

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

Conversão Termoquímica de Bagaço de Semente de Nabo Forrageiro
(BSNF) em um Reator Rotativo

WENDEL PAULO SILVESTRE

Caxias do Sul, 2016.

WENDEL PAULO SILVESTRE

**Conversão Termoquímica de Bagaço de Semente de Nabo Forrageiro (BSNF) em um
Reator Rotativo**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, orientado pela prof.^a Dra. Camila Baldasso e co-orientado pelo prof. Dr. Marcelo Godinho.

CAXIAS DO SUL

2016-04

S587c Silvestre, Wendel Paulo

Conversão termoquímica de bagaço de semente de nabo forrageiro (BSNF) em um reator rotativo / Wendel Paulo Silvestre. – 2016.

103 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2016.

Orientação: Camila Baldasso.

Coorientação: Marcelo Godinho.

1. Pirólise. 2. Conversão Termoquímica. 3. Reaproveitamento de resíduos. 4. Bio-óleo. 5. Bioenergia. I. Baldasso, Camila, orient. II. Godinho, Marcelo, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

WENDEL PAULO SILVESTRE

Conversão Termoquímica de Bagaço de Semente de Nabo Forrageiro (BSNF) em um Reator Rotativo

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos. Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 15 de dezembro de 2016.

Dra. Camila Baldasso (Orientadora)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Dr. Marcelo Godinho (Co-orientador)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Banca Examinadora:

Dr. Humberto Jorge José
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Dra. Aline Dettmer
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Dr. Gabriel Fernandes Pauletti
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

TRABALHOS REALIZADOS

TRABALHOS EM ANAIS DE CONGRESSOS:

DE CONTO, D.; SILVESTRE, W. P.; BALDASSO, C.; GODINHO, M. Avaliação das características do *char*, quantificação dos gases não-condensáveis e do rendimento dos produtos da pirólise de capim elefante em um reator de leito fixo na horizontal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA (COBEQ), 21, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, 2016.

SILVESTRE, W. P.; DE CONTO, D.; GODINHO, M.; BALDASSO, C. Avaliação do rendimento em bio-óleo da pirólise de bagaço de semente de nabo forrageiro em um reator tambor rotativo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA (COBEQ), 21, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, 2016.

ARTIGO PUBLICADO:

DE CONTO, D.; SILVESTRE, W. P.; BALDASSO, C.; GODINHO, M. Performance of rotary kiln reactor for the elephant grass pyrolysis. **Bioresource Technology**. v. 218, 2016. p. 153-160.

AGRADECIMENTOS

À orientadora, Dra. Camila Baldasso, pela dedicação, paciência, compreensão e força de vontade, sempre orientando com paciência, sobriedade, parceria e sabedoria. Foi um exemplo de conduta em nível profissional e também uma amiga. Aprendi muito e evoluí graças a uma orientadora que não buscou apenas o técnico, mas sim em gerar um profissional que busque melhorar a sociedade no qual está inserido. E eu serei eternamente grato por isto.

Ao co-orientador, Dr. Marcelo Godinho, pelo apoio técnico, criticidade, rapidez em resolver problemas e boa vontade. Suas contribuições foram inestimáveis para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Bioprocessos (LEBIO) pela disponibilização da infraestrutura necessária e a todos os mestrandos, doutorandos e bolsistas pela prestatividade, boa vontade e profissionalismo durante este tempo de convivência.

Ao Curso de Agronomia da universidade, pela disponibilização da infraestrutura e disponibilidade em auxiliar a resolver os diversos contratemplos que sempre surgem.

Aos colegas do PGEPROTEC, com os quais não convivi o tanto que gostaria, pelo companheirismo, amizade e aprendizado durante o tempo do mestrado. Gostaria de agradecer em especial à colega Ma. Daniela de Conto, pelo suporte técnico e amizade durante a realização deste trabalho.

E, por fim, agradeço a todas as pessoas que colaboraram, direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

EPIGRAFE

“ Nós somos uma maneira do Cosmos conhecer a si mesmo. ” (Carl Sagan)

RESUMO

O nabo forrageiro apresenta extensa aplicação na agricultura, enquanto que o óleo de sua semente é uma importante matéria prima para a produção de biodiesel. No entanto, o processo de extração do óleo da semente via prensagem gera um resíduo (bagaço de semente de nabo forrageiro - BSNF). No presente trabalho, este resíduo foi submetido a um processo de pirólise em um reator rotativo, a diferentes velocidades de rotação (0, 3 e 6 rpm) do reator e vazões de gás inerte (0,25; 0,75 e 1,25 L/min). Ensaio de pirólise do farelo do BSNF (isento de óleo) também foram conduzidos para a investigação do efeito do óleo residual presente no BSNF sobre os produtos do processo de pirólise. Os experimentos demonstraram que a velocidade de rotação ótima para a produção de bio-óleo é de 3 rpm, com rendimento em bio-óleo de 60,99 % (m/m). Os experimentos conduzidos a diferentes vazões de gás inerte indicaram um aumento do rendimento de bio-óleo para a vazão de 1,25 L/min. A presença do óleo residual na biomassa aumenta o rendimento em bio-óleo, sendo que a pirólise do farelo do BSNF (isento de óleo) apresentou rendimento em bio-óleo de 49,34% (m/m). O biochar obtido nas três condições de velocidade de rotação investigadas apresentou composição físico-química semelhante, com potencial para ser aplicado no solo a fim de melhorar a sua fertilidade. Os gases não condensáveis apresentaram elevada concentração de CO₂, e conseqüentemente possuem baixo conteúdo energético, não sendo de interesse industrial. Os bio-óleos obtidos da pirólise do BSNF, bem como do seu farelo, apresentaram composição química distinta. O bio-óleo proveniente do BSNF apresentou, além de aromáticos, aminas, amidas e nitrilas (funções nitrogenadas). O bio-óleo obtido a partir da pirólise do farelo de BSNF apresentou teor de aromáticos maior que o bio-óleo proveniente do bagaço, apresentando menores teores de amidas e aminas e ausência de nitrilas na composição. O bio-óleo obtido a partir da pirólise do BSNF a 3 rpm foi o que apresentou as propriedades físico-químicas mais adequadas para utilização na indústria e produção de energia. Devido à composição, os bio-óleos podem ser utilizados como combustível, na obtenção de produtos químicos e como matéria-prima para gaseificação.

Palavras-chave: bio-óleo; reator rotativo; nabo forrageiro.

ABSTRACT

The fodder radish has extensive use in agriculture and the oil from its seed is an important feedstock in biodiesel production. However, the extraction of the oil from the seed by pressing generates a residue (fodder radish seed cake - FRSC) that does not have any application. In this work, this residue was pyrolysed in a rotary kiln reactor in different rotation speeds (0, 3 and 6 rpm) and inert gas flow rates (0.25; 0.75 and 1.25 L/min). Pyrolysis of the FRSC bran (oil free) was also carried to investigate the effect of the residual oil present in the FRSC on the products of the pyrolysis. The experiments show that the optimal rotation speed for bio-oil production is 3 rpm, with bio-oil yield of 60.99 wt.%. The experiments carried at different inert flow rates indicated an increase of the bio-oil yield at inert flow rate of 1.25 L/min. The presence of the residual oil in the biomass increases bio-oil yield; the pyrolysis of the bran (oil free) presented bio-oil yield of 49.34 wt.%. The biochar obtained in the three rotation conditions have similar physical-chemical composition, with potential to be applied in the soil to improve its fertility. The non-condensable gases, presented high CO₂ content, and, consequently, have poor energy content, being not interesting for industrial uses. The bio-oil obtained from the pyrolysis of the FRSC and its bran showed distinct chemical composition. The bio-oil obtained from the FRSC presented, beyond aromatics, amines, amides and nitriles (nitrogen containing functions). The bio-oil obtained from the FRSC bran presented higher aromatics content than the FRSC bio-oil and presenting lesser contents of amides and amines and absence of nitriles. The bio-oil obtained from the FRSC at 3 rpm presented the more adequate physical-chemical properties for use in industry and for energy production. Due to the composition, the bio-oils can be used as fuels, to obtain chemicals and as a feedstock in gasification process.

Key – words: bio-oil; rotary kiln; fodder radish.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Aspecto visual do BSNF após a extração do óleo da semente do nabo forrageiro (próprio autor).	24
Figura 2. Esquema das rotas de pirólise e gaseificação e seus produtos (traduzido de MAITY, 2014).	25
Figura 3. Mecanismos de transferência de calor e reações sobre a biomassa e produtos (traduzido de BASU, 2010).	27
Figura 4. Modelo Broido-Shafizadeh modificado para a celulose, que pode ser aplicado de forma satisfatória para qualquer biomassa (traduzido de BASU, 2010).	28
Figura 5. Aspecto visual do óleo de pirólise de resíduo de couro (próprio autor).	33
Figura 6. Aumento da viscosidade do bio-óleo em função da degradação por polimerização, comparado ao mesmo bio-óleo destilado, mais estável (traduzido de ZHENG; WEI, 2011).	37
Figura 7. Esquema das aplicações do processo de pirólise (traduzido de BRIGDWATER, 2012).	38
Figura 8. Métodos de melhoria do bio-óleo e aplicações das frações melhoradas (traduzido de BRIGDWATER, 2012).	40
Figura 9. Diagrama x-y para o sistema isopropanol/água a 21 kPa. O eixo das abscissas indica a fração mássica de isopropanol no líquido, enquanto que o eixo das ordenadas apresenta a fração mássica de isopropanol na fase vapor (Aspen Plus v. 8.6, RODRIGUEZ; KROON, 2015).	44
Figura 10. Esquema de produção de PAH's e as rotas reacionais a partir da biomassa de lignina bruta (adaptado de ZHOU et al., 2014).	45
Figura 11. Esquema do sistema de pirólise empregado nos experimentos (DE CONTO et al., 2016).	52
Figura 12. Frações utilizadas na caracterização do bio-óleo (próprio autor).	55
Figura 13. Curva de extração obtida com dados de 1, 3 e 5 horas de extração com hexano em soxhlet (próprio autor).	59
Figura 14. Gráfico de TGA (tracejada) e DTG (contínua) da biomassa de BSNF (próprio autor).	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Ácidos graxos presentes no óleo da semente de nabo forrageiro (adaptado de CHAMMOUN; GELLER; DAS, 2013 e KAYMAK, 2015).	22
Tabela 2. Comparação de parâmetros e de rendimento de produtos entre os processos de pirólise lenta e rápida (adaptado de BASU, 2010, BOATENG, 2014, BRIGDWATER, 2012, MAITY, 2014).	26
Tabela 3. Comparação entre os parâmetros do bio-óleo em geral e do petróleo (traduzido de MORTENSEN et al., 2011).	33
Tabela 4. Coeficientes de Antoine para a água e o isopropanol ¹ (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).	43
Tabela 5. Reatores de pirólise, parâmetros operacionais, tipo de biomassa e rendimento em produtos.	46
Tabela 6. Parâmetros operacionais para os ensaios com variação da vazão de gás inerte (próprio autor).	53
Tabela 7. Resultados (% m/m em base seca) das análises imediata, extrativos e composição da parede celular do BSNF (próprio autor).	58
Tabela 8. Composição elementar e mineral do BSNF, comparado com os dados de Sousa et al. (2009) e Carvalho et al. (2009) – (próprio autor).	60
Tabela 9. Rendimento médio ¹ em produtos das reações de pirólise para cada nível de rotação (próprio autor).	63
Tabela 10. Rendimento médio ¹ em produtos das pirólises em cada nível de vazão de inerte (próprio autor).	64
Tabela 11. Rendimento médio ¹ em produtos das reações de pirólise para o BSNF e o seu farelo (isento de óleo residual) a 3 rpm e 0,75 L/min (próprio autor).	66
Tabela 12. Caracterização do biochar obtido para cada velocidade de rotação (próprio autor).	67
Tabela 13. Concentrações (% vol./vol. em base livre de N ₂) dos gases não-condensáveis para diferentes tempos de pirólise e velocidades de rotação do reator (próprio autor).	70
Tabela 14. Resultados da análise elementar do bio-óleo (fração orgânica, em base seca) obtido a diferentes velocidades de rotação (análise elementar da biomassa também é reportada na Tabela 8).	72
Tabela 15. Comparação das concentrações (% da área do cromatograma) para os compostos detectados nos bio-óleos (a faixa de correspondência para os compostos foi	

considerada como maior ou igual a 90% de confiança) produzidos a diferentes velocidades de rotação (próprio autor).	75
Tabela 16. Comparação das concentrações (% da área do cromatograma) para os compostos detectados nos bio-óleos (a faixa de correspondência para os compostos foi considerada como maior ou igual a 90% de confiança) produzidos a diferentes vazões de gás inerte a 3 rpm (próprio autor).	77
Tabela 17. Comparação das concentrações (% da área do cromatograma) para os compostos detectados nos bio-óleos (a faixa de correspondência para os compostos foi considerada como maior ou igual a 90% de confiança) produzidos pela pirólise do BSNF e do seu farelo a 3 rpm e 0,75 L/min (próprio autor).	79
Tabela 18. Parâmetros físico-químicos dos bio-óleos obtidos a diferentes velocidades de rotação e 0,75 L/min, comparando com os parâmetros físico-químicos do óleo diesel (próprio autor).....	81
Tabela A.1- 1. Rendimento em produtos das reações de pirólise para cada nível de rotação (próprio autor).	93
Tabela A.1- 2. Resultados do estudo ANOVA <i>One-way</i> para o efeito da rotação do tubo do reator no rendimento em bio-óleo (próprio autor).....	93
Tabela A.1- 3. Resultados do estudo ANOVA <i>One-way</i> para o efeito da rotação do tubo do reator no rendimento em biochar (próprio autor).	93
Tabela A.1- 4. Resultados do estudo ANOVA <i>One-way</i> para o efeito da rotação do tubo do reator no rendimento em gases não condensáveis (próprio autor).	94
Tabela A.1- 5. Comparação múltipla de médias de Duncan para os três níveis de rotação estudados.	94
Tabela A.1- 6. Rendimento em produtos das reações de pirólise para cada nível de vazão de inerte (próprio autor).....	94
Tabela A.1- 7. Resultados do estudo ANOVA <i>One-way</i> para o efeito da vazão de gás inerte no rendimento em bio-óleo (próprio autor).....	94
Tabela A.1- 8. Comparação múltipla de médias de Duncan para os três níveis de rotação estudados.	95
Tabela A.1- 9. Rendimento em produtos das reações de pirólise para cada o bagaço e o farelo (bagaço isento de óleo) a 3 rpm e 0,75 L/min (próprio autor).	95
Tabela A.2 - 1. Resultados da análise de GC/MS para o bio-óleo obtido a 0 rpm. A faixa de correspondência para os compostos foi considerada como maior ou igual a 90%	

de confiança (próprio autor).....	96
Tabela A.2 - 2. Resultados da análise de GC/MS para o bio-óleo obtido a 3 rpm. A faixa de correspondência para os compostos foi considerada como maior ou igual a 90% de confiança (próprio autor).....	97
Tabela A.2 - 3. Resultados da análise de GC/MS para o bio-óleo obtido a 6 rpm. A faixa de correspondência para os compostos foi considerada como maior ou igual a 90% de confiança (próprio autor).....	98

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Poder calorífico superior (PCS) (JIANG et al., 2014, PIDTASANG et al., 2013).	37
Equação 2. Poder calorífico inferior (PCI) (JIANG et al., 2014, PIDTASANG et al., 2013).	38
Equação 3. Formato genérico da equação de Antoine. As unidades de temperatura e pressão são dependentes das constantes regredidas de dados experimentais. Em uma variante da equação, o logaritmo natural é substituído pelo logaritmo em base 10 (adaptado de SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).	43

SIGLAS, TERMOS, ABREVIACOES E SÍMBOLOS

ANOVA	- análise de variância (abreviatura do inglês <i>analysis of variance</i>);
<i>char</i>	- carvão;
ELV	- equilíbrio líquido-vapor;
<i>in situ</i>	- no local;
LEBIO	- Laboratório de Bioprocessos da Universidade de Caxias do Sul;
<i>mainstream</i>	- ideia/procedimento dominante;
mmHg	- milímetro de mercúrio (torr);
kPa	- quilopascal;
OMS	- Organizao Mundial da Saúde;
<i>PAH's</i>	- hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (do inglês <i>polycyclic aromatic hydrocarbons</i>);
PET	- polietileno tereftalato;
PS	- poliestireno;
PVC	- policloreto de vinila;
<i>rotary kiln</i>	- reator tipo forno rotativo;
rpm	- rotaoes/revoluoes por minuto;
<i>tar</i>	- alcatrão;
% m/m	- porcentagem massa por massa;
% v/v	- porcentagem volume por volume;

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVO GERAL	19
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	NABO FORRAGEIRO (<i>RAPHANUS SATIVUS</i> L.).....	21
2.1.1	Bagaço de semente de nabo forrageiro (BSNF)	23
2.2	CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA	24
2.2.1	PIRÓLISE.....	26
2.2.2	Reações primárias e secundárias no processo de pirólise.....	27
2.3	PRODUTOS DA PIRÓLISE	30
2.3.1	Biochar	31
2.3.2	Gases não condensáveis	31
2.3.3	Bio-óleo.....	32
2.3.3.1	Caracterização do bio-óleo.....	35
2.3.3.2	Determinação dos parâmetros físico-químicos	36
2.3.3.3	Aplicabilidade do bio-óleo e melhoramento (<i>upgrading</i>).....	38
2.3.4	Condensação do bio-óleo com isopropanol	42
2.3.5	Bio-óleo e a presença de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH)	44
2.4	REATORES DE PIRÓLISE	46
2.4.1	Reator tipo rotativo (<i>rotary kiln</i>)	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1	MATERIAIS	49
3.2	MÉTODOS.....	49
3.2.1	Caracterização da biomassa	49
3.2.2	Processo de pirólise.....	51
3.2.3	Análise estatística.....	53
3.2.4	Extração e purificação do bio-óleo	53
3.2.5	Caracterização dos produtos	54
3.2.5.1	Caracterização dos gases não condensáveis.....	54
3.2.5.2	Caracterização do biochar	55
3.2.5.3	Caracterização do bio-óleo.....	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA (BSNF).....	58

4.2	AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO EM PRODUTOS DO BSNF	63
4.2.1	Efeito da velocidade de rotação sobre rendimento em produtos	63
4.2.2	Efeito da vazão de inerte sobre o rendimento em produtos	64
4.2.3	Efeito do óleo residual da biomassa sobre o rendimento em produtos	65
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR	66
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS GASES NÃO-CONDENSÁVEIS	70
4.5	CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO	72
4.5.1	Caracterização química do bio-óleo obtido a diferentes velocidades de rotação.....	72
4.5.2	Caracterização química dos bio-óleos obtidos a diferentes vazões de gás inerte.....	76
4.5.3	Caracterização química do bio-óleo obtido pela pirólise do farelo de BSNF	78
4.5.4	Parâmetros físico-químicos dos bio-óleos obtidos a diferentes taxas de rotação.....	80
5	CONCLUSÃO.....	83
6	SUGESTÕES	84
	REFERÊNCIAS.....	85
	APÊNDICE 1 – ANÁLISES ESTATÍSTICAS	93
	APÊNDICE 2 – COMPILAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS BIO-ÓLEOS OBTIDOS A DIFERENTES VELOCIDADES DE ROTAÇÃO	96
	APÊNDICE 2 – CROMATOGRAMAS DOS BIO-ÓLEOS COM A COLUNA HP-5 ...	99

1 INTRODUÇÃO

Desde a crise do petróleo, ocorrida durante a década de 1970, ficou evidenciado que a utilização crescente dos combustíveis fósseis não renováveis acarretaria em sérios problemas econômicos e ambientais. A partir de então, iniciou-se a busca por tecnologias e processos alternativos que substituíssem, ou ainda suprimissem parcialmente, o consumo do petróleo e seus derivados.

Segundo o Conselho Mundial de Energia (*World Energy Council*), em 2013, cerca de 70% da matriz energética mundial é baseada em combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural). Tendo em vista que o prazo para o esgotamento completo de todas as reservas de combustíveis fósseis seja de 50 a 100 anos, a busca por fontes renováveis de energia se torna urgente. A biomassa, que muitas vezes é subproduto de outros processos industriais e de produção de energia, é uma importante alternativa aos combustíveis fósseis.

A pirólise é um processo de conversão termoquímica conhecido desde a antiguidade. Os produtos do processo de pirólise (biochar, bio-óleo e gases não-condensáveis) de fontes renováveis (biomassa) possuem propriedades que podem substituir parcialmente, ou mesmo suprimir (a longo prazo) a utilização dos combustíveis fósseis. O biochar pode ser utilizado como fonte de calor em processos industriais (devido a sua elevada densidade energética), bem como precursor de carvões ativados ou peneiras moleculares de carbono, ou ainda para fins agrônômicos (aplicação no biochar no solo a fim de melhorar a fertilidade e as propriedades físicas do mesmo). O bio-óleo, devido à sua composição, pode ser fonte de produtos químicos de interesse na indústria química e de síntese orgânica.

A possibilidade de utilizar diversas biomassas como matéria-prima (desde resíduos da agricultura a lodos de esgoto), que o processo é relativamente simples, a relativa facilidade de controle e o baixo custo com equipamentos, tornam o processo de pirólise bastante atrativo para a geração de energia renovável. Biomassas com potencial poluente, ou cuja destinação final é problemática, tornam-se matérias-primas interessantes para o processo de pirólise, fornecendo produtos de valor agregado e reduzindo o impacto ambiental causado pela sua destinação final.

O nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) possui extensa aplicação na agricultura. Apresenta produtividade média de 3000 kg/ha de massa seca (parte aérea), e mesmo em áreas não adubadas, esse valor pode variar entre 2000 e 6000 kg/ha de massa seca quando em floração; a produção de semente gira em torno de 800 a 1200 kg/ha (EMBRAPA, 2016). É utilizado principalmente como forragem e na rotação de culturas. Atualmente, seu cultivo visa

a produção de biodiesel, devido ao elevado teor de óleo presente em sua semente. A Petrobrás opera reatores de produção de biodiesel utilizando o óleo de semente de nabo forrageiro em escala piloto (DCI, 2004).

O bagaço de semente de nabo forrageiro (BSNF), resíduo proveniente da extração do óleo fixo da semente do nabo forrageiro, é uma biomassa com características químicas diferentes da biomassa ordinária. O BSNF pode ser depositado no solo como um fertilizante natural, mas a sua oleosidade intrínseca (residual) pode causar danos ao solo, como impermeabilização ou inibição do desenvolvimento de micro-organismos e plantas.

A pirólise rápida é uma técnica que permite elevados rendimentos de bio-óleo. Em geral, a pirólise rápida é conduzida em reatores de leito fluidizado (borbulhante/circulante). Neste processo é possível obter rendimentos em bio-óleo da ordem de mais de 60% em massa. Diversos estudos vêm sendo conduzidos a fim de realizar o melhoramento (*upgrading*) do bio-óleo e obter combustíveis de segunda geração e, em menor escala, produtos químicos (BOATENG, 2014, BRIGDWATER, 2012, MAITY, 2014). A gaseificação (reforma a vapor) do bio-óleo bruto parece ser uma alternativa promissora de melhoramento do mesmo a fim de produzir hidrogênio (H_2) e/ou gás de síntese ($CO+H_2$).

Os reatores rotativos são uma alternativa interessante para a obtenção de elevados rendimentos de bio-óleo em processos de pirólise. As vantagens dos reatores rotativos são a possibilidade de pirólise de diversos materiais, a simplicidade de construção do mesmo e a existência de uma infraestrutura industrial que já utiliza este tipo de reator (em especial a indústria cimenteira).

O presente estudo visa investigar o uso do BSNF como matéria-prima no processo de pirólise em um reator rotativo para a geração de produtos (biochar, bio-óleo e gases não condensáveis) de maior valor agregado com aplicações diversas.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o processo de pirólise do bagaço de semente de nabo forrageiro (BSNF) em um reator forno rotativo (*rotary kiln reactor*).

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar a biomassa (BSNF).

Investigar o efeito da velocidade de rotação (0, 3 e 6 rpm) do reator sobre o rendimento em produtos (bio-óleo/biochar/gases não condensáveis) do processo de pirólise de BSNF em um reator rotativo.

Investigar o efeito da vazão de gás inerte (0,25; 0,75 e 1,25 L/min) sobre o rendimento em bio-óleo do processo de pirólise da biomassa.

Investigar a influência do óleo residual presente na biomassa (BSNF) após o processo de extração sobre o rendimento e as propriedades do bio-óleo.

Caracterizar os diferentes produtos (gases não condensáveis/biochar/bio-óleo) obtidos no processo de pirólise de BSNF em um reator rotativo.

Propor aplicações para os produtos obtidos (biochar/bio-óleo/gases não-condensáveis).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 NABO FORRAGEIRO (*Raphanus sativus* L.)

O nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) é uma angiosperma pertencente à família das brassicáceas. Suas aplicações vão desde a forragem, rotação de culturas, até o uso como fonte de óleo e como biomassa para diversas aplicações. Seu uso mais pronunciado é na produção de biodiesel, a partir do óleo presente em sua semente. Outros usos do nabo forrageiro são como adubo verde, seja através da planta por completo (plantio) ou através do descarte da biomassa, e também como planta de cobertura, a fim de evitar a erosão do solo (ÁVILA; SODRÉ, 2013, CHAMMOUN; GELLER; DAS, 2013).

O nabo forrageiro é uma cultura de inverno, e o seu plantio e desenvolvimento ocorre no período outono-inverno, podendo ser utilizado na entressafra das culturas de verão (como a soja). Desta forma, além do efeito de recuperação do solo, o nabo forrageiro não compete com outras culturas cuja importância industrial é proeminente (CHAMMOUN; GELLER; DAS, 2013, SOUSA; RESENDE; COSTA, 2013).

É uma planta com características climáticas subtropical e temperada, tolerando temperaturas mais baixas, ocorrendo nas regiões mais frias e úmidas. É uma espécie tolerante à seca e à geada, além de possuir um desenvolvimento razoavelmente adequado em solos fracos e/ou com problemas de acidez, sendo bastante resistente a doenças e pragas, não exigindo muito preparo do solo para seu cultivo. A Ásia oriental e a Europa são regiões de cultivo do nabo forrageiro, enquanto que no Brasil, o seu cultivo ocorre principalmente nas regiões de clima frio e úmido (Sul/Sudeste/Centro-Oeste) (ÁVILA; SODRÉ, 2013, CHAMMOUN; GELLER; DAS, 2013, EMBRAPA, 2016).

O nabo forrageiro apresenta produtividade média de 3000 kg/ha de massa seca (em relação à parte aérea). Esse valor pode variar entre 2000 e 6000 kg/ha de massa seca quando em floração e dependendo da fertilidade do solo. A produção de sementes gira em torno de 800 a 1200 kg/ha, dependendo do clima e estado nutricional da planta (EMBRAPA, 2016). O óleo é obtido industrialmente por prensagem da semente em um extrator de rolos, onde obtém-se o óleo vegetal, utilizado para produção de biodiesel e como resíduo, o bagaço da semente amassada (torta).

O alto teor de óleo na semente (de 30 a 50% m/m) do nabo forrageiro permite utilizá-

lo como matéria-prima para produção de biocombustíveis (biodiesel). A composição do óleo é uma mistura de ácidos graxos saturados e insaturados, cuja composição depende da genética da planta, condições nutricionais, clima, tipo de solo e presença de doenças, mas, em geral, os principais componentes são os ácidos erúcido e oleico (KAYMAK, 2015).

A presença de ácidos graxos insaturados confere ao óleo uma degradabilidade relativamente alta, oxidando o óleo e tornando-o ranço, o que limita suas aplicações para fins alimentares.

A Tabela 1 apresenta a composição do óleo da semente de nabo forrageiro.

Tabela 1. Ácidos graxos presentes no óleo da semente de nabo forrageiro (adaptado de CHAMMOUN; GELLER; DAS, 2013 e KAYMAK, 2015).

Ácido graxo	Codificação ¹	Fórmula	Tipo químico	Participação (% m/m) ²
Palmítico	C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	ácido graxo saturado	6,13
Palmitoleico	C16:1	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	ácido graxo monoinsaturado	0,10
Esteárico	C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	ácido graxo saturado	1,70
Oleico	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	ácido graxo monoinsaturado	16,40
Linoleico	C18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	ácido graxo di-insaturado	13,50
Linolênico	C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	ácido graxo tri-insaturado	10,30
Eicosanóico	C20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	ácido graxo saturado	0,70
Gondóico	C20:1	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	ácido graxo monoinsaturado	8,58
Behênico	C22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	ácido graxo saturado	1,64
Erúcido	C22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	ácido graxo monoinsaturado	31,76
Lignocérico	C24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	ácido graxo saturado	0,60
Nervônico	C24:1	C ₂₄ H ₄₆ O ₂	ácido graxo monoinsaturado	1,26

¹ - A codificação numérica consiste em 'C', seguido pelo número total de carbonos na molécula de ácido graxo, o número após os dois pontos informa a quantidade de instaurações (ligações duplas) presentes na molécula. ² - Segundo dados de Chammoun; Geller; Das (2013) e Kaymak, (2015).

A presença do ácido erúcido (C22:1), também presente na colza em quantidade que pode chegar a 40% em massa, é outro fator que impede a utilização do óleo em aplicações alimentares. A canola é uma modificação genética da colza para produção de óleo com teor reduzido (< 2% m/m) de ácido erúcido (CHAMNOUN, GELLER, DAS, 2013, KAYMAK, 2015).

Na década de 1980, um incidente na Espanha na qual óleo de colza foi comercializado como azeite de oliva provocou uma onda de intoxicação onde cerca de 600 pessoas morreram.

A literatura médica descreve esta intoxicação como ‘Síndrome do Óleo Tóxico’. Embora os estudos subsequentes não tenham determinado uma ligação definitiva entre o ácido erúcido e a síndrome (mas sim uma ligação entre o ácido erúcido e problemas cardíacos), tanto a OMS quanto os ministérios de saúde de diversos países, adotam o princípio da precaução, evitando utilizar óleos com teor de ácido erúcido (maior que 5% em massa) para alimentação humana (CHAMMOUN; GELLER; DAS, 2013, KILBOURNE et al., 1983, OMS, 2004).

2.1.1 Bagaço de semente de nabo forrageiro (BSNF)

O BSNF é o resíduo do processo de prensagem (torta) das sementes de nabo forrageiro para a extração do óleo. Tendo em vista que o processo de prensagem é pouco eficiente, o BSNF ainda possui uma quantidade substancial de óleo residual. O BSNF pode ser utilizado como substrato (matéria prima) em processos termoquímicos (pirólise), a fim de obter um bio-óleo com características diferentes de biomassas lignocelulósicas, compostas basicamente de celulose, hemicelulose e lignina (ÁVILA; SODRÉ, 2013, BRIGDWATER, 2012).

O BSNF possui elevado teor de proteínas, o que é atraente para a utilização desta biomassa na alimentação animal. Existem estudos na literatura caracterizando o BSNF e o farelo (torta com o óleo residual removido) de nabo forrageiro a fim de verificar usos para alimentação bovina e também em piscicultura, com resultados interessantes (SANTOS et al., 2010, SOUZA et al., 2009).

A literatura também cita de forma sucinta a utilização do BSNF como adubo, sendo incorporado ao solo. Tendo em vista que o BSNF apresenta quantidades elevadas de proteínas em sua composição, esta biomassa pode fornecer nitrogênio orgânico e aumentar o teor de matéria orgânica do solo onde é aplicado. A incorporação do BSNF ao solo disponibiliza os macro e micronutrientes (Ca, Mg, K, P, S, Cu, Zn, etc.) para absorção pelas plantas que se desenvolverem neste solo. Nesta disposição do resíduo, o nabo forrageiro é utilizado para fixar nitrogênio e minerais, que são reincorporados ao solo quando a planta completa seu ciclo de vida e é decomposta *in situ* (CHAMMOUN; GELLER; DAS, 2013, SANTOS et al., 2010, SOUZA et al., 2009).

A Figura 1 apresenta o aspecto visual do BSNF após a extração do óleo.



Figura 1. Aspecto visual do BSNF após a extração do óleo da semente do nabo forrageiro (próprio autor).

2.2 CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA

Os processos de conversão termoquímica são divididos basicamente em liquefação, pirólise, gaseificação e combustão. A pirólise é conduzida a temperaturas moderadas (entre 300 e 650°C) em um ambiente isento ou com baixas concentrações de oxigênio (O₂). Consiste na quebra, induzida pelo calor, das cadeias carbônicas da matéria-prima (biomassa) em moléculas mais simples, que volatilizam devido à alta temperatura (BASU, 2010, BOATENG, 2014, MAITY, 2014).

O processo de gaseificação é conduzido a elevada temperatura (acima 800°C) em um ambiente subestequiométrico (em geral de 0,15 a 0,30 da quantidade estequiométrica de oxigênio para a combustão completa). A gaseificação é utilizada para obtenção de alto rendimento de gases não condensáveis, e tem sido proposta para a obtenção de gás de síntese (CO+H₂) (BASU, 2010, BOATENG, 2014, BRIGDWATER, 2012, MAITY, 2014).

Maity (2014) define os processos de pirólise e gaseificação nos regimes primário (abaixo de 773 K), secundário (entre 973 e 1123 K) e terciário (de 1123 a 1273 K) em função da severidade (quanto maior a temperatura, mais severo) e dos produtos gerados.

A Figura 2 apresenta um esquema das rotas e produtos dos processos de pirólise e gaseificação.

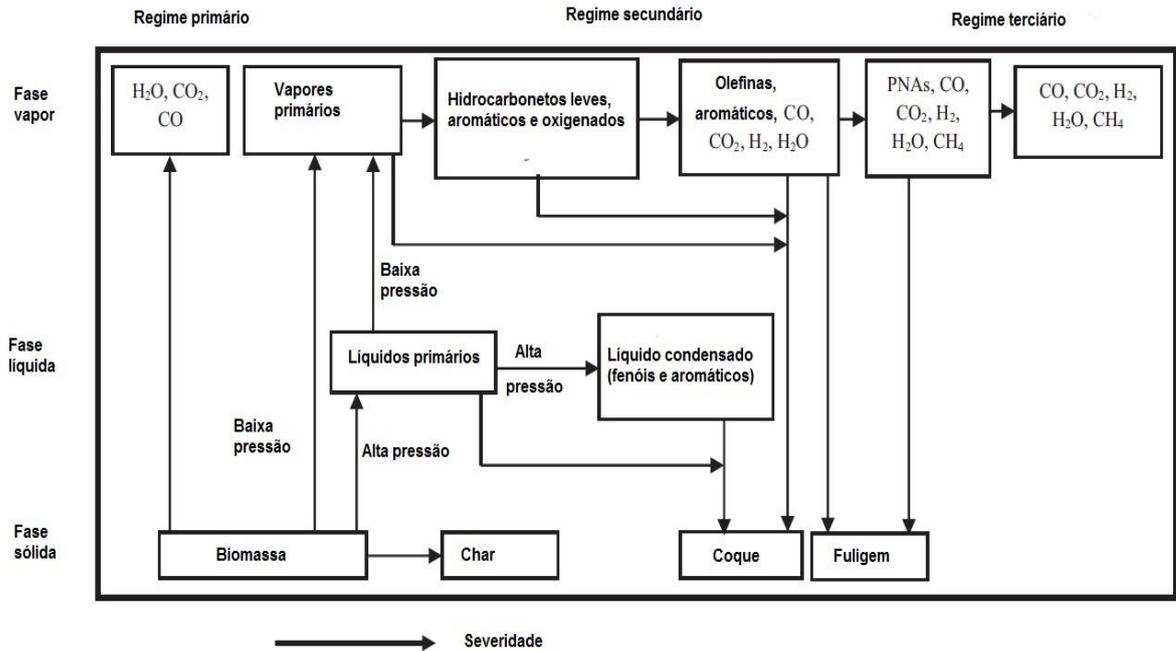


Figura 2. Esquema das rotas de pirólise e gaseificação e seus produtos (traduzido de MAITY, 2014).

O gás combustível, composto basicamente de monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂), e hidrocarbonetos de baixa massa molar (< C₄), tem utilização na produção de energia, turbinas a gás, motores e caldeiras, entre outros. O gás de síntese (CO+H₂) possui aplicações na produção de diversos produtos importantes na área química, entre eles, amônia e metanol. O hidrogênio produzido também tem vastas aplicações na área de bioenergia. A gaseificação da biomassa tem sido demonstrada com sucesso nas escalas protótipo e industrial, mas seu custo ainda é elevado quando comparado à energia produzida a partir de combustíveis fósseis (BASU, 2010, BRIDGWATER, 2012, MAITY, 2014).

A combustão é o processo de oxidação da biomassa a temperaturas elevadas (acima de 800°C) na presença de excesso de oxigênio. Este processo resulta em liberação de água, dióxido de carbono (se a combustão for completa) e grande quantidade de calor. É o mais antigo dentre os três processos, sendo largamente empregado para produção de calor, sendo utilizado no aquecimento de ambientes, geração de vapor e ainda para produção de energia através da movimentação de turbinas geradoras (BOATENG, 2014, BRIDGWATER, 2012).

Apesar da baixa eficiência, a combustão é competitiva quando a matéria-prima utilizada é composta de resíduos. Os problemas inerentes a esta técnica são a emissão de monóxido de carbono, material particulado e o manuseio das cinzas (BRIDGWATER, 2012).

2.2.1 PIRÓLISE

A pirólise envolve o aquecimento da biomassa (ou outra matéria-prima carbonosa) na ausência de ar ou oxigênio (ou um agente oxidante qualquer) a uma taxa de aquecimento específica até uma temperatura máxima, que é chamada de 'temperatura de pirólise', e mantendo o sistema a esta temperatura durante um tempo específico (BASU, 2010). O processo de pirólise pode ser classificado em dois tipos, dependendo da taxa de aquecimento da matéria-prima e do tempo de residência dos vapores gerados no processo.

A pirólise lenta, também conhecida por carbonização, corresponde ao processo no qual a biomassa é submetida a taxas de aquecimento mais baixas (abaixo de 5°C/min), produzindo uma reação de craqueamento mais lenta. O tempo de residência dos vapores é alto, devido à menor taxa de aquecimento. Este processo rende maior quantidade de char.

A torrefação é um processo relativamente novo e consiste em uma modificação da pirólise lenta no qual a biomassa é aquecida em um ambiente em um meio inerte (sem a presença de ar) a fim de melhorar as propriedades combustíveis da mesma (BASU, 2010).

A pirólise rápida é o processo onde a biomassa é aquecida a uma alta taxa de aquecimento (de 500 a > 1000°C/s), provocando decomposição quase instantânea da mesma. Devido a elevada taxa de aquecimento ocorre uma rápida volatilização, e as reações de craqueamento são menos pronunciadas. O tempo de residência dos vapores neste processo em geral situa-se de um a dois segundos no reator. Este processo possui um elevado rendimento de bio-óleo, em detrimento do char (BASU, 2010, BOATENG, 2014, JENDOUBI et al., 2011, WANG et al., 2009).

A Tabela 2 apresenta resumidamente alguns dos parâmetros das pirólises rápida e lenta, bem como os rendimentos aproximados em produtos.

Tabela 2. Comparação de parâmetros e de rendimento de produtos entre os processos de pirólise lenta e rápida (adaptado de BASU, 2010, BOATENG, 2014, BRIGDWATER, 2012, MAITY, 2014).

Tipo de pirólise	Tempo de residência	Temperatura de reação (K)	Taxa de aquecimento (K/s)	Rendimento aproximado (% m/m em base seca)		
				Char	Bio-óleo	Gases
Lenta	horas a dias	573 - 773	0,001 - 0,1	35	30	35
Rápida	1 - 5 segundos	673 - 923	100 - 1000	15	75	10

A pirólise é um processo endotérmico, ou seja, é preciso fornecer energia para aumentar a temperatura da biomassa e ativar as reações de quebra das cadeias carbônicas da

mesma. No entanto, o balanço energético do sistema é sempre exotérmico (libera energia), pois um excedente de energia é produzido. As reações que ocorrem diretamente sobre a biomassa (interior da partícula) são denominadas reações primárias, e aquelas que governam a decomposição dos produtos intermediários em fase gás, são denominadas reações secundárias (BOATENG, 2014, JENDOUBI et al., 2011, MAITY, 2014).

A decomposição da biomassa e geração dos produtos ocorre parcialmente através de reações homogêneas em fase gás e parcialmente através de reações heterogêneas nas fases sólida e gás. Nas reações em fase gás, o vapor pirolítico primário (bio-óleo) gerado pelas reações heterogêneas é craqueado em moléculas menores (gases não condensáveis) (BASU, 2010).

A Figura 3 apresenta os mecanismos de transferência de calor associados a uma partícula de biomassa submetida a um processo de pirólise, bem como as reações em fase gás.

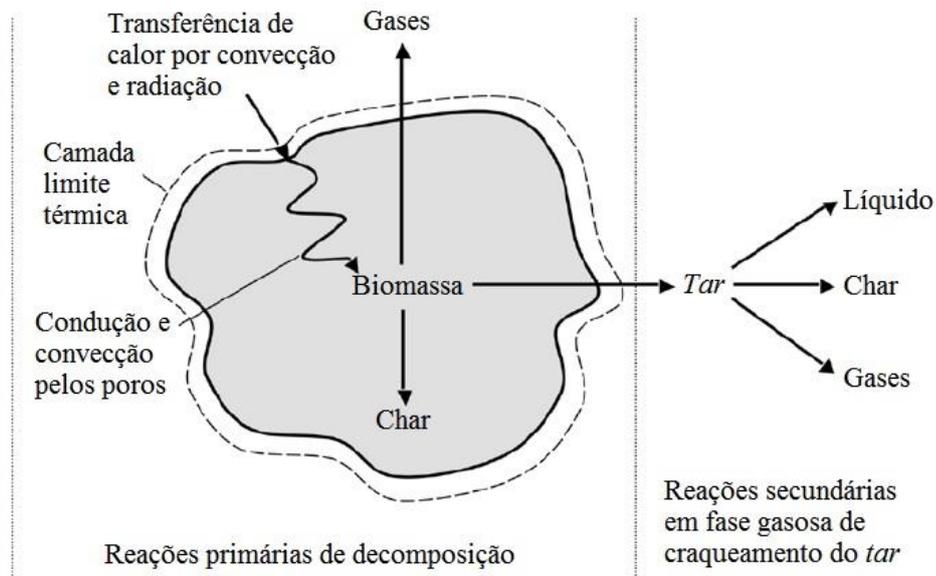


Figura 3. Mecanismos de transferência de calor e reações sobre a biomassa e produtos (traduzido de BASU, 2010).

2.2.2 Reações primárias e secundárias no processo de pirólise

A biomassa lignocelulósica típica é composta principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. Para biomassas de origem não lignocelulósica, outros componentes (proteínas, ácidos graxos, triglicerídeos, etc.) podem estar presentes em quantidades variáveis. A cinética do processo de pirólise, bem como as reações primárias e secundárias, dependem

muito da constituição da biomassa (BASU, 2010, STEDILE et al., 2015).

A Figura 4 é um esquema do modelo Broido-Shafizadeh modificado para a pirólise da celulose.

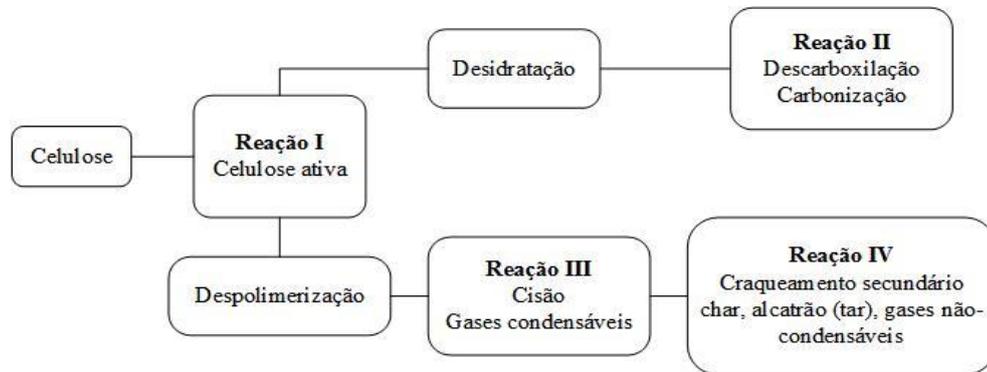


Figura 4. Modelo Broido-Shafizadeh modificado para a celulose, que pode ser aplicado de forma satisfatória para qualquer biomassa (traduzido de BASU, 2010).

Este modelo consiste em uma etapa pré-reacional de ativação da celulose (reação I), seguida por duas reações de primeira ordem que competem entre si: a reação de desidratação (reação II), que é favorecida a baixas taxas de aquecimento e baixa temperatura, e a reação de despolimerização (reação III), que é favorecida em processos conduzidos a altas taxas de aquecimento.

A reação II envolve desidratação, descarboxilação e carbonização da biomassa em um processo que gera como produtos finais char e gases não condensáveis (vapor d'água, monóxido e dióxido de carbono). Esta reação é favorecida a temperaturas menores que 300°C. A reação III envolve a despolimerização e cisão das macromoléculas e seus oligômeros, formando vapores pirolíticos e alcatrão. Esta reação é favorecida a temperaturas acima de 300°C e altas taxas de aquecimento (BASU, 2010, DE CONTO, 2016). Um elevado tempo de residência do vapor pirolítico em fase gás favorece o craqueamento secundário (reação IV), e consequentemente a formação de char secundário, alcatrão e gases não condensáveis.

A despolimerização (reação III) tem energia de ativação maior (198 kJ/mol) do que a desidratação (reação II; 153 kJ/mol). Desta forma, temperatura mais baixa e tempo de residência mais longo favorece a reação II, produzindo char, vapor d'água e CO₂. Por outro lado, temperaturas mais altas favorecem a reação III, rendendo maior quantidade de gases não condensáveis. Temperaturas moderadas e tempos de residência baixos evitam o craqueamento secundário, produzindo vapor pirolítico que se condensa como bio-óleo (BASU, 2010).

Basu (2010) divide o processo de pirólise em quatro etapas, em função da temperatura.

Na etapa de secagem (aproximadamente 100°C), a água é liberada da biomassa na forma de vapor e a partícula vai se aquecendo gradativamente, liberando a água localizada internamente por difusão. Na etapa inicial (100 a 300°C), ocorre a desidratação exotérmica da biomassa, com liberação de vapor d'água e gases de baixa massa molar, como o CO e o CO₂. A etapa intermediária corresponde à pirólise primária e ocorre entre 200 e 600°C. A maior parte do vapor pirolítico (precursor do bio-óleo) é gerado nesta etapa. As macromoléculas se decompõem em carvão (*char primário*), gases condensáveis (vapor pirolítico) e gases não condensáveis. A etapa final (300 a 900°C) envolve o craqueamento secundário dos vapores pirolíticos em char e gases não condensáveis. Se o vapor pirolítico permanecer em contato com a biomassa tempo suficiente há craqueamento do vapor pirolítico de maior massa molar (alcatrão), rendendo char adicional (*char secundário*) e gases não condensáveis.

A baixa condutividade térmica da biomassa provoca um gradiente de temperatura elevado do exterior para o interior da partícula. Desta forma, enquanto o exterior da partícula pode já estar na etapa de formação de char, a região interna da partícula ainda pode estar na fase de secagem (BASU, 2010).

A formação do char durante a pirólise primária consiste na transformação da biomassa em um sólido com estrutura policíclica aromática (PAH). Ocorre a formação de anéis benzênicos e a sua posterior combinação para a formação de uma estrutura policíclica. Em geral, a pirólise primária se completa a temperaturas baixas (< 500°C) (BRIGDWATER, 2012, DE CONTO, 2016, MAITY, 2014, MORTENSEN et al. 2011).

A despolimerização (pirólise primária) consiste na separação dos monômeros dos constituintes principais da biomassa (celulose, hemicelulose, lignina, proteínas, etc.). Após a separação, ocorrem reações entre as novas moléculas geradas. A despolimerização ocorre até o ponto no qual produz moléculas voláteis. Estas moléculas são condensáveis à temperatura ambiente, e frequentemente são encontradas na fase líquida condensada, a não ser que sofram craqueamento secundário. Reações de fragmentação ocorrem durante a pirólise primária, e consistem na quebra de cadeias covalentes e formação de radicais (-OH, -OOH) a partir dos monômeros presentes na biomassa, resultando na formação de gases não condensáveis e diversos compostos orgânicos condensáveis à temperatura ambiente (bio-óleo) (BASU, 2010, BOATENG, 2014, BRIGDWATER, 2012, DE CONTO, 2016).

Muitos compostos voláteis formados na pirólise primária não são estáveis nas condições de temperatura elevada do reator, podendo participar de reações secundárias, tais como craqueamento ou recombinação. Estas reações não ocorrem no interior das partículas da

biomassa, mas em fase gás no interior do reator. Reações de craqueamento consistem na quebra das ligações químicas dos compostos voláteis, resultando na formação de moléculas de menor massa molar. Esta fragmentação pode ocorrer no interior da partícula ou na fase gás, de forma que é difícil distinguir os produtos (compostos de baixa massa molar) do mecanismo de fragmentação (pirólise primária) dos produtos das reações de craqueamento. A recombinação (ou recondensação) consiste na combinação de compostos e radicais voláteis para formar moléculas de maior massa molar. Quando a recombinação ocorre no interior dos poros da biomassa há a formação de char secundário. Na fase gás, a presença de PAH's favorece as reações de recombinação. Mecanismos secundários podem ser catalisados na superfície do char devido à presença de material inorgânico remanescente na biomassa, que atua como catalisador (óxidos de K, Ca e Mg). O char resultante da pirólise primária também pode catalisar as reações de conversão de vapores orgânicos em gases não condensáveis (BASU, 2010, DE CONTO, 2016, JENDOUBI et al., 2011, MORTENSEN et al., 2011).

O char também pode ser convertido em gás por reações de gaseificação com H_2O e CO_2 . No entanto, as taxas de gaseificação do char durante a pirólise secundária são muito inferiores à taxa de produção de H_2O e CO_2 durante a pirólise primária (BASU, 2010, BOATENG, 2014, DE CONTO, 2016).

A vazão do gás (inerte) de arraste em processos de pirólise possui papel importante na formação dos produtos. O aumento da vazão do gás de arraste provoca a diminuição do tempo de residência dos vapores pirolíticos no reator. A diluição dos vapores pirolíticos pelo gás de arraste causa redução da taxa das reações homogêneas (reforma/reação deslocamento gás-água). A redução do tempo de residência dos voláteis formados na pirólise primária na fase gás, e a concentração reduzida destes voláteis, inibe a formação de gases não condensáveis e vapor de água (BOATENG, 2014, DE CONTO, 2016, MAITY, 2014, ZHENG; WEI, 2011).

2.3 PRODUTOS DA PIRÓLISE

A reação de pirólise de uma biomassa gera como produtos biochar, bio-óleo e gases não-condensáveis. O rendimento e a composição dos produtos são altamente dependentes das condições do processo (temperatura/tempo de residência/taxa de aquecimento) e das características físico-químicas da própria biomassa (BASU, 2010, FERREIRA et al., 2014, YIN et al., 2013).

2.3.1 Biochar

O biochar é o produto sólido da reação de pirólise, sendo composto de elevadas concentrações de carbono. Grande parte da fração inorgânica da biomassa fica retida no biochar (BOATENG, 2014; JENDOUBI et al., 2011, LETHO et al., 2013).

A granulometria do biochar é extremamente variável, variando de centímetros a micrômetros (YIN et al., 2013). Os aerossóis (diâmetro inferior a 1 μm) podem ser incorporados a outros produtos da pirólise (bio-óleo/gases não condensáveis). A presença de aerossol no bio-óleo pode provocar reações de craqueamento e catalisar reações de polimerização da fração líquida orgânica. A catálise das reações de polimerização é promovida pela presença de metais (Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn) no aerossol. Segundo a literatura, uma alternativa para remoção dos aerossóis é o uso de precipitadores eletrostáticos (JENDOUBI et al., 2011, MORTENSEN et al., 2011, WANG et al., 2009, YIN et al., 2013).

O biochar possui poder calorífico de cerca de 15-30 MJ/kg (a hulha possui cerca de 18 MJ/kg, o antracito, cerca de 33 MJ/kg), e pode ser utilizado na produção de calor e energia elétrica. O biochar possui poder calorífico suficiente para fornecer calor de aquecimento a biomassa, tornando a pirólise energeticamente favorável para aplicações também em pequena escala (BASU, 2010, BRIGDWATER, 2012, MAITY, 2014, BOWEN; IRWIN, 2008).

Além da utilização como combustível, o biochar também pode ser utilizado como sequestrante de carbono, ou ainda como corretivo e fertilizante, sendo incorporado ao solo, melhorando a sua fertilidade. Devido ao elevado teor de matéria orgânica (na forma de carbono), presença de metais e minerais e as suas características granulométricas e de porosidade, o biochar atua como um condicionador de solo, melhorando as propriedades físicas, químicas e de retenção de água do solo no qual o biochar é aplicado, tendo como consequência benefícios biológicos ao solo (DE CONTO et al., 2016, YIN et al., 2013).

2.3.2 Gases não condensáveis

A fração gasosa (gases não-condensáveis) da reação de pirólise corresponde aos gases resultantes do craqueamento dos componentes principais (celulose, hemicelulose e lignina) presentes na biomassa. Os gases não-condensáveis também são formados a partir do craqueamento do alcatrão (*tar*), a decomposição do biochar a temperaturas elevadas e às reações (homogêneas e heterogêneas) entre as diversas espécies formadas durante a pirólise

(BASU, 2010, BOATENG, 2014).

Monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio e vapor de água são as principais espécies presentes nos gases não-condensáveis, e dependendo das condições da reação de pirólise e da biomassa empregada, alcanos e alcenos de baixa massa molar podem estar presentes nos gases não-condensáveis (BRIGDWATER, 2012, MORTENSEN et al., 2011). A formação de alcanos e alcenos é dependente da temperatura de reação, uma vez que a formação de metano e análogos apenas ocorre a temperaturas acima de 450°C. Em geral, esta fração não apresenta compostos com cadeias de mais de cinco átomos de carbono (MAITY, 2014, YIN et al., 2013).

Os gases não-condensáveis possuem poder calorífico em torno de 10 MJ/kg, de forma que podem ser utilizados como combustível industrial em turbinas a gás, motores, geração de eletricidade ou para a produção de calor. Os gases não-condensáveis também podem ser utilizados no próprio processo de pirólise, como fonte adicional de calor ou sendo reciclados e injetados no reator de pirólise, modificando as propriedades do bio-óleo produzido (BASU, 2010, BOATENG, 2014, BRIGDWATER, 2012, MAITY, 2014, MORTENSEN et al., 2011).

Em geral, devido ao *design* dos reatores empregados, os gases não condensáveis produzidos não possuem inflamabilidade devido à diluição pelo gás de arraste (em geral o gás nitrogênio é utilizado). No entanto, estes gases, não estando diluídos, poderiam ser utilizados como combustível (YIN et al., 2013).

2.3.3 Bio-óleo

A fração líquida, composta pelos vapores pirolíticos condensados após a pirólise, corresponde ao óleo de pirólise ou bio-óleo. Trata-se de um líquido de coloração, turbidez e viscosidade muito variáveis, dependendo do processo de obtenção e da matéria-prima empregada. Sua coloração pode variar desde um tom levemente marrom ao preto (BRIGDWATER, 2012, MAITY, 2014, WANG et al., 2010).

Embora a composição do bio-óleo seja extremamente variável, o mesmo é composto basicamente de água, compostos orgânicos oxigenados, aromáticos, poucos hidrocarbonetos e insignificante quantidade de inorgânicos. Geralmente, as razões molares H/C e O/C do bio-óleo são idênticas ou próximas às da biomassa inicial (BOATENG, 2014, BRIGDWATER, 2012, ÖZBAY et al., 2008).

A Tabela 3 apresenta um comparativo entre o bio-óleo e o petróleo bruto.

Tabela 3. Comparação entre os parâmetros do bio-óleo em geral e do petróleo (traduzido de MORTENSEN et al., 2011).

Parâmetro	Bio-óleo	Petróleo
Água (% massa seca)	15 - 30	0,1
pH	2,8 - 3,8	-
Massa específica (kg/m ³)	1050 – 1250	860
Viscosidade (cP) a 50°C	40 - 100	180
Poder calorífico (MJ/kg)	16 - 19	44
Carbono (% massa seca)	55 - 65	83 - 86
Hidrogênio (% massa seca)	5 - 7	11 - 14
Oxigênio (% massa seca)	28 - 40	< 1
Enxofre (% massa seca)	< 0,05	4
Nitrogênio (% massa seca)	< 0,4	< 1
Cinzas (% massa seca)	< 0,2	0,1

A fração de oxigênio no bio-óleo é em geral alta (cerca de 35 a 45% em massa seca), sendo um indicativo da presença de muitos grupos funcionais polares. Como consequência, observa-se instabilidade química devido à reatividade destes grupos, caráter hidrofílico pronunciável e insolubilidade do bio-óleo em hidrocarbonetos (BASU, 2010, BRIDGWATER, 2012, MAITY, 2014, YIN et al., 2013).

A Figura 5 apresenta o aspecto visual do óleo de pirólise de resíduos de couro.



Figura 5. Aspecto visual do óleo de pirólise de resíduo de couro (próprio autor).

Em muitos casos, devido ao elevado teor de água, o bio-óleo pode se separar em duas ou mais fases (embora a separação em mais de duas fases seja pouco comum). Uma fase leve, aquosa, contendo água e os compostos orgânicos polares mais leves (ácidos carboxílicos, como os ácidos metanoico e etanoico, fenol, álcoois) e uma fase mais densa, composta pela fração orgânica mais pesada, aromáticos, oxigenados de maior cadeia carbônica e alcatrão

(BRIGDWATER, 2012, LETHO, et al., 2013, WANG et al., 2009, ZHENG; WEI, 2011). Segundo Neeft et al. (1999), o alcatrão (tar) pode ser definido como todos os componentes orgânicos com massa molar maior que 78, que é a massa molar do benzeno.

A água está presente no bio-óleo em quantidades que variam, em geral, numa faixa de 15 a 50% em massa, sendo resultado da própria umidade da biomassa e das reações de craqueamento e desidratação que ocorrem durante a sua conversão termoquímica (BRIGDWATER, 2012, MAITY, 2014, WANG et al., 2010).

A presença de água no bio-óleo diminui o seu poder calorífico, afeta o pH e reduz a sua viscosidade. Observa-se que a presença de água tem uma influência positiva na estabilidade físico-química do bio-óleo, evitando ou retardando certas reações de polimerização. A água presente no bio-óleo é difícil de ser removida e de ser mensurada. Em geral, evapora-se ou destila-se a mistura a temperaturas próximas a 373 K (100°C). No entanto, a esta temperatura podem ocorrer mudanças físicas e químicas no bio-óleo, devido a reações de craqueamento, polimerização e condensação. A utilização da destilação a vácuo diminui a temperatura de separação, reduzindo as reações termossensíveis, mas não impede a evaporação de outros compostos (BRIDGWATER, 2012, JENDOUBI et al., 2011, ÖZBAY et al, 2008).

Mais de 400 compostos foram encontrados em bio-óleos, sendo que a grande maioria destes compostos está presente em concentrações baixas (traços). A massa molar média do bio-óleo é muito variável, mas em geral situa-se na faixa de 370 a 1000 g/mol. As ligninas pirolíticas, produtos da decomposição incompleta das cadeias de lignina, podem ter massas molares superiores a 5000 g/mol (BASU, 2010, BOATENG, 2014).

Grande parcela do bio-óleo é composta de compostos orgânicos oxigenados, de diversas funções orgânicas (ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, álcoois, fenóis, entre outros). Basu (2014) cita como componentes clássicos do bio-óleo de matéria prima lignocelulósica (madeira): hidroxialdeídos, hidroxicetonas, fenólicos, ácidos carboxílicos e aromáticos diversos. A presença destes compostos é indesejada, pois reduz o poder calorífico do bio-óleo. Muitos destes compostos podem sofrer reações de polimerização com o passar do tempo ou a exposição ao calor, provocando o aumento da viscosidade do bio-óleo, muitas vezes inviabilizando seu uso (BRIGDWATER, 2012, MORTENSEN et al., 2011, ZHENG; WEI, 2011).

A presença de ácidos carboxílicos de cadeia curta reduz consideravelmente o pH do bio-óleo. Dependendo do teor de ácidos presentes, o pH pode ficar abaixo de 3,0, provocando corrosão em equipamentos de processo e instabilidade química (BOATENG, 2014, MAITY,

2014, ZHENG; WEI, 2011). A grande heterogeneidade do bio-óleo também impede que o mesmo seja utilizado como combustível. É necessário que ele seja estabilizado e melhorado (*upgrading*) antes de ser utilizado como matéria-prima nas refinarias existentes (MORTENSEN et al., 2011, YIN et al., 2013).

O teor de nitrogênio presente na biomassa também possui impacto no bio-óleo. A presença de compostos nitrogenados promove a desoxigenação do bio-óleo, removendo o oxigênio presente na forma de dióxido de carbono e água (BOATENG, 2014, SIMIONI et al., 2014). Óleos com teores moderados de nitrogênio tendem a possuir maior teor de compostos aromáticos devido ao efeito de desoxigenação causado pelo nitrogênio (BRIGDWATER, 2012). No entanto a presença de compostos nitrogenados no bio-óleo aumenta a formação de NO_x em processos de combustão do bio-óleo (BOATENG, 2014, MORTENSEN et al., 2011).

2.3.3.1 Caracterização do bio-óleo

A definição de uma aplicação para o bio-óleo produzido em um processo de pirólise está associada as suas propriedades, e conseqüentemente a sua adequada caracterização.

A análise de cromatografia gasosa e espectrometria de massas (GC/MS) visa à elucidação da composição química do bio-óleo a partir da separação dos seus componentes por meio de uma coluna cromatográfica, e posterior detecção através do espectrômetro de massas. O sinal obtido é informado na forma de um pico, cuja área é proporcional à concentração do referido componente. Assim, a GC/MS pode ser utilizada como um método quanti-qualitativo, identificando e quantificando os componentes presentes na amostra (HARMAN et al., 2015, PIDTASANG et al., 2013, YIN et al., 2013, ZHONGQING et al., 2014).

A análise termogravimétrica (TGA/DTG) tem como objetivo observar o comportamento da amostra em função da temperatura. É possível observar as perdas de massa em função da temperatura de análise, podendo, desta forma, observar processos de desidratação, perda de água de ligação, a temperatura onde inicia o processo pirolítico e até mesmo a cinética de termólise (HARMAN et al., 2015, NAYAN; KUMAR; SINGH, 2012).

Assim, a TGA/DTG acaba servindo como um ponto inicial de operação e de ajuste de processo, a fim de otimizar a temperatura de pirólise em função da maior perda de massa da amostra, que indica de forma aproximada a faixa de temperatura de formação de vapores e de craqueamento das moléculas da biomassa (HARMAN et al., 2015, ZHONGQING et al., 2014).

A análise elementar determina o teor de determinados elementos químicos (em geral

os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, com o teor de oxigênio obtido por diferença entre a soma das outras frações), importante para fins de avaliação da distribuição dos elementos na biomassa e nos produtos de pirólise. Isto indica as tendências de acumulação e a mobilidade dos elementos em função da química da biomassa, do processo, das reações secundárias e da forma de coleta dos vapores (HARMAN et al., 2015, LETHO et al., 2013, ZHONGQING et al., 2014).

2.3.3.2 Determinação dos parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos de importância para as diversas aplicações do bio-óleo são a viscosidade, a massa específica, o pH, teor de cinzas e os poderes caloríficos inferior e superior (BOATENG, 2014, LETHO et al., 2013, NAYAN; KUMAR; SINGH, 2012). A massa específica correlaciona a quantidade de material a ser transportada em função de seu volume. Substâncias com massas específicas mais altas têm uma maior quantidade (massa) de material transportada por um volume fixo. No entanto, massas específicas elevadas também podem provocar dificuldades no transporte e bombeamento de fluidos. Em geral, a massa específica do petróleo bruto é em torno de 70-80% da massa específica do bio-óleo (ABEDI et al., 2015, BRIGDWATER, 2012, LETHO et al., 2013).

O teor de cinzas indica a quantidade de material inorgânico presente na amostra, que pode ser arrastado para a fração líquida através das micropartículas de *char*. A presença de inorgânicos é de suma importância para a produção de bio-óleo, posto que o material inorgânico (especialmente metais como o Ca, Cu e K) e partículas de *char* presentes podem atuar como catalisadores de polimerização e de reações secundárias e cruzadas no bio-óleo, promovendo a degradação mais pronunciada do mesmo (JENDOUBI et al., 2011, MORTENSEN et al., 2011, PARK et al., 2009, VESES et al., 2014).

A viscosidade é um parâmetro que varia com a degradação do bio-óleo por mecanismos de polimerização das frações fenólicas de massa molar média. O aumento da viscosidade está associado à degradação e a teores menores de água no bio-óleo. A importância de sua avaliação está primeiramente associada ao bombeamento do material, uma vez que, quanto maior a viscosidade, mais difícil é o bombeamento de um fluido. Em fluidos muito viscosos, o bombeamento se torna impraticável, sendo necessário efetuar processos auxiliares (aquecimento, processos químicos) a fim de tornar o fluido bombeável (ABEDI et al., 2015, FOUST et al., 1982, LETHO et al., 2013, ZHENG; WEI, 2011).

A Figura 6 demonstra o aumento da viscosidade de bio-óleo bruto e destilado em função do tempo de armazenamento.

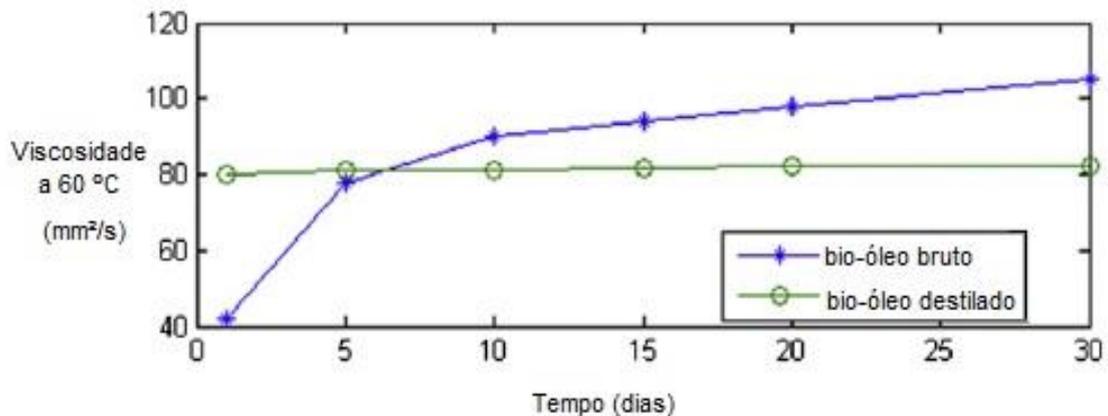


Figura 6. Aumento da viscosidade do bio-óleo em função da degradação por polimerização, comparado ao mesmo bio-óleo destilado, mais estável (traduzido de ZHENG; WEI, 2011).

O pH do bio-óleo é bastante ácido, em geral de 2 a 3. A acidez do bio-óleo confere a ele uma corrosividade que o petróleo bruto não apresenta. Esta corrosividade pode provocar problemas de corrosão em tubulações e equipamentos de processo em ferro e aço carbono, mesmo que tenham um tratamento adequado contra corrosão. Desta forma, a avaliação e posterior correção do pH é de suma importância para evitar danos às plantas de melhoramento e nas aplicações do bio-óleo (BASU, 2010, BRIGDWATER, 2012, ZHENG; WEI, 2011).

Os poderes caloríficos superior e inferior indicam a capacidade de aquecimento de um combustível de forma genérica; valores maiores indicam maior poder de aquecimento. O poder calorífico superior (PCS) não leva em consideração o calor de vaporização da água formada, enquanto que o poder calorífico inferior (PCI) desconta o calor de vaporização da água formada na combustão da substância. Em geral, o PCS do bio-óleo corresponde à metade do PCS do petróleo bruto (BRIGDWATER, 2011, DENG YU et al., 2014).

As equações 1 e 2 utilizam os dados de análise elementar para estimar os valores de PCS e PCI. Os valores de C e H correspondem às porcentagens em base seca de carbono e hidrogênio, respectivamente e O^* é calculado por $100 - C - H - \%_{cinzas}$.

$$PCS_{\frac{MJ}{kg}} = -1,3675 + 0,3137xC + 0,7009xH + 0,3318xO^* \quad (1)$$

Equação 1. Poder calorífico superior (PCS) (JIANG et al., 2014, PIDTASANG et al., 2013).

$$\text{PCI}_{\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}} = \text{PCS} - 2,442 \times 8,936 \times \frac{\text{H}}{100} \quad (2)$$

Equação 2. Poder calorífico inferior (PCI) (JIANG et al., 2014, PIDTASANG et al., 2013).

2.3.3.3 Aplicabilidade do bio-óleo e melhoramento (*upgrading*)

O bio-óleo tem sido proposto como um substituto dos combustíveis fósseis. A ideia consiste em promover a utilização da estrutura existente atualmente para o refino do petróleo para o processamento do bio-óleo (BRIGDWATER, 2012, MAITY, 2014).

A Figura 7 apresenta um esquema das diversas aplicações dos produtos de pirólise, especialmente, o bio-óleo.

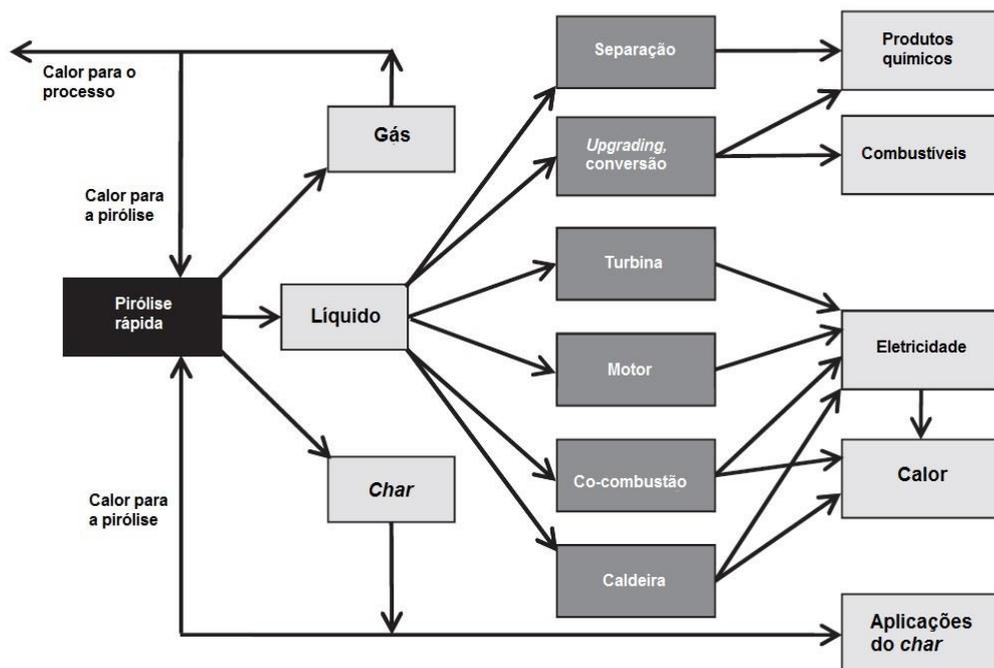


Figura 7. Esquema das aplicações do processo de pirólise (traduzido de BRIGDWATER, 2012).

No entanto, as características de acidez e corrosividade, a viscosidade muito variável, possibilidade de degradação (com aumento da viscosidade) e os elevados teores de água e compostos oxigenados são grandes entraves em relação às aplicações do bio-óleo. O bio-óleo bruto pode ser misturado ao óleo diesel, com um surfactante, para uso como combustível. O

bio-óleo também pode ser usado como fonte de aquecimento de caldeiras e aquecedores. No entanto, é preciso que os bicos e tochas de chama sejam modificados em razão das propriedades do bio-óleo (LETHO et al., 2013, MAITY, 2014, MORTENSEN et al., 2011).

Existem diversas propostas de melhoramento (*upgrading*) do bio-óleo. A literatura cita a utilização da pirólise catalítica (pirólise com a biomassa misturada a um catalisador) como uma forma de efetuar em um mesmo processo a pirólise e o melhoramento do bio-óleo formado, evitando a necessidade do seu transporte, armazenagem e os riscos de degradação inerentes (BOATENG, 2014, BRIGDWATER, 2012, MAITY, 2014, MORTENSEN et al., 2013).

Diversos catalisadores têm sido propostos na literatura, desde metais alcalinos já presentes na biomassa (Ca, K) a metais de transição ordinários (Cu, Mn, Fe), metais suportados em óxidos de alumina e em grafita, óxidos e sulfetos (MoS_2) e metais nobres (Pd, Rh, Ru). A formação de coque, problemas de envenenamento catalítico e de reatores e plantas mais complexas acabam por dificultar o uso desta tecnologia em larga escala (BRIGDWATER, 2012, JENDOUBI et al., 2011, MORTENSEN et al., 2011, PARK et al., 2009). Além da pirólise catalítica, a hidrodessoxigenação é outro método de melhoria do bio-óleo que está em investigação. Catalisadores podem ser utilizados neste processo, mas não são um componente obrigatório. Os gases não condensáveis formados podem ser reciclados no reator, agindo como catalisador para a produção de bio-óleo (BRIGDWATER, 2012, MORTENSEN et al., 2011).

Neste processo, utiliza-se gás hidrogênio (H_2) a alta pressão no meio reacional para que o mesmo provoque a saturação dos compostos formados, impedindo a aromatização, ciclização e formação de instaurações que geralmente ocorrem durante o processo de pirólise. Estas reações ocorrem devido à baixa razão molar C/H e à presença elevada do oxigênio na biomassa. O oxigênio reage com o hidrogênio para formar água, ou ainda ao carbono, para formar monóxido e dióxido de carbono (JENDOUBI et al., 2011, MORTENSEN et al., 2011).

No entanto, a hidrodessoxigenação é um processo de elevado custo devido ao consumo de gás hidrogênio (H_2). O custo de melhoramento do bio-óleo por este método não compensa os produtos obtidos, com a tecnologia atual, além dos problemas já citados com os catalisadores, no caso da hidrodessoxigenação catalítica (BRIGDWATER, 2012, MAITY, 2014, MORTENSEN et al., 2011).

Além dos métodos catalíticos, a operação unitária de destilação fracionada e a adição de álcoois de cadeia curta foram estudados a fim de melhorar as propriedades físico-químicas do bio-óleo, promovendo uma maior estabilidade do mesmo. A utilização de sistemas de condensadores em série, com diferentes temperaturas de condensação, também está presente e

razoavelmente descrita na literatura (BRIGDWATER, 2012, PIDTASANG et al., 2013, WANG et al., 2010, ZHENG; WEI, 2011).

A separação de fases orgânica e aquosa do bio-óleo por meio de destilação fracionada pode ser aplicada na obtenção de produtos químicos (ácidos orgânicos, aminas, amidas, hidrocarbonetos) presentes no bio-óleo bruto e nas frações segregadas. No entanto, a alta temperatura promove a polimerização e a degradação do óleo, sendo necessário aplicar vácuo ao sistema, a fim de reduzir a temperatura de ebulição da mistura e reduzir os efeitos negativos do aquecimento (WANG et al., 2010, ZHENG; WEI, 2011).

A adição de álcoois de cadeia curta (metanol, etanol) ao bio-óleo ou a mistura de bio-óleo com combustíveis fósseis (diesel, querosene) na presença de um surfactante vem sendo proposta para sua utilização em processos de combustão. A adição de surfactantes à mistura bio-óleo e combustível fóssil promove a estabilização da mistura, evitando a polimerização e a mudança drástica de propriedades físico-químicas. Esta estabilização é uma excelente forma de melhoria do bio-óleo para uso como combustível e aplicações com menor valor agregado (LETHO et al., 2013, PIDTASANG et al., 2013).

A Figura 8 apresenta algumas rotas de melhoramento do bio-óleo e as aplicações sugeridas.

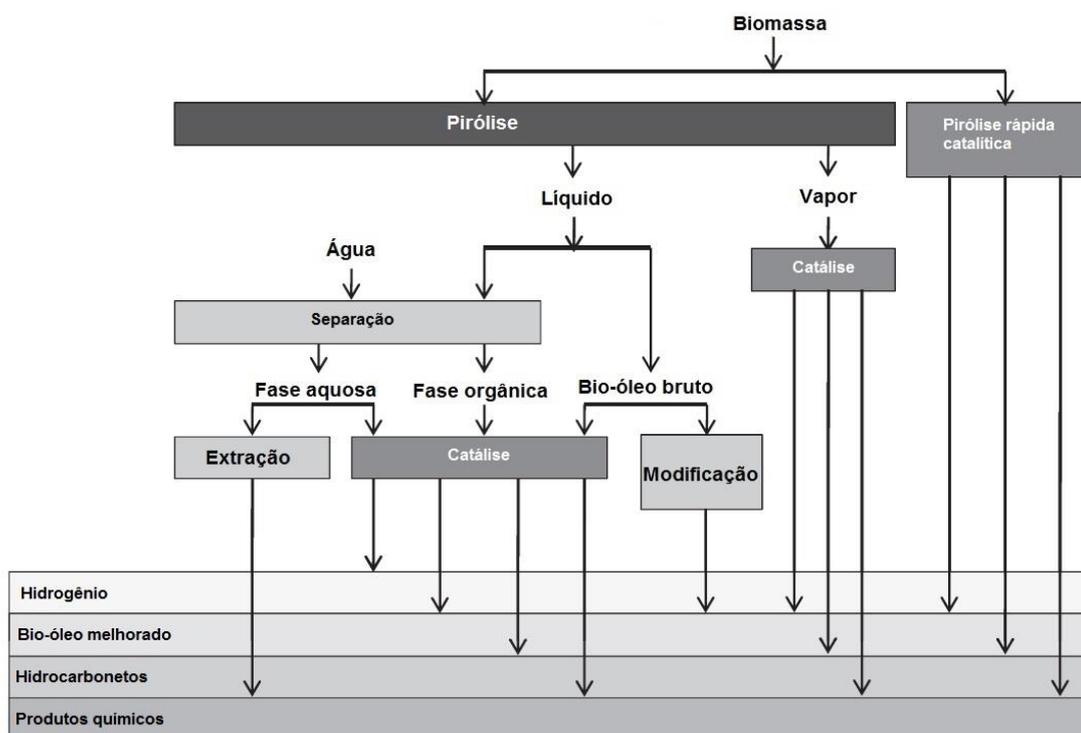


Figura 8. Métodos de melhoria do bio-óleo e aplicações das frações melhoradas (traduzido de BRIGDWATER, 2012).

Uma nova aplicação para o bio-óleo obtido de diversas biomassas é a sua gaseificação a fim de obter hidrogênio ou gás de síntese ($H_2 + CO$). A literatura cita estudos recentes de gaseificação de bio-óleo obtido de biomassas lignocelulósicas para produção de hidrogênio e monóxido de carbono em reatores de leito fixo com catalisadores de cobre e lantânio (GOLLAKOTA et al., 2016, YAO et al., 2016). Os estudos mostram resultados promissores, com valores de conversão semelhantes (ou um pouco inferiores) aos obtidos na reforma a vapor do gás natural (metano) (SHEN, et al., 2016). Os autores também reportam que a o rendimento do hidrogênio e do gás de síntese produzido é semelhante (ou levemente inferior) aos obtidos por processos industriais convencionais, tornando a reforma a vapor catalítica um dos mais promissores processos de melhoramento para o bio-óleo de diversas biomassas (GOLLAKOTA et al., 2016, ROSSUM et al., 2009).

Um dos grandes problemas da reforma a vapor do bio-óleo é a necessidade do uso de catalisadores e da desativação dos mesmos devido à deposição de carbono proveniente do craqueamento do bio-óleo, o que requer temperaturas de operação acima de $800^{\circ}C$ para operação a pressão atmosférica, ou pressões acima de 30 bar para operação a $450-550^{\circ}C$. A retirada de parte do alcatrão (*tar*) presente no bio-óleo (por meio de absorção ou por separação das frações pesada e leve) é citada como um possível pré-tratamento a fim de reduzir a desativação catalítica, aumentar a conversão e a qualidade dos produtos gerados (CHEN, 2011, ROSSUM et al., 2009, SHEN, 2016).

O extrato pirolenhoso é o líquido obtido pela condensação da fumaça que é produzida pela carbonização (pirólise lenta) da madeira para obtenção de carvão. Possui mais de 200 compostos em sua composição, entre eles ácidos orgânicos, aminas, cetonas, fenóis e aldeídos, possuindo uma composição semelhante à fração aquosa do bio-óleo, porém, mais diluído. Quando aplicado em diluições apropriadas, o extrato pirolenhoso se apresenta promissor no controle de pragas e doenças, podendo ser aplicado isoladamente ou misturado com outros extratos de plantas (ALVES et al., 2007, MANSUR et al., 2013). Desta forma, a fase aquosa do bio-óleo tem potencial para ser usada no controle de doenças e pragas e como estimulante do crescimento e desenvolvimento das plantas. A literatura cita diversos trabalhos do extrato pirolenhoso (pulverizado em solução nas folhas) para controle de doenças em frutíferas (ALVES et al., 2007, MA et al., 2013).

A co-pirólise de diferentes biomassas vem sendo proposta para a produção de um bio-óleo de melhor qualidade. Hassan et al. (2016), em um trabalho de revisão, citam que a co-pirólise de duas biomassas distintas tende a gerar bio-óleos com propriedades diferentes do que

do bio-óleo obtido pela pirólise de cada biomassa em separado. Os autores ainda comentam que a co-pirólise de biomassa com plásticos diversos pode produzir um bio-óleo com maior razão H/C e menor razão O/C, além de reduzir a formação de PAH's. Maiores razões H/C são interessantes, pois incrementam o poder calorífico do bio-óleo e promovem a saturação dos compostos formados, impedindo a aromatização, ciclização e formação de instaurações durante o processo de pirólise.

Assim, a co-pirólise da biomassa e a gaseificação do bio-óleo são citadas pela literatura como as duas aplicações mais promissoras para o bio-óleo. A co-pirólise apresenta uma performance superior no melhoramento do bio-óleo frente aos métodos catalíticos, enquanto na gaseificação do bio-óleo há a formação do gás de síntese, que possui ampla aplicação na indústria e no setor energético.

2.3.4 Condensação do bio-óleo com isopropanol

Devido às características físico-químicas peculiares do óleo de pirólise, a condensação adequada e eficiente dos vapores pirolíticos é um desafio. A condensação dos vapores com uso de um condensador simples se torna impraticável devido à deposição de alcatrão (*tar*) nas superfícies e a separação dos componentes de maior massa molar (pressão de vapor mais baixa) dos compostos mais voláteis, que acabam não se condensando satisfatoriamente. A questão da corrosividade também reduz os materiais de processo que podem ser aplicados na confecção de um equipamento em escala industrial para condensar o bio-óleo (BRIGDWATER, 2012, MAITY, 2014, ZHENG; WEI, 2011).

A fim de sanar parte deste problema, o boletim de especificações técnicas BT/TF 143, do Comitê Europeu de Padronização (CEN), recomenda a adição de propan-2-ol (também conhecido por álcool isopropílico ou isopropanol) a um sistema de impingers (borbulhadores), em banho de gelo. A interação do isopropanol com o bio-óleo favorece a sua condensação, enquanto que o isopropanol (solvente) impede a deposição do *tar* e o aumento da viscosidade do produto condensado devido à perda de água e de outros compostos voláteis que, sem a presença do álcool, acabariam por não condensar (CEN, 2005).

No entanto, o isopropanol deve ser removido para que o bio-óleo possa ser caracterizado e/ou utilizado em outra aplicação. Dentre os processos de separação, a remoção do álcool utilizando um evaporador rotativo é uma das opções em escala de bancada, uma vez que o isopropanol entra em ebulição em temperatura menor que a água para uma mesma

pressão. A redução da pressão também contribui para impedir a degradação do bio-óleo causada pela temperatura (ZHENG; WEI, 2011).

A equação de Antoine (Equação 3), que descreve de forma satisfatória a relação entre a pressão de vapor de uma substância pura em função da temperatura para um determinado intervalo de temperatura, é apresentada abaixo.

$$\ln(P^{sat}) = A - \frac{B}{C + T} \quad (3)$$

Equação 3. Formato genérico da equação de Antoine. As unidades de temperatura e pressão são dependentes das constantes regredidas de dados experimentais. Em uma variante da equação, o logaritmo natural é substituído pelo logaritmo em base 10 (adaptado de SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Onde A, B e C são os coeficientes de Antoine, próprias de cada substância. A Tabela 4 apresenta os valores das constantes de Antoine para a água e o isopropanol.

Tabela 4. Coeficientes de Antoine para a água e o isopropanol¹ (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Substância	A	B	C	Faixa de validade
Água	16,3872	3885,70	230,170	0 a 200 °C
Propan-2-ol	16,6796	3640,20	219,610	8 a 100 °C

¹-Para estas constantes, a pressão de saturação tem unidades em kPa e a temperatura, em graus Celsius.

Embora o isopropanol seja recomendado como solvente para o bio-óleo devido às características de medianamente polar, e, portanto, capaz de dissolver de forma satisfatória substâncias de caráter polar e fracamente polar (CEN, 2005), o sistema água/isopropanol forma um azeótropo, com fração mássica de isopropanol de 0,875. A formação de azeótropo impede a separação da mistura por destilação simples, dificultando a purificação do bio-óleo (HSIEH et al., 2011, RODRIGUEZ; KROON, 2015, ZHENG; WEI, 2011).

Componentes com alta pressão de vapor em relação à mistura isopropanol/água são removidos do bio-óleo durante o processo de remoção do isopropanol, podendo influenciar nas propriedades físico-químicas do bio-óleo. Estudos com destilação fracionada de bio-óleo a 80°C mostram que este processo de melhoramento provoca um aumento da viscosidade do destilado em relação ao bio-óleo bruto. Observou-se também que a destilação reduziu a degradação da mistura (ZHENG; WEI, 2011).

A Figura 9 apresenta o diagrama x-y para o sistema isopropanol/água à pressão de 21 kPa (160 mmHg), evidenciando o azeótropo na intersecção entre a linha diagonal (tracejada) e a linha de equilíbrio líquido vapor (ELV).

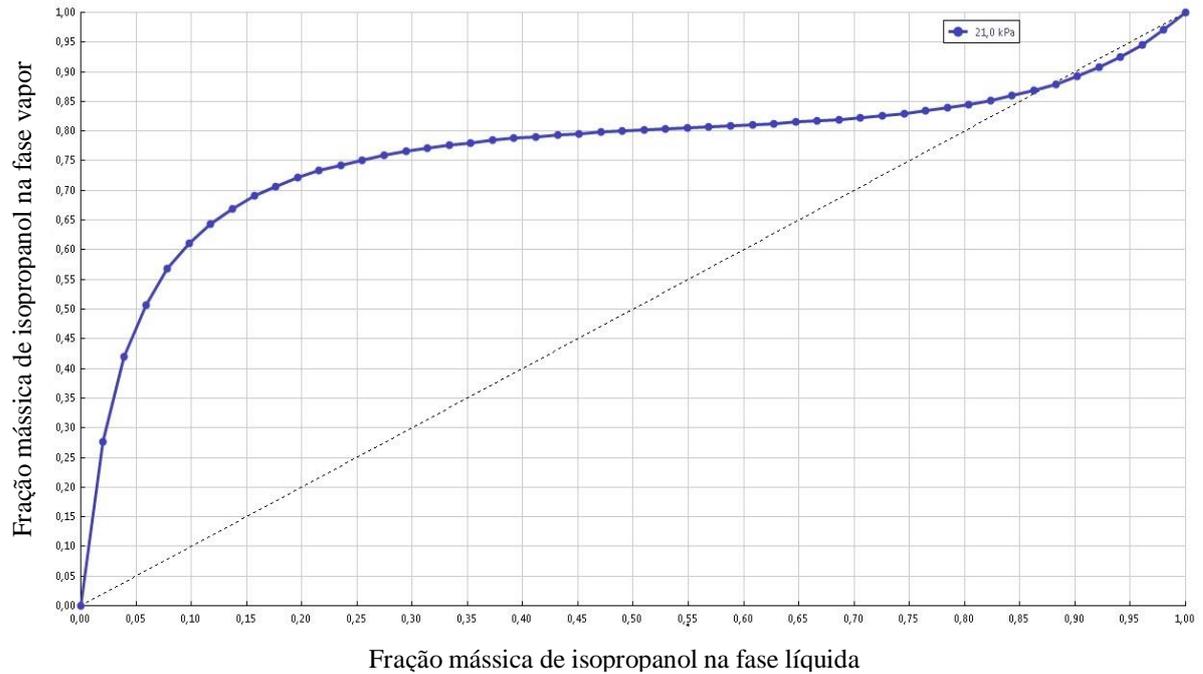


Figura 9. Diagrama x-y para o sistema isopropanol/água a 21 kPa. O eixo das abscissas indica a fração mássica de isopropanol no líquido, enquanto que o eixo das ordenadas apresenta a fração mássica de isopropanol na fase vapor (Aspen Plus v. 8.6, RODRIGUEZ; KROON, 2015).

2.3.5 Bio-óleo e a presença de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH)

O bio-óleo pode apresentar em sua composição compostos aromáticos de dois ou mais anéis de carbono. Dados compostos aromáticos, derivados do benzeno, são chamados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, ou PAH's (do inglês *polycyclic aromatic hydrocarbons*), e podem representar impactos ambientais e à saúde (BAIRD; CANN, 2011, ZHOU et al., 2015).

Os PAH's se formam em reações de ciclização e adição de cadeias aos fragmentos de hidrocarbonetos da biomassa, tanto nas reações de pirólise, quanto nas reações de gaseificação e de combustão. Dadas reações estão relacionadas à razão C/H presente na biomassa. Quanto menor a quantidade de hidrogênio (menor razão H/C), maior a tendência à formação de instaurações, e consequente ciclização das cadeias formadas. Como os sistemas aromáticos são muito estáveis, a tendência energética natural é de formação destes compostos (BAIRD; CANN, 2011, WIEDEMEIER; BRODOWSKI; WIESENBERG, 2015, ZHOU et al., 2014).

A Figura 10 esquematiza os passos de formação de PAH's partindo da biomassa (lignina).

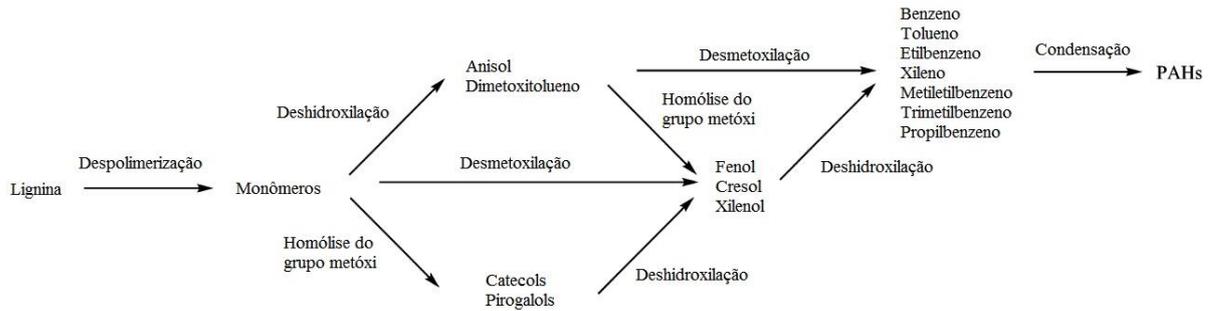


Figura 10. Esquema de produção de PAH's e as rotas reacionais a partir da biomassa de lignina bruta (adaptado de ZHOU et al., 2014).

As reações de formação dos PAH's são dependentes da temperatura, uma vez que temperaturas de pirólise mais elevadas (acima de 700°C) tendem a formar hidrocarbonetos com três ou mais ciclos, enquanto que temperaturas menores (entre 500 e 600°C) tendem a formar moléculas com dois ciclos.

Além da temperatura, a matéria prima que é pirolisada também influencia de forma importante na formação dos PAH's. Matérias primas compostas de polímeros, como o PE (poliestireno), PET (polietileno tereftalato) e PVC (policloreto de vinila) tendem a produzir PAH's de quatro ou mais ciclos, enquanto que as biomassas (lignina/pectina/celulose) tendem a formar majoritariamente PAH's de dois e três ciclos. A presença de anéis aromáticos na estrutura da matéria prima também influencia na produção de compostos orgânicos aromáticos (ZHOU et al., 2014).

O grande problema em relação aos PAH's é o potencial carcinogênico (em especial para moléculas com quatro ou mais ciclos) e a dificuldade de eliminação destas substâncias por incineração ou tratamento químico. Devido as suas características apolares, estas moléculas acabam adsorvendo em partículas de carvão, fuligem e de material orgânico, se dispersando por vastas áreas e podendo bioacumular na cadeia alimentar, provocando danos aos níveis tróficos mais elevados da mesma. PAH's de menor massa molar (três ou menos ciclos) persistem no estado gasoso a temperatura ambiente, se dispersando mais facilmente dos pontos de produção. Uma pequena fração destas moléculas também contamina a água, apesar de suas características apolares.

Uma vez que a destruição destas moléculas é técnica e energeticamente complexa (é necessário chama a alta temperatura e um considerável excesso estequiométrico de oxigênio), a diminuição da geração e liberação para o ambiente destes compostos torna-se uma das poucas alternativas plausíveis para o tratamento deste problema (BAIRD; CANN, 2011, ZHOU et al., 2014; 2015).

2.4 REATORES DE PIRÓLISE

Os reatores do tipo leito fluidizado borbulhante (LFB) e leito fluidizado circulante (LFC) são os mais utilizados em processos de pirólise rápida (BOATENG, 2014, BRIGDWATER, 2012, MAITY, 2014, SIMIONI et al., 2014).

A Tabela 5 apresenta uma compilação dos principais reatores utilizados em processos de pirólise e alguns parâmetros de operação, bem como seus rendimentos em produtos.

Tabela 5. Reatores de pirólise, parâmetros operacionais, tipo de biomassa e rendimento em produtos.

Tipo de reator	Temp. (K)	Biomassa	Rend. ¹ em biochar	Rend. ¹ em bio-óleo	Rend. ¹ em gás	Referência
Leito fluidizado	723	Resíduo de couro	24,97	7,52	67,50	Simioni et al., 2014
	823		20,92	11,29	67,79	
Leito fluidizado borbulhante	723	Bagaço de sorgo doce	23,8	43,5	32,8	Yin et al., 2013
Leito fluidizado e leito catalítico	723	Lodo de esgoto	40,2	42,6	17,2	Park et al., 2009
Rosca (auger)	723	Resíduo de MDF	25,00	32,50	42,50	Ferreira et al., 2015
	873		26,00	22,00	52,00	
Leito fixo	773	Polpa de damasco	24,00	57,00	19,00	Özbay et al., 2008
Leito fluidizado	723	Resíduo de couro	38,50	41,00	20,50	Marcilla et al., 2012
	1023		28,60	29,60	41,80	
Reator de queda livre	723	Casca de eucalipto	23,00	65,00	12,00	Pidtasang et al., 2013
Reator rotativo	798	Arenito betuminoso	25,90	52,80	21,40	Cha et al., 1991
Reator forno rotativo	773	Semente de karanja	34,50	47,50	18,00	Nayan, Kumar, Singh, 2012
Reator rotativo	773	Capim elefante	27,60	44,52	28,00	De Conto et al., (2016)
Reator rotativo	773	Areia e lodo de poço petrolífero	65,00	22,00	13,00	Zhengzhao et al., 2014

¹ - % em base seca;

A literatura cita a utilização de diversos outros tipos de reatores, tanto para pirólise lenta quanto para pirólise rápida. Reatores de leito fixo, processo ablativo, reator de cone rotativo, reator de rosca (*auger*) e a pirólise a vácuo, entre outros, foram estudados a fim de se

verificar o rendimento em produtos e a sua qualidade (BRIGDWATER, 2012, BRIGDWATER; PEACOCKE, 2000, MAITY, 2014).

Os reatores tipo cone rotativo, rosca e de processo ablativo dispensam o uso de gás inerte, reduzindo custos de material e equipamentos. No entanto, devido ao design do reator e aos maiores tempos de residência dos vapores pirolíticos, as reações secundárias tornam-se mais proeminentes, reduzindo o rendimento em bio-óleo. Problemas de altas concentrações de oxigênio presentes no interior do reator e combustão dos produtos do processo de pirólise devem ser avaliados (BOATENG, 2014, DE CONTO et al., 2016, FERREIRA et al., 2015).

Os reatores LFB e LFC apresentam elevados rendimentos em bio-óleo, enquanto que os do tipo rotativo apresentam uma ampla faixa de rendimento para os três produtos do processo de pirólise. Dada variação de rendimento em produtos é devido principalmente a velocidade de rotação do reator. A variação da velocidade de rotação tem influência significativa sobre os parâmetros operacionais (tempo de residência, temperatura) do reator (MARCILLA et al., 2012 SIMIONI et al., 2014). A literatura registra poucos trabalhos de conversão termoquímica de biomassas utilizando reatores rotativos, enquanto os reatores LFC e LFB são amplamente empregados.

2.4.1 Reator tipo rotativo (*rotary kiln*)

O reator rotativo é amplamente empregado na indústria, com dimensões variadas e uma vasta gama de aplicações, sendo muito empregado em combustão e calcinação (indústrias cimenteiras). No processo de pirólise, apresenta vantagens comparativamente a outros reatores no processamento de biomassas. O reator rotativo permite a utilização de biomassa sólida de várias formas e tamanhos, podendo o sistema operar tanto em regime batelada quanto em regime contínuo (CHA et al., 1991, DESCOINS; DIRION; HOWES, 2005, LI et al., 1999).

Em geral, os reatores rotativos são aquecidos internamente, mas o aquecimento pode ser fornecido de ambos os lados do equipamento, simultaneamente ou não, dependendo das temperaturas, taxas de aquecimento e perfis de temperatura que se pretende obter. A rotação do reator, e conseqüente a movimentação da biomassa, promove o contato da mesma com a parede do reator, melhorando a transferência de calor e a homogeneidade da mistura (DE CONTO et al., 2016, DESCOINS; DIRION; HOWES, 2005, LI et al., 1999).

Assim como nos reatores de leito fluidizado, os vapores pirolíticos são removidos do reator via fluxo de gás inerte (em geral gás nitrogênio). O tempo de residência dos vapores

pirolíticos no reator está associado a vazão volumétrica do gás inerte. Para a obtenção de elevados rendimentos de bio-óleo é recomendado um tempo de residência inferior a 2 segundos em reatores LFC e LFB (BRIGDWATER, 2011).

Diversos estudos vêm sendo conduzidos com reatores rotativos para a pirólise de diferentes materiais. Zhengzhao et al. (2013) conduziram experimentos de pirólise de lama de campos petrolíferos em um tambor rotativo a 5 rpm. Os resultados apontaram rendimentos em bio-óleo (% m/m) de 10% a 480°C, 13% a 520°C, 24% a 550°C e 19% a 580°C. Cha et al. (1991) conduziram experimentos em um tambor rotativo acoplado a uma rosca alimentadora para pirólise de areia impregnada com betumem. As seguintes condições operacionais foram utilizadas: 500°C, inclinação de 2,5 graus, rotação de 3 rpm, taxa de alimentação de 10 kg/h e fluxo de inerte de 2,2 m³/h. Os autores reportaram rendimento em bio-óleo de 52,8% a 500°C.

Os reatores rotativos também vêm sendo utilizados para a pirólise de biomassas. Li et al. (1999) conduziram ensaios de pirólise de diferentes materiais, entre eles cavacos de madeira (*wood chips*), em um reator tambor rotativo a temperaturas entre 550 e 850°C. À temperatura final de 550°C, o rendimento em bio-óleo para cavacos de madeira foi de aproximadamente 50%, e com o aumento da temperatura houve uma redução do rendimento de bio-óleo.

Kern et al. (2012) conduziram experimentos de pirólise de palha de trigo em um reator rotativo. À temperatura final de 500°C o rendimento obtido em bio-óleo foi de 15%, enquanto que a 550 e 600°C o rendimento foi menor que 10%. Sanginés et al. (2015) realizaram experimentos de pirólise de caroços de azeitona utilizando um reator rotativo. O sistema operou com velocidade de rotação de 3 rpm, fluxo de inerte de 200 mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura final de 900°C. O rendimento máximo de bio-óleo foi observado a 500°C (37%), enquanto os rendimentos a 400 e 700°C foram de 28 e 35%, respectivamente.

De Conto et al. (2016), conduzindo experimentos com capim elefante em um reator rotativo, obtiveram rendimentos máximos em bio-óleo de 52,99% (m/m) a 4 rpm e temperatura final de 700°C. Este rendimento caiu para 44,52% a 2 rpm e 37,25% a 0 rpm. A literatura cita que o reator rotativo tende a obter maiores rendimentos em bio-óleo (BRIGDWATER; PEACOCKE, 1991, CHA, 1991).

Nenhum estudo foi encontrado na literatura sobre pirólise de nabo forrageiro, tampouco do seu bagaço, em um reator rotativo. A contribuição deste estudo é avaliar o rendimento de bio-óleo no processo de pirólise do BSNF em um reator rotativo em função de diversos parâmetros operacionais (velocidade de rotação do reator/vazão de gás inerte/presença de óleo residual na biomassa).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O BSNF foi cedido pelo curso de Agronomia da Universidade de Caxias do Sul. O nabo forrageiro foi cultivado na unidade rural de Fazenda Souza, distrito de Caxias do Sul (coordenadas geográficas: 28°81'44.13 -51°42'55.94). A semente foi processada na própria Universidade para extração do óleo via prensagem e separação das frações (bagaço e óleo).

O BSNF foi seco em estufa com circulação forçada de ar por 24 horas a 45°C, e posteriormente moído em moinho de martelos (De Leo, modelo DL-MS). A granulometria da biomassa utilizada para os ensaios (tanto o BSNF quanto o farelo) foi Mesh/Tyler 10 (2 mm).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização da biomassa

As seguintes análises da biomassa (BSNF) foram conduzidas neste estudo: análise imediata (umidade/cinzas/matéria volátil/carbono fixo), teor de óleo fixo, análise termogravimétrica (TGA/DTG) e análise elementar (CHNS).

O teor de umidade foi realizado de acordo com a norma ASTM D3173-11, utilizando cadinhos de porcelana, com dimensões de 5 cm de altura por 4 cm de diâmetro. Para a secagem, utilizou-se uma estufa com circulação forçada de ar, Quimis, modelo Q-314M242, com temperatura máxima de 200°C e temperatura controlada por um microcontrolador embutido. A temperatura foi mantida entre 106 e 109°C por uma hora. Após a secagem, as amostras foram acondicionadas em dessecador com sílica gel como dessecante, para que resfriassem até a temperatura ambiente, sendo imediatamente pesadas. As pesagens foram realizadas em balança analítica (Bioprecisa, modelo FA-2104N) com capacidade de 215 g e resolução de 0,1 mg.

O teor de cinzas foi realizado de acordo com a norma ASTM D3174-12, utilizando um forno mufla. Os cadinhos e dessecador utilizados para o ensaio foram os mesmos utilizados na determinação do teor de umidade. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 500°C. Manteve-se esta temperatura por uma hora e as amostras foram aquecidas novamente de 500 a 750°C, mantendo esta temperatura por duas horas (incluindo nestas duas

horas o tempo da rampa de aquecimento). Após a queima, as amostras foram colocadas em dessecador e posteriormente foram pesadas quando atingiram a temperatura ambiente.

A matéria volátil foi determinada baseada na norma ASTM D3175-13, utilizando os materiais e equipamentos também utilizados para a determinação de umidade e cinzas. Como os cadinhos não possuíam tampa, colocou-se um cadinho dentro do outro, de acordo com uma recomendação da própria norma. Utilizou-se um forno mufla (Quimis, modelo Q-318M24) com temperatura máxima de 1200°C e controle de temperatura efetuado por um microcontrolador embutido. Aqueceu-se as amostras a 950°C por 10 minutos, sem remover o cadinho superior. As amostras foram colocadas em dessecador, sendo posteriormente pesadas. O teor de carbono fixo (determinado por diferença) foi calculado de acordo com a norma ASTM D 3172-13.

O teor de extrativos por hexano foi determinado de acordo com a norma Tappi T 204 cm-97. Utilizou-se um sistema extrator tipo soxhlet, com manta de aquecimento controlada por potenciômetro e balão de fundo redondo de 500 mL. Efetuou-se extrações por períodos variados de tempo (1, 3 e 5 horas) a fim de se garantir a extração do óleo da biomassa. Utilizou-se 300 mL de hexano e 30 g de biomassa (BSNF) em cada ensaio. Terminada a extração, o envelope contendo a biomassa foi aberto e colocado para secar em placa de Petri, durante 8 horas em estufa de circulação forçada de ar a 50°C. Após a secagem, o envelope foi posto em dessecador até esfriar e depois imediatamente pesado em balança analítica. O teor de óleo foi calculado com base na diferença de massa do material antes e depois do ensaio. O farelo (BSNF isento de óleo residual) utilizado nos ensaios de pirólise foi obtido segundo o mesmo procedimento, porém o período de extração do BSNF em soxhlet foi de 6 horas, para garantir a remoção de todo o óleo residual do farelo.

O teor de extrativos em etanol/benzeno foi determinado de acordo com a norma Tappi T 204 cm-97. Utilizou-se um extrator tipo soxhlet e uma solução de etanol/benzeno (1:2, em volume) como solução extratora. O tempo de extração foi de aproximadamente 5 horas, utilizando 30 g de biomassa (BSNF) e 300 mL de solução extratora.

Os teores de celulose e hemicelulose foram determinados de acordo com a metodologia de Van Soest, descrita por Silva e Queiroz (2006).

A análise de TGA/DTG foi realizada de acordo com a norma ASTM E1131-08, sem a utilização de gás reativo (utilizou-se apenas gás nitrogênio durante os ensaios). O equipamento utilizado foi um TGA Netzsch Júpiter, modelo STA449F3, com cadinho de carbeto de silício. O ensaio foi realizado a uma taxa de aquecimento de 50°C/min, partindo da temperatura ambiente (cerca de 25°C) até 900°C, sem aplicação de isoterma. Utilizou-se aproximadamente

10 mg de biomassa seca com granulometria Mesh/Tyler 150. Com os dados do ensaio de TGA, obteve-se a DTG (Termogravimetria Derivada) com o *software* do equipamento.

A análise elementar (CHNS) foi realizada seguindo a norma ASTM D5373-02 para a análise de carbono, nitrogênio e hidrogênio, e a norma ASTM D4239-14e2 para a determinação de enxofre. O teor de oxigênio foi calculado por balanço de massa. Utilizou-se um analisador elementar Vario Macro Cube. O teor de proteínas da biomassa foi estimado multiplicando o teor de N obtido pela análise elementar pelo fator 6,25 (SILVA; QUEIROZ, 2006).

Os teores de Ca, Mg, Na, Cu, Zn, Fe e Mn (matéria mineral), foram determinados por espectroscopia de absorção atômica (AAS) após mineralização nítrico-perclórica a quente. O teor de P foi determinado por colorimetria com metavanadato após mineralização nítrico-perclórica. O teor de B foi determinado por colorimetria com azometina-H após incineração em forno mufla e tratamento ácido das cinzas. O teor de Cl foi determinado por colorimetria com tiocianato de mercúrio após extração aquosa. (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997).

Todos os parâmetros de caracterização da biomassa foram determinados em triplicatas, sendo calculada a média aritmética e o desvio padrão das replicatas.

3.2.2 Processo de pirólise

Os experimentos de pirólise foram conduzidos em um reator rotativo tubular da marca Sanchis. O referido reator possuía um tubo de quartzo acoplado internamente, com as seguintes dimensões: 981 mm de comprimento, 49 mm de diâmetro externo e 43 mm de diâmetro interno, sendo o comprimento útil do tubo de 516 mm, com volume útil total do tubo do reator de 749 cm³. O reator era aquecido eletricamente por duas resistências, cada uma com potência de 1900 W. Dois termopares do tipo K estavam posicionados no interior do reator (zona 1 e zona 2), conforme Figura 11. A temperatura máxima de operação do reator era de até 1200°C. O controle da vazão de gás inerte (N₂) era realizado por um rotâmetro (0,1 a 2,0 L/min), calibrado a 25°C. Utilizou-se 150 g de biomassa seca (BSNF ou o farelo) em cada experimento, ocupando cerca de 30% do volume útil do reator.

A norma CEN BT/TF 143 foi adaptada para realizar a condensação do bio-óleo. A adaptação da norma foi necessária para garantir que todo o bio-óleo gerado no processo de pirólise fosse condensado nos borbulhadores (*impingers*). O sistema de condensação consistiu de dez borbulhadores, conectados em série, com a adição de 100 mL de álcool isopropílico P.A. a cada borbulhador, com exceção do primeiro e último borbulhador (vazios). Os borbulhadores

foram mantidos em banho de gelo durante toda a reação de pirólise e durante o resfriamento do reator. A temperatura do banho de gelo durante os ensaios permaneceu próxima de 0°C.

A Figura 11 apresenta um esquema simplificado do sistema empregado.

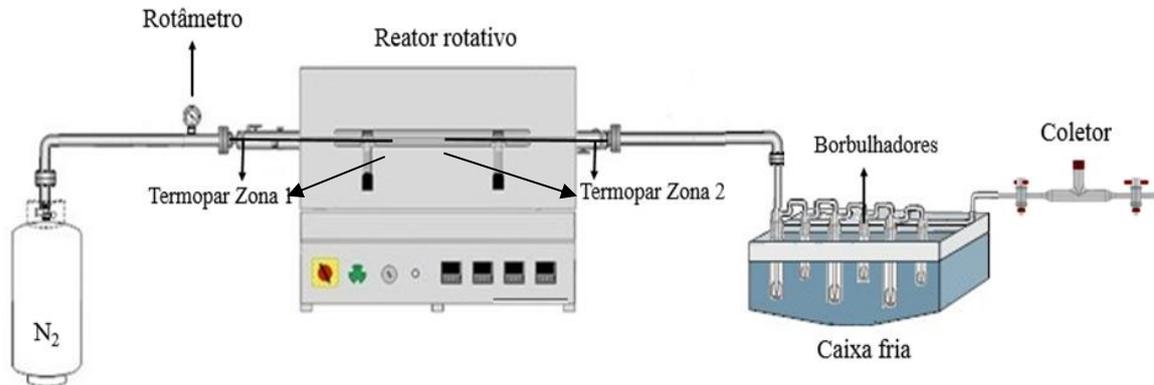


Figura 11. Esquema do sistema de pirólise empregado nos experimentos (DE CONTO et al., 2016).

Inicialmente, o reator foi alimentado com a biomassa e inertizado por 30 minutos através do escoamento de nitrogênio (N_2). Em seguida iniciou-se o aquecimento do reator (a 50°C/min) até a temperatura final de 500°C. Considerou-se esta como a temperatura final de pirólise pois dados da literatura apresentam 500°C como a temperatura que maximiza a produção de bio-óleo.

Uma vez atingida a temperatura final de pirólise, o reator foi mantido a esta temperatura por mais 30 minutos. Efetuou-se a coleta de amostras de gás utilizando coletores (*traps*), que foram posicionados na saída do sistema de borbulhadores. Coletou-se amostras após 0, 15 e 30 min que o reator atingiu a temperatura final de pirólise. Posteriormente, as resistências foram desligadas, dando início ao resfriamento do reator. A vazão do gás inerte (N_2) foi de 0,75 L/min durante toda a reação, desde a inertização até o resfriamento do sistema até temperatura ambiente. Esta vazão corresponde a um tempo de residência do gás no interior do reator de aproximadamente 32 s. Nos ensaios para avaliar a influência do gás inerte houve variação do fluxo de nitrogênio (N_2).

Os ensaios de pirólise do BSNF foram conduzidos com o reator em estado estacionário (0 rpm), a 3 e a 6 rpm. Nos ensaios com movimentação do reator, a rotação foi iniciada no início da inertização, sendo desligada quando o sistema iniciou o resfriamento. Também foram conduzidos experimentos de pirólise do BSNF para verificar a influência da velocidade superficial do gás de inerte (vazão de gás inerte) sobre o rendimento dos produtos. Os ensaios foram conduzidos à velocidade de rotação ótima.

A Tabela 6 compila os parâmetros operacionais dos ensaios.

Tabela 6. Parâmetros operacionais para os ensaios com variação da vazão de gás inerte (próprio autor).

Ensaio	Fluxo de gás inerte (L/min)	Velocidade superficial* (cm/s)	Tempo de residência no reator* (s)
A	0,25	0,53	97
B	0,75	1,60	32
C	1,25	2,66	19

* - valores obtidos considerando a média entre as temperaturas ambiente (25°C) e final do processo (500°C).

Após a temperatura do reator (etapa de resfriamento) atingir 40°C (para evitar combustão espontânea do char formado), o fluxo de gás inerte foi interrompido e o char coletado e pesado, a fim de se determinar o rendimento em char.

O rendimento de bio-óleo foi determinado através da pesagem do sistema de borbulhadores (com álcool isopropílico) antes e depois do processo de pirólise. O ganho de massa do sistema foi considerado como bio-óleo condensado. O rendimento dos gases não condensáveis foi obtido a partir do balanço de massa.

3.2.3 Análise estatística

Para se avaliar o efeito da velocidade de rotação sobre o rendimento dos produtos no processo de pirólise, utilizou-se um planejamento experimental em três níveis, em triplicata. Para a avaliação do efeito da vazão de gás inerte (velocidade superficial do gás inerte) sobre o rendimento em bio-óleo foram conduzidos experimentos em duplicata, em três níveis. Utilizou-se o mesmo planejamento (duplicatas pirolisando o BSNF e o farelo a taxa de rotação e vazão de inerte ótimas) para determinar a influência da pirólise do BSNF e do farelo no rendimento em produtos. A análise utilizada nas duas avaliações foi a ANOVA *One-way*, com intervalo de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$). As médias entre os grupos foram comparadas pelo teste de comparação múltipla de médias de Duncan.

3.2.4 Extração e purificação do bio-óleo

O bio-óleo obtido no processo de pirólise, devido às condições operacionais do sistema de condensação, está diluído em álcool isopropílico, o qual precisa ser removido para a determinação dos seus parâmetros físico-químicos. A mistura obtida (bio-óleo + álcool

isopropílico) foi evaporada em um evaporador rotativo (rotavapor) Fisatom, modelo 801, com manômetro acoplado à bomba de vácuo do sistema, a fim de remover o álcool isopropílico da mistura. Aplicou-se vácuo ao sistema (pressão interna absoluta do rotavapor em torno de 160 mmHg, ou 21 kPa), operando-o à temperatura de $50\pm 5^\circ\text{C}$. À temperatura de 50°C , a pressão de vapor do álcool isopropílico é de 21 kPa e da água é de 12,3 kPa. Durante a separação o rotavapor permaneceu com uma rotação de 30 rpm. A temperatura do banho foi monitorada com um termômetro de vidro, Incoterm, resolução de 1°C e escala de -10 a 150°C .

Para a realização da análise elementar da fração orgânica do bio-óleo, a água presente no bio-óleo foi extraída utilizando etanol 95% v/v P.A., misturado na proporção 1:1 v/v. A mistura (bio-óleo + etanol) foi evaporada em evaporador rotativo, a $75\pm 5^\circ\text{C}$ e 21 kPa. A temperatura foi monitorada com termômetro de vidro. A limpeza do rotavapor foi realizada utilizando água e acetona comercial.

3.2.5 Caracterização dos produtos

3.2.5.1 Caracterização dos gases não condensáveis

A caracterização dos gases não condensáveis foi realizada através da técnica de cromatografia gasosa (GC). Um cromatógrafo gasoso, Dani Master GC, provido de Detector por Condutividade Térmica (TCD) foi utilizado para análise dos gases não condensáveis ($\text{H}_2/\text{CO}/\text{CH}_4/\text{CO}_2$). Foi utilizada uma coluna capilar da Supelco® Analytical, modelo Carboxen™ 1006, com comprimento de 30 m, 0,53 mm de diâmetro interno e 30 μm de espessura de filme. A coluna era do tipo empacotada, de sílica fundida e com fase estacionária composta por peneiras moleculares de carbono. Utilizou-se para as injeções das amostras uma microseringa da marca Hamilton, Gastight, com agulha removível e volume de 1 mL.

Para as determinações dos quatro gases utilizou-se temperatura de forno de 35°C ; temperatura do injetor e detector de 100°C ; volume de gás injetado de 0,5 mL; fluxo de gás de arraste de 3 mL_N/min e detector TCD. Para a determinação de H_2 , o gás de arraste utilizado foi nitrogênio e a razão de Split foi 1:5. Na determinação de $\text{CO}/\text{CH}_4/\text{CO}_2$, o gás de arraste utilizado foi hélio e a razão de Split foi 1:20. A análise para cada método durou 18 minutos.

Dois padrões foram utilizados para a calibração do equipamento e a construção das curvas analíticas: o primeiro padrão contendo 10,1% mol/mol de H_2 , 20,1% de CO e 69,8% de CO_2 e o segundo contendo 39,99% mol/mol de H_2 , 5,06% de CO e 54,95% de CO_2 .

3.2.5.2 Caracterização do biochar

O biochar foi caracterizado de acordo com as mesmas normas e técnicas utilizadas para a caracterização da biomassa. A capacidade de troca de cátions (CTC) foi determinada de acordo com a norma ASTM D7503-10. O poder calorífico superior (PCS) do biochar foi determinado de acordo com a norma ASTM D5865-13. O pH foi determinado de acordo com a norma ASTM D4980-03, com um pHmetro com eletrodo combinado tipo Ag/AgCl de vidro e termocompensador, Digimed, modelo DM-22. Utilizou-se a proporção de 1 g de material em 10 mL de água destilada deionizada (10% m/v). A condutividade elétrica foi determinada da mesma forma que o pH, utilizando um condutivímetro, Digimed, modelo DM-32, e célula de platina com constante de 1,0 cm⁻¹.

3.2.5.3 Caracterização do bio-óleo

As amostras de bio-óleo são compostas das seguintes frações: vapores condensados nos borbulhadores (bio-óleo), água e álcool isopropílico. Para cada análise específica das amostras de bio-óleo foram utilizadas frações distintas do bio-óleo.

A Figura 12 apresenta as frações de bio-óleo utilizadas em cada análise de caracterização.

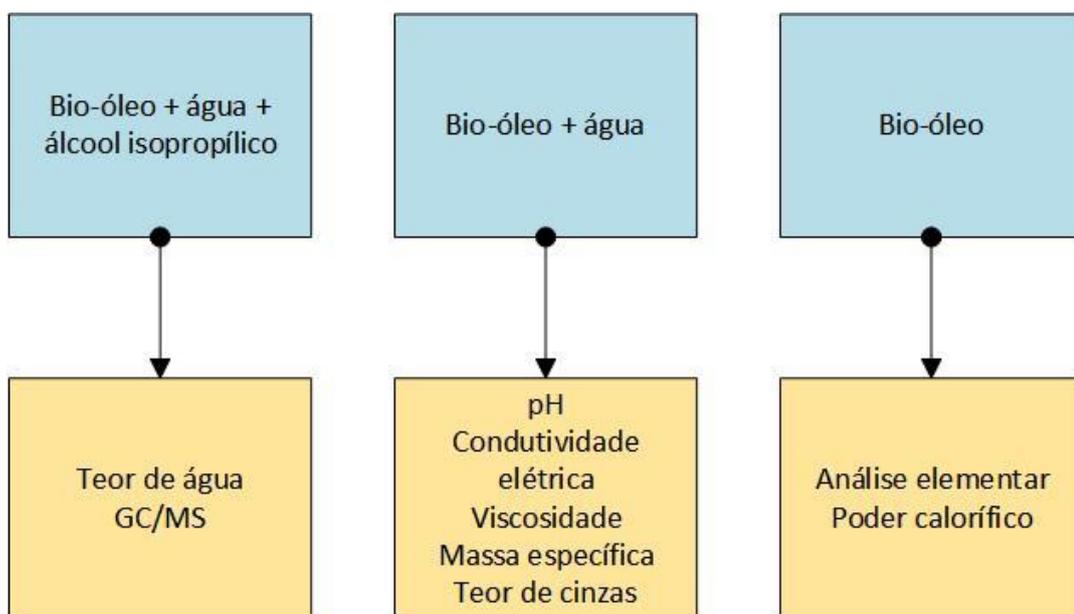


Figura 12. Frações utilizadas na caracterização do bio-óleo (próprio autor).

A caracterização química do bio-óleo foi realizada a partir de cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas (GC/MS) e de análise elementar. A análise elementar seguiu a mesma metodologia de análise da biomassa (BSNF), com o álcool isopropílico e a água removidas por rotaevaporação.

A análise de GC/MS foi realizada em um cromatógrafo gasoso Hewlett Packard, modelo 6890; acoplado a detector seletivo de massas Hewlett Packard 6890/MSD5973, equipado com software HP Chemstation e biblioteca Wiley 275. Foi utilizada uma coluna HP-5 (30 m x 250 μ m), com 0,25 μ m espessura de filme (Hewlett Packard, Palo Alto, USA). O programa de temperatura utilizado foi 40°C por 10 minutos; 40 para 250°C a 5°C/min; 250°C por 20 min.; temperatura do injetor de 220°C e da interface de 250°C; razão de split 1:5, usou-se hélio como gás de arraste a 56 kPa; fluxo de 1,0 mL/min; energia de ionização de 70 eV. Os parâmetros físico-químicos de importância para as diversas aplicações do bio-óleo são a viscosidade, a massa específica, o pH, teor de cinzas e os poderes caloríficos inferior e superior (BOATENG, 2014, LETHO et al., 2013, NAYAN; KUMAR; SINGH, 2012). A massa específica correlaciona a massa do bio-óleo em função de seu volume. Compostos com massas específicas elevadas podem causar dificuldades no transporte e bombeamento de fluidos. Em geral, a massa específica do petróleo bruto é em torno de 70-80% da massa específica do bio-óleo (ABEDI et al., 2015, BRIGDWATER, 2012, LETHO et al., 2013).

Os seguintes parâmetros físico-químicos do bio-óleo foram determinados: viscosidade, massa específica, pH, teor de cinzas e poder calorífico. Todos os referidos parâmetros foram determinados após a separação do álcool isopropílico no rotavapor. O teor de água foi determinado com o bio-óleo diluído em álcool isopropílico, sendo que o álcool foi descontado do cálculo do teor de água.

A determinação da massa específica do bio-óleo foi realizada através da medição de uma alíquota de 5 mL de bio-óleo com um instrumento volumétrico calibrado (micropipetador), e posterior pesagem deste volume em balança analítica, em ambiente com temperatura controlada (20°C). A massa específica foi obtida pela divisão da massa pelo volume da alíquota.

A determinação do pH do bio-óleo foi conduzida segundo a norma ASTM D4980-03. O bio-óleo foi diluído com água destilada deionizada, na proporção 1:10 (10% v/v). Utilizou-se um agitador magnético e béquer de vidro, a fim de agitar a amostra para promover maior homogeneidade da mistura. O pHmetro foi calibrado antes das leituras, com soluções-tampão padrão (pH 4,00 e 7,00). A condutividade elétrica do bio-óleo foi determinada a partir da mesma mistura utilizada na determinação do pH, utilizando um condutivímetro digital.

A viscosidade dinâmica foi determinada com um viscosímetro tipo Brookfield, BrasEq, modelo LVDVII+, spindle S18, a 30 rpm e 20°C. A viscosidade cinemática foi calculada pela razão entre a viscosidade dinâmica e a massa específica do bio-óleo.

O teor de cinzas segue a mesma metodologia adotada para a biomassa. O teor de água do bio-óleo foi determinado pelo método volumétrico de Karl Fischer, de acordo com a norma ASTM E203-08, utilizando um titulador automático.

O poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) foram calculados a partir dos dados de análise elementar, de acordo com as equações 2 e 3.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA (BSNF)

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise imediata, teores de extrativos e composição de macromoléculas do BSNF.

Tabela 7. Resultados (% m/m em base seca) das análises imediata, extrativos e composição da parede celular do BSNF (próprio autor).

Parâmetro	Média	Desvio-padrão
Análise imediata		
Umidade	6,324	0,020
Cinzas	5,322	0,018
Carbono fixo	14,237	0,090
Matéria volátil	80,445	0,090
Composição química		
Extrativos em etanol/benzeno	23,900	0,070
Extrativos em hexano (<i>óleo residual</i>)	19,625	0,090
Celulose	3,552	0,368
Hemicelulose	4,153	0,417
Lignina	5,958	0,606
Proteína	37,556	0,269

O BSNF apresentou elevados teores de proteínas e de extrativos em solventes orgânicos. Parte dos extrativos em solvente eram oriundos do óleo residual remanescente do processo de extração por prensagem. O teor de umidade foi baixo quando comparado a outras biomassas lignocelulósicas, que em geral possuem mais que 10% m/m de umidade (LETHO et al., 2014). Sousa et al. (2009), que em seu trabalho caracterizaram sementes e tortas de pinhão manso, nabo forrageiro e crambe, obtiveram um teor de umidade de 8,63% (m/m). Santos et al. (2010), em trabalho a fim de caracterizar propriedades do farelo de nabo forrageiro para alimentação em piscicultura, determinaram a umidade da biomassa em 8,72% m/m. Sukovski (2014) determinou teor de umidade de 7,98% (m/m) para o BSNF *in natura*. O menor valor de umidade obtido neste trabalho é possivelmente devido à secagem anterior à moagem da biomassa.

O teor de cinzas no BSNF *in natura* encontrado por Sousa et al. (2009) foi de 4,87% (m/m), enquanto Sukovski (2014) determinou um teor de 5,68% m/m. Como este parâmetro indica o teor de minerais presente na biomassa, as condições nutricionais da cultura, bem como o estágio de crescimento da mesma e a presença de doenças ou fatores inibitórios, influenciam

na absorção dos nutrientes (Ca, Mg, P, K, etc.), variando a concentração dos mesmos nos tecidos vegetais e alterando o teor de cinzas obtidas (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997). Em relação ao teor proteico do BSNF, Sousa et al. (2010) determinaram 45,66% (m/m), enquanto que Sukovski (2014) determinou 39,11% m/m.

O teor de matéria volátil obtido neste estudo foi de 80,45% (m/m) e o teor de carbono fixo de 14,24% (m/m). Ucar e Ozkan (2008), caracterizando torta de semente de colza, reportaram teor de matéria volátil de 67,31% m/m e carbono fixo de 15,80% (m/m). Smets et al. (2011), também trabalhando com bagaço de semente de colza, obtiveram teores de matéria volátil de 75,50% (m/m) e de carbono fixo de 18,10% (m/m). O carbono fixo é um parâmetro importante, uma vez que é a base de formação do *char* no processo pirolítico, enquanto que a matéria volátil é a fração de carbono que volatiliza como as frações líquida e gasosa (vapores pirolíticos) (BASU, 2010, BOATENG, 2014, DE CONTO et al., 2016, BRIGDWATER, 2012).

O teor de extrativos, determinado por Sukovski (2014) em BSNF utilizando etanol 95% v/v como extrator, foi de 24,97% (m/m). As diferenças podem ser oriundas das soluções extratoras diferentes, que extraem diferentes substâncias com diferentes eficiências. O óleo, cujo teor é muito variável e também é determinado como extrativo, pode levar a grandes variações na determinação deste parâmetro da biomassa.

O impacto do tempo sobre a extração de óleo do BSNF foi avaliado. Foram conduzidas extrações com hexano em soxhlet durante 1, 3 e 5 horas. A Figura 13 apresenta os resultados obtidos nas referidas extrações com solvente.

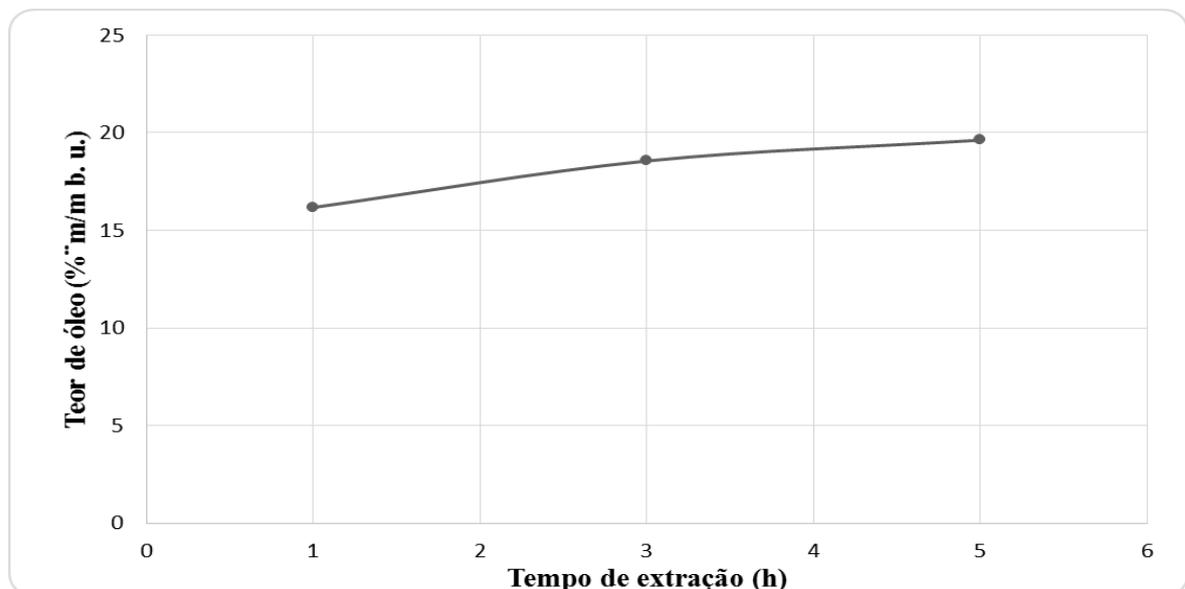


Figura 13. Curva de extração obtida com dados de 1, 3 e 5 horas de extração com hexano em soxhlet (próprio autor).

A partir dos resultados dos experimentos de extração com hexano, observou-se que o teor de extrativos em hexano tende a ficar constante para tempos superiores a 3 horas (em torno de 20% m/m). Sousa et al. (2009) obtiveram teor de extrativos em hexano para o bagaço de nabo forrageiro de 11,73% (m/m). Os extrativos em hexano são comumente considerados como ‘óleo residual’ pelo jargão da indústria. Segundo Sousa et al (2009), o teor de óleo fixo residual pode variar consideravelmente, uma vez que a eficiência de extração do óleo depende da composição da matéria prima e do equipamento extrator.

A Tabela 8 apresenta a composição elementar do BSNF, comparando-os com dados de Sousa et al. (2009) e Carvalho et al (2009).

Tabela 8. Composição elementar e mineral do BSNF, comparado com os dados de Sousa et al. (2009) e Carvalho et al. (2009) – (próprio autor).

Elemento	Unidade ¹	Este trabalho	Sousa et al. (2009)	Carvalho et al. (2009)
Carbono	% m/m	47,97	-	-
Hidrogênio	% m/m	8,50	-	-
Oxigênio ²	% m/m	31,88	-	-
Nitrogênio	% m/m	6,43	-	5,90
Enxofre	% m/m	2,09	-	-
Fósforo	g/kg	10,01	-	31,66
Potássio	g/kg	10,94	12,10	15,00
Cálcio	g/kg	3,44	4,52	4,54
Magnésio	g/kg	4,61	4,71	3,07
Cloro	g/kg	2,31	-	-
Sódio	mg/kg	68,22	214,20	-
Manganês	mg/kg	39,52	29,60	31,40
Cobre	mg/kg	56,55	12,90	6,40
Zinco	mg/kg	4,74	71,20	58,10
Ferro	mg/kg	431,80	92,60	-
Boro	mg/kg	7,28	24,10	12,10

¹ - em base úmida; ² - por diferença

O BSNF apresentou C, H e O como componentes majoritários. A concentração de nitrogênio no BSNF foi elevada, tendo em vista a presença de proteínas em sua composição. O BSNF apresentou concentração de enxofre superior à observada em biomassas lignocelulósicas. P, K, Cl, Ca e Mg, devido à importância metabólica, apareceram em concentrações de g/kg. Outros metais, como Fe, Mn, Cu, B e Zn, são oligoelementos que existem em baixas concentrações (mg/kg) na biomassa (CHAMMOUN; GELLER; DAS, 2013, MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997).

A literatura cita a utilização do nabo forrageiro como planta de cobertura devido à absorção e concentração de nutrientes de difícil assimilação (P, S) ou que são facilmente

lixiviados ou volatilizados (N). Estes minerais, quando da decomposição da planta, são reincorporados ao solo, aumentando sua fertilidade e os tecidos da planta acabam por aumentar o teor de matéria orgânica (húmus) presente no solo (ÁVILA; SODRÉ, 2013, MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997).

As razões molares H/C e O/C da biomassa são importantes para o processo de pirólise, pois quanto menor a razão H/C, maior a tendência à formação de PAH's e de aromatização do bio-óleo devido à formação de instaurações (LETHO et al., 2014, MAITY, 2014). O BSNF apresentou razões molares H/C e O/C de 2,11 e 0,50, respectivamente. Dadas razões são típicas para biomassa no diagrama de Van Krevelen. No entanto, o BSNF apresentou maior razão H/C do que as biomassas lignocelulósicas convencionais ($1,0 < H/C < 1,7$), devido à presença de óleo fixo, que é altamente hidrogenado e que tende a aumentar a razão H/C da fração (BOATENG, 2014, STEDILE et al., 2015).

Os teores de enxofre e nitrogênio na biomassa também possuem grande importância prática, uma vez que estes elementos, dependendo do tipo de finalidade empregada para o bio-óleo gerado, podem gerar compostos poluentes (óxidos de nitrogênio e enxofre em processos de combustão). O nitrogênio tem um papel importante na pirólise, pois devido à sua nucleofilicidade, tende a remover oxigênio da biomassa na forma de água, reduzindo a sua participação no bio-óleo. Isto, porém, acaba por reduzir a razão H/C da fração orgânica do bio-óleo, aumentando a aromatização do mesmo (BOATENG, 2014, BRIGDWATER, 2011, JENDOUBI et al., 2011).

Mortensen et al. (2011) reportaram o papel de metais já presentes na biomassa (em especial Ca, K, Mg e Na) como catalisadores de reações secundárias, que reduzem o rendimento de bio-óleo, e conseqüentemente aumentam o rendimento de gases não-condensáveis. Jendoubi et al. (2011) reportaram o papel dos aerossóis (contendo parte da fração inorgânica da biomassa, que se concentra no produto sólido) como catalisadores de reações de craqueamento e polimerização. A presença de aerossol é resultado do efeito de arraste do gás inerte sobre a biomassa em decomposição. A ocorrência destas reações acaba por tornar o bio-óleo gerado mais difícil de ser melhorado para utilização posterior.

Os micronutrientes (Cu, Zn, Fe, Mn, Na, B), embora possuam papel catalítico, devido a sua baixa concentração (mg/kg), apresentaram pouca influência na catálise do craqueamento dos vapores pirolíticos. A literatura reporta o uso de Cu, Zn, Fe e Mn em suportes de zircônia e alumina como possíveis catalisadores de reações secundárias (inclusive, para melhoramento catalítico do bio-óleo), com eficiência variada (MORTENSEN et al., 2011, PARK et al., 2009).

A análise termogravimétrica (TGA/DTG) do BSNF é apresentada na Figura 14.

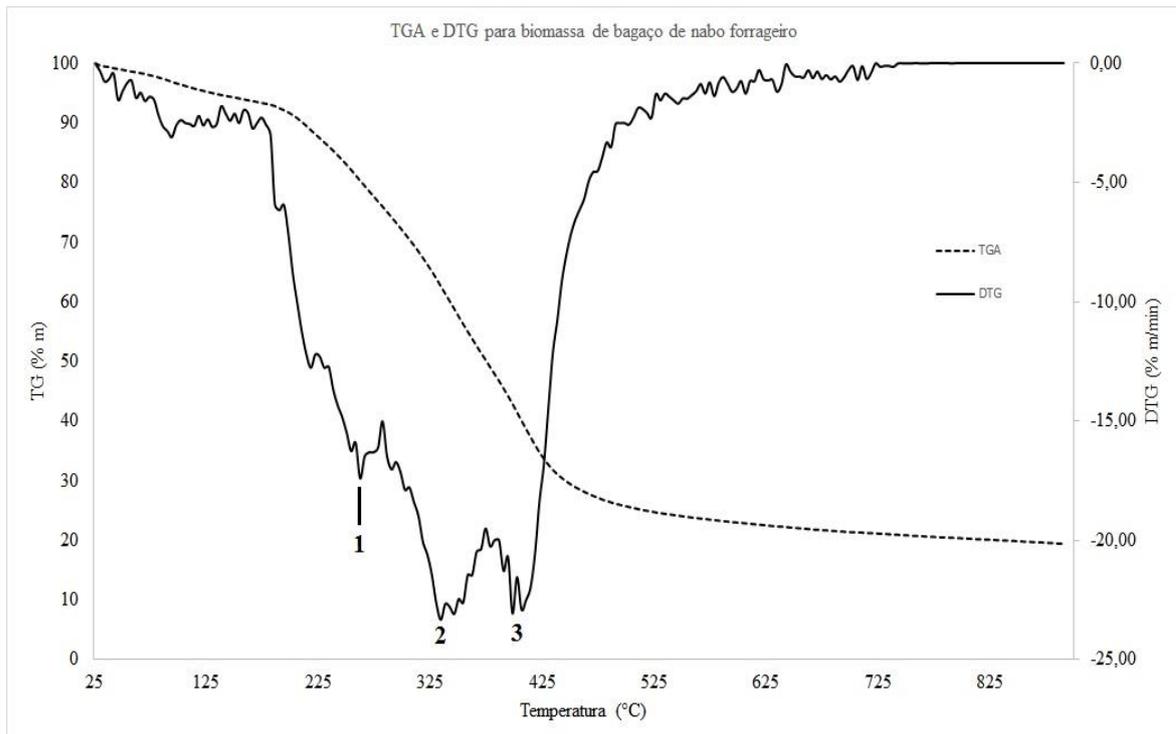


Figura 14. Gráfico de TGA (tracejada) e DTG (contínua) da biomassa de BSNF (próprio autor).

A curva da derivada primeira (DTG) do BSNF apresenta três picos de taxa de perda de massa. Os referidos picos devem estar associados aos extrativos (23,9% m/m), proteínas (40,2% m/m) e constituintes da parede celular (13,7% m/m).

Na Figura 14 é possível observar um pico (1) a aproximadamente 250°C, correspondendo à evaporação e à degradação dos extrativos presentes na biomassa. Em temperaturas próximas a 220-280°C iniciou-se a evaporação e degradação do óleo fixo da biomassa (LAPPI; ALÉN, 2011).

O segundo pico (2) ocorre a cerca de 330°C, indicando a degradação de parte do material proteico da biomassa, bem como da celulose e hemicelulose presentes no material. O terceiro pico (3) ocorre a cerca de 400°C, possivelmente associado a degradação da lignina e do material proteico mais refratário presente (aminoácidos aromáticos) (BRAGA et al., 2014, LAPPI; ALÉN, 2014, SMETS et al. 2013, UCAR; OSKAN, 2008).

Smets et al. (2011) conduziram ensaios termogravimétricos (TGA/DTG) da torta de semente de colza. Os autores observaram um comportamento semelhante ao do BSNF. Os autores relataram que os picos da curva DTG observados a 217, 272, 338 e 378°C corresponderam às etapas de degradação da fração proteica e dos constituintes da parede celular

(celulose, hemicelulose e lignina). Ainda segundo os autores, o pico a 338°C correspondeu à taxa máxima de volatilização do óleo fixo presente na torta, que acaba sendo incorporado como bio-óleo durante o processo de pirólise. Os autores também relatam a baixa degradação dos ácidos graxos volatilizados devido à rápida saída dos mesmos da zona quente do reator.

Ucar e Ozkan (2008), também trabalhando com torta de semente de colza, apresentaram dados de DTG com a presença de apenas um grande pico a cerca de 325°C e de um semipico a cerca de 210°C. Os autores citam que o semipico a 210°C corresponderia à degradação da hemicelulose do material, enquanto que o pico a 325°C corresponderia à degradação da celulose e lignina e à volatilização do óleo presente na biomassa. Observa-se, que neste estudo, à temperatura de 500°C, ocorreu a pirólise completa da torta de colza.

A temperatura onde a DTG foi máxima situou-se entre 320 e 430°C, correspondendo à temperatura de degradação da maioria dos constituintes da biomassa, gerando vapor pirolítico (SMETS et al., 2013). A cerca de 500°C, o processo de decomposição e craqueamento da biomassa já atingiu seu ápice, onde se observa que a curva de DTG e, conseqüentemente, a perda de massa, tem tendência decrescente. Temperaturas maiores, embora permitam a quebra de compostos refratários, geram reações secundárias no vapor, reduzindo o rendimento em bio-óleo, além do dispêndio energético envolvido (BOATENG, 2014).

4.2 AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO EM PRODUTOS DO BSNF

4.2.1 Efeito da velocidade de rotação sobre rendimento em produtos

A velocidade de rotação do reator foi modificada em três níveis (0, 3 e 6 rpm), mantendo-se constante a vazão de inerte em 0,75 L/min.

A Tabela 9 apresenta os resultados para cada nível e replicata, com a média e desvio padrão de cada conjunto de ensaios.

Tabela 9. Rendimento médio¹ em produtos das reações de pirólise para cada nível de rotação (próprio autor).

Nível	Rendimento em char (% m/m)	Rendimento em gases não condensáveis (% m/m)	Rendimento em bio-óleo (% m/m)
0 rpm	26,00±0,16 ^a	16,20±2,09 ^a	57,80±1,09 ^b
3 rpm	24,89±0,30 ^b	14,13±1,09 ^a	60,99±0,79 ^a
6 rpm	24,90±0,09 ^b	13,45±0,43 ^a	61,74±0,65 ^a

¹ - As médias em coluna seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa estatística quando comparadas pela comparação múltipla de médias de Duncan (Apêndice 1).

O aumento da velocidade de rotação reduziu o rendimento em biochar. A rotação do reator promoveu a liberação dos vapores primários de pirólise, reduzindo seu tempo de residência no reator e reduzindo as reações secundárias. A rotação, pelo efeito de mistura da biomassa, também promoveu uma melhor transferência de calor (BRIGDWATER; PEACOCKE, 2000, CHA et al., 1991). Em um leito circulante com tamanho de partícula aproximadamente uniforme, os campos de velocidade resultantes da rotação do leito e a própria autodifusão melhoraram a condutividade térmica efetiva do mesmo, reduzindo os gradientes de temperatura do leito (BOATENG; BARR, 1996, DE CONTO et al., 2016). A maior transferência de calor diminuiu o gradiente de temperatura no interior do leito; a movimentação da biomassa no leito também auxiliou na liberação dos vapores primários de pirólise, desfavorecendo as reações secundárias (craqueamento, despolimerização e *recharring*).

A velocidade de rotação (3 rpm) provocou um aumento do rendimento da fração líquida (bio-óleo) em relação ao reator sem rotação (0 rpm), enquanto que o aumento da velocidade de rotação (de 3 para 6 rpm) não alterou de forma significativa o rendimento em bio-óleo. Os fornos rotativos industriais operam a rotações em torno de 2 a 3 rpm, indicando que o uso de rotações baixas não prejudicou o rendimento em bio-óleo do BSNF. Desta forma, considerou-se 3 rpm como a velocidade de rotação ótima para a produção de bio-óleo.

4.2.2 Efeito da vazão de inerte sobre o rendimento em produtos

Uma vez determinada a velocidade ótima de rotação do reator (3 rpm), ensaios de pirólise foram realizados em duplicatas para três níveis de vazão de gás inerte (N₂). As seguintes vazões de gás inerte foram avaliadas (a 25°C): 0,25; 0,75 e 1,25 L/min.

A Tabela 10 apresenta os rendimentos em produtos obtidos nos referidos ensaios.

Tabela 10. Rendimento médio¹ em produtos das pirólises em cada nível de vazão de inerte (próprio autor).

Nível	Rendimento em char (% m/m)	Rendimento em gases não condensáveis (% m/m)	Rendimento em bio-óleo (% m/m)
0,25 L/min	25,79±0,15 ^a	13,83±0,06 ^a	60,39±0,21 ^b
0,75 L/min	24,83±0,40 ^a	14,41±1,38 ^a	61,27±0,28 ^b
1,25 L/min	25,74±0,21 ^a	11,05±0,37 ^a	63,22±0,57 ^a

¹ - As médias em coluna seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa estatística quando comparadas pela comparação múltipla de médias de Duncan (Apêndice 1).

As referidas vazões correspondem aos seguintes tempos de residência do gás inerte no interior do reator: 97; 32 e 19 s, respectivamente. Para a determinação dos referidos tempos de

residência foi considerado que o gás inerte é alimentado no reator à temperatura ambiente (25°C) e sai do reator à temperatura de pirólise (500°C). O volume específico do gás inerte foi obtido pela equação de estado de gás ideal à temperatura média no reator.

Observou-se que o aumento da vazão de gás inerte provocou um aumento do rendimento em bio-óleo quando a vazão de gás inerte aumentou de 0,75 para 1,25 L/min. O incremento do rendimento de bio-óleo estaria associado ao menor tempo de residência dos vapores pirolíticos no interior do reator. O tempo de residência dos vapores no reator é um fator importante para a cinética das reações secundárias (craqueamento dos vapores primários de pirólise e formação de char secundário).

Analisando criticamente a Tabela 10, um aumento de apenas 2,0% no rendimento em bio-óleo para um aumento de mais de 50% da vazão de inerte não justificaria adotar 1,25 L/min como a vazão de inerte ótima. Desta forma, considerou-se 0,75 L/min como a vazão de inerte escolhida para o processo de pirólise.

Montoya et al. (2015), trabalhando com a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar a 500°C e 50°C/min, obtiveram rendimento em bio-óleo de 70% m/m com vazão de gás inerte (N₂) de 20 L/min; o rendimento aumentou para 78% m/m com vazão de inerte de 40 L/min. Hsu et al. (2015), pirolisando casca de arroz a 600°C e à taxa de alimentação de 20 g/min, obtiveram rendimento em bio-óleo de 19,83% m/m à vazão de inerte (N₂) de 30 L/min, o rendimento em bio-óleo aumentou para 27,14% m/m à vazão de inerte de 40 L/min.

Assim, o incremento do rendimento de bio-óleo com o aumento da vazão de gás inerte (menor tempo de residência) esteve associado ao favorecimento das reações de craqueamento secundário e às reações de formação de char secundário (*recharring*). Entretanto, observou-se que a modificação da vazão de gás inerte não provocou alterações estatisticamente significativas nos rendimentos dos outros produtos gerados (biochar e gases não condensáveis) (BRIGDWATER; MEIER; RADLEIN, 1999).

4.2.3 Efeito do óleo residual da biomassa sobre o rendimento em produtos

O óleo presente na biomassa (com teor de 20% m/m) é um componente importante do BSNF, cuja presença é uma das possíveis causas do elevado rendimento em bio-óleo da biomassa (STEDILE et al., 2015). Para avaliar o impacto no rendimento em produtos da presença do óleo residual na biomassa, realizaram-se ensaios de pirólise a 3 rpm e 0,75 L/min do BSNF e do seu farelo (BSNF isento de óleo).

Na Tabela 11 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de pirólise do BSNF e seu farelo nas condições ótimas de rotação e vazão de inerte.

Tabela 11. Rendimento médio¹ em produtos das reações de pirólise para o BSNF e o seu farelo (isento de óleo residual) a 3 rpm e 0,75 L/min (próprio autor).

Material	Rendimento em char (% m/m)	Rendimento em gases não condensáveis (% m/m)	Rendimento em bio-óleo (% m/m)
BSNF	24,89±0,30 ^b	14,13±1,09 ^b	60,99±0,79 ^a
Farelo de BSNF	31,17±0,55 ^a	19,49±0,17 ^a	49,34±0,72 ^b

¹ - As médias em coluna seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa estatística quando comparadas pela comparação múltipla de médias de Duncan (Apêndice 1).

Segundo Smets et al. (2011; 2013), parte do óleo residual presente na biomassa (BSNF) vaporizou a temperaturas acima de 350°C, sendo recondensado na fração líquida pesada (bio-óleo). Ao contrário dos vapores pirolíticos primários provenientes de outros componentes da biomassa (proteínas, celulose, lignina), o vapor de óleo residual não teria tempo suficiente para reagir e craquear, mesmo quando na zona quente do reator. Lappi e Alén (2011), trabalhando com a pirólise de ácidos graxos com cadeias entre doze e vinte átomos de carbono, também observaram este comportamento.

De acordo com os experimentos, há uma redução significativa do rendimento de bio-óleo, acompanhado de um incremento dos rendimentos de char e gases não condensáveis. A ausência de óleo residual no farelo do BSNF reduziu a massa dos vapores ao longo da reação, aumentando o tempo de residência destes vapores no interior das partículas. A redução do tempo de residência dos voláteis formados na pirólise primária limitou a formação de gases não condensáveis e vapor de água (DI BLASI, 1993; NEVES et al., 2011).

O aumento do rendimento dos gases não condensáveis no experimento com o farelo de BSNF pode estar associado ao maior tempo de residência dos voláteis formados na pirólise primária no interior das partículas, favorecendo as reações primárias. O aumento do rendimento de char também pode estar associado ao maior tempo de residência dos vapores pirolíticos no interior das partículas, favorecendo a formação de char secundário (*recharring*).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR

A literatura cita a utilização do biochar para diferentes aplicações, entre elas a sua utilização para a correção do solo (DE CONTO et al., 2016), bem como para a produção de carvão ativado, ou ainda como matéria-prima para a produção de peneiras moleculares de

carbono (JUNG; KIM, 2014).

A Tabela 12 apresenta os resultados da caracterização do biochar obtido a 0, 3 e 6 rpm e 0,75 L/min.

Tabela 12. Caracterização do biochar obtido para cada velocidade de rotação (próprio autor).

Parâmetro	Biochar		
	0 rpm	3 rpm	6 rpm
Análise elementar (% m/m; base seca)			
Nitrogênio (N)	8,13	7,97	8,02
Carbono (C)	60,68	59,86	60,51
Enxofre (S)	0,73	0,67	0,68
Hidrogênio (H)	2,94	2,78	2,83
Oxigênio (O) ^b	10,09	10,90	10,15
H/C ^a	0,576	0,552	0,556
N/C ^a	0,115	0,114	0,114
O/C ^a	0,125	0,137	0,126
Análise imediata (% m/m; base seca)			
Umidade	4,30	4,36	4,27
Cinzas	17,43	17,82	17,81
Matéria Volátil	22,85	22,42	22,04
Carbono Fixo ^b	55,42	55,40	55,89
Análise de metais e não-metais (g/kg)			
Potássio (K)	35,73	34,67	35,73
Cálcio (Ca)	9,72	10,13	10,30
Magnésio (Mg)	14,02	14,42	14,67
Sódio (Na)	0,22	0,20	0,18
Ferro (Fe)	1,68	1,79	2,15
Zinco (Zn)	0,015	0,017	0,015
Cobre (Cu)	0,18	0,19	0,19
Boro (B)	0,034	0,031	0,028
Manganês (Mn)	0,14	0,15	0,17
Fósforo (P)	28,01	30,18	29,54
Poder calorífico superior (MJ/kg)	22,16	20,77	21,33
Capacidade de troca de cátions (cmol_c/kg)	77,90	76,95	69,86
pH (adim.)	8,78	9,12	9,02
Condutividade elétrica (μS/cm)	105,6	93,6	88,4

^a - razão atômica; ^b - obtido por diferença.

A partir da Tabela 12 é possível observar que a modificação da velocidade de rotação não provocou mudanças importantes na composição dos biochars. O biochar obtido a 3 rpm apresentou o maior pH, enquanto que o biochar a 0 rpm apresentou os maiores valores de condutividade elétrica (CE) e capacidade de troca de cátions (CTC). A condutividade elétrica

elevada provocaria excesso de salinidade no solo, enquanto a CTC está associada à capacidade do solo em reter cátions (evitando sua lixiviação e percolação pelo perfil) e trocálos, agindo como uma resina de troca iônica.

Valores de CE altos acarretam em problemas de salinidade no solo, tornando-o muito salino e impedindo a germinação e desenvolvimento das plantas. A literatura cita valores de CE/salinidade de até 3.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ como adequados para o desenvolvimento das plantas no solo. Em culturas irrigadas em substrato e em hidroponia, considera-se este limite como 2.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. No entanto, como o biochar será aplicado no solo em dosagens baixas, mesmo que o material possua uma CE muito maior que 3 mS/cm , este não afetaria a CE do solo de forma importante (DE CONTO et al., 2016, MALAVOLTA et al., 1997, NOVAIS et al., 2007).

A CTC média de solos argilosos encontra-se entre 10 e 15 cmol_e/kg , sendo que os solos arenosos possuem teores ainda menores. Valores maiores de CTC no biochar são benéficos, pois auxiliam na retenção de íons que poderiam ser lixiviados pela chuva por escoamento superficial ou por percolação pelo perfil (NOVAIS et al., 2007).

Ucar e Ozkan (2008) reportaram a seguinte composição elementar (% m/m) para biochar de torta de semente de colza a 500°C: 56,48% de C; 3,22% de H; 7,52% de N; 0,23% de S e 32,55% de O, com razões molares H/C, O/C e N/C de 0,68; 0,43 e 0,11; respectivamente, e poder calorífico superior (PCS) de 23,88 MJ/kg. Observou-se que os biochars obtidos nos experimentos apresentaram menor PCS e teores menores de H e O e teores maiores de N, S e C. A razão H/C foi menor do que a citada na literatura, enquanto que a razão O/C foi inferior. A razão N/C apresentou-se praticamente igual. A razão H/C é mais importante do ponto de vista energético; no entanto a razão mais elevada indica um menor grau de aromatização dos produtos, reduzindo o teor de PAH's, o que é benéfico ao solo (CELY et al. 2015, ENDERS et al., 2012 ZHOU et al., 2014). A razão N/C está ligada ao teor de nitrogênio presente no biochar que pode ser disposto no solo, além do teor de nitrogênio bruto do biochar. Elevadas razões N/C indicariam maior teor de nitrogênio disposto no solo em proporção ao carbono. A razão O/C baixa indicaria a remoção do oxigênio do biochar durante a pirólise. Dada razão mais baixa indica menor presença de grupamentos polares no biochar, reduzindo sua CTC (DE CONTO et al., 2016, NOVAIS et al., 2007).

As concentrações de macro e micronutrientes não se modificaram de forma significativa com a variação da velocidade de rotação. As concentrações de N (aprox. 8% m/m), P (aprox. 30 g/kg), K (aprox. 35 g/kg), Ca (aprox. 10 g/kg) e Mg (aprox. 14 g/kg), são importantes para disponibilizar macro e micronutrientes às plantas (DE CONTO et al., 2016).

O teor de macronutrientes é importante, uma vez que será o parâmetro pelo qual seria calculada a quantidade de biochar que deve ser disposta e incorporada ao solo para aumento da sua fertilidade. A quantidade a ser aplicada depende da demanda da cultura e da própria fertilidade do solo. Em geral, as plantas têm grande necessidade de N, P, K, Ca e Mg, enquanto que o S pode ser obtido através do ar ou por reações de oxirredução microbiana no solo. O N amoniacal é facilmente lixiviado e perdido por volatilização, especialmente em solos alcalinos. O nitrato é a espécie nitrogenada principalmente absorvida pelas plantas (CELY, 2015, MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997; NOVAIS et al., 2007).

A importância do teor de micronutrientes (Cu, Zn, Mn, Fe, B, Na, Mo) depende do cultivo. Teores muito elevados podem causar toxidez, porém o intervalo entre níveis de produção e tóxicos podem ser muito grandes, dependendo da química do solo, suscetibilidade das plantas e da incorporação do biochar pelo solo. Em geral, culturas de grãos têm pouca necessidade de micronutrientes (os teores naturais no solo já suprem a necessidade), enquanto que hortaliças e frutíferas têm alta demanda por micronutrientes, em especial boro (ENDERS et al., 2012, MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997, NOVAIS et al., 2007).

Em geral, o pH do biochar aumentou com o aumento da temperatura de pirólise (aumento do teor de cinzas com o aumento da temperatura). O pH alcalino dos biochars (8,78 – 9,12) é devido à formação de óxidos e hidróxidos de Ca, Mg, Na e K, como ocorre nas cinzas de combustão (JENDOUBI et al., 2011). A velocidade de rotação não influenciou o pH dos biochar e não houve uma tendência entre o pH e a velocidade de rotação. Bordoloi et al. (2015) cita que biochars com característica alcalina ($\text{pH} > 6$) poderiam ser aplicados no solo, diminuindo a acidez do mesmo e serem utilizados como agente corretivo da acidez do solo.

O fato do processo de pirólise concentrar a fração inorgânica no produto sólido acabou por fornecer um biochar com maior teor de nutrientes que a biomassa. Esse aumento da fração inorgânica, associado à alcalinidade do biochar e à baixa condutividade elétrica do mesmo (considerando o limite de CE de $3.000 \mu\text{S}/\text{cm}$), permite que o mesmo seja utilizado na agricultura, podendo ser aplicado no solo a fim de elevar o pH do mesmo (efeito corretivo), e também fornecer nutrientes às plantas (efeito fertilizante).

A aplicação de biochar no solo também pode conferir melhora às características físicas do mesmo, agindo como condicionador de solo e promovendo uma maior retenção de água, aumento do teor de matéria orgânica, incremento do metabolismo microbiano e da aeração do solo. A disposição do biochar e sua posterior incorporação e decomposição no solo poderia liberar os nutrientes presentes de forma progressiva, dependendo do seu nível de recalcitrância,

impedindo a lixiviação e arraste de nutrientes e minerais presentes no biochar pelas águas superficiais para os lençóis freáticos (CELY et al., 2015, DE CONTO et al., 2016, ENDERS et al., 2012).

A literatura cita que a aplicação de biochar no solo influencia as características físico-químicas do solo, como o pH, porosidade, densidade aparente, CTC e a capacidade de retenção de água do solo. A produção de biochar seria mais atrativa porque é um método mais seguro de tratamento e disposição final de resíduos orgânicos, com vantagens adicionais como a redução do fluxo de rejeitos e obtenção de produtos com aplicações industriais e energéticas das frações líquida e gasosa (OMAR; ROBINSON, 2014).

Porém, a utilidade de um biochar específico para aplicações mais restritas depende de suas propriedades intrínsecas. Biochars com elevado teor de carbono recalcitrante podem atuar como materiais fixadores de carbono, enquanto que os ricos em nutrientes e/ou minerais, ou ainda que apresentam elevadas CTC, podem ser aplicados no solo a fim de melhorar a sua fertilidade (SONG; GUO, 2012; YUAN et al., 2011).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS GASES NÃO-CONDENSÁVEIS

A Tabela 13 apresenta as concentrações (em base livre de nitrogênio) dos gases hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano, em função do tempo de pirólise e da velocidade de rotação do reator.

Tabela 13. Concentrações (% vol./vol. em base livre de N₂) dos gases não-condensáveis para diferentes tempos de pirólise e velocidades de rotação do reator (próprio autor).

Tempo (min)	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
0 rpm				
0	3,52	17,56	12,81	66,11
15	20,68	9,83	35,14	34,35
30	41,92	-	29,47	28,61
3 rpm				
0	28,05	14,58	25,82	31,55
15	25,25	-	16,13	58,62
30	26,12	-	8,75	65,13
6 rpm				
0	2,29	17,80	17,89	62,02
15	24,01	-	10,17	65,82
30	23,22	-	6,21	70,58

Nota: o traço (-) indica ausência do gás na amostra. Temperatura final do experimento 500°C, vazão de gás inerte (N₂) de 0,75 L/min.

A velocidade de rotação influenciou de forma significativa a concentração e o momento de liberação dos gases não condensáveis. No experimento sem rotação do reator (0 rpm) se observa que o CO_2 era o gás presente em maior concentração na coleta realizada no momento que a temperatura final (500°C) é atingida (0 minutos), bem como a concentração de H_2 era baixa. Com o avanço da reação (maiores tempos de pirólise), a concentração de CO_2 diminuiu, enquanto ocorreu aumento da concentração de H_2 . A tendência de redução da concentração de CO e do aumento da concentração de H_2 foi observada para as três velocidades de rotação. O CH_4 , por sua vez, não teve uma tendência, apresentando um pico no meio do processo a 0 rpm e apresentando tendência decrescente com o aumento do tempo a 3 e 6 rpm.

A formação de H_2 a 500°C poderia ser atribuída ao craqueamento de ligações C-H da lignina, bem como resultado dos processos de ciclização e craqueamento dos vapores pirolíticos primários (BOATENG, 2014, STREZOV et al., 2008). O aumento da velocidade de rotação reduziu o tempo de residência dos compostos voláteis na região quente do reator, inibindo as reações de craqueamento e de formação de char secundário. Desta forma, houve uma tendência de redução da formação de H_2 com o aumento da velocidade de rotação. A produção de CO a 500°C poderia ser atribuído à degradação térmica da celulose. A redução da concentração molar de CO poderia estar associado à baixa taxa da reação de craqueamento do alcatrão residual no sólido (DE CONTO et al., 2016).

A produção de CH_4 observada a 500°C poderia estar associada ao craqueamento dos grupos metoxila presentes na lignina e ao craqueamento das cadeias longas dos ácidos graxos que compõem a fração oleosa do BSNF (STEDILE et al., 2015). Strezov et al. (2008) reportaram que a pirólise do capim elefante apresenta uma taxa máxima de lançamento de CH_4 a aproximadamente 500°C . O lançamento do CO_2 seria atribuído principalmente ao craqueamento e reforma dos grupos funcionais carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e carboxila (COOH) e da quebra de cadeias carbônicas mais longas, presentes nos ácidos graxos que compõem a biomassa (LAPPI; ALÉN, 2011, STEDILE et al., 2015).

O elevado teor de CO_2 , combinado a baixos teores de H_2 e CH_4 nas três condições de rotação (com exceção de 0 rpm) e de tempo de pirólise demonstram que a fração não-condensável gerada apresentou baixo poder calorífico e, desta forma, sem aplicabilidade como gás combustível. A grande diluição do H_2 e do CH_4 pelo CO_2 também tornaram esta fração desinteressante para uso industrial ou como fonte destes gases.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO

Os bio-óleos foram caracterizados, a fim de determinar a sua composição química e elementar (CHNOS). Os parâmetros físico-químicos também foram avaliados a fim de identificar características do bio-óleo produzido a diferentes condições operacionais, que pudessem conferir aplicações mais adequadas aos mesmos para uso industrial, síntese de produtos químicos ou bioenergia.

4.5.1 Caracterização química do bio-óleo obtido a diferentes velocidades de rotação

A análise elementar do bio-óleo determinou a composição dos macroatômos (CHNOS) presentes na biomassa (BSNF) e sua distribuição na fração líquida (bio-óleo) em função das diferentes velocidades de rotação. A Tabela 14 apresenta os resultados da análise elementar do bio-óleo obtido a 0, 3 e 6 rpm (com vazão de gás inerte de 0,75 L/min).

Tabela 14. Resultados da análise elementar do bio-óleo (fração orgânica, em base seca) obtido a diferentes velocidades de rotação (análise elementar da biomassa também é reportada na Tabela 8).

Elemento ¹ (% m/m)	Biomassa	0 rpm	3 rpm	6 rpm
Carbono (C)	47,97	64,58	65,32	64,54
Hidrogênio (H)	8,50	9,54	9,56	9,63
Nitrogênio (N)	6,43	8,00	7,87	7,71
Enxofre (S)	2,09	0,57	0,57	0,66
Oxigênio ² (O)	31,88	17,31	16,68	17,46
H/C ³	2,128	1,756	1,740	1,774
O/C ³	0,499	0,201	0,192	0,203
N/C ³	0,115	0,106	0,103	0,102

¹ – Teores desconsiderando a água presente no bio-óleo; ² – Obtido por diferença; ³ – Razão molar.

A variação da velocidade de rotação não provocou mudanças na composição elementar dos bio-óleos, cujas concentrações são semelhantes às reportadas na literatura para o bio-óleo obtido da pirólise do bagaço de semente de colza. A razão H/C do bio-óleo de BSNF foi maior quando comparada à razão H/C do bio-óleo proveniente de biomassas lignocelulósicas (em geral, a razão H/C é menor que 1,5). Uma razão H/C maior indica um menor grau de aromatização do bio-óleo, e pode ser atribuída ao efeito do óleo presente na biomassa, que por possuir grande concentração de hidrogênio em sua composição, reduziu a ciclização e aromatização dos vapores pirolíticos, fornecendo hidrogênio nascente durante as reações secundárias (BASU, 2010; STEDILE et al., 2015).

A baixa razão O/C, que indica o grau de oxigenação e oxidação do bio-óleo, é típica de biomassas lipídicas, associada a uma razão H/C elevada, indica um bio-óleo com PCS maior, o que é energeticamente interessante. A remoção do oxigênio da fração orgânica líquida (baixa razão O/C) tornou o bio-óleo mais adequado em diferentes aplicações. A razão N/C seria importante energeticamente, uma vez que ocorre a liberação do N do bio-óleo na forma de NO_x quando o mesmo é utilizado como combustível. No entanto, a presença do nitrogênio na biomassa é interessante para remoção do oxigênio, devido às características nucleofílicas do nitrogênio (BASU, 2010, MORTENSEN et al., 2011, SUBAGYONO et al., 2016).

Ucar e Ozkan (2008), na pirólise em leito fixo de torta de colza, obtiveram bio-óleos a 500°C com a seguinte composição (% m/m, base seca): 66,80% de C, 8,72% de H, 9,05% de N, 0,59% de S e 14,84% de O, bem como razões molares H/C e O/C de 1,56 e 0,16, respectivamente. Smets et al. (2011), trabalhando com pirólise flash de torta de colza, obtiveram bio-óleos a 450°C e 550°C. O bio-óleo produzido a 450°C apresentou a seguinte composição (% m/m, base seca): 64,4% de C, 9,4% de H, 4,7% de N, 0,9% de S e 20,6% de O, com razões molares H/C e O/C de 1,48 e 0,24, respectivamente. O bio-óleo produzido a 550°C apresentou a seguinte composição (% m/m): 70,2% de C, 10,0% de H, 5,1% de N, 0,6% de S e 14,1% de O, com razões molares H/C e O/C de 1,71 e 0,15, respectivamente. Smets et al. (2013), realizando pirólise lenta de torta de colza sem uso de catalisador a 550°C, obtiveram bio-óleo com a seguinte composição (% m/m): 61,5% de C, 9,1% de H, 5,1% de N, 0,6% de S e 23,7% de O, com razões molares H/C e O/C de 1,78 e 0,29, respectivamente.

A análise de GC/MS visou identificar os principais compostos orgânicos para cada uma das velocidades de rotação. O Apêndice 3 apresenta os cromatogramas das análises de GC/MS do bio-óleo nas três velocidades de rotação do reator.

O bio-óleo produzido a 0 rpm possuiu aromáticos e aromáticos ramificados; a quantidade de alifáticos saturados e insaturados (e em especial, do ácido oleico) foi elevada. Observou-se a presença de nitrilas e amidas, provavelmente provenientes da fração proteica da biomassa. O bio-óleo produzido conteve um elevado teor (24,25% da área) de ácido oleico, que acabou por não ser completamente decomposto pelas reações primárias e secundárias, evaporando e sendo coletado na fração líquida.

Smets et al. (2011, 2013), trabalhando com a pirólise de colza (reator de leito fixo e pirólise *flash*) obtiveram um padrão de comportamento semelhante, com quantidade substancial de ácido oleico no bio-óleo gerado, independentemente da temperatura de pirólise. A presença de alguns compostos alifáticos insaturados, como o 8-heptadeceno, éster metílico do ácido 9-

octadecenoico e 9-octdecenenamida também foi reportada pelos autores.

A composição qualitativa do bio-óleo produzido a 3 rpm foi semelhante à do bio-óleo produzido a 0 rpm. No entanto, observou-se a presença de espécies não encontradas no bio-óleo produzido com o reator a 0 rpm. Notou-se a presença de mais aromáticos ramificados (4-etil-fenol, 2-metil-fenol) e hidrocarbonetos alifáticos (dodecano, 9-nonadeceno).

Chutia, Katai e Bhaskar (2014), na pirólise em leito fixo de torta desengordurada de semente de karanja (*Pongamia glabra*) a 500°C, também detectaram espécies semelhantes, em especial, aromáticos. A velocidade de rotação facilitou o lançamento dos vapores primários de pirólise do interior do leito, conseqüentemente reduzindo o tempo de residência no reator. Isto reduziu as reações de craqueamento secundário (fase gás). É possível observar o aumento do teor de ácido oleico devido à rotação (de 24,25% da área a 0 rpm para 37,28% da área a 3 rpm).

Esta tendência de aumento do teor de ácido oleico foi observada em reatores cujos tempos de residência são baixos, o que minimizaria as reações secundárias de craqueamento do ácido graxo. Assim como observado por Smets et al. (2011; 2013), que trabalharam com pirólise de torta de colza, e Seal et al. (2015), que trabalharam com a pirólise de semente de algodão a 500°C, a presença de aminas, amidas e nitrilas seria resultado da interação nucleofílica do nitrogênio da biomassa, onde maiores teores de nitrogênio tenderiam a produzir maiores quantidades destas moléculas nos produtos (BRIGDWATER, 2012, MAITY, 2014).

À velocidade de rotação de 6 rpm, a composição qualitativa do bio-óleo foi semelhante à do bio-óleo obtido a 3 rpm. A concentração de ácido oleico para ambas as velocidades de rotação (3 e 6 rpm) foi semelhante (37,28% da área do cromatograma a 3 rpm e 34,64% da área a 6 rpm). Observou-se neste bio-óleo a presença de piridina (amina aromática), benzenopropanonitrila (nitrila aromática), hexadecanonitrila e heptadecanonitrila (nitrilas alifáticas) em baixas concentrações, provavelmente resultado da interação nucleofílica do nitrogênio com grupos carboxilas presentes na fração oleosa da biomassa (ácido oleico).

O menor tempo de residência dos vapores primários de pirólise minimizou as reações de craqueamento secundário, e conseqüentemente neste bio-óleo houve a presença de espécies de cadeias carbônicas relativamente longas (hexadecanonitrila, benzenopropanonitrila, 9-nonadeceno), com mais de quinze átomos de carbono. Smets et al. (2011, 2013), Seal et al. (2015) e Chutia, Katai e Bhaskar (2014) reportaram diversas espécies (4-etil-fenol, 2-metil-fenol, indol) semelhantes as obtidas no presente trabalho.

A Tabela 15 apresenta uma comparação das concentrações (% área) dos compostos detectados para o bio-óleo produzidos a diferentes velocidades de rotação.

Tabela 15. Comparação das concentrações (% da área do cromatograma) para os compostos detectados nos bio-óleos (a faixa de correspondência para os compostos foi considerada como maior ou igual a 90% de confiança) produzidos a diferentes velocidades de rotação (próprio autor).

Nome do componente	Número CAS	0 rpm	3 rpm	6 rpm
Ácido oleico	112-80-1	24,25	37,28	34,64
Ácido erúxico	112-86-7	3,15	*	*
Hexadecanamida	629-54-9	3,10	7,50	-
4-metil-fenol	106-44-5	5,06	3,51	4,36
9-octadecenamida	301-02-0	4,89	4,00	4,98
Fenol	108-95-2	1,83	1,72	1,86
Indol	120-72-9	1,77	1,56	1,28
8-heptadeceno	2579-04-6	1,65	1,47	1,46
2-metil-fenol	95-48-7	-	0,80	-
Pentadecano	629-62-9	0,32	0,64	0,37
2-6-dimetoxi-fenol	91-10-1	0,72	0,63	*
Butilbenzeno	104-51-8	0,78	0,57	*
3-metil-1H-indol	83-34-1	-	0,51	-
5-metil-1H-indol	614-96-0	0,63	-	0,59
2-metil-piridina	109-06-8	0,68	0,46	0,49
Éster metílico do ácido 9-octanodecenóico	112-62-9	0,77	0,23	0,30
Benzilnitrila	140-29-4	0,57	0,46	0,40
4-etil-fenol	123-07-9	-	0,54	0,54
Dodecano	112-40-3	*	0,41	-
Benzenopropanonitrila	645-59-0	*	*	0,24
9-nonadeceno	31035-07-1	-	0,38	1,04
Pentadecanonitrila	18300-91-9	0,49	-	-
Hexadecanonitrila	629-79-8	-	-	0,54
Heptadecanonitrila	5399-02-0	-	*	0,35
Piridina	110-86-1	-	-	0,68
Éster di-isotílico do ácido 1,2-benzenodicarboxílico	27554-26-3	-	0,47	0,40
Σ Alifáticos saturados e insaturados	-	26,99	40,41	37,81
Σ Amidas	-	7,99	11,50	4,98
Σ Aromáticos	-	8,39	7,67	7,16
Σ Aromáticos nitrogenados	-	3,08	2,53	3,04
Σ Nitrilas	-	1,06	0,46	1,53

* - Indica composto que foi identificado pelo GC/MS, mas a correspondência foi menor que 90% de confiança; O traço (-) indica ausência do composto no bio-óleo.

A partir da Tabela 15 observou-se que o aumento da velocidade de rotação do reator de 0 para 3 rpm reduziu a concentração (área do cromatograma) de diversos compostos, (alifáticos, aromáticos e nitrilas), embora não haja uma tendência clara (como se observa entre 3 e 6 rpm, no qual a tendência foi de aumento). Também ocorreu uma tendência de aumento da concentração de ácido oleico e de amidas lineares (hexadecanamida).

As diversas espécies encontradas no bio-óleo foram resultado do craqueamento

heterogêneo das macromoléculas que formam a biomassa. Em geral, o bio-óleo contem aromáticos e aromáticos ramificados em maior concentração. Isto ocorre em função da perda de hidrogênio durante a pirólise. O fato do anel benzênico e seus conjugados serem estáveis energeticamente diminui a sua degradação devido à resistência à termólise, de forma que participaram de reações secundárias ou mesmo podem ter sido gerados por elas (BRIGDWATER, 2012, STEDILE et al. 2015).

Os ácidos graxos apresentaram sua máxima taxa de liberação entre 250 e 350°C, o que explicaria a elevada concentração dos ácidos oleico e erúico (embora o ácido erúico tenha sido detectado com menos de 90% de confiança, sua concentração foi superior a 3,0% da área do cromatograma) nos bio-óleos. A presença de hidrocarbonetos de cadeia longa (pentadecano, dodecano, butilbenzeno) poderia ser atribuída às reações de descarboxilação. As amidas e aminas são produto de reações entre os vapores de ácidos graxos com a amônia ou produtos nitrogenados provenientes da degradação das proteínas. Os aromáticos nitrogenados (piridina, indóis) podem ter sido gerados pela degradação de cadeias proteicas da biomassa que contém estas estruturas. Benzeno e tolueno podem ser produto da degradação das cadeias laterais de alguns aminoácidos, bem como da lignina (SUBAGYONO et al., 2016).

4.5.2 Caracterização química dos bio-óleos obtidos a diferentes vazões de gás inerte

Os bio-óleos obtidos na velocidade de rotação ótima (3 rpm) e diferentes vazões de gás inerte (0,25; 0,75 e 1,25 L/min) também foram analisados via GC/MS a fim de verificar o efeito da vazão de inerte na composição química do bio-óleo.

A composição química do bio-óleo foi influenciada pela variação da vazão de gás inerte. A partir da Tabela 16 foi possível observar que na menor vazão de gás inerte (0,25 L/min), e, portanto, o maior tempo de residência do vapor pirolítico dentro do reator (97 s), o bio-óleo obtido não apresentou ácido oleico em sua composição, mas um hidrocarboneto cíclico não aromático (2-metil-6-[4-(4-metilpentil)ciclohexil]heptano). Este pode ter sido proveniente de reações de condensação das cadeias de ácido graxo em função do elevado tempo de residência. Nesta condição, o número de aminas e amidas foi menor e não se observou a presença de nitrilas, exceto a oleanitrila (que é proveniente do ácido oleico).

A Tabela 16 compara as concentrações (% área) dos compostos detectados para os bio-óleos obtidos nas três condições de vazão de inerte, a 3 rpm.

Tabela 16. Comparação das concentrações (% da área do cromatograma) para os compostos detectados nos bio-óleos (a faixa de correspondência para os compostos foi considerada como maior ou igual a 90% de confiança) produzidos a diferentes vazões de gás inerte a 3 rpm (próprio autor).

Nome do componente	Número CAS	0,25 L/min	0,75 L/min	1,25 L/min
2-metil-6-[4-(4-metilpentil)ciclohexil]heptano	56009-20-2	42,49	-	-
Ácido oleico	112-80-1	-	37,28	42,81
Hexadecanamida	629-54-9	-	7,50	3,24
9-octadecenamida	301-02-0	4,44	4,00	5,32
4-metil-fenol	106-44-5	-	3,51	0,91
Fenol	108-95-2	0,60	1,72	-
Indol	120-72-9	0,85	1,56	1,07
8-heptadeceno	2579-04-6	-	1,47	0,62
2-metil-fenol	95-48-7	-	0,80	-
Pentadecano	629-62-9	-	0,64	-
2-6-dimetoxi-fenol	91-10-1	0,68	0,63	0,59
Butilbenzeno	104-51-8	-	0,57	-
4-etil-fenol	123-07-9	-	0,54	-
3-metil-1H-indol	83-34-1	0,35	0,51	0,48
Éster di-isotílico do ácido 1,2-benzenodicarboxílico	27554-26-3	-	0,47	-
2-metil-piridina	109-06-8	-	0,46	-
Benzilnitrila	140-29-4	-	0,46	-
Dodecano	112-40-3	-	0,41	-
9-nonadeceno	31035-07-1	-	0,38	-
Éster metílico do ácido 9-octanodecenóico	112-62-9	0,67	0,23	-
Tolueno	108-88-3	1,54	*	1,20
Ácido hexadecanóico	57-10-3	7,84	-	6,94
Ácido octadecanóico	57-11-4	3,45	-	-
Tetradecanamida	638-58-4	2,71	-	-
Hexadecanonitrila	629-79-8	-	-	0,46
Heptadecanonitrila	5399-02-0	-	-	0,32
Oleanitrila	1000308-88-1	1,14	*	2,05
Hexadecino	629-74-3	1,06	-	-
Octadecanamida	124-26-5	0,74	*	*
Ácido 9-octadecenoico	1000190-13-7	6,51	-	5,37
Ácido erúico	112-86-7	4,72	*	4,69
Cis-11-eicosenamida	10436-08-5	0,36	-	1,32
Z-13-docosenamida	112-84-5	0,52	-	1,45
Stigmastan-3,5-dieno	1000214-16-4	-	-	0,58
Éster metílico do ácido 6-octadecenoico	2777-58-4	-	-	0,44
Ácido Z,Z-9,12-octadecadienoico	60-33-3	-	-	2,35
Σ Alifáticos saturados e insaturados	-	66,74	40,41	60,83
Σ Amidas	-	8,77	11,50	11,33
Σ Aromáticos	-	2,82	7,67	2,70
Σ Aromáticos nitrogenados	-	1,20	2,53	1,39
Σ Nitrilas	-	1,14	0,46	2,83

* - Composto identificado no GC/MS, mas a correspondência é menor que 90%; '-' indica ausência do composto.

Para a vazão de gás inerte mais elevada a concentração de ácido oleico foi maior (42,81 a 1,25 L/min contra 37,28 a 0,75 L/min), uma vez que o menor tempo de residência do vapor nesta vazão (cerca de 19,40 s, contra 32,25 s a 0,75 L/min) minimizaria as reações secundárias, fazendo com que o óleo residual presente na biomassa sofresse pouca alteração em sua estrutura. A concentração de ácido erúxico não se alterou de forma importante quando a vazão de gás inerte foi aumentada desde 0,25 L/min para até 1,25 L/min.

Autores que trabalharam com a pirólise de biomassas semelhantes reportaram a ocorrência de vários compostos que foram encontrados no bio-óleo de BSNF, nas três condições de vazão de gás inerte. A presença de aminas, amidas, nitrilas e aromáticos diversos, bem como de fenólicos e até mesmo de hidrocarbonetos saturados e insaturados deram uma característica diferente ao BSNF em relação às biomassas lignocelulósicas, cujo teor de aromáticos é muito elevado devido à presença da lignina, que é composta de monômeros aromáticos que são despolimerizados quando da termólise.

O elevado teor de óleo na composição, juntamente com o teor de nitrogênio da biomassa (cerca de 6% em massa) seria a principal causa da composição diversa, da grande presença de nitrogenados na fração líquida condensada e da baixa razão molar O/C do bio-óleo (CHUTIA; KATAKI; BHASKAR, 2014, SMETS et al., 2011; 2013, STEDILE et al., 2015, STREZOV et al., 2008, UCAR; OZKAN, 2008).

4.5.3 Caracterização química do bio-óleo obtido pela pirólise do farelo de BSNF

O bio-óleo obtido da pirólise do farelo do BSNF também foi analisado via GC/MS a fim de avaliar o efeito do óleo residual presente na biomassa sobre a composição da fração líquida (bio-óleo). Os ensaios foram conduzidos a 3 rpm e 0,75 L/min.

A pirólise do farelo de BSNF gerou uma fração líquida (bio-óleo) com menos componentes detectados do que o bio-óleo da biomassa (BSNF). O bio-óleo do farelo apresentou aromáticos e aromáticos nitrogenados em maior quantidade, mas não apresentou nitrilas e quase não apresentou aminas e amidas, quando comparado ao bio-óleo proveniente do BSNF.

Chutia, Kataki e Bhaskar (2014), caracterizando por GC/MS o bio-óleo obtido a 500°C do farelo de karanja, também reportaram a presença de aromáticos (tolueno; fenol) e insaturados, em especial moléculas heterocíclicas aromáticas (indol, pirrol e derivados) com nitrogênio como heteroátomo. Nayan, Kumar e Singh (2012), caracterizando bio-óleo de

semente de karanja produzido a 500°C, reportam composição semelhante, porém, devido ao óleo remanescente na biomassa, com presença de aminas e amidas de cadeia carbônica longa (> 10 C).

A Tabela 17 compara as concentrações (% área do cromatograma) dos compostos detectados para os bio-óleos obtidos da pirólise do BSNF e do seu farelo.

Tabela 17. Comparação das concentrações (% da área do cromatograma) para os compostos detectados nos bio-óleos (a faixa de correspondência para os compostos foi considerada como maior ou igual a 90% de confiança) produzidos pela pirólise do BSNF e do seu farelo a 3 rpm e 0,75 L/min (próprio autor).

Nome do componente	Número CAS	BNSF	Farelo
Ácido oleico	112-80-1	37,28	-
Hexadecanamida	629-54-9	7,50	-
9-octadecenamida	301-02-0	4,00	1,01
4-metil-fenol	106-44-5	3,51	3,76
Fenol	108-95-2	1,72	2,91
Indol	120-72-9	1,56	4,46
8-heptadeceno	2579-04-6	1,47	-
2-metil-fenol	95-48-7	0,80	-
Pentadecano	629-62-9	0,64	-
2-6-dimetoxi-fenol	91-10-1	0,63	3,15
Butilbenzeno	104-51-8	0,57	-
4-etil-fenol	123-07-9	0,54	-
3-metil-1H-indol	83-34-1	0,51	2,03
Éster di-isooctílico do ácido 1,2-benzenodicarboxílico	27554-26-3	0,47	-
2-metil-piridina	109-06-8	0,46	-
Benzilnitrila	140-29-4	0,46	-
Dodecano	112-40-3	0,41	-
9-nonadeceno	31035-07-1	0,38	-
Éster metílico do ácido 9-octanodecenóico	112-62-9	0,23	-
Tolueno	108-88-3	*	9,15
2-metóxi-4-vinilfenol	7786-61-0	-	2,33
Pirrol[1,2-a]pirazina-1,4-diona	19179-12-5	-	3,15
Ácido hexadecanóico	57-10-3	-	3,99
Ácido E-9-octadecenóico	112-79-8	-	7,79
Σ Alifáticos saturados e insaturados	-	40,41	14,11
Σ Amidas	-	11,50	1,01
Σ Aromáticos	-	8,24	18,97
Σ Aromáticos nitrogenados	-	2,53	9,64
Σ Nitrilas	-	0,46	-

* - Indica composto que foi identificado pelo GC/MS, mas a correspondência foi menor que 90% de confiança. O traço (-) indica ausência do composto no bio-óleo.

A ausência do óleo residual no farelo, cujas carboxilas podem ser facilmente atacadas pelo nitrogênio da biomassa para gerar aminas, amidas, nitrilas e aromáticos heterocíclicos, dificultou ou mesmo impossibilitou a formação destes compostos nitrogenados (LIPPI; ALÉN, 2011, STEDILE et al., 2015). Observa-se que houve a presença de hidrocarbonetos insaturados, mas em proporção muito menor do que no bio-óleo do BSNF (com óleo residual). A grande presença de aromáticos derivados do benzeno (tolueno, 2-metil-fenol, 4-metil-fenol, 2-6-dimetoxi-fenol) no bio-óleo do farelo poderia ser atribuída às reações de ciclização dos vapores pirolíticos primários, bem como da decomposição da lignina presente no farelo. A presença do nitrogênio na biomassa atuou como centro nucleofílico, com consequente aumento dos aromáticos nitrogenados (BOATENG, 2014, BRIGDWATER, 2012).

A presença de amidas e aminas lineares e aromáticas e nitrilas no bio-óleo foi devido a reações específicas dos compostos nitrogenados presentes na biomassa (proteínas, enzimas, aminoácidos) durante o processo de despolimerização e liberação dos vapores primários. O bio-óleo produzido em todos os experimentos apresentou, além de ácidos graxos livres e não degradados, aminas e amidas de cadeia longa. A presença destes compostos seria possivelmente devida à reação da amônia (gerada pela decomposição da fração proteica da biomassa) com os vapores de ácido graxo livre. Estas reações seriam mais pronunciadas na fase gás (reações secundárias), uma vez que na pirólise primária ocorreria volatilização dos lipídeos (ácidos graxos). A presença do indol (aromático nitrogenado) pode ser atribuída a presença do aminoácido natural triptofano no BSNF, que contém um anel indol em sua estrutura. Outros aromáticos nitrogenados e pirróis seriam possivelmente produtos da ciclização dos aminoácidos alifáticos vaporizados durante a pirólise primária, e que reagiram em uma etapa posterior e não seriam produtos diretos da degradação térmica de proteínas (SUBAGYONO et al., 2016).

4.5.4 Parâmetros físico-químicos dos bio-óleos obtidos a diferentes taxas de rotação

A análise físico-química do bio-óleo foi conduzida na ausência do isopropanol (que foi removido via rotavapor). Apenas o teor de água foi determinado com o bio-óleo diluído em isopropanol.

A Tabela 18 apresenta os parâmetros físico-químicos dos bio-óleos obtidos a diferentes velocidades de rotação e 0,75 L/min.

Tabela 18. Parâmetros físico-químicos dos bio-óleos obtidos a diferentes velocidades de rotação e 0,75 L/min, comparando com os parâmetros físico-químicos do óleo diesel (próprio autor).

Parâmetro	0 rpm	3 rpm	6 rpm	Óleo diesel ³
Teor de água ¹ (% m/m)	41,99	38,75	36,71	< 0,2
Teor de cinzas (% m/m)	0,72	0,48	0,56	< 0,02
pH (adim.)	5,58	6,02	5,85	-
Condutividade elétrica (mS/cm)	1,333	1,155	1,281	-
Massa específica (kg/m ³)	932,78	907,42	923,08	850 – 900
Viscosidade dinâmica a 20°C (cP)	65,87	17,53	30,43	2,5 – 2,7
Viscosidade cinemática ² (m ² /s)	7,06.10 ⁻⁵	1,93.10 ⁻⁵	3,30.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁶ – 6.10 ⁻⁶
PCS (MJ/kg)	31,31	31,34	31,41	46
PCI (MJ/kg)	29,23	29,25	29,31	43

¹ - O teor de água foi determinado na mistura bio-óleo + isopropanol, enquanto que os outros parâmetros foram determinados no bio-óleo separado via rotavapor; ² - A viscosidade cinemática foi calculada pela razão entre a viscosidade dinâmica e a massa específica do fluido; ³ - Segundo normativa n° 45 da ANP (2014).

Observa-se que o teor de água do bio-óleo reduziu com o incremento da velocidade de rotação. A velocidade de rotação minimizou as reações secundárias, bem como a água seria um produto destas reações, de forma que o aumento da velocidade de rotação reduziu a formação de água. A umidade presente na biomassa (BSNF) também contribuiu no teor de água presente no bio-óleo.

Ucar e Ozkan (2008) obtiveram 40% (m/m) de água com pirólise em leito fixo de torta de colza. Smets et al. (2011), realizando pirólise flash da mesma biomassa, reportaram 6,7% (m/m) de água na fração orgânica do bio-óleo produzido a 550°C. Os mesmos autores, em um trabalho de 2013 com pirólise lenta, reportaram teor de água de 14,9% (m/m) na fase orgânica e de 67,7% m/m na fase aquosa. No presente trabalho não foi feita a separação das fases orgânica e aquosa e nem do isopropanol para a determinação da umidade.

O pH não apresentou uma tendência, apresentando seu maior valor (6,02) a 3 rpm. Embora a literatura cite que, em geral, o pH do bio-óleo é bastante ácido (2 a 3), o elevado teor de nitrogênio da biomassa contribuiu para o aumento de sua alcalinidade (BOATENG, 2014, MORTENSEN et al., 2011). Smets et al. (2011; 2013) reportaram pH de 6,9 para bio-óleo produzido via pirólise lenta e pH 7,2 para bio-óleo produzido por pirólise flash de torta de colza. A condutividade elétrica apresentou um comportamento inverso ao observado para o pH, ou seja, a menor condutividade elétrica estaria associada ao pH mais elevado (3 rpm). A presença de ácidos carboxílicos acidificaria o meio (ionização), aumentando a condutividade elétrica.

A massa específica dos bio-óleos não apresentou variações importantes com a modificação da velocidade de rotação (desde 0,907 a 0,932 g/cm³). Smets et al. (2013) reportaram valores de massa específica de bio-óleos de torta de semente de colza obtidos via

pirólise lenta que variaram de 0,96 a 0,98 g/cm³. O teor de cinzas foi baixo, indicando que houve um arraste insignificante de material inorgânico para a fase líquida. As cinzas presentes no bio-óleo poderiam ser provenientes do aerossol de *char* arrastado para a fase líquida (bio-óleo), e posteriormente coletado nos borbulhadores (JENDOUBI et al., 2011).

As viscosidades cinemática e dinâmica do bio-óleo obtido a 3 rpm foram as menores encontradas em relação aos níveis de rotação estudados. A maior concentração de ácido oleico a dada velocidade rotação poderia estar associada à menor viscosidade observada para esta velocidade de rotação. Mortensen et al. (2011) reportaram valores típicos de viscosidade dinâmica (medida a 50°C) de 40 a 100 cP para bio-óleos obtidos em pirólise e posterior melhoramento catalítico do vapor pirolítico de biomassa lignocelulósica. Para bombeamento e transporte de fluidos, viscosidades menores indicam menores gastos energéticos com trabalho de eixo e perdas por atrito (FOUST et al., 1982). Desta forma, o bio-óleo obtido a 3 rpm, apresentando viscosidade dinâmica de 17,53 cP, foi o que possuiu a melhor viscosidade para aplicações industriais e em produção de energia.

O valor de PCS dos bio-óleos não foi influenciado pela velocidade de rotação do reator, permanecendo em torno de 31,5 MJ/kg. Smets et al. (2013) reportaram valores de PCS de 29,8 MJ/kg para bio-óleo de semente de colza pirolisado a 500°C sem uso de catalisador. Em outro trabalho semelhante, Smets et al. (2011) apresentam valores de PCS de 32,8 MJ/kg para bio-óleo de bagaço de semente de colza produzido a 550°C. Ucar e Ozkan (2008), trabalhando também com bagaço de semente de colza, apresentaram valores de PCS de 33,17 MJ/kg para bio-óleo obtido a 500°C.

Observou-se que a rotação apresentou influência em algumas propriedades físico-químicas do bio-óleo (teor de água), mas, em geral, não houve uma tendência de alteração dos parâmetros físico-químicos do bio-óleo em função da velocidade de rotação do reator.

Os parâmetros físico-químicos dos bio-óleos são distintos dos parâmetros desejáveis para um combustível (como especificado para o óleo diesel na Tabela 18), o que indica a necessidade de processos de melhoramento da fração para a obtenção de um material de aplicação na área energética, não podendo ser aplicado de forma satisfatória *in natura*.

5 CONCLUSÃO

A pirólise do BSNF no reator rotativo gerou cerca de 60% m/m de bio-óleo. A rotação de 3 rpm foi determinada a rotação ótima de operação. A vazão de 1,25 L/min aumentou o rendimento em bio-óleo do processo, embora este aumento não justifique um aumento de mais de 50% da vazão de inerte para um ganho de 2% em rendimento em bio-óleo, considerando-se a vazão de 0,75 L/min como ótima.

A pirólise do farelo de BSNF gerou cerca de 50% m/m de bio-óleo, com composição distinta do bio-óleo de BSNF. Comparado à composição do bio-óleo de BSNF, observou-se no bio-óleo proveniente da pirólise do farelo menores teores de alifáticos saturados e insaturados e de aminas e amidas, teores maiores de aromáticos e ausência de nitrilas.

Os biochars obtidos nas três velocidades de rotação apresentaram composição e propriedades semelhantes, com incremento da fração inorgânica não-volátil. O biochar gerado, com características semelhantes nos três níveis de rotação, apresentou propriedades que o tornam um material interessante para utilização na área agrônômica. Os gases não-condensáveis apresentaram o CO₂ como seu componente principal.

Os bio-óleos apresentaram em sua composição, além de aromáticos, aminas e amidas alifáticas, nitrilas e hidrocarbonetos. A elevada razão H/C nos bio-óleos indica menor grau de aromatização, reduzindo a formação de PAH's. Os bio-óleos também apresentaram razão O/C menor do que a biomassa. A menor razão O/C é desejável, pois aumenta a estabilidade do bio-óleo.

Os elevados valores de pH (próximos a 6) indicam um bio-óleo menos agressivo a materiais de processo. A menor viscosidade do bio-óleo obtido (sendo a menor a 3 rpm) é importante para aplicações industriais. Em especial, o bio-óleo obtido na rotação ótima (3 rpm) apresentou composição e características (pH, viscosidade, razões H/C e O/C) distintas, que o tornam interessante para aplicações industriais e em energia.

A composição e as propriedades dos bio-óleos obtidos na pirólise do BSNF demonstram que esta fração possuiria potencial para utilização como combustível, na produção de energia e obtenção de produtos químicos, embora seja necessário que os mesmos passem por processos de melhoramento adequados para cada aplicação proposta.

6 SUGESTÕES

Efetuar ensaios de pirólise do BSNF a temperatura final mais elevada (600, 700°C) a fim de se observar a composição e comportamento dos produtos de pirólise.

Efetuar ensaios de pirólise utilizando o farelo do BSNF em diferentes condições operacionais a fim de observar o comportamento e a composição dos produtos desta biomassa.

Aplicar o biochar obtido no solo, a fim de verificar o potencial deste material para utilização na agricultura.

Efetuar o melhoramento e gaseificação do bio-óleo obtido para avaliar a aplicabilidade industrial e técnica do uso desta fração (tanto a fração orgânica quanto a aquosa).

Avaliar o bio-óleo e suas frações (orgânica e aquosa) como agente de controle de pragas e doenças em plantas utilizando-o de forma isolada ou associado a outras moléculas.

REFERÊNCIAS

- ABEDI, J.; NOUROZIEH, H.; KARIZNOVI, M.; SEYEDEYN-AZAD, F. Thermo-Physical Properties of Bio-Oil and Its Fractions: Measurement and Analysis. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 93, 2015. p. 500-509.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (ANP). **Resolução ANP Nº 45**. Brasília: ANP. 25 ago. 2014.
- ALVES, M.; CAZETTA, J. O.; NUNES, M. A.; OLIVEIRA, C. A. L.; COLOMBI, C. A. Ação de diferentes preparações de extrato pirolenhoso sobre *Brevipalpus phoenicis* (geijskes). **Revista Brasileira de Fruticultura**. v. 29. n. 2, 2007. p. 382-385.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D1298-12b**. Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method. 2012.
- _____. **ASTM D3172-13**. Proximate Analysis of Coal and Coke. 2012.
- _____. **ASTM D3173-11**. Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. 2011.
- _____. **ASTM D3174-12**. Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. 2012.
- _____. **ASTM D3175-13**. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. 2013.
- _____. **ASTM D4239-14e2**. Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion. 2014.
- _____. **ASTM D4980-89**. Standard Test Methods for Screening of pH in Waste. 2003.
- _____. **ASTM D5373-02**. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke. 2002.
- _____. **ASTM D5865-13**. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. 2013.
- _____. **ASTM D7503-10**. Standard Test Method for Measuring the Exchange Complex and Cation Exchange Capacity of Inorganic Fine-Grained Soils. 2010.
- _____. **ASTM E203-08**. Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration. 2008.
- _____. **ASTM E1131-08**. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. 2008.
- ÁVILA, R. N. A.; SODRÉ, J R. Physical–chemical properties and thermal behavior of fodder radish crude oil and biodiesel. **Industrial Crops and Products**. v. 38, 2012. p. 54-57.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory**. Oxford: Elsevier, 2010. 364 p.

BOATENG, A. A. **Pyrolysis of Biomass for Fuel & Chemicals** (Apresentação de slides). ARS-USDA: 2014.

BOATENG, A. A.; BARR, P. V. A thermal model for the rotary kiln including heat transfer within the bed. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. v. 39, 1996. p. 2131-2147.

BORDOLOI, N.; NARZARI, R.; CHUTIA, R. S.; BHASKAR, T.; KATAKI, R. Pyrolysis of *Mesua ferrea* and *Pongamia glabra* seed cover: Characterization of bio-oil and its sub-fractions. **Bioresource Technology**. V. 178, 2015. P. 83-89.

BOWEN, B. H.; IRWIN, M. W. **Coal Characteristics**. Disponível em: <<https://www.purdue.edu/discoverypark/energy/assets/pdfs/cctr/outreach/Basics8-CoalCharacteristics-Oct08.pdf>>. Acesso em: 12 set. 2016.

BRAGA, R. M.; MELO, D. M A.; AQUINO, F. M.; FREITAS, J. C. O.; MELO, M. A. F.; BARROS, J. M. F.; FONTES, M. S. B. Characterization and comparative study of pyrolysis kinetics of the rice husk and the elephant grass. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, 2014. p. 1915–1920.

BRIGDWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Energy**. v. 38, 2012. p. 68-94.

BRIGDWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic geochemistry**. v. 30, 1999. p. 1479-1493.

BRIGDWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis process for biomass. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**. v. 4, 2000. p. 1-73.

CARVALHO, M. G.; COSTA, A. Avaliação do valor fertilizante de tortas oleaginosas para adubação orgânica. **Revista Brasileira de Agroecologia**. v. 4, 2009. p. 2883-2887.

CELY, P.; GASCÓ, G.; PAZ-FERREIRO, J.; MÉNDEZ, A. Agronomic properties of biochars from different manure wastes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 111, 2015. p. 173–182.

CHA, S.; HANSON, F. V.; LONGSTAFF, D. C.; OBLAD, A. G. Pyrolysis of bitumen-impregnated sandstones: a comparison of fluidized bed and rotary kiln reactors. **Fuel**. v. 70, 1991. p. 1357-1361.

CHAMMON, N.; GELLER, D. P.; DAS, K. C. Fuel properties, performance testing and economic feasibility of *Raphanus sativus* (oilseed radish) biodiesel. **Industrial Crops and Products**. v. 45, 2013. p. 155-159.

CHEN, T.; WU, C.; LIU, R. Steam reforming of bio-oil from rice husks fast pyrolysis for hydrogen production. **Bioresource Technology**. v. 102, 2011. p. 9236-9240.

- CHUTIA, R. S.; KATAKI, C.; BHASKAR, T. Characterization of liquid and solid product from pyrolysis of *Pongamia glabra* deoiled cake. **Bioresource Technology**. v. 165, 2014. p. 336-342.
- DE CONTO, D. Produção de hidrogênio (H₂) em reator rotativo a partir da conversão térmica de capim elefante. 2016. 76 p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Processos) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.
- DE CONTO, D.; SILVESTRE, W. P.; BALDASSO, C.; GODINHO, M. Performance of rotary kiln reactor for the elephant grass pyrolysis. **Bioresource Technology**. v. 218, 2016. p. 153-160.
- DENGYU, C.; ZHOU, J.; ZHANG, Q.; ZHU, X. Evaluation methods and research progresses in bio-oil storage stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 40, 2014. p. 69-79.
- DESCOINS, N.; DIRION, J. L.; HOWES, T. Solid transport in a pyrolysis pilot-scale rotary kiln: preliminary results—stationary and dynamic results. **Chemical Engineering and Processing**. v. 44, 2005. p. 315-321.
- DI BLASI, C. Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 19, 1993. p. 71-104.
- DIÁRIO DE COMÉRCIO, INDÚSTRIA E SERVIÇOS* (DCI). **Petrobras quer biodiesel a partir do nabo forrageiro**. Curitiba, 2004. Disponível em: <<http://www.dci.com.br/agronegocios/petrobras-quer-biodiesel-a-partir-do-nabo-forrageiro-id44263.html>>. Acesso em: 31 out. 2016.
- EMBRAPA. **Nabo forrageiro**. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vn002wx5e00sawqe38tspejq.html>>. Acesso em 03 ago. 2016.
- ENDERS, A.; HANLEY, K.; WHITMAN, T.; JOSEPH, S.; LEHMANN, J. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. **Bioresource Technology**. v. 114, 2012. p. 644–653.
- EUROPEAN COMITEE FOR STANDARDIZATION* (CEN). **Biomass Gasification: Tar and particles in product gases – sampling and analysis**. (European Technical Specification – CEN BT/TF 143). Bruxelas, 2005.
- FERREIRA S. D.; ALTAFINI, C. R.; PERONDI, D.; GODINHO, M. Pyrolysis of medium density fiberboard (MDF) wastes in a screw reactor. **Energy Conversion and Management**. v. 92, 2015. p. 223-233.
- FOUST, A. S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.
- HARMAN-WARE, A. E.; CROCKER, M.; PACE, R. B.; PLACIDO, A.; MORTON III, S.; DEBOLT, S. Characterization of Endocarp Biomass and Extracted Lignin Using Pyrolysis and Spectroscopic Methods. **Bioenergy Resource**. v. 8, 2015. p. 350-368.

- HASSAN, H.; LIM, J. K.; HAMEED, B. H. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil. **Bioresource Technology**. v. 221, 2016. p. 645-655.
- HSIEH, C. T.; LEE, M. J.; LIN, H. M.; CHENG, J. C.; JI, W. Y. Multiphase equilibria for mixtures containing water, isopropanol, propionic acid, and isopropyl propionate. **Fluid Phase Equilibria**. v. 305, 2011. p. 53-61.
- HSU, C.-P.; HUANG, A.-N.; KUO, H.-P. Analysis of the Rice Husk Pyrolysis Products from a Fluidized Bed Reactor. **Procedia Engineering**. v. 102, 2015. p. 1183-1186.
- GOLLAKOTA, A. R K.; REDDY, M.; SUBRAMANYAM, M. D.; KISHORE, N. A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 58, 2016. p. 1543-1568.
- JENDOUBI N.; BROUST, F.; COMMANDRE, J. M.; MAUVIEL, G.; SARDIN, M.; LÉDÉ, J. Inorganics distribution in bio oils and char produced by biomass fast pyrolysis: The key role of aerosols. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 92, 2011. p. 59-67.
- JIANG, H.; CHENG, Z.; ZHAO, T.; LIU, M.; ZHANG, M.; LI, J.; HU, M.; ZHANG, L.; LI, J. Pyrolysis kinetics of spent lark mushroom substrate and characterization of bio-oil obtained from the substrate. **Energy Conversion and Management**. v. 88, 2014. p. 259-266.
- JUNG, S.-H.; KIM, J.-S. Production of biochars by intermediate pyrolysis and activated carbons from oak by three activation methods using CO₂. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 107, 2014. p. 116-122.
- KAYMAK, H. C. Profile of (n-9) and (n-7) Isomers of Monounsaturated Fatty Acids of Radish (*Raphanus sativus* L.) seeds. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 92, 2015. p. 345-351.
- KILBOURNE, E. M.; RIGAU-PÉREZ, J.G.; HEATH JR, C. W.; ZACK, M. M.; FALK, H.; MARTIN-MARCOS, M.; DE CARLOS, A. Clinical Epidemiology of Toxic-Oil Syndrome - Manifestations of a New Illness. **The New England Journal of Medicine**. v. 309, 1983. p. 1408-1414.
- LAPPI, H.; ALÉN, R. Pyrolysis of vegetable oil soaps – palm, olive rapeseed and castor oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 91, 2011. p. 154-158.
- LETHO, J.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y.; KYTÖ, M.; CHIARAMONTI, D. Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. **Applied Energy**. v. 166, 2014. p. 178-190.
- LI, A. M.; LI, X. D.; LI, S. Q.; REN, Y.; CHI, Y.; YAH, J. H.; CEN, K. F. Pyrolysis of solid waste in a rotary kiln: influence of final pyrolysis temperature on the pyrolysis products. **Journal of Applied and Analytical Pyrolysis**. v. 50, 1999. p. 149-162.
- MA, X.; WEI, Q.; ZHANG, S.; SHI, L.; ZHAO, Z. Isolation and bioactivities of organic acids and phenols from walnut shell pyrolytic acid. **Journal of Applied and Analytical Pyrolysis**. v. 91, 2011. p. 338-343.
- MAITY, S. K. Opportunities, recent trends and challenges of integrates biorefinery: part II.

Renewable and Sustainable Energy Reviews. v. 43, 2015. p. 1446-1466.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações.** 2 ed. Piracicaba: Potafos, 1997. 319 p.

MANSUR, D.; YOSHIKAWA, T.; NORINAGA, N.; HAYASHI, J.-I.; TAGO, T.; MASUDA, T. Production of ketones from pyrolygneous acid of woody biomass pyrolysis over an iron-oxide catalyst. *Fuel.* v. 103, 2013. p. 130-134.

MARCILLA, A.; LEÓN, M.; GARCÍA, A. N.; BAÑÓN, E.; MARTÍNEZ, P. Upgrading of tannery wastes under fast and slow pyrolysis conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research.** v. 51, 2012. p. 3246-3255.

MONTOYA, J. I.; VALDÉS, C.; CHEJNE, F.; GÓMEZ, C. A.; BLANCO, A.; MARRUGO, G.; OSORIO, J.; CASTILLO, E.; ARISTÓBULO, J.; ACERO, J. Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: An experimental study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.** v. 112, 2015. p. 379-387.

MORTENSEN, P. M.; GRUNWALDT, J. D.; JENSEN, P. A.; KNUDSEN, K. G.; JENSEN, A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. **Applied catalysts: A general.** v. 407, 2011. p. 1-19.

NAYAN, N. K.; KUMAR, S.; SINGH, R. K. Characterization of the liquid product obtained by pyrolysis of karanja seed. **Bioresource Technology.** v. 124, 2012. p. 186-189.

NEEFT, J.P.A.; KNOEF, H.A.M.; ZIELKE, U.; SJÖSTRÖM, K.; HASLER, P.; SIMELL, P.A.; DORRINGTON, M.A.; ABATZOGLOU, N.; DEUTCH, S.; GREIL, C.; BUFFINGA, G.J.; BRAGE, C.; SOUMALAINEN, M. **Guideline for Sampling an Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gas.** (v.3.3). Energy project ERK6-CT1999-20002 (Tar protocol). 1999. 61 p.

NEVES, D.; THUNMAN, H.; MATOS, A.; TARELHO, L.; GÓMEZ-BAREA, A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science.** v. 37, 2011. p. 611-630.

NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Ed.) **Fertilidade do Solo.** Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007.

OMAR, R.; ROBINSON, J. P. Conventional and microwave-assisted pyrolysis of rapeseed oil for bio-fuel production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.** v. 105, 2014. p. 131–142.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). **Toxic Oil Syndrome – Ten years of Progress.** Acesso em: 25 dez. 2015. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/98447/E84423.pdf>.

ÖZBAY, N.; APAYDIN-VAROL, E.; UZUN, B. B.; PÜTÜN, A. E. Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. **Energy.** v. 33, 2008. p. 1233-1240.

PARK, H. J.; HEO, H. S.; PARK, Y. K.; YIM, J. H.; JEON, J. K.; PARK, J.; RYU, C.; KIM,

S. S. Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: Effects of reaction conditions and metal oxide catalysts. **Bioresource Technology**. v. 101, 2009. p. S83-S85.

PIDTASANG, B.; UDOMSAP, P.; SUKKASHI, S.; CHOLLACOOOP, N.; PATTIYA, A. Influence of alcohol addition on properties of bio-oil produced from fast pyrolysis of eucalyptus bark in a free-fall reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 19, 2013. p. 1851-1857.

RODRIGUEZ, N. R.; KROON, M. C. Isopropanol dehydration via extractive distillation using low transition temperature mixtures as entrainers. **Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 85, 2015. p. 216-221.

ROSSUM, G. V.; KERSTEN, S. R. A.; VAN SWAIJ W. P. M. Staged Catalytic Gasification/Steam Reforming of Pyrolysis Oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 48, 2009. p. 5857-5866.

SANGINÉS, P.; DOMINGUÉZ, M. P.; SÁNCHEZ, F.; SAN MINGUEL, G. Slow pyrolysis of olive stones in a rotary kiln: Chemical and energy characterization of solid, gas, and condensable products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 7, p. 1-13, 2015.

SANTOS, V. G.; FERNANDES JR., A. C.; KOCH, J. F. A.; BARROS, M. M.; GUIMARÃES, I. G.; PEZZATO, L. E. Composição química e digestibilidade do farelo de nabo forrageiro para tilápia do Nilo. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**. v. 11, n. 2, 2010. p. 537-546.

SEAL, S.; PANDA, A. K.; KUMAR, S.; SINGH, R. K. Production and Characterization of Bio Oil from Cotton Seed. **Environmental Progress & Sustainable Energy**. v. 34, n. 2, 2015. p. 542-547.

SHEN, Y.; WANG, J.; GE, X.; CHEN, M. By-products recycling for syngas cleanup in biomass pyrolysis – An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 59, 2016. p. 1246-1268.

SILVA, D. J.; QUEIROZ, A. C. **Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos**. 3 ed. Viçosa: Editora UFV, 2006. 235 p.

SIMIONI, T.; MATOS, E.; BACCA, V. M.; PERONDI, D.; GODINHO, M.; DETTMER, A. Pyrolysis of chromed leather waste shaving in fluidized bed. **Journal of the American Leather Chemists Association**. v. 109, 2014.

SMETS, K.; ADRIAENSENS, P.; REGGERS, G.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Flash pyrolysis of rapeseed cake: Influence of temperature on the yield and the characteristics of the pyrolysis liquid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 90, 2011. p. 118-125.

SMETS, K.; ROUKAERTS, A.; CZECH, J.; REGGERS, G.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Slow catalytic pyrolysis of rapeseed cake: Product yield and characterization of the pyrolysis liquid. **Biomass and Bioenergy**. v. 57, 2013. p. 180-190.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 626 p.

- SONG, W.; GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 94, 2012. p. 138–145.
- SOUSA, A. D. V.; FÁVARO, S. P.; ÍTAVO, L. C. V.; ROSCOE, R. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão manso, nabo forrageiro e crambe. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v. 44, n. 10, 2009. p. 1328-1335.
- SOUSA, K. A.; RESENDE, O.; COSTA, L. M. Isotermas de dessorção das sementes de nabo forrageiro obtidas pelos métodos dinâmicos e estático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 17, 2013. p. 216-222.
- STEDILE, T.; ENDER, L.; MEIER, H. F.; SIMIONATTO, E. L.; WIGGERS, V. R. Comparison between physical properties and chemical composition of bio-oils derived from lignocellulose and triglyceride sources. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 50, 2015. p. 92-108.
- SUBAGYONO, R. R. D. J. N.; QI, Y.; JACKSON, R.; CHAFFEE, A. L. Pyrolysis-GC/MS analysis of biomass and the bio-oils produced from CO/H₂O reactions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 120, 2016. p. 154-164.
- SUKOVSKI, L. Produção de celulases e xilanases pelo fungo *Penicillium echinulatum* empregando resíduos da extração de lipídios de nabo forrageiro. 2014. 112 p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Processos) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI)*. **TAPPI T 204 cm-97**. Solvent extractives of wood and pulp. 2007.
- _____. **TAPPI T 222 om-02**. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. 2002.
- UCAR, S.; OZKAN, A. R. Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake. **Bioresource Technology**. v. 99, 2008. p. 8771-8776.
- VESES, A.; AZNAR, M.; MARTÍNEZ, I.; MARTÍNEZ, J. D.; LÓPEZ, J. M.; NAVARRO, M. V.; CALLÉN, M. S.; MURILLO, R.; GARCÍA, T. Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts. **Bioresource Technology**. v. 162, 2014. p. 250-258.
- WANG, S.; GUO, X.; GUO, Z.; LIU, Q.; LUO, Z.; CEN, K. Pyrolysis characteristics of bio-oil fractions separated by molecular distillation. **Applied Energy**. v. 87, 2010. p. 2892-2898.
- WIEDEMEIER, D. B.; BRODOWSKI, S.; WIESENBERG, G. L. B. Pyrogenic molecular markers: Linking PAH with BPCA analysis. **Chemosphere**. v. 119, 2015. p. 432-437.
- YAO, J.; LIU, Y.; HOFBAUER, H.; CHEN, G.; YAN, B.; SHAN, R.; LI, W. Biomass to hydrogen-rich syngas via steam gasification of bio-oil/ biochar slurry over LaCo_{1-x}Cu_xO₃ perovskite-type catalysts. **Energy Conversion and Management**. v. 117, 2016. p. 343-350.
- YIN, R.; LIU, R.; MEI, Y.; FEI, W.; SUN, X. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. **Fuel**. v. 112,

2013. p. 96-104.

YUAN, J. H.; XU, R. K.; ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource Technology**. v. 102(3), 2011. p. 3488–3497.

ZHENG, J. L.; WEI, Q. Improving the quality of fast pyrolysis bio-oil by reduced pressure distillation. **Biomass and Bioenergy**. v. 35, 2011. p. 1804-1810.

ZHENGZHAO, M.; NINGBO, G.; XIE, L.; AIMIN, L. Study of the fast pyrolysis of oilfield sludge with solid heat carrier in a rotary kiln for pyrolytic oil production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 105, 2014. p. 183-190.

ZHONGQING, M.; DENG YU, C.; JIE, G.; BINFU, B.; QISHENG, Z. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and model-free integral methods. **Energy Conversion and Management**. v. 89, 2015. p. 251-259.

ZHOU, H.; WU, C.; OWNUDILI, J. A.; MENG, A.; ZHANG, Y.; WILLIAMS, P. T. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation from the Pyrolysis/ Gasification of Lignin at Different Reaction Conditions. **Energy & Fuels**. v. 28, 2014. p. 6371-6379.

_____. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) formation from the pyrolysis of different municipal solid waste fractions. **Waste Management**. v. 36, 2015. p. 136-146.

APÊNDICE 1 – ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Tabela A.1- 1. Rendimento em produtos das reações de pirólise para cada nível de rotação (próprio autor).

Nível	Replicata	Rendimento em biochar (% m/m)	Rendimento em gases não condensáveis (% m/m)	Rendimento em bio-óleo (% m/m)
0 rpm	R1	25,99	15,69	58,32
	R2	26,16	14,42	59,42
	R3	25,85	18,50	55,65
	Média	26,00	16,20	57,80
	D. Pad.	0,16	2,09	1,09
3 rpm	R1	25,01	13,57	61,42
	R2	25,11	13,43	61,47
	R3	24,55	15,38	60,07
	Média	24,89	14,13	60,99
	D. Pad.	0,30	1,09	0,79
6 rpm	R1	24,80	12,96	62,48
	R2	24,91	13,79	61,30
	R3	24,98	13,59	61,43
	Média	24,90	13,45	61,74
	D. Pad.	0,09	0,43	0,65

Tabela A.1- 2. Resultados do estudo ANOVA *One-way* para o efeito da rotação do tubo do reator no rendimento em bio-óleo (próprio autor).

Grupo	Replicatas	Soma	Média	Variância		
0 rpm (A)	3	173,39	57,80	3,76		
3 rpm (B)	3	182,96	60,99	0,63		
6 rpm (C)	3	184,99	61,66	0,26		
Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Fator F	Valor-P	F crítico
Entre grupos	25,58	2	12,79	8,25	0,019	5,14
Erro	9,31	6	1,55	-	-	-
Total	34,89	8	-	-	-	-

Tabela A.1- 3. Resultados do estudo ANOVA *One-way* para o efeito da rotação do tubo do reator no rendimento em biochar (próprio autor).

Grupo	Replicatas	Soma	Média	Variância		
0 rpm (A)	3	78,00	26,00	0,024		
3 rpm (B)	3	74,67	24,89	0,089		
6 rpm (C)	3	74,69	24,90	0,008		
Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Fator F	Valor-P	F crítico
Entre grupos	2,45	2	1,22	30,23	0,0007	5,14
Erro	0,24	6	0,04	-	-	-
Total	2,69	8	-	-	-	-

Tabela A.1- 4. Resultados do estudo ANOVA *One-way* para o efeito da rotação do tubo do reator no rendimento em gases não condensáveis (próprio autor).

Grupo	Replicatas	Soma	Média	Variância
0 rpm (A)	3	48,61	16,20	4,359
3 rpm (B)	3	42,38	14,13	1,183
6 rpm (C)	3	40,34	13,45	0,188

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Fator F	Valor-P	F crítico
Entre grupos	12,37	2	6,19	3,24	0,111	5,14
Erro	11,46	6	1,91	-	-	-
Total	23,84	8	-	-	-	-

Tabela A.1- 5. Comparação múltipla de médias de Duncan para os três níveis de rotação estudados.

Comparação entre grupos	Diferença entre médias	Significância estatística
Bio-óleo (Ld = 2,49)		
3 rpm – 0 rpm	3,19	Sim
6 rpm – 0 rpm	3,86	Sim
6 rpm – 3 rpm	0,67	Não
Biochar (Ld = 0,40)		
3 rpm – 0 rpm	-1,11	Sim
6 rpm – 0 rpm	-1,10	Sim
6 rpm – 3 rpm	0,01	Não

Tabela A.1- 6. Rendimento em produtos das reações de pirólise para cada nível de vazão de inerte (próprio autor).

Nível	Replicata	Rendimento em char (% m/m)	Rendimento em gases (% m/m)	Rendimento em bio-óleo (% m/m)
0,25 L/min	R1	25,68	13,78	60,54
	R2	25,89	13,87	60,24
	Média	25,79	13,83	60,39
	D. Pad.	0,15	0,06	0,21
0,75 L/min	R1	24,55	13,43	60,07
	R2	25,11	15,38	61,47
	Média	24,83	14,41	61,27
	D. Pad.	0,40	1,38	0,28
1,25 L/min	R1	25,88	11,31	62,81
	R2	25,59	10,79	63,62
	Média	25,74	11,05	63,22
	D. Pad.	0,21	0,37	0,57

Tabela A.1- 7. Resultados do estudo ANOVA *One-way* para o efeito da vazão de gás inerte no rendimento em bio-óleo (próprio autor).

Grupo	Replicatas	Soma	Média	Variância
0,25 L/min (A)	2	120,78	60,39	0,045
0,75 L/min (B)	2	121,54	60,77	0,980
1,25 L/min (C)	2	126,43	63,22	0,328

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Fator F	Valor-P	F crítico
Entre grupos	9,40	2	4,70	10,42	0,0446	9,55
Erro	1,35	3	0,45	-	-	-
Total	10,75	5	-	-	-	-

Tabela A.1- 8. Comparação múltipla de médias de Duncan para os três níveis de rotação estudados.

Comparação entre grupos	Diferença entre médias	Significância estatística
Ld = 2,14		
0,75 L/min – 0,25 L/min	2,83	Sim
1,25 L/min – 0,25 L/min	2,45	Sim
1,25 L/min – 0,75 L/min	0,38	Não

Tabela A.1- 9. Rendimento em produtos das reações de pirólise para cada o bagaço e o farelo (bagaço isento de óleo) a 3 rpm e 0,75 L/min (próprio autor).

Nível	Replicata	Rendimento em char (% m/m)	Rendimento em gases (% m/m)	Rendimento em bio-óleo (% m/m)
Bagaço	R1	25,11	13,43	61,47
	R2	24,55	15,48	60,07
	Média	24,83	14,46	60,77
	D. Pad.	0,40	1,45	0,99
Farelo	R1	31,56	19,61	48,83
	R2	30,78	19,37	49,85
	Média	31,17	19,49	49,34
	D. Pad.	0,55	0,17	0,72

APÊNDICE 2 – COMPILAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS BIO-ÓLEOS OBTIDOS A DIFERENTES VELOCIDADES DE ROTAÇÃO

Tabela A.2 - 1. Resultados da análise de GC/MS para o bio-óleo obtido a 0 rpm. A faixa de correspondência para os compostos foi considerada como maior ou igual a 90% de confiança (próprio autor).

Nome do componente	Área (%)	TR (min)	Corresp. (%)	Número CAS
Ácido oleico	24,25	46,223	98	112-80-1
4-metil-fenol	5,06	20,384	95	106-44-5
9-octadecenamida	4,89	49,584	94	301-02-0
Ácido erúxico	3,15	51,972	91	112-86-7
Hexadecanamida	3,10	46,646	90	629-54-9
Fenol	1,83	16,789	91	108-95-2
Indol	1,77	27,048	97	120-72-9
8-heptadeceno	1,65	36,518	98	2579-04-6
Butilbenzeno	0,78	19,338	94	104-51-8
Éster metílico do ácido 9-octadecenoico	0,77	44,943	96	112-62-9
2,6-dimetóxi-fenol	0,72	28,620	93	91-10-1
2-metil-piridina	0,68	7,187	94	109-06-8
5-metil-1H-indol	0,63	29,546	94	614-96-0
Benzilnitrila	0,57	22,247	95	140-29-4
Pentadecanonitrila	0,49	41,148	96	18300-91-9
Pentadecano	0,32	32,415	90	629-62-9
Σ Alifáticos saturados e insaturados	30,14	-	-	-
Σ Aromáticos	8,39	-	-	-
Σ Amidas	7,99	-	-	-
Σ Aromáticos nitrogenados	3,08	-	-	-
Σ Nitrilas	1,06	-	-	-

Tabela A.2 - 2. Resultados da análise de GC/MS para o bio-óleo obtido a 3 rpm. A faixa de correspondência para os compostos foi considerada como maior ou igual a 90% de confiança (próprio autor).

Nome do componente	Área (%)	TR (min)	Corresp. (%)	Número CAS
Ácido oleico	37,28	46,375	97	112-80-1
Hexadecanamida	7,50	46,746	90	629-54-9
9-octadecenamida	4,00	49,524	93	301-02-0
4-metil-fenol	3,51	20,432	97	106-44-5
Fenol	1,72	16,877	91	108-95-2
Indol	1,56	27,068	95	120-72-9
8-heptadeceno	1,47	36,515	99	2579-04-6
2-metil-fenol	0,80	19,638	98	95-48-7
Pentadecano	0,64	32,406	96	629-62-9
2-6-dimetoxi-fenol	0,63	28,628	95	91-10-1
Butilbenzeno	0,57	19,340	90	104-51-8
4-etil-fenol	0,54	23,356	94	123-07-9
3-metil-1H-indol	0,51	29,554	94	83-34-1
Éster di-isotílico do ácido 1,2-benzenodicarboxílico	0,47	52,359	94	27554-26-3
2-metil-piridina	0,46	7,389	95	109-06-8
Benzilnitrila	0,46	22,255	95	140-29-4
Dodecano	0,41	24,302	93	112-40-3
9-nonadeceno	0,38	40,785	99	31035-07-1
Éster metílico do ácido 9-octanodecenóico	0,23	44,940	92	112-62-9
Σ Alifáticos saturados e insaturados	40,41	-	-	-
Σ Amidas	11,50	-	-	-
Σ Aromáticos	7,67	-	-	-
Σ Aromáticos nitrogenados	2,53	-	-	-
Σ Nitrilas	0,46	-	-	-

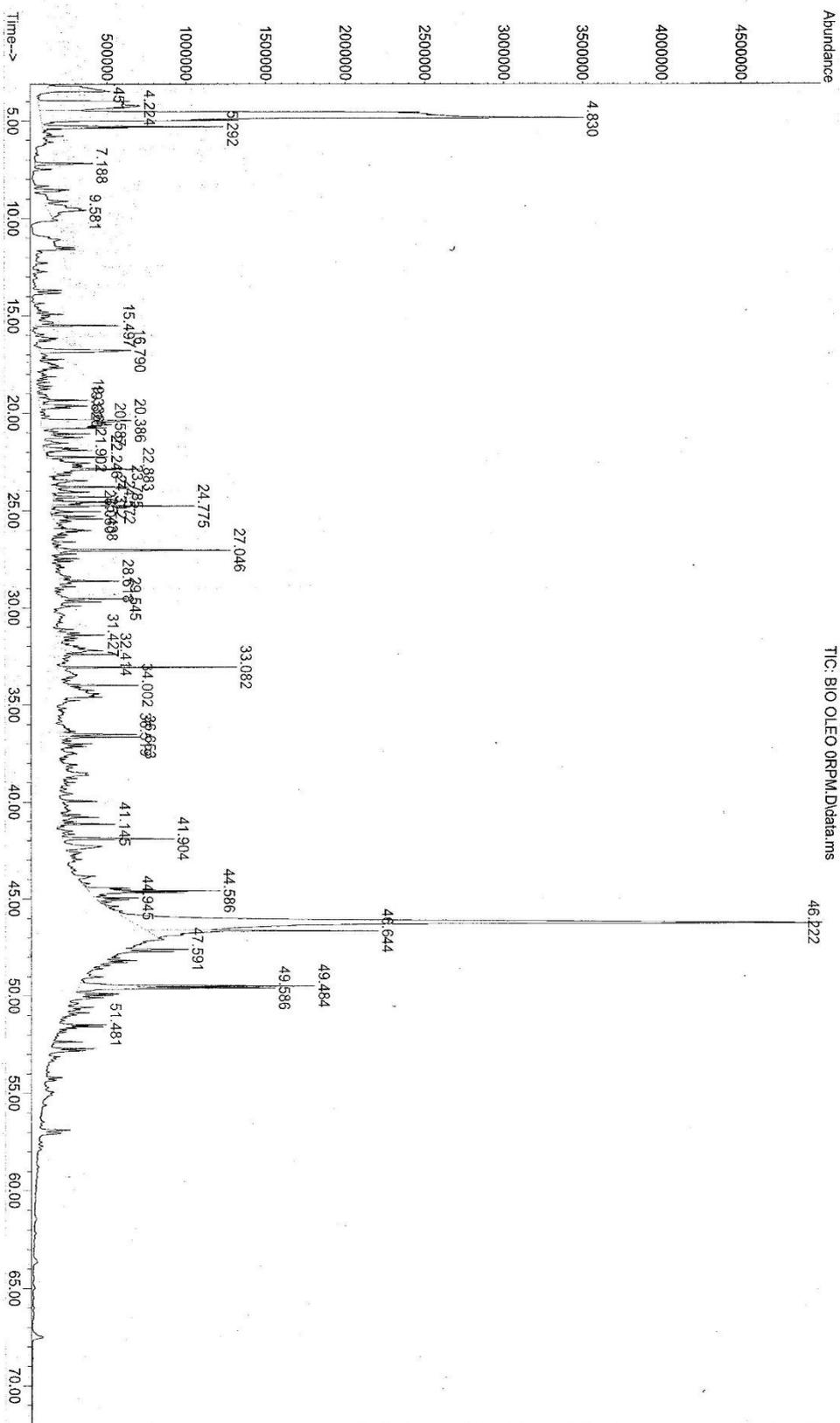
Tabela A.2 - 3. Resultados da análise de GC/MS para o bio-óleo obtido a 6 rpm. A faixa de correspondência para os compostos foi considerada como maior ou igual a 90% de confiança (próprio autor).

Nome do componente	Área (%)	TR (min)	Corresp. (%)	Número CAS
Ácido oleico	34,64	46,411	96	112-80-1
9-octadecenamida	4,98	49,537	92	301-02-0
4-metil-fenol	4,36	19,645	96	106-44-5
Fenol	1,86	16,879	91	108-95-2
8-heptadeceno	1,46	36,517	99	2579-04-6
Indol	1,28	27,076	95	120-72-9
9-nonadeceno	1,04	40,787	98	31035-07-1
Piridina	0,68	5,128	91	110-86-1
5-metil-1H-indol	0,59	29,562	94	614-96-0
4-etil-fenol	0,54	23,543	93	123-07-9
Hexadecanonitrila	0,54	41,147	91	629-79-8
2-metil-piridina	0,49	7,369	96	109-06-8
Benzilnitrila	0,40	22,257	96	140-29-4
Éster di-isocfílico do ácido 1,2-benzenodicarboxílico	0,40	52,366	91	27554-26-3
Pentadecano	0,37	32,414	96	629-62-9
Heptadecanonitrila	0,35	45,045	95	5399-02-0
Éster metílico do ácido 9-octanodecenóico	0,30	44,948	92	112-62-9
Benzenopropanonitrila	0,24	25,452	93	645-59-0
Σ Alifáticos saturados e insaturados	37,81	-	-	-
Σ Aromáticos	7,16	-	-	-
Σ Amidas	4,98	-	-	-
Σ Aromáticos nitrogenados	3,04	-	-	-
Σ Nitrilas	1,53	-	-	-

APÊNDICE 2 – CROMATOGRAMAS DOS BIO-ÓLEOS COM A COLUNA HP-5

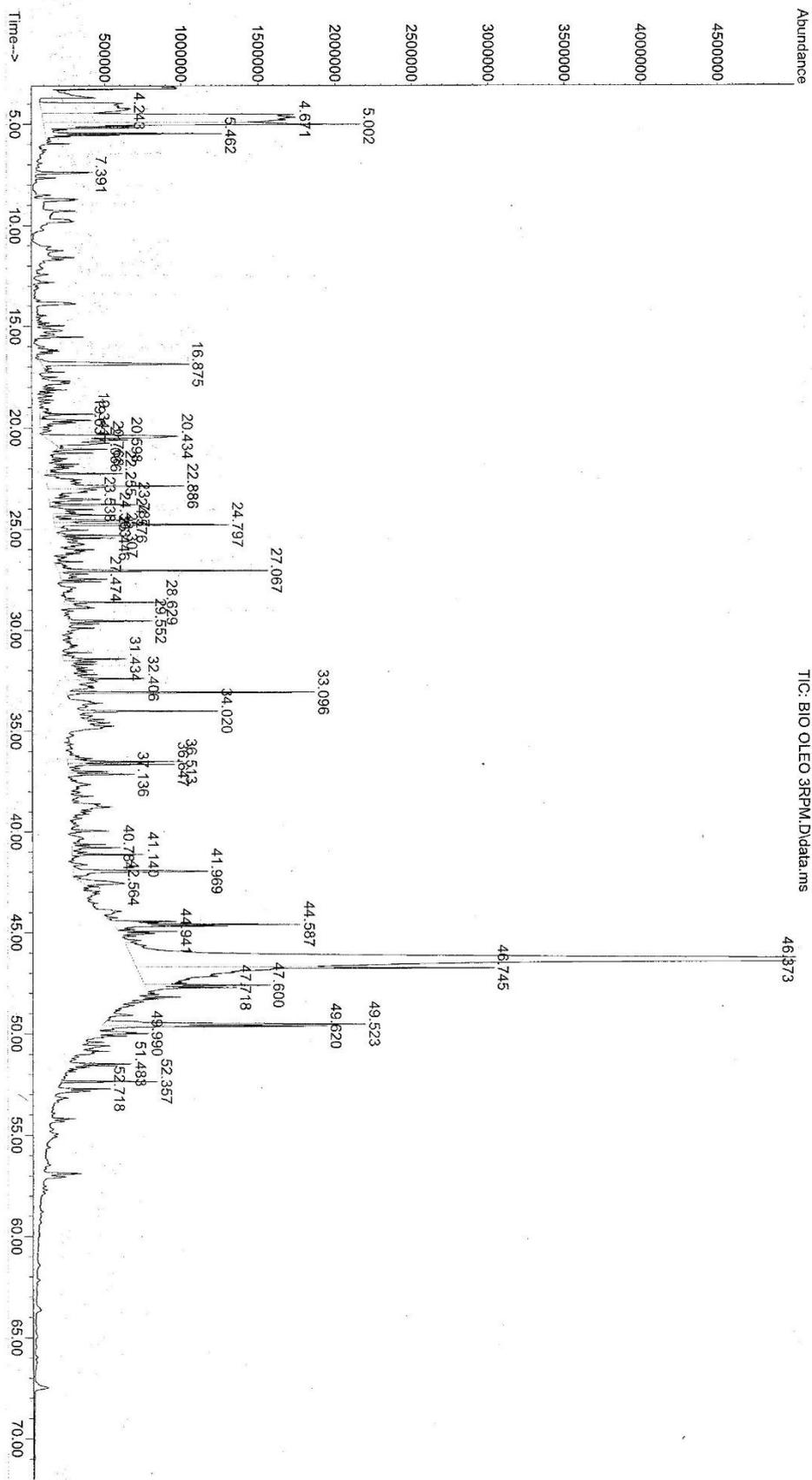
File : C:\msdchem\1\DATA\WENDEL\BIO OLEO ORPM.D
 Operator : FABI
 Acquired : 26 Feb 2016 15:59 using AcqMethod BIO-OLEO-HP5.M
 Instrument : Instrument #1
 Sample Name: BIO OLEO ORPM
 Misc Info : 26/02/2016
 Vial Number: 1

0 rpm; 0,75 L/min

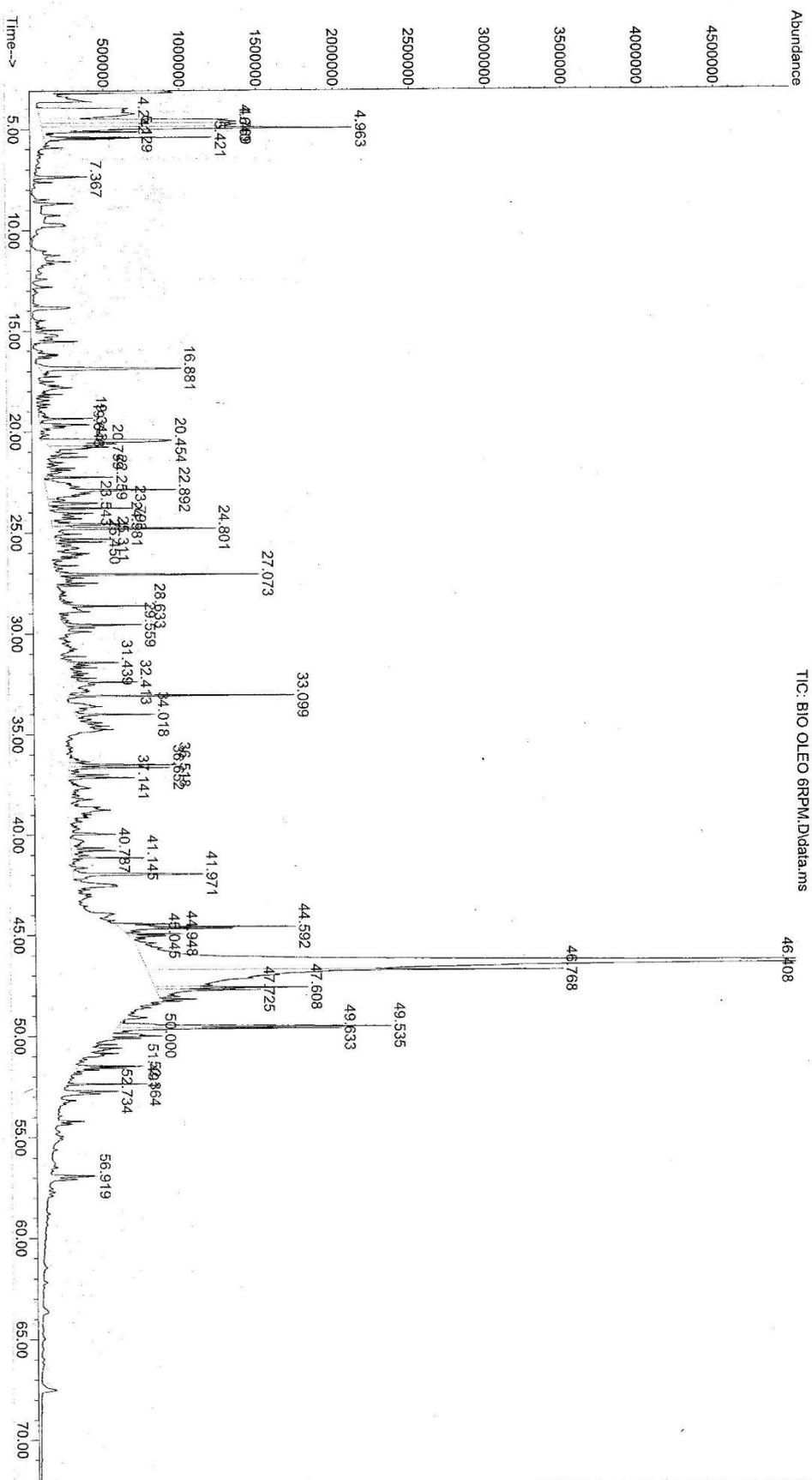


File : C:\msdchem\1\DATA\WENDEL\BIO OLEO 3RPM.D
Operator : FABI
Acquired : 29 Feb 2016 10:35 using AcqMethod BIO-OLEO-HP5.M
Instrument : Instrument #1
Sample Name : BIO OLEO 3RPM
Misc Info : 29/02/2016
Vial Number: 1

3 rpm; 0,75 L/min

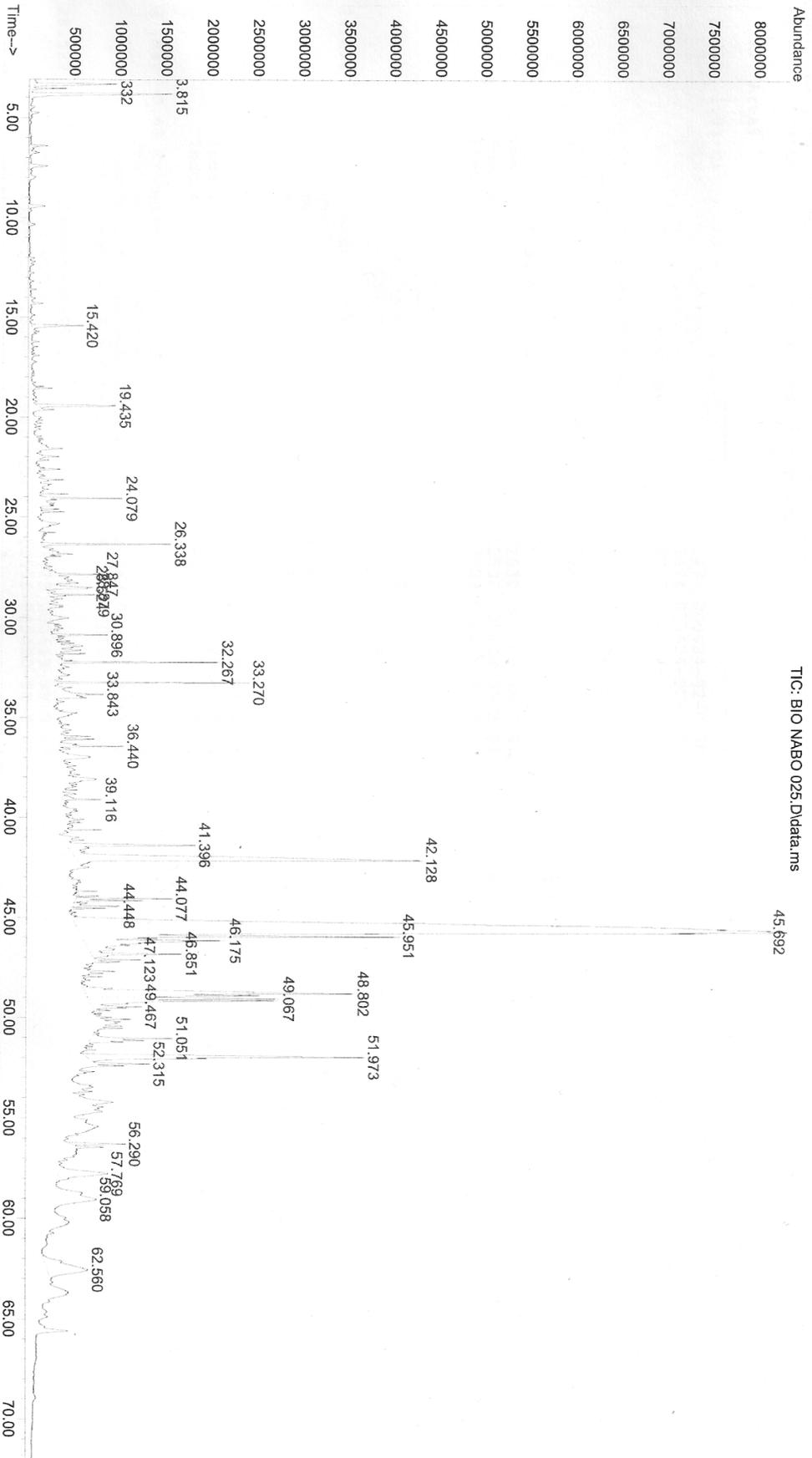


File : C:\msdchem\1\DATA\WENDEL\BIO OLEO 6RPM.D
Operator : FABI
Acquired : 29 Feb 2016 14:08 using AcqMethod BIO-OLEO-HP5.M
Instrument : Instrument #1
Sample Name: BIO OLEO 6RPM
Misc Info : 29/02/2016
Vial Number: 1

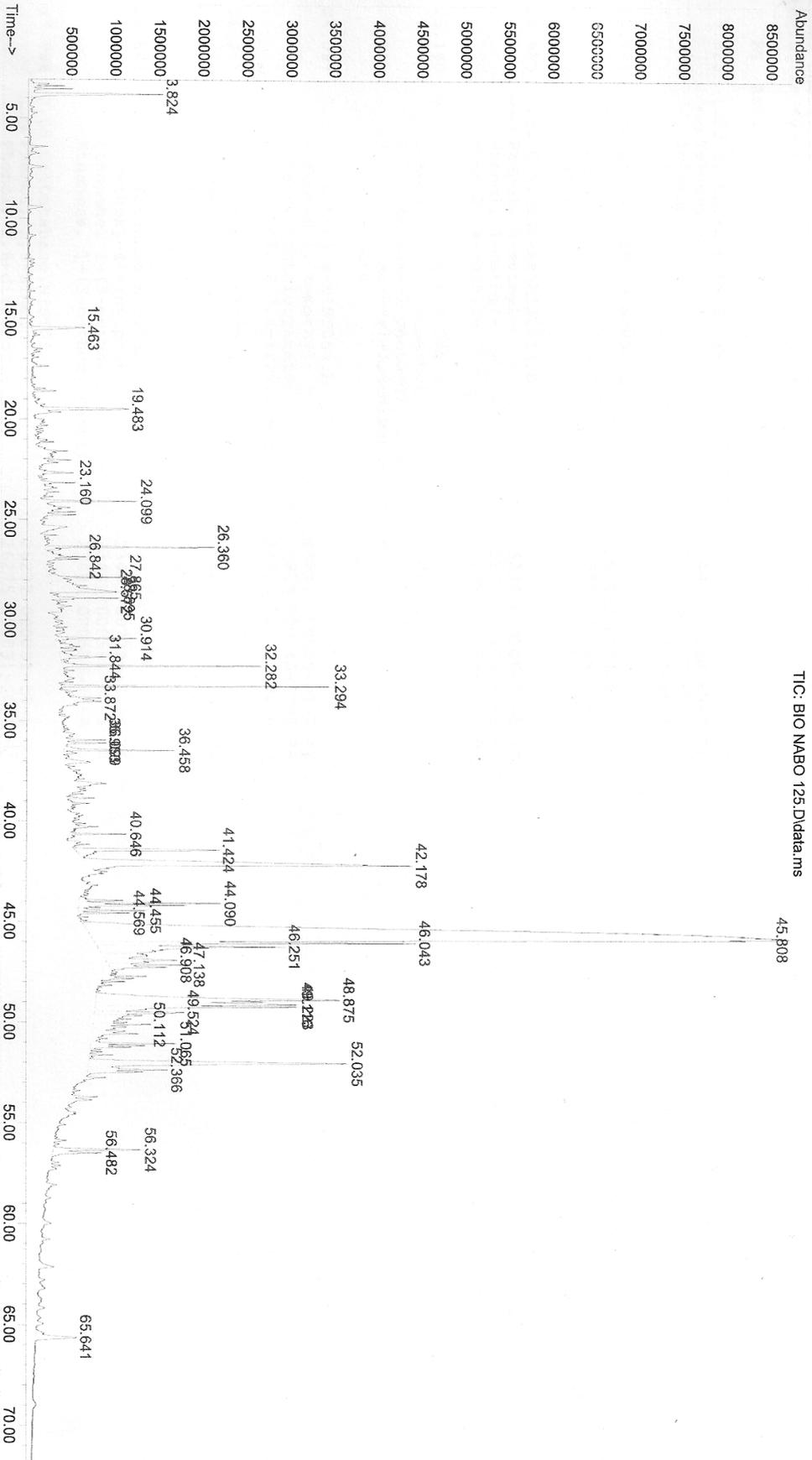


File : C:\msdchem\1\DATA\WENDEL\BIO NABO 025.D
Operator : FABI
Acquired : 14 Oct 2016 9:12 using AcqMethod BIO-OLEO-HP5.M
Instrument : Instrument #1
Sample Name : BIO-OLEO NABO 0,25L/min
Misc Info : 14/10/16
Vial Number : 1

3 rpm; 0.25 L/min

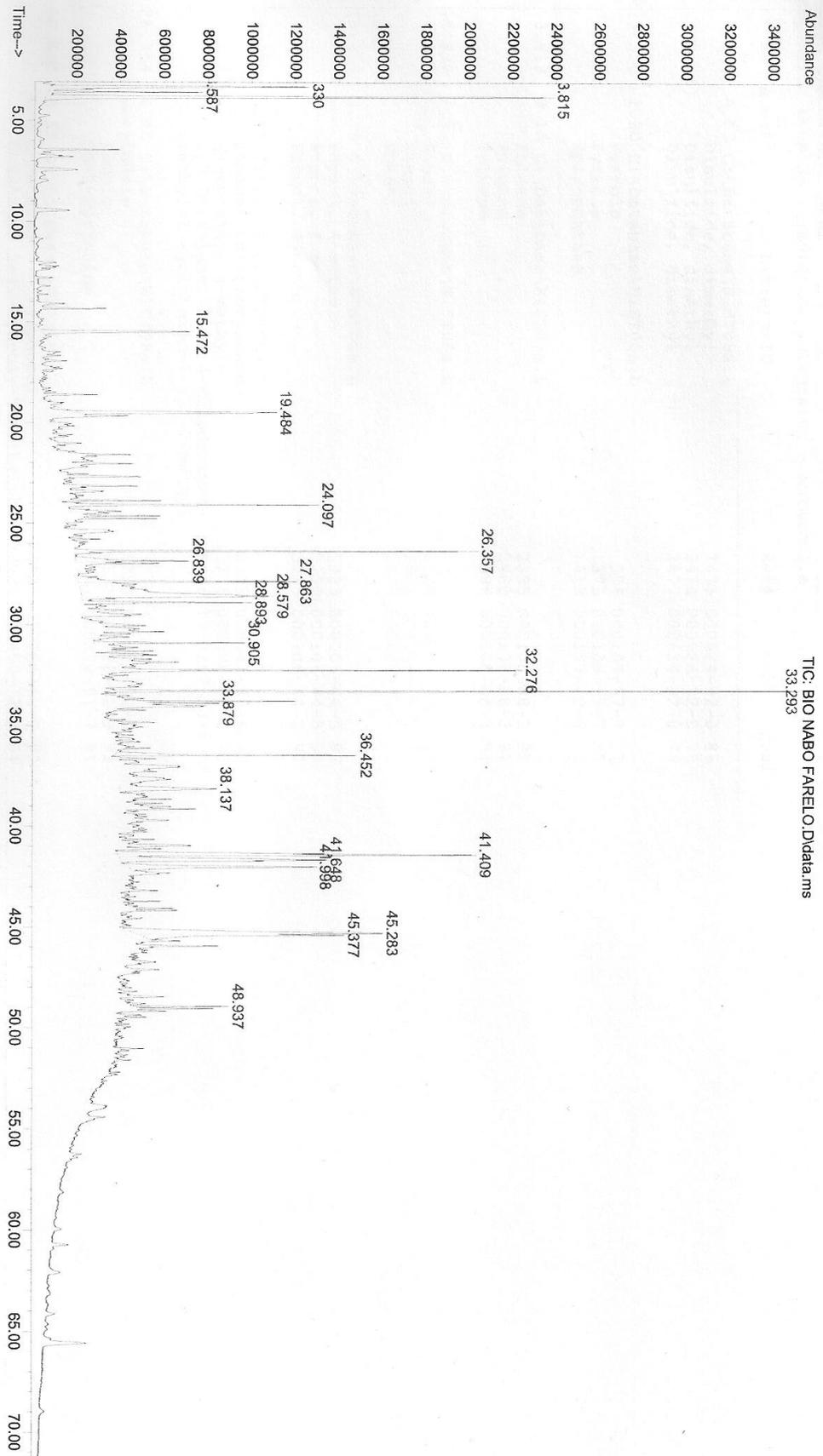


File : C:\msdchem\1\DATA\WENDEL\BIO NABO 125.D
Operator : FABI
Acquired : 14 Oct 2016 10:46 using AcqMethod BIO-OLEO-HP5.M
Instrument : Instrument #1
Sample Name : BIO-OLEO NABO 1,25L/min
Misc Info : 14/10/16
Vial Number: 1



3 rpm; 1,25 L/min

File : C:\msdchem\1\DATA\WENDEL\BIO NABO FARELO.D
Operator : FBI
Acquired : 14 Oct 2016 13:33 using AcqMethod BIO-OLEO-HP5.M
Instrument : Instrument #1
Sample Name : BIO-OLEO NABO FARELO
Misc Info : 14/10/16
Vial Number: 1



Farelo - 3 rpm; 0,75 L/min