

Análise das Emissões Gasosas Geradas Durante o Processo de Pirólise do DDGS

Joner O. Alves^{1,2*}, Chuanwei Zhuo², Yiannis A. Levendis², Jorge A. S. Tenório¹

¹ Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo; Av. Prof. Mello Moraes, 2463, São Paulo - SP, Brasil.

² Department of Mechanical and Industrial Engineering, College of Engineering, Northeastern University; 360 Huntington Ave., Boston, MA, 02115, USA.

* joner.alves@yahoo.com.br

O interesse pelo bioetanol tem aumentado consideravelmente em todo o mundo devido à necessidade de encontrar fontes de energias limpas e renováveis. Uma das principais matérias-primas empregadas na produção do bioetanol é o grão de milho, sendo o principal subproduto destas indústrias o DDGS (grãos secos de destilaria com solúveis). A queima controlada deste resíduo visando à produção de energia tem se mostrado atrativa. Este trabalho teve como objetivo a investigação das emissões gasosas geradas durante o processo de pirólise do DDGS. Amostras do material foram inseridas em um forno elétrico mantido sob atmosfera inerte através do fluxo de N₂, sendo a temperatura variada de 600 a 1000 °C. O produto da queima foi submetido a um filtro de carvão de silício passando a um segundo forno mantido a uma temperatura constante de 1000 °C. Os gases coletados na saída do aparato foram analisados em um aparelho de cromatografia gasosa e em quantificadores de CO e CO₂. Os resultados possibilitaram uma avaliação do comportamento dos gases durante a queima do DDGS, fornecendo informações valiosas para o controle das emissões dos hidrocarbonetos leves, monóxido e dióxido de carbono, bem como para o estudo de possíveis formas de reaproveitamento destes gases.

Palavras-chave: Milho; DDGS; Etanol; Pirólise; Gases.

1. Revisão Bibliográfica

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 etanol proveniente do milho 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 etanol 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 ^(1,2).

De acordo com a *Renewable Fuels Association* (RFA), a produção mundial de etanol em 2008 foi de aproximadamente 17,3 bilhões de litros, representando um aumento da produção de 24% em relação ao ano anterior ⁽³⁾. Os principais produtores de etanol são EUA e Brasil, que juntos representam cerca de 90% da produção mundial. A principal matéria-prima para o etanol empregada nos E.U.A. é grão de milho, enquanto no Brasil predomina a aplicação da cana-de-açúcar ^(2,3,4).

A produção de etanol a partir do grão de milho tem aumentado rapidamente, em 2006 cerca de 19 bilhões de litros foram produzidos, enquanto em 2009 uma expansão para 38 bilhões de litros foi registrada ⁽⁵⁾. As indústrias de etanol convertem o milho em etanol, basicamente, por dois processos: moagem úmida ou moagem seca. Na moagem úmida, a semente de milho é fracionada em componentes primários (amido, gérmen e fibra), sendo que



este processo gera co-produtos variados. No processo de moagem a seco existem seis etapas majoritárias: moagem, cozimento, liquefação, sacarificação, fermentação e separação. Os produtos finais da moagem a seco incluem álcool combustível, dióxido de carbono e grãos secos de destilaria com solúveis (DDGS). As plantas de moagem seca são responsáveis por mais de 70% da produção de etanol baseado no milho, devido a menor necessidade de investimentos e maior rendimento de etanol ^(4,6,7).

Os grãos secos de destilaria com solúveis (DDGS) são os resíduos remanescente após o amido de milho ser fermentado com leveduras selecionadas e enzimas para a produção de etanol e dióxido de carbono. Após o processo de fermentação, o etanol é removido por destilação e os resíduos restantes são secos gerando o DDGS ^(7,8). Atualmente, o DDGS é usado como ração animal devido ao elevado teor de proteínas. Entretanto, devido ao também elevado teor de fibras esta aplicação é limitado para ruminantes, sendo que o excesso pode até mesmo causar problemas de saúde nos animais ^(6,9). A geração dos DDGS tem aumentado em função do aumento na produção de etanol, em 2009 foram produzidos cerca de 31,5 milhões de toneladas nos EUA ⁽¹⁰⁾. Portanto, é desejável encontrar novas utilizações para o DDGS, visando agregar valor a este produto e, conseqüentemente, ajudar a reduzir o custo de produção do etanol a partir do milho. O reaproveitamento do DDGS como combustível pode gerar uma boa fonte de energia e vapor, uma vez que este material possui um teor energético de 27 MJ/kg, o que excede o conteúdo energético de alguns tipos de carvão empregados atualmente ⁽¹¹⁾.

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 ^(12,13). Neste trabalho foi utilizado o processo da pirólise, no qual o material é decomposto por tratamento térmico com a ausência de ar. Uma avaliação das emissões de CO, CO₂ e dos hidrocarbonetos leves gasosos (HC) gerados durante a queima do DDGS foi realizada com o objetivo da obtenção de dados para o controle da poluição durante o processo da queima deste resíduo.

2. Materiais e Métodos

A matéria-prima empregada neste trabalho foram os grãos secos de destilaria com solúveis (DDGS) fornecidos por uma indústria de etanol localizada no estado de Iowa, EUA. O DDGS foi recebido na forma de grãos com diâmetros de aproximadamente 10 mm (veja Figura 1), tendo sido utilizado como recebido. A Tabela 1 traz a análise química deste resíduo.

Tabela 1. Análise química do DDGS utilizado (em % de peso).

C	O	K	H	S	N	P	Na	Cl	Mg	Ca	Fe	Si	Mn
48.15	17.80	7.57	7.46	6.70	3.67	3.17	1.71	1.44	0.80	0.59	0.48	0.25	0.21

Um cadinho de cerâmica foi utilizado para inserir 4 gramas do DDGS 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 1100 °C. Um desenho esquemático do aparato pode ser visto na Figura 1.



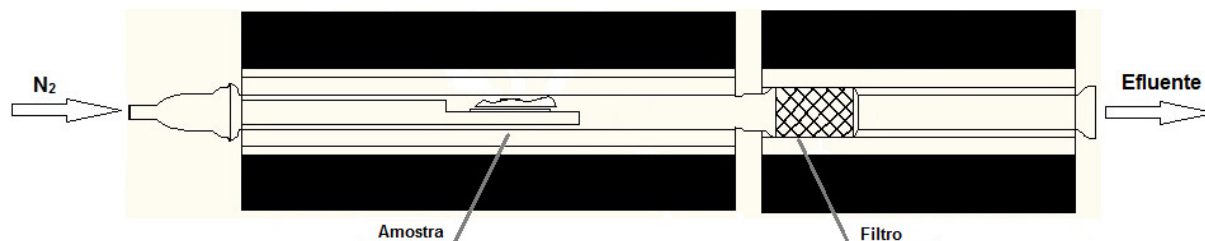


Figura 1. Desenho esquemático do aparato utilizado

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 carbeto de silício retém 97% das partículas sub-mícron. A temperatura no forno primário foi variada entre 600, 800 e 1000 °C, enquanto a temperatura no forno secundário foi mantida constante a 1000 °C.

Analísadores *on-line* de CO e CO₂ localizados na saída do segundo forno forneceram o gráfico das emissões destes gases. Amostras com 0,5 L/min dos efluentes gasosos foram coletados na saída do segundo forno utilizando uma seringa controlada por um injetor eletrônico, estes 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.

3. Resultados e Discussões

A seguir são apresentados os resultados das análises das emissões gasosas para as diferentes condições de trabalho estudadas.

Análise dos Hidrocarbonetos Leves

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 ⁽¹⁴⁾. 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 (µg/g).

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

O metano (CH₄) 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 CO₂, o metano possui um coeficiente poluidor 20 vezes superior (quando em contato direto com a atmosfera) ^(14,15). As emissões de metano constatadas neste trabalho variaram de 32 a 37 % 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) ⁽¹⁶⁾.

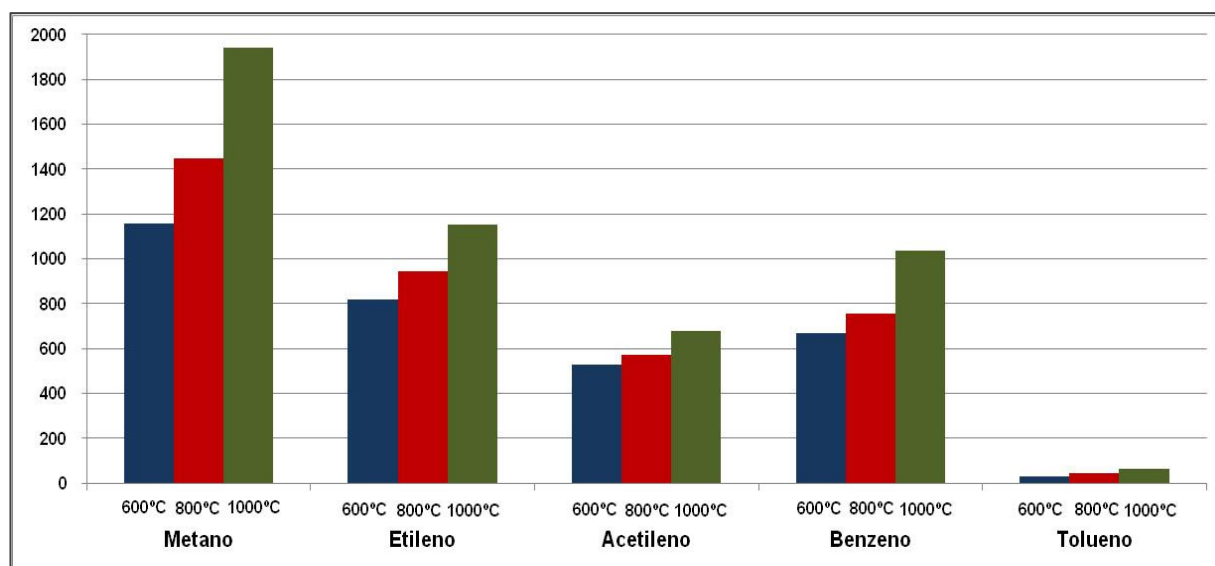


Figura 2. Emissões de hidrocarbonetos leves de acordo com a temperatura do forno de pirólise (em µg/g).

O aumento da temperatura de pirólise ocasionou um aumento das emissões dos 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 para 1000 °C estabeleceu um aumento de 46,8% 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	800 °C	1000 °C
Emissões	3579	4170	5255

Análise das Emissões de CO e CO₂

As emissões de dióxido de carbono (CO₂) e monóxido de carbono (CO) foram medidas utilizando analisadores de gases *on-line*, ou seja, fornecem a quantidade dos gases em um dado tempo. Três ensaios foram realizados, sendo adotadas as temperaturas de 600, 800 e 1000 °C para o forno de pirólise. A Figura 3 mostra o gráfico das emissões de CO₂ (em %) em função do tempo (em segundos) ao qual a amostra de DDGS foi exposta ao forno.



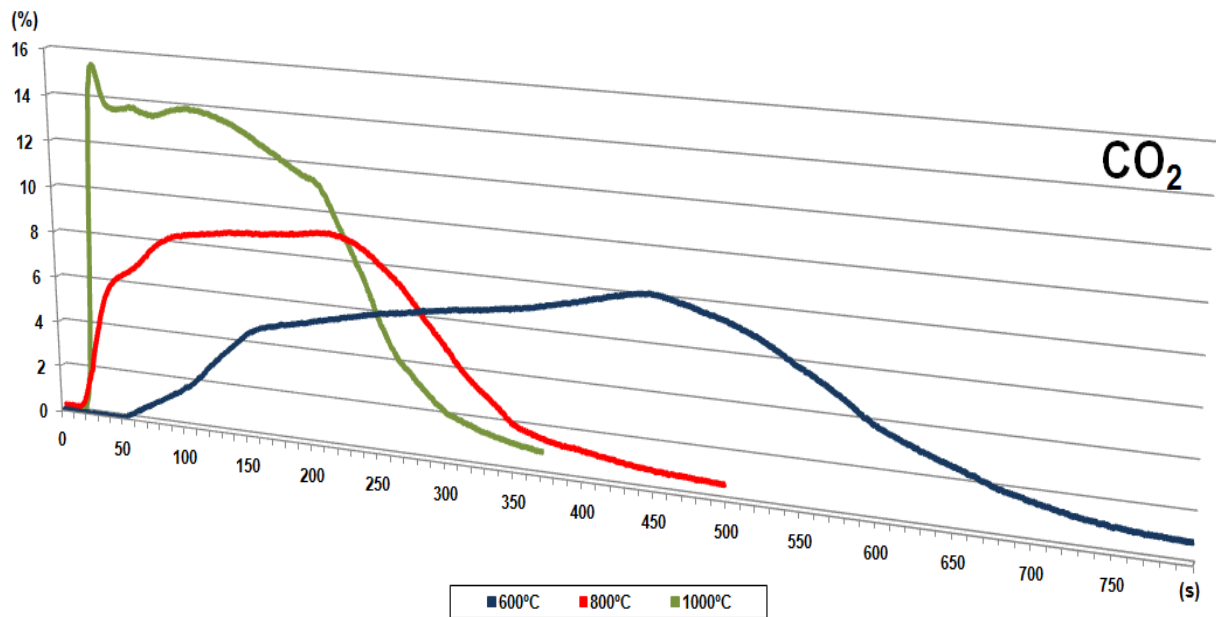


Figura 3. Emissões de dióxido de carbono em função do tempo de queima.

A Figura 4 apresenta as o gráfico das emissões de CO (em %) em função do tempo (em segundos) ao qual a amostra de DDGS foi exposta ao forno.

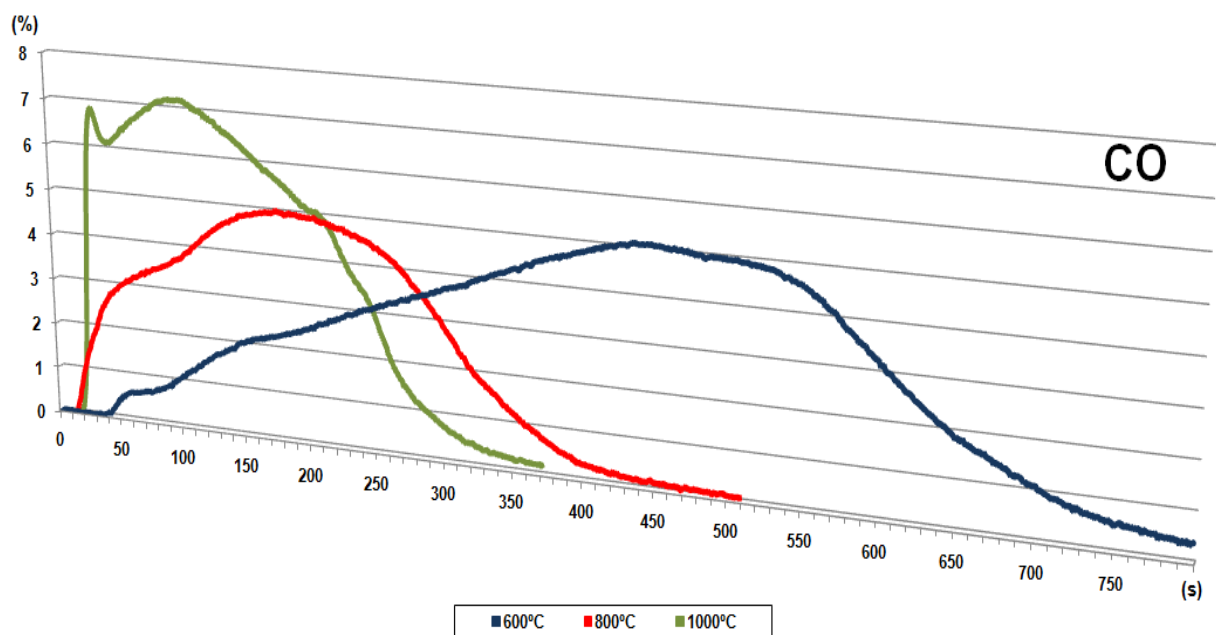


Figura 4. Emissões de monóxido de carbono em função do tempo de queima.



Os gráficos das emissões de CO₂ e CO demonstram que para temperaturas mais elevadas existe a tendência de um pico maior de emissões dos gases, sendo assim são registradas grandes volumes de poluentes durante um curto espaço de tempo. Para as temperaturas mais baixas são exibidas curvas largas, ou seja, existe uma distribuição mais uniforme do nível de poluentes em função do tempo de queima.

O ensaio com a temperatura de 600°C registrou um pico com 8% de CO₂ e 5% de CO. Para a temperatura de 800°C os picos registrados foram 9% para CO₂ e 5% para CO. Por fim, para a temperatura de 1000°C foram registrados picos de 15,5% de CO₂ e 7% de CO. O dióxido de carbono é um dos principais gases causadores do efeito estufa, portanto o controle das emissões deste gás é extremamente importante ⁽¹⁵⁾. Os ensaios realizados com a temperatura de 600°C apresentaram a melhor taxa de emissões quando tomada a razão entre as quantidades de CO₂/CO geradas. O monóxido de carbono é gerado pelo processo de combustão incompleta, apesar de não ser um gás causador do efeito estufa, este apresenta toxicidade para os seres humanos e portanto deve ser eliminado com restrições ⁽¹⁴⁾.

4. CONCLUSÕES

Os ensaios com a pirólise do DDGS mostraram que as emissões de hidrocarbonetos leves consistem majoritariamente de metano, etileno, acetileno, benzeno e tolueno. O metano foi o hidrocarboneto que apresentou as maiores emissões (32 a 37 % do total de hidrocarbonetos leves). O experimento utilizando a temperatura de 1000 °C no forno de pirólise apresentou a maior emissão total de hidrocarbonetos (5255 µg/g), enquanto que o menor índice (3579 µg/g) foi registrado no experimento utilizando a temperatura de 600 °C. O maior pico de CO₂ foi registrado para a temperatura de 1000°C (15,5%) nos segundos iniciais da queima do DDGS. A temperatura de 600°C apresentou a melhor razão entre as quantidades de CO₂/CO geradas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo financiamento do período do M.Sc. Joner O. Alves na *Northeastern University* (EUA), à CAPES pelo suporte financeiro concedido ao projeto (Edital 04/CII-2008 - Rede Nanobiotec-Brasil) e também à *Global Ethanol* pelo fornecimento das amostras.

REFERÊNCIAS

1. HOOGWIK, 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, 2009, p. 26-43.
2. 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.
3. RFA - Renewable Fuels Association. Statistics: 2008 world fuel ethanol production. <<http://www.ethanolrfa.org/industry/statistics>>, acessado em 23/11/2009.
4. KIM S., DALE, B.E. Environmental aspects of ethanol derived from no-tilled corn grain: nonrenewable energy consumption and greenhouse gas emissions, *Biomass and Bioenergy*, v. 28, issue 5, 2005, p. 475-489.



5. PIÑEIRO, G., JOBBÁGY, E.G., BAKER, J., MURRAY, B.C., JACKSON, R.B. Set-asides can be better climate investment than corn-ethanol. *Ecological Applications*, 19(2), 2009, p. 277–282.
6. SAUNDERS, J.A., ROSENTRATER, K.A. Properties of solvent extracted low-oil corn distillers dried grains with solubles, *Biomass and Bioenergy*, Volume 33, Issue 10, October 2009, Pages 1486-1490.
7. RAUSCH, K.D., BELYEA, R.L. Coproducts from bioprocessing of corn. ASAE Annual International Mtg., Tampa, FL. July 17-20, 2005.
8. XU, W., REDDY, N., YANG, Y. Extraction, characterization and potential applications of cellulose in corn kernels and Distillers' dried grains with solubles (DDGS), *Carbohydrate Polymers*, Volume 76, Issue 4, 16 May 2009, Pages 521-527.
9. WU, F., MUNKVOLD, G.P. Mycotoxins in ethanol co-products: Modeling economic impacts on the livestock industry and management strategies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(11), 2008, p. 3900-3911.
10. DEUTSCHER, H. The Economics of Distillers Grains. *Ethanol Producer Magazine*. <http://www.ethanolproducer.com/article.jsp?article_id=5653&q=&page=all>, acessado em 30/11/2009.
11. WANG, L., HANNA, M.A., WELLER, C.L., JONES, D.D. Technical and economical analyses of combined heat and power generation from distillers grains and corn stover in ethanol plants. *Energy Conversion and Management*, v. 50, issue 7, 2009, p. 1704-1713.
12. 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, Seattle, USA, p. 703-709, 2010.
13. ALVES, J.O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y.A., TENÓRIO, J.A.S. Análise dos hidrocarbonetos leves gerados durante o processo de pirólise do bagaço da cana-de-açúcar. Anais do 65º Congresso da ABM - Internacional, Rio de Janeiro, Brasil, 2010.
14. MYERS, R.L. The 100 most important chemical compounds: a reference guide. Westport, CT: Greenwood Publishing Group, 352 p., 2007.
15. 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.
16. 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.

