

Caracterização preliminar de produtos obtidos da pirólise de resíduos da indústria de celulose

Cláudia Alcaraz Zini



Equipe

Professoras: Cláudia A. Zini, Elina B. Caramão, Rosângela A. Jacques

Eng. Nei Lima - Nei Lima Consultoria Ambiental Ltda

Alunos: Candice Faccini (DO), Isadora Dalla Vecchia (ME), Ana Quezia Stobbe (IC), Lucas P. Bregles (IC), Desyrée B. Ribeiro (IC), Marcia A. Brasil (Pos-doc), Maria Silvana A. Moraes (DO), Marcelo V. Migliorini (DO), Michele E. da Cunha (DO), Daniela Dal Molin (DO), Gabriela P. dos Santos (ME), Janaína A. Barbará, (ME)

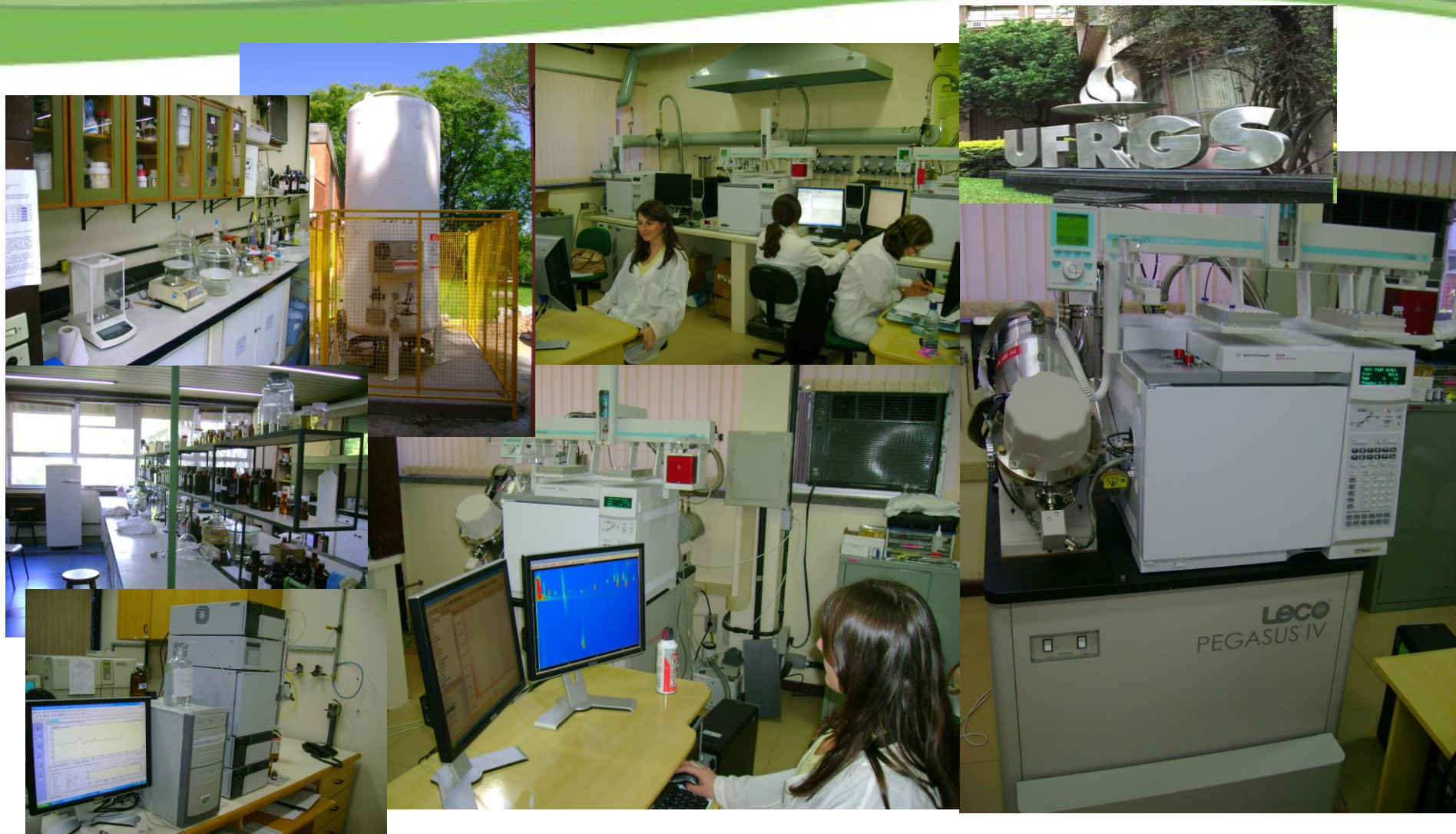


cazini@iq.ufrgs.br

Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica
Instituto de Química – UFRGS
Av. Bento Gonçalves, 9500 – Porto Alegre - RS – CEP 91501 960

Equipe





Introdução & Parte Experimental

- ✓ Resíduos
- ✓ Pirólise
- ✓ Cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector espectrométrico por tempo de voo (GC×GC/TOFMS)

Resultados

Comentários Finais

Resíduos

- ✓ serragem do picador (1500 a 2000 t/mês – compensado, cama de aviário)
- ✓ resíduo do digestor (100 a 200 t/mês - reutilização no processo, celulose filler)
- ✓ lodo da ETE (~1500 a 3000 t/mês – adubo)

★ Oportunidade?

★ Produtos de maior valor agregado?

★ Ambientalmente corretos?

Outros: resíduos de cana, milho, abacaxi, casca de arroz, casca de acácia, caroço de pêssego, etc



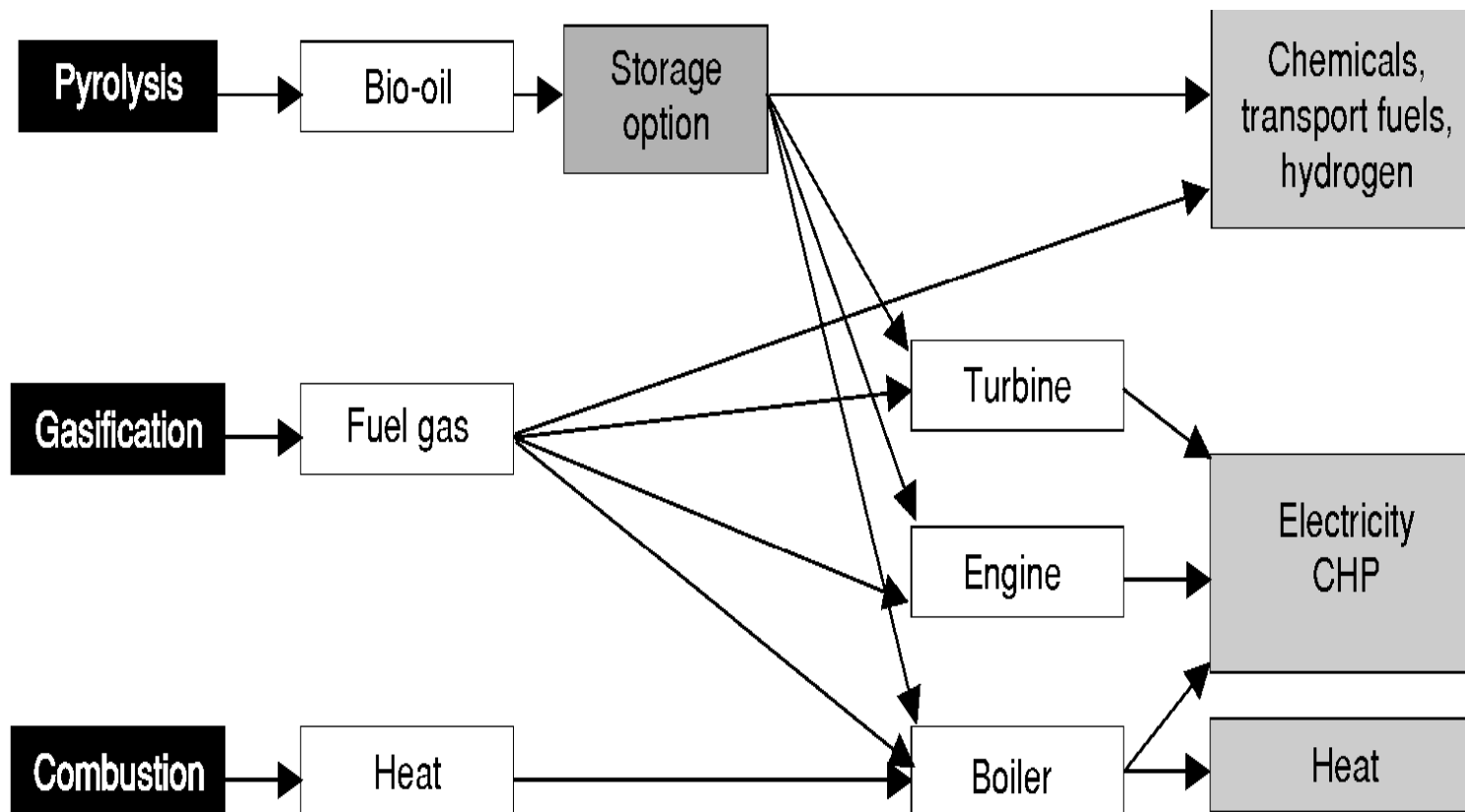
Resíduos



Resíduos



Conversão térmica de biomassa e seus produtos



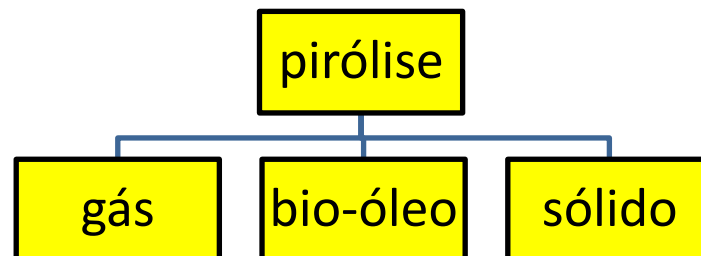
Pirólise

Rendimentos de produtos típicos de produtos de diferentes processos de conversão térmica de madeira

Process	Conditions	Liquid	Char	Gas
Fast pyrolysis	Moderate temperature, short residence time particularly vapour	75%	12%	13%
Carbonisation	Low temperature, very long residence time	30%	35%	35%
Gasification	High temperature, long residence times	5%	10%	85%

Pirólise

processo de decomposição térmica de materiais na ausência de O₂



óleo de pirólise, líquido de pirólise, óleo bio-cru (BCO), líquido de madeira, óleo de madeira, fumaça líquida, destilado de madeira, ácido de pirolenhoso, madeira líquida

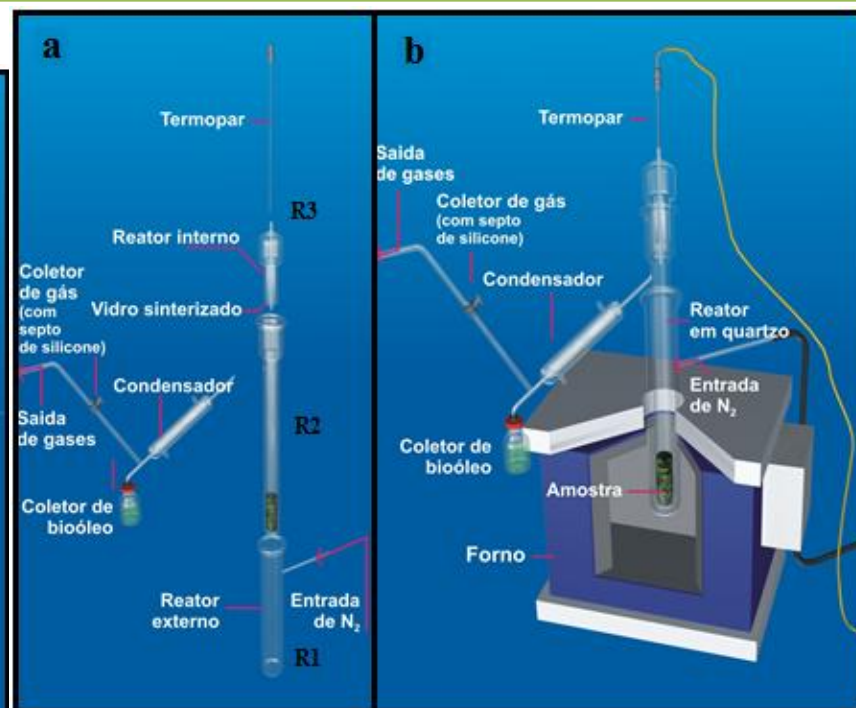
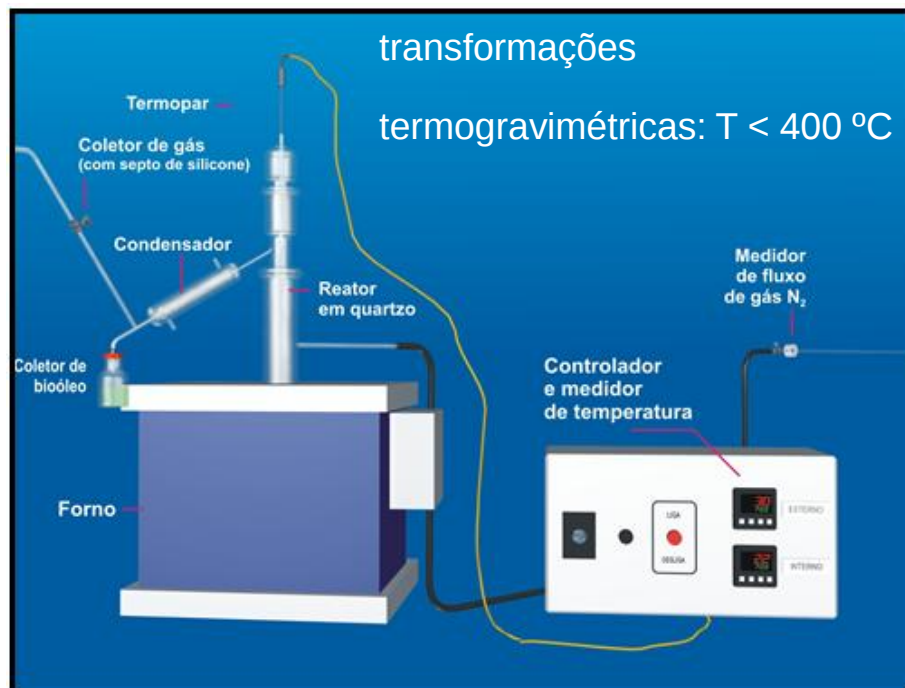


de



?

Pirólise



Esquema do forno de pirólise rápida acoplado ao reator de quartzo e ao controlador e medidor de temperatura. a) Reator de quartzo (R1, R2 e R3) e suas conexões, bem como condensador, frasco coletor de bio-óleo e coletor de gás; b) Reator de quartzo dentro do forno tubular. Condições avaliadas: 3, 5 e 7 g; 350, 450 e 550°C; 1 mL/min; 100°C/min; granulometria mista e 20 mesh.

Planejamento experimental fatorial 3^2 para otimização do processo de pirólise

Experimentos	Massa (g)	Temperatura Final (°C)
1	-1 (3)	-1 (350)
2	-1 (3)	0 (450)
3	-1 (3)	+1 (550)
4	0 (5)	-1 (350)
5	0 (5)	0 (450)
6	0 (5)	+1 (550)
7	+1 (7)	-1 (350)
8	+1 (7)	0 (450)
9	+1 (7)	+1 (550)

GC×GC/TOFMS

Pegasus 4D-GC×GC/TOFMS



Como funciona a GC × GC?

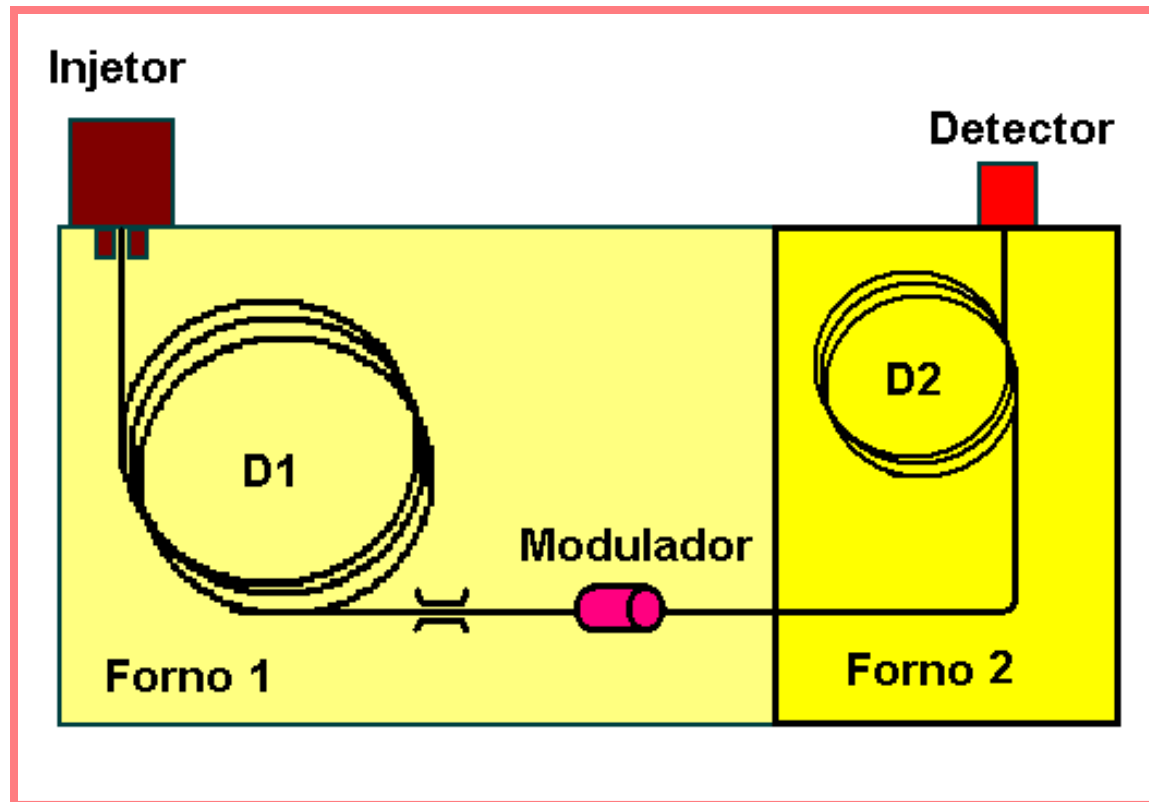
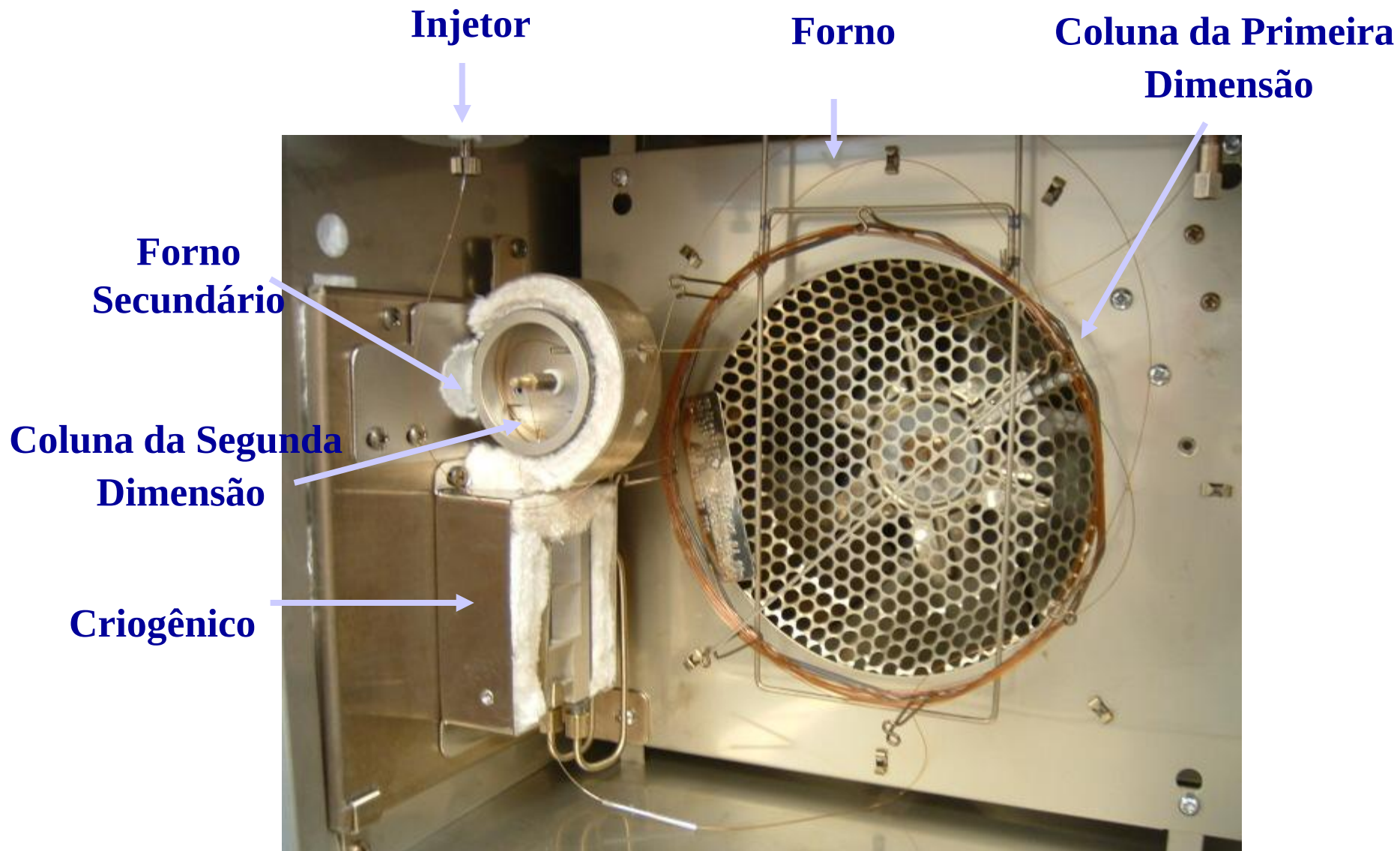
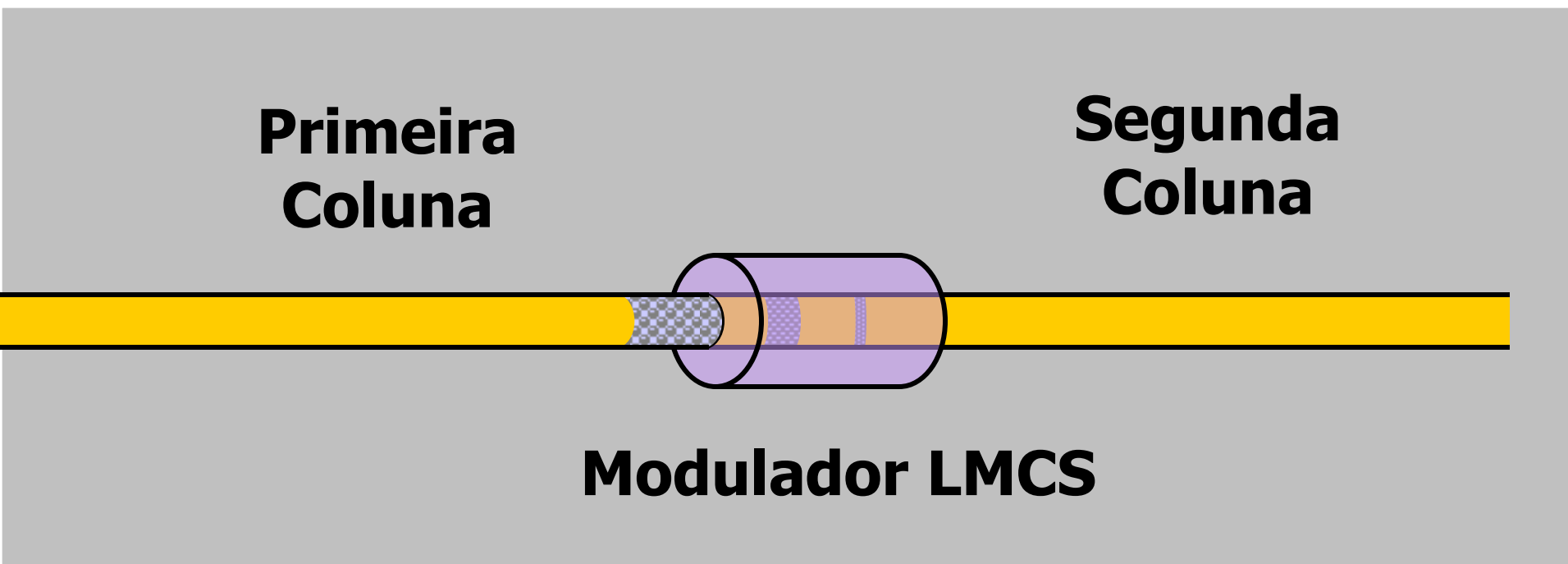


Ilustração de um sistema GC × GC genérico, com duas colunas (D1 e D2) e as opções com um forno ou dois fornos.

GC×GC - modulador



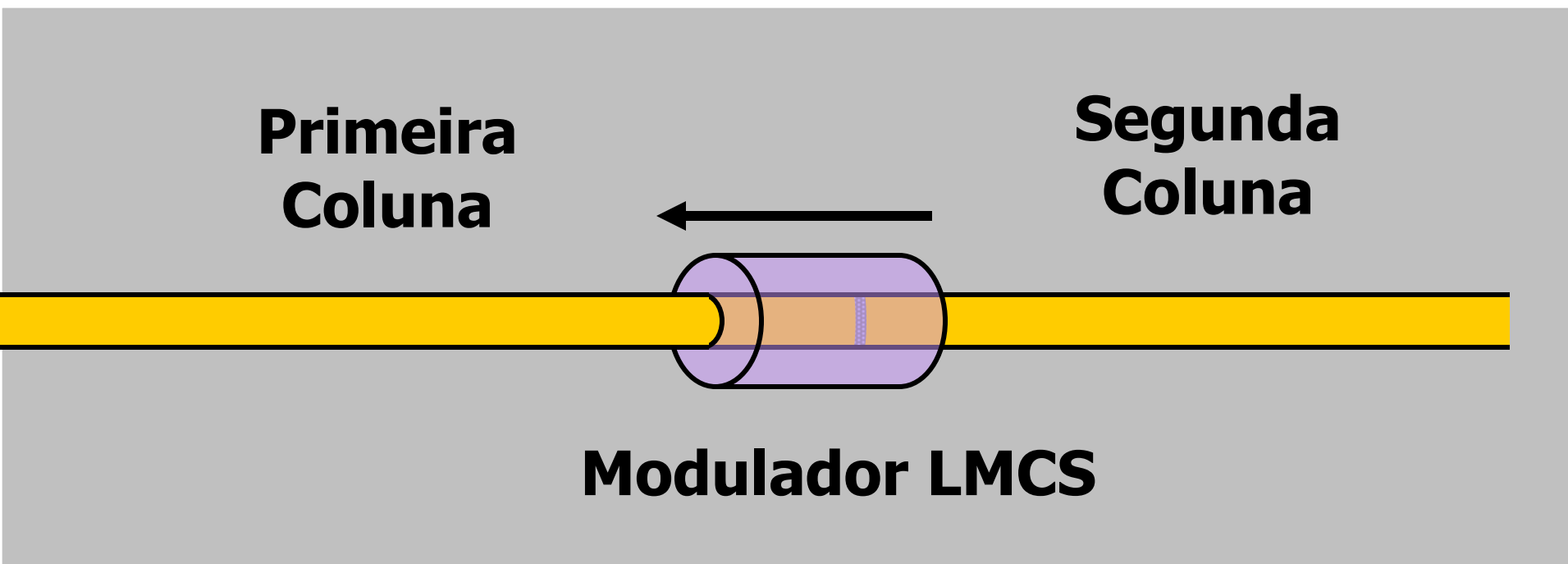
GC × GC - LMCS



Animação. Princípio de funcionamento do LMCS

Modificado de Marriott, P.; Kinghorn, R. *Anal. Chem.* v.69, p. 2582, 1997.

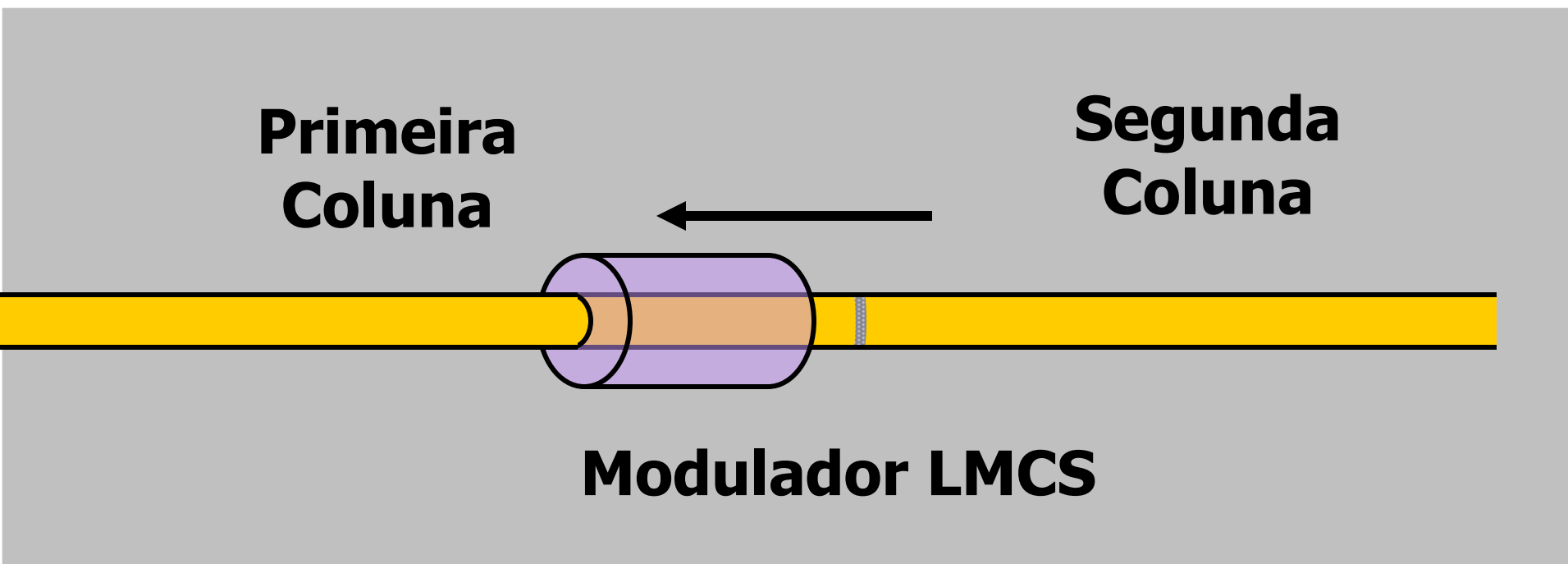
GC × GC - LMCS



Animação. Princípio de funcionamento do LMCS

Modificado de Marriott, P.; Kinghorn, R. *Anal. Chem.* v.69, p. 2582, 1997.

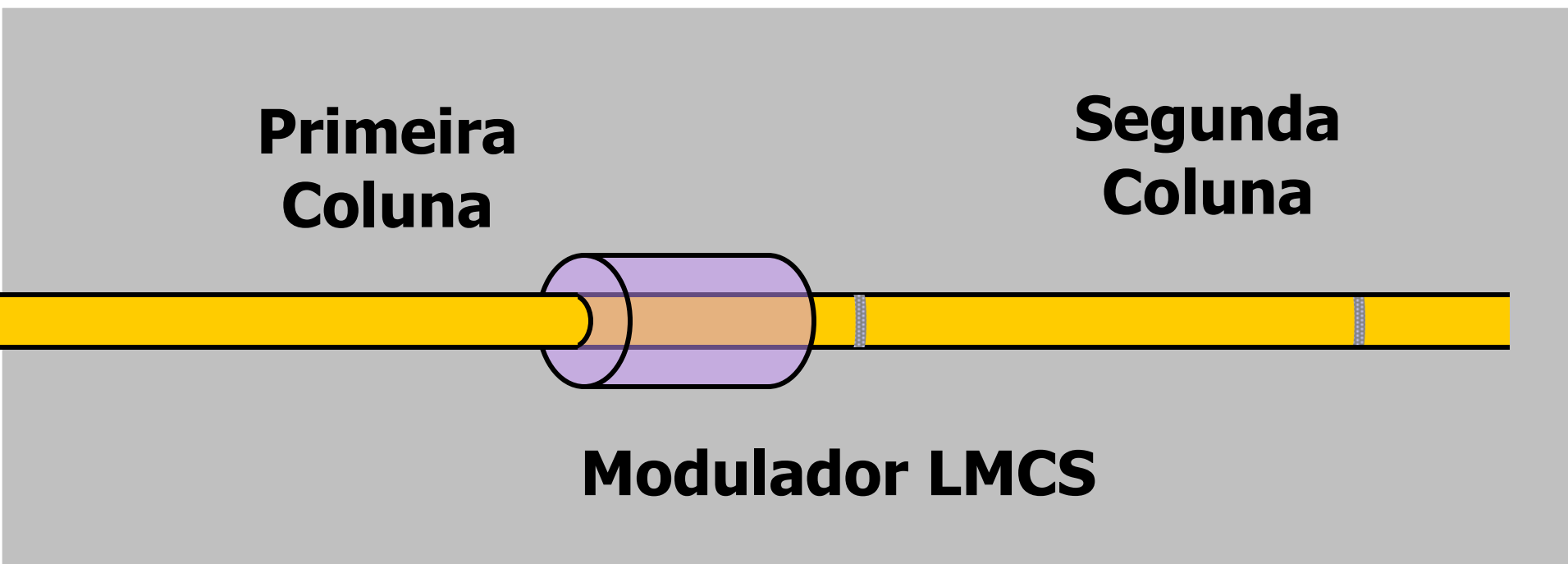
GC × GC - LMCS



Animação. Princípio de funcionamento do LMCS

Modificado de Marriott, P.; Kinghorn, R. *Anal. Chem.* v.69, p. 2582, 1997.

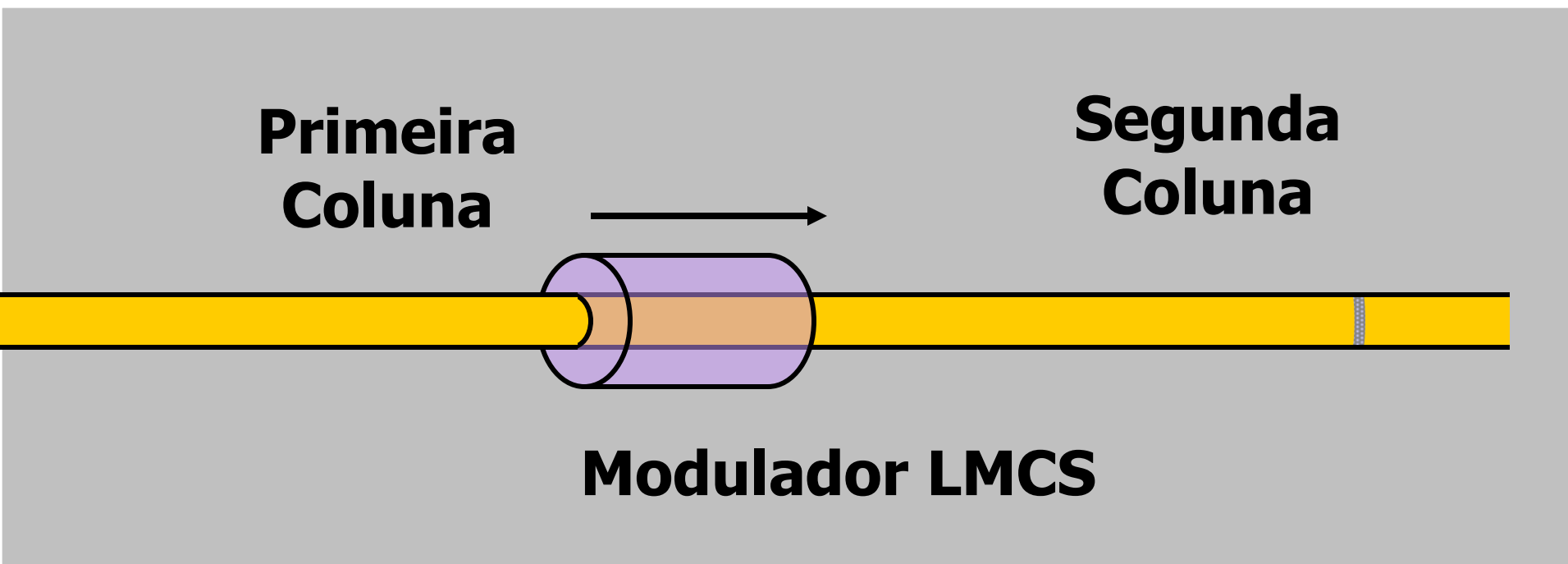
GC × GC - LMCS



Animação. Princípio de funcionamento do LMCS

Modificado de Marriott, P.; Kinghorn, R. *Anal. Chem.* v.69, p. 2582, 1997.

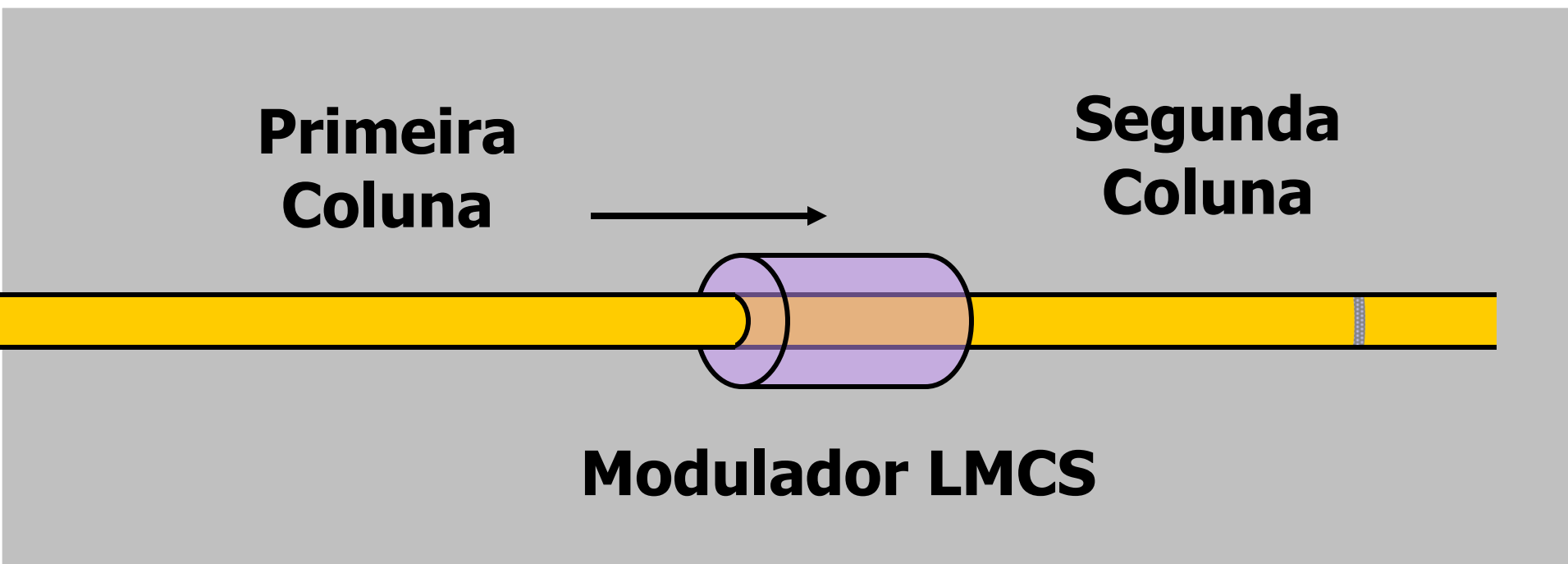
GC × GC - LMCS



Animação. Princípio de funcionamento do LMCS

Modificado de Marriott, P.; Kinghorn, R. *Anal. Chem.* v.69, p. 2582, 1997.

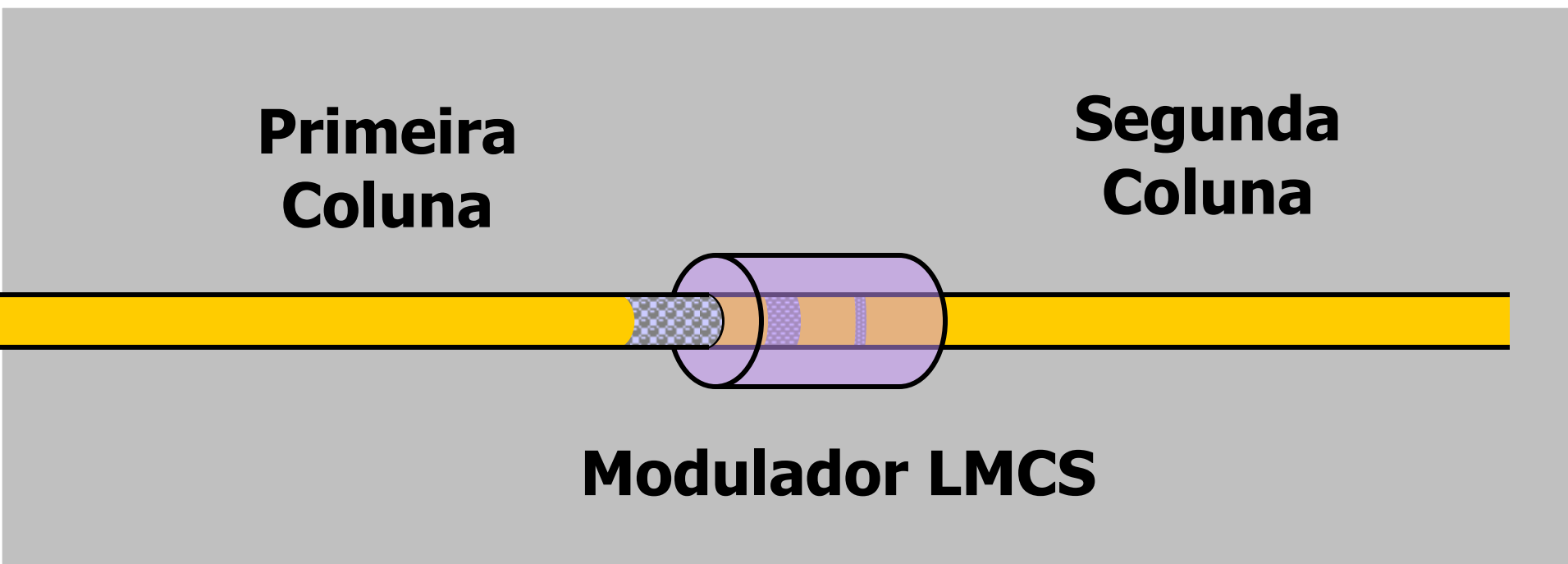
GC × GC - LMCS



Animação. Princípio de funcionamento do LMCS

Modificado de Marriott, P.; Kinghorn, R. *Anal. Chem.* v.69, p. 2582, 1997.

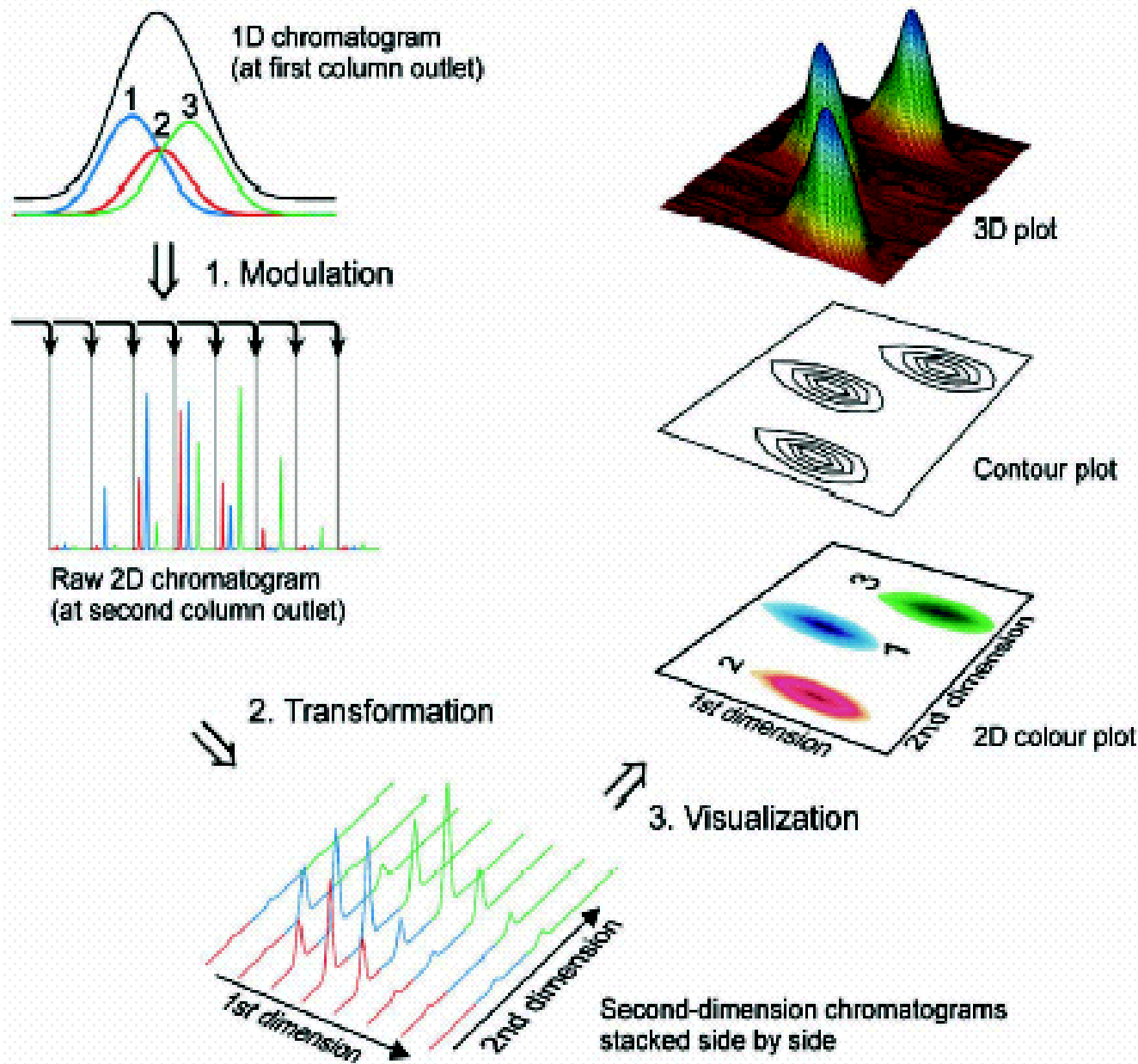
GC × GC - LMCS



Animação. Princípio de funcionamento do LMCS

Modificado de Marriott, P.; Kinghorn, R. *Anal. Chem.* v.69, p. 2582, 1997.

GC
×
GC

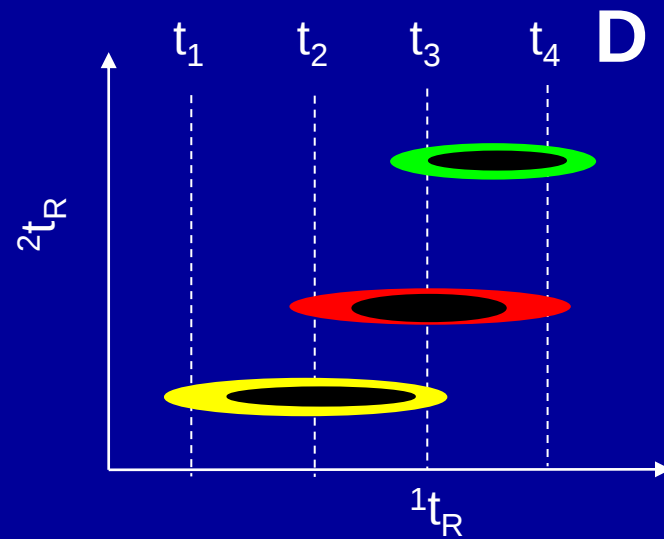
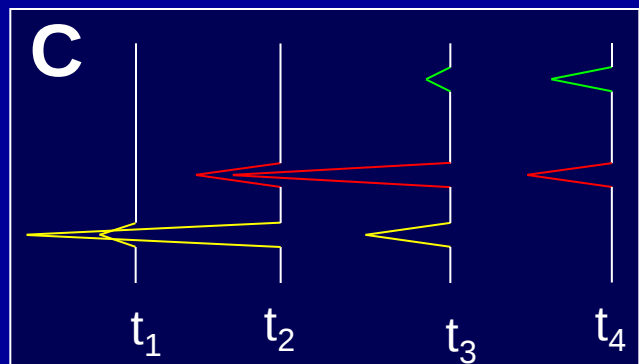
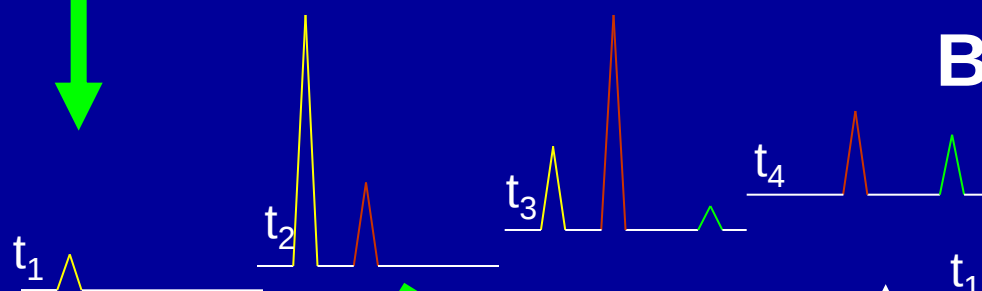
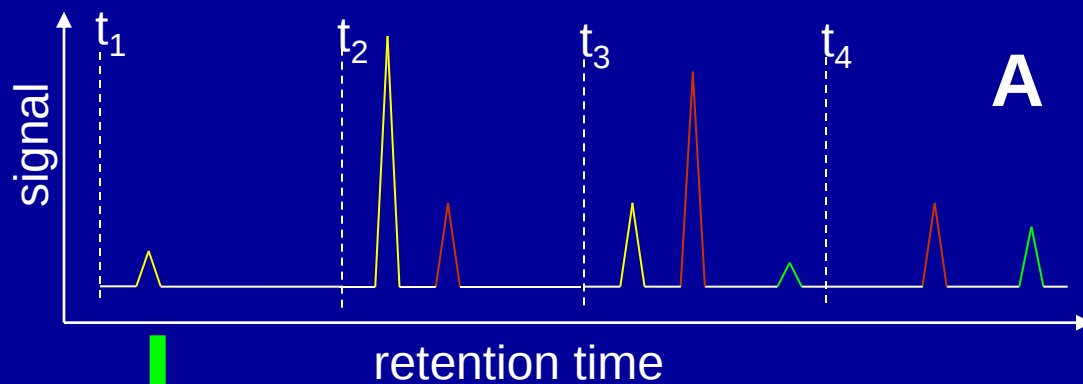


Geração e visualização de cromatograma GC×GC

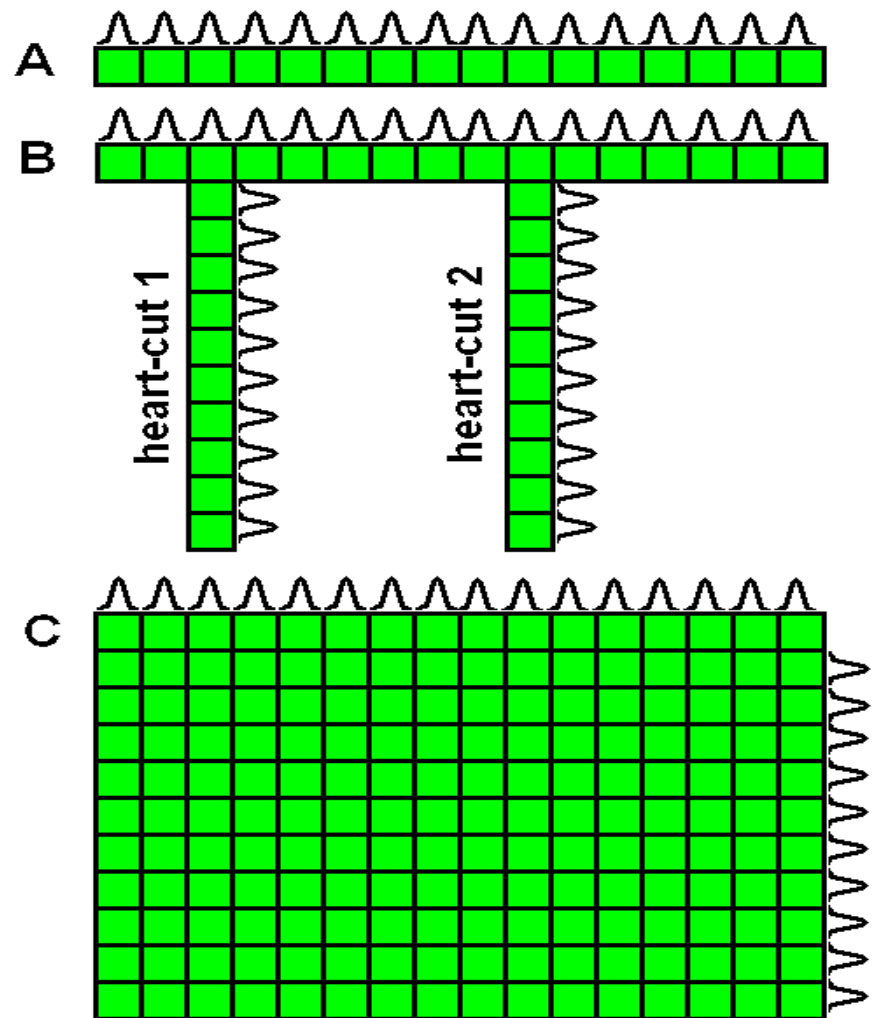
GC

×

GC



Comparação entre a **capacidade de picos** (nº máx. componentes separados em um Δt , com uma R_E específica.

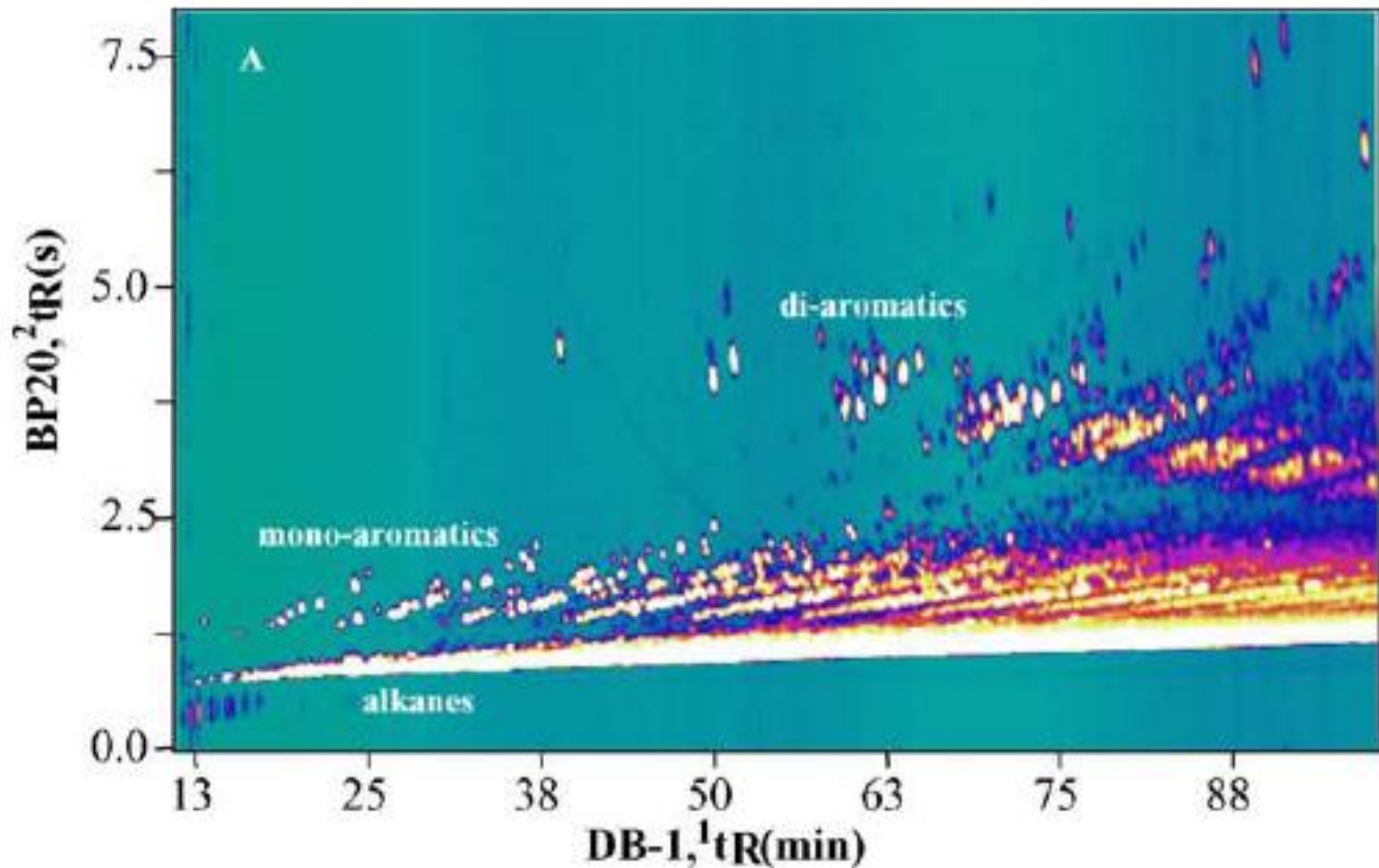


Diagramas de contorno GC×GC



GC×GC

- ✓ maior capacidade de picos (melhora separação entre os analitos e destes relativamente à matriz);
- ✓ seletividade
- ✓ sensibilidade (reconcentração + separação)
- ✓ resolução
- ✓ classificação de compostos baseada na presença ordenada de compostos quimicamente relacionados (“efeito telhado”)
- ✓ dois conjuntos de dados de retenção



GC × GC-FID de óleo diesel em dois conjuntos de coluna diferentes:
acima- apolar × polar, (BP20, polietileno glicol) Adachour, M.. et al. J. Chromatogr.
A 1054, 47, 2004.

Algumas condições experimentais para a cromatografia gasosa

1D-GC/qMS

Shimadzu QP-5050A

- colunaOV-5 (30m x 0,25 mm x 0,25 μ m)
- 50°C (2 min) – 4 °C/min - 280 °C (3 min)
- $T_{inj} = T_{det} = 280^{\circ}\text{C}$

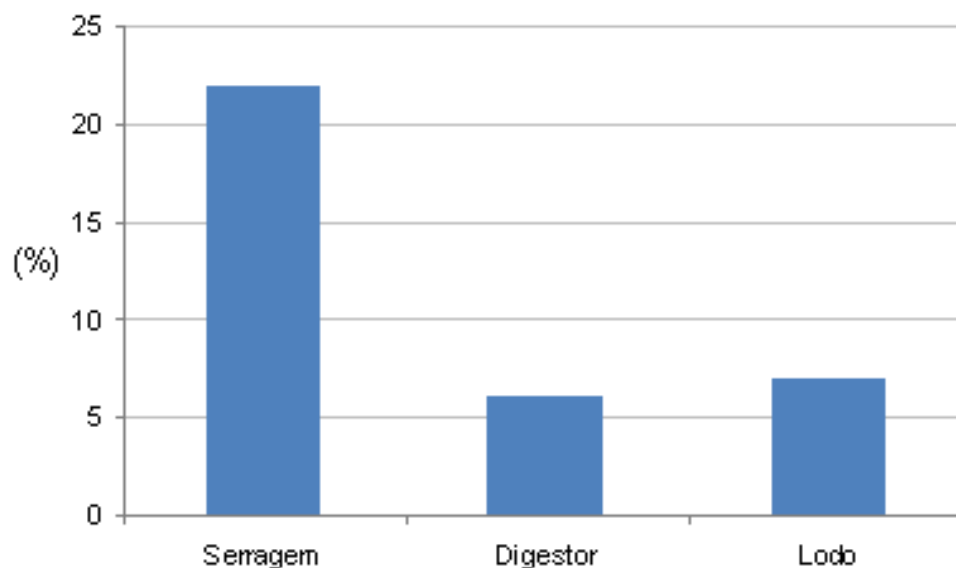
GC×GC/TOFMS

Leco Pegasus 4D

- ¹D: colunaOV-5 (30m, 0,25 mm, 0,25 μ m);
- ²D: DB-17 (3,0 m x 0,25 mm x 0,25 μ m)
- 60°C (2 min) – 3 °C/min. – 300 °C (20 min)
- modulador criogênico de 4 jatos
- duração do jato quente: 2,4 s

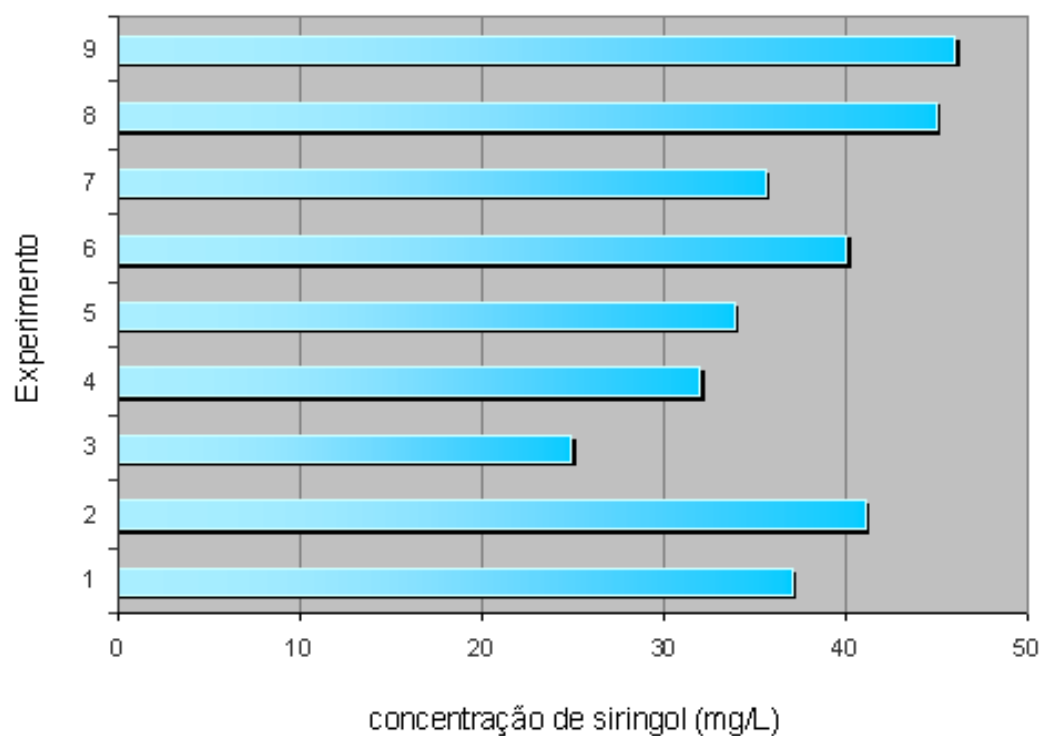
Resultados

- ✓ melhores η – serragem e lodo (serragem + rejeito do digestor?)
- ✓ planejamento experimental – siringol (7 g biomassa, T_f 550°C)
- ✓ sistema de resfriamento de gases modificado– aumento de η
- ✓ granulometria 20 mesh

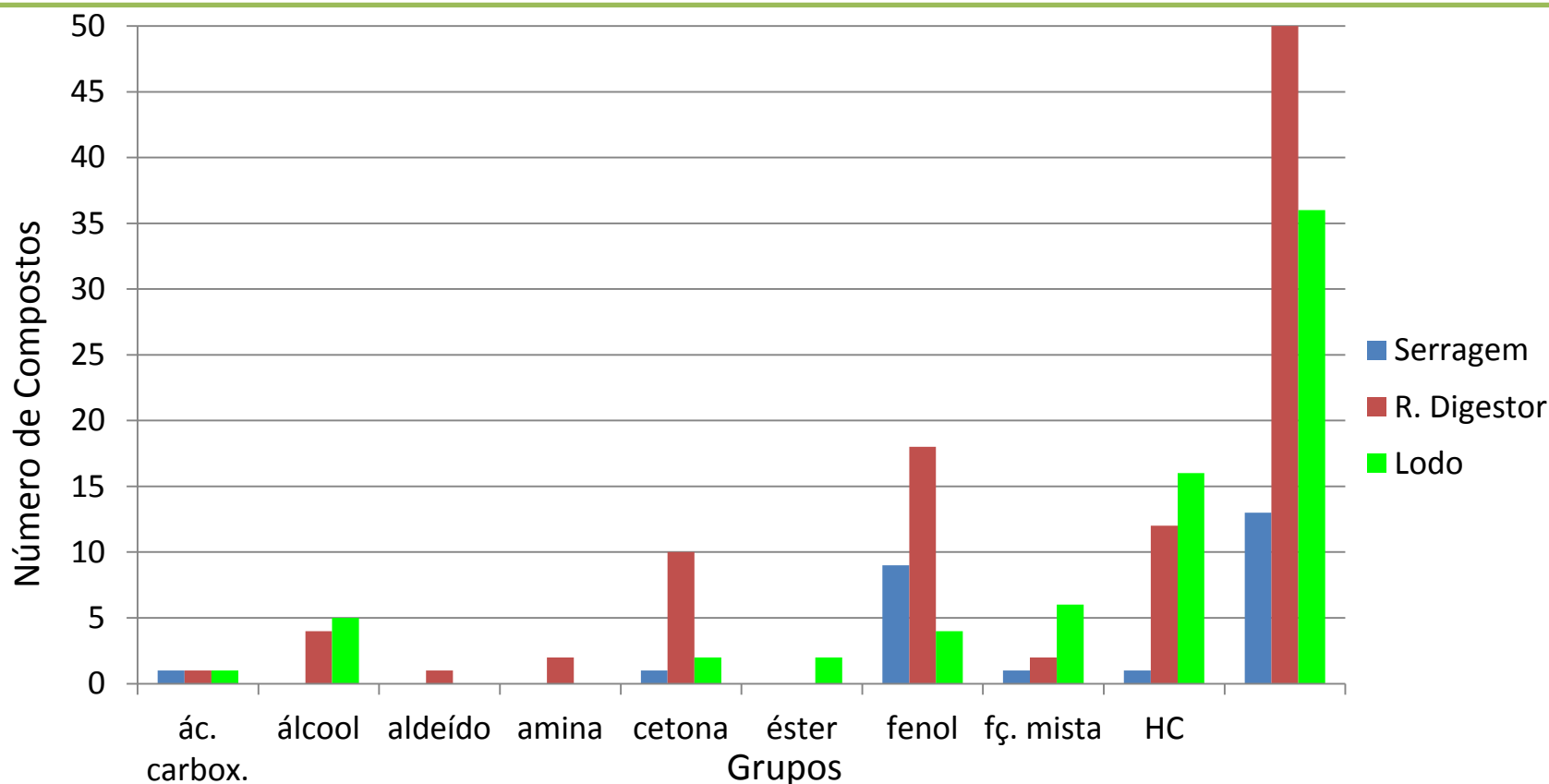


Comparação dos rendimentos de bio-óleo obtidos a partir da pirólise da serragem, do resíduo do digestor e do lodo da ETE.

Resultados

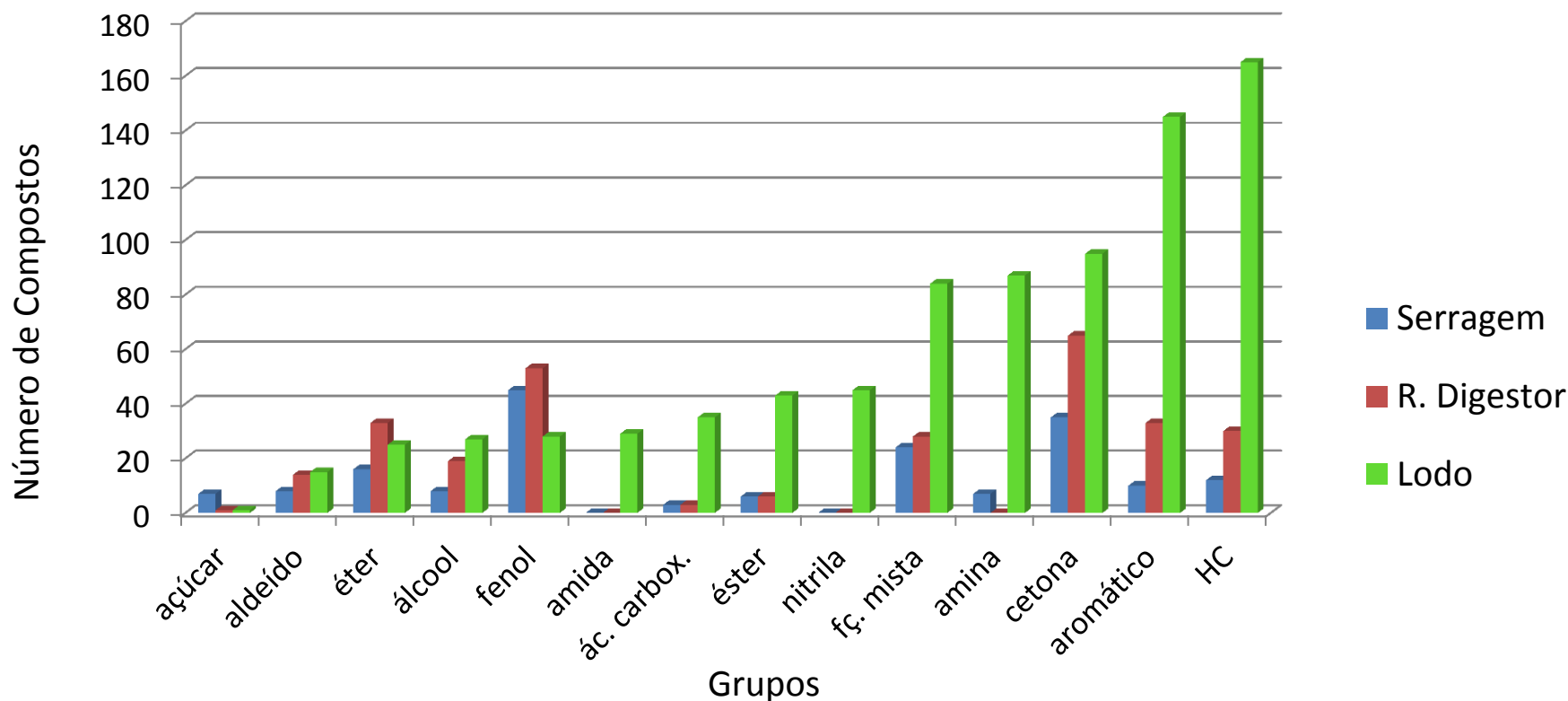


Resultados



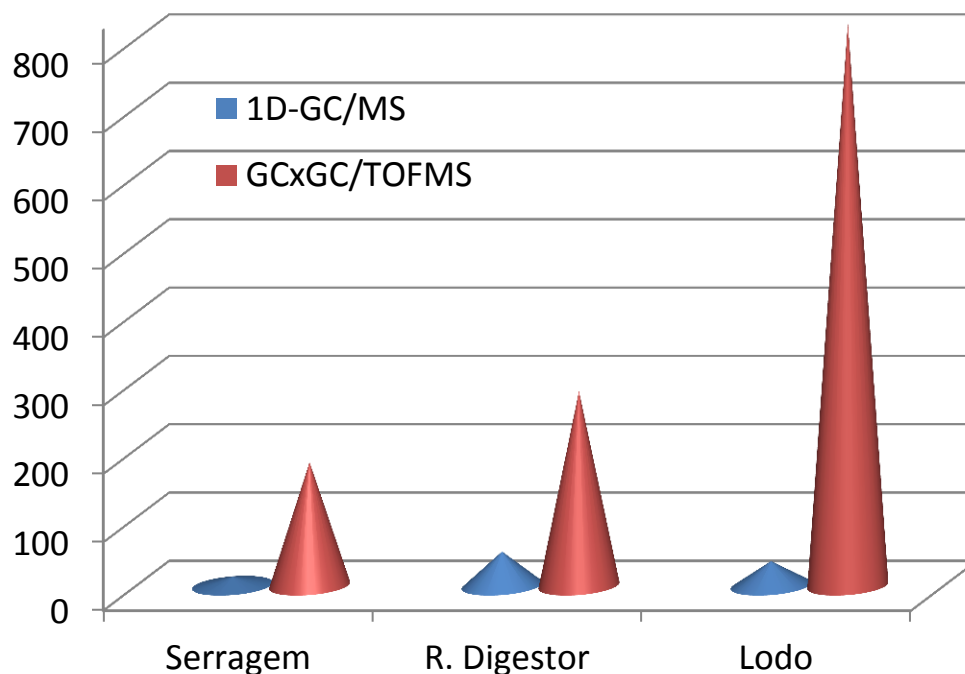
Número de compostos observados nos bio-óleos de serragem, do resíduo do digestor e do lodo da ETE (GC/qMS)

Resultados



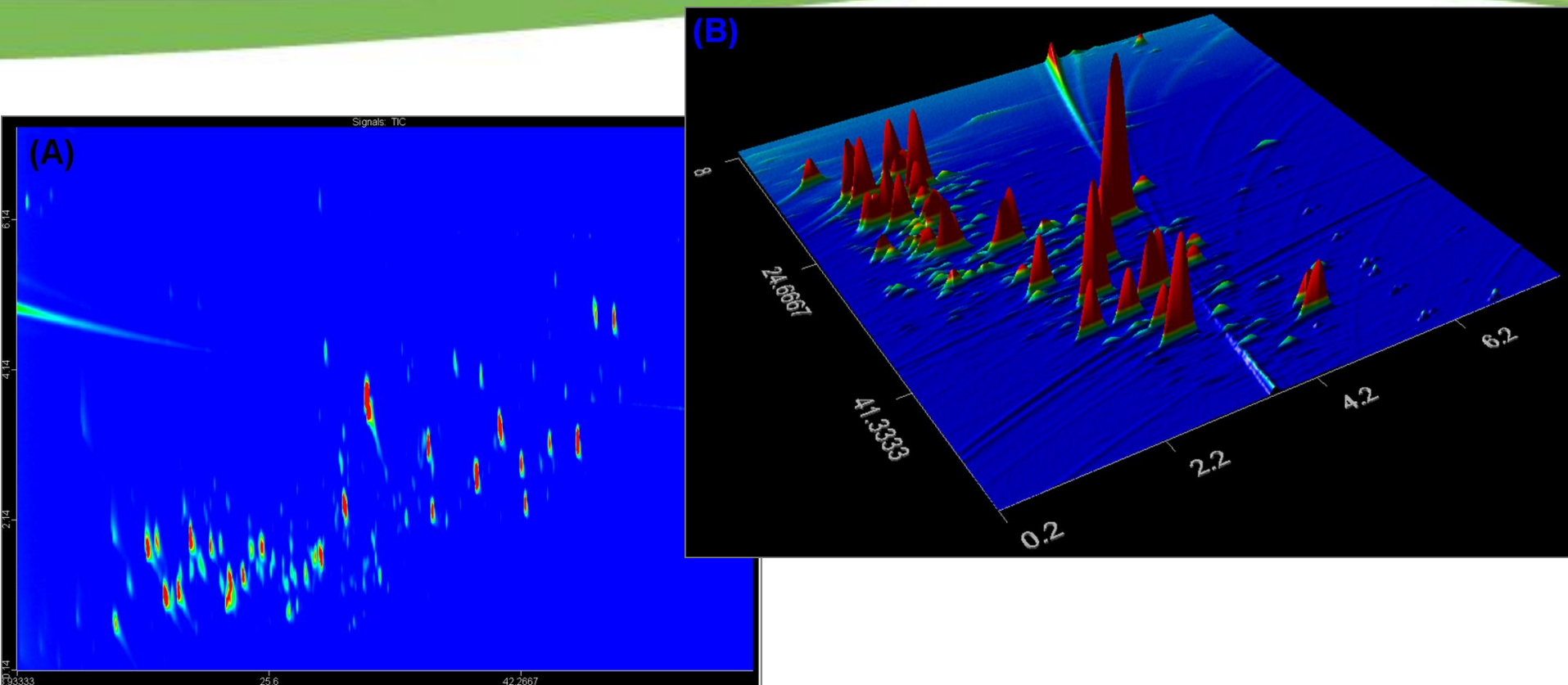
Número de compostos observados nos bio-óleos de serragem, do resíduo do digestor e do lodo da ETE (**GCxGC/TOFMS**)

Resultados



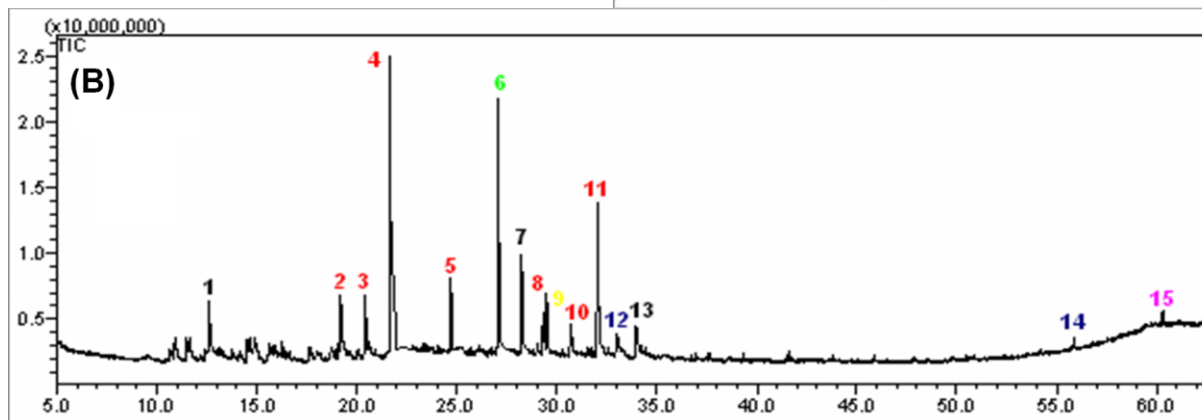
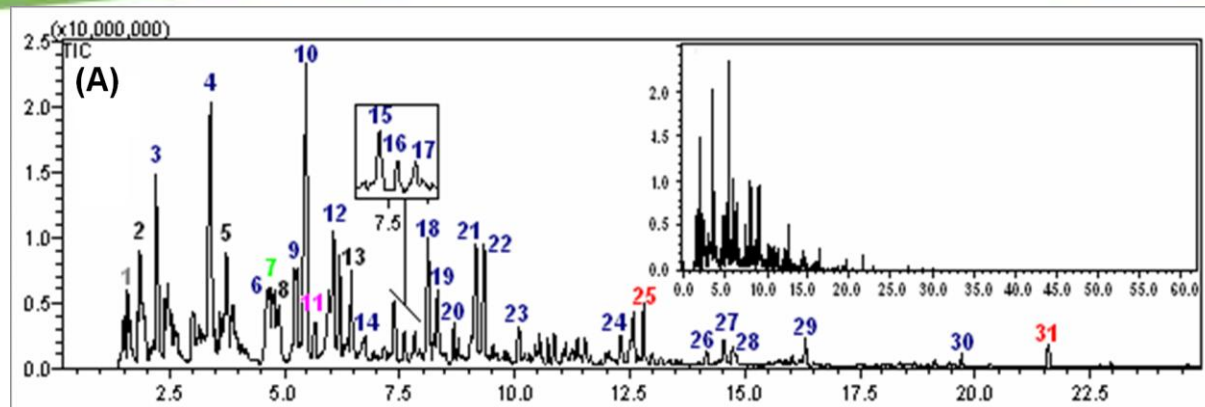
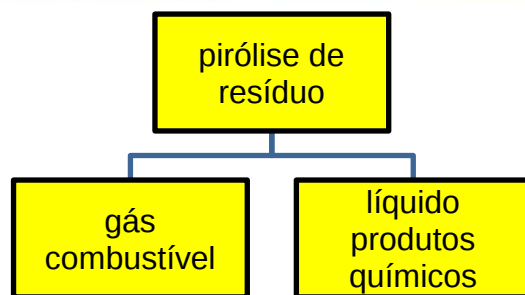
Comparação entre o número de compostos observados nos bio-óleos de serragem, do resíduo do digestor e do lodo através das duas técnicas cromatográficas

Resultados



Cromatogramas GC×GC-FID de **bioóleo obtido da pirólise do rejeito do digestor** utilizando-se 7 g de biomassa e uma temperatura final de pirólise de 550°C. **(B)** mesmo cromatograma da **Figura (A)**, mas no formato tridimensional. O eixo x apresenta os tempos de retenção na 1ª dimensão (min) e o eixo y, os tempos de retenção na 2ª dimensão (s).

Resultados



A) Cromatograma da fração volátil obtida na pirólise do resíduo do digestor. **(B)** Cromatograma da fração bio-óleo (A). As cores dos números dos picos cromatográficos indicam as seguintes famílias de compostos: **verde claro:** éteres; **vermelho:** fenóis; **preto:** cetonas; **azul escuro:** hidrocarbonetos; **rosa:** ácidos carboxílicos; **cinza:** álcoois; **amarelo:** outras funções

Resultados - serragem

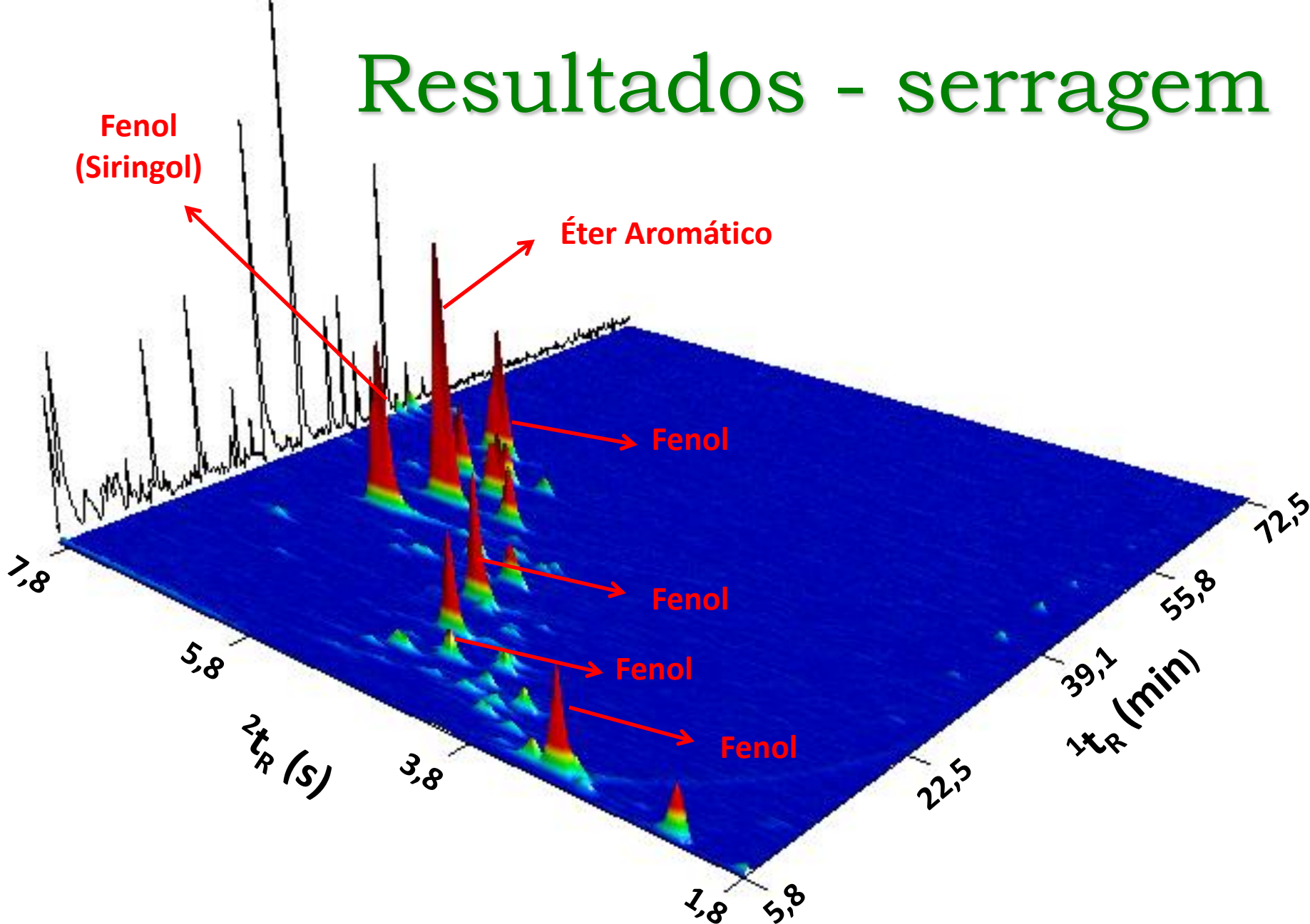


Diagrama 3D GCxGC/TOFMS do **bioóleo obtido da pirólise da serragem**

Resultados - serragem

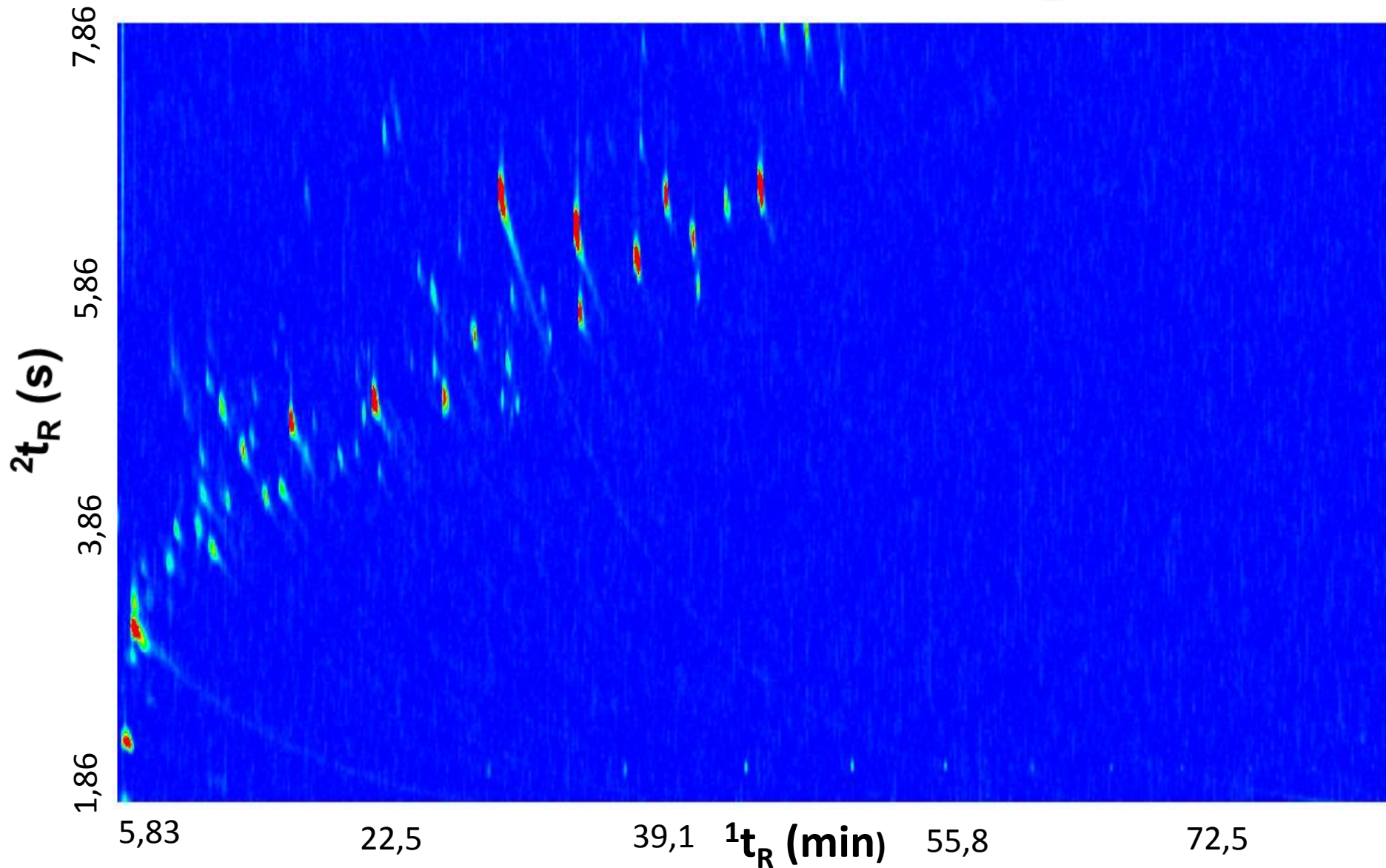


Diagrama de cores GCxGC/TOFMS do **bioóleo obtido da pirólise da serragem**

Resultados - lodo

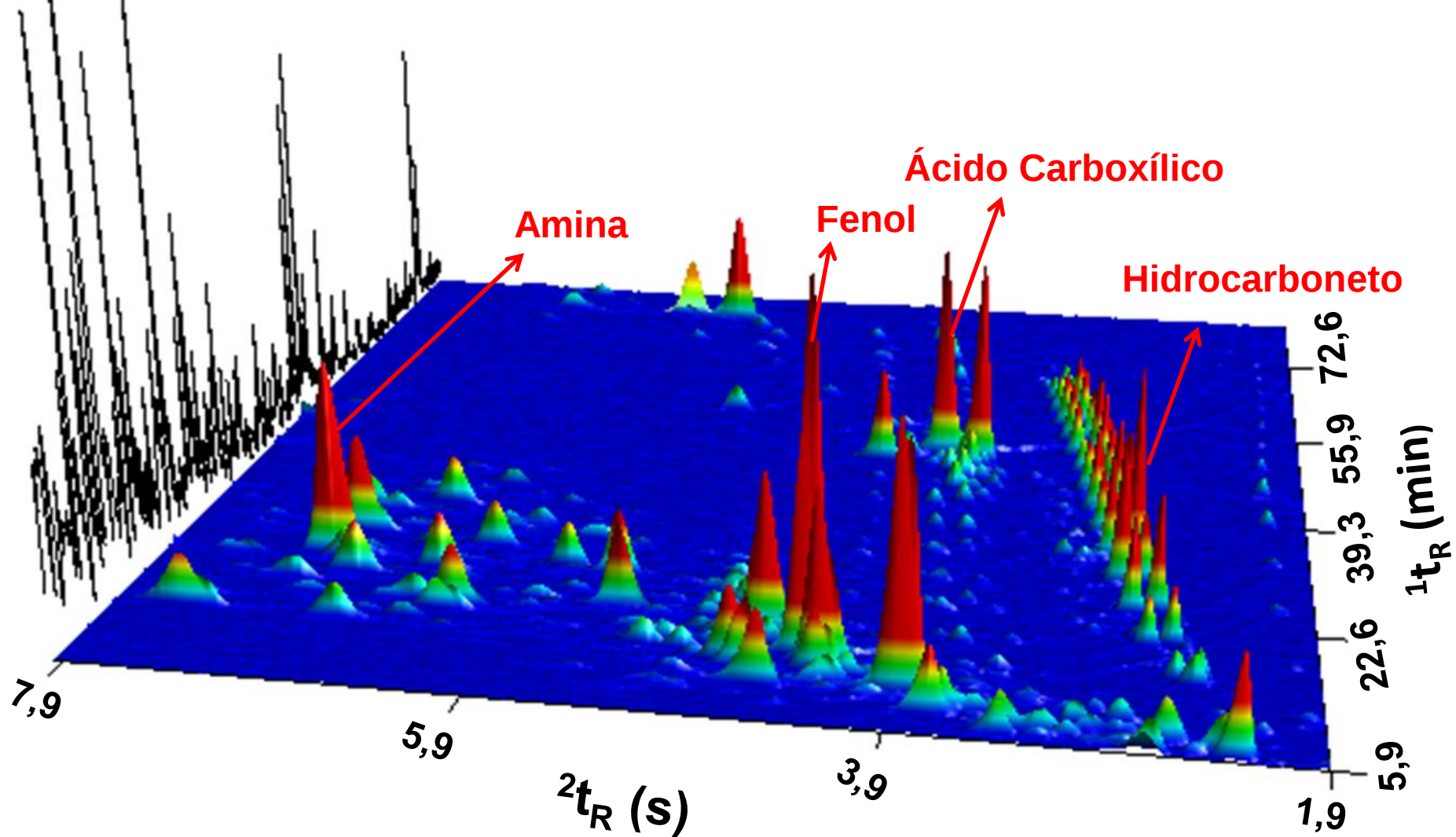


Diagrama 3D GCxGC/TOFMS de **bioóleo obtido da pirólise do lodo da ETE**

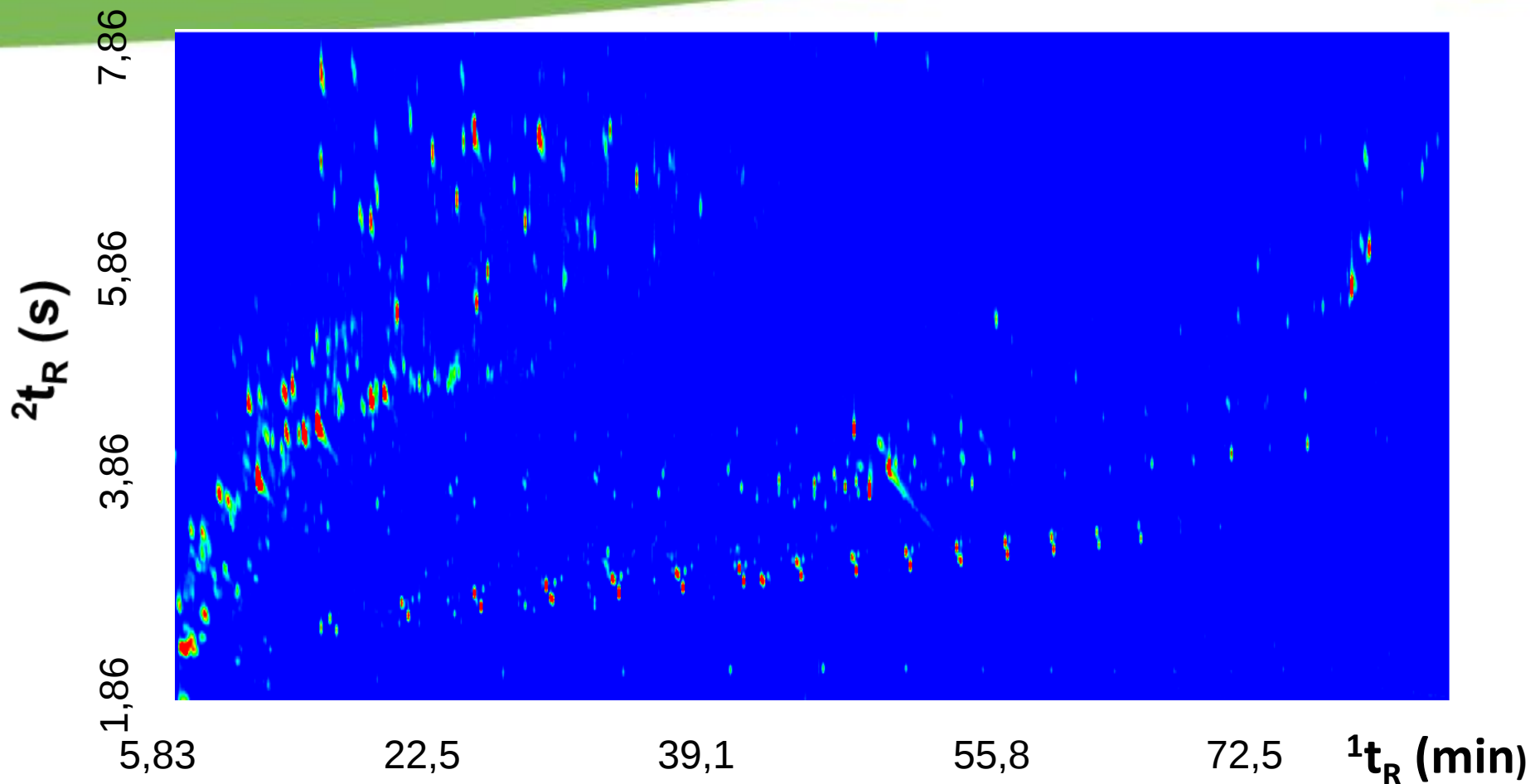
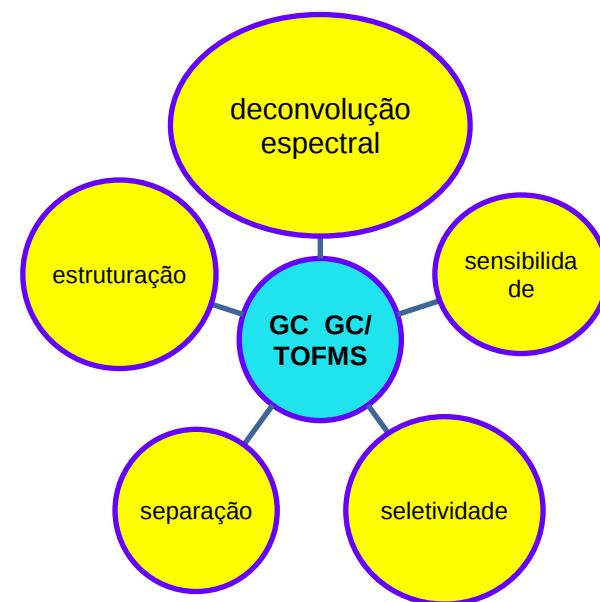
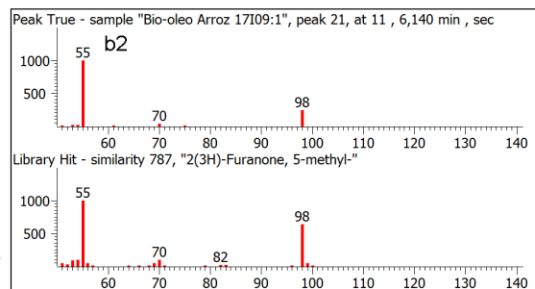
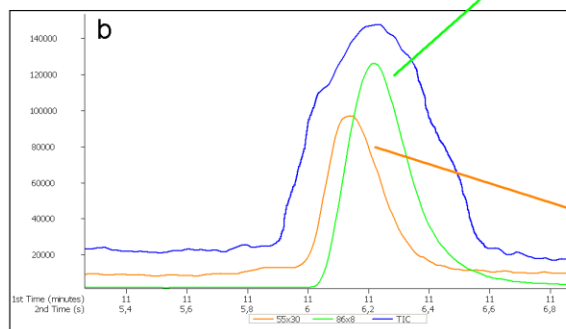
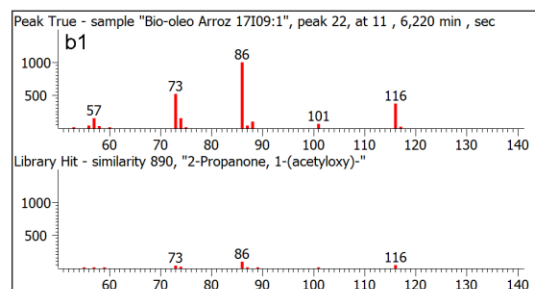
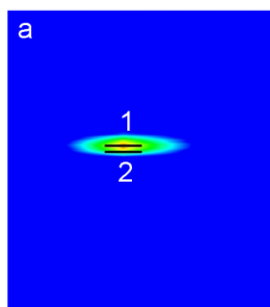


Diagrama de cores GCxGC/TOFMS de **bioóleo obtido da pirólise do lodo da ETE**

Considerações

1D-GC/MS vs. GC×GC/TOFMS?...Produtos....



1D-GC/MS vs. GC×GC/TOFMS?Produtos: **bio-óleo**

- ✓ **DynaMotive:** Grupos carbonila + amônia ou uréia → ligações imida ou amida → 10 % do N é incorporado à matriz e serve como um fertilizante à base de nitrogênio (liberação lenta, pouca lixiviação, menor poluição)
- ✓ **Substituto do creosoto :** compostos terpenóides e fenólicos, conhecidos por ação inseticida e fungicida

Considerações

1D-GC/MS vs. GC×GC/TOFMS?Produtos: **bio-óleo fracionado**

- ✓ **Red Arrow Products Company:** fração aquosa (após adição de água, aldeídos de baixo PM – “meat browning agents” e compostos fenólicos – semelhante à fumaça líquida)
- ✓ **NREL, Ensyn, Pyrovac, Chimar Hellas (Grécia):** fração insolúvel em água ou lignina pirolítica (fragmentos oligoméricos originados da degradação da lignina): até 50 % do fenol pode ser substituído por esta fração para produção de resinas e adesivos
- ✓ Comercializam adesivos derivados de bio-óleo: **Lousiana Pacific, Weyerhaeuser, A. C.M. Wood Chemicals**

Considerações

1D-GC/MS vs. GC×GC/TOFMS?Produtos específicos do bio-óleo

- ✓ alguns **aldeídos** para a indústria de “**flavouring**” (hidroxiacetaldeído)
- ✓ **levoglucosano** – 1,6-anidro- β -D-glucopirranose: antibióticos e aromas
- ✓ “**liquid smoke**”
- ✓ **siringol**, alil-siringol, hidróxi-acetaldeído, siringaldeído (aditivos e aromas em alimentos)

Empresas e reatores de pirólise

- ✓ **Ensyn Technologies** – (tecnologia RTP) - década de 90: 6 plantas leito fluidizado circulante 50 t/dia – Red Arrow Products Co. Inc. Wisconsin, Bastardos na Itália (650 kg/h), Technical Research Center (VTT, 29 kg/h) Espoo na Finlândia
- ✓ **NREL** – National Renewable Energy Laboratories, Golden, Colorado (reator tipo vórtice, 20 kg/h)
- ✓ **Universidade de Waterloo** (leito fluidizado borbulhante): 250 kg/h
- ✓ **Dynamotive e RTI** – Canadá (idem): 1a) 100 t/dia
- ✓ **BTG** – Holanda (idem)

Empresas e reatores de pirólise

- ✓ Outros reatores:
- ✓ **Red Arrow** : 3300 t/h
- ✓ **ENEL** - Itália : 12 t/dia
- ✓ **Wellman** – Inglaterra : 6 t/dia
- ✓ **VTT** – Finlândia: 20 kg/h
- ✓ **CRES** – Grécia (leito circulante): 10 kg/h
- ✓ **Processo Pytec** – Aston University (pirólise ablativa): 50 kg/h - 12 t/dia
- ✓ **Pyrocycling** – Institute Pyrovac Inc., Sainte-Foy, Canadá (pirólise a vácuo)
- ✓ **BTG** – Holanda (cone rotatório): 50 t/dia- Oriente Médio
- ✓ **Fortum** – Finlândia: 12 t/dia
- ✓ **Pyrovac** – Canadá (pirólise à vácuo)

FINGERPRINT DE BIO-ÓLEO – GC GC (TOFMS ou FID)

- estudo de processos para produção de produtos de maior valor agregado
 - controle de qualidade de matéria prima e produtos (pureza)
 - Processo “customizado” para certos produtos
 - serragem + resíduo do digestor



ou



Agradecimentos

PETROBRAS

FINEP

CAPES

CNPq

FAPERGS

Obrigada!

cazini@iq.ufrgs.br

CMPC Celulose Riograndense