleo, nos quais a presença de cinzas é considerada como impureza ou contaminante.

Cada amostra foi colocada em cadinho e aquecida gradualmente até inflamar-se. A queima processou-se até a formação de resíduos de carbono e cinzas. Posteriormente, o resultado desta queima foi aquecido em uma mufla à $775^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ até que todo material carbonáceo fosse transformado em cinzas. As etapas de aquecimento, resfriamento e pesagem foram repetidas até que a diferença entre pesagens consecutivas da mesma amostra não fosse superior a 0,5 mg.

O teor de cinzas foi então determinado pela divisão da massa da cinza obtida pela massa da amostra inicial em termos percentuais.

Ponto de Fulgor

Para a determinação do ponto de fulgor das amostras, a norma utilizada foi ASTM D 93/00, aplicável a produtos líquidos de petróleo cuja faixa de uso de temperatura esteja variando de 40°C a 360°C .

As amostras foram ensaiadas separadamente em um sistema contendo um recipiente em forma de copo de bronze hermeticamente fechado com dimensões conhecidas o qual foram submetidas a agitações constantes. Uma fonte de ignição foi dirigida ao copo contendo a amostra em intervalos regulares de interrupção do processo de agitação até que uma quantidade específica de vapores das amostras se desprenderam e começaram a inflamar-se por ocasião do seu contato com a fonte ignitora. Neste instante, o sistema então detectou e registrou a taxa de aquecimento imposta, a taxa de agitação da amostra bem como o ponto de fulgor das amostras.

Resultados

Os dados obtidos através da utilização de métodos de ensaio normalizados ASTM foram a base para uma análise do comportamento do ponto de vista do enquadramento da Fração Líquido-Orgânica como combustível alternativo. Os resultados dos ensaios são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados dos ensaios físico-químicos realizados nas amostras dos combustíveis analisados (**OC** – Óleo Combustível, **ODA** – Óleo Diesel Aditivado, **FLO** – Fração Líquido-Orgânica).

ENSAIO		VALOR OBTIDO			MÉTODO
		OC	ODA	FLO	
Densidade a 20°C/4°C		0,9700	0,8448	0,9933	ASTM D 4052/96
Ponto de Fulgor, °C		98,0	76,0	73,0	ASTM D 93/00
Enxofre, % massa		1,60	0,30	0,54	ASTM D 4294/98
Teor de cinzas,% m/m		0,040	0,005	0,104	ASTM D 482/00
Destilação	PIE, °C	(*)	184,0	(**)	ASTM D 86/ 00
	10% evaporados, °C		216,5		
	50% evaporados, °C		283,5		
	85% evaporados, °C		342,0		
	90% evaporados, °C		355,0		
	PFE°C(97 %)		384,0		
Viscosidade cinemática, mm ² /s	40,0 °C	391,7	3,590	11,38	ASTM D 445/01
Ponto de Fluidez, °C		-6	-3	-27	ASTM D 97/96

(*) Não realizado.

(**) Não foi possível determinar devido a grande quantidade de água na amostra. Causando inclusive ataque na tubulação do destilador, notando-se uma reação de coloração azul na parte destilada do produto.

Conforme mostra a Tabela 2, a Fração Líquido-Orgânica apresentou uma leve aproximação às propriedades do Óleo Diesel Aditivado.

Deve-se ressaltar que, o valor de densidade apresentou um valor acima do valor nos casos do Óleo Diesel Aditivado e Óleo Combustível, provavelmente por causa da quantidade de água presente na amostra a qual não foi possível separar mesmo após o tratamento da amostra para a realização dos ensaios físico-químicos.. Interferindo não só na magnitude do valor obtido da densidade, como também nos valores do ponto de fluidez, viscosidade cinemática e na realização do ensaio de destilação.

O alto valor obtido para o teor de cinzas em relação ao Diesel e ao Óleo Combustível reflete a possível existência de pequenas quantidades da fração sólida pulverizada na amostra ensaiada, decorrente da aplicação da Tecnologia de Conversão a Baixa Temperatura ao resíduo industrial petroquímico, a qual não conseguiu ser separada da

amostra inicial. Em relação ao teor de enxofre, sabe-se que geralmente resíduos petroquímicos e borras de petróleo apresentam teores de enxofre elevados como consequência dos processos de refino e produção das frações utilizáveis do petróleo. De certa forma, os valores concordam com o tipo de matéria-prima utilizado para aplicação desta tecnologia que é adequada ao reaproveitamento de resíduos.

Conclusões

A elevada concentração de cinzas presente na amostra ensaiada revela a influência de sais e/ou óxidos metálicos que podem se depositar, por exemplo, sobre pistões, câmara de combustão e elementos do sistema de injeção, além de provocar desgastes nas partes móveis devido à ação abrasiva de um motor a combustão, comprometendo assim o desempenho seu geral.

Em relação ao teor de enxofre presente na amostra, pode-se dizer que embora abaixo do valor ensaiado para o óleo combustível, ainda encontra-se relativamente alto para sua utilização como diesel, podendo inclusive causar acentuada corrosão às partes metálicas, caso seja empregado em motores a combustão.

O menor valor obtido para o ponto de fulgor em comparação aos dois outros combustíveis ensaiados indica um maior cuidado ao manuseio, armazenamento e transporte do produto, além de indicar também uma possível contaminação da amostra por espécies mais voláteis durante o processo de conversão do resíduo industrial.

Para o resultado encontrado de viscosidade cinemática, embora acima do valor ensaiado para o óleo diesel, revela um dado importante, o aumento da lubricidade. Este fator pode influenciar na elevação da vida útil dos componentes de injeção de um motor. Contudo, para uma correta quantificação destas influências, pode-se sugerir a realização de testes específicos de determinação da lubricidade, tal como o realizado para o óleo diesel (ASTM D6078) – *Scuffing Load Ball on Cylinder Lubricity Evaluator* (SLBOCLE).

Em relação a densidade, o maior valor encontrado (superior ao do Óleo Diesel Aditivado e do Óleo Combustível) pode ser entendido como um aumento de potência do motor desde que haja uma proporcionalidade de ar para formação de uma mistura desejável a admissão à câmara de combustão. Caso contrário, ocasionará queima incompleta e aumento das emissões de particulados e CO. Este alto valor obtido também pode ser indício de contaminação cruzada das fases produzidas durante a conversão.

Outro dado importante refere-se ao valor encontrado para o ponto de fluidez. Sob o ponto de vista do escoamento, a Fração Líquido-Orgânica apresentou-se em um patamar bem abaixo ao outros dois combustíveis ensaiados, podendo significar uma probabilidade menor de causar entupimentos nos bicos injetores de um motor a combustão.

Com base nos resultados dos ensaios realizados até o momento, pode-se concluir a viabilidade de utilização da Fração Líquido-Orgânica como substituto parcial do Óleo Combustível em aplicações de aquecimento tais como: *boilers*, fornos, caldeiras, secadores, turbinas, etc.

Para seu enquadramento definitivo, são necessários análises do teor de Vanádio nas amostras a serem produzidas, bem como um estudo definitivo do caminho de conversão em larga escala que melhor se adapte às características do tipo de resíduo utilizado como matéria-prima para a aplicação da LTC.

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que, para uma utilização efetiva da Fração Líquido-Orgânica como substituto do diesel são necessárias melhorias nos atuais processos de produção das amostras geradas a partir da aplicação da Tecnologia de Conversão a Baixa Temperatura a resíduo industrial petroquímico. O processo atual apresenta algumas limitações que impedem a separação das fases sólida, líquida e gasosa de maneira satisfatória. Índícios de contaminação cruzada das fases necessitam ser investigados com maior rigor com a finalidade de empregar a Fração como substituto parcial do Óleo Diesel.

Em concordância com resultados de pesquisas anteriores, chega-se a conclusão que, a utilização da Fração Líquido-Orgânica com o intuito de geração de energia apresenta uma postura de proteção ao meio ambiente. Pois, utiliza-se uma matéria-prima de baixo valor comercial – resíduo industrial – e elevada problemática de deposição em aterros, para produzir uma espécie com alto valor comercial agregado a sua intrínseca capacidade energética. São fatores positivos quando, também, são levadas em conta as análises do elevado ciclo de vida do processo e do produto formado, e dos reduzidos impactos ambientais decorrentes da sua aplicação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro - FAPERJ e à LIGHT pelo apoio financeiro prestado.

Referências Bibliográficas

Brandão, F. A. et al. Assessment of Biomass from Cotton Agriculture by Low Temperature Conversion. In: IV Workshop Brazil-Germany for Environmental Sciences and Technology Exchange. Rio de Janeiro, Mar, 8-10, 1999. p. 52-53.

Santos, T. H. et al. Low Temperature Conversion of Corn Feedstocks: evaluation and quantification of oil, water, char and gases. In: IV Workshop Brazil-Germany for Environmental Sciences and Technology Exchange. Rio de Janeiro, Mar, 8-10, 1999. p. 51-52.

Vieira, G. E. G. et al. A tecnologia de Conversão a Baixa Temperatura – LTC e o reaproveitamento do lodo residual da Indústria Petroflex. Rio de Janeiro: IBP, 2001.

Vieira, G. E. G. et al. Low Temperature Conversion of Industrial Residue – Analysis of preliminary yields of obtained products by continuous and bench-scale process. In: IV Workshop Brazil-Germany for Environmental Sciences and Technology Exchange. Rio de Janeiro, Mar, 8-10, 1999. p. 50-51.

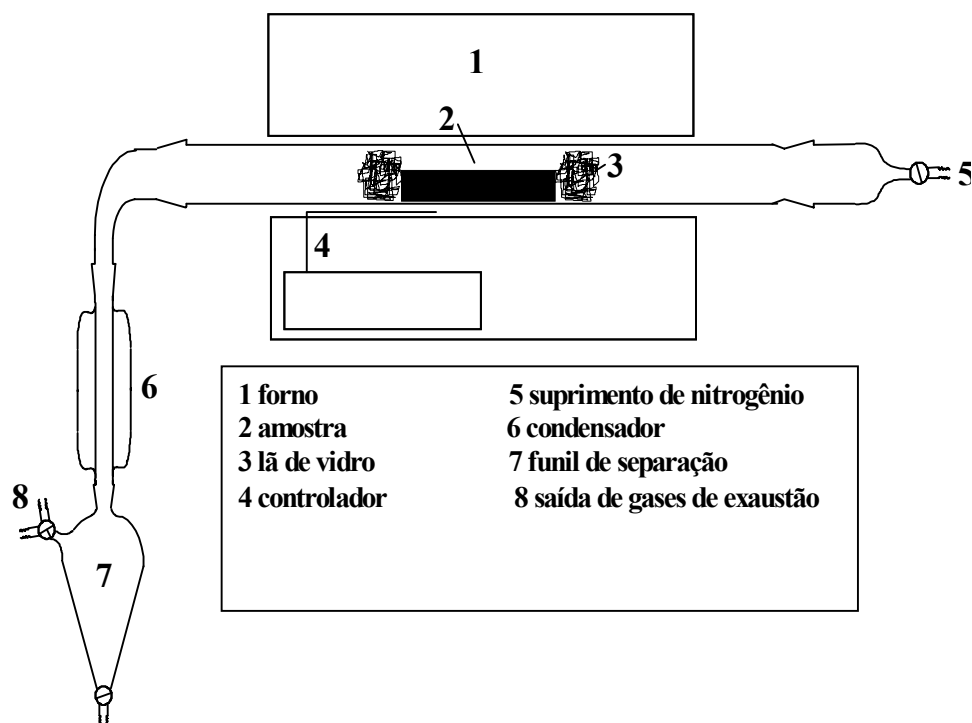


Figura 1 – Esquema de funcionamento do conversor térmico (reator)

Currículo Resumido dos Autores

Roberto Guimarães Pereira:

Formação: Engenheiro Mecânico, Mestre em Ciências em Engenharia Mecânica, Doutor em Ciências em Engenharia Mecânica.

Atuação Profissional: Professor Adjunto 4 no Departamento de Engenharia Mecânica e no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, na Universidade Federal Fluminense

Linhas de Pesquisa: Energia e Reologia

Gilberto Alves Romeiro

Formação: Mestre em Química e Doutor em Química

Atuação Profissional: Professor Adjunto 4 no Instituto de Química e no Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica, na Universidade Federal Fluminense

Linhas de Pesquisa: Síntese Orgânica e Química Ambiental

Raimundo Nonato Damasceno

Formação: Mestre e Doutor em Química.

Atuação Profissional: Instituto de Química e no Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica, na Universidade Federal Fluminense

Linhas de Pesquisa: Química Ambiental

Leonardo Rodrigues Cinelli

Formação: Engenheiro Químico, Mestre em Ciências em Engenharia Mecânica

Atuação Profissional: INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

Paulo Maurício de Albuquerque Senra

Formação: Engenheiro, Mestre em Ciências.

Atuação Profissional: Gerência de Estudos e Gestão de Geração, na Light Serviços de Eletricidade S. A.