



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**INGRED SUELLEN CARVALHO CARREGOSA**

**TERMOVALORIZAÇÃO DA BIOMASSA DE AGUAPÉ  
(*EICCHORNIA CRASSIPES*) ATRAVÉS DE PIRÓLISE EM  
REATOR FORNO ROTATIVO**

***THERMOVALORISATION OF WATER HYACINTH  
(*EICCHORNIA CRASSIPES*) BIOMASS THROUGH  
PYROLYSIS IN ROTARY KILN REACTOR***





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**INGRED SUELLEN CARVALHO CARREGOSA**

**TERMOVALORIZAÇÃO DA BIOMASSA DE AGUAPÉ  
(*EICCHORNIA CRASSIPES*) ATRAVÉS DE PIRÓLISE EM  
REATOR FORNO ROTATIVO**

Dissertação de Mestrado apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação em  
Química, da Universidade Federal de  
Sergipe, para a obtenção do título de  
Mestre em Química.

**Orientador: Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr.**

***THERMOVALORISATION OF WATER HYACINTH  
(*EICCHORNIA CRASSIPES*) BIOMASS THROUGH  
PYROLYSIS IN ROTARY KILN REACTOR***

*Master dissertation presented to the  
Graduate Programm in Chemistry of the  
Federal University of Sergipe to obtain  
MSc. in Chemistry.*



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

C314t Carregosa, Ingrid Suellen Carvalho  
Termovalorização da biomassa de aguapé (*Eichhornia crassipes*) através de pirólise em reator forno rotativo / Ingrid Suellen Carvalho Carregosa ; orientador Alberto Wisniewski Jr.. - São Cristóvão, 2016.

132 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, 2016.

1. Sustentabilidade. 2. Aguapé (Planta). 3. Energia - Fontes alternativas 4. Biocombustíveis. 5. Biomassa. I. Wisniewski Jr., Alberto, Orient. II. Título.

CDU 543.632.2:662.7



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
Programa de Pós-graduação em Química - PPGQ



Ata da 175ª Defesa de Dissertação de Mestrado em  
Química de Ingrid Suellen Carvalho Carregosa.

No vigésimo sétimo dia do mês de julho do ano dois mil e dezesseis, no miniauditório do CCET, realizou-se em sessão pública perante a comissão julgadora constituída pelos seguintes Professores Doutores: Alberto Wisniewski Jr (DQI-UFS-Orientador), Sandro Navickiene (DQI- UFS), e Maria Isidória Silva Gonzaga (DEA-UFS) a defesa da dissertação de Mestrado da aluna Ingrid Suellen Carvalho Carregosa, intitulada “Termovalorização da biomassa de aguapé (*Eichhornia crassipes*) através de pirólise em reator forno rotativo”. Aberta a sessão, o senhor Presidente explicou a sistemática de defesa, passando em seguida, a palavra a candidata para que fizesse uma exposição do seu trabalho. Terminado, foi arguida pelos membros da Comissão Julgadora. Após as arguições, foi determinado um intervalo de tempo para que a Comissão procedesse ao julgamento, cujo resultado foi: Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr, “Aprovada”; Prof. Dr. Sandro Navickiene; “APROVADO”, Prof.ª Dr.ª Maria Isidória Silva Gonzaga “Aprovada”. A seguir, na presença do público e da candidata Ingrid Suellen Carvalho Carregosa, o senhor Presidente anunciou que, a candidata ao título de Mestre em Química, foi “Aprovada”. Para registro, lavrou-se a presente Ata que foi lida e assinada pelos membros da comissão julgadora. Cidade Universitária “Prof. José Aloísio de Campos”, 27 de julho de 2016.

---

Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr  
Departamento de Química-UFS

---

Prof. Dr. Sandro Navickiene  
Departamento de Química- UFS

---

Prof.ª Dr.ª Maria Isidória Silva Gonzaga  
Departamento de Engenharia Agrônômica- UFS

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS, por ter me mostrado a direção. Hoje, os teus sonhos me fazem sonhar, obrigado por me fazer trilhar o teu caminho, és maravilhoso. A minha família pelo amor e dedicação ao longo da vida, em especial a minha avó Maria do Carmo Santos e ao meu pai Jussileno Carregosa Santos. Ao meu esposo Rodrigo Andrade, pelo amor e compreensão nos momentos de ausência, ainda que na presença física. Ao meu orientador Alberto Wisniewski Junior, por confiar a mim o desenvolvimento deste trabalho, e, pela transmissão de conhecimento e habilidades ainda que em meio às adversidades. Sou uma admiradora do teu profissionalismo e competência, e grata por tê-lo como um dos alicerces da minha formação profissional. Aos membros que compuseram a banca do exame de qualificação e da defesa desse trabalho, o meu muito obrigado pela disponibilidade e contribuição. Agradeço aos professores do Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ) da UFS, por toda transmissão de conhecimento. Em especial, ao professor Dr. Sandro Navickiene. A todos os alunos que fazem parte do Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes (LCP), em especial a Schnaider Vieira, Mônica Cardoso, Renan Lira, Dayara Ávila e Juciara Nascimento pelos momentos de descontração e amizade, agradeço de igual forma aos alunos que fazem parte do Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa (PEB), em especial a Fernanda Apolônio por todo apoio no desenvolvimento deste trabalho, e ao Josué Melo pela transmissão de conhecimento. Agradeço aos amigos da época de curso preparatório para vestibular e aos meus amigos, professores e orientadores da época de graduação, vocês sempre serão lembrados com muito carinho, agradeço pela amizade, pela formação profissional, e pelo desenvolvimento pessoal ao longo do tempo de convivência. Ao programa de Pós-Graduação em Química pela infraestrutura disponibilizada, e a CAPES pelo auxílio financeiro ao projeto e concessão da bolsa de estudo. Enfim, retomo a DEUS os meus sinceros agradecimentos pelo dom da vida e capacitação.

## RESUMO

O uso de biomassas lignocelulósicas para a obtenção de biocombustíveis apresenta-se com muito mais evidência nos últimos anos através do etanol celulósico e de bio-óleos, biogás e biocarvão. As plantas aquáticas de base lignocelulósica da espécie *Eichhornia crassipes*, popularmente conhecida por aguapé, representam um grande problema ambiental devido ao seu caráter invasor e sua alta taxa de proliferação. Neste trabalho avaliou-se a possibilidade de aproveitamento dessa fonte de biomassa a partir do processo de pirólise em um reator cilindro rotativo em três diferentes temperaturas. Os resultados demonstraram que o maior rendimento da fração líquida (bio-óleo + extrato ácido) foi obtido a 500 °C (42,11%). Para as temperaturas de 400 e 600 °C, o biocarvão e o biogás tiveram maior produção, 37,78% e 42,36%, respectivamente. A caracterização por CG/EM dos bio-óleos produzidos em microescala permitiram investigar o efeito de *scale-up* sob a composição dos bio-óleos. Os resultados mostraram que em termos qualitativos, a composição química dos bio-óleos não foi alterada, no entanto, no aspecto semiquantitativo mostraram que são produzidos em percentuais relativos distintos. As principais classes químicas identificadas nos bio-óleos foram: ácidos, álcoois, fenóis e derivados de açúcares. Os bio-óleos apresentaram em média 68% do poder calorífico do combustível derivado de petróleo, vislumbrando uma aplicação na área energética. Nos biocarvões produzidos, com rendimento variando de 37% a 26%, o aumento da temperatura de pirólise proporcionou um aumento na concentração de C, e uma diminuição nas concentrações de H e O, refletindo em maior aromaticidade dos materiais. Estes materiais foram testados sob alguns aspectos quanto ao manejo de solos, função nutricional e retenção de água. À vista disto, a pirólise de aguapé relacionou conceitos de sustentabilidade e química verde, unindo o conceito de fontes de energias renováveis com a inibição de problemas de cunho ambientais, ao oferecer uma biomassa alternativa para a produção de biocombustíveis de 2ª geração.

**Palavras-chave:** *Eichhornia crassipes*, aguapé, reator cilindro rotativo, pirólise, bio-óleo, biocarvão, sustentabilidade.

## ABSTRACT

Lignocellulosic biomass use for obtaining biofuels has been showing itself with much more evidence during these past years through cellulosic ethanol and bio-oils, biogases and biochars. Aquatic plants of lignocellulosic basis, *Eichhornia crassipes* species, commonly known by water hyacinth, represent a major environmental problem due to their invasive nature and their high proliferation rate. In this work we evaluated the possibility of use this biomass source from pyrolysis in a rotary kilns reactor in three different temperatures. The results evidence that the major yield of the liquid fraction (bio-oil + acid extract) was obtained at 500 °C (42.11%). For 400 °C and 600 °C, the biochar and biogas had major production, 37.78% and 42.36%, respectively. Bio-oils characterization by GC/MS produced in microscale allowed an investigation upon the scale-up phenomenon under the bio-oils composition. The results show that, in qualitative terms, the chemical composition of bio-oils was not changed, however, at semiquantitative aspect, show they are produced in distinguish relative percentages. The mainly chemical classes identified in bio-oils were: acids, alcohols, phenols and sugar derivatives. Bio-oils showed in average, 68% of calorific power of the fuels derived from petroleum, glimpsing enforcement on the energetic area. In the produced biochars, with yields between 37% and 26%, the increase on pyrolysis temperature has provided an increase upon carbon concentration, and a decreasing upon the hydrogen and oxygen concentrations, reflecting in high aromaticity of the materials. These materials were tested in some aspects about the soils management, nutritional function and water retention. In view of this, the water hyacinth pyrolysis has associated sustainability concepts and green chemistry, putting concepts of renewable energetic sources together and glimpsing an environmental problems inhibition, to offer an alternative to the 2nd generation of bio-fuels production.

**Key-words:** *Eichhornia crassipes*, water hyacinth, rotary kilns reactor, pyrolysis, bio-oil, biochar, sustainability.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema representativo da estruturação da biomassa lignocelulósica.....	20
<b>Figura 2.</b> Estrutura cristalina da celulose.....	21
<b>Figura 3.</b> Estrutura química parcial da hemicelulose.....	22
<b>Figura 4.</b> Estrutura química parcial da lignina e de três monolignóis primário.....	23
<b>Figura 5.</b> Mapa global da distribuição da <i>Eichhornia crassipes</i> .....	24
<b>Figura 6.</b> Planta aquática da espécie <i>Eichhornia crassipes</i> .....	25
<b>Figura 7.</b> Impactos socioeconômicos e ambientais da aguapé sob recursos.....	27
<b>Figura 8.</b> Inviabilização de atividades de navegação e pesca em função da proliferação de aguapé.....	27
<b>Figura 9.</b> Processo esquemático de um projeto de pirólise de leito fluidizado circulante.....	39
<b>Figura 10.</b> Processo esquemático de um projeto de pirólise de leito fluidizado borbulhante.....	40
<b>Figura 11.</b> Planta <i>Eichhornia crassipes</i> coletada no Açude Macela, Itabaiana-SE.....	44
<b>Figura 12. (a)</b> <i>Eichhornia crassipes</i> seca e antes de ser triturada <b>(b)</b> <i>Eichhornia crassipes</i> após processamento.....	45
<b>Figura 13.</b> Sistema de micropirólise <i>off-line</i> .....	46
<b>Figura 14.</b> Esquema representativo do reator forno rotativo FRO 1100.....	47
<b>Figura 15.</b> Dimensões do reator forno rotativo FRO 1100.....	48
<b>Figura 16.</b> Reator forno rotativo FRO 1100 configuração inicial.....	61

<b>Figura 17.</b> Reator forno rotativo FRO 1100 adaptado com modificação estrutural no posicionamento do sistema de condensação.....	62
<b>Figura 18.</b> Entupimento do adaptador devido ao arraste de resíduos sólidos.	64
<b>Figura 19.</b> Reator forno rotativo FRO1100 após a reestruturação física do sistema de separação e coleta.....	65
<b>Figura 20.</b> Frações líquidas pirolíticas (Fração orgânica + Extrato ácido aquoso) e biocarvão produzido a partir da pirólise de EC no reator forno rotativo FRO1100.....	67
<b>Figura 21.</b> Rendimento das pirólises B-400, B-500 e B-600 em reator forno rotativo FRO1100.....	67
<b>Figura 22.</b> Espectros de infravermelho dos bio-óleos de EC obtidos a diferentes temperaturas de pirólise .....	71
<b>Figura 23.</b> Cromatogramas das correntes totais de íons (TICC) dos bio-óleos de EC. ....	73
<b>Figura 24.</b> Cromatograma das correntes totais de íons (TICC) da amostra de bio-óleo obtida a 400 °C.....	74
<b>Figura 25.</b> Micrografias da biomassa EC (x 100) (a) e das amostras BC-400 (x 500) (b), BC-500 (x 2000) (c) e BC-600 (x 2000) (d).....	82
<b>Figura 26.</b> Diagrama de Van Krevelen para a <i>Eichhornia crassipes</i> e seus respectivos biocarvões.....	85
<b>Figura 27.</b> Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra BC-400.....	86
<b>Figura 28.</b> Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra BC-500.....	87
<b>Figura 29.</b> Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra BC-600.....	87

<b>Figura 30.</b> Rendimentos comparativos das pirólises B-500 e C-500 em reator forno rotativo FRO1100.....	90
<b>Figura 31.</b> Espectros de infravermelho dos bio-óleos BO-B500 e BO-C500. ...	92
<b>Figura 32.</b> Composição química relativa dos bio-óleos BO-B500 e BO-C500.	94
<b>Figura 33.</b> Características físico-químicas dos biocarvões produzidos a 500°C durante as pirólises B e C. ....	95
<b>Figura 34.</b> Micrografias dos biocarvões BC-B500 (x 2000) (a) e BC-C500 (x 2000). ....	97
<b>Figura 35.</b> Avaliação do efeito de <i>scale-up</i> na composição de bio-óleos de <i>Eichhornia crassipes</i> . ....	100
<b>Figura 36.</b> Influência da adição de biocarvão na cultura de feijão.. ....	101

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Caracterização da biomassa de <i>Eichhornia crassipes</i> .....	45
<b>Tabela 2.</b> Condições de análise do CG/EM para bio-óleos. ....	54
<b>Tabela 3.</b> Composição elementar de bio-óleos obtidos através de pirólise de <i>Eichhornia crassipes</i> (EC) a diferentes temperaturas . ....	69
<b>Tabela 4.</b> Composição química dos bio-óleos de <i>Eichhornia crassipes</i> obtidos a diferentes temperaturas de pirólise. ....	75
<b>Tabela 5.</b> Características físico-químicas dos biocarvões produzidos por pirólise de EC. ....	79
<b>Tabela 6.</b> Análise Elementar por EDX (em %) das amostras de biocarvões obtidos nas temperaturas de 400,500 e 600°C a partir da pirólise B. ....	80
<b>Tabela 7.</b> Composição elementar da biomassa de <i>Eichhornia crassipes</i> e seus respectivos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas (400,500 e 600°C). ....	84
<b>Tabela 8.</b> Relação de funções químicas identificadas nos espectros de infravermelho dos biocarvões.....	88
<b>Tabela 9.</b> Capacidade de retenção de água entre as amostras de biocarvões BC-400, BC-500 e BC-600. ....	89
<b>Tabela 10.</b> Dados da análise elementar dos bio-óleos BO-B500 e BO-C500..	91
<b>Tabela 11.</b> Análise Elementar por EDX (em %) da biomassa EC e das amostras BC-500B e BC-500C. ....	96
<b>Tabela 12.</b> Dados de análise elementar dos biocarvões BC-B500 e BC-C500. ....	98
<b>Tabela 13.</b> Caracterização física da mistura solo e biocarvão. ....	102

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

<b>BP</b>	<i>British Petroleum</i>
<b>EC</b>	<i>Eichhornia crassipes</i>
<b>GEE</b>	Gases de efeito estufa
<b>GBIF</b>	<i>Global Biodiversity Information Facility</i>
<b>CONABIO</b>	Comissão Nacional de Biodiversidade
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>BCE</b>	Biocarvão de <i>Eichhornia crassipes</i>
<b>FRO 1100</b>	Reator adaptado de forno rotativo 1100
<b>PEB</b>	Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa
<b>Rpm</b>	Rotação por minuto
<b>INMET</b>	Instituto Nacional de Meteorologia
<b>IVTF</b>	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
<b>CG/EM</b>	Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massas
<b>TICC</b>	Cromatograma da Corrente Total de Íons ( <i>Total Current Ion Chromatogram</i> )
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>BSTFA</b>	N, O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida
<b>ASTM</b>	<i>American Society of Testing and Materials</i>
<b>EDX</b>	Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>BO-400</b>	Bio-óleo a 400°C
<b>BO-500</b>	Bio-óleo a 500°C podendo ser obtido via pirólise A, B ou C
<b>BO-600</b>	Bio-óleo a 600°C
<b>BC-400</b>	Biocarvão a 400°C, podendo ser obtido via pirólise B ou C
<b>BC-500</b>	Biocarvão a 500°C, podendo ser obtido via pirólise B ou C
<b>BC-600</b>	Biocarvão a 600°C, podendo ser obtido via pirólise B ou C
<b>N/C</b>	Razão atômica molar entre N e C
<b>O/C</b>	Razão atômica molar entre O e C
<b>H/C</b>	Razão atômica molar entre H e C
<b>PCS</b>	Poder Calorífico Superior

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>1.1 Biomassa .....</b>	<b>18</b>
<b>1.1.1 Biomassa lignocelulósica.....</b>	<b>19</b>
<b>1.1.1.1 Celulose .....</b>	<b>20</b>
<b>1.1.1.2 Hemicelulose .....</b>	<b>21</b>
<b>1.1.1.3 Lignina .....</b>	<b>22</b>
<b>1.2 Plantas Aquáticas .....</b>	<b>23</b>
<b>1.2.1. Características da <i>Eichhornia crassipes</i>.....</b>	<b>24</b>
<b>1.2.1.1. Reprodução da Espécie.....</b>	<b>25</b>
<b>1.2.1.2. Impactos sócio-ambientais e econômicos da <i>Eichhornia Crassipes</i>.....</b>	<b>26</b>
<b>1.2.1.3. Medidas de controle .....</b>	<b>27</b>
<b>1.3. Conversão Térmica.....</b>	<b>29</b>
<b>1.3.1. Pirólise .....</b>	<b>29</b>
<b>1.3.1.1. Biocarvão.....</b>	<b>31</b>
<b>1.3.1.2. Bio-óleo.....</b>	<b>32</b>
<b>1.3.1.3. Natureza química do bio-óleo .....</b>	<b>33</b>
<b>1.3.1.4. Biogás .....</b>	<b>34</b>
<b>1.4.1. Classificação de reatores .....</b>	<b>35</b>
<b>1.4.1.1. Modo de operação .....</b>	<b>35</b>
<b>1.4.1.2. Métodos de aquecimento .....</b>	<b>36</b>
<b>1.4.1.3. Taxa de transferência .....</b>	<b>36</b>
<b>1.4.1.4. Posição do reator.....</b>	<b>37</b>
<b>1.4.1.5. Matéria-Prima .....</b>	<b>37</b>
<b>1.4.1.6. Processo de controle.....</b>	<b>37</b>
<b>1.4.1.7. Pressão .....</b>	<b>38</b>

<b>1.5. Reatores para pirólise rápida.....</b>	<b>38</b>
<b>1.5.1. Reatores de leito fluidizado.....</b>	<b>38</b>
<b>1.5.2. Reatores de cilindro rotativo.....</b>	<b>41</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>43</b>
<b>2.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>43</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>43</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>44</b>
<b>3.1 Coleta e preparo da biomassa.....</b>	<b>44</b>
<b>3.2 Descrição das unidades de pirólise.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.1 Micropirólizador.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.2 Reator forno rotativo FRO 1100.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.2.1 Dimensões do Forno.....</b>	<b>48</b>
<b>3.2.2.2 Sistema de alimentação.....</b>	<b>49</b>
<b>3.2.2.3. Sistema de condensação dos vapores pirolíticos.....</b>	<b>49</b>
<b>3.3 Pirólise.....</b>	<b>49</b>
<b>3.3.1 Micropirólise.....</b>	<b>49</b>
<b>3.3.2. Pirólise no reator forno rotativo FRO 1100.....</b>	<b>50</b>
<b>3.3.2.1. Avaliação do efeito da mudança de temperatura.....</b>	<b>51</b>
<b>3.3.2.2. Avaliação da reestruturação física do sistema de separação e coleta.....</b>	<b>51</b>
<b>3.3.3. Balanço de massa.....</b>	<b>51</b>
<b>3.4 Caracterização dos produtos das pirólises.....</b>	<b>52</b>
<b>3.4.1. Caracterização dos bio-óleos.....</b>	<b>52</b>
<b>3.4.1.1. Análise química elementar.....</b>	<b>52</b>
<b>3.4.1.2. Análise de Infravermelho.....</b>	<b>53</b>

3.4.1.3. Análise por Cromatografia a gás/ Espectrometria de Massas (CG/EM)	53
3.4.2. Caracterização do Biocarvão	55
3.4.2.1. Teor de umidade	55
3.4.2.2. Material volátil	55
3.4.2.3. Teor de Cinzas	56
3.4.2.4. Carbono Fixo	56
3.4.2.5. Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)	57
3.4.2.6. Medidas de pH	57
3.4.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
3.4.2.8. Capacidade de retenção de água (CRA)	58
3.4.2.9. Avaliação da influência da adição do biocarvão a solo arenoso em cultura de sementes de feijão	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1 Preparo da biomassa para conversão a bio-óleo	59
4.2. Processo de otimização do reator forno rotativo FRO1100	60
4.2.1. Otimização estrutural do reator forno rotativo FRO 1100	60
4.2.1.1. Centralização do forno	60
4.2.1.2. Trocador de calor	60
4.2.1.3. Aquecimento do sistema	62
4.2.1.4. Vazamento nos retentores	63
4.2.2. Otimização dos parâmetros de pirólise	63
4.2.3. Reestruturação física do sistema de separação e coleta	64
4.3. Pirólises	66
4.3.1. Pirólises no reator forno rotativo FRO1100	66
4.3.2. Avaliação do efeito da temperatura	66

4.3.2.1. Balanço de Massa .....	66
4.3.2.2. Caracterização do bio-óleo .....	69
4.3.2.2.1. Análise Elementar .....	69
4.3.2.2.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier .....	70
4.3.2.2.3. Análise qualitativa por cromatografia gasosa / espectrometria de massas (CG/EM) .....	72
4.3.2.3. Caracterização do biocarvão .....	79
4.3.2.3.1. Análises imediatas .....	79
4.3.2.3.2. Espectroscopia de fluorescência de raios X .....	80
4.3.2.3.3. Potencial hidrogeniônico .....	81
4.3.2.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	82
4.3.2.3.5. Análise Elementar .....	83
4.3.2.3.6. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier .....	86
4.3.2.3.7. Capacidade de retenção de água (CRA) .....	89
4.3.3. Avaliação da reestruturação física do sistema de separação e coleta .....	89
4.3.3.1. Balanço de Massas .....	90
4.3.3.2. Caracterização do bio-óleo .....	91
4.3.3.2.1. Análise Elementar .....	91
4.3.3.2.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier .....	92
4.3.3.2.3. Análise qualitativa por cromatografia gasosa / espectrometria de massas (CG/EM) .....	93
4.3.3.3. Caracterização do Biocarvão .....	95
4.3.3.3.1. Análises Imediatas .....	95
4.3.3.3.2. Espectroscopia de fluorescência de raios X .....	96

4.3.3.3.3. Potencial hidrogeniônico .....	97
4.3.3.3.4. Microscopia de varredura eletrônica.....	97
4.3.3.3.5. Análise Elementar .....	98
4.3.3.3.6. Espectroscopia de Infravermelho.....	98
4.3.4. Micropirólise e análise do fenômeno de scale-up.....	98
4.4. Influência da adição do biocarvão a solo arenoso na germinação e crescimento inicial do feijoeiro.....	101
5. CONCLUSÃO.....	103
6. PERSPECTIVAS .....	105
7. REFERÊNCIAS .....	106
8. ANEXOS.....	123
9. APÊNDICES .....	124

## 1 INTRODUÇÃO

As pesquisas tecnológicas na produção de biocombustíveis continuam a buscar por alternativas bioenergéticas cuja proposta é o direcionamento para a sustentabilidade [1,2]. Tal perspectiva pode ser atingido através do agrupamento adequado de ações de desenvolvimento de cunho econômico, ambiental, social e científico. O tema tem atraído o interesse de pesquisadores de todo o mundo em buscar soluções para antecipar problemas relacionados à escassez de petróleo. Este fato é evidenciado pelo quantitativo de publicações anuais, uma busca efetuada com a palavra-chave “*biofuels*” revelou que em 2010, foram 2.939 artigos publicados; em 2011, 3.951; em 2012, 4.355; em 2013, 5.487, em 2014, 5.859; em 2015, 6.434, e em 2016 até o presente momento são 5.120 artigos relacionados a esta pesquisa [3].

Nesse cenário, o Brasil possui uma oportunidade ímpar de se fixar como um dos importantes líderes mundiais, já que é privilegiado no campo da produção de energia a partir da biomassa por apresentar extensas áreas cultiváveis com solos e condições climáticas adequadas. De acordo com o relatório estatístico BP 2015 [4], o Brasil é o segundo maior produtor de biocombustíveis, sendo responsável por 24% da produção total de biocombustível do mundo.

A biomassa é uma fonte de carbono renovável abundante que pode ajudar a mitigar a dependência dos combustíveis fósseis e as emissões de gases de efeito estufa [5], dado que seu crescimento se deve às reações fotossintéticas. Logo, em relação à emissão de CO<sub>2</sub>, a biomassa pode ser considerada neutra, já que todo o processo é cíclico [6]. Dentre os diversos tipos de biomassa, a lignocelulósica chama atenção para a produção de energia, porque é de baixo custo, dispõe de matéria-prima acessível, e não compete diretamente com a disponibilidade de terras aráveis para produção de alimentos. No Brasil, a quantidade de resíduos lignocelulósicos gerada anualmente é de aproximadamente 350 milhões de toneladas [7], distribuídas em diferentes formas, como a exemplo de resíduos florestais, resíduos agroindustriais, plantas aquáticas, entre outras.

Dentre as plantas aquáticas destaca-se a *Eichhornia crassipes* (EC) (Mart.) Solms-Laubache, popularmente conhecida como aguapé [8]. Sua

eficiente utilização de nutrientes aquáticos e energia solar favorecem condições para a produção abundante de biomassa, por esta razão é considerada uma das plantas mais produtivas do planeta. A taxa de crescimento do jacinto de água em condições favoráveis pode atingir até 17,5 toneladas por hectare por dia. A planta tem sido rotulada como a pior erva daninha aquática, e tem atraído cada vez mais atenção internacional como uma espécie invasora que acarreta vários problemas ambientais, sociais e econômicos [9, 10, 43]. Plantas aquáticas invasivas como esta são materiais lignocelulósicos que estão sendo estudados para produção de biocombustíveis devido aos seus altos teores de celulose e hemicelulose, e baixos teores de lignina.

Embora haja várias maneiras de converter biomassa em biocombustível, como a fermentação, digestão, pirólise, combustão, gaseificação, liquefação e conversão enzimática, a pirólise é o processo mais comumente empregado para conversão de biomassa lignocelulósica. A pirólise ou craqueamento térmico é o processo de quebra molecular a altas temperaturas na ausência de oxigênio [11]. A conversão térmica da biomassa lignocelulósica dá origem a biocombustíveis classificados de 2ª geração, e os seus produtos são denominados de bio-óleo (fração líquida), biogás (fração gasosa) e biocarvão (fração sólida). A pirólise de biomassa residual vem sendo objeto de diversos estudos [12-16]. Há um consenso entre os autores de que a distribuição do produto final depende da matéria-prima, e que as propriedades físico-químicas dos produtos da pirólise dos materiais lignocelulósicos estão intrinsecamente relacionadas às condições e configuração do reator de pirólise.

O controle da aguapé é absolutamente essencial [17], e este controle pode ser feito de várias maneiras, como por exemplo, pelo aumento da resistência do meio através da redução da oferta de nutrientes; pelo aumento de pressão de inimigos naturais (controle biológico); pela promoção da morte (controle químico) ou pela retirada das plantas do corpo hídrico (controle mecânico). Tendo em vista que um montante significativo de recurso financeiro vem sendo investido em métodos já existentes para conter a propagação agressiva da espécie, e que estes têm se mostrado ineficientes frente à alta taxa de reprodução da EC [18-19]. A pirólise rápida pós-remoção mecânica desta fonte de biomassa, se configura como uma alternativa eficaz para a gestão do resíduo aquático via produção de biocombustíveis de 2ª geração,

atenuando os impactos negativos associados à rápida propagação da espécie, e agregando valor econômico ao material, através da produção sustentável de energia e produtos da química fina.

## 1.1 Biomassa

Os níveis de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera, a dependência mundial de fontes de energia fósseis à base de combustível e o consumo global de energia têm aumentado drasticamente nas últimas décadas. Como resultado, um número cada vez maior de tentativas tem sido feitas para identificar fontes de energia renováveis eficazes em termos de custos [20]. A energia renovável é, por definição, limpa e sustentável, e, além disso, oferece a oportunidade de enfrentar a crescente diminuição dos recursos fósseis e os impactos ambientais associados [21]. Dentre os potenciais recursos renováveis, destaca-se a biomassa, que pode ser definida como toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou de microrganismos, suscetível de ser transformada em energia (bioenergia) [131].

Excelentes condições para a produção e o uso energético da biomassa em larga escala são encontradas no Brasil. O país possui uma grande variedade de climas e a maior biodiversidade do planeta. Estas características colocam o país numa posição muito vantajosa em termos da disponibilidade de recursos naturais, mas, ao mesmo tempo, coloca-o frente ao desafio de gerenciamento para assegurar que estes recursos sejam explorados de forma sustentável [22]. Há uma grande variedade de fontes de biomassa que podem ser usadas para produção de energia, tais como, soja, milho, cana-de-açúcar, espécies lenhosas, herbáceas, resíduos de madeira, bagaço e palha de cana, resíduos agrícolas e industriais, gramíneas, resíduos de papel, resíduos sólidos urbanos, serragem, resto de alimentos processados, resíduos animais, plantas aquáticas, entre outras [23-24]. Estas fontes são constituídas principalmente de carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e em alguns casos pequenas quantidades de enxofre. Contém também quantidades significativas de espécies inorgânicas, íons metálicos (Ca, P, Mg, Na, etc.) e sais.

A biomassa pode também ser classificada como uma forma indireta de energia solar [21]. Este tipo de matéria-prima apresenta um grande potencial

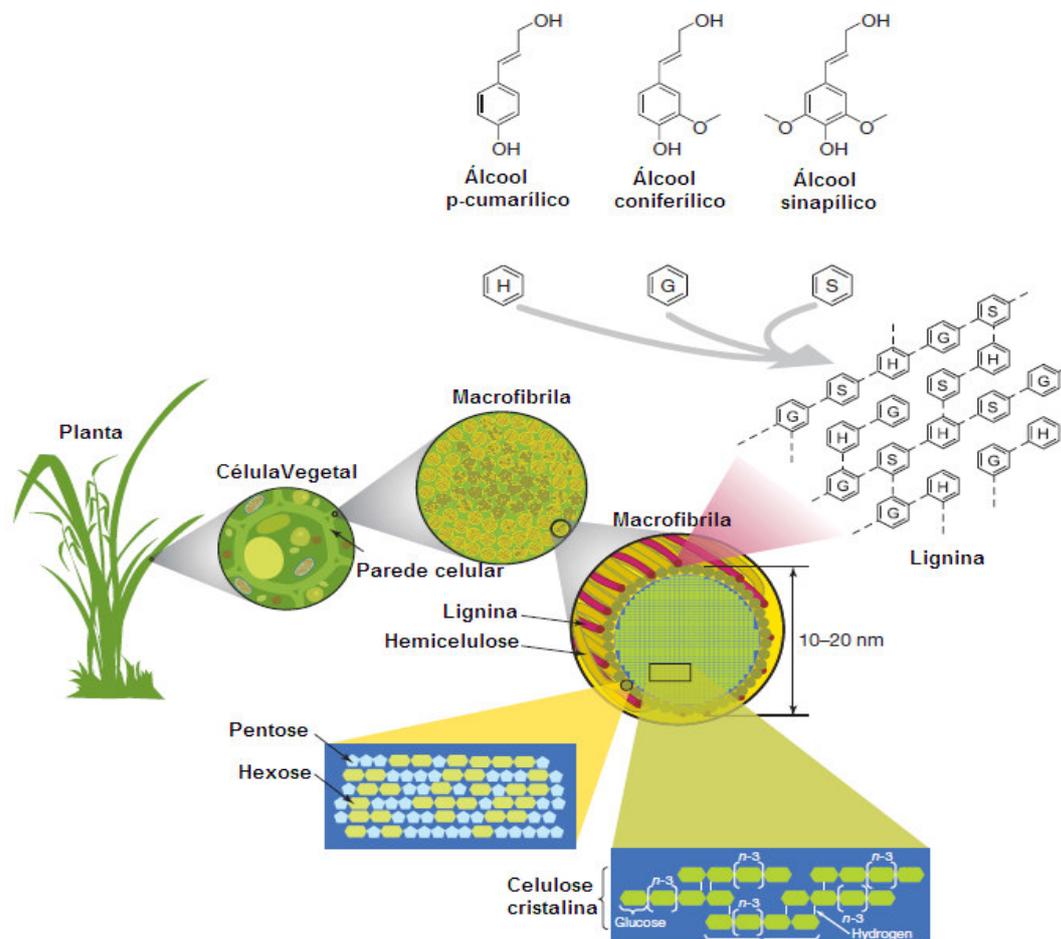
devido à possibilidade de isolamento direto de compostos combustíveis e coprodutos petroquímicos relevantes. Combustíveis derivados de biomassa têm o potencial para reduzir as emissões de GEE em comparação com os seus homólogos convencionais, uma vez que o carbono liberado durante a combustão foi inicialmente removido da atmosfera no período de crescimento da biomassa através do processo biológico da fotossíntese, configurando-se assim, como uma fonte de energia neutra em emissão de CO<sub>2</sub> [6,25-26].

De acordo com Edwards e Trancik, 2014 [27], combustíveis derivados da biomassa de crescimento lento emitem carbono rapidamente durante a combustão, mas, o reabsorve durante um período de rebrota longo, podendo assim não fornecer benefícios climáticos imediatos. Logo, o potencial de benefícios climáticos associados ao uso da biomassa depende de práticas de gestão, antes e após a conversão para produção de energia [28].

#### *1.1.1 Biomassa lignocelulósica*

A biomassa lignocelulósica é a fonte mais abundante, sustentável e barata de carbono que pode ser usado para produzir combustíveis renováveis e produtos químicos [26,29]. É formada através das reações de fotossíntese que produzem fibras vegetais, logo, é considerada um composto de fibra celulósica, constituída por substâncias macromoleculares que se mantêm unidas por uma matriz de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e lignina, como seus componentes majoritários conforme apresenta a Figura 1, e por substâncias de baixa massa molar, como os extrativos orgânicos e os minerais inorgânicos, cuja composição depende não apenas do tipo de vegetal, mas também de condições de crescimento, da parte da planta escolhida, da idade de colheita, entre outros aspectos. Em geral, a fração de celulose representa cerca de 40-60% em termos de massa seca, a hemicelulose pode variar entre 20-40%, e a lignina corresponde a um percentual na faixa de 15-25%, em massa [5,30-32].

**Figura 1.** Esquema representativo da estruturação da biomassa lignocelulósica. **Fonte:** Adaptado de RUBIN, E. M., 2008 [33].

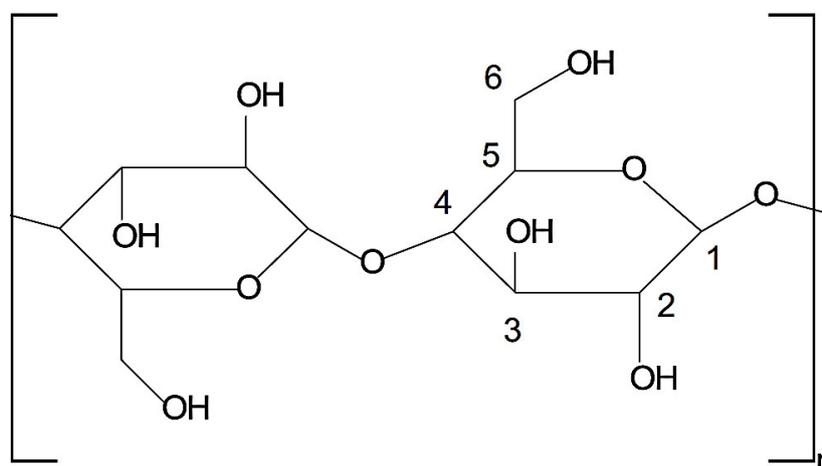


### 1.1.1.1 Celulose

A celulose é o principal componente estrutural da biomassa lignocelulósica (40-60%), é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero, glicose, classificada como homopolissacarídeo [32], e possui alta massa molecular ( $10^6$  u ou mais). As cadeias de celulose são constituídas por camadas unidas por forças de Van der Waals, sendo que em sua estrutura há a ocorrência de ligações de hidrogênio (intramoleculares e intermoleculares), devido à presença de vários grupos hidroxila interligados por ligações de hidrogênio da mesma molécula, e entre os grupos hidroxílicos das moléculas circundantes. É devido às suas fortes ligações de hidrogênio que a celulose possui estrutura rígida, e praticamente é insolúvel em água e em solventes

orgânicos convencionais, conferindo assim, resistência e proteção às células vegetais. Tal como ilustrado na Figura 01, as paredes celulares são feitas de uma malha de fibras que são compostas de microfibrilas. Estas por sua vez são compostas de celulose em estrutura cristalina no centro, e rodeadas por hemicelulose, que atua como cola para conectá-las. O polímero celulose é formado por unidades de D-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas, que se processam com a eliminação de uma molécula de água a partir da ligação dos grupos hidroxílicos dos carbonos 1 e 4 (Figura 2). A estruturação química da celulose é a mesma para todos os tipos de biomassa vegetal, variando apenas no seu grau de polimerização [6,32,34,35,36].

**Figura 2.** Estrutura cristalina da celulose. **Fonte:** [36].

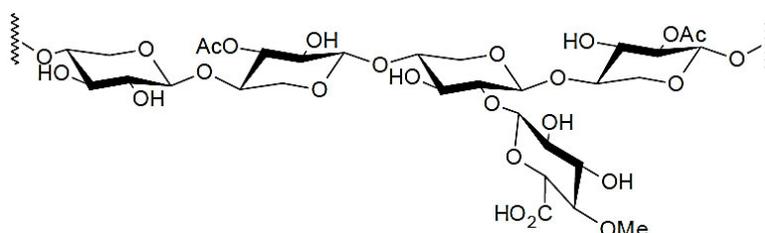


#### 1.1.1.2 Hemicelulose

A Hemicelulose cuja representação da estrutura química parcial é apresentada na Figura 3 é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza e encontra-se intercalada às microfibrilas de celulose, promovendo elasticidade. Apresenta semelhança com a celulose na medida em que é composta de açúcares, no entanto, é muito mais diversa em sua constituição. As hemiceluloses são classificadas como heteropolissacarídeos, compostas por unidades de açúcar (açúcares) que podem ser categorizados em grupos, como pentoses, hexoses, ácidos hexurônico e desoxi-hexose. Glicose, manose, galactose, xilose, arabinose, ácido o-metil-glucurônico e ácido

galacturônico são alguns dos seus constituintes. Tipicamente, apresenta baixo grau de polimerização, cerca de 200, o que significa que cada cadeia de hemicelulose tem cerca de duzentos monômeros ligados entre si. Além disso, possuem alto grau de ramificação entre suas cadeias, e são bastante hidrofílicas com natureza altamente amorfa [34,36-39].

**Figura 3.** Estrutura química parcial da hemicelulose. **Fonte:** Ferreira e Rocha, 2009 [38].



### 1.1.1.3 Lignina

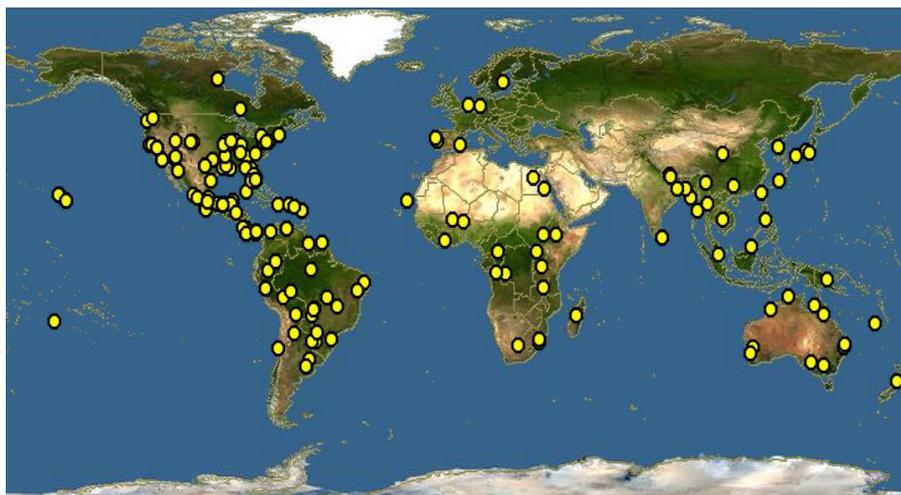
A lignina é um polímero fenólico complexo que atende aos propósitos de suporte mecânico, transporte de água e defesa microbiana. É uma macromolécula que tem sua origem na polimerização desidrogenativa de unidades aromáticas de fenilpropanóides (monolignóis), que se arranjam de forma desordenada, apresentando estrutura amorfa altamente complexa e um comportamento termofixo, sendo então o componente mais resistente ao calor dos três principais componentes de biomassa lignocelulósica [32, 34,40].

Sua especificidade química varia de planta para planta. Os principais monolignóis são os alcoóis coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico, que após a polimerização são denominados resíduos guaiacil (G), siringil (S) e *p*-hidroxifenil (H). Estes monolignóis estão ligados entre si por ligações do tipo carbono-carbono (C-C) e ligações de éter (C-O-C) [34], de acordo com Shen *et al.*, 2015, esta última representa aproximadamente 60% do total das ligações poliméricas de lignina [6]. A Figura 4 traz exemplos das estruturas químicas da lignina e de três monolignóis primários. Devido à alta complexidade seus resíduos são difíceis de serem convertidos em outros produtos. Apesar disso, a lignina representa o maior depósito de estruturas químicas aromáticas,



Decorrente da beleza das suas flores a EC ganhou utilização como planta ornamental, e atualmente possui uma distribuição quase cosmopolita, conforme mostra a Figura 5 [42-43].

**Figura 5.** Mapa global da distribuição da *Eichhornia crassipes*. **Fonte:** Mapa gerado a partir de dados do GBIF (*Global Biodiversity Information Facility*), 2015.



Atualmente a aguapé é considerada como uma alternativa aos combustíveis fósseis. Como está entre o grupo de plantas de crescimento mais rápido, sua biomassa tem potencialidade para se tornar uma potencial fonte de energia e substituir os combustíveis fósseis convencionais [43-44].

### 1.2.1. Características da *Eichhornia crassipes*

A planta madura consiste em longas raízes pingente, rizomas, estolões, folhas, inflorescências e cachos (Figura 6). Em termos de crescimento, atinge até 1 m de altura, embora 40 cm seja a média habitual. A inflorescência da espécie permite reunir 6-10 flores com cerca de 15 cm, e exibe coloração azul/violeta com 5-7 cm de diâmetro, possui anteras amarelas, variegadas de azul, cada uma sendo 4-7 cm de diâmetro, e apresenta um período de floração muito curto (2 a 3 dias) . Os caules e folhas contêm tecidos cheios de ar, os quais fornecem a planta a sua flutuabilidade substancial [43,45].

**Figura 6.** Planta aquática da espécie *Eichhornia crassipes*. **Fonte:** Imagem do Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa, PEB.



#### 1.2.1.1. Reprodução da Espécie

O crescimento da espécie se dá em uma ampla variedade de tipos de zonas húmidas, e prefere águas enriquecidas com nutrientes tais como nitrogênio, fósforo e potássio, mas pode ser tolerante a diferentes níveis de concentração [43,46].

Modelos matemáticos de crescimento de aguapé foram desenvolvidos por Wilson *et al.*, (2005) [46], mostrando que o pH ótimo para o crescimento do aguapé está entre 6-8, e que a planta pode crescer em uma ampla gama de temperaturas, variando de 10 a 40 °C (sendo o crescimento ótimo entre 25-27,5 °C).

Em termos de reprodução, a planta se propaga através de sementes (sexuada) ou brotamento assexual dos rizomas com alta taxa de reprodutibilidade [44-45]. Gunnarsson e Petersen, 2007 reportam que em condições ambientais adequadas a aguapé pode duplicar a sua biomassa através da reprodução assexuada em duas semanas, e em oito meses, dez plantas são capazes de produzir 655,360 plantas que podem cobrir a superfície de aproximadamente metade de um hectare (ha) [47]. De acordo com Kunatsa

*et al.*, 2013, o aguapé pode dobrar de tamanho em cinco dias, e um tapete de plantas de tamanho médio pode conter dois milhões de plantas por hectare e pode medir cerca de 270-400 t. Ambos os autores indicaram que a alta taxa de reprodutibilidade da planta pode acarretar em problemas ambientais, sociais e econômicos [48].

#### 1.2.1.2. *Impactos sócio-ambientais e econômicos da Eichhornia Crassipes*

Devido a sua alta taxa de proliferação, a *Eichhornia crassipes* é tida como uma das espécies exóticas mais invasivas em todo mundo. Uma espécie exótica invasora é de acordo com a Convenção Sobre Diversidade Biológica - CDB, toda espécie que se encontra fora de sua área de distribuição natural cuja expansão agressiva causa mudanças importantes na composição, estrutura e processos ecológicos em ecossistemas naturais ou seminaturais. Devido à expansão e proliferação são chamadas também de pragas, ou pragas ecológicas [49].

As espécies exóticas invasoras assumem no Brasil grande significado como ameaça real à biodiversidade, aos recursos genéticos, hídricos e à saúde humana. Várias delas estão se disseminando e dominando, de forma perigosa, diferentes ecossistemas, ameaçando a integridade e o equilíbrio dessas áreas, e causando mudanças, inclusive, nas características naturais das paisagens [49].

As macrófitas exóticas destacam-se nos ambientes aquáticos. O impacto da presença da *EC* sobre as características físico-químicas da água em geral são declínios de temperatura, pH, demanda de oxigênio biológico (carga orgânica) e os níveis de nutrientes. Além disso, a *EC* causa inúmeros problemas para os diversos usos da água em diferentes regiões do país. Os problemas envolvem desde o acúmulo de lixo e outros sedimentos até a proliferação de vetores patogênicos, além das dificuldades relacionadas ao uso dos recursos hídricos quer seja para navegação, geração de energia (Figura 7), distribuição de água, irrigação, recreação ou pesca (Figura 8), acarretando prejuízos ao turismo regional, bem como perda de receita e empobrecimento dos municípios. Logo, a adoção de medidas para controle da propagação da espécie é fundamental [17,46-51].

**Figura 7.** Impactos socioeconômicos e ambientais da aguapé sob recursos hídricos . **Fonte:** G1.com/ (Foto: Reprodução / TV TEM).



**Figura 8.** Inviabilização de atividades de navegação e pesca em função da proliferação de aguapé. **Fonte:** UNEP, 2013 [9].



#### 1.2.1.3. *Medidas de controle*

O controle de aguapé é absolutamente necessário [17,51]. No entanto, a gestão de uma espécie exótica invasora exige um bom planejamento, pois é relevante considerar que o montante investido no controle e manejo destas espécies é elevado. Neste contexto, levantamentos realizados nos Estados Unidos da América, Reino Unido, Austrália, África do Sul, Índia e Brasil atestam que as perdas econômicas anuais decorrentes das invasões biológicas nas biotas nativas de vários ecossistemas ultrapassam os 336 bilhões de dólares [52]. De acordo com dados contidos na resolução CONABIO nº 05, de 21 de

outubro de 2009 [49], que dispõe sobre a estratégia nacional sobre espécies exóticas invasoras, estima-se que no Brasil o custo com medidas de controle pode ultrapassar os US\$ 100 bilhões anuais.

As técnicas utilizadas para controle devem ser seguras para os seres humanos e para o meio ambiente. Visando mitigar os problemas associados à proliferação, metodologias surgiram para gerir a proliferação da *Eichhornia crassipes*. Dentre as mais utilizadas, incluem-se os métodos químicos (aplicação de herbicidas) [53-54], métodos de controle biológicos [55-56] e métodos de remoção física. Contudo, cada um destes métodos apresenta limitações.

Wilson *et al.*, (2007), reportaram que embora inicialmente o controle biológico tenha sido bem sucedido, os gorgulhos utilizados para tal finalidade parecem ter entrado em um novo equilíbrio ecológico com a aguapé, assim, apesar da presença do gorgulho estabelecer a herbivoria do aguapé, não parece ser eficaz como agente de controle [57].

Guereña *et al.*, (2015), retrataram que aplicação de herbicidas em vastas áreas, por exemplo, resultaram em grandes quantidades de biomassa de aguapé afundada na água. Logo, a decomposição anaeróbia desta biomassa esgotou o oxigênio da água dissolvida e resulta em enorme mortandade de peixes, e ainda contribuiu com as emissões de gases de efeito estufa. Os herbicidas também mataram as plantas não alvo que eram nativas, benéficas e necessárias para o funcionamento saudável do ecossistema do lago [58].

Ainda de acordo com Guereña *et al.*, (2015), no que diz respeito à remoção manual do aguapé, sérias limitações em termos de espaço e segurança dos trabalhadores foram encontradas. Folhas de aguapé muitas vezes abrigam animais perigosos, como cobras venenosas, e são o lar de patógenos e parasitas transmitidos pela água. Além do que, a profundidade da água e a eliminação da biomassa removida também representaram um desafio que limita inerentemente este método de remoção [58].

Tendo em vista que a remoção mecânica é o método mais adotado para controle da aguapé, e que a pirólise rápida desta matéria-prima a transforma em produtos que possuem valor agregado, principalmente, através da produção de biocombustíveis de 2ª geração, a integração destas metodologias surge como uma alternativa para a gestão do resíduo aquático via remoção

mecânica, e configura-se como um método de controle sustentável, pois contribui substancialmente para reduzir a dependência de energia, e adicionalmente, impulsiona uma economia renovável.

### 1.3. Conversão Térmica

Aguapé como fonte de biomassa pode ser convertida em formas de energia mais valiosa através de processos térmicos, biológicos, físicos ou mecânicos [59-60]. Entre as opções, a conversão térmica mediante pirólise da biomassa apresenta algumas vantagens, dentre elas: alta eficiência em fase de transformação em virtude da possibilidade de alcance de rendimento de até 70% em conversão a bio-óleo, baixo investimento e produção distribuída dos produtos [61].

#### 1.3.1. Pirólise

A pirólise é a degradação térmica da matéria orgânica na ausência de oxigênio, e pode ocorrer a diferentes temperaturas [58-60]. Essa via de conversão térmica gera diferentes produtos em virtude das múltiplas rotas reacionais que são diretamente afetadas pela condição e configuração do reator de pirólise, e da origem da biomassa.

Ao propiciar um ambiente isento de oxigênio, é também assegurado que no aquecimento da biomassa a combustão não terá lugar, assim, o processo de pirólise basicamente é composto de duas etapas, conhecidas como pirólise primária e secundária.

Na pirólise primária ocorre a clivagem e a desvolatilização dos principais constituintes da biomassa pelo efeito do calor. Com isso, ocorre à ruptura de ligações carbono-carbono e a formação de ligações do tipo carbono-oxigênio, diferentes grupos são formados nesta etapa, dentre eles: carboxílicos, carbonílicos e hidroxílicos. O processo de desvolatilização envolve ainda reações que provocam a desidratação, descarboxilação e desidrogenação, verifica-se na literatura que a pirólise da biomassa é mais frequentemente considerada como a sobreposição de três principais mecanismos primários (isto é, formação de carvão, despolimerização e fragmentação) [36].

Quando os compostos voláteis libertados inicialmente não são estáveis sob as condições de temperatura do reator, ocorre a pirólise secundária. Os mecanismos secundários tais como, craqueamento e/ou recombinação favorecem a formação de compostos de menor massa molar e/ou, gases como  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  e  $CO_2$ , e a conversão em carvão [36,62-63].

Reações secundárias de craqueamento são caracterizadas a partir da cisão de ligações químicas dentro dos compostos voláteis primários. À medida que a quebra das mesmas ligações químicas pode ocorrer dentro do polímero ou dentro dos compostos voláteis, há semelhanças nos produtos obtidos a partir das reações primárias de fragmentação e das reações secundárias de craqueamento, sendo por vezes, difícil de avaliar qual via é principalmente responsável pela formação dos compostos de baixa massa molecular e/ou gases [36,132-133].

Reações de recombinação consiste na condensação de compostos voláteis para se obter uma molécula de massa molecular mais elevada, o que, por vezes, suscita mudanças nas propriedades de tal modo que o produto formado já não apresenta volatilidade nas condições de temperatura do reator. Quando a recombinação ocorre dentro dos poros do polímero, esta reação pode originar a formação de um carvão secundário promovendo um aumento no rendimento do produto sólido de pirólise [36,133,134].

Logo, a partir desta via de conversão térmica de biomassa, há a produção de biocombustíveis nas três fases: gasosa (bio-gás), líquida (bio-óleo) e sólida (biocarvão). Entende-se por biocombustível o conjunto dos combustíveis extraídos a partir da biomassa, e estes podem ainda ser classificados como primário e secundário. Os classificados como primários são utilizados em sua forma não processada, como por exemplo: madeira, lenha, entre outros. Os secundários podem ainda ser reclassificados em função da origem da biomassa em biocombustíveis de 1ª a 4ª geração. Como a biomassa em estudo, a EC, tem origem lignocelulósica, os combustíveis produzidos através da pirólise são classificados como sendo de 2ª geração [43,62].

Algumas estratégias podem ainda ser adotadas para viabilizar a produção e utilização dos produtos de pirólise: biocarvão, bio-óleo e biogás. É sabido que as condições de temperatura e tempo de residência dos vapores determinam as proporções de cada fase dos produtos da pirólise. Assim, a

adoção de estratégia de pirólise visando maximizar o rendimento de biocarvão geralmente ocorre via pirólise lenta, que se caracteriza pela utilização de biomassa de granulometria superior a 2 mm, taxas de aquecimento lentas ( $<10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), e temperaturas entre 400 e 600  $^{\circ}\text{C}$ . Por outro lado, granulometria  $<1\text{ mm}$ , temperaturas em torno de 500-650  $^{\circ}\text{C}$  e altas taxas de aquecimento são características da pirólise rápida, que tem como estratégia principal a produção de bio-óleo. Para a produção majoritária de gases, a estratégia tipicamente adotada requer altas temperaturas, taxas de aquecimento muito altas e baixo tempo de residência [62-64].

#### 1.3.1.1. Biocarvão

O resíduo sólido formado como resultado de pirólise é um composto carbonáceo [62,65], que também contém cinzas e material de biomassa inalterado [66], comumente denominado de biocarvão (BC).

A produção de BC tem recebido grande destaque devido às propriedades físico-químicas deste material. Essas propriedades são diretamente influenciadas pelas condições de produção e origem da biomassa. As propriedades mais importantes são elevada área superficial e porosidade, o que implica em alta capacidade para adsorver uma variedade de compostos, incluindo nutrientes, água, contaminantes orgânicos, e alguns gases, razão pela qual o biocarvão apresenta uma vasta gama de aplicabilidade [67].

Muitos estudos têm demonstrado que biocarvão é uma fonte útil para melhorar as propriedades físico-químicas do solo, incluindo o aumento do pH, atividade microbiana, resistência à erosão, aumento na disponibilidade de matéria orgânica e nutrientes. O biocarvão também melhora as propriedades hidráulicas entre outras [68-72].

O potencial do biocarvão de *Eichhornia crassipes* para melhorar a qualidade do solo, assim como, o efeito da sua aplicação na germinação e crescimento da cultura teste foi avaliado por Masto *et al.*, (2013). Os resultados da pesquisa apontaram que a atividade biológica do solo melhorou significativamente, assim como o índice de vigor da plântula [16].

O BC de aguapé foi também objeto de estudo do trabalho de Zhang e colaboradores (2015). A pesquisa investigou a eficiência e mecanismos de

remoção de Cd por biocarvão de *Eichhornia crassipes* (BCE). Os resultados deste estudo apontam a eficiência de remoção de Cd de águas contaminadas. Além disso, os autores destacam que a concentração de nutrientes (K, Mg, Ca, Na e P) no biocarvão, tornam-o um material promissor para ser utilizado na calagem e fertilização de solos ácidos [73]. Os autores de ambos os estudos apoiam que a conversão de *Eichhornia crassipes* para BC é uma opção sustentável para o uso desta planta daninha.

#### 1.3.1.2. Bio-óleo

O produto líquido da pirólise, conhecido como bio-óleo, surge a partir da despolimerização e fragmentação da celulose, hemicelulose e lignina. Apresenta cor marrom escuro e possui um odor irritante e esfumaçado. Durante a pirólise de biomassa, reações de desoxigenação ocorrem em pequena proporção, resultando em bio-óleo com composição elementar que se assemelha a biomassa original [74].

Em termos de composição química, bio-óleos são totalmente diferentes de combustíveis de petróleo, o que resulta na vasta diferença nas propriedades combustíveis entre eles. Quimicamente, trata-se de uma mistura complexa e altamente oxigenada constituída por centenas de compostos de diferentes massas moleculares das mais diversas classes, como álcoois, aldeídos, ácidos carboxílicos, ésteres, éteres, cetonas, furanos, fenóis, hidrocarbonetos, açúcares e compostos multifuncionais, além de quantidades consideráveis de água. Esta mistura complexa de produtos químicos polares e não polares confere uma aparência oleosa para o bio-óleo [74-78].

Devido ao teor significativo de compostos oxigenados altamente reativos, bio-óleos apresentam baixo poder calorífico, o que dificulta seu uso como combustível direto. No entanto, são frequentemente denominados de '*limpo*' em comparação com os combustíveis fósseis em virtude dos benefícios ecológicos. Sendo assim, pesquisas têm enfatizado a evolução de bio-óleos como um potencial substituto do petróleo, para isso, consideráveis esforços estão sendo continuamente empregados para desenvolver estratégias para adequá-lo as especificações para aplicação de combustível de motor [63,76,86].

O melhoramento ou *upgrading* do bio-óleo a partir de pré-tratamento de biomassa, pirólise catalítica, hidrotreatamento, entre outras vias, vem sendo amplamente estudado, visando melhorar a estabilidade desses bio-óleos à medida que promovem a redução da viscosidade, aumento do valor PCS, e diminuição do pH e do teor de água. A continuidade de estudos nessa linha é fundamental para desenvolver abordagens eficazes para manter a estabilidade do bio-óleo durante o armazenamento e transporte, para a aplicação em biorrefinaria ou até mesmo para sua utilização final [76].

Por não apresentar uma composição singular e majoritária, o bio-óleo é uma fonte de numerosos produtos químicos de valor, de grande interesse para química fina, porém, para utilizar em determinados produtos de interesse comercial, há a necessidade de refino do bio-óleo. Após o melhoramento, o bio-óleo, pode ser utilizado como resina, fertilizante, adesivo, flavorizante e inclusive combustível [79].

#### 1.3.1.3. Natureza química do bio-óleo

O bio-óleo obtido na pirólise da biomassa lignocelulósica contém muitos compostos diferentes, oriundos da degradação térmica dos seus constituintes majoritários, hemiceluloses, celulose e lignina [80-81].

As hemiceluloses sofrem rápida despolimerização que provoca a formação de diferentes funções químicas e de muitos intermediários instáveis, como ácido acético, hidroxiacetona, metanol, formaldeído, ácido fórmico, acetaldeído, furanos, entre outras. Estas moléculas por sua vez sofrem desidratação, fragmentação e reações secundárias que conduzem à formação de uma quantidade significativa de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CO [81].

Os principais produtos da pirólise térmica da celulose são estruturas de açúcares, formadas durante as reações primárias como é o caso do levoglucosano (1,6-anidro-β-D-glucopirranose). Reações secundárias podem ocorrer e a formação de hidroxiacetaldeído, furfural, hidroximetilfurfural, e alguns açúcares rearranjados ou desidratados são também relatados [34,77].

Os compostos identificados a partir da pirólise térmica da lignina são compostos aromáticos de caráter fenólico, em sua maioria, apresentam maior massa molar e são mais complexos do que os produzidos a partir da celulose e

hemicelulose. Benzenodióis (catecol, resorcinol), fenóis metoxilados (guaiacóis, siringóis) e poli substituídos (cresóis) são alguns exemplos de fenóis derivados da lignina. Alguns ácidos pesados também são detectados a partir dessa matriz [81-82].

No entanto, devido ao seu elevado teor de moléculas orgânicas, o bio-óleo obtido por processo de pirólise rápida pode ser melhorado através de uma variedade de modos para produzir combustíveis e produtos químicos. Há mais de 3000 compostos únicos encontrados em bio-óleo [34].

#### 1.3.1.4. *Biogás*

A fração gasosa produzida a partir da biomassa lignocelulósica é composta principalmente por gases como o  $H_2$ , CO,  $CO_2$  e hidrocarbonetos de massa molecular inferior. Quando convertido para combustível, o biogás pode ser benéfico para o ambiente, uma vez que, é livre de enxofre, e, a presença de compostos oxigenados resulta em uma menor emissão de CO e ozônio na atmosfera [83-85].

Além disso, através de várias tecnologias, podem ser sintetizados seletivamente combustíveis de composição muito diferente, e podem apresentar características de desempenho de motor e alta eficiência energética. Nesse sentido, a síntese de Fischer-Tropsch pode ser usada para converter seletivamente o gás de síntese para hidrocarbonetos de maior massa molecular, utilizando catalisadores. Dependendo da composição do gás de pirólise e dos catalisadores disponíveis, uma via para a obtenção do combustível líquido pode ser selecionada [86-88].

Com um aumento da temperatura de pirólise, há um aumento na produção de gases como  $CO_2$ , CO,  $C_2H_4$  e  $C_2H_6$ , à medida que há uma diminuição na produção de  $H_2$  e  $CH_4$ . Tendências semelhantes foram mostradas no estudo de Hu *et al.*, (2015), no qual os pesquisadores investigaram as condições ideais para a produção de gás de síntese a partir da pirólise catalítica e não catalítica de aguapé, e observaram que conseqüentemente quando o  $H_2$  diminuiu houve um aumento de CO em relação ao aumento da temperatura. Os autores apontaram que entre cinco temperaturas estudadas, 900 °C foi a melhor temperatura de pirólise para

produção de gás de síntese, e que o rendimento da fração de gás é favorecido em função de maiores temperaturas de pirólise [88].

Assim como os demais produtos, o rendimento e a composição do gás de pirólise irão depender do tipo de biomassa e das condições de pré-tratamento, da temperatura aplicada e da tecnologia de reator utilizado no processo.

## **1.4. Reatores**

No processo de pirólise, a reação química mediante a qual o material de partida se transforma em produtos ocorre no reator de pirólise [89,90,128]. Diferentes tipos de tecnologia de reatores de pirólise podem ser encontrados na literatura.

### *1.4.1. Classificação de reatores*

Na literatura são encontrados diversos tipos de reatores, dentre eles os de leito fixo, leito fluidizado, leito circulante, reator ablativo, auger, cilindros rotativos, entre outros [89,91,128]. A classificação dos reatores pode variar de acordo com os parâmetros considerados. Alguns deles serão apontados adiante.

#### *1.4.1.1. Modo de operação*

Dependendo do modo de operação, podem ser classificados mais comumente como reatores de batelada e contínuo. O modo batelada envolve um período de aquecimento em que o produto é submetido, seguindo-se de um período para resfriamento não produtivo, que prepara o equipamento para a próxima batelada. As partículas individuais permanecem quase imóveis. Estes reatores só permitem a descarga de biocarvão depois de ter sido arrefecido. Os custos de energia para aquecer e reaquecer o forno para bateladas repetitivas são significativos. Este modo operacional é muito comum em pequenos reatores [91].

Reatores de operação contínua são projetados para funcionar quase continuamente com tempo de inatividade ocasional para manutenção. Esta

tecnologia está sendo muito utilizada devido a fatores econômicos, e possibilidade de facilitação para projeção de produção em larga escala. Reatores maiores tendem a adotar essa tecnologia [91].

#### *1.4.1.2. Métodos de aquecimento*

Transferência de calor abrange todos os modos de mecanismos de transporte, isto é, condução, convecção e radiação, cada contribuição pode variar em função da temperatura.

Tem-se que a condução é uma troca de energia direta entre a interação de moléculas de uma substância sujeita a diferença de temperatura. A condução por sua vez pode ocorrer em gases, líquidos ou sólidos, mas, normalmente se refere à transferência de calor dentro de materiais sólidos.

Por outro lado, radiação é uma transferência de energia térmica sob a forma de ondas eletromagnéticas emitidas por agitação atômica na superfície de um corpo, geralmente este mecanismo só é importante em temperaturas elevadas.

O modo de convecção normalmente refere-se à transferência de calor entre um fluido e uma superfície sólida, e pode ser descrito como a condução de um fluido realçado por seu movimento. Os dois modos dominantes de transferência de calor durante a realização do processo de pirólise rápida são a condução e a convecção. Dependendo da configuração do reator de pirólise a contribuição de um modo pode se sobressair em relação ao outro [90-92].

#### *1.4.1.3. Taxa de transferência*

Um dos parâmetros de maior relevância de controle durante a pirólise é a taxa de transferência de calor, esta taxa influi diretamente na determinação do rendimento do processo e nas propriedades dos produtos. Altas taxas de aquecimento em processamento de materiais lignocelulósicos normalmente produzem até 75% em massa de bio-óleo, e cerca de 15% em massa de biocarvão. Taxas de aquecimento elevadas só podem ser alcançadas quando se usa partículas muito pequenas (isto é, <2 mm). Dependendo da taxa de

transferência de calor alcançado pelas partículas, é possível identificar dois tipos de reatores de pirólise: pirólise lenta e rápida [91].

#### *1.4.1.4. Posição do reator*

A posição do reator é importante porque tem consequências significativas para como a biomassa é carregada e como a unidade de pirólise é operada. Reatores verticais apresentam dificuldades para carregamento da biomassa, no entanto, a ação das forças gravitacionais pode auxiliar a movimentação da biomassa no leito [86,91-92].

#### *1.4.1.5. Matéria-Prima*

Tamanho e tipo de matérias-primas disponíveis podem determinar o tipo específico de reator. Como regra, partículas finas inferior a 2 mm de diâmetro devem ser processadas em reatores de pirólise rápida em virtude da necessidade de altas taxas de transferência de calor. As partículas pequenas (<2 mm de diâmetro) normalmente são produzidas a partir da moagem. Moagem e pré-tratamento representam energia e custo adicional para o custo total do processo [91-92].

#### *1.4.1.6. Processo de controle*

Bons rendimentos e alta qualidade de produtos requerem um bom controle das condições de reação. A temperatura no reator é a variável mais importante a controlar durante a pirólise. Duas maneiras de controlar as condições de calor de reatores de pirólise são [91]:

- (1) Observar a cor de vapores produzidos;
- (2) Medir e controlar a temperatura no interior do reator de forma manual ou usando sistemas de controle padrão.

#### 1.4.1.7. Pressão

Reatores de pirólise podem ser operados à pressão atmosférica, sob vácuo, ou, em alta pressão. A maioria dos reatores de pirólise opera em condições atmosféricas devido à sua simplicidade, assim como, em virtude do menor custo adicional da planta operacional, uma vez que o equipamento auxiliar para criar um vácuo de alta pressão é dispensável [91].

### 1.5. Reatores para pirólise rápida

Alcançar o maior rendimento de energia a partir da matéria-prima em questão é um dos critérios mais importantes. Altas taxas de transferência e tempos de residência curtos são as principais características que candidata uma tecnologia de reator para uso em pirólise rápida de biomassa, pois propiciam um maior rendimento de bio-óleo. A pirólise rápida pode ser realizada nos seguintes reatores [89,128]:

- *Leito fluidizado (borbulhante e circulante)*
- *Reator de prato rotativo (Pirólise ablativa)*
- *Reator de cone rotativo (Pirólise ablativa)*
- *Reator de pirólise a vácuo*
- *Reator de cilindro rotativo*

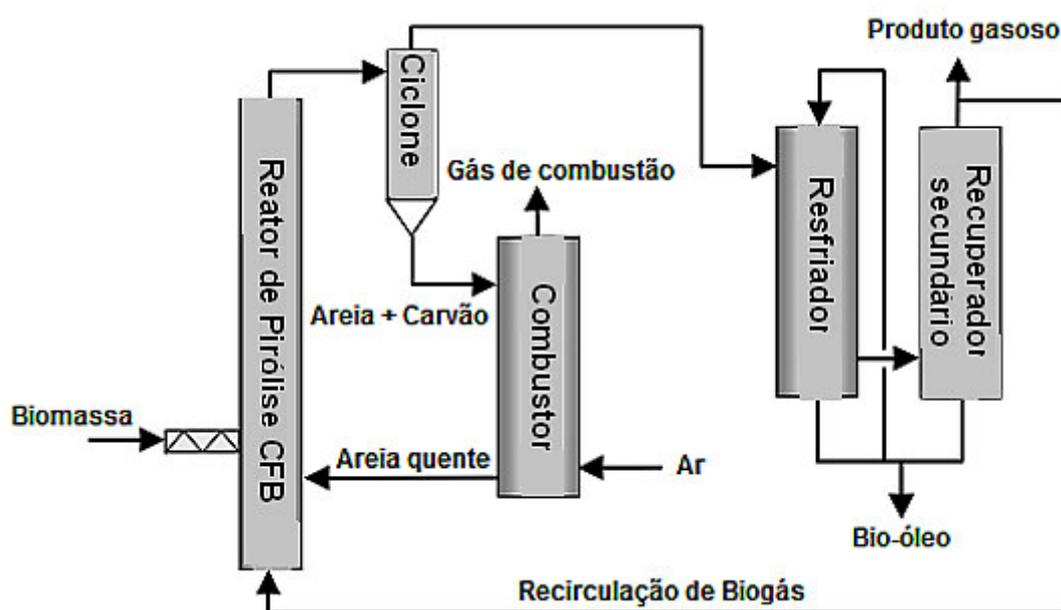
Dentre as tecnologias citadas, reatores de leito fluidizado (borbulhante, circulante) têm sido extensivamente estudados [93-95]. Não obstante, a tecnologia de reator de cilindro rotativo vem ganhando espaço para aplicação na pirólise rápida [96-100].

#### 1.5.1. Reatores de leito fluidizado

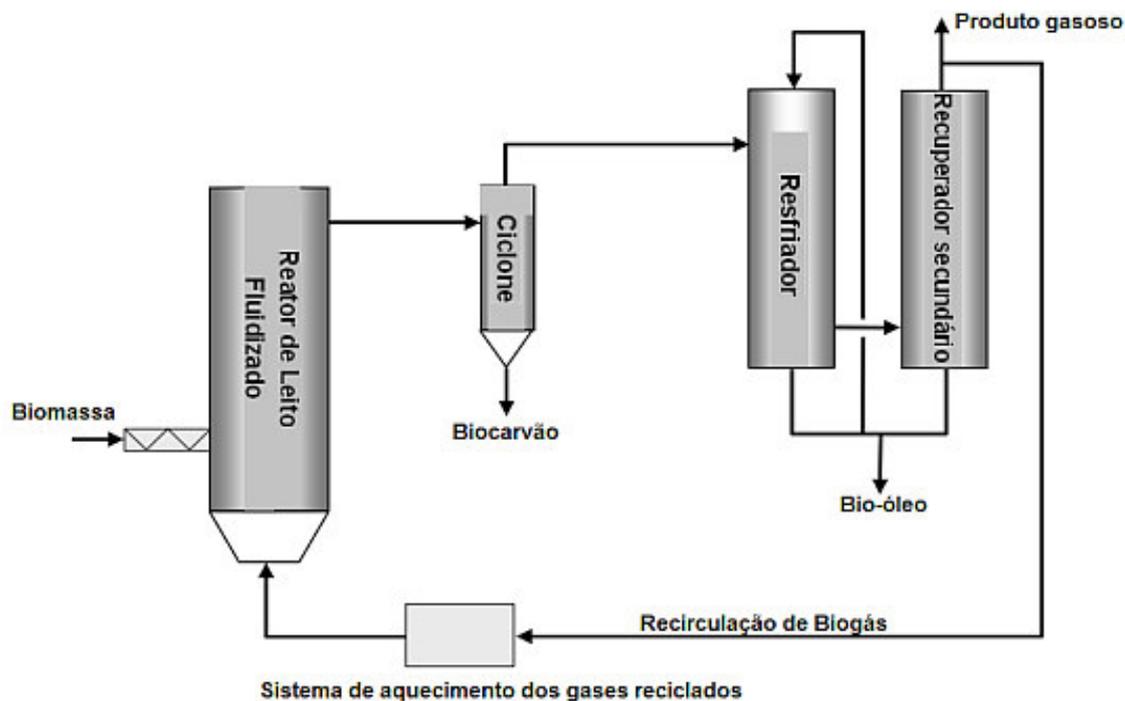
Reatores de leito fluidizado são reatores de pirólise que utilizam uma combinação de condução e convecção para transferir calor de uma fonte para a partícula de biomassa. Para obter rendimentos substanciais de líquidos as partículas devem ser muito pequenas (<2 mm). As principais características

deste tipo de reator são: a sua capacidade para controlar com precisão a temperatura; separação de biocarvão feito por arrastamento; uso de ciclone para separação; e fácil adaptação para mudança de escala [91]. As Figuras 9 e 10 apresentam a esquematização dos sistemas de leito fluidizado circulante e borbulhante, respectivamente.

**Figura 9.** Processo esquemático de um projeto de pirólise de leito fluidizado circulante. **Fonte:** Adaptado da referência [136].



**Figura 10.** Processo esquemático de um projeto de pirólise de leito fluidizado borbulhante. **Fonte:** Adaptado de referência [136].



Nesta tecnologia de reator ocorre o contato sólido-fluido, em que o fluido tem velocidade de arraste maior que a do sólido. Os leitos fluidizados são caracterizados, basicamente, por apresentar partículas suspensas e distanciadas entre si quando submetidas ao escoamento da fase fluídica sem, contudo sofrerem arraste. Tais leitos são largamente utilizados em processos industriais por proporcionarem mistura intensa entre as fases fluídica e particulada, criando taxas elevadas de transferência de calor e de massa, assim como acarretando uniformidade de distribuição de temperatura e de concentração das fases no interior do equipamento. A vantagem em se utilizar o leito fluidizado está na grande área de interação fluido-sólido favorecida pelo movimento contínuo do fluido, as elevadas taxas de transferência de massa e de energia que se dão em decorrência dessa maior interação sólido-fluido, a elevada mistura e homogeneização e a facilidade de se executar processos endotérmicos e exotérmicos [90-91].

### 1.5.2. *Reatores de cilindro rotativo*

Cilindros rotativos são amplamente utilizados em indústrias químicas como fornos, misturadores, secadores e reatores [98]. Os fornos rotativos são aparelhos cilíndricos, os quais são caracterizados pelo seu próprio movimento de rotação em torno do eixo do forno, assim como pela inclinação em relação à posição horizontal. Na extremidade superior do cilindro rotativo, o material sólido é alimentado. Devido à rotação do tubo, há um fluxo uniforme de material resultante. O material é fluidizado e devido à força da gravidade pode fluir na direção axial para a extremidade inferior [125].

Os fornos rotativos são utilizados numa variedade de processos industriais como a calcinação de pedra calcária, de quartzo, a sinterização de cimento, da argila refratária, redução de minério de ferro, desidratação do gesso e os seus sais [92, 98] e, em processos térmicos como pirólise [96]. Esse uso generalizado pode ser atribuído a fatores tais como a capacidade de lidar com matéria-prima variada e a capacidade de manter ambientes distintos. A natureza do forno rotativo permite que sejam alcançados tempos de permanência da ordem de 2-5 s e temperaturas de mais de 2000 K, essas características tornam esses fornos uma alternativa competitiva para diversas aplicações [95], inclusive pirólise rápida de biomassa [99,100].

Além das características citadas, o reator de leito rotativo combina todas as vantagens do forno de leito fluidizado e do forno rotativo, fornecendo uma atmosfera controlada e ao mesmo tempo, a agitação do material. Desta forma nenhuma aglomeração e uma boa mistura de partículas do leito são asseguradas pela rotação do reator [98,101].

A transferência de calor em um forno rotativo é um fenômeno relativamente complexo, essencialmente dependente do diâmetro e da velocidade de rotação do tubo, além do tamanho das partículas processadas. Dependendo das exigências dos processos térmicos, fornos rotativos podem ser aquecidos direta ou indiretamente. Em fornos rotativos aquecidos indiretamente, a transferência de calor entre parede interna e a cama sólida é dominante. Fornos aquecidos externamente são pequenos, e são usados para aplicações tais como a calcinação de materiais especiais [92,125].

Uma característica única de fornos rotativos aquecidos indiretamente é a presença de múltiplas e compartimentadas zonas de controle de temperatura, que podem ser aquecidos eletricamente ou a gás. Portanto, eles fornecem a capacidade de atingir altas temperaturas. Em alguns casos, por exemplo, fornos de grafite, podem atingir temperaturas da ordem de 2400 °C [92].

Fundamentalmente, fornos rotativos são trocadores de calor em que a energia a partir de uma fase de gás quente é extraída pelo material do leito. Durante a sua passagem ao longo do forno, o material do leito será submetido a vários processos de troca de calor, gerando a ocorrência de reações químicas que cobrem um amplo intervalo de temperaturas. A energia da superfície interna da parede do reator é transferida para o leito envolvendo simultaneamente trocas por condução, convecção, radiação e aquela devido à interação entre partículas em movimento [92,102,125].

Aquecimento do leito, dessorção de gases produtos da decomposição, difusão intrapartícula e interpartícula, transporte para o leito e reação química, compreendem a decomposição térmica e os processos primários envolvidos em reatores de cilindro rotativo. A rotação, a vazão volumétrica da fase gasosa, diâmetro de partícula, modelo cinético e a temperatura requerida para ocorrência da reação determinam a taxa e o tempo total de conversão [102].

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Avaliar o processo para a produção de biocombustíveis de 2ª geração a partir de conversão térmica de biomassa lignocelulósica residual proveniente de aguapé em reator de forno rotativo.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Implementar o reator forno rotativo FRO 1100 na Universidade Federal de Sergipe;
- Identificar problemas relacionados à operação e estruturação do reator;
- Aperfeiçoar e definir as condições de operação no reator;
- Submeter a biomassa de *Eichhornia crassipes* ao processo de pirólise;
- Avaliar o rendimento dos produtos a diferentes temperaturas de pirólise;
- Realizar a caracterização química dos bio-óleos obtidos;
- Realizar a caracterização química dos biocarvões obtidos;
- Avaliar o efeito de *scale-up* no processo de pirólise da *Eichhornia crassipes*.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Coleta e preparo da biomassa

A planta *Eichhornia crassipes* foi coletada no Açude Macela, localizado na cidade de Itabaiana, Sergipe com coordenadas latitude: 10°55'14.35"S, longitude: 37°5'51.76"O (Figura 11). A touceira da planta foi suspensa até a superfície, acondicionada em sacos e transportada até o Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes (**LCP**), onde as raízes foram removidas do caule e das folhas. Para secagem natural da biomassa, caules e folhas passaram sete dias expostas a incidência solar sob temperatura ambiente.

**Figura 11.** Planta *Eichhornia crassipes* coletada no Açude Macela, Itabaiana-SE. **Fonte:** Acervo do autor.



De modo a obter um tamanho de partícula menor e mais homogêneo, a biomassa seca (Figura 12a) foi triturada no Departamento de Agronomia da UFS no Laboratório de Remediação do Solo, em um moinho de facas. Após moagem (Figura 12b), o tamanho da partícula foi determinado por análise granulométrica. Por fim, a amostra foi devidamente etiquetada e armazenada em um recipiente plástico, fechado, com capacidade para 50 L.

A caracterização da biomassa foi previamente realizada por integrantes do Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa (PEB) em estudos desenvolvidos anteriormente a este trabalho [103,104]. Algumas destas prévias caracterizações estão destacadas na Tabela 1.

**Figura 12.** (a) *Eichhornia crassipes* seca e antes de ser triturada. (b) *Eichhornia crassipes* após processamento. **Fonte:** Acervo do autor.



**Tabela 1.** Caracterização da biomassa de *Eichhornia crassipes*. **Fonte:** [103-104].

Parâmetro	Unidade	Resultado
Umidade <sup>a</sup>	%	93
Óleo <sup>a</sup>	%	2,6
Cinzas <sup>a</sup>	%	19,02
C <sup>a</sup>	%	34,496
H <sup>a</sup>	%	4,998
N <sup>a</sup>	%	2,840
A <sup>a</sup>	%	38,646
PCS <sup>a</sup>	MJ kg <sup>-1</sup>	11,50
Lignina <sup>b</sup>	%	10,39
Celulose <sup>b</sup>	%	29,17
Hemicelulose <sup>b</sup>	%	24,09
P <sup>a</sup>	(µg g <sup>-1</sup> )	6264
S <sup>a</sup>	(µg g <sup>-1</sup> )	2078
Mn <sup>a</sup>	(µg g <sup>-1</sup> )	151
Fe <sup>a</sup>	(µg g <sup>-1</sup> )	152
K <sup>a</sup>	(µg g <sup>-1</sup> )	27351
Ca <sup>a</sup>	(µg g <sup>-1</sup> )	16889
Zn <sup>a</sup>	(µg g <sup>-1</sup> )	7
Sr <sup>a</sup>	(µg g <sup>-1</sup> )	57
Ba <sup>a</sup>	(µg g <sup>-1</sup> )	50

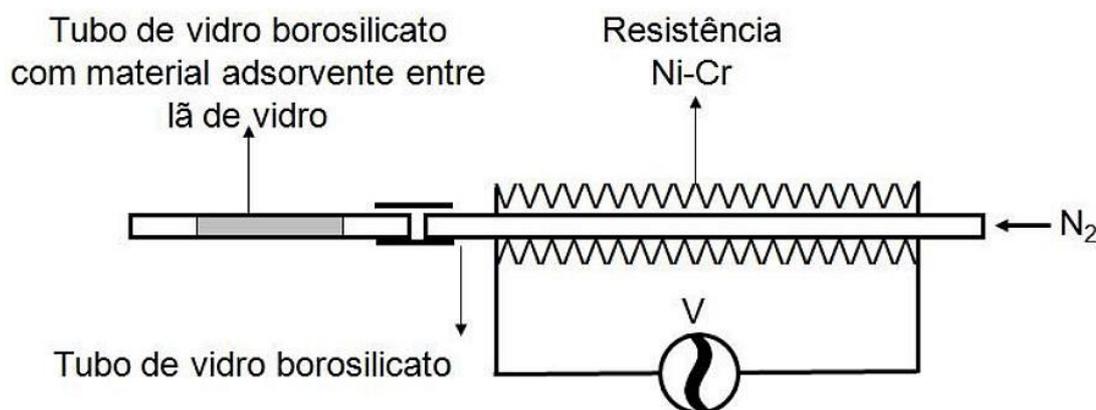
**a=** Dados do trabalho de SANTOS, L.O. (2013) [103]; **b=** Dados do trabalho de LIMA, L.C.S. (2014) [104]. Umidade em base úmida.

## 3.2 Descrição das unidades de pirólise

### 3.2.1 Micropirólizador

O sistema para micropirólise “*off-line*” (Figura 13) foi confeccionado pelo Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa – PEB, o qual consiste de um tubo de vidro borosilicato (200 mm x 4 mm) com uma resistência de Níquel-Cromo. Em uma das extremidades do tubo é acoplado uma linha de gás nitrogênio, com fluxo constante de  $2 \text{ mL min}^{-1}$ , e na outra extremidade é acoplado um cartucho contendo um material adsorvente (carvão ativado), funcionando como armadilha para o bio-óleo.

**Figura 13.** Sistema de micropirólise “*off-line*”. **Fonte:** Imagem do Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa, PEB.



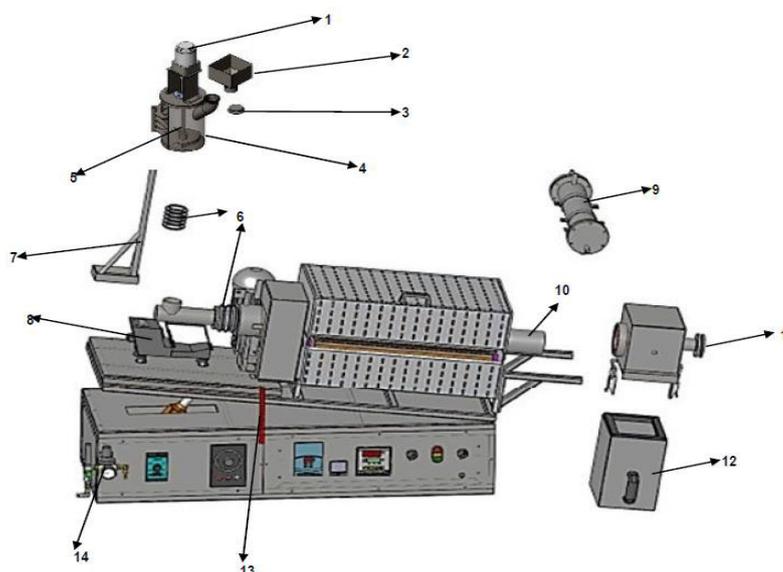
### 3.2.2 Reator forno rotativo FRO 1100

O forno modelo FRO 1100 produzido pela empresa ForteLab Ltda, tem como finalidade a calcinação de materiais cerâmicos, casca de arroz e outros, usando o deslocamento contínuo rotativo em alta temperatura. A pedido do Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa – PEB, buscando realizar um aumento de escala em relação aos trabalhos prévios desenvolvidos pelo grupo utilizando micropirólizador, foram realizadas algumas adaptações em relação ao produto comercial, dentre as principais: 1) a adição de um sistema de troca de calor na saída do reator e 2) a modificação na posição de alimentação de fluxo de gás para o início da seção do reator. A partir destas

adaptações o forno FRO 1100 reconfigurado poderia passar a realizar processos de pirólise, visando à produção de biocombustíveis derivados de biomassa lignocelulósica em pequena e média escala.

As principais partes que compõem a unidade são apresentadas na Figura 14. Trata-se de um forno com retorta de aço inoxidável 310, com controlador de temperatura com termopar, potência de 8000 W, voltagem 220 V, corrente 36 A, chegando até 1100 °C. O reator possui um alimentador vibratório horizontal e um regulador de fluxo de gás inerte. O tubo é giratório, sendo a rotação controlada de 0 a 12 rpm. A vedação é feita através de retentores em teflon (800 °C), os elementos de vedação de entrada e saída do reator possibilitam a sua conexão, respectivamente, com o sistema de alimentação de biomassa e descarga dos produtos pirolíticos. Um sistema de aquisição de dados registra e armazena valores de temperatura e pressão estática ao longo do processo.

**Figura 14.** Esquema representativo do reator forno rotativo FRO 1100. **Fonte:** Manual do usuário do forno rotativo FRO 1100



Legenda:

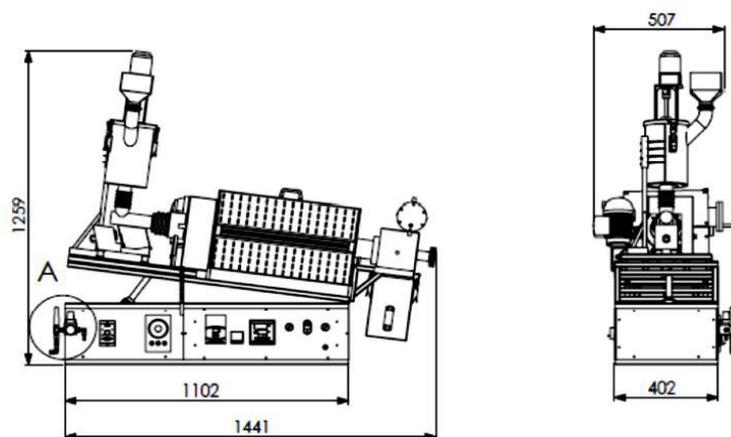
- |                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|
| 1. Motor do Batedor;    | 4. Silo;                |
| 2. Alimentador do Silo; | 5. Batedor;             |
| 3. Tampa do Batedor;    | 6. Borracha de Vedação; |

- |                      |                         |
|----------------------|-------------------------|
| 7. Suporte do Silo;  | 9. Condensador;         |
| 8. Vibrador          | 10. Tubo;               |
| 11. Visor de Queima; | 13. Régua Graduada;     |
| 12. Caixa Receptora; | 14. Regulador de Fluxo. |

### 3.2.2.1 Dimensões do Forno

A unidade possui uma dimensão externa de 1441 mm (largura) x 1259 mm (altura) x 507 mm (profundidade) (Figura 15). O sistema de alimentação de biomassa conta com 178 mm (diâmetro) x 256 mm (comprimento), possui capacidade para 6,4 L de matéria-prima, e uma capacidade nominal de alimentação de 500 g h<sup>-1</sup> para uma biomassa de densidade aproximada de 0,1574 g cm<sup>3</sup>. O reator é cilíndrico e construído em aço inoxidável com 75 mm (diâmetro) x 500 mm (comprimento), correspondendo a uma capacidade de 2,2 L de material. O sistema de recuperação de carvão tem 245 mm (altura) x 153 mm (largura) x 205 mm (comprimento) e apresenta capacidade de 7,7 L.

**Figura 15.** Dimensões do reator forno rotativo FRO 1100. **Fonte:** Manual do usuário do forno rotativo FRO 1100.



### 3.2.2.2 *Sistema de alimentação*

O silo é cilíndrico com capacidade de 6,4 L e com haste desagregadora de biomassa. A alimentação é acionada pelo motor elétrico de corrente contínua com controle de velocidade, permitindo desagregar a biomassa e proporcionando uma alimentação contínua.

### 3.2.2.3 *Sistema de condensação dos vapores pirolíticos*

O sistema para condensação dos vapores pirolíticos é constituído de trocador de calor (condensador em material inoxidável) para resfriamento do fluido circulante. Os gases não condensados progridem através da saída superior enquanto os líquidos da condensação são coletados no recipiente adaptado à saída de um segundo sistema de condensação (condensador de vidro). Ambos os trocadores de calor são resfriados por fluxo de água externo a temperatura de 4 °C.

## 3.3 **Pirólise**

### 3.3.1 *Micropirólise*

Cerca de 50 mg da biomassa seca e triturada foi acondicionada no interior do tubo de borossilicato, suportada com lã de vidro, no início da secção da resistência. A purga de nitrogênio (2 mL min<sup>-1</sup>) foi acionada e mantida durante todo o processo de micropirólise. O processo de aquecimento foi iniciado com um tempo estimado de 3 minutos para atingir a temperatura de 500 °C. O sistema foi mantido na temperatura final por um período de 0,5 min. Após esse tempo, o sistema de aquecimento é interrompido e o de resfriamento acionado. Ao atingir a temperatura ambiente o bio-óleo foi eluído com o auxílio do solvente tetrahidrofurano (THF) e recolhido em um balão volumétrico com capacidade para 1 mL. O volume aferido foi transferido para um frasco amostrador para o CG com capacidade para 1,8 mL.

Esse processo experimental será referenciado como pirólise A, e foi conduzido tendo em vista a investigação do efeito de *scale-up* na composição deste material, avaliando assim a consistência entre os sistemas experimentais.

### 3.3.2. Pirólise no reator forno rotativo FRO 1100

Foram realizadas investigações preliminares para identificação de possíveis problemas de operação do equipamento uma vez que o mesmo trata-se de um protótipo. Foram avaliados e otimizados os seguintes parâmetros de operação: Rotação do leito de cilindro rotativo (7,5 rpm), regulagem da vibração do alimentador (80), regulagem do ângulo de decida ( $10^\circ$ ), regulagem da rotação do batedor para delimitar o fluxo de alimentação de biomassa (12 rpm), regulagem do fluxo de gás na alimentação ( $5 \text{ L min}^{-1}$ ), temperatura de pirólise rápida, e tempo de carga durante o processo (80 min).

Após programação dos parâmetros otimizados, o silo é alimentado com uma massa de 500 g de biomassa triturada, medida em balança semianalítica, através do braço lateral do mesmo, o qual é posteriormente fechado. O forno é acionado para atingir a temperatura de trabalho desejada, e com o auxílio de uma bomba um fluxo de ar de  $4 \text{ L min}^{-1}$  é percolado pelo interior do reator durante 10 min. Após equalizar a temperatura, o sistema é purgado com um fluxo de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) que será mantido durante o processo de pirólise e a alimentação é então acionada.

O biocarvão produzido é recolhido na caixa receptora de sólidos na saída do reator, enquanto os vapores condensáveis são succionados a partir de uma bomba de baixo vácuo acoplada ao sistema de arrefecimento. A fração líquida pirolítica é separada em duas frações, sendo que a fração orgânica (bio-óleo) concentra-se na parede do primeiro sistema de condensação e sua coleta é feita após eluição com THF e sequencial rotaevaporação do solvente. A fração aquosa (extrato ácido) do processo é recolhida em um recipiente de vidro acoplado ao segundo sistema de condensação. A fase gasosa, o biogás, até o momento não está sendo aproveitado e é liberado.

### 3.3.2.1. Avaliação do efeito da mudança de temperatura

Para o estudo da influência da temperatura em relação à caracterização dos produtos pirolíticos, foram conduzidos três experimentos de pirólise conforme descrição do item 3.3.2. As temperaturas estudadas foram de 400 °C, 500 °C e 600 °C. Os experimentos foram denominados respectivamente de pirólise B-400, B-500 e B-600.

### 3.3.2.2. Avaliação da reestruturação física do sistema de separação e coleta

Após reestruturação física do sistema de separação e coleta do reator forno rotativo FRO1100, visando otimizar a recuperação do biocarvão e do bio-óleo, um novo experimento foi realizado para avaliar as melhorias relacionadas ao processo. Para tal, o experimento foi conduzido a 500 °C conforme metodologia descrita no item 3.3.2. Esse último experimento é referenciado neste trabalho como pirólise C.

### 3.3.3. Balanço de massa

O balanço de massa das pirólises realizadas no reator forno rotativo FRO1100 foi determinado através das massas de biocarvão e de bio-óleo obtidas para cada condição de temperatura de pirólise. O rendimento da fase gasosa não condensável (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) foi obtido por diferença. Os rendimentos gravimétricos foram calculados utilizando-se as Equações (1), (2) e (3) através das relações mássicas entre cada fração medida e à massa de biomassa processada em base seca na unidade de pirólise.

$$\text{Rendimento do Bio-óleo (\% m/m)} = \frac{m_{bio}}{m_{biomassa}} \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\text{Rendimento do Biocarvão (\% m/m)} = \frac{m_{bioc}}{m_{biomassa}} \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

$$\text{Rendimento do Biogás (\%)} = [100 - (r_{bio}) - (r_{bioc})] \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde:

$m_{bio}$  = massa de bio-óleo;

$m_{bioc}$  = massa de biocarvão;

$m_{biomassa}$  = massa inicial de biomassa;

### 3.3 Caracterização dos produtos das pirólises

#### 3.4.1. Caracterização dos bio-óleos

O bio-óleo produzido a partir da pirólise A foi caracterizado por CG/EM. Os demais bio-óleos foram avaliados quanto a sua composição elementar (CHN) por CG/EM e IVTF.

##### 3.4.1.1. Análise química elementar

A análise elementar foi realizada em um equipamento LECO CHN628 e os resultados tratados no software CHN628 versão 1.30. O equipamento foi operado com hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%) com temperatura de forno a 950 °C e temperatura do *Afterburner* a 850 °C. Outros parâmetros foram ajustados para melhor sensibilidade. O equipamento foi calibrado com padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% de H e 9,5% de N), utilizando um intervalo de massa compreendido entre 10-200 mg.

As amostras de bio-óleo obtidas por pirólise foram analisadas usando 50 mg de amostra suportada pelo *AID-For liquids*, que foram preparadas a partir do método manual utilizando folha de estanho. Para os biocarvões não foi utilizado o suporte.

O teor de oxigênio foi calculado por diferença (Equação 4), não considerando outros elementos que possam estar presentes em menores quantidades. Onde:

$$\%O = [100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + \%A)] \quad \text{Eq. (4)}$$

$\%C$  = teor de carbono;

%H = teor de hidrogênio;

%N = teor de nitrogênio;

%S = teor de enxofre;

%A = teor de cinza.

Para determinar o poder calorífico teórico dos bio-óleos foi utilizada a equação proposta por ATES e ISIKDAG, 2008, Equação 5 [105], que faz uma estimativa do poder calorífico a partir da composição elementar, conforme segue:

$$PCS = 338,2 \times C + 1442,8 \times (H - O/8) \times 0,001 \text{ (MJ kg}^{-1}\text{)} \quad \text{Eq. (5)}$$

Para estimar o poder calorífico superior dos biocombustíveis sólidos foi empregado à equação proposta por Channiwala e Parikh, 2002 [108], através da Equação 6, e os resultados são expressos em MJ kg<sup>-1</sup>.

$$PCS = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211A \quad \text{Eq. (6)}$$

#### 3.4.1.2. *Análise de Infravermelho*

A presença de grupos funcionais presentes nos bio-óleos e biocarvões foi verificada através da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF). Os espectros de infravermelho abrangendo a região de 4000–400 cm<sup>-1</sup> foram obtidos em um equipamento Varian 640-IR a temperatura ambiente com filmes em KBr para bio-óleos e pastilhas para biocarvões, e foram adquiridos com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 *scans* min<sup>-1</sup>.

#### 3.4.1.3. *Análise por Cromatografia a gás/ Espectrometria de Massas (CG/EM)*

As soluções dos bio-óleos produzidos conforme item 3.3.2.1 e 3.3.2.2 foram inicialmente preparadas com concentração 10 mg mL<sup>-1</sup> em THF.

As soluções de bio-óleos produzidas conforme item 3.3.1, 3.3.2.1 e 3.3.2.2 foram derivatizadas seguindo o procedimento: 100  $\mu\text{L}$  da solução de bio-óleo e 100  $\mu\text{L}$  do N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) são adicionados em um tubo com capacidade para 250  $\mu\text{L}$  ajustados no interior de um frasco amostrador para o CG com capacidade de 1,8 mL. Em seguida o conjunto é homogeneizado em vortex, e o frasco mantido a uma temperatura de 60 °C em estufa durante 30 min. Por fim, as soluções resultantes foram analisadas em cromatógrafo em fase gasosa.

As análises cromatográficas dos bio-óleos oriundos das pirólises B-400, B-500 e B-600 foram realizadas em cromatógrafo em fase gasosa (CG/EM da Shimadzu - Quioto, Japão), modelo GC-2010Plus acoplado ao espectrômetro de massas modelo TQ-8040, injetor AOC5000Plus, coluna capilar SLB - 5MS (5% difenil 95% dimetilpolisiloxano; 30 m, 0,25 mm ID, 0,25  $\mu\text{m}$ ; Supelco, EUA). As análises para os bio-óleos obtidos a partir das pirólises A e C foram realizadas em um CG/EM da Shimadzu, modelo GCMS-QP2010-ultra. Injetor AOC-20i, coluna Rtx-5MS (5% difenil 95% dimetilpolisiloxano; 30 m, 0,25 mm ID, 0,25  $\mu\text{m}$ ). As condições cromatográficas de ambas análises estão descritas na Tabela 2. Os dados foram adquiridos no modo varredura com faixa de  $m/z$  de 50 a 550 Da, e corte do solvente feito a 9 min.

**Tabela 2.** Condições de análise do CG/EM para bio-óleos.

Parâmetros	Condições
Volume injetado	<i>Split</i> 1:20 / 1,0 $\mu\text{L}$
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura da linha de transferência	280 °C
Gás de arraste e vazão	Hélio (5.0) / 1,00 mL min <sup>-1</sup>
Programação da rampa de temperatura	50 °C (5 min), 10 °C min <sup>-1</sup> até 280 °C (7 min)
Modo de ionização por elétrons	70 eV
Tempo de análise	35 min

### 3.4.2. Caracterização do Biocarvão

#### 3.4.2.1. Teor de umidade

A metodologia adota nesta determinação foi a ASTM D1762 [106]. Para tal, uma massa aproximada de 1,0000 g de biocarvão foi medida em balança analítica e acondicionada no interior de um cadinho de porcelana previamente seco e tarado. O cadinho com biocarvão foi conduzido para uma estufa previamente aquecida a  $105 \pm 5$  °C por um período de 24 horas, sendo retirado após este período e foi mantido em um dessecador até atingir temperatura ambiente. O procedimento foi realizado em triplicata e a umidade do biocarvão em base seca foi determinada de acordo com a Equação 7:

$$U = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \cdot 100 \quad \text{Equação (7)}$$

Onde,

U= Teor de umidade em base seca, em %;

$M_1$  = Massa da amostra em base úmida, em g;

$M_2$  = Massa da amostra em base seca a 105°C, em g;

#### 3.3.2.2 Material volátil

O material resultante da determinação de umidade foi levado a uma mufla previamente aquecida a  $950 \pm 10$  °C. Primeiro o cadinho foi mantido fechado com o material no seu interior sobre a porta da mufla deixando-o por 3 minutos e meio. Em seguida, o cadinho foi acondicionado no interior da mufla com a porta fechada, onde permaneceu por 8 minutos. A amostra foi levada a um dessecador, em seguida, a medida da massa residual foi efetuada. O teor de material volátil do biocarvão foi determinado de acordo com a ASTM D1762 [106] através da Equação 8:

$$MV(\%) = \frac{M_2 - M_3}{M_2} \cdot 100 \quad \text{Equação (8)}$$

Onde,

MV = Teor de material volátil, em %;

$M_2$  = Massa da amostra em base seca a 105°C, em g;;

$M_3$  = Massa residual da amostra após a retirada dos voláteis, em g;

### 3.3.2.3 Teor de Cinzas

O teor de cinzas foi realizado de acordo com a metodologia recomendada pela ASTM D1762 [106]. A amostra residual da análise de material volátil foi levada a mufla em uma temperatura de 750 °C, onde permaneceu durante 6 horas. Por fim, os cadinhos foram transferidos para o dessecador até atingir a temperatura ambiente, e a massa residual foi medida. O teor de cinzas foi determinado de acordo com a Equação 9.

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{M_4}{M_3} \cdot 100 \quad \text{Equação (9)}$$

Onde,

$M_3$  = Massa residual da amostra após a retirada dos voláteis, em g;

$M_4$  = Massa residual da amostra após calcinação, em g;

### 3.3.2.4 Carbono Fixo

De acordo com ASTM D1762 [106], o carbono fixo é uma medida indireta e pode ser calculada por diferença a partir da Equação 10.

$$\text{CF} = 100 - (\text{CZ} + \text{MV} + \text{U}) \quad \text{Equação (10)}$$

Onde,

CF = Teor de carbono fixo, em %;

CZ = Teor de cinza no carvão, em %;

MV = Teor de material volátil, em %;

U = Umidade, em %.

### 3.3.2.5 Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)

As amostras de biocarvão e suas cinzas foram caracterizadas por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva em equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX-720/800HS, equipado com um tubo gerador de raios-X de ródio, um detector de silicone, um colimador de 10 mm e sistema de resfriamento com nitrogênio líquido. A faixa de trabalho variou entre os átomos Na-Sc (15 kV) e Ti-U (50 kV) compreendendo um intervalo de átomos com número atômico de 11-92, com tempo de análise total de 100 s, operando na forma quali/quantitativa.

### 3.3.2.6 Medidas de pH

As medições do pH dos biocarvões produzidos foram realizadas de acordo com metodologia proposta por Radkovich *et al.*, (2011) [107]. Para isso, 1 g de biocarvão foi adicionado a 20 mL de água deionizada, seguida de agitação da solução durante 1 hora e 30 minutos. Após este período, o pH das soluções resultantes foram medidas com auxílio de um pHmetro Digimed, modelo DM-20, previamente calibrado com soluções padrões de pH 7,0 e 4,0. Para medições do pH da mistura solo e biocarvão, a metodologia descrita acima foi utilizada com sutil modificação. A adaptação consistiu na adição de 1, 5 e 10% de biocarvão ao solo arenoso de modo a obter uma massa final da mistura igual a 1 g. Após isso, foi dado sequência ao procedimento original.

### 3.3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O biocarvão foi avaliado quanto a sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um microscópio eletrônico Express, modelo Aspex, operado sob alto vácuo, com aceleração do feixe de elétrons de 15 kV. Para melhorar a visualização das superfícies das amostras, estas foram previamente metalizadas com ouro em um metalizador Cressington.

### 3.3.2.8 Capacidade de retenção de água (CRA)

A capacidade de retenção de água do biocarvão foi avaliada por método gravimétrico com sutis modificações da metodologia descrita por Kinney *et al.*, (2012) [126]. Para tal, uma massa de 300 mg de biocarvão previamente seco foi medida em balança analítica e transferida para papel filtro de celulose pinçado e acondicionado no interior de um funil de Buchner. Em seguida, adiciona-se uma massa conhecida de água deionizada que deve fluir livremente pela amostra por 1 hora. A capacidade de retenção foi calculada como a massa de água retida pela massa de biocarvão utilizado, à medida que a massa d'água absorvida pelo papel de filtro foi corrigida. A mesma metodologia foi utilizada para avaliar a capacidade de retenção de água da mistura de solo arenoso com 1, 5 e 10% de biocarvão.

### 3.3.2.9 Avaliação da influência da adição do biocarvão a solo arenoso em cultura de sementes de feijão

A influência do biocarvão sobre as taxas de germinação de cultura em solo arenoso foi estudada em laboratório. Aproximadamente 260 g de solo arenoso foram medidos em balança semianalítica e transferidos para quatro recipientes de polietileno, pequenas aberturas na parte inferior destes refratários foram feitas com a finalidade de possibilitar a drenagem do excesso d'água. O primeiro reservatório contendo apenas o solo arenoso e três sementes de feijão foi tomado como o controle do experimento. Nos demais recipientes aos solos arenosos e sementes foram misturados BC (matéria-prima *Eicchornia crassipes*) a 1, 5 e 10%, respectivamente. A massa final permaneceu constante em todos os casos. O experimento foi mantido a incidência solar e à temperatura ambiente, e a irrigação deu-se diariamente utilizando 30 mL de água até a germinação. Os sistemas permaneceram sob observação durante 15 dias.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A unidade cilindro rotativo de pirólise com sistema de alimentação contínua foi submetida a ensaios e testes com biomassa seca e triturada. Após aperfeiçoar os parâmetros de operação, a unidade demonstrou ser capaz de realizar a conversão termoquímica de biomassa em produtos de conversão térmica. Adiante estão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos durante este trabalho.

### 4.1 Preparo da biomassa para conversão a bio-óleo

A secagem da biomassa é a etapa mais importante em termos de consumo energético, sendo recomendada a desidratação por meios naturais, como secagem ao sol, antes de ser submetido a processo de conversão térmica para produção de bio-óleo [102].

A umidade equivale à quantidade de água existente na biomassa, portanto, quanto maior o teor de umidade presente maior será a quantidade de água presente no bio-óleo. Além disso, a biomassa isenta de umidade ou com baixo teor minimiza o entupimento do reator. Segundo a literatura consultada, para a transformação de biomassas em processos termoquímicos como a pirólise e a gaseificação, valores de umidade inferiores a 10% são desejados. A biomassa em estudo apresentou uma umidade residual de 8,33%, portanto apresenta uma das principais características para utilização nos processos termoquímicos visando à produção do bio-óleo. A redução a este valor de umidade por energia solar foi possível na região de estudo em virtude das características climáticas locais. Durante o período de secagem a temperatura média foi de 28 °C e a umidade relativa do ar 74% (INMET). Isto significa que não há consumo de energia adicional na etapa de secagem da biomassa.

Além da umidade, o tamanho da partícula é um fator importante para alcançar consideráveis rendimentos de conversão em bio-óleo. A redução de tamanho de partículas da matéria-prima ajuda a aumentar as taxas de transferência de calor, e para isso, partículas inferiores a 1 mm devem ser utilizadas. A partir da análise granulométrica observou-se que após moagem a biomassa foi granulada entre os *meshs* – 18 (1,0 mm) e + 30 (0,600 mm), onde por convenção o "-" indica passagem e "+" bloqueio do material durante o

peneiramento. Logo, o diâmetro das partículas variou entre uma faixa que compreende o intervalo de 0,600 – 1,00 mm.

## **4.2. Processo de otimização do reator forno rotativo FRO1100**

### *4.2.1. Otimização estrutural do reator forno rotativo FRO 1100*

Os experimentos de pirólise realizados permitiram a identificação de problemas na estrutura do equipamento e na sua operação. Em virtude da identificação de alguns problemas, a unidade sofreu ajustes, visando o aperfeiçoamento do sistema. Os principais problemas identificados na unidade estiveram relacionados a vazamentos e baixa recuperação dos voláteis. Desta forma, foram introduzidas melhorias para reduzir as perdas de calor e para eliminar os vazamentos nos retentores da unidade. As principais mudanças estruturais e condições operacionais serão descritas a seguir:

#### *4.2.1.1. Centralização do forno*

A princípio foi necessário efetuar regulagens nos centralizadores do forno, o que melhorou, mas, não solucionou o problema de vazamento decorrente da sua descentralização. Isto porque observou-se que o tubo apresentava uma região assimétrica, então em determinado ponto da rotação ocorria liberação de vapores. Para solucionar essa questão, o tubo foi preenchido através da deposição de aço inoxidável e usinado sob medida do diâmetro interno do retentor.

#### *4.2.1.2. Trocador de calor*

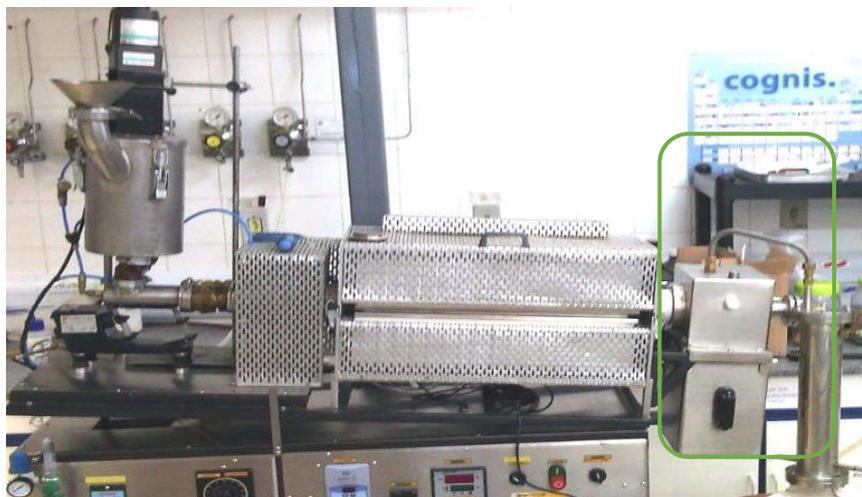
Na configuração inicial do reator forno rotativo FRO 1100 adaptado, o trocador de calor operava na posição horizontal, situado logo acima da caixa coletora do produto sólido conforme mostra a Figura 16.

**Figura 16.** Reator forno rotativo FRO 1100 configuração inicial. **Fonte:** Manual de operação do equipamento.



Uma vez observado o baixo rendimento da fração líquida, foi possível notar que o dimensionamento e posicionamento do trocador de calor foi subestimado. Ainda que resfriado por passagem de água a 2 °C, o mesmo permanecia sob aquecimento, de modo que a recuperação do bio-óleo era desfavorecida devido a ausência de temperatura ideal para condensação. Visando a otimização da recuperação dos voláteis condensáveis, foi incluído um adaptador em inox na parte superior da caixa de saída dos vapores, e na parte interna foi acrescentado um cone confeccionado em aço, que faz com que os vapores que fluem do reator sejam direcionados ao adaptador, que por sua vez, está conectado ao trocador de calor por um tubo de aço em U, que deixa o condensador operando na vertical, conforme mostra Figura 17. Esse ajuste, juntamente ao acoplamento de um segundo sistema de condensação propiciou uma melhoria na recuperação do produto líquido.

**Figura 17.** Reator forno rotativo FRO 1100 adaptado com modificação estrutural no posicionamento do sistema de condensação. **Fonte:** Acervo do autor.



#### 4.2.1.3. *Aquecimento do sistema*

Verificou-se nos testes iniciais que não ocorria um aquecimento homogêneo do sistema, pois, mesmo após o forno atingir a temperatura de programação, a porção posterior externa do reator permanecia por um espaço de tempo à temperatura ambiente, enquanto a parte interior atingia a temperatura de craqueamento desejada. Para homogeneizar o sistema a princípio foram realizados testes usando injeção de  $H_2O$  junto ao gás inerte, e só após a homogeneização da temperatura a alimentação de biomassa foi acionada. Notou-se que com passagem inicial de água havia um retorno dos vapores produzidos durante o aquecimento, que ocasionava problemas de entupimento no início do sistema de alimentação. Este retorno é atribuído a alta dilatação térmica da água, que causa um aumento no grau de agitação de suas moléculas e conseqüentemente um aumento na distância média entre elas. Então, para evitar esse retorno foi verificado a implantação do aquecimento com passagem de fluxos de ar pelo sistema com acesso facilitado pelo auxílio de uma bomba, a qual operou a contento. Esta foi então a metodologia adotada para o processo inicial de estabilização da unidade, associada ao isolamento térmico da parte posterior do reator de pirólise por manta isolante.

#### 4.2.1.4. *Vazamento nos retentores*

Em razão da baixa resistência térmica (240 °C) que os retentores de silicone originais apresentavam em relação à condição de temperatura empregada durante a pirólise (400-600 °C), foram detectados vazamentos nos dois retentores do reator. Em vista disso, foram confeccionados retentores em teflon que denota uma resistência térmica compatível às temperaturas de trabalho. Testes posteriores permitiram verificar a vedação satisfatória do reator. No entanto, atentou-se para o fato que embora o problema tivesse atenuado não havia sido solucionado. Para sanar os vazamentos, foi conectada uma bomba de baixo vácuo com a conexão de sucção acoplada à saída do coletor da fração líquida da pirólise. Com isso, uma pressão positiva foi forçada no sentido das etapas de condensação, o que solucionou tanto os problemas com vazamentos, quanto permitiu uma maior recuperação dos vapores condensáveis.

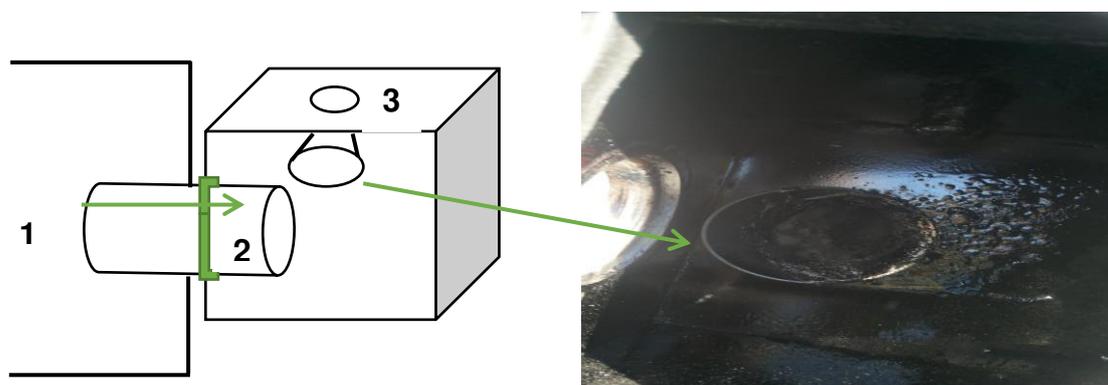
#### 4.2.2. *Otimização dos parâmetros de pirólise*

Em alta rotação e angulação, há um aumento na taxa de velocidade com que a biomassa percola o interior do reator. Por esta razão, há uma conversão parcial do material. Os resultados dos testes preliminares de ajuste do sistema mostraram que a inclinação de 10° do reator de cilindro rotativo e a rotação em 7,5 rpm foram suficientes para transportar o fluxo de biomassa a uma taxa de 500 g h<sup>-1</sup>.

A rotação do batedor é controlada e ajustada para garantir um fluxo constante da biomassa alimentada através do reator. Constatou-se que em altas rotações ocorre entupimento da biomassa no início do sistema. Verificou-se também que as propriedades da biomassa exercem grande influência na capacidade do sistema de transporte, sendo considerados parâmetros de operação importantes. Logo, para biomassa de densidade 0,1574 g cm<sup>-3</sup> e umidade de 8,33%, a rotação do batedor deve estar configurada em 12 rpm, para evitar que haja acúmulo da biomassa e consequente entupimento na entrada do sistema. O tamanho da partícula também deve ser levado em consideração para evitar travamento da alimentação.

Em relação ao fluxo de gás, devido ao dimensionamento de  $\frac{1}{2}$  polegada de diâmetro do adaptador e do tubo de aço em U (condição estrutural de processo na qual se processou as pirólises B-400, B-500 e B-600), fluxos superiores a  $8 \text{ L min}^{-1}$  acarretaram em entupimento devido ao arraste de resíduos sólidos junto com os gases. Com isso, há um bloqueio na passagem dos vapores, e conseqüentemente ocorre a condensação dos voláteis nas paredes da caixa coletora de biocarvão, impossibilitando a recuperação deste bio-óleo conforme mostra a Figura 18. Em contrapartida, fluxos inferiores a  $5 \text{ L min}^{-1}$  inviabilizaram o arraste dos voláteis na direção dos condensadores. Logo,  $5 \text{ L min}^{-1}$  foi o fluxo adotado para realizar os experimentos de pirólise.

**Figura 18.** Entupimento do adaptador devido ao arraste de resíduos sólidos.

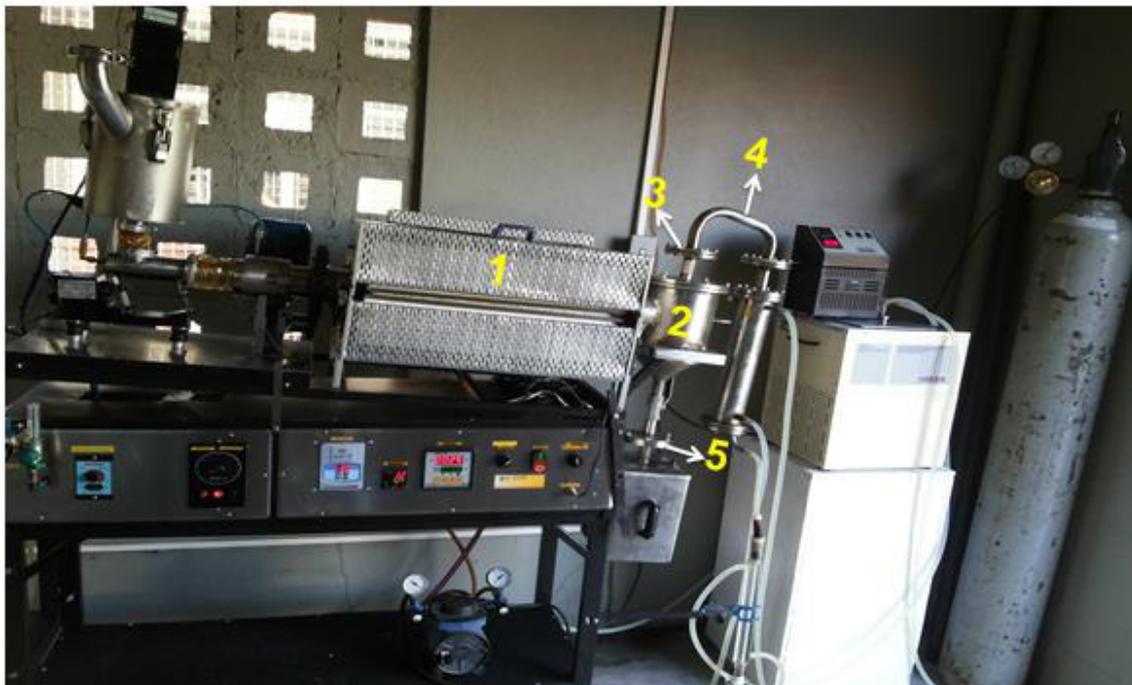


1. Reator; 2. Fluxo dos gases; 3. Saída para sistema de condensação.

#### 4.2.3. Reestruturação física do sistema de separação e coleta

Em função do entupimento relatado no item 4.2.2, uma nova configuração para o sistema de saída dos produtos pirolíticos foi projetada e confeccionada, conforme mostra a Figura 19.

**Figura 19.** Reator forno rotativo FRO1100 após a reestruturação física do sistema de separação e coleta.



A forma ciclônica da caixa de saída (2) é composta de uma seção de parede tubular provida com uma entrada para o forno rotativo (1), e um conduto de saída de gás disposto a partir de cima que fecha a extremidade superior da seção de parede tubular que permite conexão com os sistemas de condensação (3). No sentido de vedar as novas conexões flanges foram confeccionados para manter a superfície de contato sob força de compressão, com isso foi possível desmontar o sistema com maior facilidade de operação após o final do processo.

A nova configuração propiciou a viabilização da progressão do fluxo de saída a partir do redimensionamento do tubo em U (4) que foi aumentado de forma a se obter um diâmetro com  $\frac{3}{4}$  de polegada. Além disso, a modificação estrutural viabiliza uma redução no tempo de inoperação do reator, visto que uma válvula esfera também com diâmetro de  $\frac{3}{4}$  de polegada foi adaptada ao novo sistema para aumentar a vazão do biocarvão durante o processo, permitindo assim a descarga facilitada deste material (5).

### 4.3. Pirólises

#### 4.3.1. Pirólises no reator forno rotativo FRO1100

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes às pirólises realizadas em *scale-up*. Inicialmente estarão expostos os resultados referentes à avaliação do efeito de temperatura sobre o processo de pirólise e seus respectivos produtos (pirólises B-400, B-500 e B-600). E, em seguida, serão apresentados os dados experimentais relativos à avaliação da reestruturação física do sistema de separação e coleta (Pirólise C).

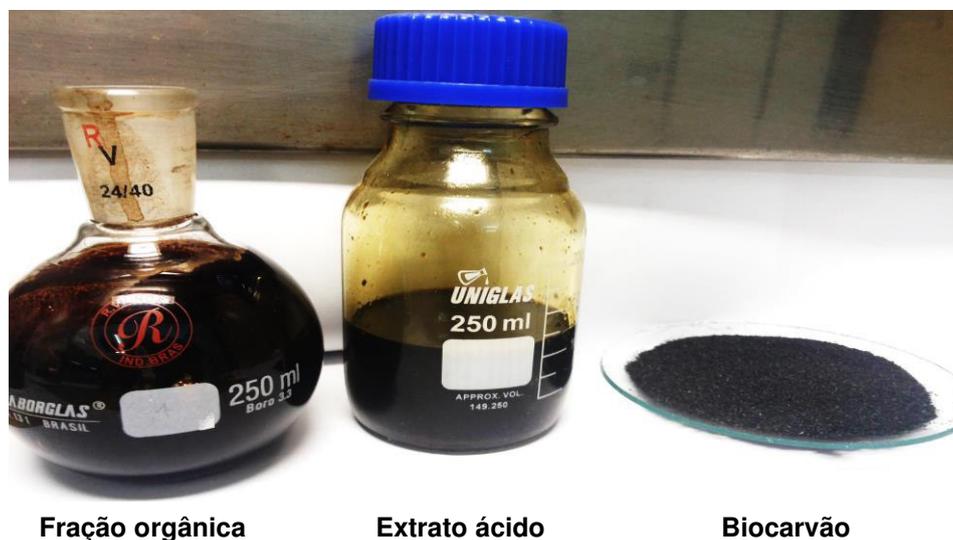
#### 4.3.2. Avaliação do efeito da temperatura

Com exceção da temperatura de pirólise, todos os demais parâmetros foram mantidos constantes para os três experimentos durante a pirólise B. Os resultados do estudo referente à influência da temperatura na distribuição dos produtos bem como na caracterização destes é apresentada abaixo.

##### 4.3.2.1. Balanço de Massa

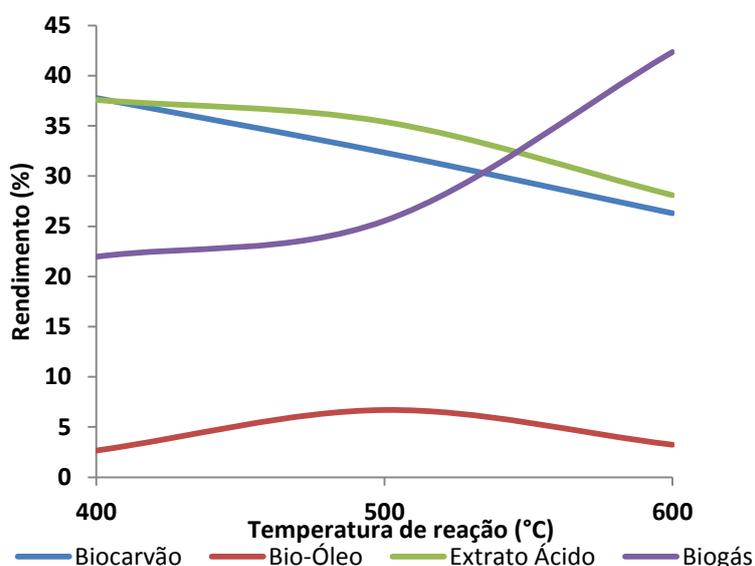
Pirólises da biomassa *Eichhornia crassipes* (EC) foram realizadas nas temperaturas de 400 a 600 °C utilizando 500 g de amostra, conforme procedimento descrito no item 3.3.2. Os bio-óleos (fração orgânica) e os extratos aquosos ácidos das pirólises apresentaram coloração marrom escuro (Figura 20) e odor característico de fumaça. Na Figura 20 também é apresentado o biocarvão produzido.

**Figura 20.** Frações líquidas pirólíticas (Fração orgânica + Extrato ácido aquoso) e biocarvão produzido a partir da pirólise de EC no reator forno rotativo FRO1100.



Em cada experimento, um equilíbrio de massa foi estabelecido, conforme descrito na seção 3.3.3. Vários fatores influenciaram no balanço de massa dos produtos. É bem conhecido que o mais importante destes fatores é a temperatura de reação [109-110]. A influência da temperatura na distribuição dos produtos da pirólise de EC é apresentada na Figura 21.

**Figura 21.** Rendimento das pirólises B-400, B-500 e B-600 em reator forno rotativo FRO1100.



Devido à decomposição incompleta da biomassa, maiores rendimentos de biocarvão são favorecidos a menores temperaturas reacionais. É possível notar que à medida que a temperatura aumenta, o rendimento de biocarvão diminui continuamente de 37% (400 °C) para 26% (600 °C). Efeito contrário é notado para o rendimento de biogás, visto que é observado um aumento gradual de sua produção em função do aumento da temperatura, variando de 21% (400 °C) para 42% (600 °C), indicando a ocorrência de reações de craqueamento secundárias dos vapores de pirólise.

A produtividade do bio-óleo atingiu rendimentos de ~2,7% (400 °C), ~7,0% a (500 °C) e ~3,2% em (600°C). Logo, podemos notar que em geral o rendimento de bio-óleo a partir de biomassa lignocelulósica aumenta com o aumento da temperatura de reação, uma vez que em temperaturas inferiores de pirólise pode não ocorrer decomposição total da biomassa, de modo que o maior rendimento de bio-óleo foi obtido na condição de temperatura de 500 °C. Além disso, a literatura reporta que um aumento adicional na temperatura de pirólise resulta numa redução no rendimento de bio-óleo, ambas as tendências foram evidenciadas nesse trabalho [88-109,111,112].

Em termos de otimização da temperatura em função dos produtos obtidos, foi tido a partir da pirólise de EC a produção máxima da fração líquida total (bio-óleo+fração aquosa) de ~42% obtida a 500 °C. Nesta mesma temperatura um rendimento de ~44% foi reportado na literatura para biomassa de aguapé [88]. Em relação ao biocarvão, o valor máximo encontrado foi de ~37% a uma temperatura de pirólise de 400 °C. E, quanto ao biogás, uma produção máxima de ~42% foi alcançada a uma temperatura de pirólise de 600 °C.

Os efeitos da temperatura de pirólise no rendimento dos produtos neste estudo são próximos aos resultados de estudos realizados por Hu *et al.*, (2015) [88]. Em seu trabalho, a pirólise de aguapé foi estudada em um intervalo de temperatura entre 500–900 °C, cujo melhor rendimento do produto líquido foi de ~48% a 600 °C, acima desta temperatura o rendimento diminuiu gradualmente. A produção de gás aumentou proporcionalmente a temperatura, e o rendimento do resíduo sólido diminuiu gradativamente. Tendências semelhantes nos rendimentos dos produtos também têm sido reportadas para

a pirólise de diferentes tipos de biomassa (madeira de pinheiro [109], sementes de mangaba [111], *white ash* [112], *switchgrass* [112] e palha de milho [112]).

#### 4.3.2.2. Caracterização do bio-óleo

A propriedade do material depende da sua estrutura e dos seus constituintes. A fim de compreender as propriedades e composição química dos produtos de pirólise foi necessário proceder à caracterização destes materiais.

##### 4.3.2.2.1. Análise Elementar

Os resultados da análise elementar e os valores de poder calorífico superior dos bio-óleos estão mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Composição elementar de bio-óleos obtidos através de pirólise de *Eichhornia crassipes* (EC) a diferentes temperaturas .

Análise	Unidade	Biomassa EC*	BO-400	BO-500	BO-600
Carbono	%	34,5	61,8	56,8	64,5
Hidrogênio	%	4,99	7,51	7,92	7,57
Nitrogênio	%	2,84	3,82	4,22	4,87
Oxigênio <sup>a</sup>	%	38,6	26,9	31,0	23,0
PCS	MJ kg <sup>-1</sup>	11,5	26,8	25,0	28,6

\* [103]; <sup>a</sup> calculado por diferença, desconsiderando valores de cinzas.

Para efeito de cálculo teórico do PCS, o teor de oxigênio no bio-óleo foi calculado por diferença e desconsiderando o percentual correspondente ao teor de cinzas, uma vez que a literatura reporta que os típicos valores resultantes para essa análise são baixos, variando entre 0,004-2% [61,113], tendo algumas exceções como: bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, casca de coco e as ramas de algodão.

Nos bio-óleos puderam-se observar teores de oxigênio típicos para o tipo de matriz em estudo. Esta alta oxigenação é um indício de que se

formados os hidrocarbonetos são componentes minoritários, e, de que conseqüentemente a amostra apresenta uma composição majoritariamente oxigenada em função do craqueamento dos principais constituintes da biomassa lignocelulósica: hemicelulose, celulose e lignina.

Em geral, os valores de PCS para os bio-óleos (25-28,6 MJ kg<sup>-1</sup>) foram maiores do que para a biomassa correspondente (11,50 MJ kg<sup>-1</sup>). Geralmente, o PCS de bio-óleos (15-20 MJ kg<sup>-1</sup>) é inferior quando comparado com o óleo convencional fóssil (41-43 MJ kg<sup>-1</sup>) [60]. Isto quer dizer que a densidade de energia do bio-óleo é apenas cerca da metade deste combustível.

Dentre os bio-óleos, foi possível notar que o produto obtido a 500 °C apresentou o menor valor de poder calorífico superior (25 MJ kg<sup>-1</sup>), isso porque em termos de composição elementar, foi a amostra mais oxigenada. O alto teor de oxigênio é considerado como o principal responsável pelas maiores diferenças encontradas entre o bio-óleo e óleo fóssil, uma vez que propriedades como corrosividade, alta viscosidade, baixo poder calorífico, instabilidade, redução na quantidade de gases de combustão gerados [114] estão associadas a elevada concentração deste elemento.

Embora se tenham valores consideráveis de oxigênio devido à composição da biomassa, os bio-óleos obtidos neste estudo são bons candidatos para o uso como combustível, porque os valores caloríficos aqui encontrados apresentam em média cerca de 67% do poder calorífico do combustível de petróleo e 89% quando comparado ao etanol (~30 MJ kg<sup>-1</sup>).

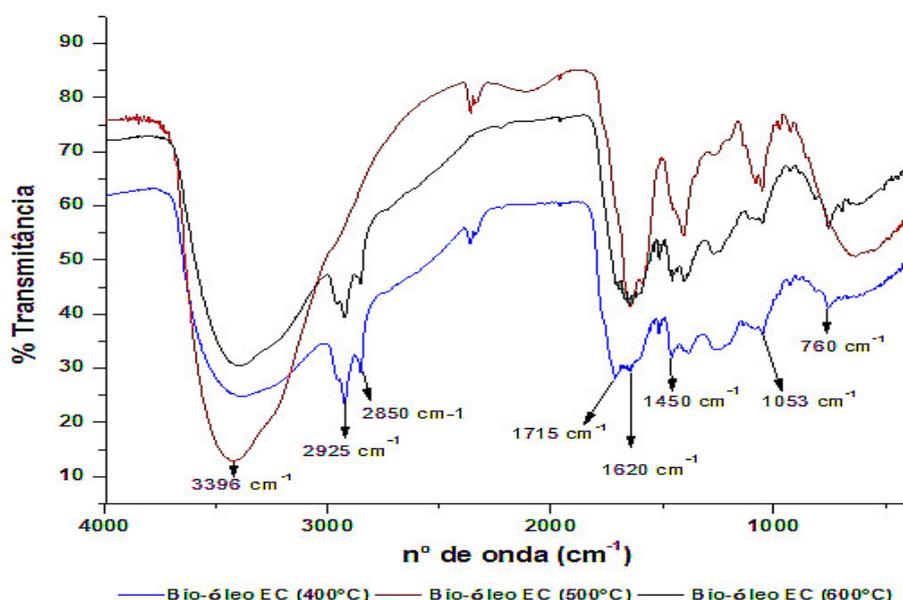
Estes dados reforçam que à medida que questões relacionadas à corrosividade, ao alto teor de oxigênio e a estabilidade forem sendo solucionadas, bio-óleos produzidos a partir da *Eichhornia crassipes* têm um grande potencial para geração de energia. Essas melhorias na qualidade deste produto podem ocorrer via processos de melhoramento (*upgrading*), geralmente via craqueamento catalítico, destilação reativa, hidrotreatamento, entre outras [60,77-79,87].

#### 4.3.2.2.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 22 apresenta os espectros de infravermelho para os bio-óleos obtidos a partir das pirólise de B-400, B-500 e B-600 de EC. Analisando-os é

possível concluir que os mesmos grupos funcionais continuam sendo formados mesmo com o aumento da temperatura do processo, isso porque os perfis espectrais das amostras são similares em relação as principais bandas presentes, assim como, apresentam similaridade com o perfil espectral da biomassa de origem (Anexo).

**Figura 22.** Espectros de infravermelho dos bio-óleos de EC obtidos a diferentes temperaturas de pirólise



Com bandas características de grupos hidroxila correspondentes a álcoois e fenóis, grupos carbonila correspondentes a ácidos, ligações C-O, e bandas de ligação C=C, as amostras demonstraram estrutura predominantemente oxigenada e aromática tipicamente característica para bio-óleos derivados de biomassa lignocelulósica, o que lhe confere de acordo com a literatura, uma natureza ácida.

A banda larga em  $3396\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibrações de estiramento de O-H [1], associada à presença de álcoois, fenóis, ácidos, e água residual no bio-óleo. Esta banda está presente em todas as amostras com maior intensidade no bio-óleo processado a  $500\text{ °C}$ , sugerindo que esta amostra contém maior concentração de compostos oxigenados, e/ou maior teor de água. Logo, os resultados da análise de infravermelho corroboram os

resultados de análise elementar e PCS teórico, uma vez que esta foi a amostra que apresentou menor densidade energética em função do maior teor de oxigênio.

A banda observada em número de onda próximo a  $2360\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao  $\text{CO}_2$  presente no ambiente. A absorção na região de  $1715\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a presença do grupo carbonila e associada a presença de ácidos na amostra. Vibrações de estiramento C-O, também podem ser observados na região de  $1053\text{ cm}^{-1}$ , que quando associados a bandas de OH, confirmam a sugestão da presença de álcoois e fenóis [1,111].

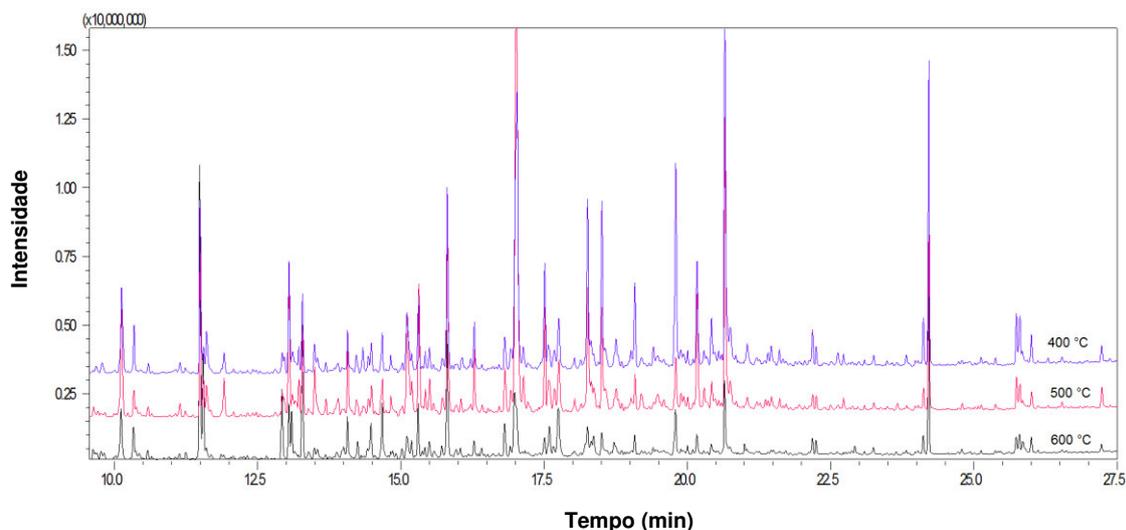
Vibrações de estiramento  $2925$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  correspondentes a ligações C-H de saturados só foram observadas nas amostras de bio-óleos processadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . A presença de ligações C=C de aromáticos e alcenos podem ser identificadas a partir da absorção na região de  $1620$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ . A deformação fora do plano de C-H na região de  $760\text{ cm}^{-1}$  evidencia a presença de aromáticos substituídos [1,111].

#### *4.3.2.2.3. Análise qualitativa por cromatografia gasosa / espectrometria de massas (CG/EM)*

A caracterização química completa do bio-óleo é muito difícil por se tratar de uma mistura complexa resultante da decomposição da lignina, celulose e hemicelulose frequentemente presentes em pequenas quantidades. A possibilidade da cromatografia gasosa de separar os componentes produzidos durante a pirólise, e da espectrometria de massas em identificá-los faz da associação entre essas técnicas uma poderosa ferramenta de caracterização [115].

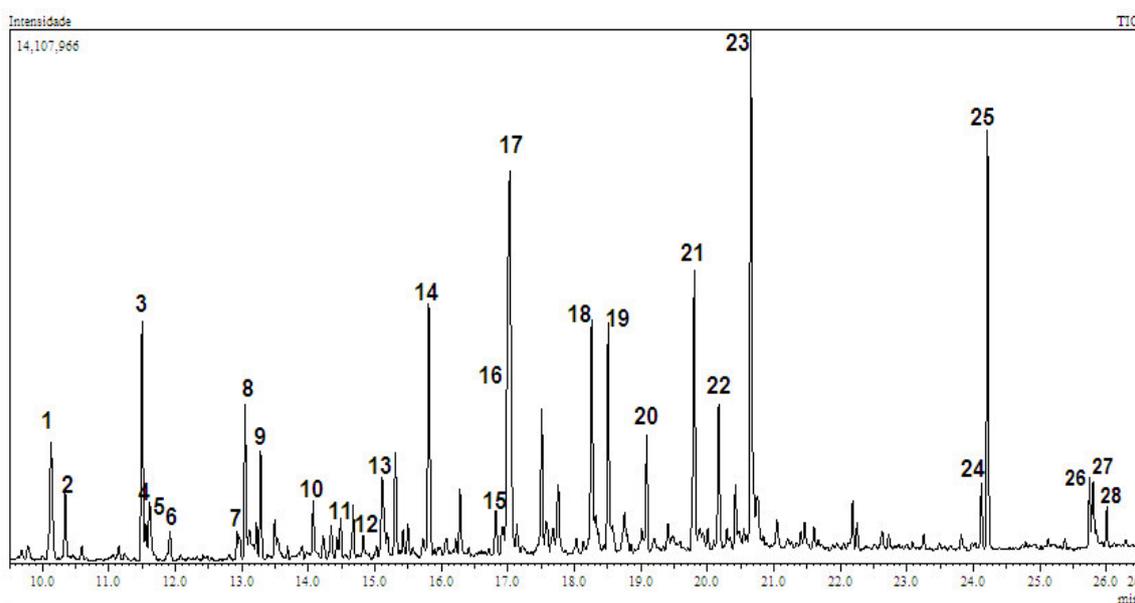
Os cromatogramas das correntes totais de íons (TICC) resultantes das análises por CG/EM para as soluções dos bio-óleos derivatizados obtidos nos três experimentos apresentaram perfis semelhantes, e conseqüentemente, na composição química quanto aos compostos majoritários (Figura 23). Os TICC individuais das pirólises em diferentes condições de temperatura estão demonstrados nos Apêndices.

**Figura 23.** Cromatogramas das correntes totais de íons (TICC) dos bio-óleos de EC.



Os bio-óleos obtidos foram analisados com foco na identificação dos compostos que apresentaram área relativa acima de 0,10%. Para tal, utilizou-se a espectroteca Wiley 8 (WR10 e WR10R) e os compostos detectados foram avaliados a partir dos perfis de fragmentações e identificados com índice de similaridade de 80% a 96%. A fração de extrato ácido não foi considerada no escopo deste trabalho. Os picos majoritários tentativamente identificados estão representados na Figura 24 e na Tabela 4.

**Figura 24.** Cromatograma das correntes totais de íons (TICC) da amostra de bio-óleo obtida a 400 °C.



Considerando que o único propósito da quantificação foi uma comparação da porcentagem relativa de compostos entre as amostras nas mesmas condições de análise, a investigação semiquantitativa foi realizada através de uma abordagem simplificada por CG/EM. Nesta abordagem, a porcentagem de cada composto em cada amostra foi calculada via software, e para isso, o mesmo assume que o somatório das áreas cromatográficas de todos os componentes detectados equivale ao total, e calcula-se a área percentual relativa a cada composto em função da sua área cromatográfica.

De um total de 60 picos integrados, foram tentativamente identificados 28 compostos majoritários (Tabela 4). Os índices de retenção (IR) dos analitos foram determinados a partir de cálculos via programação do software GCMSsolution, usando um padrão de n-alcenos (C<sub>10</sub> – C<sub>24</sub>) como referência (Apêndice).

**Tabela 4.** Composição química dos bio-óleos de *Eichhornia crassipes* obtidos a diferentes temperaturas de pirólise.

#ID	Nome do Composto	t <sub>R</sub> (min)*	IR*	% Área relativa		
				400 °C	500 °C	600 °C
01	Etilenoglicol	10.128	983	3,1	3,51	3,15
02	2-Furanometanol	10.343	994	1,08	0,48	1,33
03	Fenol	10.132	1053	4,19	3,79	12,34
04	Peróxido de Tetrahydrofurano	11.555	1056	0,58	0,80	4,43
05	Ácido Lático	11.612	1059	1,25	0,84	0,47
06	Ácido Hidroxiacético	11.914	1074	0,40	0,82	--
07	<i>o</i> -Cresol	12.928	1120	0,96	0,91	3,19
08	3-Piridinol	13.048	1138	2,72	3,13	2,22
09	<i>p</i> -Cresol	13.282	1151	1,77	1,71	5,25
10	2-Metilciclohexenol	14.069	1198	0,91	1,77	1,99
11	<i>o</i> -Guaiacol	14.486	1225	0,66	0,64	1,44
12	Ácido benzoico	14.824	1247	0,33	0,35	--
13	Glicerol	15.108	1266	2,18	3,72	1,46
14	<i>o</i> -Benzenodiol	15.809	1314	5,09	5,91	6,26
15	4-Metilcatecol	16.807	1386	0,95	1,23	1,65

**Tabela 4.** Continuação da composição química dos bio-óleos de *Eichhornia crassipes* obtidos a diferentes temperaturas de pirólise.

<b>16</b>	Ácido Arabinóico	17.010	1399	7,57	11,79	3,66
<b>17</b>	D-eritro-pentopirranose	17.027	1404	5,78	7,38	1,95
<b>18</b>	2-Metil-1,3-butanodiol	18.259	1496	4,16	3,67	1,86
<b>19</b>	Isômero do composto 18	18.507	1516	3,44	2,72	0,98
<b>20</b>	<i>p</i> - Ácido Salicílico	19.085	1563	1,64	0,62	0,67
<b>21</b>	Isômero do composto 17	19.800	1623	5,28	1,45	1,36
<b>22</b>	D-Ribofuranose	20.176	1655	2,61	3,25	0,81
<b>23</b>	Levoglucosano	20.657	1697	10,03	7,15	3,04
<b>24</b>	Ácido Palmitoleico	24.124	2031	1,01	0,44	0,73
<b>25</b>	Ácido Palmítico	24.214	2041	6,49	4,07	7,60
<b>26</b>	Ácido Linoleico	25.746	2208	1,03	0,65	0,74
<b>27</b>	Ácido Oleico	25.805	2214	1,07	0,95	1,09
<b>28</b>	Ácido Esteárico	26.007	2238	0,61	0,33	0,73
<b>Área percentual equivalente identificada</b>				<b>76,89</b>	<b>74,08</b>	<b>70,04</b>

-- % área relativa inferior a 0,1. \* Dados em função dos compostos em sua forma sililizada.

A identificação dos constituintes químicos do bio-óleo revelou substâncias de estruturas complexas (Apêndice), derivadas da degradação química dos constituintes lignocelulósicos da biomassa. Diferentes classes químicas estavam presentes nas amostras de bio-óleos, sendo que as principais identificadas foram ácidos, álcoois, fenóis e derivados de açúcares. Os resultados da análise cromatográfica com espectrometria de massas corroboraram os espectros de infravermelho obtidos para os bio-óleos, uma vez que os mesmos apresentaram bandas características das principais classes químicas identificadas por tal técnica analítica.

Os dados contidos na Tabela 4 indicaram que parte significativa dos TICCs pôde ser elucidada, visto que para todas as amostras os compostos tentativamente identificados apresentaram um percentual em área relativa correspondente superior a 70%. Também foi observado que apesar das otimizações feitas para a análise monodimensional não foi possível evitar algumas co-eluições, demonstrando que é possível complementar as análises com outras técnicas de maior capacidade de resolução a fim de proporcionar uma caracterização complementar e abrangente. Informações pormenorizadas sobre a composição destes bio-óleos podem ser obtidas combinando o poder da elevada resolução da cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC × GC) com a alta gama dinâmica de m/z de espectrômetros de ressonância ciclônica de íons com análise por transformada de Fourier (FT-ICRMS) [137-138].

A pirólise de cada componente da biomassa possui caminhos de reação e características termoquímicas únicas e gera produtos diferentes [116]. Neste trabalho, os principais produtos derivados da degradação térmica da celulose observados nos bio-óleos foram os açúcares desidratados, que são de grande interesse como fonte de combustível, uma vez que podem ser utilizados para a produção de etanol, e como uma fonte de produtos químicos [117].

O principal composto derivado da celulose identificado foi o levoglucosano, formado a partir de reações de despolimerização, o qual apresentou concentrações relativas entre 3-10%. A produção de levoglucosano diminuiu à medida que a temperatura de pirólise aumentou, isso porque a celulose apresentou baixa estabilidade térmica, logo, reações secundárias foram favorecidas pelo aumento da temperatura e propiciaram a formação de

compostos de menores massas molares. Por esta razão uma diminuição notável na produção desse composto foi observada em 600 °C, em que seu valor percentual em área decaiu para 3%. O levoglucosano é um produto fermentável que pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de etanol [135].

Os outros açúcares anidros obtidos por despolimerização da celulose e das hemiceluloses são também uma fonte de auxiliares quirais úteis para a síntese de drogas ou materiais avançados [117]. Álcoois, furanos e hidroxiácidos são também provenientes da celulose e hemicelulose.

Os compostos aromáticos são os principais constituintes derivados da lignina. Fenol e os seus derivados (cresóis, catecóis e guaiacóis) comportaram-se de forma semelhante em termos de produção em função da temperatura de pirólise. Maior representatividade desses compostos foi observada a 600 °C. A esta temperatura, o fenol apresentou uma área relativa equivalente a 12,03%, aproximadamente três vezes maior que a 400 °C (4,19%). A evolução desses compostos com o aumento da temperatura está relacionada a maior resistência térmica da lignina, logo a maior degradação desse constituinte ocorre a temperaturas mais elevadas.

A significativa quantidade de fenol no bio-óleo é de grande interesse para a indústria química e petroquímica, uma vez que fenol isolado a partir do bio-óleo pode fornecer uma alternativa para o fenol derivado do petróleo, e, além disso, a maior parte da produção de fenol é também envolvida com a sua conversão em plásticos, e uma fonte alternativa destes compostos pode ser comercialmente viável.

Ácidos carboxílicos de cadeia longa também foram observados nesse trabalho, dentre eles o ácido palmítico (ácido hexadecanóico) foi o majoritário. Os ácidos linoleico, oleico e esteárico foram identificados em menores percentuais relativos. A planta *Eichhornia crassipes* apresenta 2,6% (*m/m*) de teor de óleo [103], o que justifica a presença desses ácidos graxos. A ocorrência desses compostos nas soluções de bio-óleos evidencia que não houve quebra suficiente das moléculas para formar compostos de menor massa molar, em especial, hidrocarbonetos. Esses ácidos são de grande interesse para as indústrias farmacêutica e cosmética.

A partir da análise da composição química dos bio-óleos obtidos pela pirólise de *Eichhornia crassipes*, pode-se inferir que estes apresentam potencial para aplicação dos produtos químicos derivados de matérias-primas renováveis em diferentes indústrias químicas. Assim como, apresentam potencial para uso como biocombustível após processos de melhoramento (*upgrading*).

#### 4.3.2.3. Caracterização do biocarvão

A caracterização dos biocarvões obtidos a partir da pirólise de aguapé forneceu resultados de suas propriedades físicas e químicas, tornando possível avaliar a variação das propriedades do material final em função da origem e das condições operacionais.

##### 4.3.2.3.1. Análises imediatas

Os valores médios dos teores de umidade, carbono fixo, voláteis e cinzas para os biocarvões produzidos podem ser observados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Características físico-químicas dos biocarvões produzidos por pirólise de EC.

Parâmetro	BC-400	BC-500	BC-600	BCE*
Umidade	4,07 ± 0,37	2,86 ± 0,02	1,56 ± 0,08	--
Material Volátil	42,3 ± 1,61	34,2 ± 1,20	29,7 ± 0,90	37,87
Carbono Fixo**	28,0 ± 2,25	32,1 ± 1,50	33,9 ± 1,30	31,58
Cinzas	25,6 ± 0,27	30,3 ± 0,32	34,8 ± 0,47	30,54

\* Dados reportados por Doumer *et al.*, 2015 [13]; \*\* Calculado por diferença.

Os biocarvões apresentaram teor de umidade residual decrescente, indicando que a pirólise promove reações de desidratação, especificamente diminui a partir de 4,07% em 400 °C para 2,86% e 1,56% em 500 e 600 °C, respectivamente. Observou-se para todas as amostras que o teor de carbono

fixo foi maior à medida que houve um acréscimo na temperatura de pirólise, variando entre 28,0 e 33,9%.

Em contrapartida, o teor de voláteis diminuiu com o aumento da temperatura final de pirólise, variando neste estudo entre 42,3-29,7%. Esses dados estão de acordo com os comumente relatados na literatura. De acordo com Alho (2012) [118], quanto maior a temperatura de craqueamento térmico maior a liberação de compostos voláteis durante o processo de pirólise em si, resultando em uma menor concentração de voláteis nos materiais sólidos ao final do processo.

Os teores de cinzas para as amostras foram significativos, variando neste estudo entre 25,6% e 34,8%. Doumer e colaboradores [13] avaliaram as propriedades de biocarvões produzidos a partir de diferentes fontes de biomassa lignocelulósica, dentre elas, a aguapé. Em seu estudo, o teor de cinzas reportado para BC de EC a 350 °C foi de 30,54%. A espécie *Eichhornia crassipes* tende a acumular componentes inorgânicos em seus tecidos vegetais, tal característica justifica os altos teores de cinzas gerados pelos BC dessa espécie [119].

#### 4.3.2.3.2. Espectroscopia de fluorescência de raios X

A Tabela 6 apresenta os resultados da análise elementar dos biocarvões produzidos durante a pirólise B nas temperaturas de 400, 500 e 600°C.

**Tabela 6.** Análise Elementar por EDX (em %) das amostras de biocarvões obtidos nas temperaturas de 400,500 e 600°C a partir da pirólise B.

Elemento	BC-400B	BC-500B	BC-600B
K	6,817	8,452	9,211
Cl	6,276	7,723	9,257
Ca	3,567	3,706	5,0945
Mg	2,398	2,426	2,6615
P	1,631	1,701	2,023
S	0,335	0,414	0,7935
Si	0,621	0,369	1,353
Eu	-	0,097	-
Fe	0,084	0,062	0,210
Mn	0,035	0,038	0,053
Ti	0,014	0,009	0,028
Sr	0,004	0,005	0,009
Cu	0,002	0,003	0,004

Ni	-	0,002	0,004
Zn	0,002	0,002	0,004
Br	0,001	0,001	0,002
Rb	0,001	0,001	0,002
Co	-	0,001	-
Al	-	-	1,276
Cr	-	-	0,003
Na	-	-	0,047
C	78,21	74,99	67,96

(-) Valores abaixo do limite de detecção.

Pôde-se perceber que do ponto de vista qualitativo os minerais identificados em todas as amostras de biocarvões foram K, Ca, Mg, P, S, Si, Fe, Mn e Sr. A composição majoritária desses elementos em ordem decrescente foi Cl>K>Ca>Mg>P para as amostras BC-400, BC-500 e BC-600. Foi observado ainda que o aumento tendencial na concentração desses minerais foi diretamente proporcional ao aumento da temperatura de pirólise. Devido à rica composição em metais alcalinos e alcalinos terrosos como K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, biocarvões de aguapé podem possuir uma aplicação em processos de calagem, uma vez que em virtude da presença desses íons apresentam um efeito neutralizante semelhante ao do calcário, aumentando o pH do solo e suprimindo nutrientes.

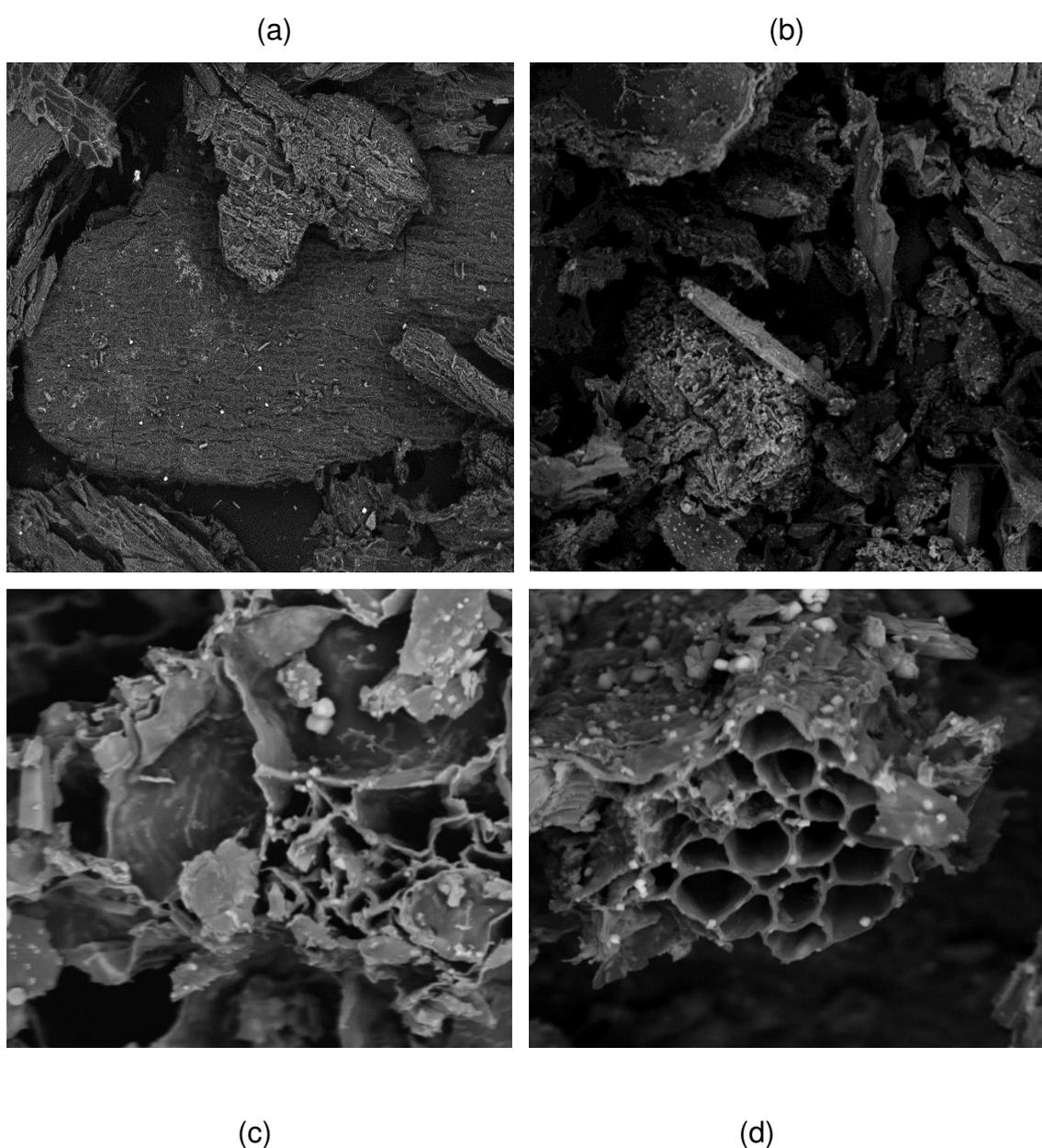
#### 4.3.2.3.3. Potencial hidrogeniônico

A pirólise resultou em um aumento no pH dos biocarvões em que a amostra BC-400 apresentou pH equivalente a 8,85, enquanto as amostras BC-500 e BC-600 apresentaram valores para este parâmetro de 8,92 e 9,30 na devida ordem. O pH mais elevado apresentado pela amostra BC-600 coincidiu com o maior conteúdo de minerais alcalinos presentes neste material. Zang *et al.*, [73], observaram que o aumento no pH de soluções aquosas do BC de *Eichhornia crassipes* (7,24-10,49) produzidos a diferentes temperaturas de pirólise (250-550 °C) foi coincidente com o aumento no teor de cinzas obtidos a partir da adição na temperatura de pirólise. Os resultados para pH básico das amostras reforçam a possibilidade de aplicação para fins de calagem de solos.

#### 4.3.2.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Essa análise foi realizada para investigar os efeitos causados pela temperatura na morfologia dos biocarvões através de imagens de microscopia eletrônica de varredura em tensão de 15 kV. Neste trabalho foram avaliadas as transformações ocorridas de forma qualitativa. A Figura 25 apresenta as micrografias da amostra de aguapé seca e dos biocarvões obtidos por pirólise.

**Figura 25.** Micrografias da biomassa EC (x 100) (a) e das amostras BC-400 (x 500) (b), BC-500 (x 2000) (c) e BC-600 (x 2000) (d).



Examinando a micrografia da biomassa seca (Figura 25a), observa-se que a biomassa é predominantemente fibrosa com a presença de poros discretos em sua estrutura. Em função da semelhança a uma esponja ao se alimentar dos dejetos lançados, a *Eichhornia crassipes* tem atraído atenção de vários estudiosos que visam em especial a sua aplicação para tratamento de efluentes [43,73]. Logo, a ocorrência de poros na biomassa seca pode estar relacionada à remoção de umidade, já que esta provoca a liberação dos canais naturalmente existentes na espécie.

Embora haja certa porosidade na biomassa seca, ao submeter a EC ao processo de pirólise, observou-se a degradação da sua matriz e o consequente aumento na porosidade da superfície dos biocarvões gerados em função do aumento da temperatura do processo.

A amostra BC-400 (Figura 25b) é a que apresentou maior semelhança a morfologia da biomassa. Rearranjos diferenciados e mais porosos foram observados para amostras BC-500 (Figura 25c) e BC-600 (Figura 25d), isso porque o maior aquecimento provocou o derretimento da superfície o que alterou o seu formato. Além disso, a quebra de ligações químicas provocou rupturas e fragmentações, diminuindo o tamanho das partículas dos biocarvões o que acarretou maior porosidade [120-121]. Em geral, notou-se que as superfícies dos biocarvões de EC apresentaram uma rede de poros irregulares, canais fibrosos e fissuras.

#### 4.3.2.3.5. Análise Elementar

A média dos teores elementares de carbono (C), nitrogênio (N), hidrogênio (H), oxigênio (O), as razões atômicas N/C, H/C, O/C, e o poder calorífico superior (PCS) para a biomassa e seus respectivos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Composição elementar da biomassa de *Eichhornia crassipes* e seus respectivos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas (400,500 e 600°C).

Composição elementar	Biomassa EC	BC-400	BC-500	BC-600	BCE*
C	34,5**	43,5	44,9	48,9	45,5
H	4,99**	3,50	3,24	2,38	3,53
O <sup>a</sup>	38,6**	24,7	19,2	11,8	16,4
N	2,84**	2,68	2,35	2,09	3,93
S	--	--	--	--	--
PCS	11,5**	16,2	16,8	17,9	17,2

\* [13]; \*\* [103]; <sup>a</sup> Calculado por diferença.

Os valores resultantes para PCS e teores de C, H, O e N, e as tendências observadas para aumento do conteúdo de C, e diminuição no conteúdo de H e O em comparação com a biomassa, encontram-se próximos dos resultados apresentados nos poucos trabalhos da literatura com biocarvão de aguapé [13,16].

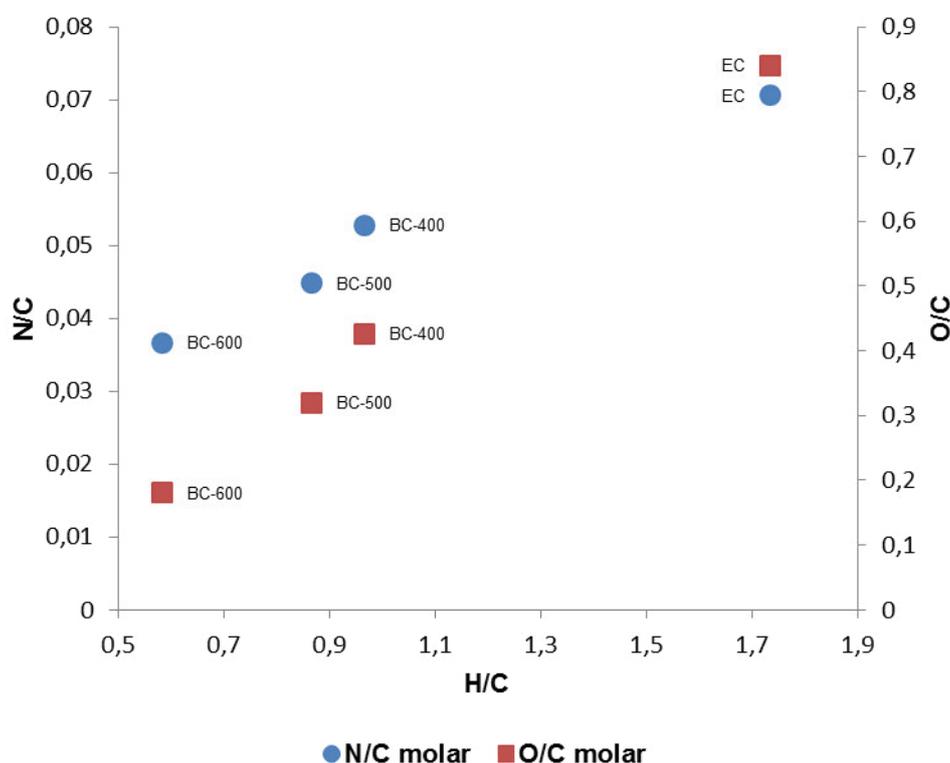
Neste trabalho as amostras apresentaram valores de teor de carbono elementar ligeiramente mais altos em função da temperatura de pirólise dentro de uma faixa limitada entre 43,5 a 48,9%. Variação pouco significativa nos teores dos elementos N e H também foram observadas. A amostra BC-400 apresentou menor PCS entre as amostras avaliadas (16,2%), e por razões já discutidas na seção 4.5.1.1, associa-se o menor valor de densidade energética nesta amostra ao seu alto teor de oxigênio (24,7%) quando comparado aos demais biocarvões.

A diminuição da concentração de oxigênio e hidrogênio entre a biomassa e seus respectivos biocarvões produzidos nas diferentes temperaturas foi observada, sendo mais evidente quanto maior a temperatura final de pirólise, variando entre 24,7-11,8% e 3,50-2,38% para oxigênio e hidrogênio, respectivamente. Essas reduções no conteúdo desses elementos evidenciam as reações que ocorrem durante o processo, caracterizando a

pirólise como um processo que envolve reações de desidratação, descarboxilação e condensação.

A partir dos resultados da análise elementar, foram calculadas as razões molares O/C, H/C e N/C, a fim de apresentar os dados através do diagrama de Van Krevelen (Figura 26).

**Figura 26.** Diagrama de Van Krevelen para a *Eichhornia crassipes* e seus respectivos biocarvões.



Observa-se que de modo geral a pirólise exerce um efeito sobre a redução nos valores de todas as relações molares principalmente em função dos valores obtidos a partir da biomassa. Além disso, um aumento adicional na temperatura causa um maior decréscimo destas razões.

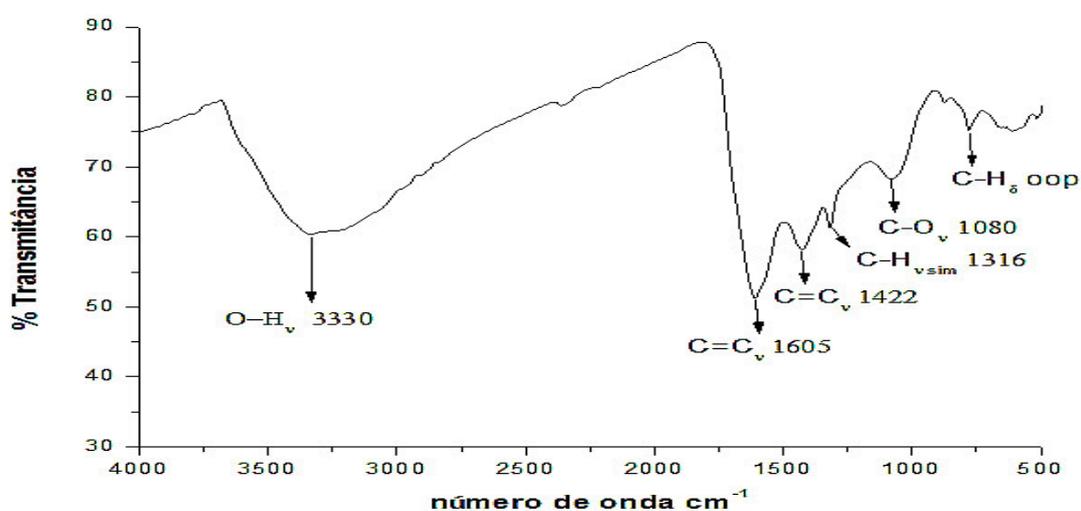
O grau de aromaticidade e a hidrofobicidade dos biocarvões pode ser avaliado a partir das razões atômicas O/C e H/C [122]. Tendo em vista que a diminuição nos valores dessas relações acarreta em maior grau de aromaticidade, e que o mesmo está associado a recalcitrância desse material, a amostra BC-600 apresentou maior estabilidade, assim como, uma superfície de natureza menos hidrofílica que os demais biocarvões avaliados em função

dos menores valores obtidos para razão O/C e H/C que foram 0,18 e 0,58%, respectivamente, caracterizando-o como um material potencialmente eficiente para sequestro de carbono [123]. Enquanto as amostras BC-400 e BC-500 podem ser utilizadas com o objetivo de fornecer material orgânico mais lábil, portanto com função mais nutricional [124].

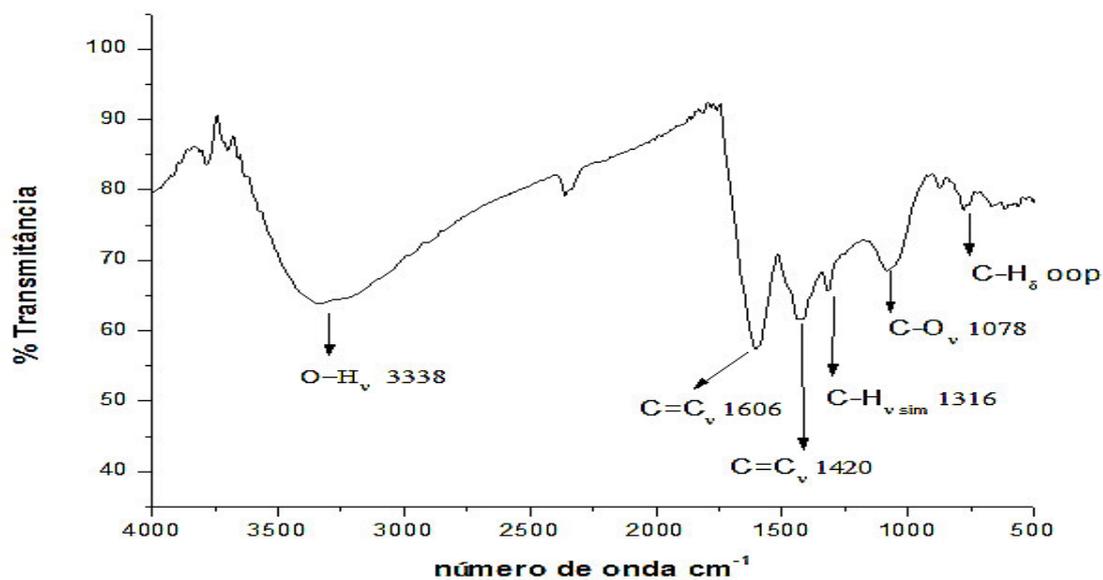
#### 4.3.2.3.6. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

As Figuras 27, 28 e 29 apresentam os espectros de infravermelho dos biocarvões BC-400, BC-500 e BC-600, respectivamente. A Tabela 8 mostra os principais grupos funcionais identificados. Bandas referentes a vibrações de estiramentos ( $\nu$ ) bem como deformações angulares ( $\delta$ ) foram observadas.

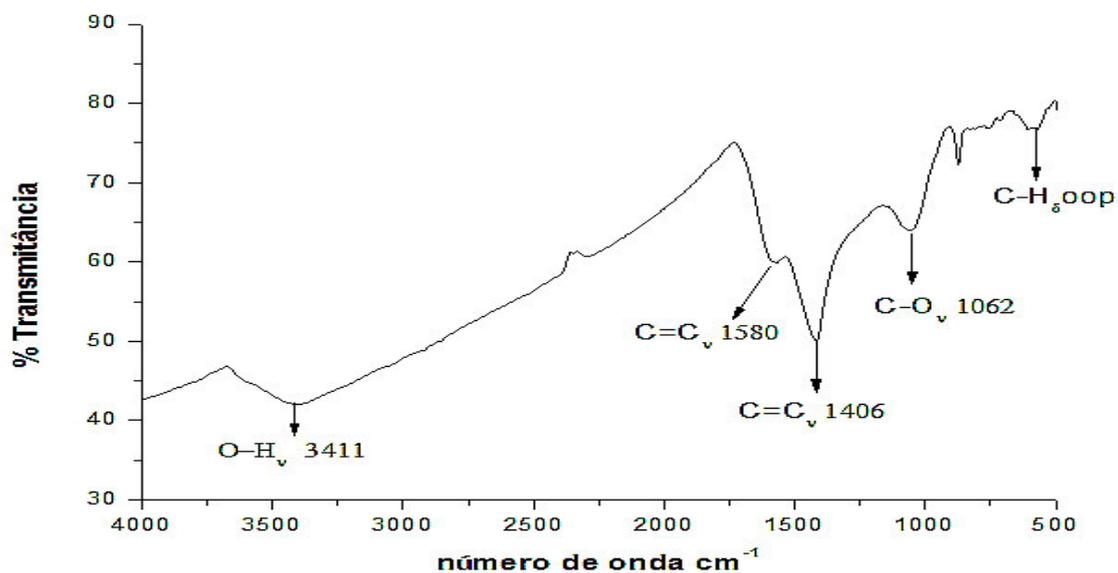
**Figura 27.** Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra BC-400.



**Figura 28.** Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra BC-500.



**Figura 29.** Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra BC-600.



**Tabela 8.** Relação de funções químicas identificadas nos espectros de infravermelho dos biocarvões.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Grupo Funcional
3411-3330	$\nu$ OH	Álcool, Fenol, Polissacarídeos
1606-1580 e 1422-1406	$\nu$ C=C	Aromáticos
1316	$\nu$ C-H <sub>(no plano)</sub>	Aromáticos
1080-1062	$\nu$ C-O	Polissacarídeos
862- 770	$\delta$ C-H <sub>(fora do plano)</sub>	Aromáticos

Os espectros de infravermelho obtidos para as amostras BC-400, BC-500 e BC-600 demonstraram uma estrutura predominante aromática devido à presença das bandas de estiramento ( $\nu$ ) (1606-1580 e 1422-1406; 1316), e bandas correspondentes a deformações fora do plano ( $\delta$ ) (862-770) características dessa classe. Observa-se também a presença de grupos hidroxila (3411-3330) que associados a C-O de polissacarídeos (1080-1062) pode indicar a presença de fragmentos de celulose, hemicelulose e lignina [16].

A diferença observada no espectro do BC-600 em termos de intensidade e deslocamento das principais bandas tentativamente identificadas pode estar relacionada à menor funcionalidade da superfície deste biocarvão, e a influência da formação de carbono amorfo em consequência do aumento da temperatura de carbonização, formando um produto altamente aromático e recalcitrante. Logo, a análise de infravermelho confirmou a maior aromaticidade desta amostra identificada a partir dos resultados mostrados no gráfico de Van Krevelen devido a menor razão molar H/C apresentada na análise elementar deste material.

Considerando a produção de um biocarvão como condicionante de solo, as análises de infravermelho sugerem que as conversões térmicas entre 400 °C e 500 °C produzem um material com características mais funcionalizadas, que são desejáveis para tal aplicação.

#### 4.3.2.3.7. Capacidade de retenção de água (CRA)

Conforme mostra a Tabela 9, a capacidade de retenção de água entre as amostras de biocarvões sofreu influência da adição na temperatura do processo de pirólise de modo que a amostra BC-600 apresentou uma maior capacidade de retenção de aproximadamente 12%, que foi equivalente a 2,14 g de água retida a cada 18 g de água percolada.

**Tabela 9.** Capacidade de retenção de água entre as amostras de biocarvões BC-400, BC-500 e BC-600.

<b>Amostra</b>	<b>BC-400</b>	<b>BC-500</b>	<b>BC-600</b>
<b>CRA (g g<sup>-1</sup>)</b>	1,50 ± 0,12	1,76 ± 0,08	2,14 ± 0,06

A maior retenção observada à temperatura de produção mais elevada pode estar associada a estrutura física desta amostra. Basta ver na seção 4.3.2.10 que a temperatura de pirólise apresentou uma grande influência no rearranjo do material de modo que quanto maior a temperatura em que a biomassa *Eichhornia crassipes* foi pirolisada, ocorreu uma maior liberação dos voláteis, o que causou modificação na estrutura original da matéria-prima, ocasionando a formação de uma estrutura com maior porosidade (Figura 23a-23d). Como a amostra BC-600 apresentou uma estrutura claramente mais porosa, é de se esperar que apresente também maior área superficial, essas duas propriedades são particularmente úteis especialmente para aumentar à capacidade de retenção de água. Desta forma, o acréscimo na temperatura de produção refletiu diretamente em um aumento na capacidade de retenção de água pelo biocarvão produzido.

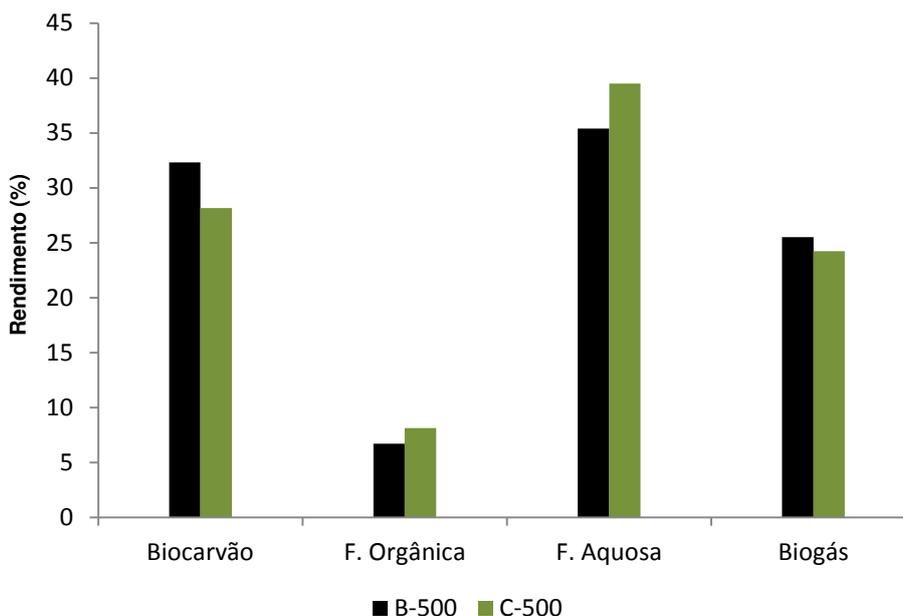
#### 4.3.3. Avaliação da reestruturação física do sistema de separação e coleta

Nos próximos tópicos estão apresentados os resultados dos efeitos promovidos a partir da reestruturação física do sistema de separação e coleta nas distribuições dos produtos e nas propriedades destes materiais.

#### 4.3.3.1. Balanço de Massas

O balanço de massas do processo mostrado na Figura 30 reflete os efeitos causados após reestruturação física do sistema de separação e coleta.

**Figura 30.** Rendimentos comparativos das pirólises B-500 e C-500 em reator forno rotativo FRO1100.



A partir da avaliação comparativa dos rendimentos líquidos pirolíticos (extratos ácidos e bio-óleos) foi possível notar que a reestruturação refletiu em um aumento de 4,4% no rendimento do extrato ácido e de 1,43% para o bio-óleo, quando comparado a pirólise B-500 realizado nas mesmas condições operacionais. Os dados apontaram que a nova configuração apresentou vantagem em aumentar o caminho de fluxo livre dos vapores pirolíticos, que foi possível devido ao redimensionamento do tubo em U.

Confrontando os resultados de ambos os processos foi possível observar uma tendência na pirólise C de que o aumento na produtividade do bio-óleo ocorreu a custas da diminuição no rendimento de biocarvão. Isto pode indicar que nestas condições o processo de craqueamento térmico levou a uma maior degradação dos constituintes majoritários da biomassa lignocelulósica. Quanto ao biogás, uma redução de 1,28% em sua produção foi observada após reestruturação.

#### 4.3.3.2. Caracterização do bio-óleo

Resultados referentes a caracterização do bio-óleo C (BO-C500) serão confrontados com os do bio-óleo B (BO-B500), a fim de avaliar os efeitos da reestruturação nas propriedades destes materiais.

##### 4.3.3.2.1. Análise Elementar

A Tabela 10 mostra que o bio-óleo obtido via pirólise C (BO-C500) apresentou em termos de composição elementar maiores teores de carbono e hidrogênio e menores teores de nitrogênio e oxigênio quando comparado ao bio-óleo produzido através da pirólise B-500 (BO-B500).

**Tabela 10.** Dados da análise elementar dos bio-óleos BO-B500 e BO-C500.

	<b>Carbono</b>	<b>Hidrogênio</b>	<b>Nitrogênio</b>	<b>Oxigênio<sup>a</sup></b>	<b>PCS (MJ kg<sup>-1</sup>)</b>
<b>BO-B500</b>	56,8	7,92	4,22	31,0	25,0
<b>BO-C500</b>	58,6	9,56	3,18	28,6	28,4

<sup>a</sup>Calculado por diferença.

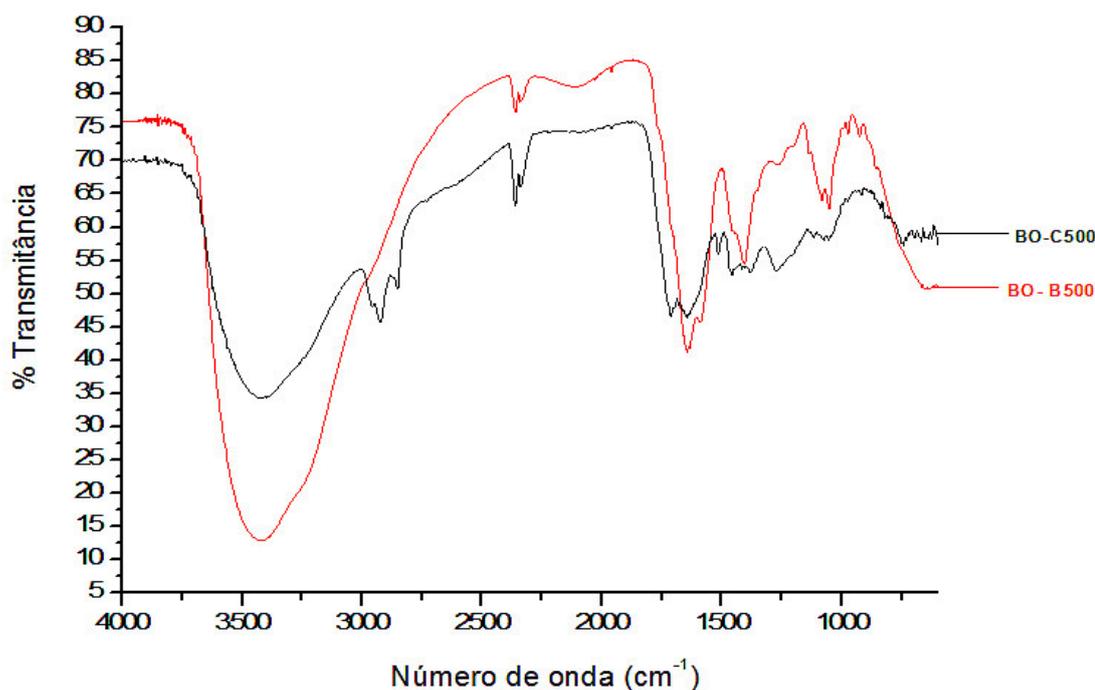
Uma avaliação comparativa das amostras permite inferir que o menor teor de oxigênio aliado ao maior conteúdo de carbono presente na amostra BO-C500 refletiu diretamente no valor de densidade energética desse material. Logo, de acordo com os resultados, a reestruturação propiciou condições que levaram a produção de um combustível de maior qualidade em função da maior capacidade de gerar calor sugerido pelo resultado de PCS teórico.

Este resultado pode estar relacionado com rendimento do processo de pirólise C, que apresentou maior rendimento do extrato ácido conforme discutido no item 4.3.3.1. A maior recuperação desta fração pode indicar que o bio-óleo produzido apresenta menor conteúdo de água, justificando o aumento no PCS deste produto.

#### 4.3.3.2.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 31 apresenta os espectros de infravermelho das amostras BO-B500 e BO-C500.

**Figura 31.** Espectros de infravermelho dos bio-óleos BO-B500 e BO-C500.



Os perfis espectrais das amostras demonstraram que os mesmos grupos orgânicos continuam sendo formados. As principais bandas identificadas foram apresentadas no item 4.3.2.4.

Em função da menor intensidade da banda de OH no BO-C500, vibrações de estiramento 2925 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes a ligações C-H de saturados foram observadas nesta amostra. Considerando que não houve uma diferença significativa entre a intensidade das demais bandas observadas, a disparidade entre as intensidades da banda de OH está associada então a presença de água nestas amostras. Desta forma, os dados obtidos a partir da avaliação de tais espectros confirmam os resultados de análise elementar, uma vez que essas amostras apresentaram diferentes valores de densidade energética que estão relacionados à ocorrência de água.

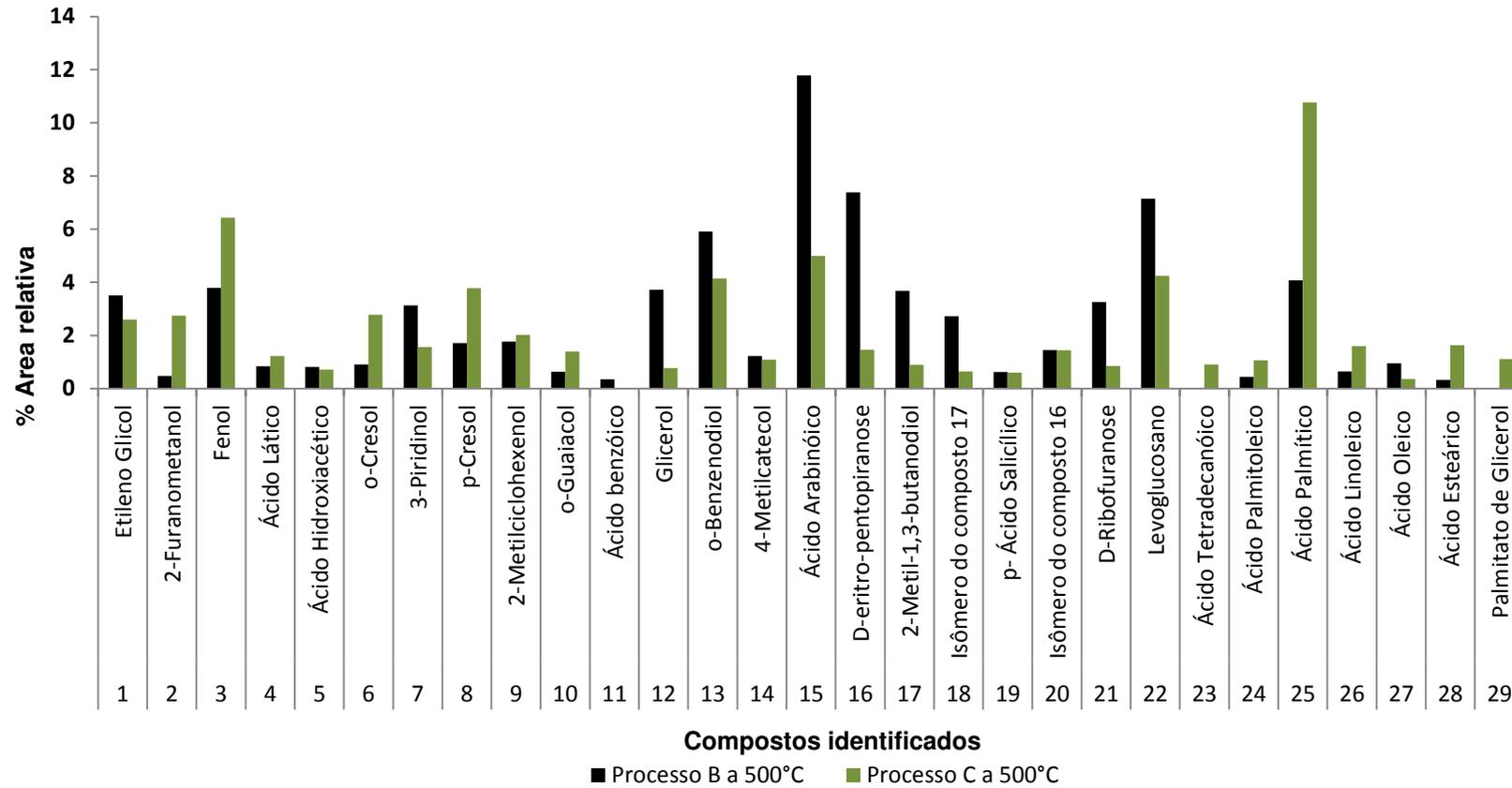
#### 4.3.3.2.3. *Análise qualitativa por cromatografia gasosa / espectrometria de massas (CG/EM)*

A partir da identificação dos cromatogramas das correntes totais de íons (TICC) resultantes das análises das soluções dos bio-óleos derivatizados das amostras BO-500B e BO-500C (Apêndice) pôde-se notar conforme mostra a Figura 32 que os componentes químicos identificados são similares e que há casos pontuais de variações de concentrações relativas que podem estar atreladas à modificação do reator.

Observou-se que em termos de composição relativa, a pirólise C promoveu maior produção de fenóis derivados da lignina. Isto indicou que o processo de craqueamento térmico foi mais eficiente quanto à capacidade de degradar os constituintes da biomassa lignocelulósica. Fato evidenciado também através da diminuição da área relativa do levoglucosano, que reduziu de 7,15% na amostra BO-500B para 4,24% na amostra BO-500C. E, da associação desses resultados com os rendimentos de biocarvão e bio-óleo no processo de pirólise C.

Uma maior concentração de ácidos graxos foi constatada na amostra BO-500C com destaque para o ácido palmítico que apresentando área relativa de 10,77% foi o composto majoritário deste bio-óleo. O aumento na concentração desses compostos pode estar especialmente relacionado ao redimensionamento do sistema de separação e coleta. Ao que tudo indica, com a nova configuração do reator, propiciou um fluxo de forma mais livre destes vapores pirolíticos, que foram carreados a ponto de chegar ao sistema de condensação, o que supostamente não ocorria com a mesma eficiência no processo de pirólise.

**Figura 32.** Composição química relativa dos bio-óleos BO-B500 e BO-C500.



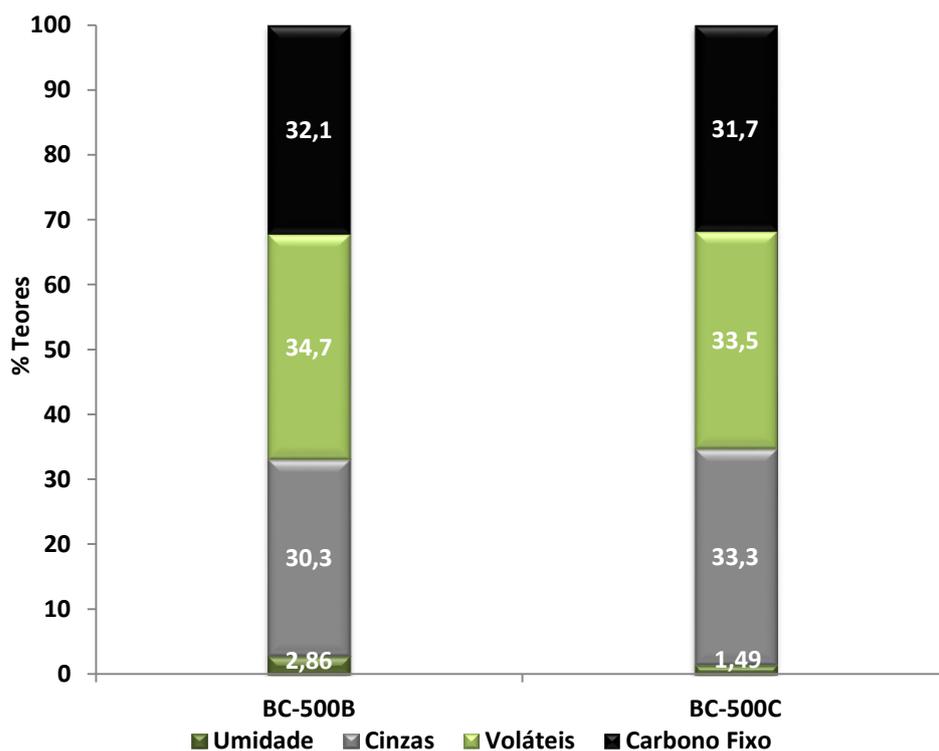
#### 4.3.3.3. Caracterização do Biocarvão

Resultados referentes a algumas caracterizações do biocarvão C (BC-500C) estão apresentados com os do biocarvão B (BC-500B) a fim de comparação.

##### 4.3.3.3.1. Análises Imediatas

Os resultados das análises imediatas dos biocarvões BC-500B e BC-500C foram comparados e estão demonstrados na Figura 33.

**Figura 33.** Características físico-químicas dos biocarvões produzidos a 500°C durante as pirólises B e C.



A amostra BC-500C apresentou uma redução de 48% no teor de umidade residual, indicando mais uma vez que após a reestruturação a unidade pirólítica propiciou condições favoráveis para maior ocorrência de reações de desidratação e/ou recuperação desta fração aquosa produzida. Este resultado foi confirmado também a partir da relação com rendimento do processo e da

caracterização do bio-óleo. Uma redução inferior a 5% quanto ao teor de carbono fixo e material volátil foi observado na amostra BC-500C em relação a BC-500B. Apesar da baixa variação, esses dados indicaram que a biomassa foi mais degradada durante a pirólise C. As reduções nas contribuições de umidade e material volátil resultou em um aumento no teor de cinzas neste material, que variou de 30,3% na amostra BC-500B para 33,3% na amostra BC-500C.

#### 4.3.3.3.2. Espectroscopia de fluorescência de raios X

A Tabela 11 mostra que os biocarvões contém maior teor dos elementos detectados quando comparado com a biomassa. A composição majoritária dos elementos identificados foi a mesma para ambos, sendo que K e Cl foram os elementos mais abundantes, seguido por Ca, Mg e P. Estes dados estão de acordo com os resultados obtidos em estudo de biocarvão de aguapé realizado por Zang e colaboradores, 2015 [73].

**Tabela 11.** Análise Elementar por EDX (em %) da biomassa EC e das amostras BC-500B e BC-500C.

Elemento	Biomassa	BC-500B	BC-500C
K	2,906	8,452	8,001
Cl	2,856	7,723	7,725
Ca	1,259	3,706	4,695
Mg	0,974	2,426	2,863
P	0,666	1,701	1,754
S	0,378	0,414	0,794
Si	0,224	0,369	0,973
Eu	-	0,097	-
Fe	0,021	0,062	0,221
Mn	0,012	0,038	0,045
Ti	0,004	0,009	0,033
Sr	0,001	0,005	0,008
Cu	0,001	0,003	0,003
Ni	-	0,002	0,007
Zn	0,001	0,002	0,003
Br	0,000	0,001	0,002
Rb	0,000	0,001	0,002
Co	-	0,001	-
Al	-	-	0,761
Cr	-	-	0,014
C	90,696	74,99	72,01

(-) Valores abaixo do limite de detecção.

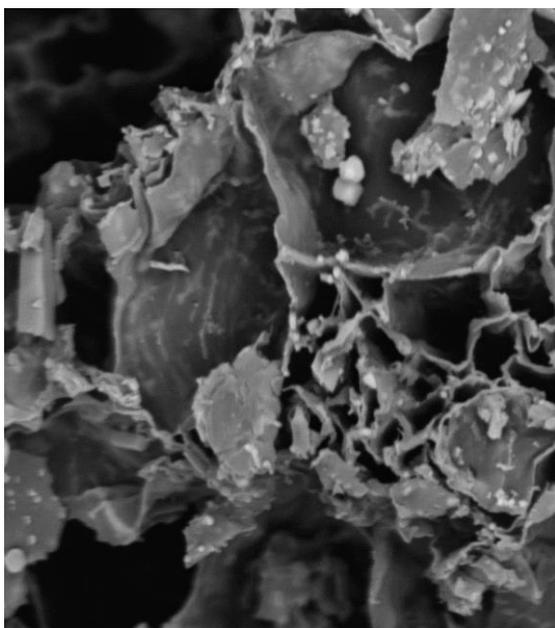
#### 4.3.3.3.3. *Potencial hidrogeniônico*

A amostra BC-500C apresentou um pH de 9,04. O pH mais elevado em relação a amostra BC-500B (8,92) coincide com a maior presença de minerais alcalinos, especialmente  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  identificados através da análise de EDX neste material.

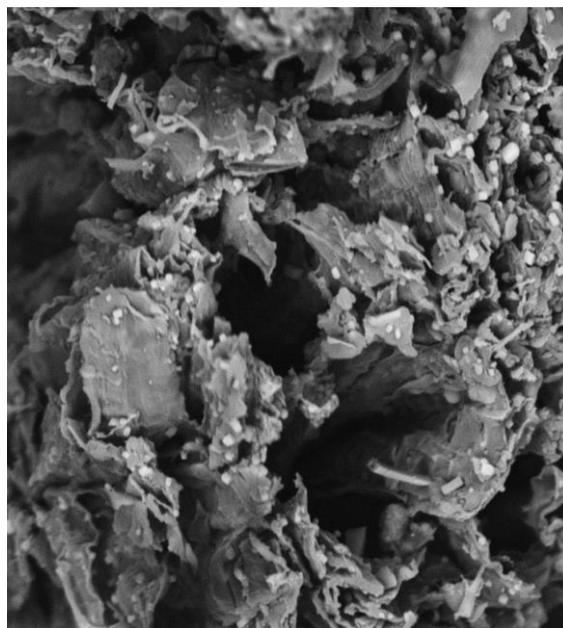
#### 4.3.3.3.4. *Microscopia de varredura eletrônica*

As Figuras 34a e 34b mostram que as superfícies dos biocarvões de EC pirolisados a 500 °C consistem de uma rede de poros irregulares. Assim como revelam que a modificação estrutural no reator não provocou uma mudança morfológica abrupta entre as amostras.

**Figura 34.** Micrografias dos biocarvões BC-B500 (x 2000) (a) e BC-C500 (x 2000).



(a)



(b)

#### 4.3.3.3.5. Análise Elementar

Os resultados de análise elementar apresentados na Tabela 12 mostram que não houve uma variação significativa entre as amostras quanto ao teor dos elementos C, H e N. Por outro lado, foi percebida uma diminuição de aproximadamente 20% na concentração de oxigênio na amostra BC-500C em relação ao BC-500B. Essa diminuição acarretou em um biocarvão com maior poder calorífico superior, característica de grande importância na avaliação do material para a aplicação energética. A associação destes resultados de análise elementar aos resultados de umidade e do rendimento gravimétrico da fração aquosa evidenciou que reações de desidratação foram mais favorecidas após a reestruturação do sistema de separação e coleta.

**Tabela 12.** Dados de análise elementar dos biocarvões BC-B500 e BC-C500.

	<b>Carbono</b>	<b>Hidrogênio</b>	<b>Nitrogênio</b>	<b>Oxigênio<sup>a</sup></b>	<b>PCS (MJ kg<sup>-1</sup>)</b>
<b>BC-B500</b>	44,9	3,24	2,35	19,2	16,8
<b>BC-C500</b>	45,3	3,38	2,60	15,5	17,4

<sup>a</sup> calculado por diferença.

#### 4.3.3.3.6. Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de infravermelho mostrou que bandas referentes a vibrações de estiramentos ( $\nu$ ) bem como de deformações angulares ( $\delta$ ) dos mesmos grupos funcionais identificados e discutidos na seção 4.3.2.12 foram formados.

#### 4.3.4. Micropirólise e análise do fenômeno de scale-up

A aguapé representa uma fonte de biomassa com alto fator de incentivo quando se trata de uso para produção de biocombustíveis. No entanto, um grande esforço ainda é necessário para desenvolver e programar ações simples para valorizar este resíduo e os subprodutos relacionados. Um primeiro passo desenvolvido neste trabalho foi a realização de pirólise em microescala (item 3.3.1) capaz de caracterizar e prever a composição do bio-

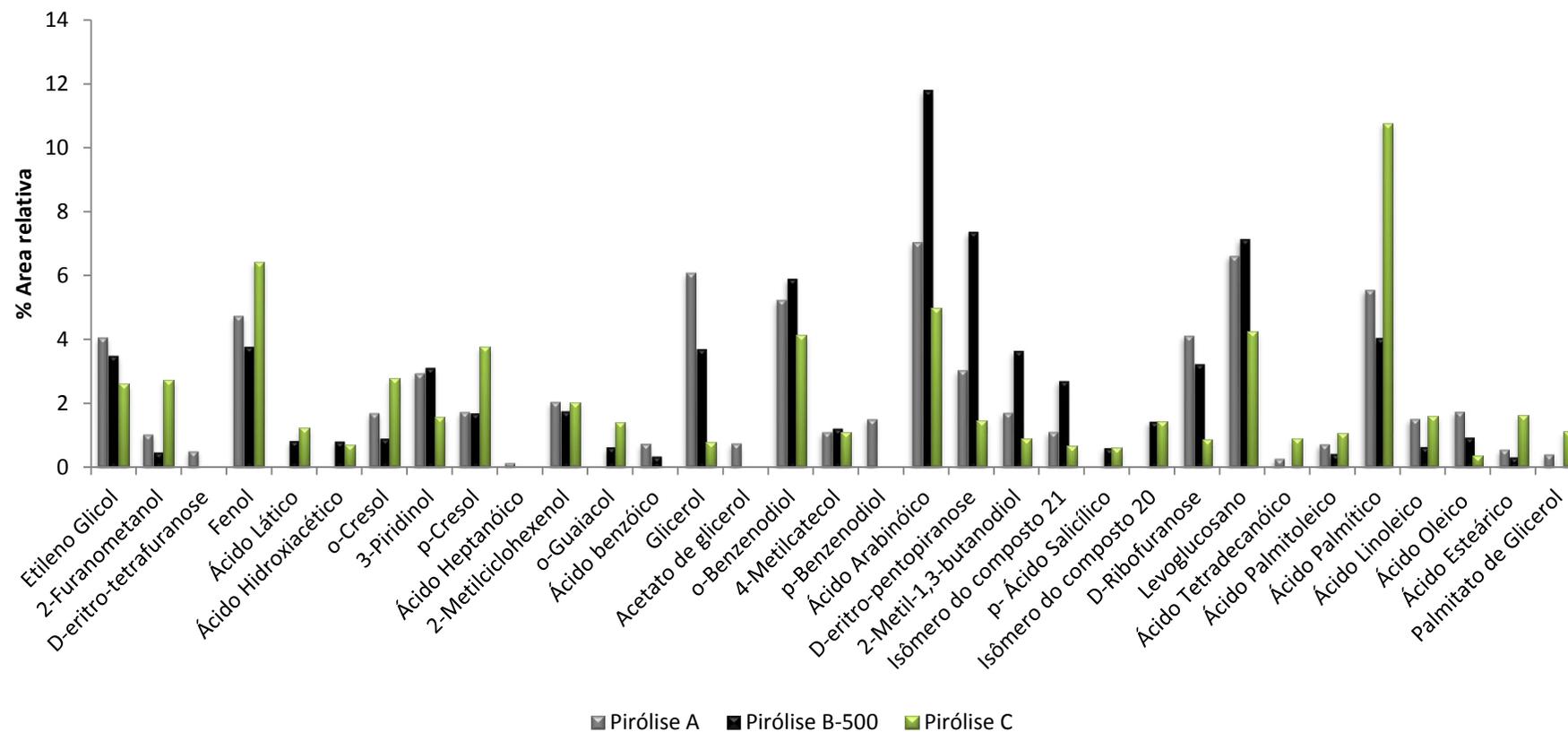
óleo obtido para sequencialmente avaliar a natureza deste subproduto em *scale-up* utilizando reator piloto (item 3.3.2). Em ambos os casos a temperatura de pirólise avaliada foi de 500 °C.

Embora se saiba que de acordo com a literatura a mudança de um reator pequeno para um maior possa causar alterações ao ponto de desenvolver grande influência sobre as reações químicas e conseqüentemente nas características físico-químicas dos materiais finais [127], ao avaliar os cromatogramas das correntes totais de íons (TICCs) resultantes das análises por CG/EM para as soluções derivatizadas dos bio-óleos obtidos a partir das pirólises A, B e C (Apêndice), pôde-se observar que em termos qualitativos o efeito de *scale-up* não foi pronunciado. Já que em termos de composição química os compostos majoritários identificados foram semelhantes independentes do processo de produção conforme mostra a Figura 35.

Por outro lado, a discrepância observada nas áreas percentuais relativas dos compostos majoritários presentes nestes bio-óleos evidenciou que o processo de *scale-up* promoveu efeitos quantitativos que podem estar relacionados às alterações hidrodinâmicas de ambos os sistemas, as quais proporcionaram entre outras transições a mudança no tempo de residência dos vapores gerados, causando desta forma uma influência sobre as reações químicas que podem então conduzir a produção de bio-óleos que em termos de composição diferem substancialmente, pelo menos, no seu valor absoluto [127].

Sendo assim, os resultados experimentais denotaram que o processo de micropirólise demonstrou ser um método eficiente e econômico o qual pode ser usado para gerar estimativas iniciais para os parâmetros de pirólise, assim como, apresentou capacidade de fornecer uma descrição química dos componentes de bio-óleos produzidos em diferentes condições de funcionamento.

**Figura 35.** Avaliação do efeito de *scale-up* na composição de bio-óleos de *Eichhornia crassipes*.

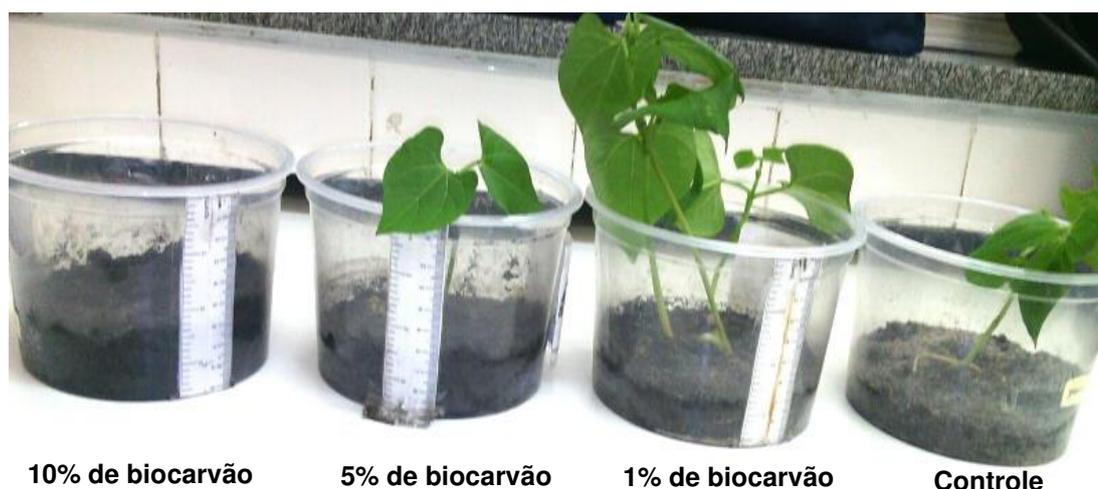


#### 4.4. Influência da adição do biocarvão a solo arenoso na germinação e crescimento inicial do feijoeiro

A utilização de biocarvões para remediação de solos visando aumentar a fertilidade e a capacidade de retenção hídrica tem sido relatada na literatura [69,72,126,129].

Nos testes realizados com adição de diferentes percentuais de biocarvão a solo arenoso, foi possível observar a influência deste na germinação e crescimento inicial do feijoeiro, conforme mostra a Figura 36. Todos os grãos foram plantados no mesmo dia e permaneceram sobre as mesmas condições durante o período experimental.

**Figura 36.** Influência da adição de biocarvão na cultura de feijão. **Fonte:** Acervo do autor.



Após o cultivo observou-se que a germinação do controle e do experimento contendo 1% do biocarvão ocorreu no terceiro dia. Enquanto que, somente no quinto dia houve a germinação do experimento com percentual de 5%, e no experimento com 10%, não foi observada nenhuma evolução germinativa.

Além dos fatores inerentes ao biocarvão, como a biomassa, processo de produção e temperatura de pirólise, o tipo de solo em que o material é adicionado, bem como as condições do ambiente, podem ter grande influência no processo de germinação. Após a incorporação ao solo, o biocarvão pode promover alterações no pH do solo [130]. Essa afirmação é corroborada no

presente estudo, já que se observou um aumento do pH de 5,61 no controle para 6,69 no tratamento com 1% de biocarvão. O aumento adicional neste parâmetro apresentado na Tabela 12 esteve diretamente proporcional a maior adição de biocarvão ao solo, e provavelmente ocorre devido a maior concentração dos elementos alcalinos presentes nesta condição.

A melhoria na taxa de germinação das sementes de feijão da condição contendo 1% de biocarvão foi atribuída ao aumento de aproximadamente 10% da capacidade de retenção de água do solo após a mistura conforme mostra a Tabela 13. Bem como, é atribuída a presença de minerais lábeis disponíveis na estrutura do biocarvão que podem desenvolver a função nutricional, e comprovou que a adição de biocarvão em solo implicou na melhoria da sua qualidade.

**Tabela 13.** Caracterização física da mistura solo e biocarvão.

	<b>Controle</b>	<b>1% de BC</b>	<b>5% de BC</b>	<b>10% de BC</b>
<b>CRA (g g<sup>-1</sup>)</b>	0,206	0,227	0,319	0,536
<b>pH</b>	5,61	6,69	7,58	8,36

Há uma hipótese de que a não evolução do cultivo de feijão com maior percentual de biocarvão está associada ao ambiente criado em função da habilidade em reter água superior a 150% quando comparada ao experimento controle. Nesta condição, há a formação de um microambiente adequado para o desenvolvimento de micro-organismos que acabaram decompondo as sementes. Um estudo mais detalhado da influência da adição do biocarvão sobre as propriedades do solo e, conseqüentemente, dos seus efeitos na germinação e no crescimento inicial do feijoeiro é requerido.

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi apresentada a adaptação e avaliação de uma unidade de pirólise rápida em escala piloto, utilizando sistema contínuo de alimentação com capacidade de processamento de até  $0,5 \text{ kg h}^{-1}$  de biomassa de aguapé em um reator de cilindro rotativo. Os testes experimentais mostraram que os parâmetros de operação (vazão de gás e de biomassa, temperatura, velocidade de rotação do reator) são facilmente configurados e controlados, e, que a vantagem dinâmica das partículas no leito rotativo favorece a razão de contato gás-sólido e a transferência de calor e massa, tornando o processo de pirólise possível, sendo obtidos como produtos: bio-óleo, extrato ácido, biocarvão e biogás, comprovados pelas análises por CG/EM, CHN e IVTF.

Em termos de balanço de massa das pirólises, os resultados são típicos de um processo de pirólise rápida, de modo que o maior rendimento de bio-óleo foi atingido a  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . E, à medida que há um aumento adicional na temperatura, a produtividade do bio-óleo e do biocarvão decresceu, enquanto a do biogás aumentou.

A caracterização dos bio-óleos mostrou a presença de compostos oxigenados característicos dessa fração em virtude da constituição lignocelulósica da biomassa. Ácidos, açúcares, álcoois, fenóis e aromáticos, foram as principais classes identificadas nos bio-óleos em microescala e em *scale-up*, mostrando que houve consistência entre os sistemas experimentais uma vez que qualitativamente o efeito de aumento de escala não foi pronunciado quanto aos compostos majoritários. Devido aos significativos valores de poder calorífico superior, os bio-óleos de aguapé apresentaram grande potencial para utilização como biocombustível através de processos de melhoramento (*upgrading*). Além do que, devido aos diferentes produtos identificados, esses óleos podem ser aproveitados pela indústria de Química Fina, como uma alternativa a compostos que antes derivavam apenas do petróleo.

Quanto aos biocarvões produzidos, a pirólise proporcionou um aumento na concentração de C e diminuição nas concentrações de H e O, refletindo em maior aromaticidade dos materiais, e este efeito é mais evidente quanto maior a temperatura final do processo. As características desses materiais sugeriram

que os mesmos apresentaram uma influência positiva sobre manejo de solos com potencial aplicação para sequestro de carbono (BC-600), e para função nutricional (BC-400 e BC-500).

A reestruturação do sistema de separação e coleta propiciou a formação de produtos pirolíticos com melhor qualidade para uso energético em função do menor conteúdo de água, o que indicou que reações de desidratação foram mais favorecidas após a reestruturação do sistema de separação e coleta, e que melhorias adicionais podem contribuir para aumentar a qualidade destes materiais.

Os resultados da avaliação da influência da adição do biocarvão em solo arenoso apontaram que em áreas com solos depauperadas com escassez de água, biocarvão poderia desempenhar um importante papel na melhoria da qualidade do solo. Além disso, se comparado a resíduos orgânicos, os biocarvões são materiais mais estáveis quando adicionado no solo, sendo também indicado para o sequestro de carbono.

Por fim, considerando a coleta e queima da aguapé seca como principal tratamento frente à rápida proliferação, os resultados deste trabalho evidenciaram que o aproveitamento desse recurso natural através da pirólise em reator cilindro rotativo produzindo bio-óleo, biocarvão e biogás, é uma via de solução eficiente e de agregação de valor para a gestão do resíduo aquático estudado. Desta forma, a pirólise se apresentou como um método mais eficaz de tratamento, pois além de propiciar agregação de valor econômico ao material, trata-se de uma opção que relaciona conceitos de sustentabilidade e Química Verde, unindo o conceito de fontes de energias renováveis e visando inibir problemas de cunho ambiental, oferecendo uma alternativa para a gestão do resíduo aquático via produção dos biocombustíveis de 2ª geração, e fonte de produtos utilizados na Química Fina.

## 6. PERSPECTIVAS

Avaliar a composição do biogás formado sob atmosfera de N<sub>2</sub> através do analisador MicroGC;

Modificar a unidade piloto visando reciclar e utilizar os produtos gasosos da biomassa de pirólise rápida para gerar uma atmosfera de gás reativo;

Investigar a influência do processo TGRP “*Tail Gas Reactive Pyrolysis*” nas características físico-químicas dos produtos obtidos a partir da planta aquática *Eichhornia crassipes*.

Comparar os resultados do processo TGRP com os resultados obtidos via pirólise tradicional.

## 7. REFERÊNCIAS

1. Elkasabi, Y.; Mullen, C. A.; Jackson, M. A.; Boateng, A. Characterization of Fast-pyrolysis Bio-oil Distillation Residues and their Potential Applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2015**, 114 ,179–186.
2. Braga, V. G. F. C.; Braga, V. L. Desafios da Energia no Brasil: Panorama Regulatório da Produção e Comercialização do Biodiesel. *Cadernos Ebape BR*, **2012**, v.10 n.3, p.751-762.
3. Scienc direct disponível em <http://www.sciencedirect.com/science?ob=articlelisturl&method=list&articlelistid=865300879&sort=r&st=13&view=c&md5=f3d92fb5a0db3d30881e4133e4e346b6&searchtype=a>, acesso em 28 de junho de **2016**.
4. Relatório estatístico BP 2015, o mercado energético no Brasil em 2014. 64ª edição. Disponível em: [http://www.bp.com/content/dam/bpcountry/pt\\_br/pdfs/relatorio%20estatistico%202015\\_destques%20do%20brasil.pdf](http://www.bp.com/content/dam/bpcountry/pt_br/pdfs/relatorio%20estatistico%202015_destques%20do%20brasil.pdf), acesso, em 09 de outubro de **2015**.
5. Stefanidis, S. D. ; Heracleous , E. ; Patiakaum, D.Th.; Kalogiannis, K.G. ; Michailof, C. M. ; Lappas, A. A. ; Optimization of Bio-oil Yields by Demineralization of low Quality Biomass. *Biomass and Bioenergy* **2015**, 83, 105-115.
6. Shen, D.; Jein, W.; Hu, J.; Xiao, R.; Luo, K. An Overview on Fast Pyrolysis of The Main Constituents in Lignocellulosic Biomass to Valued-Added Chemicals: Structures, Pathways and Interactions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 51, 761–774.
7. Pereira Jr, N.; Couto, M. A. P; Anna, L. M. M. S. Biomass of Lignocellulosic Composition for Fuel Ethanol Production within the Context of Biorefinery. *In Series on biotechnology. Amiga Digital: UFRJ*, **2008**, 2, 45.

8. Bergier, I.; Salis, M. M.; Miranda, C. H. B.; Ortega, E.; Luengo, C. A. Biofuel Production from Water Hyacinth in the Pantanal Wetland. *Ecohydrology & Hydrobiology* **2012**, 12, 77-84.
9. Water Hyacinth – Can its Aggressive Invasion be controlled? *Environmental Development* **2013**, 7, 139-154.
10. Zhang, Y.; Zhang, D.; Barrett, S. Genetic Uniformity Characterizes the Invasive Spread of Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*), a Clonal Aquatic Plant. *Molecular Ecology* **2010**, 19, 1774–1786.
11. Bridgwater, A.V.; Meier, D.; RADLEIN, D. An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass. *Org. Geochem.* **1999**, 30, 1479–1493.
12. Li, H.; Xia, S.; Li, Y.; Ma, P.; Zhao, C. Stability Evaluation of Fast Pyrolysis Oil from Rice Straw. *Chemical Engineering Science* **2015**, 135, 258–265.
13. Doumer, M. E.; Arízaga, G. G. C.; Silva, D. A.; Yamamoto, C.I.; Santos, J. M.; Santos, L. O.; Wisniewski Jr., A.; Andrade, J.B.; Mangrich, A. S. Slow Pyrolysis of Different Brazilian Waste Biomasses as Sources of Soil Conditioners and Energy, and for Environmental Protection. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2015**, 113, 434–443.
14. David, E.; Kopac, J. Activated Carbons Derived from Residual Biomass Pyrolysis and their CO<sub>2</sub> Adsorption Capacity. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2014, 110, 322–332.
15. Kumar, S.; Masto, R.E.; Ram, L.C.; Sarkar, P.; George, J.; Selvi, V.A. Biochar Preparation from Parthenium Hysterophorus and its Potential Use in Soil. *Ecological Engineering* **2013**, 55, 67–72.
16. Masto, R. E.; Kumar, S.; Rout, T. K.; Sarkar, P.; George, J.; Ram, L. C. Biochar from Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and its Impact on Soil Biological Activity. *Catena* **2013**, 111, 64–71.

17. Villamagna, A.; Murphy, B. Ecological and Socio-Economic Impacts of Invasive Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*): A Review. *Fresh Water biology* **2010**, *55*, 282–298.
18. Gichuki, J.; Omondi, R.; Boera, P.; Tom Okorut, T.; Saidmatano, A.; Jembe, T.; Ofulla, A. Water Hyacinth *Eichhornia crassipes* (MART.) Solms-Laubach Dynamics and Succession in the Nyanza Gulf of Lake Victoria (East Africa): Implications for Water Quality and Biodiversity Conservation. *The Scientific World Journal* **2012**, 2012, 1-10. Article ID doi:10.1100/2012/106429.
19. Malik, A. Environmental Challenge vis a vis Opportunity: The Case of Water Hyacinth. *Environment International* **2007**, *33*, 122-138.
20. Rambo, M. K. D.; Schmidt, F. L.; Ferreira, M. M. C. Analysis of the Lignocellulosic Components of Biomass Residues for Biorefinery Opportunities. *Talanta* **2015**, *144*, 696–703.
21. Pereira, M. G.; Camacho, C.F.; Freitas, M.A.V.; Silva, N.F. The Renewable Energy Market in Brazil: Current Status and Potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*, 3786–3802.
22. Pereira JR, A. O; Pereira, A. S.; Rovere, E. L.; Barata, M. M. L.; Villar, S. C.; Pires, S. H. Strategies to promote Renewable Energy in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15*, 681–688.
23. Ji-Lu, Z.; Wei-Ming, Y.; Na-Na, W. Bio-oil Production from Cotton Stalk. *Energy Conversion and Management* **2008**, *49*, 1724–1730.
24. Moraes, M. S. A.; Migliorini, M. V.; Damasceno, F. C.; Georges, F.; Almeida, S.; Zini, C. A. ; Jacques, R. A.; Caramão, E. B. Qualitative Analysis of Bio Oils of Agricultural Residues Obtained Through Pyrolysis Using Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography with Time-of-Flight Mass Spectrometric Detector. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2012**, *98*, 51-64.

- 25.** Withers, M. R.; Malina, R.; Barrett, S. R. H. Carbon, Climate, and Economic Breakeven Times for Biofuel from Woody Biomass from Managed Forests. *Ecological Economics* **2015**, 112, 45–52.
- 26.** Huber, G. W., Iborra, S., Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Review* **2006**, 106, 4044–4098.
- 27.** Edwards, M. R.; Trancik, J. E. Climate Impacts of Energy Technologies Depend on Emissions Timing. *Nature Climate Change* **2014**, 4, 347–352.
- 28.** Davis, S. C.; Boddey, R. M.; Alves, B. R. J.; Cowie, A. L.; George, B. H.; Ogle, S. M.; Smith, P.; Van Noordwijk, M.; Van Wijk, M. T. Management Swing Potential for Bioenergy Crops. *GCB Bioenergy* **2013**, 5, 623–638.
- 29.** Klass, D.L. Biomass for Renewable Energy. *Encyclopedia of Energy* **2004**, Elsevier, Volume 1.
- 30.** Santos, F. A.; Queiróz, J.H.; Colodette, J. L.; Fernandes, S. A.; Guimarães, V. M.; Resende, S. T.; Potencial da Palha de Cana-de-Açúcar para Produção de Etanol. *Química Nova*, **2012**, 35, 1004-1010.
- 31.** Ogeda, T. L.; Petri, D. F. S. Hidrólise Enzimática de Biomassa. *Química Nova* **2010**, 33 (7), 1549-1558.
- 32.** Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C.; Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. *Fuel* **2007**, 86, 1781-1788.
- 33.** Rubin, E. M. Genomics of Cellulosic Biofuels. *Nature* **2008**, 454 (7206), 841-845.
- 34.** Pecha, B.; Perez-Garcia, M. Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass: Oil, Char, and Gas. *in: Dahiya, A. Bioenergy: Biomass to Biofuels. Plant & Soil Science. Jeffords Hall, Burlington, VT. Elsevier* **2015**, 413-442.

- 35.** Jung, S. K.; Kim, S. H.; Chung, I. M. Comparison of Lignin, Cellulose, and Hemicellulose Contents for Biofuels Utilization among 4 Types of Lignocellulosic Crops. *Biomass and Bioenergy* **2015**, 83, 322-327.
- 36.** Collard, F. X.; Blin, J. A Review on Pyrolysis of Biomass Constituents: Mechanisms and Composition of the Products Obtained from the Conversion of Cellulose, Hemicelluloses and Lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, 38,594–608.
- 37.** Peng, Y.; Wu, S.; Fast Pyrolysis Characteristics of Sugarcane Bagasse Hemicelluloses. *Cellulose Chemistry and Technology* **2011**, 45, 606-612.
- 38.** Ferreira, V.; Rocha, D. Potencialidades e Oportunidades na Química da Sacarose e outros Açúcares. *Química Nova* **2009**, 32 (3), 623-638.
- 39.** Silva, R.; Haraguchi, S.K.; Muniz, E.C.; Rubira, A.F.; Aplicações de Fibras Lignocelulósicas na Química de Polímeros e em Compósitos. *Química Nova* **2009**, 32, 661-671.
- 40.** Bu, Q.; Lei, H.; Zacher, A. H.; Wang, L.; Ren, S.; Liang, J.; Wei, Y.; Liu, Y.; Tang, J.; Zhang, Q.; Ruan, R. A Review of Catalytic Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenols from Biomass Pyrolysis. *Bioresource Technology* **2012**, 124, 470-477.
- 41.** Barrett, S. C. H. Water Weed Invasions. *Scientific American* **1989**, 264, 90–97.
- 42.** Adebayo, A. A.; Briski, E.; Kalaci, O.; Hernandez , M.; Ghabooli, S.; Beric,B.; Chan, F. T.; Zhan, A.; Fifield, E.; Leadley, T.; Macisaac, H. J. Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and Water Lettuce (*Pistia stratiotes*) in the Great Lakes: Playing with Fire? *Aquatic Invasions* **2011**, 6 (1), 91–96.

43. Rezania, S.; Ponraj, M.; Din, M. F. M.; Songip, A. R.; Sairan, F. M.; Chelliapan, S. The Diverse Applications of Water Hyacinth with Main Focus on Sustainable Energy and Production for New Era: An Overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 41 943–954.
44. Patil, J.; Antonyraj, M.; BB, S.; Shetty, M. K.; Kumard, P. Anaerobic Co-Digestion of Water Hyacinth and Sheep Waste. *Energy Procedia* **2014**, 52, 572 – 578.
45. Borland, Kim.; Campbell, Suzan.; Schillo, Becky.; Higman, Phyllis. Invasive Plant Species of Michigan. A Pocket Guide. <https://www.canton-mi.org/DocumentCenter/View/196>, acesso em 18 de outubro de 2015.
46. Wilson, J. R.; Hols, N.; Ress, M. Determinants and Patterns of Population Growth in Water Hyacinth. *Aquatic Botany* **2005**, 81, 51–67.
47. Gunnarsson, C. C.; Petersen, C. M. Water Hyacinths as a Resource in Agriculture and Energy Production: A Literature Review. *Waste Management* **2007**, 27, 117–129.
48. Kunatsa, T.; Madiye, L.; Chikuku, T.; Shonhiwa, C.; Musademba, D. Feasibility Study of Biogas Production From Water Hyacinth a Case of Laka Chivero-Harare, Zimbabwe. *International Journal Engineering Technology* **2013**, 3,119-128.
49. Ministério do Meio Ambiente. Estratégia Nacional Sobre Espécies Exóticas Invasoras. Resolução Conabio nº 05, **2009**.
50. Rai, D. N; Datta, Mushi J. The Influence of Thick Floating Vegetation (Water Hyacinth: *Eichhornia crassipes*) on the Physicochemical Environment of a Freshwater Wetland. *Hydrobiology* **1978**, 62, 65-69.

51. Shu, X.; Deng, Q.; Fa, Zhang, Q.; Wang, W. Comparative Responses of two Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) Cultivars to Different Planting Densities. *Aquatic Botany* **2015**, 121, 1–8.
52. Pimentel, D.; Mcnairm, S.; Janecka, J.; Wightman, J.; Simmonds, C.; Connell, C. O.; Wong, E.; Russel, L.; Zern, J.; Aquino, T.; Tsomondo, T. Economic and Environmental Threats of Alien Plant, Animal, and Microbe Invasions. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **2001**, 84, 1–20.
53. Martins, D.; Velinl, E. D.; Costa, N. V.; Cardoso, L.A.; Souza, G. S. F. Manejo Químico de *Eichhornia crassipes* e *Brachiaria subquadripa* com Diquat em Condições de Reservatório. *Planta Daninha* **2011**, Viçosa-MG, 29 (1), 51-57.
54. Ram, S.; Moolani, M.K. Herbicidal Weed Control of Water Hyacinth under Semi-Arid conditions. *Pestology*, **2000**, 24 (2), 69-71.
55. Firehun, Y.; Struik, P. C.; Lantinga, E. A. ; Taye, T. Adaptability of two Weevils (*Neochetina bruchi* and *Neochetina eichhorniae*) with Potential to Control Water Hyacinth in the Rift Valley of Ethiopia. *Crop Protection* **2015**, 76, 75-82.
56. Harley, K. L. S. The Role of Biological Control in the Management of Water Hyacinth, *Eichhornia crassipes*. *Biocontrol News and Information* **1990**, 11 (1), 11-22.
57. Wilson, J. R. U.; Ajuonu, O.; Center, T. D. ; Hill, M. P.; Julien, M. H.; Katagira, F. F.; Neuenschwander, P.; Njoka, S. W.; Ogwang, James.; Reeder, R. H.; Van, T. The Decline of Water Hyacinth on Lake Victoria was due to Biological Control by *Neochetina* SPP. *Aquatic Botany* **2007**, 87, 90–93.
58. Güereña, D.; Neufeldt, H.; Berazneva, J.; Dubyd, S. Water Hyacinth Control in Lake Victoria: Transforming an Ecological Catastrophe into Economic, Social,

and Environmental Benefits. *Sustainable Production and Consumption* **2015**, 3, 59-69.

**59.** Duku, M. H.; Gu, S.; Hagan, E. B. A Comprehensive Review of Biomass Resources and Biofuels Potential in Ghana. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, 15, 404–415.

**60.** Bridgwater, A. V. Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading. *Biomass and Bioenergy* **2012**, 38, 68-94.

**61.** Oasmaa, A., Czernik, S.; Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils-State of the Art of the end users. *Energy & Fuels*, 1999, 13, 914-921, 1999.

**62.** Tripathi, M.; Sahu, J. N.; Ganesan, P. Effect of Process Parameters on Production of Biochar From Biomass Waste Through Pyrolysis: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 55, 467–481.

**63.** Diebold, J. P.; Czernik, S. Additives to Lower and Stabilize the Viscosity of Pyrolysis Oils During Storage. *Energy and Fuels* **1997**, 11, 1081-1091.

**64.** Vamvuka, D.; Bio-oil, Solid and Gaseous Biofuels from Biomass Pyrolysis Processes – An Overview. *International Journal of Energy Research* **2011**, 35, 835–862.

**65.** Masek, O.; Budarinb, V.; Gronnowb, M.; Crombiea, K.; Brownsort, P.; Fitzpatrick, E.; Hurst, P. Microwave and Slow Pyrolysis Biochar—Comparison of Physical and Functional Properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2013**, 100, 41–48.

**66.** Yaman, S. Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks. *Energy Conversion and Management* **2004**, 45,651–671.

- 67.** Yargicoglu, E. N.; Sadasivam, B. Y.; Reddy, K. R.; Spokas, K. Physical and Chemical Characterization of Waste Wood Derived Biochars. *Waste Management* **2015**, 36, 256–268.
- 68.** Jeffery, S.; Verheijen, F. G. A.; Van Der Velde, M.; Bastos, A. C. A Quantitative Review of the Effects of Biochar Application to Soils on Crop Productivity Using Meta-Analysis. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **2011**, 144, 175–187.
- 69.** Laghari, M.; Hu, Z.; Mirjat, M. S.; Xiao, B.; Tagar, A. A.; Hu, M. Fast Pyrolysis Biochar from Sawdust Improves the Quality of Desert Soils and Enhances Plant Growth. *Journal of Science Food and Agriculture* 2015. Published Online in Wiley Online Library: DOI 10.1002/JSFA.7082.
- 70.** Jien, S. H.; Wang, C. S. Effects of Biochar on Soil Properties and Erosion Potential in a Highly Weathered Soil. *Catena* **2013**, 110, 225 – 233.
- 71.** Tang, J.; Zhu, W.; Kookana, R.; Katayama, A. Characteristics of Biochar and its Application in Remediation of Contaminated Soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2013**, 116 (6), 653-659.
- 72.** Castellini, M.; Giglio, L.; Niedda, M.; Palumbo, A. D.; Ventrella, D. Impact of Biochar Addition on the Physical and Hydraulic Properties of a Clay Soil. *Soil & Tillage Research* **2015**, 154, 1-13.
- 73.** Zhang, F.; Whang, X.; Yin, D.; Peng, B.; Tan, C.; Liu, Y.; Tan, X.; Wu, S. Efficiency and Mechanisms of Cd Removal from Aqueous Solution by Biochar Derived From Water Hyacinth (*Eichornia crassipes*). *Journal of Environmental Management* **2015**, 153, 68-73.
- 74.** Qiang, L.; Wen-Zhi, L.; Xi-Feng, Overview of Fuel Properties of Biomass Fast Pyrolysis Oils. *Energy Conversion and Management* **2009**, 50, 1376–1383.

75. Ma, L.; Wang, T.; Liu, Q.; Zhang, X.; Ma, W.; Zhang, Q. A Review of Thermal–Chemical Conversion of Lignocellulosic Biomass in China. *Biotechnology Advances* **2012**, 30 (4), 859–873.
76. Yang, Z.; Kumar, A.; Huhnke, R. Review of Recent Developments to Improve Storage and Transportation Stability of Bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 50, 859–887.
77. Kanaujia, P. K.; Sharma, Y. K.; Garg, M. O.; Tripathi, D.; Singh, R. Review of Analytical Strategies in the Production and Upgrading of Bio-Oils Derived from Lignocellulosic Biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2014**, 105, 55–74.
78. Wisniewski Jr., A. Wiggers, V. R.; Simionatto, E. L.; Meier, H. F.; Barros, A. A. C.; Madureira, L. A. S. Biofuels from Waste Fish Oil Pyrolysis: Chemical Composition. *Fuel* **2010**, v. 89, p. 564-568.
79. Xiu, S.; Shahbazi, A. Bio-oil Production and Upgrading Research: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16, 4406–4414.
80. Alén, R.; Kuoppala, E.; Oesch, P. Formation of the Main Degradation Compound Groups from Wood and its Components During Pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1996**, 36, 137-148.
81. Stefanidis, S. D.; konstantinos, G. K.; Lliopoulou, E. F.; Michailof, C. M.; Pilavachi, P. A.; Lappas, A. A.; A Study of Lignocellulosic Biomass Pyrolysis via the Pyrolysis of Cellulose, Hemicellulose and Lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2014**, 105, 143-150.
82. Giudicianni, P.; Cardone, G.; Ragucci, R. Cellulose, Hemicellulose and Lignin Slow Steam Pyrolysis: Thermal Decomposition of Biomass Components Mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2013**, 100, 213–222.

- 83.** Neves, D.; Thunman, H.; Matos, A.; Tarelho, L.; Gómez-barea, A. Characterization and Prediction of Biomass Pyrolysis Products. *Progress in Energy and Combustion Science* **2011**, *37*, 611-630.
- 84.** Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C.; Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. *Fuel* **2007**, *86*, 1781-1788.
- 85.** Chhiti, Y.; Salvadorm, S.; Commandré, J.M.; Broust, F. Thermal Decomposition of Bio-oil: Focus on the Products Yields Under Different Pyrolysis Conditions. *Fuel* **2012**, *102*, 274–281.
- 86.** Bertero, M.; De La Puente, G. Sedran, U. Fuels from Bio-oils: Bio-oil Production from Different Residual Sources, Characterization and Thermal Conditioning. *Fuel* **2012**, v. 95, p. 263–271.
- 87.** Larsson, M.; Stefan Grönkvist, M.; Alvfors, P. Bio-methane Upgrading of Pyrolysis Gas from Charcoal Production. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **2013**, *3*, 66–73.
- 88.** Hu, Z.; Ma, X.; Li, I. Optimal Conditions for the Catalytic and Non-catalytic Pyrolysis of Water Hyacinth. *Energy Conversion and Management* **2015**, *94*, 337–344.
- 89.** Chang, S.; Zhao, Z.; Zheng, A.; Li, X.; Wang, X.; Huang, Z.; He, F.; Li, H. Effect of hydrothermal pretreatment on properties of bio-oil produced from fast pyrolysis of eucalyptus wood in a fluidized bed reactor. *Bioresource Technology* **2013**, *138*, 321–328
- 90.** Cremasco, Marco A. Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos. Blucher, edição **2012**, 265-269.
- 91.** Garcia-Perez M., T. Lewis, C. E. Kruger, **2010**. Methods for Producing Biochar and Advanced Biofuels in Washington State. Part 1: Literature Review of Pyrolysis Reactors. First Project Report. Department of Biological Systems

Engineering and the Center for Sustaining Agriculture and Natural Resources, Washington State University, Pullman, WA, 137.

**92.** Boateng, Akwasi. *Fornos Rotativos Fenômenos de Transporte e Processos de Transporte*, **2008**.

**93.** Heidari, A.; Stahl, R.; Younesi, H.; Rashidic, A.; Troeger, N.; Ghoreyshi, A. Effect of Process Conditions on Product Yield and Composition of Fast Pyrolysis of Eucalyptus Grandis in Fluidized Bed Reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, 20, 2594-2602.

**94.** Kim, J. Y.; Oh, S.; Hwang, H.; Moon, Y. H.; Choi, W. J. Assessment of Miscanthus Biomass (*Miscanthus Sacchariflorus*) for Conversion and Utilization of Bio-oil by Fluidized Bed Type Fast Pyrolysis. *Energy* **2014**, 76, 284-291.

**95.** Zhang, H.; Xiao, R.; Wang, D.; He, G.; Shao, S.; Zhang, J.; Zhong, Z. Biomass Fast Pyrolysis in a Fluidized Bed Reactor Under N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> Atmospheres. *Bioresource Technology* **2011**, 102, 4258–4264.

**96.** Li, A. M.; Li, X. D.; Li, S. Q.; Ren, Y.; Chi, Y.; Yan, J. H.; Cen, K. F. Pyrolysis of Solid Waste in a Rotary Kiln: Influence of Final Pyrolysis Temperature on the Pyrolysis Products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1999**, 50, 149–162.

**96.** Klose, W.; Wiest, W. Experiments and Mathematical Modeling of Maize Pyrolysis in a Rotary Kiln. *Fuel* **1999**, 78, 65–72.

**98.** Acevedo, B.; Barriocanal, C. The Influence of the Pyrolysis Conditions in a Rotary Oven on the Characteristics of the Products. *Fuel Processing Technology* 2015, **131**,109–116.

**99.** Ma, Z.; Gao, N.; Xie, L.; Li, A. Study of the Fast Pyrolysis of Oil Field Sludge With Solid Heat Carrier in a Rotary Kiln for Pyrolytic Oil Production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2014**, 105,183–190.

- 100.** Ayanoğlu, A.; Yumrutaş, R. Rotary Kiln and Batch Pyrolysis of Waste Tire to Produce Gasoline and Diesel Like Fuels. *Energy Conversion and Management* **2016**, 111, 261–270.
- 101.** Pinilla, J. L.; Utrilla, R.; Lázaro, M. J.; Suelves, I.; Moliner, R.; Palacios, J. M. A Novel Rotary Reactor Configuration for Simultaneous Production of Hydrogen and Carbon Nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, 34, 8016–8022.
- 102.** Fontes, L. A. O. “Desenvolvimento de uma Unidade Pirolítica com Reator de Cilindro Rotativo: Obtenção de Bio-óleo”. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, **2011**.
- 103.** Santos, L. O. “Estudo para Obtenção de Bio-óleo de 2º Geração Através da Pirólise de Plantas Aquáticas”. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe, **2013**.
- 104.** Lima, L. C. S. “Aplicação de Micropirólise/Catalítica no Estudo da Conversão Térmica de Plantas Aquáticas para a Obtenção de Biocombustível de 2º Geração”. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe, **2014**.
- 105.** Ates, F.; Isikdag, M. A. Evaluation of the Role of the Pyrolysis Temperature in Straw Biomass Samples and Characterization of the Oils by GC/MS. *Energy and Fuels* **2008**, 22, 1936-1943.
- 106.** Astm (American Society for Testing and Materials) d1762-84 (Reapproved 2013): Chemical Analysis of Wood Charcoal. West Conshohocken: Astm International, **2007**. Disponível em: <http://www.astm.org>, acesso em: 12 dez. 2015.
- 107.** Rajkovich, S.; Enders, A.; Hanley, K.; Hyland, C.; Zimmerman, A. R.; Lehmann, J. Corn Growth and Nitrogen Nutrition After Additions of Biochars

With Varying Properties to a Temperature Soil. *Biology and Fertility of Soils* **2011**, 48, 271-284.

**108.** Channiwala, S. A.; Parikh, P. P. A Unified Correlation for Estimating HHV of Solid, Liquid and Gaseous Fuels. *Fuel* **2002**, 81, 1051-1063.

**109.** Gopakumar, S. T.; Adhikari, S.; Ravindran, H.; Gupta, R. B.; Fasina, O.; TU, M.; Fernando, S. D. Physiochemical Properties of Bio-oil Produced At Various Temperatures from Pine Wood Using An Auger Reactor. *Bioresource Technology* **2010**, 101, 8389–8395.

**110.** Kim, S. J.; Jung, S. H.; Kim, J. S. Fast Pyrolysis of Palm Kernel Shells: Influence of Operation Parameters on the Bio-oil Yield and the Yield of Phenol and Phenolic Compounds. *Bioresource Technology* **2010**, 101, 9294–9300.

**111.** Santos, R. M.; Santos, A. O.; Sussuchi, E. M.; Nascimento, J. S. Lima, A. S.; Freitas, L. S. Pyrolysis of Mangaba Seed: Production and Characterization of Bio-oil. *Bioresource Technology* **2015**, 196, 43–48.

**112.** Chen, T.; Liu, R.; Scott, N. R. Characterization of Energy Carriers Obtained from the Pyrolysis of White Ash, Switchgrass and Corn Stover — Biochar, Syngas and Bio-oil. *Fuel Processing Technology* **2016**, 142, 124–134.

**113.** Gomes, M. S. Produção de Bio-óleo através do Processo Termoquímico de Pirólise. 2010. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, **2010**.

**114.** Letho, J. Oasmaa, A.; Solantausta, Y.; Kyto, M.; Chiaramonti, D. Review of Fuel Oil Quality and Combustion of Fast Pyrolysis Bio-oils from Lignocellulosic Biomass. *Applied Energy* **2014**, 116, 178–190.

**115.** Nunes, C. A.; Lima, C. F.; Barbosa, L. C. A.; Colodette, J. L.; Fidêncio, P. H. Determinação de Constituintes Químicos em Madeira de Eucalipto por Pi-

CG/EM e Calibração Multivariada: Comparação entre Redes Neurais Artificiais e Máquinas de Vetor Suporte. *Química Nova*, **2011**, 34 (2), 279-283.

**116.** Kan, T.; Strezov, v.; Evans, J.T. Lignocellulosic Biomass pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 57, 1126–1140.

**117.** Tessini, C.; Vega, M.; Müllerc, N.; Bustamante, L.; Baer, D. V.; Berg, A.; Mardones, C. High Performance Thin Layer Chromatography Determination OF Cellobiosan and Levoglucosan in Bio-oil obtained by Fast Pyrolysis of Sawdust. *Journal of Chromatography A* **2011**, 1218, 3811–3815.

**118.** Alho, C. F. B. V. Efeito da Temperatura Final de Pirólise na Estabilidade de Biocarvão Produzido a partir de Madeira de *Pinus Sp.* e *Eucalyptus Sp.* Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, **2012**.

**119.** Maia, C.M.B.F. Produção de Biocarvões por Pirólise Lenta: Potencial Agrícola e Ambiental. *In X Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas*, 14 a 18 de Outubro de **2013**.

**120.** Downie, A.; Croscky, A.; Munroe, P. Physical Properties of Biochar. in: Legmann, J; Joseph, S. (ed.). *Biochar for Environmental Management Science and Technology*. London: Earthscan, **2009**, 13-29.

**121.** Dehkhoda, A. M.; West, A. H.; Ellis, N. Biochar Based Solid Acid Catalyst for Biodiesel Production. *Applied Catalysis A: General* **2010**, 382, 197-204.

**122.** Stefaniuk, M. Oleszczuk, P. Characterization of Biochars Produced From Residues from Biogas Production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2015**, 115, 157–165.

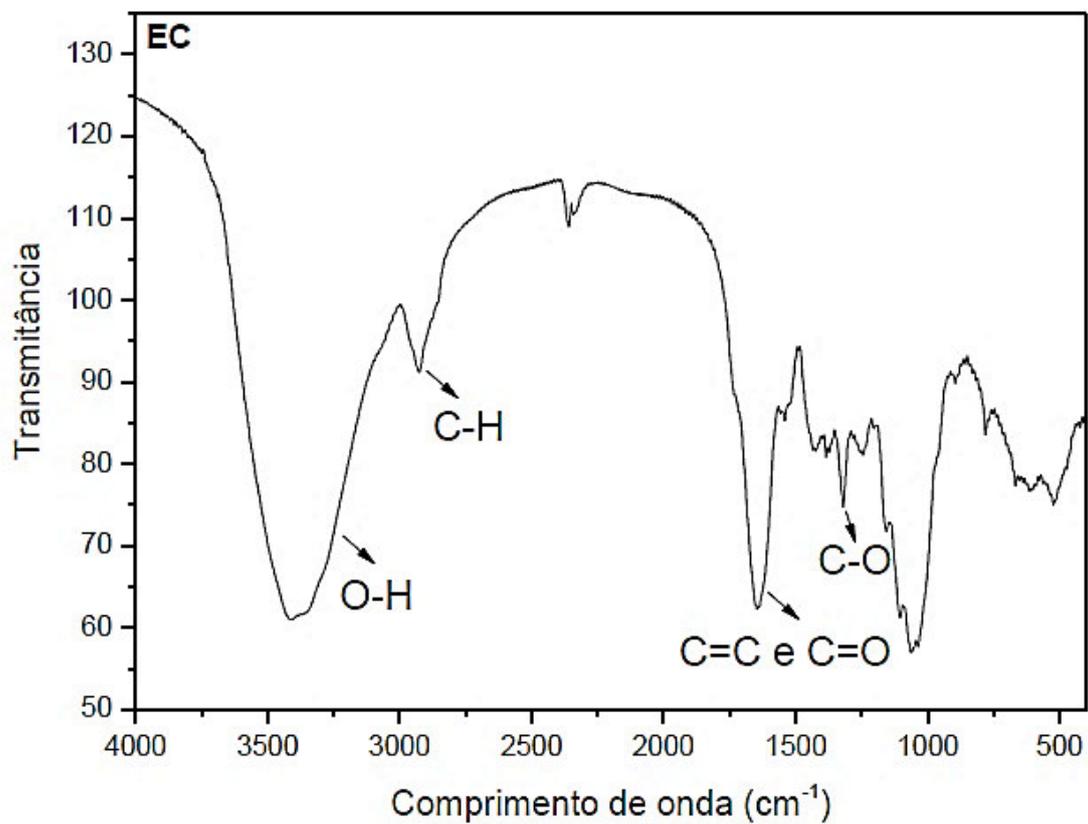
**123.** Maia, C.M.B.F.; Madari, B.E.; Novotny, E.H. Advances in Biochar Research in Brazil. *Dynamic Soil, Dynamic Plant* **2011**, 5, 53-58.

- 124.** Bibar, M.P.S.; Coscione, A.R.; Andrade, C A. Disponibilidade de Cu, Zn, Cr e Cd em Resíduos Orgânicos e Biocarvões Pirolisados a 400 c e 700 c. In: Congresso Brasileiro de Ciência do solo. Anais. Florianópolis: Sociedade Brasileira de Ciência Do solo **2013**, 34, 1-4.
- 125.** Herz, F.; Mitov, I.; Specht, E.; Stanev, R. Influence of operational parameters and material properties on the contact heat transfer in rotary kilns. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2012**, 55, 7941–7948.
- 126.** Kinney, T.J.; Masiello, C.A.; Dugan, B.; Hockaday , W.C.; Dean, M.R.; Zygourakis, K.; Barnes, R.T. Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. *Biomass and Bioenergy* **2012**, 41, 34-43.
- 127.** Couto, N.; Silva, V.B.; Bispo, C.; Rouboa, A. From laboratorial to pilot fluidized bed reactors: Analysis of the scale-up phenomenon. *Energy Conversion and Management* **2016**, 119, 177–186.
- 128.** Cai, W.; Liu, R. Performance of a commercial-scale biomass fast pyrolysis plant for bio-oil production. *Fuel* **2016**, 182, 677–686.
- 129.** Obia, A.; Mulder, J.; Martinsen, V.; Cornelissen, G.; Børresen, T. In situ effects of biochar on aggregation, water retention and porosity in light-textured tropical soils. *Soil and Tillage Research* **2016**, 155, 35–44.
- 130.** Kookana, R. S., Sarmah, A. K., Van Zwieten, L., Krull, E.; Singh, B. Biochar application to soil: Agronomic and environmental benefits and unintended consequences. *Advances in Agronomy* 2011, 112, 103-143. doi: 10.1016/B978-0-12-385538-1.00003-2
- 131.** Singh, R.; Krishna, B.B.; Mishra, G.; Kumar, J.; Bhaskar, T. Strategies for selection of thermo-chemical processes for the valorisation of biomass. 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.023>.

- 132.** Neves, D.; Thunman, H.; Matos, A.; Tarelho, L.; Gómez-Bare, A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in Energy and Combustion Science* **2011**, 5, 37, 611-630.
- 133.** Morf, P.; Hasler, P.; Nussbaumer, T. Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel* **2002**, 7, 81, 843-853.
- 134.** Wei, L.; Xu, S.; Zhang, L.; Zhang, H.; Liu, C.; Zhu, H.; Liu, S. Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor. *Fuel* **2006**, 87, 863-871.
- 135.** Chi, Z.; Rover M.; Jun,E.; Deaton, M.; Johnston, P.; Brown, R. C.; Wen, Z.; Jarboe, L. R. Overliming detoxification of pyrolytic sugar syrup for direct fermentation of levoglucosan to ethanol. *Bioresource Technology* **2013**, 150, 220–227.
- 136.** Ringer. M.; Putsche, V.; Scahill, J. Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis *Technical Report* NREL/TP-510-37779, **2006**.
- 137.** Tessarolo, N. S.; Silva, C. R.; Vanini, G.; Pinho, A.; Romão, W.; Castro, E.V.R.; Azevedo, D.A. Assessing the chemical composition of bio-oils using FT-ICR mass spectrometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. *Microchemical Journal* **2014**, 117, 68–76.
- 138.** Cunha, M.E.; Schneider, J.A.; Brasil, M.C.; Cardoso, C.A.; Monteiro, L. R.; Pinho, A.; Jacques, R. A.; Machado, M.E.; Freitas, L.S.; Caramão, E.B. Analysis of fractions and bio-oil of sugar cane straw by one-dimensional and two-dimensional gas chromatography with quadrupole mass spectrometry (GC × GC/qMS). *Microchemical Journal* **2013**, 110, 113–119.

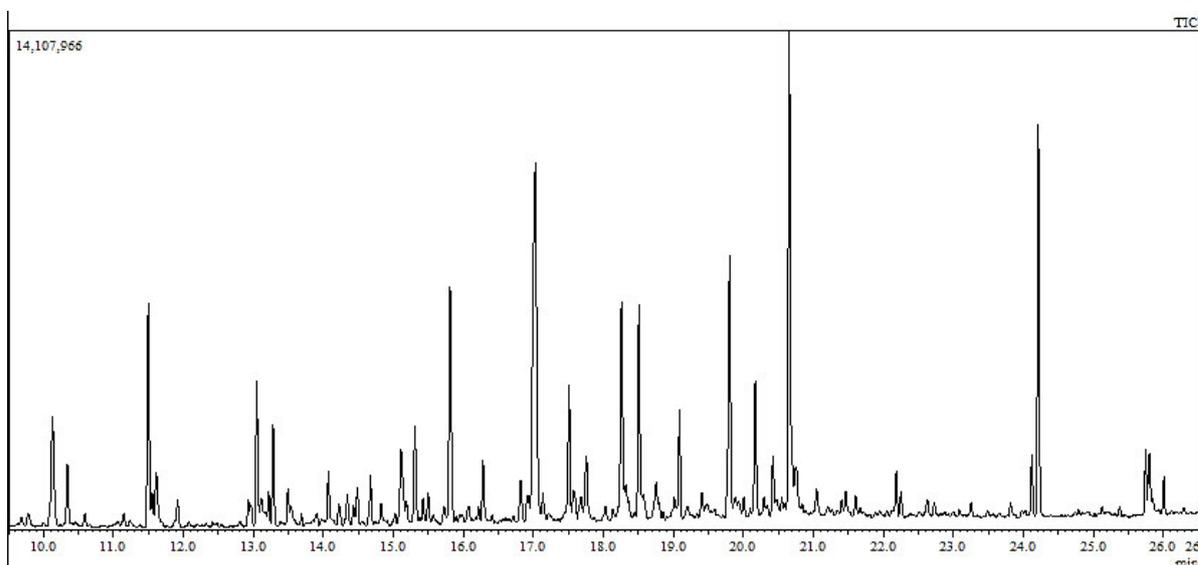
## 8. ANEXOS

**Anexo 01:** Espectro de Infravermelho da biomassa *Eichhornia crassipes*.

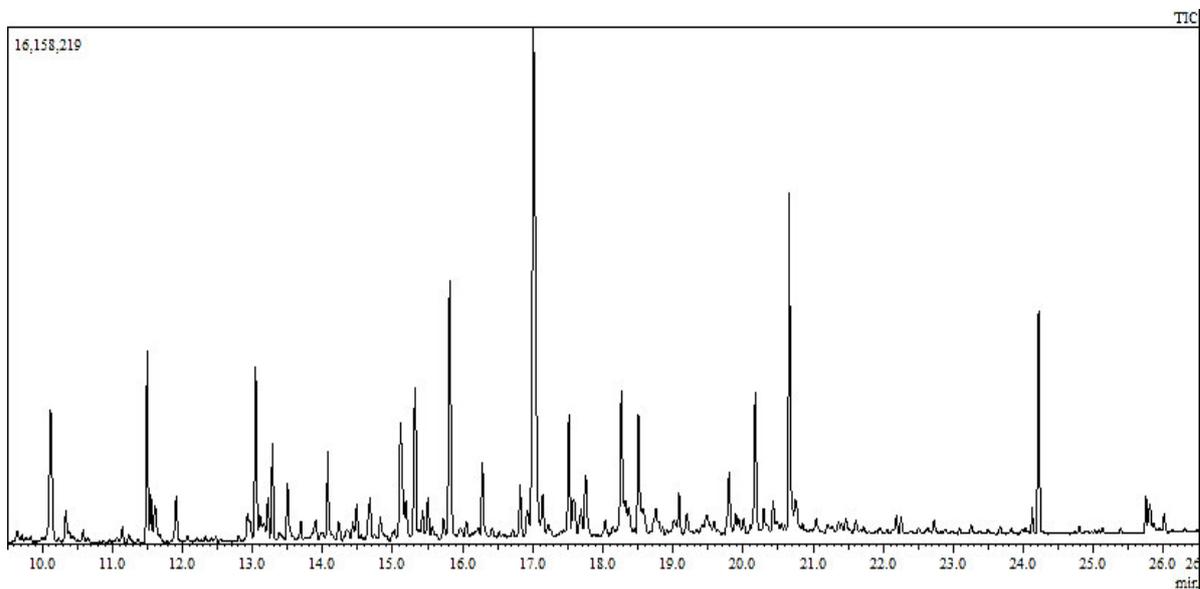


## 9. APÊNDICES

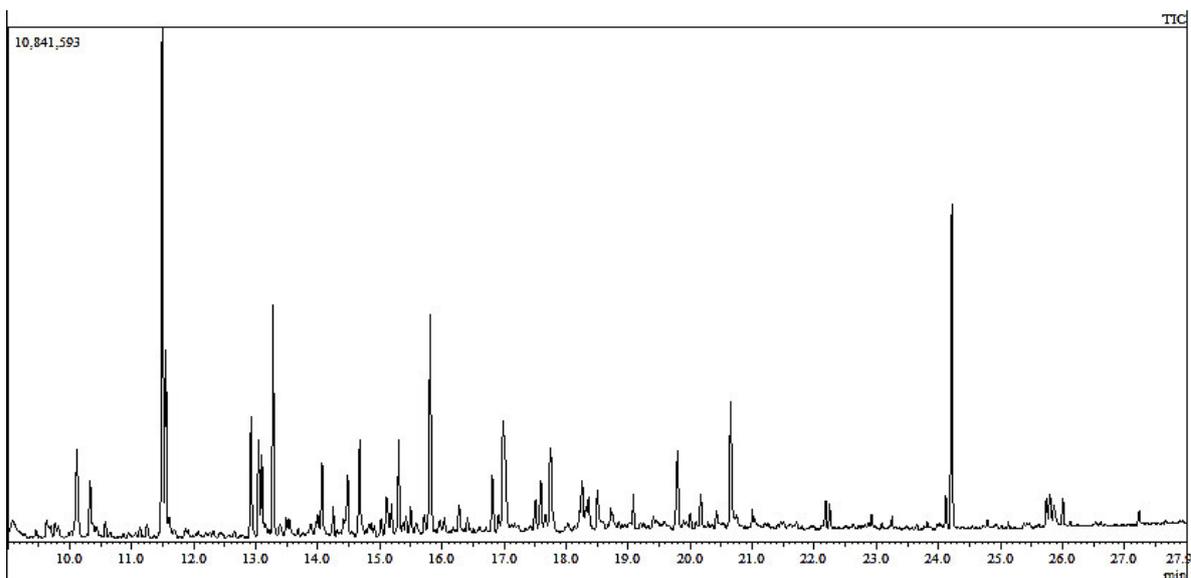
**Apêndice I.** TICC da solução de bio-óleo derivatizada da *Eichhornia crassipes* a 400 °C obtido no processo de pirólise B.



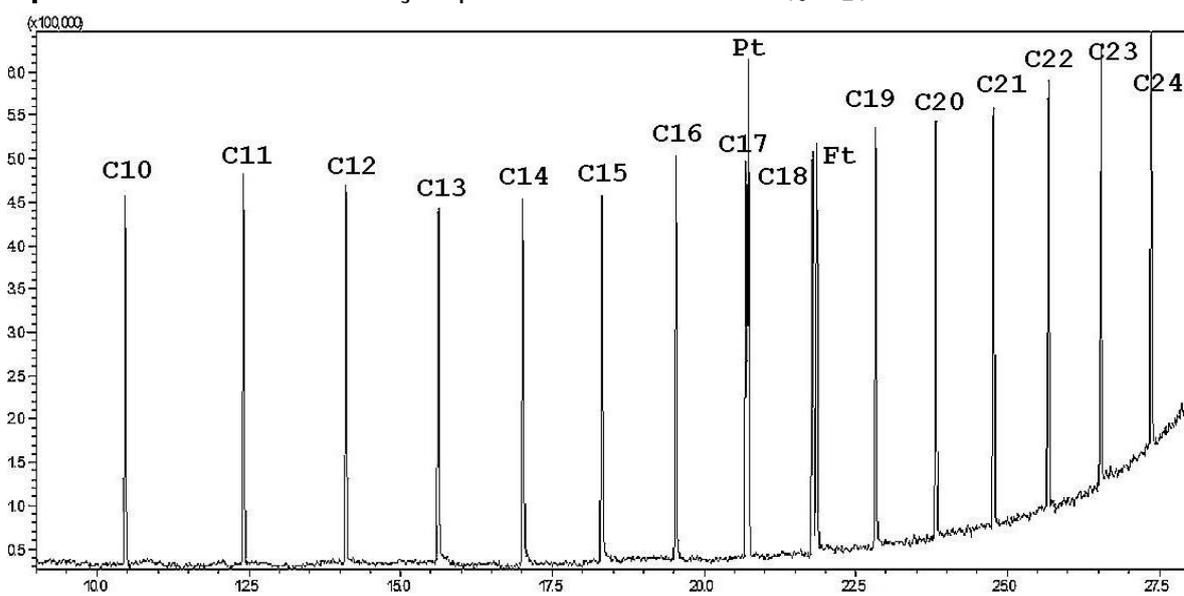
**Apêndice II.** TICC da solução de bio-óleo derivatizada da *Eichhornia crassipes* a 500 °C obtido no processo de pirólise B.



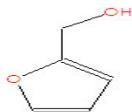
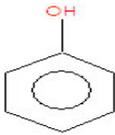
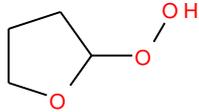
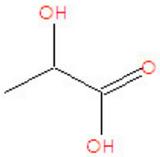
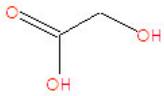
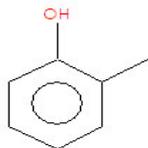
**Apêndice III.** TICC da solução de bio-óleo derivatizada da *Eichhornia crassipes* a 600 °C obtido no processo de pirólise B.

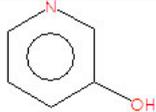
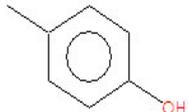
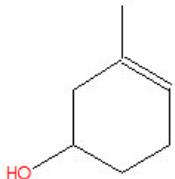
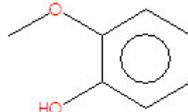
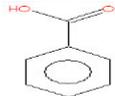
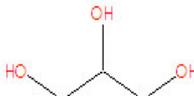
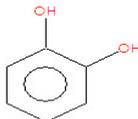
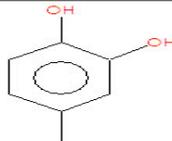


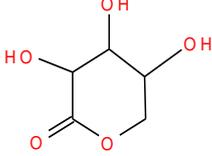
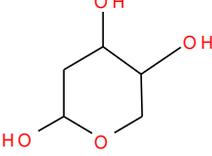
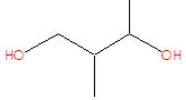
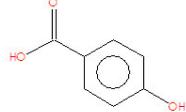
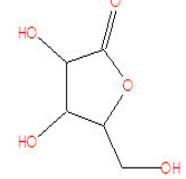
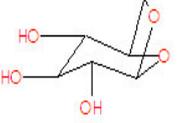
**Apêndice IV.** TICC da solução padrão de n-alcenos C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>.



**Apêndice V.** Identificação dos compostos presentes nos bio-óleos.

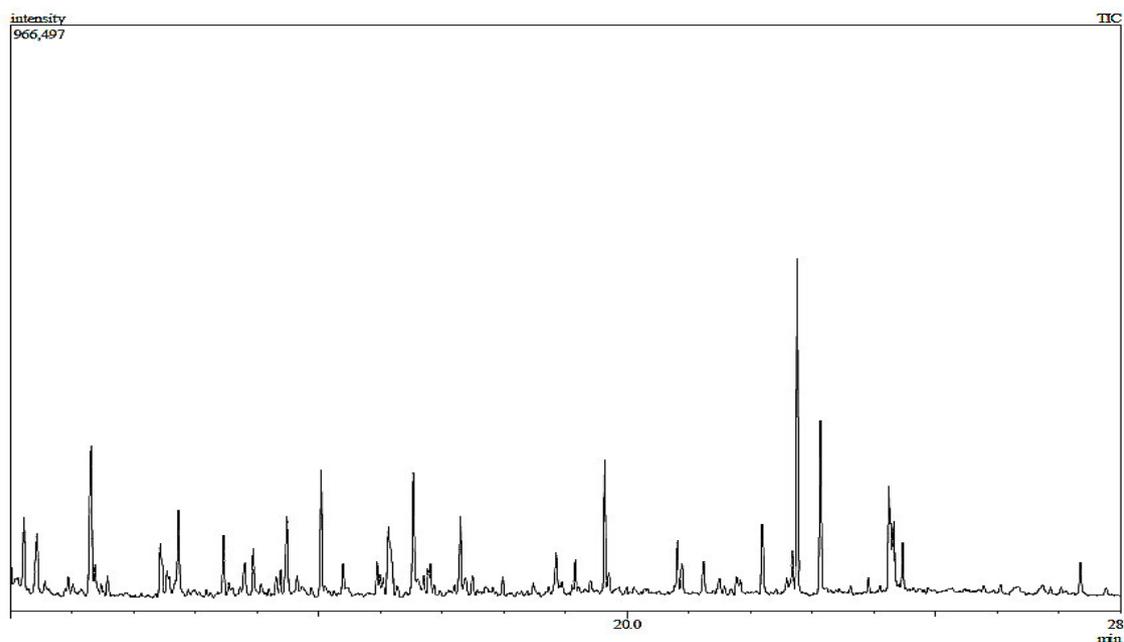
#ID	tR (min)	IR	Composto	MM	Fórmula Molecular	Biblioteca & Similaridade	Estrutura Molecular
1	10.128	983	Etilenoglicol	62	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	WR10.lib 94%	
2	10.343	994	2-Furanometanol	98	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	WR10.lib 91%	
3	11.499	1053	Fenol	94	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	WR10.lib 94%	
4	11.555	1056	Peróxido de Tetrahydrofurano	104	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	WR10.lib 96%	
5	11.612	1059	Ácido Láctico	90	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	WR10.lib 95%	
6	11.914	1074	Ácido Hidroxiacético	76	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	WR10.lib 95%	
7	12.928	1120	<i>o</i> -Cresol	108	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	WR10.lib 96%	

<b>8</b>	13.048	1138	3-Piridinol	95	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NO	WR10.lib 92%	
<b>9</b>	13.282	1151	<i>p</i> -Cresol	108	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	WR10.lib 95%	
<b>10</b>	14.069	1198	3-Metilciclohexenol	112	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	WR10.lib 81%	
<b>11</b>	14.493	1225	<i>o</i> -Guaiacol	124	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	WR10.lib 83%	
<b>12</b>	14.827	1247	Ácido benzóico	122	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	WR10.lib 86%	
<b>13</b>	15.108	1266	Glicerol	94	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	WR10R.lib 92%	
<b>14</b>	15.809	1314	<i>o</i> -Benzenodiol	110	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	WR10.lib 97%	
<b>15</b>	16.807	1386	4-Metilcatecol	124	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	WR10.lib 87%	

16	17.026	1399	Ácido Arabinóico	148	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	WR10.lib 81%	
17	17.040	1401	D-eritro- pentopiranosose	134	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	WR10.lib 81%	
18	18.263	1496	2-Metil-1,3- butanodiol	104	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	WR10.lib 82%	
19	18.507	1516	Isômero do composto 17	104	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	WR10.lib 82%	??
20	19.085	1563	<i>p</i> -Ácido Salicílico	138	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	WR10R.lib 93%	
21	19.800	1623	Isômero do composto 16	134	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	WR10.lib 83%	??
22	20.176	1655	D-Ribofuranose	148	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	WR10.lib 88%	
23	20.657	1697	Levoglucosano	162	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	WR10R.lib 93%	

24	24.124	2031	Ácido Palmitoleico	254	$C_{16}H_{30}O_2$	WR10.lib 89%	
25	24.214	2041	Ácido Palmítico	256	$C_{16}H_{32}O_2$	WR10.lib 91%	
26	25.746	2208	Ácido Linoleico	280	$C_{18}H_{32}O_2$	WR10.lib 94%	
27	25.805	2214	Ácido Oleico	278	$C_{18}H_{30}O_2$	WR10.lib 87%	
28	26.007	2238	Ácido Estéarico	270	$C_{18}H_{35}O_2$	WR10.lib 89%	

**Apêndice VI.** TICC da solução de bio-óleo derivatizada da *Eichhornia crassipes* a 500 °C obtido no processo de pirólise C.



**Apêndice VII.** TICC da solução de bio-óleo derivatizada da *Eichhornia crassipes* a 500 °C obtido no processo de pirólise A.

