

2011/1 int



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

Trabalho de Conclusão de Curso
Bacharelado em Química

**Estudo de Resíduos da Produção de
Óleo de Pinhão Manso como
combustíveis em forno de calcinação**

Daniela Marques Pereira

Belo Horizonte
Dezembro de 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Daniela Marques Pereira

ESTUDO DE RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE ÓLEO DE
PINHÃO MANSO COMO COMBUSTÍVEIS EM
FORNO DE CALCINAÇÃO

Belo Horizonte

2010

Daniela Marques Pereira

ESTUDO DE RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE ÓLEO DE
PINHÃO MANSO COMO COMBUSTÍVEIS EM
FORNO DE CALCINAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado a Universidade Federal
de Minas Gerais como requisito
parcial a obtenção do título de
bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Jorge Sanches Barbeira

Belo Horizonte

2010

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus ! Apesar de nem sempre ser o que eu gostaria que fosse Ele sempre me direciona para o melhor caminho a seguir.

À minha mãe pelas orações, palavras de carinho e pela fé no meu sucesso. Ao meu pai pela confiança e incentivo em me deixar morar sozinha, por nunca questionar e me ajudar nas despesas e pelo estágio na Belocal. Ao meu irmão pelas conversas amigas e horas de descontração. A vó Neném e a tia Native (*in memorian*) pelas preces. A toda minha família por torcer por esta minha conquista.

Ao Leandro por sempre me dar motivação e me fazer acreditar que futuramente poderemos desfrutar do nosso sacrifício.

Aos colegas de Química da UFMG que me acolheram de braços abertos, em especial à Camila Aguiar, Camila Campos, Diego, Priscila Cota, Flávia Rodrigues, Graziane Cannuto e todos os outros.

Aos professores Paulo Jorge e Valmir pelos ensinamentos, não apenas com este Trabalho de Conclusão, mas também nas orientações sobre a vida.

Às meninas do laboratório : Beatriz, Gisele, Helga e Juliana pelas dicas e por me ajudarem no que foi preciso.

Ao Adilson pelas oportunidades no estágio. A equipe do laboratório da Belocal pela paciência e dedicação no meu aprendizado.

A todos que tornaram esse momento possível.

***“Deus não joga os dados.
Temos o destino que merecemos!”***

Albert Einstein

RESUMO

Neste Trabalho de Conclusão de Curso foi proposto o estudo da utilização de óleo e rejeitos (torta e borra), provenientes da extração de óleo do fruto de Pinhão Manso, como combustíveis em forno de calcinação.

A torta é o bagaço proveniente do esmagamento do fruto e a borra é resultado da decantação e oxidação do óleo em tanques de armazenagem. Sabendo que esses "resíduos" não têm uma finalidade, utilizá-los como biomassa seria economicamente rentável e ecologicamente adequado. Considerar a torta e o bagaço como fontes renováveis de energia seria uma possibilidade de comercialização de créditos de carbono.

As análises de caracterização foram feitas no Laboratório de Controle de Qualidade da empresa Mineração Belocal, nos Laboratórios de Analítica da UFMG e também no Laboratório de Ensaios de Combustíveis da UFMG. Utilizou-se o óleo e os rejeitos de Pinhão Manso para determinação de suas principais propriedades avaliando a eficiência como fontes energéticas nos fornos de calcinação. Dentre as análises realizadas, fez-se a determinação do poder calorífico superior para se conhecer a quantidade de energia liberada na queima do combustível, determinação do teor de cinzas para averiguar o resíduo resultante após calcinação de forma a evitar a contaminação do produto formado, entre outras análises.

Após a confirmação dessas biomassas como possíveis combustíveis, verificou-se a viabilidade econômica. Concluiu-se que apesar do óleo de Pinhão Manso apresentar os melhores parâmetros para essa finalidade, contém um custo alto. Ao contrário da borra e da torta que são relativamente baratos por não terem uma finalidade comercial.

Palavras-chave: Pinhão-Manso, combustíveis, biomassa, forno de calcinação.

ABSTRACT

In this course conclusion work it was proposed to study the use of oil and waste (bark and sludge) from the extraction of oil from the nuts of *Jatropha*, as fuel in kiln.

The bark is the bagasse from the crushing of the nuts and the sludge is a result of decant and oxidation oil in storage tanks. Knowing that these "wastes" don't have a purpose, use them as biomass would be economically viable and ecologically appropriate. Considering the bark and sludge renewable energy it would be possible a market of carbon credits.

Characterizing analyses were made at the Laboratory for Quality Control Belocal Mining Company, Analytical Laboratories of UFMG and also at the Fuel Testing Laboratory at UFMG. It was used the oil and waste of *Jatropha* to determine its properties assessing the feasibility as energy sources in the kilns. Among the tests performed, it was made the determination of calorific value to know the amount of energy released in burning fuel, determination of ash content to see the resulting residue after calcination in order to avoid contamination of the product formed, and other analysis.

After the confirmation of biomass as potential fuels, it was verified the economic viability. It was concluded that, despite the oil of *Jatropha* has the best parameters for this purpose, it contains a high cost. Unlike the bark and sludge that are relatively cheap because they don't have a commercial purpose.

Keywords: *Jatropha*, fuel, biomass, kiln.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. (a) Arbusto do Pinhão Manso e (b) Frutos do Pinhão Manso	2
Figura 2. Equação química de calcinação do calcário	3
Figura 3. Fluxograma do processo de produção de cal da empresa Mineração Belocal	3
Figura 4. (a) Fornos rotativos Polysius e (b) Forno vertical Maerz	5
Figura 5. (a) Borra de óleo de Pinhão Manso (b) Torta de Pinhão Manso (c) Óleo de Pinhão Manso	9
Figura 6.(a) Panela com amostra de torta (b) Moinho onde se acopla a panela	9
Figura 7. Curva termogravimétrica da Torta de Pinhão Manso	18

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados referentes à curva termogravimétrica de torta de Pinhão Manso	18
Tabela 2: Teores de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio nas amostras de combustíveis	19
Tabela 3: Parâmetros analisados para verificar a viabilidade de um combustível	21
Tabela 4: Quantificação de metais nos combustíveis	22
Tabela 5: Comparação entre os combustíveis derivados do Pinhão Manso e os combustíveis usados nos fornos da Mineração Belocal	24

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Biomassa	1
1.2 Pinhão Manso	1
1.3 Histórico : Acordo Fuserman com Mineração Belocal	2
1.4 Fornos de calcinação	5
1.5 Caracterização de combustível para fornos de calcinação	5
1.6 Licenciamento ambiental	6
2. OBJETIVOS	8
3. PARTE EXPERIMENTAL	9
3.1 Amostras e preparação para análises	9
3.2 Equipamentos e técnicas laboratoriais	10
3.2.1. Termogravimetria	10
3.2.2. Técnica Fototérmica	11
3.2.3. Absorção Atômica	12
3.2.4. Análise Elementar	12
3.2.5. Calorimetria	13

3.3	Procedimentos Experimentais	13
3.3.1.	<i>Teor de Enxofre</i>	13
3.3.2.	<i>Análise Termogravimétrica</i>	14
3.3.3.	<i>Poder Calorífico Superior e Poder Calorífico Inferior</i>	14
3.3.4.	<i>Teor de Cinzas</i>	15
3.3.5.	<i>Teor de Umidade</i>	15
3.3.6.	<i>Teor de Voláteis</i>	16
3.3.7.	<i>Densidade</i>	16
3.3.8.	<i>Viscosidade Cinemática</i>	16
3.3.9.	<i>Determinação de Metais Pesados</i>	16
3.3.10.	<i>Determinação da Composição Elementar</i>	17
3.3.11.	<i>Tratamento Estatístico dos Dados</i>	17
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	17
5.	CONCLUSÕES	25
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	25
	Referências bibliográficas	

1. INTRODUÇÃO

1.1 Biomassa

Biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia. A biomassa é uma forma indireta de energia solar, pois essa é convertida em energia química, através da fotossíntese [1].

Uma das principais vantagens da biomassa é que, embora de eficiência reduzida, seu aproveitamento pode ser feito diretamente, por intermédio da combustão em fornos, caldeiras etc [2].

No Brasil, mais de um quarto da energia tem origem vegetal. Em 2004, o Balanço Energético Nacional registrou que, de 213 Mtep (milhões de toneladas equivalentes de petróleo), 58 Mtep eram de biomassa vegetal [3,4].

Na maioria dos países, esta forte dependência é um sinal de subdesenvolvimento, pois é a fonte de energia mais simples e antiga usada pelo homem, ainda hoje, de forma primitiva, pois basta sua incineração direta sem nenhum tipo de refino ou preparação.

Contudo, com o Protocolo de Quioto, assinado em 1997, observa-se o interesse crescente por parte dos países mais desenvolvidos pelo setor de energias renováveis, inclusive biomassa, devido à possibilidade de comercialização de créditos de carbono. Esse Protocolo introduziu mudanças importantes na sociedade moderna, com o objetivo de reduzir as emissões de gases efeito estufa, que são os responsáveis pela elevação da temperatura da atmosfera terrestre [5].

1.2 Pinhão Manso

O Pinhão Manso (*Jatropha curcas L*) é uma planta oleaginosa resistente à seca, pouco susceptível a pragas e doenças e naturalmente encontrada no Brasil [6].

É um arbusto que pode chegar a atingir três metros de altura, produz um fruto rico em óleo, possui um ciclo produtivo de até 40 anos e uma produtividade de cerca de 2 ton/ha [6]. A Figura 1 ilustra o arbusto e os frutos do Pinhão Manso.



Figura 1. (a) Arbusto do Pinhão Manso e (b) Frutos do Pinhão Manso.

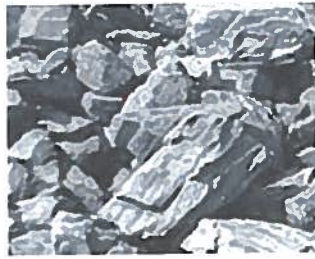
Até antes da Segunda Guerra Mundial (1939) o principal emprego do Pinhão Manso era o uso do seu óleo na fabricação de sabão. Hoje em dia o Pinhão Manso é utilizado como cerca viva, pois os animais evitam tocá-lo devido ao látex cáustico que escorre das folhas arrancadas ou feridas. Na medicina doméstica aplica-se o látex da planta como cicatrizante, hemostático e também purgante, verificando-se casos de intoxicação em crianças e adultos quando ingerido em excesso, o que pode ser perigoso e até fatal [7]

A utilização do pinhão-manso, como matéria-prima para a produção de biodiesel, vem sendo amplamente discutida e avaliada principalmente após o incentivo do Governo Federal através do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), vigente desde 2004 [8].

1.1 Histórico: Acordo Mineração Belocal e Usina Fusermann

A empresa Mineração Belocal unidade de São José da Lapa explora o calcário das minas, faz a cominuição das rochas e produz cal a partir da calcinação do minério de acordo com a reação descrita pela seguinte equação química :





(calcário)



(cal)

Figura 2: Equação química de calcinação do calcário

O processo de fabricação de cal da empresa Belocal pode ser esquematizado conforme a figura 3.

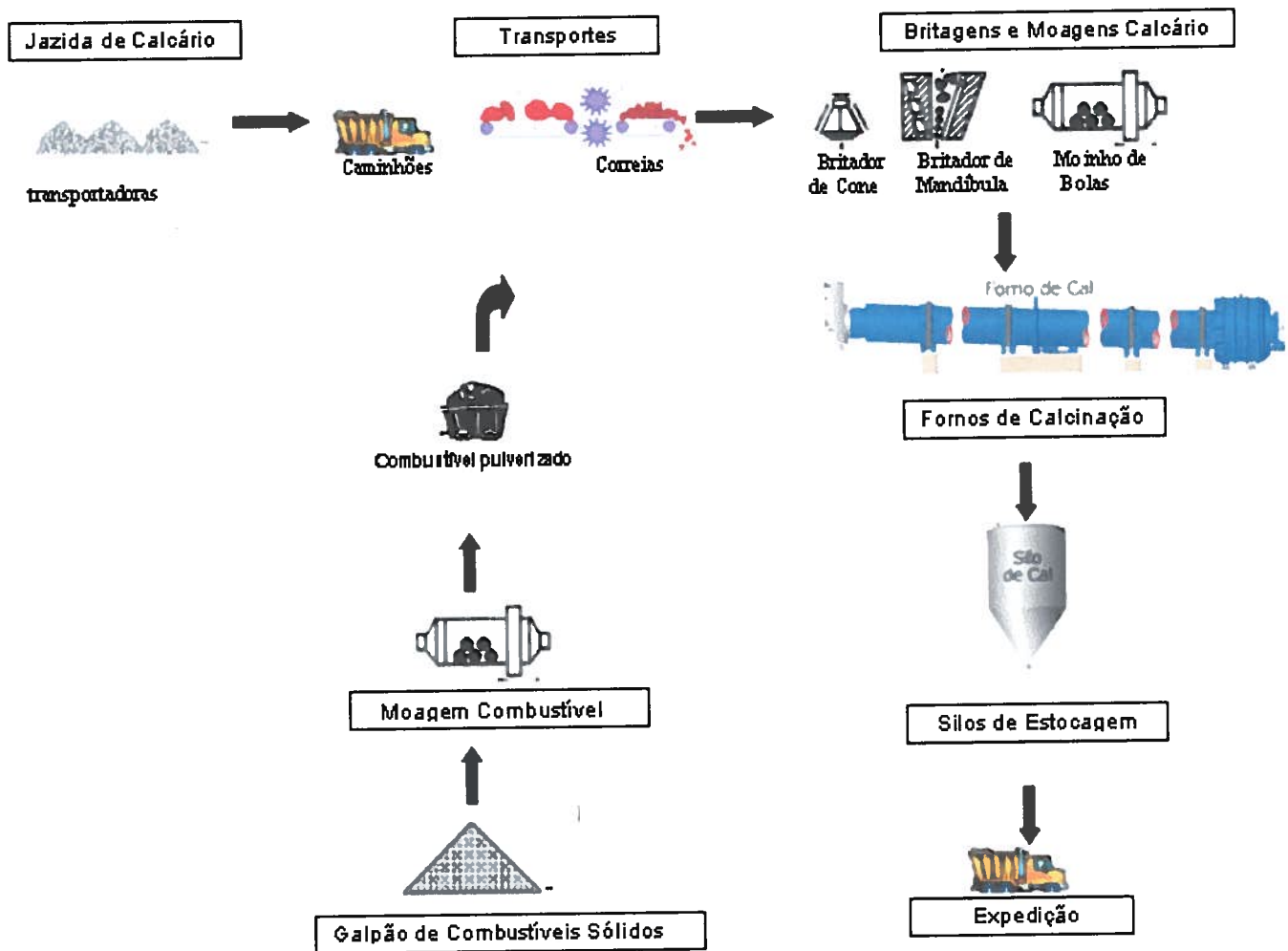


Figura 3: Fluxograma do processo de produção de cal da empresa Mineração Belocal

Na etapa de queima para formação de cal, os combustíveis comumente utilizados são: o carvão vegetal e o coque de petróleo. Tendo em vista a escassez cada vez mais freqüente e o aumento do preço desses combustíveis, tem-se buscado novas fontes de energia economicamente viáveis e ecologicamente corretas para uso na etapa de produção de cal da empresa. Essa procura levou a empresa a pesquisar a respeito do fruto de Pinhão Manso e seus derivados após a extração do óleo do fruto. A partir desse instante foi feito o contato com uma usina de produção de biodiesel de Pinhão Manso, a Fuserman.

Em Barbacena, interior de Minas Gerais, a empresa Fuserman- Refinaria Nacional de Petróleo Vegetal – extrai óleos vegetais a partir de plantas como girassol, soja e algodão, e produz farelo para ração animal com o bagaço resultante dessa extração.

Sabendo do PNPB, a Fuserman está se voltando para produção de biodiesel principalmente a partir do óleo do Pinhão Manso. Galpões e tanques de armazenagem estão em fase final de construção, com uma capacidade de produção de até quarenta mil litros por dia e condição de estocagem de até nove mil toneladas de grãos. Além de toda estrutura, a empresa também está investindo no incentivo do plantio de mudas do Pinhão Manso por parte dos produtores rurais e garante, contratualmente, a compra dos grãos por um período de, no mínimo, oito anos.

Um teste piloto na usina no começo deste ano, além de verificar a qualidade do biodiesel do Pinhão Manso, pôs em evidência duas desvantagens na extração do óleo: a torta resultante é tóxica e não pode ser utilizada como farelo para ração e a deposição do óleo nos tanques gera uma borra inapropriada para produção de biodiesel.

Logo, esse estudo foi feito visando conciliar a não utilização desses resíduos de Pinhão Manso pela Usina Fuserman e a busca pela Mineração Belocal por combustíveis alternativos.

1.1 Fornos de Calcinação

Os fornos de calcinação podem ser rotativos e horizontais ou fixos e verticais como mostra a Figura 4 dos fornos da Mineração Belocal – São José da Lapa.

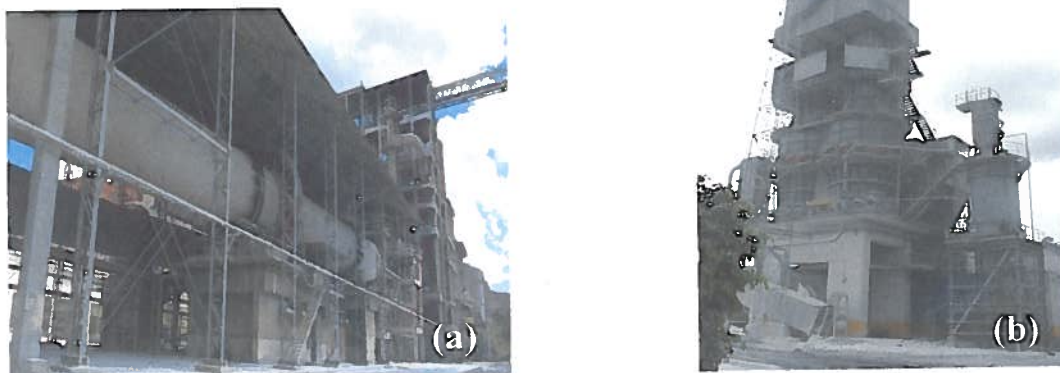


Figura 4.(a) Fornos rotativos Polysius e (b) Forno vertical Maerz

Um forno rotativo de calcinação é um cilindro, rotativo, inclinado e revestido internamente de material refratário, com chama interna, utilizado para reverter o minério de cálcio em óxido de cálcio.

Para o teste de queima dos resíduos de Pinhão Manso, os fornos rotativos são mais indicados devido ao sistema de injeção de combustíveis e ao monitoramento ambiental. Estes fornos produzem de 47 a 50 toneladas de cal por hora com um consumo de 7 tonelada de combustível sólido por hora considerando a alimentação de mix coque e carvão vegetal.

1.2 Caracterização de combustível para fornos de calcinação

Estudos da queima de biomassa vegetal mostram que esse é o processo mais simples e econômico de se obter energia.

O rendimento energético de um combustível depende de sua composição química. O poder calorífico, o teor de umidade, densidade e análise da composição elementar como as propriedades mais importantes para a utilização de um composto como um combustível [7].

O poder calorífico deve ser determinado para se conhecer a energia disponível por unidade de massa de combustível na combustão e assim controlar o processo produtivo [8].

O conteúdo de umidade deve ser reduzido enquanto que a massa específica deve ser alta de a forma diminuir o manejo e o custo de transporte, agregando valor ao combustível.

Além dessas propriedades o teor de cinzas, a viscosidade cinemática, teor de voláteis, quantificação de metais pesados e o estudo termogravimétrico também são considerados de grande importância na caracterização de um combustível.

O teor de cinzas é o resíduo mineral que permanece da combustão completa do combustível. No caso da queima em fornos de calcinação é fundamental que o combustível apresente baixo teor de cinzas . Isso porque os componentes do resíduo, geralmente metais, podem formar depósitos, comumente denominados colagens, nos materiais cerâmicos dos fornos e conseqüentemente afetar o desempenho do processo de calcinação.

A presença de metais pesados e o teor de voláteis também devem ser quantificados para garantir a não contaminação do produto formado após calcinação.

No caso de substâncias líquidas ou viscosas, a viscosidade é um parâmetro fundamental afim se propor uma forma de injeção do combustível, bombeando-o ou aquecendo para torná-lo mais fluido.

1.6 Licenciamento Ambiental

No Brasil não existe uma legislação específica para o co-processamento de resíduos em fornos de calcinação de produção de cal. Porém, para se tentar o licenciamento ambiental para realização de algum teste de queima neste tipo de forno, seguiu-se a Resolução nº264 de Agosto de 1999 do órgão federal CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) - *Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividade de co-processamentos de resíduo* [9].

Foi utilizada a Deliberação Normativa nº 26 de Julho de 1998 do órgão estadual COPAM (Conselho de Política Ambiental) - Dispõe sobre o co-processamento de resíduos em fornos de clínquer [10].

Nessas publicações estão as normas e padrões para se queimar de forma legal um provável resíduo em fornos rotativos.

Para as novas fontes energéticas, como o óleo vegetal, a borra de óleo e a torta de Pinhão Manso, poderão ser emitidas pelos órgãos ambientais responsáveis, uma licença prévia. Para que esta licença seja aprovada, o interessado, no caso a Mineração Belocal, deve apresentar:

- I- Estudo de Viabilidade de Queima (EVQ) : deve conter entre outros, dados referentes à fábrica, objetivo de utilização dos resíduos, dados do resíduos desde a descrição do processo de geração até a sua caracterização;
- II- Plano de Teste em Branco (PTB) e seu respectivo relatório: após a aprovação do EVQ, esse teste em branco visa avaliar o desempenho ambiental da fábrica sem o co-processamento ambiental, monitorando todo o processo de fabricação de cal;
- III- Plano de Teste de Queima (PTQ) e seu respectivo relatório: todos os dados referentes ao teste realizado com a queima dos combustíveis alternativos;
- IV- Análise de Risco : uma avaliação dos resultados do teste de queima com relação aos limites permitidos de cada parâmetro analisado de acordo com a Resolução CONAMA 264 [9].

Após esse estudo, os órgãos ambientais responsáveis fazem a liberação por um período legal de queima dos prováveis combustíveis, sendo que se deve manter todo um monitoramento periódico, de acordo com a Deliberação Normativa COPAM, 26/98 [10].

2. OBJETIVOS

Vários estudos mostram o potencial do óleo extraído dos frutos de Pinhão Manso para a produção de biodiesel. No entanto, diferentemente de outras oleaginosas como a soja, o amendoim, girassol, algodão entre outras, a torta ou bagaço resultante da extração do óleo do Pinhão Manso não podem ser utilizados como fonte de ração animal.

Além disso, ainda nas usinas, a decantação do óleo em tanques de armazenagem, gera uma borra no fundo do tanque que não é processada na produção de biodiesel. Essa borra fica então estocada sem uma finalidade específica sendo uma preocupação para os usineiros.

Portanto, o objetivo desse trabalho é avaliar o uso dos resíduos gerados na produção do óleo de Pinhão Manso como combustíveis alternativos em fornos de calcinação.

2. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Amostras e preparação para análises

Foram negociados entre a usina de extração de óleo Fusermann e a empresa Mineração Belocal cerca de 20 barris de 200L de borra de óleo e cerca de 15 toneladas de torta de Pinhão Manso para a realização das análises laboratoriais e dos testes nos fornos de calcinação além de 10 litros de óleo de Pinhão Manso para análises laboratoriais. A Figura 5 apresenta as amostras utilizadas.

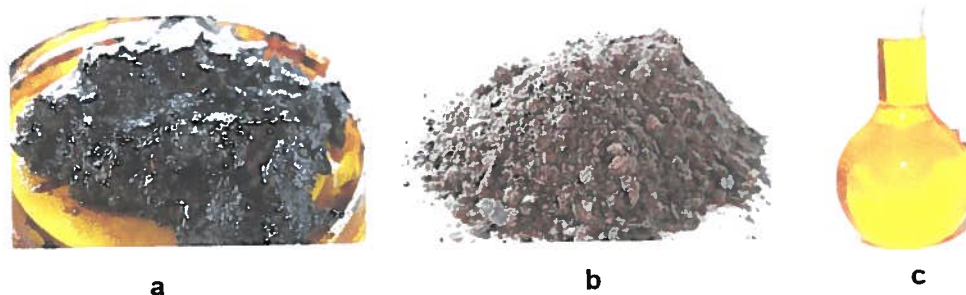


Figura 5 a) Borra de óleo de Pinhão Manso b)Torta de Pinhão Manso e c) Óleo de Pinhão Manso

Para os ensaios laboratoriais foram necessárias secagem á 11°C e moagem prévias, granulometria em torno de 4 #, da torta para que a quantidade de água não interfira na massa da amostra na realização das análises. Para a retirada de excesso de umidade utilizou-se uma estufa Olidez e para a moagem um moinho de panela. A figura 5 apresenta o moinho utilizado nessa primeira etapa dos ensaios com a torta.



Figura 6.a) Panela com amostra de torta b) Moinho onde se acopla a panela

Estes resíduos possuem propriedades tóxicas pela presença das substâncias curcasina e também ácido jartrópico de toxicidades maiores que o da ricina [11].

3.2 Técnicas Laboratoriais e seus Equipamentos

3.2.1. Termogravimetria

Termogravimetria (TG) é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto é submetida a uma programação controlada [12,13].

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por um compartimento em forma de carrossel que comporta até 19 cadinhos com amostra, balança, termopares, forno, e um sistema de fluxo de gás.

As curvas de TG relacionam a massa da amostra com a temperatura e estas apresentam inúmeras aplicações como o estudo da calcinação de minerais, determinação de umidade, volatilidade e composição de cinzas, decomposição térmica de diversos materiais entre outras.

O aquecimento de biomassa em ambiente fechado, na ausência de oxigênio, é conhecido como pirólise e a temperaturas acima de 300 °C, desprendem -se vapor d'água, líquidos orgânicos (furanos, derivados carbonílicos, álcoois, ácidos e hidrocarbonetos alifáticos) e gases não-condensáveis, ficando, como resíduo, o carvão[14,15]. Em fornos de calcinação os produtos emitidos pelas chaminés, possuem sua constituição e composição altamente dependentes dos parâmetros de processo [15], como temperatura, pressão, fluxo e natureza do gás ambiente, além das características da matéria-prima como a composição [16], o tamanho, a textura, o grau de cristalinidade e a presença de impurezas [15]. Se não coletadas e dispostas apropriadamente, as emissões podem contaminar o ambiente [17]. Sabe-se que a manipulação das variáveis de processo leva à maior eficiência de pirólise, reduzindo a quantidade de matéria-prima consumida, além de minimizar a liberação de cargas poluentes e a necessidade de disposição dos resíduos e tratamento de efluentes e emissões [16].

Muitos trabalhos têm estudado o processo de pirólise da biomassa celulósica, considerando a decomposição dos principais componentes (celulose, hemiceluloses e lignina).

Nesse trabalho fez-se o estudo do comportamento da torta de Pinhão Manso durante sua queima.

3.2.2. Técnica Fototérmica

A técnica fototérmica é baseada no efeito fototérmico, um fenômeno resultante da interação da radiação com a matéria, de forma que a radiação incide na amostra, fazendo com que ela absorva radiação infravermelha, que no caso específico de gases, é transmitida a um detector fototérmico que transforma tensão em concentração do gás da amostra comparada a tensão de referência.

Equipamentos como os analisadores de gases na faixa do infravermelho necessitam de curvas de calibração para determinação do teor de enxofre total utilizando padrões que tenham propriedades semelhantes à amostra a ser analisada.

A análise nesses equipamentos tem início com a pesagem da amostra numa barqueta de cerâmica, que é introduzida manualmente na câmara de combustão, localizada no interior do forno, previamente aquecido. A temperatura do forno chega a 1350°C para completa combustão da amostra.

Ao iniciar o processo, o sistema de purga é acionado e após seu término, inicia-se liberação de oxigênio para a combustão da amostra. O processo de combustão converte todos os compostos contendo carbono e enxofre, respectivamente, nos seus óxidos CO_x e NO_x . Ao saírem da câmara de combustão, os gases são bombeados através de tubos contendo perclorato de magnésio (*Anydron*), para a retirada da umidade, prevenindo assim, interferências. Em seguida, os gases passam por um filtro de partículas e são coletados para as células de infravermelho para se determinar carbono e enxofre.

3.2.3. Absorção Atômica

A técnica de absorção atômica (AAS - do inglês Atomic Absorption Spectrometric) é empregada na determinação de elementos traço nas mais diversas amostras.

Utiliza-se basicamente o princípio de que os átomos livres, metais no estado gasoso, M, gerados em um atomizador, são capazes de absorver radiação de frequência específica, $h\nu$ que é emitida por uma fonte espectral. A quantificação de $M + h\nu \rightarrow M^*$ obedece os princípios da lei de Lambert-Beer.

A lei de Lambert-Beer relaciona a concentração de átomos no estado fundamental com a radiação eletromagnética monocromática. De uma forma resumida tem-se:

$$A = \log_{10} I_0 / I_t = a \cdot b \cdot C$$

onde:

A = absorvância

I_0 = intensidade da radiação incidente emitida pela fonte de luz

I_t = intensidade da radiação transmitida (não absorvida)

a = coeficiente de absorção do meio ou absorvidade

b = caminho óptico

C = concentração de átomos no estado fundamental

O espectrômetro de absorção atômica utilizado é um equipamento que permite a análise quantitativa de elementos metálicos. Os componentes básicos de um espectrômetro incluem fonte de radiação, sistema de atomização por chama, conjunto monocromador, detector e processador

3.2.4. Análise Elementar

A análise elementar é um processo químico que através da pirólise de um determinado composto é possível se determinar a porcentagem de O, C, N, S, H através da análise dos gases.

A análise inicia-se com a injeção das amostras sob um fluxo contínuo de um gás de arraste, normalmente He ou Ar.

Na câmara de combustão, em presença de oxigênio, as amostras são queimadas e reduzidas nos gases CO₂, SO₂, H₂O e N₂. Esses gases são misturados com pressão, volume e temperatura controlados.

Após homogeneização dos gases, a câmara é despressurizada através de uma coluna de separação. Nessa etapa é utilizada a técnica de cromatografia na qual os sinais analíticos são caracterizados por picos de cada elemento analisado.

3.2.5. Calorimetria

Uma propriedade importante na caracterização de um combustível é a determinação do seu poder calorífico. O poder calorífico ou calor de reação representa a quantidade de calor transferida na câmara durante a combustão e indica a energia disponível no combustível. [17]

O poder calorífico é dividido em Poder Calorífico Superior (PCS) e em Poder Calorífico Inferior (PCI). A diferença entre os dois é a quantidade de calor necessária para evaporar a água contida nos gases de exaustão. [18]

O equipamento usado nessas análises foi o calorímetro IKA WORKS C2000 que determina o poder calorífico superior de sólidos e líquidos.

3.3 Procedimentos Experimentais

3.3.1 Teor de Enxofre

Esse ensaio foi feito baseado na Norma NBR-8112: Carvão Vegetal – Análise Imediata (Outubro de 1986), na Norma ASTM D4239: Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion Methods e no Procedimento Interno: PO-SJL-LAB-031- Determinação de Carbono e Enxofre via LECO.

A determinação de teor de enxofre de combustíveis foi feita pesando cerca de 0,250g de amostra numa barquinha de cerâmica e este conjunto num equipamento analisador de Carbono e Enxofre.

Nesse equipamento as amostras permaneceram cerca de 2 minutos a uma temperatura de 1350°C.

Na tela do computador acoplado ao equipamento apareceram os teores de carbono e enxofre em relação à massa de amostra analisada.

3.3.2 *Análise Termogravimétrica*

As análises termogravimétricas foram feitas com as amostras de torta de Pinhão Manso pesadas massas de aproximadamente 1,0000g de torta em cadinhos próprios do equipamento. As análises foram realizadas no Thermogravimetric Analyzer TGA-2000, em atmosfera de nitrogênio e ar (fluxo de 50mL/min), razões de aquecimento de 10° C/minuto num intervalo de temperatura de 27 a 950 °C.

3.3.3 *Poder Calorífico Superior e Poder Calorífico Inferior*

O procedimento é bastante simples pois o equipamento é todo automatizado. Para a determinação do PCS das amostras de combustível, tanto da torta previamente moída quanto da borra de óleo, foram pesadas aproximadamente $(0,5000 \pm 0,0020)$ g, num cadinho metálico. Foram colocadas no reator do calorímetro, chamada bomba calorimétrica, juntamente com um barbante em contato com amostra de forma a dar a ignição. O sistema foi pressurizado a 30 bar com oxigênio. As medições e cálculos estão padronizados com as normas ASTM E711-87(2004) Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter, Norma NBR 8633 (1984)- Carvão vegetal:Determinação de Poder Calorífico .

Para determinação do PCI foram calculadas e descontadas do PCS o calor latente de vaporização da água formada (relação vinda da composição de oxigênio da análise elementar) na reação de combustão [18] atendendo às fórmulas descritas a seguir:

$$PCI = PCS - 540(9H/100)$$

onde:

PCI = Poder Calorífico Inferior em Kcal/ Kg

PCS = Poder Calorífico Superior em Kcal/Kg

H= Teor de Hidrogênio em % m/m

3.3.4 Teor de Cinzas

O valor da quantidade de cinzas resultante após a queima da torta, óleo e borra de Pinhão Manso foi feito pesando-se 1,000g de amostra em cadinhos de porcelana, previamente tarados na balança Sartorius 4000.

Essas amostras foram calcinadas com uma temperatura de 950°C na Mufla Quimis por cerca de duas horas.

Após resfriamento das amostras em um dessecador, foi feita nova pesagem. Através do cálculo da diferença de massa inicial e final dividida pela massa inicial vezes 100 foi possível determinar o teor de cinzas resultante. Esse método é baseado na Norma NBR8289: Carvão Mineral-Determinação do teor de Cinzas e também no Procedimento Interno:PO-SJL-LAB-011: Determinação de Material Volátil, Cinzas e Carbono Fixo na Moinha de Carvão Vegetal.

3.3.5 Teor de Umidade

O teor de umidade é o parâmetro que indica a massa de água presente nas amostras de borra e torta.

Com a amostra de torta de Pinhão Manso, o método utilizado segue como referência a Norma NBR8293: Carvão Mineral: Determinação de Umidade. O cálculo de umidade, em porcentagem, é determinado dividindo-se a diferença observada em 10,000g da amostra - pesada na Balança Sartorius Ma 30- após a evaporação da água na estufa a 110°C, pela sua massa inicial e multiplicando o resultado por 100.

3.3.6 Teor de Voláteis

Tanto a torta quanto a borra tiveram seus teores de voláteis determinados pela diferença de massa, pesada na Balança Sartorius 4000, antes e após a calcinação de 1,000g das amostras num cadinho de platina com tampa utilizando um Bico de Bunsen. As medições e cálculos estão padronizados com a Norma NBR 8290:Carvão Mineral-Determinação do Teor de Materiais Voláteis e também do Procedimento Interno POSJL-LAB-011-Determinação de Material Volátil, Cinzas na Moinha de Carvão Vegetal.

3.3.7 Densidade

Para determinação da densidade relativa utilizou-se uma proveta de 50,0mL, um béquer de 20 mL e a balança Balança Sartorius 4000.

Completo-se a proveta com a amostra de óleo. Com a balança previamente tarada com a massa do béquer, pesou-se a amostra de óleo completamente adicionada ao béquer.

Calculou-se a densidade dividindo a massa do óleo por 50,0mL (volume da proveta). Repetiu-se esse procedimento para as amostras de borra de óleo e torta de Pinhão Manso.

3.3.8 Viscosidade Cinemática

A viscosidade do óleo foi medida no Laboratório de Ensaio de Combustíveis da UFMG, segundo a norma ASTM D445.

O equipamento utilizado foi o Viscosímetro BVI 255, cuja temperatura do banho foi de 40,06°C. A amostra foi inserida num capilar viscosimétrico e medido o tempo de escoamento entre duas marcas. Para obter o valor da viscosidade cinemática o tempo de escoamento é multiplicado pela constante do capilar viscosimétrico

3.3.9 Determinação de Metais Pesados

A determinação de alguns metais através da técnica de absorção atômica foi realizada no Laboratório de Absorção Atômica do Departamento de Química da UFMG.

O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro de chama Fast Sequencial AAS da Varian, utilizando lâmpadas de catodo oco específicas para cada metal analisado.

3.3.10 Determinação da Composição Elementar

A quantificação da composição elementar (CHN) foi realizada no laboratório de Análise Elementar do Departamento de Química da UFMG, utilizando o equipamento Analisador Elementar PerKinElmer 2400 Series II.

3.3.11 Tratamento Estatístico dos Dados

As análises realizadas no Laboratório da Mineração Belocal foram feitas em quintuplicata e os desvios foram calculados de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{Desvio} = s \cdot t / (n)^{1/2}$$

onde :

s = desvio padrão

t = t de Student para 99,9% de confiabilidade (valor tabelado)

n = número de replicatas

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises das amostras de óleo, torta e borra de óleo de Pinhão Manso se encontram nas tabelas e gráficos a seguir.

A Figura 7 ilustra o perfil térmico da torta em atmosfera de nitrogênio feita com a amostra de torta de Pinhão Manso numa razão de aquecimento de 10°C/min. No caso da borra e do óleo, assim como a determinação de voláteis, umidade e enxofre, não foi possível fazer o estudo termogravimétrico devido à crepitação desses materiais durante o aquecimento.

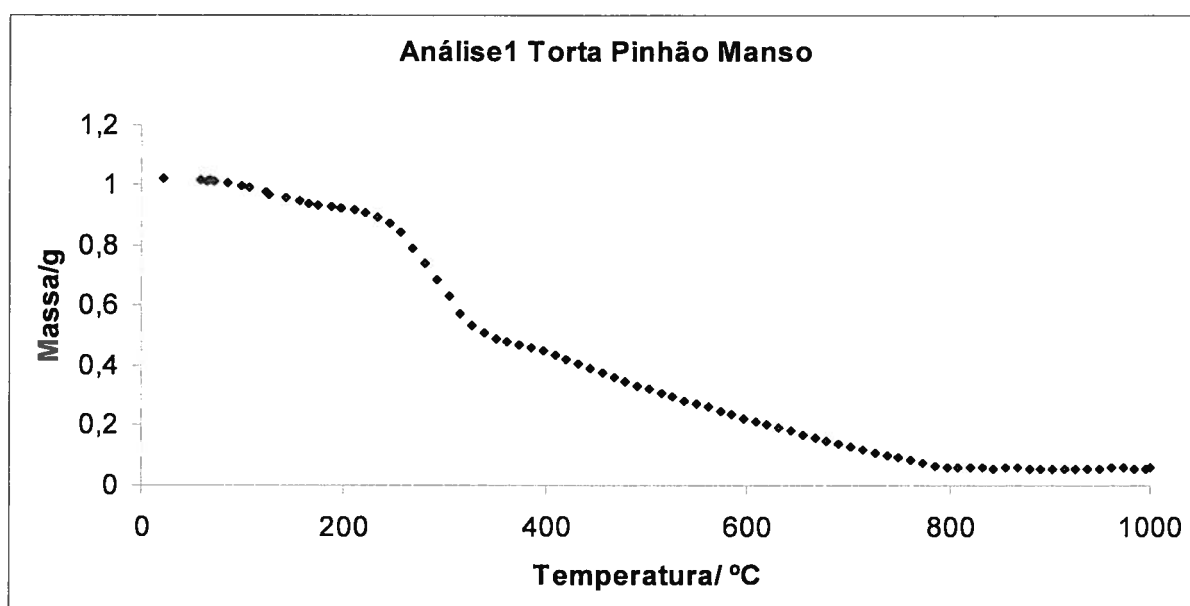


Figura 7. Curva Termogravimétrica de torta de Pinhão Manso.

O comportamento termogravimétrico da torta de Pinhão Manso foi verificado determinando-se alguns parâmetros tais como: temperatura inicial e final de decomposição, etapas de decomposição e perda de massa. Os dados obtidos dessa curva seguem na Tabela 1.

Tabela 1: Dados referentes à curva termogravimétrica da torta de Pinhão Manso

DADOS DA CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DA TORTA DE PINHÃO MANSO			
	<i>Slope 1</i>	<i>Slope 2</i>	<i>Slope 3</i>
MASSA INICIAL/g	1,0002	0,9264	0,4502
MASSA FINAL/g	0,9264	0,4502	0,0579
TEMPERATURA INICIAL/ °C	21	188	397
TEMPERATURA FINAL/ °C	188	397	789
% MASSA PERDIDA	7,38	47,61	39,22

O comportamento térmico de biomassa reflete a resposta térmica dos seus prováveis três principais componentes: hemicelulose, hemicelulose e lignina. [19]

Podemos observar que a Torta de Pinhão Manso apresenta três etapas de decomposição térmica que podem ser atribuídas a, primeiramente, evaporação de água livre (correspondente a 7,2% de umidade), seguida da etapa de decomposição de celulose e hemicelulose (na faixa de temperatura entre 188°C e 397°C) e a última etapa correspondendo a etapa de decomposição de lignina (na faixa de temperatura de 387°C e 798°C). A amplitude de perda de massa nessas duas etapas difere de espécie de biomassa para outra. [20]

De acordo com SILVA, 2005, biomassas que apresentam baixo teor de lignina, com a segunda etapa térmica entre 60% a 70%, podem ser consideradas ótimas matérias- primas para produção de bio-óleo. Enquanto que biomassas baixo teor de lignina possuindo a segunda etapa do processo de perda de massa menor, entre 45 e 60%, podem vir a fornecer um maior rendimento como carvão vegetal. Esse é o caso da torta de Pinhão Manso.

A análise elementar realizada pelo Departamento de Química da UFMG forneceu os resultados da porcentagem de carbono, nitrogênio e enxofre dessas amostras e esses resultados juntamente com os valores de oxigênio, obtidos pela diferença, se encontram na Tabela 2.

Tabela 2: Teores de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio nas amostras de combustíveis

Análise Elementar					
	Massa/g	%C	%N	%H	%O *
Óleo	2,80	74,650 ± 0,082	1,777 ± 0,046	11,193 ± 0,029	12,392 ± 0,073
Torta	4,84	46,781 ± 0,031	4,036 ± 0,027	6,435 ± 0,058	42,765 ± 0,038
Borra	1,24	62,815 ± 0,023	0,841 ± 0,035	1,734 ± 0,016	34,625 ± 0,025

*Obtido por diferença entre as demais porcentagens

Como se pode observar, relacionando a composição elementar da borra com a do óleo, os teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio da borra são menores enquanto que o teor de oxigênio da borra é maior. Isso pode ser explicado considerando que a borra é originada do processo de oxidação do óleo em tanques de armazenagem, daí um maior teor de oxigênio desta. A relação de massa dos demais componentes diminui com a entrada de mais oxigênio na composição (após oxidação), por isso a queda em relação aos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio da borra com os do óleo.

A oxidação de óleos vegetais ocorre através do mecanismo do radical livre, dos ácidos e aldeídos de baixa massa molar quando armazenados em atmosferas de oxigênio. O oxigênio presente no óleo é a fonte da reação. O calor e a presença de metais aceleram o processo de quebra e formação de radicais. Esses radicais produzem várias outras reações em cadeia formando como prováveis produtos finais de oxidação, ácidos e longas cadeias de hidrocarbonetos[21,22]. .

No equipamento de Determinação de Carbono e Enxofre do Laboratório da Mineração Belocal é feita análise apenas dos teores de amostras sólidas e por isso não foi possível a quantificação de enxofre nas outras amostras. O resultado dessa análise e outras se encontram na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros analisados para verificar a viabilidade de um combustível

PARÂMETROS	UNIDADE	COMBUSTÍVEL		
		ÓLEO	BORRA	TORTA
Teor de Cinzas	%m/m	0,060 ± 0,021	5,45 ± 0,42	6,82 ± 0,41
Teor de Umidade	%m/m	0,194	-	9,51 ± 0,93
Teor de Voláteis	%m/m	-	-	26,0 ± 2,0
Teor de Enxofre	%m/m	-	-	0,280 ± 0,061
Densidade Relativa	g/mL	0,919 ± 0,022	0,941 ± 0,022	0,713 ± 0,024
Poder Calorífico Superior	Kcal/Kg	9423 ± 32	4082 ± 34	4799 ± 19
Poder Calorífico Inferior	Kcal/Kg	9339	3538	4486
Viscosidade Cinemática a 37,8°C	mm ² /s	35,17	21,33	-

De acordo com a Deliberação Normativa COPAM nº2, [10], o teor de enxofre permitido para um provável combustível em fornos de calcinação deve ser no máximo de 0,70%, o que permite que a torta possa ser utilizada para esse fim.

A torta é o combustível com maior teor de cinzas entre os combustíveis analisados, porém nenhum deles possui um teor que possa interferir na qualidade da cal formada nos fornos, ou seja, um valor maior que 20%, de acordo com parâmetros estabelecidos pela empresa Mineração Belocal. O que se deve avaliar efetivamente é a provável composição das cinzas, ou seja, os teores de metais presentes.

O Laboratório de Absorção Atômica do Departamento de Química da UFMG forneceu o resultado das análises de alguns metais pesados. Os resultados estão na Tabela 4.

Tabela 4 : Quantificação de metais nos combustíveis

Determinação de Metais			
Metais	Torta	Borra	Óleo *
Al	0,0270	0,0060	8,0000
Be	<0,0010	<0,0010	<4,0000
Bi	<0,0050	<0,0050	<20,0000
Ba	<0,0020	<0,0020	<8,0000
Pb	<0,0020	<0,0020	<8,0000
Ni	<0,0010	<0,0010	<4,0000
Zn	0,0030	0,0030	<1,0000
Mg	0,5160	0,1080	38,9000
Au	<0,0010	<0,0010	<4,0000
Li	<0,0010	<0,0010	<4,0000
Cr	0,0013	0,0011	2,9500
Cu	0,0022	0,0030	<4,0000
Co	<0,0010	<0,001	<4,0000
Fe	0,0570	0,1206	43,0000
Mo	<0,0100	<0,0100	<40,0000
Ag	<0,0010	<0,0010	<4,0000
Pt	<0,0100	<0,0100	<40,0000

Para as amostras de torta e borra pesou-se 0,20g e para o óleo 0,5g

*Resultados em %m/m **Resultados em μ g/mL

Os teores altos de metais encontrados no óleo não condizem com os baixos teores de cinza do óleo. De acordo com o técnico responsável do Laboratório de Absorção Atômica as amostras foram abertas com ácido nítrico e no caso do óleo de Pinhão Manso o ataque deveria ter sido feito após a calcinação do material a ser analisado. Isso não foi possível, de acordo com o técnico, pela impossibilidade de calcinação do material.

De acordo com a Deliberação Normativa do COPAM nº 26,[10], para o co-processamento de resíduos nos fornos são fixados os teores máximos:

I- cádmio(Cd) +mercúrio(Hg) +tálio(Tl) até 100mg/kg, sendo Hg<10mg/Kg;

II- arsênio(As)+cobalto(Co) +níquel(Ni)+selênio(Se)+telúrio(Te) até 1500mg/Kg;

III- antimônio(Sb) +cromo(Cr) +estanho(Sn) +chumbo(Pb) + vanádio(V) até 5800mg/Kg, sendo Pb<3000mg/Kg.

Como se observa, os metais necessários para serem realmente quantificados não chegaram a ser analisados enquanto outros estão abaixo dos níveis de quantificação do equipamento utilizado. Para uma determinação de metais outra técnica poderia ser utilizada como ICP, por exemplo.

Como já dito anteriormente, devido à crepitação de material durante o aquecimento, não foi possível determinar o teor de umidade e voláteis das amostras de óleo e borra.

Os teores de umidade e voláteis estão dentro da especificação da Mineração Belocal, ou seja, um máximo de 15% de umidade e 30% de voláteis, de forma a não prejudicar o balanceamento energético e de massa nos fornos, ou interferir no transporte e manuseio da torta durante o processo de queima.

As densidades apresentadas mostram que esses materiais estão dentro da faixa ideal de massa específica proposta pela Belocal (acima de 0,6g/mL) para um material ser transportado sem que haja prejuízo com frete.

Os valores de PCI foram obtidos descontando o calor absorvido na formação de água na queima desses combustíveis, sendo que a porcentagem de água presente em cada combustível é proporcional está de acordo com as porcentagens encontradas na análise elementar.

A partir de todos esses dados apresentados até então fez-se a Tabela 5 relacionando os parâmetros dos derivados de Pinhão Manso com outros combustíveis utilizados nos fornos de calcinação da Mineração Belocal no mês de novembro de 2010 .

Tabela 5: Comparação entre os combustíveis derivados do Pinhão Manso e os combustíveis usados nos fornos da Mineração Belocal

Propriedades	Óleo	Torta	Borra	Carvão Vegetal	Coque de Petróleo
PCI/ Kcal Kg ⁻¹	9340	4487	3538	5800	8400
Teor de Enxofre / %	0,28	...	0,13	1,24
Teor de Cinzas / %	0,06	6,80	5,40	10,35	0,70
Teor de Umidade / %	0,19	9,50	...	8,70	8,90
Densidade Relativa/g/mL	0,91	0,71	0,94	0,54	0,60
Valor / R\$/ Gcal	98,80	25,70	0,00	31,84	36,97
Valor/ R\$/Kg	0,9228	0,1153	0,00	0,1847	0,3105

O óleo de Pinhão Manso é o derivado estudado com valor mais elevado inviabilizando seu uso como combustível em forno de calcinação.

A borra apesar de não possuir as propriedades mais desejáveis para um combustível não apresenta nenhum custo de mercado e nenhuma característica que o impeça de ser queimado nos fornos, tornado-se uma boa alternativa para queima.

A torta, no entanto, possui o preço por Gcal mais baixo do mercado tendo um grande potencial para ser um combustível para essa finalidade, apresentando um custo menor que o carvão vegetal, um combustível normalmente utilizado neste tipo de aplicação.

5. CONCLUSÕES

Através desse estudo verificou-se a possibilidade de se queimar três derivados de Pinhão Manso, a torta, a borra do óleo e o próprio óleo como fonte alternativa de energia em fornos de calcinação. Todos eles apresentam as propriedades desejáveis para um combustível com essas finalidade porém apenas o óleo não seria economicamente viável comparado os com os usuais combustíveis, coque e carvão vegetal.

O teste de queima não foi realizado devido a não obtenção da licença para queima desses combustíveis pelos órgãos competentes até o momento vigente mas não compromete o uso dos combustíveis analisados

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando um teste piloto nos fornos rotativos da empresa Mineração Belocal com as amostras enviadas pela usina Fusermann, novas análises devem ser feitas por um laboratório credenciado ao Ministério do Meio Ambiente a fim de se obter a licença prévia para realização do teste.

De posse da licença ambiental, uma sugestão para trabalhos futuros seria o acompanhamento dos testes piloto com relação à qualidade da cal produzida bem como o monitoramento ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ATLAS DE BIOMASSA. Instituto Nacional de Eficiência Energética. Disponível em: <<http://cenbio.iee.usp.br/links.htm/>> Acesso em: 15/07/2010.
- [2] CHEN, B.; LANDSMAN, N.; RYAN, N.; OLENYIK, K. *Jatropha curcas L.: Biodiesel Solution or All Hype?* Energy and Energy Policy. Spring 2008. *Jatropha curcas L.: Biodiesel Solution or All Hype?* Disponível em : <http://humanities.uchicago.edu/orgs/institute/bigproblems/Energy/BP-Energy-Jatropha.doc> > Acesso em: 05/09/2010
- [3] BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica do Brasil. Atlas de Energia Elétrica do Brasil - Biomassa. Disponível em:< [http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05- Biomassapdf/](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassapdf/)> Acesso em : 15/07/2010.
- [4] BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: <www.anp.gov.br> Acesso em: 20/08/2010
- [5] BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Acesso em: < http://www.mme.gov.br/mme/menu/todas_publicacoes.html > Acesso em: 30/09/2010.
- [6] HEIFFIG, L.S.; CÂMARA, G.M.S. Potencial da cultura do pinhão-manso como fonte de matéria-prima para o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Agronegócio de Plantas Oleaginosas: matérias-primas para biodiesel. Piracicaba: ESALQ/USP/LPV, 2006. p. 105 – 121.
- [7] OPENSHAW, K. A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise. *Biomass and Bioenergy*. n. 19, p. 1-15, 2000.
- [8] BRITO, J. O. Madeira para a floresta: A verdadeira realidade do uso de recursos florestais. *Silvicultura*, v.11, n.41, p.188-193, 1986.

[9] Resolução nº 264 de Agosto de 1999 do órgão federal CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) - *Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividade de co-processamentos de resíduo.*

[10] Deliberação Normativa nº 26 de Julho de 1998 do órgão estadual COPAM (Conselho de Política Ambiental) - Dispõe sobre o co-processamento de resíduos em fornos de clínquer.

[11] SILVA, V. L. Estudo Cinético da Biomassa a Partir de Resultados Termogravimétricos. Monografia Faculdade de Engenharia Mecânica- Unicamp. Julho, 2005.

[12] WENDHAUSEN, A. P. Análise Térmicas. Laboratório de Materiais. UFSC. Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>> Acesso em: 02/10/2010.

[13] CAIO, G. S. Tecnologia de Gaseificação. Faculdade de Engenharia Mecânica Unicamp- Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos.

[14] FONTES, A. A. et al. Integração espacial no mercado mineiro de carvão vegetal. Rev. Árvore, v.29, n.6, p.937-946, 2005.

[15] ANTAL, M. J.; MORTEN, G. The art, science, and technology of charcoal production. Ind. Eng. Chem. Res., Washington, v.42, n.8, p.1619-1640, 2003.

[16] NAKAI, T. et al. Chemical characterization of pyrolysis liquids of wood-based composites and evaluation of their bio-efficiency. Building and Environment, Oxford, v.42, n.3, p.1236-1241, 2007.

- [17] PERIS, S.; SCHULER A.; ALMEIDA, C. Caracterização e Determinação do Poder Calorífico e do Número de Cetano de Vários Tipos de Combustíveis de Biodiesel Através de Cromatografia. UFPE. 1999
- [18] QUIRINO,W.F; VALE. A. T; ANDRADE, A.P.A; AZEVEDO, A. C. Poder Calorífico da Madeira e de Outros Materiais Ligno- Celulósicos. Revista da Madeira, n.89,p.100-106, 2005.
- [19] SARTORI M. M. P.; LEÃO, A. L. Caracterização da biomassa residual de colheita de cana-de-açúcar e seu potencial energético, em diferentes variedades e cortes. Energia na Agricultura, v.17, n.1, 84-87, 2002.
- [20] INSTITUTO NACIONAL DE EFICIÊNCIA ENERGÉTICA .Disponível em: < <http://www.inee.org.br/> > Acesso em: 15/09/2010.
- [21] CORTEZ, L. A.; GÓMES, E. ; SEYE, O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. Universidade Estadual de Campinas . Scielo Ano.3. Eng. Energ. Meio Rural 2003.
- [22] INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS. Disponível em: < <http://iac.weblevel.com.br/> > Acesso em : 20/09/2010.
- [23] CARTILHA BIOCOMBUSTÍVEIS. Petrobrás e Ministério das Minas e Energia. 30/09/2007
- [24] CARLSON P. DE SOUZA. Determinação do Poder Calorífico- Universidade Federal do Rio Grande Do Norte- Departamento De Engenharia Química-Termodinâmica Experimental. Natal RN.Abril de 2008
- [25] COELHO, S.T. Biomassa. Artigo produzido para Revista Energia.Vol. 12/1999. Acesso em:<<http://cenbio.iee.usp.br/english/download/publicacoes/BIOMASSA.pdf>> Acesso em: 02/08/2010

[26] DAL P.F., MELLO, F., RIEGELL, I. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul. Rev. Árvore vol.32 no.3 Viçosa May/June 2008

[27] FERREIRA. O. C. Teor de Carbono em Combustível da Biomassa. Revista Energia e Economia. Ano X. Nº57. 08/2010. ISSN 1518-2932.

[28] MELO, J.C.; BRANDER, J.W ; CAMPOS, R.A.; PACHECO, J.; SCHULER, R.P.; STRAGEVITCH, L. Avaliação Preliminar do Potencial do Pinhão Manso para Produção de Biodiesel. Laboratório de Combustíveis e Laboratório de Cromatografia da UFPE. Congresso Nacional de Biodiesel. Outubro de 2006. Disponível em: < <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/Preliminar20.pdf> > Acesso em: 02/08/2010.

[29] RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. Fuel, London, v.75, n.8, p.987-998, 1996.

[30] REDE NACIONAL DE BIOMASSA PARA ENERGIA. Disponível em : <http://www.renabio.org.br/texto.php?t=informacoes_revista > Acesso em: 04/08/2010.

[31] CARVALHO, J.A.; LACAVA, P. T. Emissões em processos de combustão. Editora Unesp.2003.