



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AUGUSTO CÉSAR CARDOSO DE MELO

**CARACTERIZAÇÃO E FRACIONAMENTO DO BIO-ÓLEO OBTIDO PELA  
PIRÓLISE RÁPIDA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Recife

2019

AUGUSTO CÉSAR CARDOSO DE MELO

**CARACTERIZAÇÃO E FRACIONAMENTO DO BIO-ÓLEO OBTIDO PELA  
PIRÓLISE RÁPIDA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch

Coorientador: Prof. Dr. Leandro Danielski

Recife

2019

Catálogo na fonte  
Biblioteca Margareth Malta, CRB-4 / 1198

M528C      Melo, Augusto César Cardoso de.  
Caracterização e fracionamento do bio-óleo obtido pela pirólise rápida  
do bagaço de cana-de-açúcar / Augusto César Cardoso de Melo - 2019.  
106 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch  
Coorientador: Prof. Dr. Leandro Danielski  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.  
Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Bio-óleo. 3. Extração com solvente. 4.  
Destilação a vácuo. 5. Simulação de processos. I. Stragevitch, Luiz  
(Orientador). II. Danielski, Leandro (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2020-111

AUGUSTO CÉSAR CARDOSO DE MELO

**CARACTERIZAÇÃO E FRACIONAMENTO DO BIO-ÓLEO OBTIDO PELA  
PIRÓLISE RÁPIDA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Aprovada em: 17/12/2019.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Luiz Stragevitch (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Leandro Danieliski (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Florival Rodrigues de Carvalho (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. João Inácio Soletti (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Alagoas

---

Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz (Examinador Externo)  
Universidade Federal de São Carlos

---

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Alagoas

A todos que me fazem ser uma pessoa melhor.

E à minha querida irmã Gabriela (in memoriam).

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha esposa e amiga, Milena, pelo seu amor, carinho, companheirismo, paciência e incentivo.

Aos meus pais, Ana Dolores e José Djalma, pelo amor, respeito e educação que me tornaram o que sou hoje.

Às minhas irmãs, Carol e Gabi (in memoriam), por todos os momentos que passamos juntos.

À minha família e amigos, que, mesmo distante, sempre estiveram presentes na minha vida e acreditaram no meu potencial.

Aos amigos do doutorado, Marcélio Alves, Daniela Gomes, Danilo César, Iury Sousa, Andrea Dacal e Allan Albuquerque, pelo apoio e motivação no decorrer do curso.

Aos professores Luiz Stragevitch e Leandro Danielski, pelos ensinamentos e orientações que me prepararam para o desenvolvimento desta Tese.

Aos colaboradores do Laboratório de Combustíveis (LAC), Augusto Meireles, Janailson André, Cleciane Monteiro, Douglas Gonçalves, João Rangel, Paula Regina e a todos que colaboraram para a realização dos experimentos no laboratório.

Ao professor José Geraldo, por ceder o uso do GC-MS do Laboratório de Tecnologias Limpas (LaTecLim), e suas contribuições para o trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e a todos os professores do programa.

À Bioware (Campinas-SP), pelo envio da amostra de bio-óleo, que foi essencial para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

A obtenção de fontes de energia mais limpas e renováveis é imprescindível para uma sociedade como a nossa, que atualmente tem um alto consumo energético e problemas ambientais agravantes. Nesse contexto, a biomassa é uma importante matéria-prima, e sua conversão pelo processo de pirólise gera um bioproduto chamado bio-óleo, um líquido escuro e viscoso que contém vários compostos químicos como: álcoois, aldeídos, fenóis e lignocelulósicos. A vasta gama de compostos presentes no bio-óleo despertou o interesse para o seu fracionamento. A tese aqui apresentada trata sobre a separação do bio-óleo pelo processo de extração com solvente, utilizando tolueno, metanol e água, seguido da destilação a vácuo operando com pressões de 50, 100 e 200 Torr, para a obtenção de frações. Foram realizadas análises para caracterização da composição do bio-óleo, das frações e dos destilados utilizando um cromatógrafo gasoso com espectrometria de massa acoplado, no qual foram identificados diversos compostos que representam uma área superior a 80% da área cromatográfica total. Também foram realizadas análises complementares para determinação de propriedades importantes como: estabilidade à oxidação, índice de acidez, massa específica, teor de água e viscosidade, tendo como resultado para o bio-óleo 3,77 h, 31,495 mg KOH/g amostra, 1,136 g/cm<sup>3</sup>, 3,8% e 77,05 cSt, respectivamente. Com os dados obtidos experimentalmente foram realizadas simulações, usando o *software* Aspen Plus V8.8, para processos de fracionamento do bio-óleo com solventes distintos obtendo nas correntes finais taxas de recuperação para os ácidos graxos, os furanos, os compostos fenólicos e o levoglucosano de 97,5%, 73,5%, 99,8% e 99,7%, respectivamente, e com uma reutilização para os solventes em torno de 98%. O processo de simulação para o fracionamento do bio-óleo com tolueno obteve melhores resultados comparado aos demais processos, uma vez que além das frações recuperadas foi observada uma demanda energética menor para a realização do fracionamento.

Palavras-chave: Bio-óleo. Extração com solvente. Destilação a vácuo. Simulação de processos.

## ABSTRACT

Obtaining cleaner and renewable energy sources is essential for a society like ours, which currently has a high energy consumption and aggravating environmental problems. In this context, biomass is an important raw material, and its conversion through the pyrolysis process generates a bioproduct called bio-oil, a dark, viscous liquid that contains various chemical compounds such as: alcohols, aldehydes, phenols and lignocelluloses. The wide range of compounds present in bio-oil has sparked interest for its fractionation. The thesis presented here deals with the separation of bio-oil by the solvent extraction process, using toluene, methanol and water, followed by vacuum distillation operating at 50, 100 and 200 Torr pressures, to obtain fractions. Analyzes were performed to characterize the composition of bio-oil, fractions and distillates using a gas chromatograph with mass spectrometry coupled, in which several compounds were identified that represent an area greater than 80% of the total chromatographic area. Complementary analyzes were also carried out to determine important properties such as: oxidation stability, acid number, specific mass, water content and viscosity, resulting in the bio-oil 3,77 h, 31,495 mg KOH/g sample, 1,136 g/cm<sup>3</sup>, 3,8% and 77,05 cSt, respectively. With the data obtained experimentally, simulations were performed, using the Aspen Plus V8.8 software, for bio-oil fractionation processes with different solvents obtaining in the final currents recovery rates for fatty acids, furans, phenolic compounds and levoglucosan 97,5%, 73,5%, 99,8% and 99,7%, respectively, and with a reuse for solvents of around 98%. The simulation process for the fractionation of bio-oil with toluene obtained better results compared to the other processes, since in addition to the recovered fractions, a lower energy demand was observed for the fractionation.

Keywords: Bio-oil. Solvent extraction. Vacuum distillation. Process Simulation.

## LISTA DE FIGURAS

|             |                                                                            |    |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 –  | Processos de conversão energética da biomassa.....                         | 19 |
| Figura 2 –  | Esquema conceitual do processo de pirólise rápida.....                     | 22 |
| Figura 3 –  | Esquema da planta PPR-200.....                                             | 24 |
| Figura 4 –  | Aplicações do bio-óleo.....                                                | 27 |
| Figura 5 –  | Substâncias derivadas do furfural.....                                     | 29 |
| Figura 6 –  | Substâncias derivadas do fenol.....                                        | 30 |
| Figura 7 –  | Curvas de destilação para os Destilados 1-6.....                           | 52 |
| Figura 8 –  | Fluxograma T para o processo de fracionamento do bio-óleo com tolueno..... | 65 |
| Figura 9 –  | Perfil de recuperação dos compostos de interesse do Fluxograma T....       | 68 |
| Figura 10 – | Fluxograma M para o processo de fracionamento do bio-óleo com metanol..... | 69 |
| Figura 11 – | Perfil de recuperação dos compostos de interesse do Fluxograma M....       | 72 |

## LISTA DE TABELAS

|             |                                                                           |    |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 –  | Reagentes utilizados nos processos e nas análises.....                    | 42 |
| Tabela 2 –  | Parâmetros operacionais utilizados na destilação a vácuo das frações..... | 44 |
| Tabela 3 –  | Composição de entrada para o bio-óleo no Aspen Plus.....                  | 49 |
| Tabela 4 –  | Quantidades utilizadas e obtidas na extração com solvente.....            | 51 |
| Tabela 5 –  | Identificação nos cromatogramas das amostras.....                         | 54 |
| Tabela 6 –  | Lista dos componentes representativos das amostras obtidos por GC-MS..... | 55 |
| Tabela 7 –  | Áreas cromatográficas dos grupos funcionais das amostras.....             | 60 |
| Tabela 8 –  | Análises físico-químicas das amostras.....                                | 62 |
| Tabela 9 –  | Unidades modulares do Fluxograma T.....                                   | 65 |
| Tabela 10 – | Composição das correntes de saída do Fluxograma T.....                    | 67 |
| Tabela 11 – | Requisito de calor para o Fluxograma T.....                               | 69 |
| Tabela 12 – | Unidades modulares do Fluxograma M.....                                   | 70 |
| Tabela 13 – | Composição das correntes de saída do Fluxograma M.....                    | 71 |
| Tabela 14 – | Requisito de calor para o Fluxograma M.....                               | 73 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|          |                                                |
|----------|------------------------------------------------|
| ANEEL    | Agência Nacional de Energia Elétrica           |
| ASOG     | Analytical Solutions of Group                  |
| ASTM     | American Society for Testing and Materials     |
| BSI      | British Standards Institution                  |
| BTG      | Biomass Technology Group                       |
| BTL      | Biomass to Liquid                              |
| ELL      | Equilíbrio Líquido-Líquido                     |
| FT-IR    | Fourier Transform Infrared Spectroscopy        |
| GC-MS    | Gas Chromatography-Mass Spectrometry           |
| GLP      | Gás Liquefeito de Petróleo                     |
| GPC      | Gel Permeation Chromatography                  |
| HDO      | Hidrodesoxigenação                             |
| HDV      | Herzog Distillation Vacuum                     |
| HKV      | High Temperature Kinematic Viscosity           |
| HTL      | Hydrothermal liquefaction                      |
| HTU      | Hydrothermal Upgrading                         |
| IEO      | Índice de Estabilidade do Óleo                 |
| KF       | Karl Fischer                                   |
| LAC      | Laboratório de Combustíveis                    |
| LaTecLim | Laboratório de Tecnologias Limpas              |
| NBR      | Norma Brasileira                               |
| NMR      | Nuclear Magnetic Resonance                     |
| TG       | Thermogravimetry                               |
| UFPE     | Universidade Federal de Pernambuco             |
| UNIFAC   | UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients |
| UNIQUAC  | Universal Quasi Chemical                       |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|           |                                                                           |              |                                                                                    |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| $A, B, C$ | Constantes de Antoine                                                     | $y_i$        | Fração do componente $i$ na fase vapor                                             |
| $a_{mn}$  | Parâmetro de interação de grupo do modelo UNIFAC                          | $\alpha$     | Seletividade                                                                       |
| $C$       | Constante do viscosímetro                                                 | $\gamma_i$   | Coefficiente de atividade do componente $i$                                        |
| $F$       | Fator de diluição                                                         | $\gamma_i^C$ | Coefficiente de atividade do componente $i$ da parte combinatória do modelo UNIFAC |
| $K$       | Coefficiente de partição                                                  | $\gamma_i^R$ | Coefficiente de atividade do componente $i$ da parte residual do modelo UNIFAC     |
| $M$       | Concentração de solução KOH                                               | $\eta$       | Viscosidade dinâmica                                                               |
| $m_a$     | Massa da amostra                                                          | $\theta_i$   | Fração de área do modelo UNIFAC                                                    |
| $P$       | Pressão                                                                   | $\theta_m$   | Fração de área do grupo do modelo UNIFAC                                           |
| $pH$      | Potencial hidrogênioônico                                                 | $\nu$        | Viscosidade cinemática                                                             |
| $p^{sat}$ | Pressão de saturação                                                      | $\nu_k$      | Número de grupos do tipo $k$ na molécula $i$ do modelo UNIFAC                      |
| $Q_k$     | Área de grupo do modelo UNIFAC                                            | $\rho$       | Massa específica                                                                   |
| $q_i$     | Área de superfície molecular                                              | $\tau$       | Parâmetro binário                                                                  |
| $R$       | Constante dos gases                                                       | $\Gamma_k$   | Grupo do coeficiente de atividade residual do modelo UNIFAC                        |
| $R_k$     | Volume de grupo do modelo UNIFAC                                          | $\Phi_i$     | Fração de segmento do modelo UNIFAC                                                |
| $r_i$     | Volume molecular                                                          | $\Psi_m$     | Parâmetro de interação de grupo do modelo UNIFAC                                   |
| $T$       | Temperatura                                                               |              |                                                                                    |
| $t$       | Tempo                                                                     |              |                                                                                    |
| $U_{mn}$  | Medida de energia de interação entre os grupos $m$ e $n$ do modelo UNIFAC |              |                                                                                    |
| $V$       | Volume                                                                    |              |                                                                                    |
| $V_s$     | Volume de solvente titulado                                               |              |                                                                                    |
| $x_e$     | Fração mássica do extrato                                                 |              |                                                                                    |
| $x_r$     | Fração mássica do refinado                                                |              |                                                                                    |
| $x_i$     | Fração do componente $i$ na fase líquida                                  |              |                                                                                    |

## SUMÁRIO

|          |                                                                          |           |
|----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO.....</b>                                                   | <b>14</b> |
| <b>2</b> | <b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>                                        | <b>17</b> |
| 2.1      | BIOMASSA.....                                                            | 17        |
| 2.1.1    | <b>Processos de conversão de biomassa.....</b>                           | <b>18</b> |
| 2.1.2    | <b>Pirólise.....</b>                                                     | <b>21</b> |
| 2.1.2.1  | Planta de pirólise.....                                                  | 23        |
| 2.1.3    | <b>Bio-óleo.....</b>                                                     | <b>25</b> |
| 2.2      | COMPOSTOS-CHAVE PRESENTES NO BIO-ÓLEO.....                               | 28        |
| 2.2.1    | <b>Furfural.....</b>                                                     | <b>28</b> |
| 2.2.2    | <b>Fenol.....</b>                                                        | <b>29</b> |
| 2.2.3    | <b>Levoglucosano.....</b>                                                | <b>30</b> |
| 2.3      | PROCESSOS DE SEPARAÇÃO.....                                              | 30        |
| 2.3.1    | <b>Extração líquido-líquido.....</b>                                     | <b>30</b> |
| 2.3.2    | <b>Destilação.....</b>                                                   | <b>32</b> |
| 2.4      | MODELAGEM E SIMULAÇÃO.....                                               | 35        |
| 2.4.1    | <b>Unifac.....</b>                                                       | <b>35</b> |
| 2.4.2    | <b>Aspen plus.....</b>                                                   | <b>39</b> |
| <b>3</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                          | <b>41</b> |
| 3.1      | AMOSTRA.....                                                             | 41        |
| 3.2      | REAGENTES.....                                                           | 42        |
| 3.3      | EXTRAÇÃO COM SOLVENTE.....                                               | 42        |
| 3.4      | DESTILAÇÃO A VÁCUO.....                                                  | 43        |
| 3.5      | CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA<br>DE MASSAS (CG-EM)..... | 44        |
| 3.6      | ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO.....                                             | 45        |

|          |                                                                                               |            |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.7      | ÍNDICE DE ACIDEZ.....                                                                         | 45         |
| 3.8      | MASSA ESPECÍFICA.....                                                                         | 46         |
| 3.9      | TEOR DE ÁGUA.....                                                                             | 47         |
| 3.10     | VISCOSIDADE CINEMÁTICA.....                                                                   | 47         |
| 3.11     | SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE FRACIONAMENTO DAS AMOSTRAS.....                                      | 48         |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                                            | <b>51</b>  |
| 4.1      | SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES.....                                                                    | 51         |
| 4.2      | CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....                                                              | 54         |
| 4.3      | ANÁLISES COMPLEMENTARES.....                                                                  | 61         |
| 4.4      | SIMULAÇÃO DE PROCESSOS.....                                                                   | 64         |
| 4.4.1    | Simulação do fracionamento do bio-óleo usando tolueno.....                                    | 65         |
| 4.4.2    | Simulação do fracionamento do bio-óleo usando metanol.....                                    | 69         |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÕES.....</b>                                                                        | <b>74</b>  |
|          | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                                                       | <b>77</b>  |
|          | <b>APÊNDICE A – Cálculo da temperatura do condensador usando a equação de Antoine.....</b>    | <b>86</b>  |
|          | <b>APÊNDICE B – Cromatogramas das amostras injetadas no GC-MS....</b>                         | <b>87</b>  |
|          | <b>APÊNDICE C – Componentes identificados pelo GC-MS.....</b>                                 | <b>91</b>  |
|          | <b>APÊNDICE D – Curvas de estabilidade geradas pelo Rancimat.....</b>                         | <b>99</b>  |
|          | <b>APÊNDICE E – Resultados das análises complementares.....</b>                               | <b>102</b> |
|          | <b>APÊNDICE F – Composição e propriedades de todas as correntes obtidas na simulação.....</b> | <b>103</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o aumento da demanda energética mundial, em conjunto com as crescentes preocupações com o meio ambiente, desencadeou diversas pesquisas em institutos acadêmicos e empresas de tecnologia no desenvolvimento de novas técnicas em busca da sustentabilidade. Isso possibilita o aprimoramento de tecnologias para alternativas eficientes e rentáveis, utilizando fontes de energia com menores emissões de carbono, para atender as demandas da população mundial.

Desde o final do século passado, tem-se uma maior quantidade de pesquisas realizadas, a partir da biomassa como uma fonte de energia, principalmente por reduzir a agressão ao meio ambiente e poder ser produzida numa base renovável, tornando-a um potencial concorrente em relação aos combustíveis fósseis convencionais. Diferentes tipos de biomassa têm sido utilizados como fonte de energia, como resíduos florestais e agrícolas, resíduos de processamento de biomassa, sementes oleaginosas e seus resíduos, e até resíduos industriais. Assim, o desenvolvimento de tecnologias que convertam efetivamente a biomassa em fonte de energia potencialmente valiosa deve ser realizado para melhor aproveitar sua disponibilidade e abundância.

A biomassa e seus resíduos podem ser convertidos em energia por meio de processos térmicos, biológicos e físicos. O aproveitamento da biomassa pode ser feito através da combustão direta (com ou sem processos físicos de secagem, classificação, compressão, corte/quebra, etc.), de processos termoquímicos (gaseificação, pirólise e liquefação) ou de processos biológicos (digestão anaeróbia e fermentação).

Os processos de conversão da biomassa para a produção de etanol, biodiesel e biogás estão bem desenvolvidos, porém para se manter no mercado é necessário um constante aperfeiçoamento das tecnologias. Deve-se ter também uma ampliação crescente de outros processos para conquistar novos mercados. Dentre essas tecnologias, a pirólise possui um grande potencial para transformar biomassa em produtos de interesse industrial.

A pirólise é um processo que envolve a decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio para produzir sólidos, líquidos e produtos gasosos. Os rendimentos e as propriedades do produto formado são fortemente afetados por parâmetros do processo, tais como: a concepção do reator de pirólise, parâmetros da reação (temperatura, velocidade de aquecimento, tempo de residência, pressão e catalisador), tipo de biomassa e características físicas (tamanho de partícula, forma e estrutura).

Entre os produtos de pirólise, o bio-óleo ou óleo pirolítico é identificado como uma potencial fonte de energia e produtos químicos. Trata-se de uma mistura complexa de compostos oxigenados produzidos a partir da decomposição térmica dos biopolímeros da biomassa e contém uma grande variedade de grupos funcionais, incluindo ácidos, álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas, fenóis, furanos, guaiacóis e oligômeros derivados da celulose, hemicelulose e lignina.

A recuperação de produtos químicos a partir de bio-óleo é usualmente realizada com técnicas de separação convencionais, tais como: extração com solvente, cromatografia em coluna e destilação atmosférica e a vácuo. Em adição às tecnologias clássicas, a extração supercrítica com dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e a destilação molecular estão sendo recentemente aplicadas. Dessa forma, diversos centros de pesquisa no mundo estão trabalhando no melhoramento do bio-óleo e no desenvolvimento dos processos tecnológicos.

Uma biorrefinaria é uma instalação que integra processos e equipamentos de conversão de biomassa para produzir combustíveis, energia e produtos químicos. O conceito de biorrefinaria é análogo às refinarias de petróleo atuais, que produzem vários combustíveis e produtos a partir de petróleo. As biorrefinarias industriais foram identificadas como a rota mais promissora para a criação de uma nova indústria doméstica de base biológica. Assim, é possível tirar proveito das diferenças nos componentes e intermediários da biomassa e maximizar o valor derivado da matéria-prima da biomassa, podendo ao mesmo tempo gerar eletricidade.

A simulação e modelagem computacional dos processos para a obtenção de tais produtos é indispensável, pois com ela pode-se prever o comportamento e as condições operacionais ótimas a serem empregadas em uma planta real, reduzindo perdas e aumentando a eficiência do sistema. Diversos *softwares* foram desenvolvidos e podem ser utilizados para a realização dessa tarefa. Portanto, alinhar a modelagem computacional para a simulação de uma biorrefinaria é uma excelente forma de melhorar seu custo/benefício.

Diante dessas considerações e acerca da necessidade de criação e desenvolvimento de novas fontes de produção de energias de caráter sustentável, analisa-se a relevância de estudos e pesquisas mais profundos nesta área. A tese aqui apresentada realizou a separação do bio-óleo em frações de interesse, analisando quantitativa e qualitativamente os resultados obtidos, de forma experimental e computacional.

Assim sendo, apresenta-se como objetivo geral deste estudo a caracterização do bio-óleo obtido pela pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar e seu racionamento utilizando de processos de separação para a obtenção de frações que contenham produtos químicos de interesse industrial, mais puros e potencialmente valiosos. Os objetivos específicos são: a

separação de frações através dos processos de extração com solvente seguida da destilação a vácuo; determinação da composição e identificação dos componentes presentes no bio-óleo e nas frações obtidas; análise das principais propriedades do bio-óleo e das frações obtidas; realização da simulação e modelagem do processo utilizando o software Aspen Plus; otimização do processo de simulação, buscando maiores rendimentos e taxas de recuperação.

Para tanto, esta tese apresenta-se dividida em três capítulos. No capítulo 1 foi realizada a revisão da literatura, com a exposição dos assuntos pertinentes ao tema em questão, e também um estudo que referencia as pesquisas que estão sendo realizadas. A abordagem segue desde a biomassa e suas características, passando por seus processos de conversão e pelos processos de separação de seus produtos, até a simulação e a modelagem computacional, que dão suporte a execução do processo.

No capítulo 2 são apresentados os materiais e os métodos utilizados, com a descrição de todos os insumos e reagentes, equipamentos e vidrarias, análises segundo normas técnicas e os *softwares* usados durante a pesquisa. É descrito de forma cronológica e detalhada todos os procedimentos que foram realizados, suas características e seus parâmetros, operacionais, analíticos e computacionais.

No capítulo 3 são exibidos e discutidos os resultados, com a exposição de figuras, gráficos e tabelas com os dados obtidos com as análises laboratoriais e computacionais. Nele são discutidas a importância dos resultados, a análise dos dados obtidos e a comparação com os resultados de outros pesquisadores.

Finalizando, é apresentada a conclusão do trabalho, analisando qualitativamente os resultados e seus aspectos positivos e negativos, em correspondência aos objetivos propostos, juntamente com sugestões e perspectivas para estudos avançados na área.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo são descritas as abordagens, teórica e prática, necessárias para o desenvolvimento do tema trabalhado, bem como as contribuições de pesquisas a ele relacionadas.

### 2.1 BIOMASSA

A biomassa atrai a atenção de pesquisadores, por se tratar de promissora fonte renovável de energia. Em contraste com outras fontes renováveis de energia, por exemplo, solar, eólica e geotérmica, a biomassa oferece uma grande flexibilidade e pode ser convertida em sólido, líquido e gás através da aplicação de tecnologias de conversão adequadas.

Em função da sua origem, pode-se dividir a biomassa em natural ou antropogênica. Em sua forma natural temos as florestas e os seus resíduos e, no caso antropogênico, pode-se ter os resíduos agrícolas, municipais e industriais (papel, agroalimentar, etc.) e os cultivos energéticos. Pode-se, por outro lado, classificar a biomassa em função da sua composição química em: oleaginosa (girassol, algodão, soja), amilácea (cereais), açucarada (cana de açúcar e a beterraba) e lignocelulósica (constituída por celulose, hemicelulose, lignina e outros constituintes menores) (WILLIAMS *et al.*, 2016; XU, LI e LU, 2019).

O Brasil dispõe de uma grande diversidade de espécies oleaginosas das quais se podem extrair óleos para fins energéticos. Dentre eles podemos citar algodão, amendoim, canola, dendê, girassol, mamona, milho, soja e urucum. O biodiesel obtido a partir desses óleos vegetais, atualmente adicionado em 10% na mistura com o diesel, contribui significativamente para a diminuição da emissão de gases poluentes gerada pelos motores de combustão interna.

A cana-de-açúcar é um dos principais produtos agrícolas do Brasil, sendo cultivada desde a época da colonização (entre os séculos XVI e XVII). A cana-de-açúcar é tratada como o principal tipo de biomassa energética, base para todo o agronegócio sucroalcooleiro brasileiro. Com o caldo extraído, através de moendas ou extrusores, pode-se produzir açúcar, rapadura, álcool combustível para motores, álcool de cozinha e vinhoto. Atualmente, usa-se o bagaço da cana como combustível para a geração de energia elétrica em turbinas à vapor. A conversão dessa biomassa lignocelulósica em energia não afeta a cadeia alimentar, mas tem aplicações potenciais para a produção de combustível (CHARUSIRI e VITIDSANT, 2018).

O bagaço da cana-de-açúcar é uma grande fonte de biomassa lignocelulósica e suas principais aplicações são: queima direta em caldeiras para produção de vapor e geração de

eletricidade; compactação em briquetes para queima em fornos, substituindo a lenha e o carvão; e recentemente como matéria-prima para processos de conversão de biomassa (AHMED *et al.*, 2018; DAVID *et al.*, 2018).

O principal componente presente na biomassa lignocelulósica é a celulose (40-80%), que é um polímero cristalino de cadeia linear com alta massa molecular (106 ou mais) possuindo assim um alto grau de polimerização (HUBER, IBORRA e CORMA, 2006). O segundo componente em maior quantidade é a hemicelulose (15-40%), que é um polímero amorfo composto de açúcares com 5 e 6 átomos de carbono, e possui menor peso molecular e menor grau de polimerização comparado com a celulose (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006).

A lignina é o terceiro componente em maior proporção (10-30%). Por ser uma substância polifenólica de estrutura tridimensional e altamente ramificada, ela funciona como um ligante para aglomeração da celulose e hemicelulose formando uma camada protetora contra os microrganismos das fibras da celulose (HUBER, IBORRA e CORMA, 2006; MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006).

Na biomassa há compostos que podem ser extraídos usando solventes polares (água, álcoois) ou apolares (tolueno, hexano), eles são chamados de extrativos. Alguns exemplos de compostos extrativos são: os terpenos, alcaloides, compostos fenólicos, açúcares, óleos essenciais, etc. (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006). A biomassa também contém compostos inorgânicos que aparecem na forma de cinzas após a pirólise, com teores desprezíveis em madeiras (0,3 a 1 ppm), que podem ser maiores em resíduos como no bagaço de cana (3 ppm) ou bastante elevados como na palha de arroz (23 ppm). Os principais elementos encontrados nas cinzas são: silício, cálcio, potássio, ferro, fósforo, alumínio, sódio e magnésio (ROCHA, 1997).

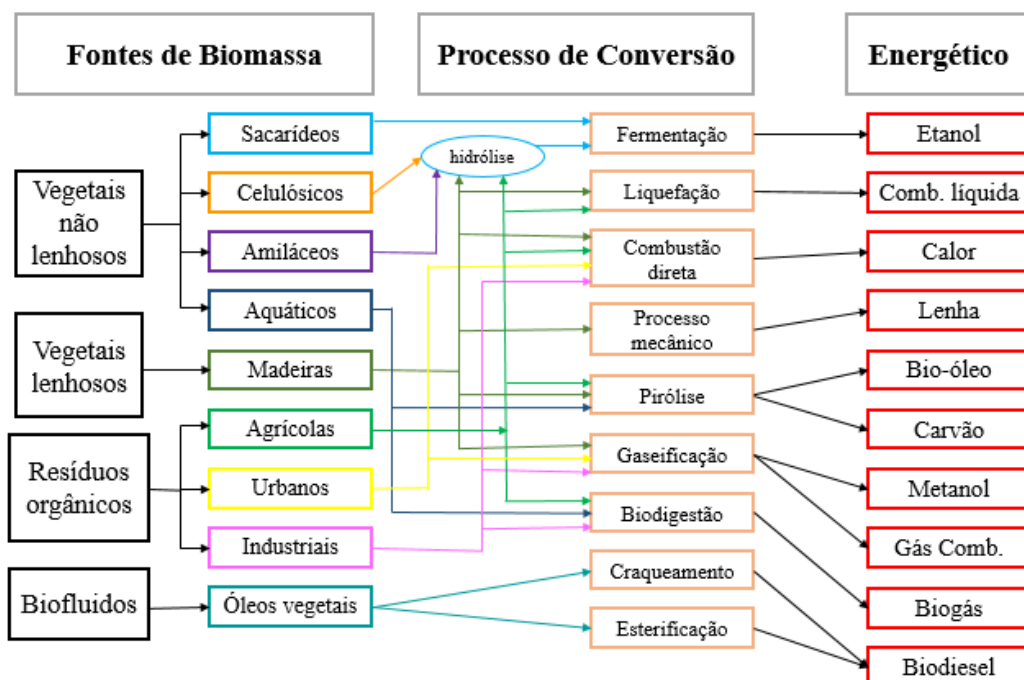
### **2.1.1 Processos de conversão de biomassa**

A biomassa pode ser convertida em subprodutos sólidos, líquidos ou gasosos para serem empregados na geração de eletricidade, no fornecimento de calor, na produção de combustíveis e na indústria química (solventes, polímeros, aditivos). Os tipos de conversão utilizados são através de processos termoquímicos, bioquímicos e mecânicos. As tecnologias de conversão termoquímica são vantajosas em relação a outras pela sua capacidade de utilizar quase todos os tipos de biomassa, pela recuperação da energia e pelo valor químico da matéria-prima. A produção de biocombustíveis a partir de resíduos biológicos pela conversão termoquímica

também ajuda a alcançar o duplo objetivo de gestão de resíduos e recuperação de energia e produtos químicos.

As tecnologias de conversão termoquímica são caracterizadas pela capacidade de aceitar uma gama mais ampla de matérias-primas e taxas de conversão mais altas em comparação aos outros processos de conversão (CHEN *et al.*, 2015). A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático com diversos tipos de biomassa seguido dos principais processos de conversão para a obtenção de um produto energético.

Figura 1 - Processos de conversão energética da biomassa.



Fonte: Adaptado de (ANEEL, 2008).

Os principais processos termoquímicos para o tratamento de biomassa são combustão, gaseificação, pirólise e liquefação. Dentre os processos bioquímicos temos a fermentação, para converter açúcar em etanol, e a digestão anaeróbica para produção de biogás. Exemplos de processos mecânicos são a compactação de resíduos na forma de *pellets*, moagem ou picagem de palha e extração mecânica do óleo em filtro prensa (BRIDGWATER, 2006).

As principais rotas para conversão de materiais lignocelulósicos em combustíveis líquidos são: a hidrólise da biomassa, que produz monômeros de açúcar, seguida de fermentação para obtenção do etanol de segunda geração; a gaseificação da biomassa seguida da síntese de Fischer-Tropsch para a obtenção do BTL (*biomass to liquid*); e a pirólise rápida ou liquefação da biomassa produzindo bio-óleo (HUBER, IBORRA e CORMA, 2006).

A combustão da biomassa é utilizada na produção de calor para o aquecimento de ambientes, gerar vapor em caldeiras e movimentar turbinas geradoras de eletricidade. O processo possui uma baixa eficiência para geração de eletricidade, 15% para plantas pequenas e 30% para plantas maiores e mais modernas, mas o custo é competitivo quando são usados rejeitos ou resíduos. Porém, as emissões de monóxido de carbono, devido à queima incompleta, de particulados e o manuseio de cinzas geram problemas que devem ser minimizados (CHEN *et al.*, 2018). Esta tecnologia é largamente disponível no mercado da Europa e América do Norte, geralmente utilizando resíduos agrícolas, florestais e industriais (BRIDGWATER, 2003). No Brasil, alguns exemplos são a queima do bagaço da cana-de-açúcar e da lixívia (licor negro) – que é um resíduo da indústria de papel e celulose –; e do carvão vegetal que é usado em usinas siderúrgicas como termo redutor (ROSILLOCALLE, BAJAY e ROTHMAN, 2005).

A gaseificação é um processo em que um líquido ou sólido à base de carbono, como biomassa, carvão, bio-óleo ou gasóleo, reage com o ar, oxigênio puro ou vapor, produzindo um gás que contém monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metano e nitrogênio. As etapas da gaseificação de biomassa são: secagem da biomassa para evaporação da umidade; pirólise para obtenção de gases, vapores do alcatrão e carvão; e gaseificação ou oxidação parcial do carvão, alcatrão e gases gerados na pirólise. A gaseificação com o ar produz um gás com baixo poder calorífico ( $\sim 5\text{MJ/m}^3$ ), devido à diluição com o nitrogênio, que pode ser queimado em turbinas para gerar eletricidade ou em caldeiras de vapor. Esse gás é mais adequado para produzir combustíveis líquidos, via síntese de Fischer-Tropsch, e químicos.

As tecnologias de gaseificação de biomassa estão bastante desenvolvidas nas escalas protótipo e industrial. Contudo, seu custo ainda é elevado quando comparado com a energia produzida a partir dos combustíveis fósseis. A integração da gaseificação com outros processos, por exemplo, em uma biorrefinaria, é fundamental para viabilizar economicamente esta rota (BRIDGWATER, 2003).

Uma das desvantagens da gaseificação é o fato de o produto obtido ser um gás, o que torna mais oneroso o seu armazenamento e transporte, pois há a necessidade de acoplar, à saída, o sistema de armazenamento desses gases (GONZÁLEZ-VÁSQUEZ *et al.*, 2018). Caso haja uma interrupção na reação, pode ocorrer a quebra no fornecimento, obrigando a parada da instalação.

A liquefação é a transformação da biomassa em produtos líquidos através de um processo a altas pressões (50 a 200 atm) e moderadas temperaturas (250 a 450°C). Nesse processo, a carga é uma suspensão de biomassa em um solvente e a reação é conduzida sob atmosfera redutora de hidrogênio e/ou monóxido de carbono na presença ou não de

catalisadores (AYSU e DURAK, 2016). Os solventes utilizados são água (liquefação hidrotérmica ou HTL – *hydrothermal liquefaction*), ou solventes orgânicos como álcoois, fenóis e etileno glicol (TABAKAEV *et al.*, 2019; YIN *et al.*, 2010).

A HTL é realizada em condições efetivas na faixa de temperaturas de 250°C a 450° C e pressões de aproximadamente 100-350 bar. Durante o processamento de HTL, o material orgânico sofre várias reações de despolimerização, dentre elas a hidrólise, a desidratação e a descarboxilação que auxiliam na formação de intermediários solúveis em água e também com reações de repolimerização, que inclui vários mecanismos de condensação para a formação de produtos insolúveis em água, como o bio-óleo e o bio carvão (CASTELLO, PEDERSEN e ROSENDAHL, 2018). Nos últimos anos, diversos estudos foram propostos na literatura sobre HTL contínua (ELLIOTT *et al.*, 2015).

A pirólise é a decomposição térmica na ausência ou em baixas concentrações de oxigênio. É a primeira etapa dos processos de combustão e gaseificação. A pirólise da biomassa produz gás, líquido e sólido. O gás é composto de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves. O líquido de coloração escura é chamado de bio-óleo e o sólido de carvão vegetal. Os rendimentos e a qualidade dos produtos são influenciados pelas condições operacionais empregadas.

Um processo a baixas temperaturas e longo tempo de residência favorece a produção de carvão vegetal. Quando aplicada altas temperaturas e longo tempo de residência, há aumento na formação de gases. Para temperaturas moderadas e baixo tempo de residência dos gases há o favorecimento da produção de líquidos (bio-óleo) (BRIDGWATER, 2003).

### **2.1.2 Pirólise**

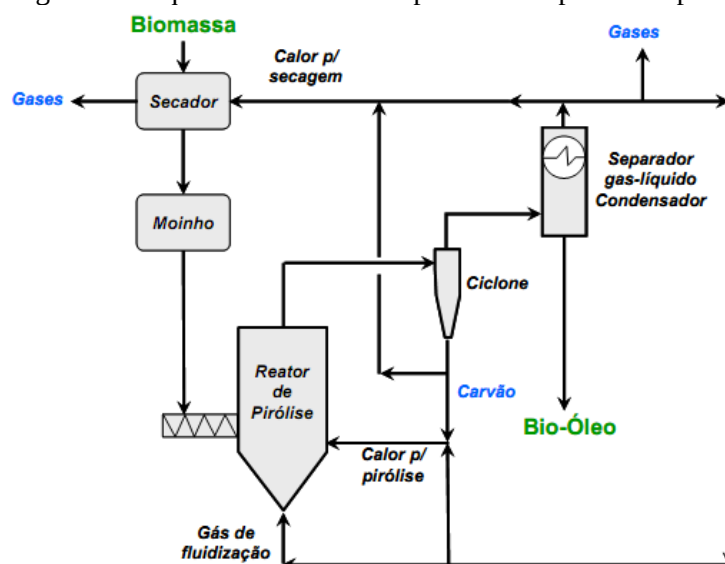
A pirólise convencional ou pirólise lenta é aplicada, principalmente, para a produção de carvão vegetal. Na pirólise lenta a biomassa é aquecida a 500°C. O tempo de residência do vapor varia de 5 a 30 minutos (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006; CHAIWONG *et al.*, 2013). Assim, os componentes na fase vapor, continuam a reagir uns com os outros, com o carvão sólido e qualquer líquido formado. A matéria-prima pode ser mantida a uma temperatura constante ou lentamente aquecida. Os vapores são removidos continuamente à medida que são formados (BUTLER *et al.*, 2011; SALEMA, TING e SHANG, 2019). Uma das principais diferenças entre a pirólise convencional e a pirólise rápida é a velocidade de aquecimento, o que faz da última mais atrativa.

O processo que mais favorece a formação do bio-óleo é a pirólise rápida, a qual ocorre a temperaturas mais altas que nas demais, porém apresenta menor tempo de reação (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000; ZHANG *et al.*, 2013b). A proporção em que se obtêm os produtos líquidos, sólidos e gasosos depende de certos parâmetros, como: temperatura final da pirólise; pressão de operação do reator; tempo de residência das fases líquidas, sólidas e gasosas no interior do reator; tempo e taxa de aquecimento das partículas; propriedades iniciais da biomassa e ambiente gasoso (GÓMEZ *et al.*, 2016; ROGERS e BRAMMER, 2012).

Os principais requisitos do processo de pirólise rápida são: altas taxas de aquecimento e de transferência de calor, requerendo uma biomassa finamente moída; temperatura de reação controlada em torno de 500°C; baixo tempo de residência dos vapores, tipicamente menor que 2 segundos; e resfriamento rápido dos vapores (BRIDGWATER, MEIER e RADLEIN, 1999).

Na Figura 2 pode-se visualizar um esquema simplificado de uma planta de pirólise. O processo de pirólise rápida compreende uma etapa de secagem da biomassa obtendo menos de 10% de umidade, reduzindo a quantidade de água no produto líquido. Em seguida, há a moagem da biomassa obtendo tamanho de partículas em torno de 2 mm para o leito fluidizado. Depois ocorre a reação de pirólise com temperaturas em torno de 500°C. O ciclone separa o carvão e o separador/condensador separa os gases e vapores e coleta o bio-óleo (BRIDGWATER, MEIER e RADLEIN, 1999).

Figura 2 - Esquema conceitual do processo de pirólise rápida.



Fonte: Adaptado de (BRIDGWATER, MEIER e RADLEIN, 1999).

A pirólise rápida de biomassa pode ser realizada em vários tipos de reatores. Bridgwater e Peacocke (2000) fizeram uma extensa revisão das tecnologias e configurações de reatores

disponíveis para pirólise rápida, incluindo os reatores de leito fluidizado, também conhecidos como de leito fluidizado borbulhante, os de leito fluidizado circulante, os de leito transportado circulante, os reatores ciclônicos, os ablativos e os de pirólise a vácuo. As configurações mais usadas são os reatores de leito fluidizado e os de leito fluidizado circulante devido à fácil operação e aumento de escala (*scale-up*).

Normalmente, reatores do tipo leito fluidizado apresentam uma construção simples e de fácil operação. O desempenho típico, no que diz respeito à obtenção de líquidos, é de cerca de 70-75% em peso relativo à biomassa seca. O tempo de residência dos sólidos e dos vapores no reator é controlado pelo fluxo de gás de fluidização do leito do reator. O carvão deve ser separado rapidamente da fase vapor para evitar a reação com os compostos presentes nesta fase, utilizando para o efeito um ciclone na saída do reator. A temperatura de reação homogênea e moderadas dos leitos fluidizados limita as emissões de NO<sub>x</sub>, enquanto os materiais de leito sorvente podem ser usados para a captura no leito de emissões de SO<sub>x</sub> (SORIA-VERDUGO *et al.*, 2017).

Várias tecnologias de pirólise rápida são comercializadas, sendo os principais fabricantes a Ensyn, Dynomative, BTG, 3Rabrocarbon, PYTEC, Splainex, Zeton, dentre outros (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004; BRASIL, 2019). Diversas universidades e centros de pesquisa no mundo desenvolvem projetos para aprimorar o processo de pirólise. Nos últimos anos, vem crescendo o uso de pirólise de biomassa assistido com microondas. Trata-se de um processo simples, facilmente industrializado e maior automação, atingindo maior eficiência e seletividade em comparação com as tecnologias tradicionais de pirólise (LI *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2018). O aquecimento por microondas pode penetrar na partícula de matéria-prima e a energia eletromagnética pode ser diretamente convertida em calor em todo o volume dos materiais irradiados. (ZHANG *et al.*, 2017).

#### 2.1.2.1 Planta de pirólise

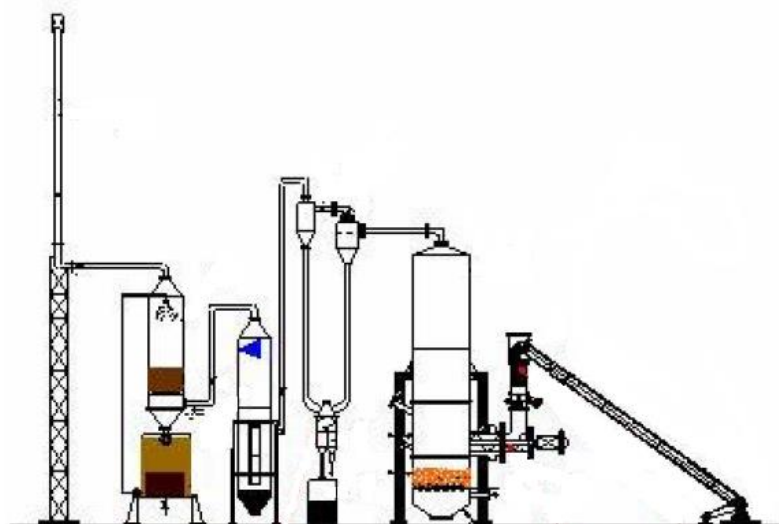
No Brasil, o quantitativo de plantas de pirólise utilizadas para a conversão de biomassa é drasticamente pequeno, sendo uma das primeiras a planta de pirólise rápida (PPR-200) da Bioware em operação desde 2006. A Bioware é uma empresa especializada em tecnologia de pirólise e gaseificação, localizada em Campinas – SP.

O sistema para obtenção de biocombustível/bio-óleo, utilizado pela Bioware, é um conjunto de equipamentos baseado na tecnologia de leito fluidizado borbulhante, utilizando ar ou outro tipo de gás não oxidante como agente de fluidização (ROCHA, MESA-PÉREZ e

CORTEZ, 2008). A alimentação de biomassa é realizada por um silo munido com um misturador e homogeneizador, que garante um envio contínuo por uma rosca de alta velocidade que alimenta o reator de leito fluidizado borbulhante. O reator possui altura e diâmetro variável, de acordo com a vazão desejada, equipado com placa distribuidora de gás de fluidização, leito de areia inerte ou catalisador, termopares e transdutores de pressão. Ciclones em série são usados para separar os finos de carvão vegetal de forma contínua. O sistema de recuperação de bio-óleo é constituído de dois estágios: um depurador úmido que usa o próprio produto aquoso recirculado e um captador rotativo de frações oleosas regulador da queda de pressão na saída do reator e do tempo de residência dos vapores, esse último localizado, preferencialmente, no topo do sistema (RODRIGUEZ, 2006).

O sistema também contém um reservatório para armazenar o extrato ácido e recirculação do mesmo no depurador; uma rosca de extração contínua do carvão produzido nos ciclones; um silo de esfriamento e armazenamento do carvão vegetal em pó; uma câmara de combustão dos gases pirolíticos equipada com chaminé; trocadores de calor para recuperação de calor no próprio sistema e; um sistema de reinjeção dos gases de combustão no leito fluidizado. O esquema da planta de pirólise pode ser visualizado na Figura 3.

Figura 3 - Esquema da planta PPR-200.



Fonte: Adaptado de (RODRIGUEZ, 2006).

No processo, inicialmente o reator é aquecido utilizando-se finos de carvão vegetal ou outro combustível disponível, processo que continua até que o leito fluidizado atinja uma temperatura média entre 450 e 550°C. Com uma determinada vazão mássica de ar ou gás, alimenta-se a biomassa com umidade e tamanho de partículas controladas. Ao atingir o regime

estacionário, os produtos da degradação térmica da biomassa são produzidos continuamente, separados e armazenados em reservatórios adequados ou consumidos no processo (RODRIGUEZ, 2006).

O que melhor diferencia esse método dos demais baseados em leito fluidizado é o controle fino do tempo de residência pelo sistema centrífugo de coalescência dos aerossóis de bio-óleo, sistema esse não encontrado em outras plantas de pirólise (ROCHA, MESA-PÉREZ e CORTEZ, 2008). O tempo de residência dos sólidos dentro do reator, define a forma na qual a devolatilização da biomassa é realizada e consequentemente a quantidade de bio-óleo produzida. Quando o carvão apresenta uma devolatilização intensa, as quantidades de vapores produzidos são altas, caso contrário grande parte do bio-óleo vai permanecer na matriz do carvão. O processo de degradação térmica acelerada da fase vapor, e remoção lenta dos sólidos (carvão) em leito fluidizado, otimizam os rendimentos e qualidade tanto do carvão quanto do bio-óleo. Assim sendo, o tempo de residência do carvão dentro do leito é controlado a partir da vazão do gás de fluidização, da altura do leito de inerte e da altura do reator entre outros fatores.

O sistema de recuperação de bio-óleo combina resfriamento dos gases por contato direto com os próprios líquidos da degradação térmica acelerada e posterior separação centrífuga. Um ventilador centrífugo de velocidade variável no topo do cilindro acelera as partículas de líquido contidas na fase gasosa até as paredes da carcaça do ventilador. A parede do cilindro está provida de defletores inclinados em sentido contrário ao do movimento dos gases. O ventilador opera em exaustão, reduzindo dessa forma as perdas de carga no sistema. A fração de bio-óleo separada no ventilador centrífugo é coletada independentemente da fração concentrada decorrente da recirculação do extrato ácido, obtendo-se o produto líquido desejado, ou seja, o bio-óleo.

### **2.1.3 Bio-óleo**

O bio-óleo, conhecido também como óleo de pirólise, bio-óleo bruto, alcatrão pirolítico, alcatrão pirolenhoso, licor pirolenhoso, líquido de madeira, óleo de madeira, condensado da fumaça ou destilado da madeira, é um líquido de coloração marrom escura, quase negra, e odor característico de fumaça com composição elementar próxima à da biomassa que o originou. O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos oxigenados com uma quantidade significativa de água, originada da umidade da biomassa e das reações, podendo conter ainda pequenas partículas de carvão e metais alcalinos dissolvidos oriundos das cinzas (BRIDGWATER, 2006).

A sua composição depende do tipo de biomassa, das condições de processo, do equipamento e da eficiência na separação do carvão na condensação (BRIDGWATER, 2003). O bio-óleo contém um número elevado de compostos oxigenados, incluindo ácidos, açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, furanos, fenóis, oxigenados mistos, guaiacóis e seringóis. Essa mistura de compostos é primariamente originada da despolimerização e da fragmentação da celulose, da hemicelulose e da lignina. Os oxigenados mistos, açúcares e furanos são produtos primários da pirólise da holocelulose (combinação de hemicelulose com celulose), enquanto que os guaiacóis e seringóis são produtos da fragmentação da lignina. Os ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres são provavelmente originados da decomposição dos produtos primários da celulose e hemicelulose (HUBER, IBORRA e CORMA, 2006). Vários produtos químicos incluindo flavorizantes, hidroxí-acetaldeído, resinas, agroquímicos e fertilizantes podem ser também extraídos ou derivados do bio-óleo.

Bio-óleo derivado de pirólise de biomassa pode ser usado diretamente como óleo combustível em caldeiras e fornos sem qualquer processamento. Porém, por conter uma quantidade relativamente elevada de compostos oxigenados, algumas de suas propriedades como combustível são indesejáveis, tais como: elevada viscosidade e corrosividade, baixo poder calorífico e instabilidade (XIWEI *et al.*, 2018; CARDOSO *et al.*, 2019). Devido ao seu baixo poder calorífico, o bio-óleo não pode substituir diretamente os combustíveis de alta qualidade tais como gasolina ou diesel, e, portanto, não podem abastecer o transporte.

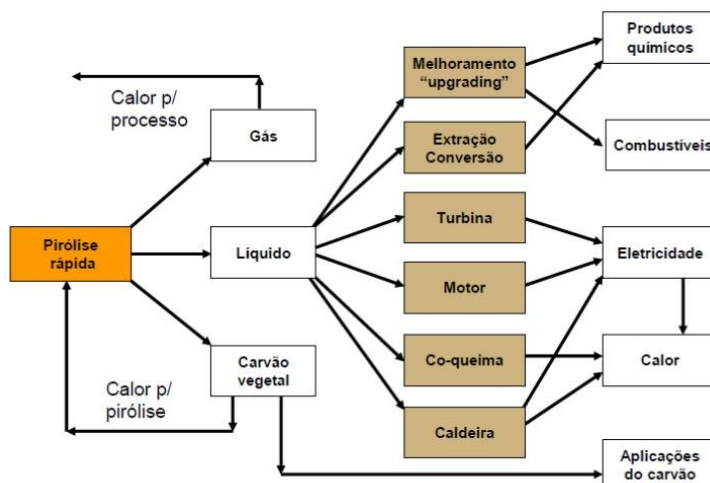
O bio-óleo apresenta características bem diferentes do óleo diesel. Possui um teor elevado de oxigênio (35-40%) e de água (15-30%), acidez alta (pH ~ 2,5), maior densidade (~1,2 g/cm<sup>3</sup>); e menor poder calorífico superior (17MJ/kg), que representa cerca de 40% do poder calorífico do óleo diesel (43 MJ/kg) (CHAIWAT *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2014). O bio-óleo é solúvel em solventes polares, mas completamente imiscível em hidrocarbonetos. O bio-óleo é instável, podendo sofrer polimerização e condensação ao longo do tempo. Essas reações são favorecidas com o aumento de temperatura e na presença de ar e luz, resultando em um aumento de viscosidade e separação de fases (BRIDGWATER, 2003).

O bio-óleo passou a ser usado com sucesso em caldeiras e mostrou potencial para uso em motores a diesel e turbinas (CZERNICK e BRIDGWATER, 2004). As experiências relevantes no uso de bio-óleo para geração de eletricidade foram anteriormente relatadas por Chiaramonti, Oasmaa e Solantausta (2007). Oasmaa e Meier (2005), propuseram especificações do produto para as referidas aplicações.

Outra alternativa para o bio-óleo seria usá-lo como um fluido transportador de energia, *energy carrier*. O bio-óleo pode ser produzido em pequenas plantas de pirólise rápida perto da

fonte de matéria-prima, onde a biomassa de baixa densidade é convertida num líquido muito mais denso e livre de cinzas, e transportado economicamente para uma central de processamento no qual seria gaseificado a gás de síntese para produção de combustíveis líquidos (BRIDGWATER, 2004). Um resumo das possíveis aplicações do bio-óleo é mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Aplicações do bio-óleo.



Fonte: Adaptado de (BRIDGWATER, 2006).

A fim de explorar a possibilidade de bio-óleo como combustível de alta qualidade, se intensificaram as pesquisas sobre o melhoramento de bio-óleo de hidrocarbonetos de maior valor combustível, principalmente através da utilização de hidrodesoxigenação (HDO) e de pirólise rápida catalítica, que foram aplicados principalmente a partir de meados da década de 2000 (ELKASABI, BOATENG e JACKSON, 2015; LIU *et al.*, 2014; RUDDY *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2012). Embora estes esforços para melhorar o bio-óleo resultaram em progressos consideráveis, ainda há uma série de obstáculos técnicos a serem superados, como a desativação do catalisador, o aumento do consumo de hidrocarbonetos para zeólitos, o tempo de vida curto do catalisador e a oferta adicional de hidrogênio que é necessária para HDO (MORTENSEN *et al.*, 2011).

A melhoria das propriedades do bio-óleo pode ser feita fisicamente ou quimicamente. A remoção de cinzas pode ser feita por técnicas de filtração. No entanto, não é necessariamente melhor simplesmente converter o bio-óleo para combustíveis, pois ele contém especialidades químicas. Assim, o isolamento desses produtos químicos é uma consideração adicional de pirólise de biomassa (CHANG *et al.*, 2013; CUNHA *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2015).

Deste modo, vários estudos foram realizados para investigar o mecanismo e cinética para a formação de tais produtos químicos, para otimizar as condições de reação para a produção de produtos químicos, ou para separar uma substância química específica do bio-óleo (OH, JUNG e KIM, 2013; RANZI *et al.*, 2008; TEELLA, HUBER e FORD, 2011). Estes estudos mostraram, repetidamente, que a recuperação de produtos químicos por pirólise tem uma série de inconvenientes, incluindo baixos teores de tais produtos químicos em bio-óleo e os elevados custos de separação de bio-óleo. No entanto, a aplicação de vários catalisadores e o contínuo desenvolvimento de tecnologias de separação passaram a estimular as pesquisas de recuperação química dos produtos da pirólise de biomassa (ABOU-YOUSEF e HASSAN, 2014; CHOI *et al.*, 2015; IMRAN *et al.*, 2014).

Diversos estudos proporcionaram uma visão geral dos produtos resultantes do bio-óleo de pirólise de biomassa, destacando-se: os compostos fenólicos (AMEN-CHEN, PAKDEL e ROY, 2001; CHEN *et al.*, 2014; EFFENDI, GERHAUSER e BRIDGWATER, 2008; KIM, 2015); produção de hidrogênio (JUNMING *et al.*, 2008; ZENG *et al.*, 2015); e derivados químicos (BHARTI e BANERJEE, 2015; CAO *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2013).

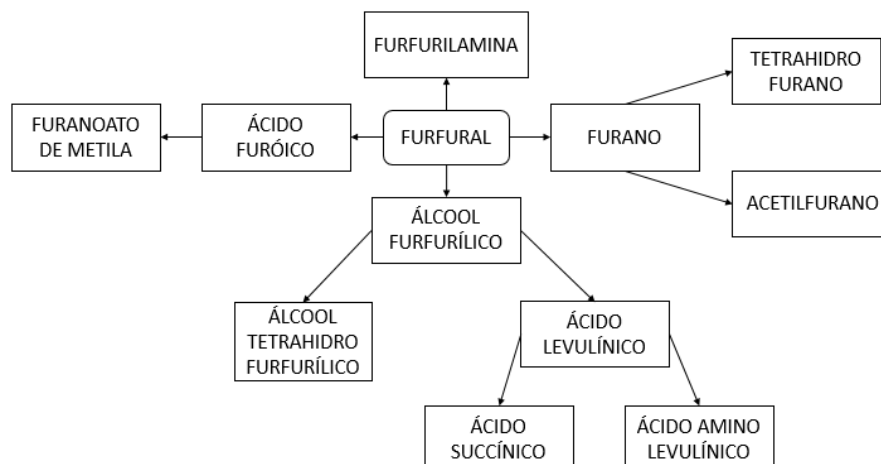
## 2.2 COMPOSTOS-CHAVE PRESENTES NO BIO-ÓLEO

De acordo com o que foi verificado na literatura, há alguns compostos presentes no bio-óleo que são de grande interesse na indústria química. Componentes estes que incorporam um valor agregado na sua produção, uma vez que são utilizados em diversos processos, seja como intermediário ou como matéria-prima na formulação de novos produtos. Assim, os compostos de interesse contidos no bio-óleo e que servem de referência para este trabalho são: o 2-furancarboxialdeído (furfural), o fenol e o levoglucosano.

### 2.2.1 Furfural

O furfural é um composto aromático de característica oleosa, límpida e incolor. Sua produção mundial em 2016 foi de 250 mil toneladas (MACHADO *et al.*, 2016). O furfural é um dos derivados do furano produzido a partir da fração hemicelulósica dos lignocelulósicos, que têm com matéria-prima, principalmente, resíduos agrícolas como sabugo de milho, bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz e farelo de trigo, fontes renováveis e que são ricas em hemicelulose (WONDU BUSINESS, 2006). A Figura 5 mostra os derivados mais importantes obtidos a partir do furfural.

Figura 5 - Substâncias derivadas do furfural.



Fonte: Adaptado de (RIBEIRO *et al.*, 2012)

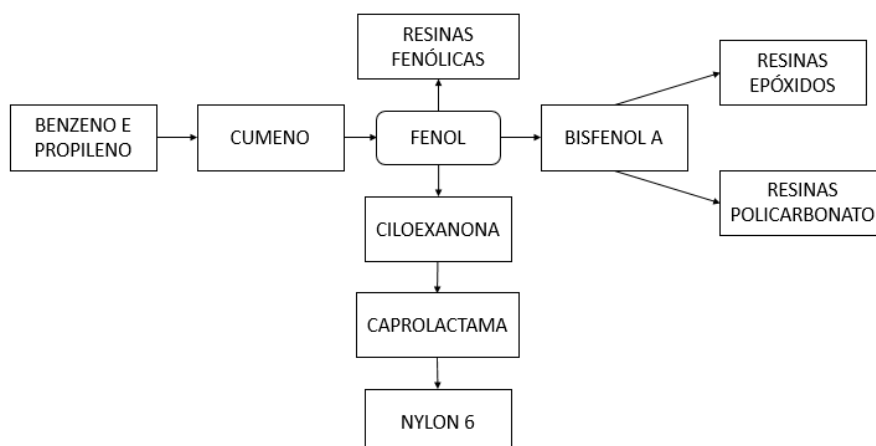
Os principais produtos obtidos com o furfural são o álcool furfurílico, usado na manufatura de resinas e como intermediário na produção de fragrâncias e vitamina C; a furfurilamina, utilizada na produção de fármacos, pesticidas e fibras; o ácido furóico, utilizado na síntese de medicamentos e perfumes; o ácido succínico, que é usado como aditivo alimentar e na síntese de fármacos; dentre outros.

### 2.2.2 Fenol

O fenol é uma substância orgânica, volátil e levemente ácida. No Brasil, segundo dados da ABIQUIM (2018), a capacidade de produção do fenol ultrapassa as 250 mil toneladas. As principais rotas sintéticas para a produção do fenol são a oxidação do tolueno e a oxidação do cumeno, sendo esta última a responsável por 90% desta produção (SCHMIDT, 2005). O fenol possui uma grande importância industrial e alguns produtos obtidos a partir dele são mostrados na Figura 6.

As principais aplicações do fenol são a fabricação do bisfenol A, um intermediário sintético na produção de resinas epóxi e resinas de policarbonato; a obtenção de caprolactama, utilizado na produção do Nylon 6, uma fibra sintética de grande interesse comercial pelas suas propriedades; a formação de resinas fenólicas a base de formaldeído, possuem grande resistência térmica e custo relativamente baixo, utilizadas em indústrias elétricas, automotivas, de equipamentos e adesivas.

Figura 6 - Substâncias derivadas do fenol.



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA (2015).

### 2.2.3 Levoglucosano

O levoglucosano é um composto orgânico formado a partir da pirólise de carboidratos, como amido e celulose. Como resultado, ele é frequentemente descrito como um rastreador químico de queima de biomassa, particularmente no que diz respeito a sua quantificação em particulados no ar (BHATTARAI *et al.*, 2019).

O interesse na produção de levoglucosano resulta do fato de que ele fornece uma rota para a produção de açúcares monoméricos, principalmente glicose, que podem ser utilizados para produzir combustíveis derivados bioquimicamente, por exemplo, etanol, butanol, etc. (GUDA *et al.*, 2015).

## 2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

A separação de misturas em componentes de alta pureza é de extrema importância na indústria química. A maioria dos equipamentos tem por finalidade purificar matérias-primas, intermediários e produtos, utilizando operações de transferência de massa. Logo, as principais operações utilizadas neste trabalho para a separação do bio-óleo são a extração e a destilação.

### 2.3.1 Extração Líquido-Líquido

O processo de extração líquido-líquido envolve a transferência de massa de componentes entre duas fases líquidas imiscíveis, o que acarreta a transferência de um

componente (soluto) entre as fases líquidas. A transferência de um componente dissolvido entre as fases pode ser favorecida pela adição de agentes que beneficiam a separação de fases e/ou também pela utilização de reações química entre soluto e solvente (PERRY e GREEN, 1997).

A solução que contém os componentes a serem separados utilizando o processo de extração líquido-líquido é chamada de alimentação. O componente líquido em maior quantidade na alimentação denomina-se diluente. O componente em menor concentração na solução é, frequentemente, denominado de soluto. O solvente é o líquido adicionado ao processo com o propósito de extrair o soluto a partir da alimentação, através de sua imiscibilidade ou miscibilidade parcial com o diluente da alimentação carregando o soluto. A fase rica no solvente saindo do extrator líquido-líquido é chamado de extrato. A outra fase, rica no diluente da alimentação, é denominada de refinado.

A escolha do solvente para a extração líquido-líquido tem que ser avaliada por uma série de critérios, tais como estabilidade, viscosidade, volatilidade, seletividade, coeficiente de distribuição, miscibilidade em água, constante dielétrica, toxicidade, capacidade corrosiva e custo.

A razão entre a fração molar do soluto na fase extrato ( $x_e$ ) pela fração molar do soluto na fase refinado ( $x_r$ ), com ambas correntes saindo do mesmo estágio de equilíbrio, é chamada de coeficiente de distribuição ou coeficiente de partição ( $K$ ), podendo também ser expresso em frações mássicas. Termodinamicamente, o coeficiente de distribuição é obtido em frações molares (PERRY e GREEN, 1997; YANG, DUTKIEWICZ e URBAN, 2018) e pode ser dado pela Equação 1.

$$K = \frac{x_e}{x_r} \quad (1)$$

O valor de  $K$  é um dos principais parâmetros utilizados para se estabelecer a razão mínima de solvente/alimentação que deve ser manipulada num processo de extração. A seletividade ( $\alpha$ ) do solvente em relação ao soluto e diluente, pode ser descrita pela razão dos dois coeficientes de distribuição correspondente e é dado pela Equação 2 (SPRAKEL e SCHUUR, 2019).

$$\alpha = \frac{K_{\text{soluto}}}{K_{\text{diluente}}} \quad (2)$$

A seletividade pode variar com a concentração total ou com a concentração do outro componente. Quando a seletividade é maior que 1, isto significa que a extração é possível. Esta quantidade não é constante em toda a região de duas fases e depende da inclinação das linhas

de amarração e da posição da curva binodal (AMANI *et al.*, 2018; KARPINSKA e DOMANSKA, 2018).

A adição de solvente pode ser utilizada para homogeneizar e reduzir a viscosidade do bio-óleo. Garcia-Perez *et al.* (2007) realizaram o fracionamento do bio-óleo de casca de madeira macia e madeira dura utilizando extração com solvente (tolueno, metanol, água, dietil éter e diclorometano), e posterior caracterização usando GC-MS (*Gas Chromatography - Mass Spectrometry*), TG (*Thermogravimetry*) e GPC (*Gel Permeation Chromatography*). Ma e Agblevor (2014) separaram o bio-óleo de resíduos avícolas em quatro frações utilizando solventes distintos (haxano, tolueno, clorofórmio e metanol) e um método baseado em polaridade, as frações foram caracterizadas usando FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) e NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*). Kumar *et al.* (2015) utilizaram vários solventes (água, metanol, haxano, octano, dodecano e hexadecano) no estudo para a separação do guaiacol.

### 2.3.2 Destilação

A destilação é um dos processos de separação física mais importantes em uma indústria. Através da destilação, podem-se separar frações de maior aplicação e valor agregado que a carga inicial, sendo largamente aplicado na produção de combustíveis (GLP, gasolina, querosene, diesel, etc.) e lubrificantes, bem como cargas para outros processos de separação e conversão (SILVA *et al.*, 2015).

Uma vez que o bio-óleo contém uma vasta gama de compostos com diferentes intervalos de ebulição, a separação dos componentes por destilação pode ser utilizada para melhorar suas propriedades, porém se operadas a altas temperaturas pode ocorrer a polimerização.

A volatilidade pode ser definida como a tendência à vaporização. Esta propriedade é uma importante base para a caracterização dos produtos da destilação. Através de métodos padronizados (ASTM, BSI, NBR), informações sobre as caracterizações dos produtos (frações) e suas propriedades, tais como ponto de fulgor, ponto de combustão e pressão de vapor são obtidas.

A pressão de vapor é a pressão exercida por um vapor quando este está em equilíbrio com o líquido. A pressão de vapor é uma medida da tendência de evaporação de um líquido. Quanto maior for a sua pressão de vapor, mais volátil será o líquido, e menor será sua temperatura de ebulição com relação a outro líquido com menor pressão de vapor. A pressão de vapor aumenta com o aumento da temperatura. Esta pode ser correlacionada através da

equação de Antoine, descrita pela Equação 3, na qual os parâmetros A, B e C são tabelados para cada substância (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007).

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

O ponto de bolha é a temperatura de uma mistura a uma dada pressão, quando se inicia a ebulição e surge a primeira bolha de vapor na fase líquida. O ponto de orvalho é a temperatura de uma mistura vaporizada a uma dada pressão, em que se condensa a primeira gota de líquido. Esses pontos mudam de acordo com a composição da mistura formada, obtendo as curvas do ponto de bolha e do ponto de orvalho. Essas curvas quando plotadas juntas formam o diagrama de equilíbrio líquido-vapor (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007).

A pressão de vapor não depende apenas dos componentes, mas também da sua composição. A pressão de vapor de uma mistura é uma ponderação das pressões de vapor dos componentes puros. Esta relação pode ser obtida através da Lei de Raoult para o equilíbrio líquido-vapor, considerando solução ideal para a fase líquida e mistura gasosa ideal para a fase vapor, e é dada pela Equação 4.

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (4)$$

O estudo do equilíbrio termodinâmico é muito importante na indústria de processos químicos, uma vez que inúmeras etapas destes podem envolver condições próximas do equilíbrio ou foram projetadas considerando-se que o equilíbrio é atingido. A condição de equilíbrio entre o líquido e o vapor é obtida quando ocorre a igualdade entre as pressões, temperaturas e fugacidades de cada componente em cada fase (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007).

Genericamente, o processo de destilação pode ser realizado por três formas: destilação integral, destilação diferencial e destilação fracionada. A destilação integral ou destilação flash, é realizada em um único estágio, sendo a carga separada em uma fase líquida e outra gasosa, admitindo-se que ambas estão em equilíbrio termodinâmico. A destilação diferencial ou em batelada, é aquela que ocorre com separação total da fase vapor do contato com a fase líquida, não existindo relação de equilíbrio termodinâmico entre as fases, como por exemplo, nos métodos de ensaio ASTM de destilação de frações de petróleo. Ao final de certo tempo o que

se tem é um destilado rico nas frações mais leves da mistura inicial e um resíduo rico nas frações mais pesadas (McCABE, SMITH e HARRIOTT, 1993).

A destilação fracionada ocorre por sucessivas vaporizações e condensações de uma mistura onde, se existir uma diferença de volatilidade entre os componentes da mistura, irá separar os compostos mais voláteis dos menos voláteis. Na prática, é a junção de vários estágios de destilação integral, que permite a obtenção de produtos com grau de pureza mais elevado que os outros processos, sendo esta a destilação empregada em grande parte dos processos de separação de misturas multicomponentes.

Zheng e Wei (2011) realizaram a destilação a pressão reduzida de bio-óleo de casca de arroz em 2 kPa e 80°C, resultando num rendimento de fase aquosa de 29% e um rendimento de destilado de 61%, que tem um teor de oxigênio inferior, maior poder calorífico (34,2 MJ/kg, cerca de duas vezes maior que o bio-óleo de pirólise rápida), menor corrosão e melhor estabilidade do que o bio-óleo original, tornando-o mais adequado para o uso de óleo combustível ou como fonte química.

Capunitan e Capareda (2013) realizaram a destilação fracionada de bio-óleo derivado da pirólise de palha de milho sob condições atmosféricas e de pressão reduzidas. A análise da composição química mostrou que compostos aromáticos e oxigenados foram distribuídos nas frações leve e média (15-20%) enquanto os compostos fenólicos foram concentrados na fração pesada (53%).

A destilação atmosférica de bio-óleo de casca de fibra longa foi realizada por Boucher, Chaala e Roy (2000) a temperaturas de até 140°C para determinar a verdadeira distribuição do ponto de ebulição da fração leve do bio-óleo. A destilação foi interrompida em 140°C devido ao aparecimento de fissuras no bio-óleo e polimerização.

A destilação flash do alcatrão vegetal foi realizada por Carazza *et al.* (1994) a 9,3 kPa e a uma temperatura máxima de 300°C num processo em escala de bancada. Além disso, Zhang *et al.* (2013a) investigaram a destilação atmosférica de bio-óleo obtido a partir de casca de arroz até temperaturas de 240°C e reciclados do resíduo da destilação como matéria-prima para a co-pirólise para produzir produtos químicos renováveis. O destilado continha dezenas de componentes orgânicos separáveis, como ácido acético, ácido propanóico e eficiências de recuperação de furfural sendo superior a 80% (fração mássica).

A destilação molecular a uma pressão de 60 Pa e à temperatura de 130°C foi investigada por Wang *et al.* (2009) para fracionar o bio-óleo de serragem em três partes: leve, média e pesada, com um rendimento total de 85%. Foram observadas propriedades melhoradas para a

fração do meio, que tinha menos mobilidade e menor teor de água, enquanto a fração pesada era nula de substâncias voláteis e possuía um poder calorífico mais alto dentre as frações.

A destilação molecular também foi empregue por Guo *et al.* (2009) para separar ácidos carboxílicos de bio-óleo de pinho em condições de operação de 60 Pa e 50°C. As propriedades do bio-óleo foram melhoradas, reduzindo o teor em ácido do bio-óleo bruto, cerca de 14,85%, para tão baixo quanto 0,96% e 2,2%, nas duas frações obtidas após a destilação. A umidade foi reduzida para apenas 1%, enquanto o poder calorífico aumentou de 15,6 para acima de 23 MJ/kg nas frações destiladas.

## 2.4 MODELAGEM E SIMULAÇÃO

O interesse industrial em técnicas e pacotes computacionais para a modelagem e simulação de processos cresceu muito nestes últimos anos, influenciado por fatores econômicos, ambientais, de segurança e produtividade.

Com isso, a busca por processos integrados, objetivando uma otimização energética, são indispensáveis na implementação de um novo projeto ou expansão de um projeto já existente. Na prática, tais situações requerem a simulação de toda planta com o uso de modelos rigorosos.

A descrição da análise do processo envolve uma modelagem matemática que satisfaça as condições operacionais. Existem vários modelos matemáticos, que devem se adequar ao sistema desejado. Quanto mais rigorosa for a descrição do processo químico, e consequentemente, do modelo, o conjunto de equações a serem resolvidas será maior e de tratamento mais complexo.

Portanto, um software capaz de solucionar esse conjunto de equações correlacionando o modelo utilizado com dados obtidos experimentalmente é de extrema importância para a simulação de processos.

### 2.4.1 UNIFAC

Um dos modelos termodinâmicos para tratamento de sistemas em equilíbrio de fases é o método UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*). O seu princípio fundamental é de um modelo de solução de grupos, utilizando dados existentes de equilíbrio de fases para prever o equilíbrio de fases de sistemas para os quais não há dados experimentais disponíveis. Em conceito, o método UNIFAC segue o método ASOG (*Analytical Solution of*

*Groups*), em que os coeficientes de atividade em misturas estão relacionados a interações entre grupos estruturais.

Suas características essenciais são: o ajuste dos valores de coeficientes de atividade obtidos com experimentos que nos fornece parâmetros de interação entre pares de grupos estruturais para sistemas não eletrolíticos; a utilização desses parâmetros para a predição de coeficientes de atividade para outros sistemas que ainda não foram avaliados experimentalmente, mas que contêm os mesmos grupos funcionais (POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2004).

Assim, o coeficiente de atividade molecular é separado em duas partes: uma parte fornece a contribuição devido a diferenças no tamanho e na forma molecular; e a outra fornece a contribuição devido às interações intermoleculares. No ASOG, a primeira parte é arbitrariamente estimada usando a equação de Flory-Huggins atômica e a equação de Wilson, aplicada a grupos funcionais, é escolhida para estimar a segunda parte.

Essa arbitrariedade é removida combinando-se o conceito de solução de grupos com a equação UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*): primeiro, o modelo UNIQUAC contém uma parte combinatória, essencialmente devido a diferenças no tamanho e forma das moléculas na mistura, e uma parte residual, basicamente devido a interações de energia; e segundo, tamanhos de grupos funcionais e áreas de superfície de interação são introduzidos a partir de dados de estrutura molecular de componente puro, obtidos independentemente (POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2004).

A equação UNIQUAC frequentemente fornece uma boa representação dos equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido para misturas binárias e multicomponentes contendo uma variedade de não-eletrólitos como hidrocarbonetos, cetonas, ésteres, água, aminas, álcoois, nitritos, etc. Em uma mistura multicomponente, a equação UNIQUAC para o coeficiente de atividade do componente (molecular)  $i$  é descrito pela Equação 5:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (5)$$

onde,  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$ ,  $\gamma_i^C$  é a parte combinatória do coeficiente de atividade do componente  $i$  e  $\gamma_i^R$  é a parte residual do coeficiente de atividade do componente  $i$ . Estas duas parcelas podem ser obtidas através das Equações 6 e 7:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (6)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (7)$$

onde,  $x_i$  é a fração em mol do componente  $i$ ,  $r_i$  e  $q_i$  são, respectivamente, medidas de volumes moleculares de van der Waals e áreas de superfície molecular para componentes puros e  $z$  é um número de coordenação constante e igual a 10. Os termos  $\theta_i$ ,  $\Phi_i$  e  $\tau_{ij}$  se referem a fração de área, a fração de segmento (que é semelhante à fração de volume) e um parâmetro ajustável em função de uma energia característica, respectivamente, e são determinados pelas Equações 8, 9 e 10:

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (8)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (9)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right) \quad (10)$$

onde  $u_{ij}$  é o parâmetro de energia característica que, normalmente, só depende da temperatura. O termo  $l_i$  pode ser obtido pela Equação 11:

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1), \text{ com } z = 10 \quad (11)$$

Os dois parâmetros binários ajustáveis  $\tau_{ij}$  e  $\tau_{ji}$  que aparecem na Equação 7 devem ser avaliados a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases. No método UNIFAC, a parte combinatória dos coeficientes de atividade UNIQUAC, Equação 6, é usada diretamente (FREDENSLUND, JONES e PRAUSNITZ, 1975), utilizando somente propriedades de componente puro. Os parâmetros  $r_i$  e  $q_i$  são calculados, pelas Equações 12 e 13, respectivamente, como a soma dos parâmetros de volume e área de grupo  $R_k$  e  $Q_k$ , listados na literatura:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (12)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (13)$$

onde  $v_k^{(i)}$  é o número de grupos do tipo  $k$  na molécula  $i$ . Os parâmetros de grupo  $R_k$  e  $Q_k$  são obtidos do volume do grupo  $V_{wk}$  de van der Waals e área superficial  $A_{wk}$ , dadas por Bondi (1968) ou através da regressão de dados experimentais.

A parte residual do coeficiente de atividade é substituída pelo conceito de solução de grupos, dada por:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (14)$$

Onde  $\Gamma_k$  é o coeficiente de atividade residual do grupo  $k$  e  $\Gamma_k^{(i)}$  é o coeficiente de atividade residual do grupo  $k$  numa solução de referência contendo apenas moléculas do tipo  $i$ .

O coeficiente de atividade para o grupo  $k$  na molécula  $i$  depende da molécula  $i$  na qual  $k$  está situado. O coeficiente de atividade de grupo  $k$  é encontrado a partir da Equação 7, obtendo assim a Equação 15:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln(\sum_m \theta_m \Psi_m) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (15)$$

A Equação 15 também vale para  $\ln \Gamma_k^{(i)}$ . Nela,  $\theta_m$  é a fração de área do grupo  $m$  e  $\Psi_m$  é um parâmetro de interação de grupo, e os somatórios são sobre todos os diferentes grupos.  $\theta_m$  é calculado de maneira similar àquela para  $\theta_i$ , pela Equação 16:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (16)$$

onde  $X_m$  é a fração em mol do grupo  $m$  na mistura. O parâmetro de interação de grupo  $\Psi_m$  é dado pela Equação 17:

$$\Psi_m = \exp\left(-\frac{U_{mn}-U_{nm}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (17)$$

onde  $U_{mn}$  é uma medida da energia de interação entre os grupos  $m$  e  $n$ . Os parâmetros de interação do grupo  $a_{mn}$  devem ser avaliados a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases e são obtidos de um banco de dados usando uma ampla gama de resultados experimentais.

Logo, a contribuição combinatória para o coeficiente de atividade depende apenas dos tamanhos e formas das moléculas presentes. Já a contribuição residual para o coeficiente de atividade depende das áreas do grupo e da interação do grupo (POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2004).

### 2.4.2 Aspen Plus

O *Aspen Plus* é um software comercial que foi desenvolvido para a simulação de processos químicos, que permite prever o comportamento de um processo usando relações básicas de engenharia, como balanços de massa e energia, equilíbrio de fases e químico e cinética de reação. O Aspen possui um grande banco de dados de compostos químicos e um sistema de estimativa de propriedade para calcular as principais propriedades do fluxo e reações químicas (JANA, 2009).

Seu programa de simulação usa módulos de bloco para modelar diferentes tipos de equipamentos. Às vezes, o diagrama de fluxo de simulação difere do real porque o equipamento real em um programa de simulação pode ser modelado por um, dois ou mais blocos de unidade de operação; ou vice-versa. Por outro lado, um bloco de operação no software de simulação pode representar mais de uma peça real de equipamento (AL-MALAH, 2017).

Basicamente, os simuladores de processo podem trabalhar em dois modos: modo modular sequencial e modo equação orientada. No entanto, neste trabalho será usado predominantemente o modo modular sequencial, onde os fluxos de saída de um modelo de unidade são avaliados a partir de fluxos de entrada e dos parâmetros de projeto desejados (GONG *et al.*, 2019; LAN *et al.*, 2018). Modelos unitários individuais são resolvidos em uma sequência paralela ao fluxo de material.

Segundo Haydary (2019), simuladores são geralmente construídos em uma hierarquia de três níveis. O primeiro nível é o de topologia do fluxograma no qual fazem parte: o sequenciamento dos módulos de unidade; a inicialização do fluxograma; a identificação dos ciclos de reciclagem e das correntes; e a convergência do balanço da massa global e de energia dos módulos de unidade do fluxograma. No segundo nível está o modelo de operação da unidade que são descritos como: a solução de cada unidade (como trocadores de calor, reatores, separadores e etc.) usando a entrada do nível de topologia do fluxograma com um procedimento de cálculo especializado para cada tipo de unidade; e o *feedback* das saídas do cálculo da unidade para o nível de topologia do fluxograma. Por fim, no terceiro nível fica o modo de propriedade física que fornece: o cálculo de modelos termodinâmicos para equilíbrio de fase; cálculo de entalpia, entropia e outras propriedades dependentes de temperatura de componentes e fluxos, que deve ser acessado pelo modo de operação da unidade e também pelo nível de topologia do fluxograma. Em cada nível, os conjuntos de equações não-lineares são resolvidos usando *loops* de iteração e o procedimento de solução iterativa.

O *Aspen Plus* permite a simulação de uma ampla gama de processos, incluindo a produção de produtos químicos, hidrocarbonetos, produtos farmacêuticos, sólidos, polímeros, ensaios de petróleo e misturas, e outras aplicações. Ele também permite a simulação dinâmica de processos. O *Aspen Plus* possui pacotes externos para Análise Energética e Avaliação Econômica, mas que são integrados ao *Aspen Plus* e as simulações realizadas podem ser exportadas para ambos os pacotes.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são descritos os insumos usados (bio-óleo e reagentes) nos experimentos, os processos de separação utilizados para a obtenção das frações do bio-óleo, os materiais e equipamentos empregados durante o processo e para as análises das frações, bem como os métodos e as normas que nortearam as análises.

#### 3.1 AMOSTRA

A amostra utilizada neste trabalho foi um bio-óleo obtido pelo processo de pirólise rápida, cedido pela Bioware Desenvolvimento de Tecnologia de Energia e Meio Ambiente Ltda. (Campinas, SP). A biomassa utilizada como matéria-prima no processo de pirólise rápida foi o bagaço de cana-de-açúcar, e o bio-óleo foi obtido através do processo descrito no item 1.1.2.1. A biomassa não sofreu nenhum tipo de pré-tratamento térmico ou químico, sendo apenas moída em uma granulometria de 2 mm com uma umidade de aproximadamente 10%. Em seguida foi introduzida em um reator de pirólise rápida do tipo leito fluidizado com mínima injeção de ar, somente o suficiente para manter a pirólise. A temperatura e pressão de operação foram de 490°C ( $\pm 10^\circ\text{C}$ ) e 100 mmH<sub>2</sub>O (0,98 kPa), respectivamente. Ao final foi realizada a condensação em dois estágios para a retirada do bio-óleo e separação das cinzas. Não houve nenhum tratamento do óleo retirado no final do processo.

Após recebida, a amostra foi homogeneizada e aproximadamente 100 mL foram retirados para analisar suas principais propriedades e características. A amostra homogeneizada foi mantida em um refrigerador para evitar exposição à luz e prevenir a degradação por aquecimento. As análises realizadas foram: caracterização da composição por GC-MS; estabilidade à oxidação; índice de acidez; massa específica; teor de água e viscosidade.

No Laboratório de Combustíveis (LAC) da UFPE foram realizados dois processos de separação para a avaliação dos componentes de interesse do bio-óleo, o primeiro de extração com solvente e em seguida destilação a vácuo. Em todas as amostras obtidas analisou-se a estabilidade à oxidação, índice de acidez, massa específica, teor de água e viscosidade. No entanto, a análise de composição por GC-MS, foi realizada no Laboratório de Tecnologias Limpas (LaTecLim) da UFPE.

### 3.2 REAGENTES

Os reagentes utilizados em todos os processos e análises estão apresentados na Tabela 1. Todos os reagentes foram usados conforme recebidos, sem purificação adicional. A água destilada utilizada, tanto no processo quanto nas análises, foi preparada no LAC.

Tabela 1 – Reagentes utilizados nos processos e nas análises.

| <b>Reagente</b>        | <b>Pureza (%)</b> | <b>Marca</b>  |
|------------------------|-------------------|---------------|
| Acetona                | 99,5              | Synth         |
| Álcool etílico         | 99,8              | Synth         |
| Álcool isopropílico    | 99,5              | Dinâmica      |
| Álcool metílico        | 99,8              | Neon          |
| Hidróxido de potássio  | 97,0              | Synth         |
| Hydranal – Coulomat AG | -                 | Sigma-Aldrich |
| Tolueno                | 99,5              | Synth         |
| Hélio                  | 99,9999           | Linde Gases   |

Fonte: O Autor (2019).

### 3.3 EXTRAÇÃO COM SOLVENTE

Devido à alta densidade e viscosidade do bio-óleo, inicialmente, foi realizada uma extração com solvente, obtendo assim uma fração mais leve. Para tal, foi utilizado um extrator de vidro com encamisamento, do tipo batelada com 600 mL de volume.

Foram utilizados três solventes distintos (tolueno, metanol e água) para a extração do bio-óleo, em etapas diferentes. Com isso, foram adicionados o bio-óleo e um dos solventes (para cada etapa), e em seguida foram mantidos sob agitação (1000 rpm) a uma temperatura de 60°C por um período de 1h. Ao término do processo, a fase solubilizada no solvente foi retirada com o auxílio de uma pipeta e filtrada com uma peneira Solotest inox com abertura NBR 150 µm. Por fim, a fração obtida foi acondicionada em um frasco âmbar e armazenada em um refrigerador.

O solvente utilizado na primeira etapa foi o tolueno a fim de separar compostos aromáticos e outros extrativos leves. Na segunda etapa foi utilizado o metanol para remover compostos pouco polares e outros compostos oligoméricos mais pesados. Por fim, na terceira etapa foi utilizada a água para a extração de compostos polares.

Os procedimentos realizados na extração, bem como a escolha dos solventes utilizados, foram selecionados após testes experimentais com base nos trabalhos de GARCIA-PERES *et al.*, 2007; MA e AGBLEVOR, 2014; KUMAR *et al.*, 2015.

### 3.4 DESTILAÇÃO A VÁCUO

As frações obtidas na extração com solvente foram em seguida destiladas. Utilizou-se um destilador a vácuo da marca Herzog, modelo HDV 632. Nele foi adicionado uma amostra de 100 mL no balão de vidro com termômetro acoplado, acondicionado em suporte com uma manta de aquecimento e fixado na coluna. Com o aumento da temperatura os vapores formados passaram pela coluna e foram recuperados no condensador, sendo coletados em uma proveta de vidro. O líquido refrigerante utilizado foi o etileno glicol. Nas junções dos componentes do destilador foram utilizadas graxa de silicone e presilha de fixação, para que o vácuo fosse gerado e mantido.

Todas as análises foram realizadas conforme a norma ASTM D1160 (2018) que abrange a determinação, a pressões reduzidas, da gama de pontos de ebulição para produtos petrolíferos e biodiesel que podem ser total ou parcialmente vaporizados a uma temperatura máxima do líquido de 400°C. Foram adicionados 100 mL de cada amostra e ajustados todos os parâmetros para o início da corrida de destilação. Ao término de cada corrida, os destilados coletados na proveta de vidro foram acondicionados em frascos âmbar, identificados e armazenados em um refrigerador.

Os parâmetros ajustados para cada corrida de destilação foram: taxa de aquecimento, pressão de operação, taxa de destilação e temperatura do condensador. A taxa de aquecimento é a taxa de aumento da temperatura, gerada pela manta de aquecimento para o balão de vidro com a amostra, desde o início da operação até a primeira gota de destilado, medida em graus Celsius por minuto (°C/min). A pressão de operação é a pressão mantida durante o processo de destilação, medida em Torr. A taxa de destilação é a razão do volume de destilado pelo tempo a ser mantido durante o processo, desde a primeira gota de destilado até o final da operação, medida em mililitros por minuto (mL/min). A temperatura do condensador é a temperatura fixada para que os vapores gerados na destilação sejam condensados, medida em °C.

A temperatura do condensador foi definida individualmente de acordo com a fração que seria destilada e a pressão de operação. Ela foi correlacionada utilizando a equação de Antoine (Eq. 3). Assim, o cálculo da temperatura do condensador foi realizado em função das propriedades do solvente utilizado na extração em cada fração. Os cálculos estão listados no Apêndice A.

As condições operacionais utilizadas nas corridas de destilação são mostradas na Tabela 2. Após testes experimentais, em todos os casos a taxa de aquecimento e a taxa de destilação foram mantidas constantes em 4°C/min e 6 mL/min, respectivamente. Os destilados obtidos nas

etapas 1 a 6 foram identificados como Destilados 1 a 6, respectivamente. Em todas as corridas parte da amostra não foi destilada, principalmente devido a polimerização em altas temperaturas.

Tabela 2 - Parâmetros operacionais utilizados na destilação a vácuo das frações.

| <b>Etapas</b> | <b>Amostra</b> | <b>Solvente</b> | <b>Pressão (Torr)</b> | <b>Temperatura do condensador (°C)</b> |
|---------------|----------------|-----------------|-----------------------|----------------------------------------|
| 1             | Fração 1       | Tolueno         | 50                    | 30,0                                   |
| 2             | Fração 1       | Tolueno         | 100                   | 45,0                                   |
| 3             | Fração 2       | Metanol         | 100                   | 20,0                                   |
| 4             | Fração 2       | Metanol         | 200                   | 30,0                                   |
| 5             | Fração 3       | Água            | 50                    | 30,0                                   |
| 6             | Fração 3       | Água            | 100                   | 50,0                                   |

Fonte: O Autor (2019).

### 3.5 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-EM)

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas ou GC-MS (*Gas Chromatography - Mass Spectrophotometry*) é uma combinação de duas técnicas micro analíticas: uma de separação e outra de identificação, respectivamente.

As análises foram realizadas em um GC-MS da marca Shimadzu, modelo QP-2010 Plus. Foram injetadas 1 µL da solução das amostras no pórtilho de injeção AOC-20i, com divisão de fluxo (*splitless*) de 1:50. Hélio foi utilizado como gás de arraste (99,999% pureza, Linde Gases), numa vazão de 1 mL/min. Os dados foram adquiridos no modo varredura na faixa de m/z de 45 a 500 Daltons e com corte de solventes em 10 min. O detector foi operado no modo impacto eletrônico e a energia do feixe de elétrons foi de 70 eV.

As amostras foram arrastadas através de uma coluna apolar OV-5 (fase estacionária composta por 95% dimetilsiloxano e 5% difenil), com dimensões 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm. A temperatura do injetor foi mantida a 280°C. A programação de temperatura do forno foi: início em 45°C permanecendo por 2 min; seguido de aquecimento a uma taxa de 5°C/min, até a temperatura de 280°C; por fim, a temperatura final foi mantida por 10 min. A temperatura do detector e da fonte de íons foi fixada em 290°C e 300°C, respectivamente. O tempo total de cada corrida foi de 60 min.

A identificação por tentativa dos compostos foi realizada através da comparação dos espectros de massas obtidos experimentalmente com os espectros de massas das bibliotecas, NIST12 *library* e Wiley 7ª edição, contidas no *software GCMS solution*. O critério empregado

para identificação de um pico cromatográfico foi à similaridade mínima de 85% entre os espectros de massas dos componentes das amostras em comparação com os das bibliotecas.

### 3.6 ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

A oxidação é um processo no qual o óleo vai se transformando com a polimerização das moléculas orgânicas das quais é composto. Como consequência, as propriedades originais do óleo vão se modificando, causando principalmente o aumento da viscosidade e de compostos insolúveis, o acúmulo de depósitos e sedimentos em motores, o desgaste corrosivo e a redução da vida útil do óleo (BARRETO, 2009).

Neste trabalho as análises foram realizadas no *893 Professional Biodiesel Rancimat* da *Metrohm*, conforme a norma BS EN 14112 (2016), que especifica um método para a determinação da estabilidade oxidativa de gorduras e óleos sob condições extremas que induzem rápida oxidação: alta temperatura e alta vazão de ar. No método de Rancimat, a oxidação é acelerada por meio do aquecimento do vaso de reação e pela passagem contínua de ar através da amostra.

Foram adicionados 3 g de amostra no vaso de reação, mantido a uma temperatura de 150°C sob uma vazão de ar de 20L/h. No processo, primeiro os peróxidos se formam como produtos primários da oxidação. Depois de algum tempo, os ácidos graxos são completamente destruídos e produtos secundários de oxidação são formados, incluindo ácidos orgânicos voláteis de baixa massa molar, como ácido acético e ácido fórmico. Estes são transportados pela corrente de ar para um segundo recipiente contendo 60 mL água destilada, em que a condutividade elétrica é medida continuamente.

O aparecimento dos compostos voláteis é registrado no vaso de medição como um aumento na condutividade elétrica. O tempo que decorre até que esses produtos de reação secundária apareçam é chamado, tempo de indução, período de indução ou índice de estabilidade do óleo (IEO). Este valor caracteriza a resistência da amostra à oxidação. Quanto maior o tempo de indução, mais estável é a amostra.

### 3.7 ÍNDICE DE ACIDEZ

A determinação da acidez fornece um importante parâmetro na avaliação do estado de conservação do óleo. Em um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, normalmente, a concentração dos íons hidrogênio é alterada. O índice de acidez é

definido como o número de mg de hidróxido de potássio (KOH) necessário para neutralizar uma grama de amostra.

Neste trabalho as análises foram realizadas por titulação com indicação de cores, segundo a norma ASTM D974 (2014), que abrange a determinação de constituintes ácidos ou básicos em produtos petrolíferos e lubrificantes solúveis ou quase solúveis em misturas de tolueno e isopropanol.

Em um erlenmeyer apropriado foram adicionados 2 g da amostra, 25 mL de solução éter-álcool 2:1 e 2 gotas de indicador fenolftaleína, seguida de uma agitação constante até que toda a amostra fosse dissolvida pelo solvente. Posteriormente, foi realizada a titulação utilizando uma solução padronizada de KOH 0,25 M até o ponto de equivalência ser atingido. Para todas as amostras foram realizadas análises em duplicata.

O cálculo do índice de acidez é realizado utilizando a Equação 18, na qual  $V_s$  é o volume da solução de KOH usado para titular a amostra,  $M$  é a concentração da solução KOH e  $m_a$  é a massa da amostra inserida na titulação.

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{V_s \cdot M \cdot 56,1}{m_a} \quad (18)$$

### 3.8 MASSA ESPECÍFICA

Neste trabalho as análises foram realizadas através de um densímetro digital da marca *Anton Paar*, modelo *DMA 4500*, conforme a norma ASTM D4052 (2015), que estabelece a metodologia utilizada na determinação da massa específica de destilados de petróleo, biodiesel e suas misturas, e do álcool etílico e suas misturas com água. O densímetro digital mede a oscilação do tubo em U carregado com a amostra; e o período de oscilação medido pelo instrumento, devidamente calibrado, é linearizado e indicado como densidade.

Com o auxílio de uma seringa as amostras foram inseridas no densímetro digital de forma que o tubo em U estivesse completamente preenchido e com ausência de bolhas de ar. Após as amostras atingirem a temperatura especificada de 20°C, o *display* indicou os resultados. Para todas as amostras foram realizadas análises em duplicata.

### 3.9 TEOR DE ÁGUA

Diferentes métodos podem ser utilizados para a determinação do teor de água, sendo o mais comum o método Karl-Fischer. Neste trabalho as análises foram realizadas em um titulador coulométrico da marca *Metrohm*, modelo *831 KF Coulometer*, conforme a norma ASTM D6304 (2007), que descreve a determinação direta de água na faixa de 10 a 25000 mg/kg de água contida nos aditivos, óleos lubrificantes, óleos básicos, fluidos de transmissão automática, solventes de hidrocarbonetos e outros produtos de petróleo e em biodiesel e suas misturas, usando equipamento automático.

Com o auxílio de uma seringa foram coletados 0,25 mL da amostra, sendo a seringa pesada em uma balança analítica, a amostra injetada no vaso de titulação e a seringa pesada novamente na balança para calcular, por diferença, a massa de amostra ( $m_{amostra}$ ) em gramas (g) que foi injetada. Após atingir o ponto final da titulação o *display* indicou a massa de água titulada ( $m_{água\ titulada}$ ) em microgramas ( $\mu g$ ).

Devido ao teor de água, de algumas amostras ser superior ao que pode ser detectado pelo equipamento foi necessário realizar diluições das mesmas, utilizando álcool etílico com solvente. Para todas as amostras foram realizadas análises em duplicata. O cálculo da concentração de água, em porcentagem de massa, da amostra é realizado utilizando a Equação 19:

$$\text{teor de água (\%)} = \frac{m_{água\ titulada}}{10000 \cdot m_{amostra}} \cdot f \quad (19)$$

onde  $f$  é o fator de diluição aplicada em cada amostra.

### 3.10 VISCOSIDADE CINEMÁTICA

Neste trabalho as análises foram realizadas utilizando um viscosímetro capilar de vidro para líquidos opacos do tipo *Cannon-Fenske*, um banho para controle da temperatura da marca *Koehler*, modelo *HKV-3000*, usando a glicerina como fluido termostático, e um termômetro de referência do tipo ASTM 47C, segundo a norma ASTM D445 (2006), que especifica o procedimento para a determinação da viscosidade cinemática de produtos petrolíferos líquidos, transparentes e opacos.

As amostras foram inseridas em um viscosímetro capilar de vidro até preencher o bulbo superior, deixando o líquido escorrer até a marcação inferior, sendo o viscosímetro tampado em

seguida para manter o líquido estagnado. Posteriormente, o viscosímetro com a amostra foi imerso no banho de glicerina e mantido a uma temperatura constante de  $60 \pm 1^\circ\text{C}$  por 1h. Ao término deste tempo, o viscosímetro foi destampado e a amostra iniciou a fluir livremente sob gravidade, no qual foi medido o tempo, em segundos, requerido para o menisco alcançar a primeira marca e, imediatamente em seguida, foi medido o tempo para o menisco sair da primeira marca e atingir a segunda marca.

Foram calculados cada um dos valores de viscosidade cinemática determinados,  $\nu_1$  e  $\nu_2$ , a partir dos tempos de escoamento medidos,  $t_1$  e  $t_2$ , e a constante do viscosímetro,  $c$  (fornecida pelo organismo de calibração), por meio da Equação 20:

$$\nu_{1,2} = c \cdot t_{1,2} \quad (20)$$

O resultado da viscosidade cinemática,  $\nu$ , é obtido como uma média de  $\nu_1$  e  $\nu_2$ . O cálculo da viscosidade dinâmica,  $\eta$ , é o produto da viscosidade cinemática calculada com a massa específica, conforme a Equação 21:

$$\eta = \nu \cdot \rho \quad (21)$$

### 3.11 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE FRACIONAMENTO DAS AMOSTRAS

A simulação do processo foi realizada utilizando o *software Aspen Plus V8.8*. Foram gerados fluxogramas de processos distintos para cada solvente utilizado, tendo como objetivo simular o fracionamento do bio-óleo. As etapas realizadas na simulação foram:

1) Seleção dos componentes: foram selecionados componentes representativos para o bio-óleo que compõem a corrente de alimentação, já o solvente foi inserido de forma pura em corrente única. Todos os compostos foram adicionados a partir do banco de dados do simulador como componentes convencionais, cujas propriedades e principais parâmetros estão contidos no banco de dados;

2) Escolha do modelo termodinâmico: foi utilizado o modelo de contribuição de grupos UNIFAC devido a complexidade da mistura, não se dispondo das matrizes de parâmetros de interação dos modelos moleculares;

3) Verificação das propriedades: apesar do grande banco de dados que o *software* possui, os parâmetros de alguns componentes foram estimados com base na sua estrutura molecular e utilizando o modelo escolhido (UNIFAC).

4) Montagem do *flowsheet* do processo: introdução de correntes de alimentação (definição de temperatura, pressão, composições e vazões mássicas ou molares), equipamentos que representam o processo de separação, correntes de produtos e, associação das correntes aos equipamentos.

5) Simulação do processo: esta etapa é realizada em conjunto com a anterior, uma vez que na medida em que um bloco do fluxograma é montado, ou seja, um equipamento com suas correntes de entrada e saída são adicionados é efetuada a simulação deste bloco, verificando se a convergência foi obtida. Em seguida, são adicionados os demais blocos em sequência, sempre averiguando a convergência, até completar o fluxograma do processo.

Tabela 3- Composição de entrada para o bio-óleo no *Aspen Plus*.

| <b>Composto</b>                                        | <b>Fração mássica</b> |
|--------------------------------------------------------|-----------------------|
| Água                                                   | 0,038                 |
| 2-Furancarboxialdeído (Furfural)                       | 0,005                 |
| 4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona                          | 0,033                 |
| Fenol                                                  | 0,010                 |
| 3-Metil-1,2-ciclopentanodiona                          | 0,009                 |
| 2-Metoxi-fenol (Guaiacol)                              | 0,007                 |
| 2-Etil-fenol (o-Etil-fenol)                            | 0,009                 |
| 2,3-Dihidro-benzofuran                                 | 0,030                 |
| 4-Etenil-2-metoxi-fenol                                | 0,012                 |
| 2,6-Dimetoxi-fenol (Siringol)                          | 0,009                 |
| Isoeugenol                                             | 0,005                 |
| 1,6-Anidro- $\beta$ -D-glucopiranosose (Levoglucosano) | 0,024                 |
| n-Tetradecano                                          | 0,007                 |
| Dietil ftalato                                         | 0,024                 |
| n-Docosano                                             | 0,006                 |
| Ácido tetradecanóico metil éster                       | 0,008                 |
| Ácido hexadecanóico metil éster                        | 0,078                 |
| Ácido hexadecanóico etil éster                         | 0,049                 |
| Ácido heptadecanóico metil éster                       | 0,122                 |
| Ácido 9,12-octadecadienóico metil éster                | 0,164                 |
| Ácido 9-octadecenóico metil éster                      | 0,217                 |
| Ácido octadecanóico metil éster                        | 0,028                 |
| Ácido 9,12-octadecadienóico etil éster                 | 0,067                 |
| Ácido 9-octadecenóico etil éster                       | 0,033                 |
| Ácido 2,2-dimetil-decanóico                            | 0,006                 |

Fonte: O Autor (2019).

As correntes de alimentação são duas: bio-óleo, com uma vazão mássica, temperatura e pressão de 100 kg/h, 60°C e 1 atm, com uma composição conforme a Tabela 3; e solvente puro, com uma vazão mássica, temperatura e pressão de 500 kg/h, 60°C e 1 atm. A composição do bio-óleo foi determinada após a sua caracterização e a identificação de seus componentes, conforme descrito no item 3.2.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nos processos de separação e nas análises para caracterização das frações e suas propriedades. Paralelamente, é discutida a importância dos resultados, levando em consideração os aspectos positivos e negativos, suas relações com o processo e comparações com os resultados encontrados na literatura.

### 4.1 SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES

A primeira operação para a separação do bio-óleo foi a extração com solvente. Após uma revisão da literatura e testes experimentais, a relação bio-óleo/solvente utilizada foi de 1:5. A massa de bio-óleo adicionada em cada etapa da extração foi determinada levando em consideração as quantidades de amostras suficientes para a continuidade do processo de fracionamento, assim como as quantidades necessárias para as análises complementares.

Inicialmente, o bio-óleo foi misturado com solventes (tolueno, metanol ou água) para extração de frações, conforme descrito no item 2.3. A Tabela 4 mostra as quantidades adicionadas de bio-óleo e solvente, e a fração de extrato obtido em cada etapa da extração. Os extratos obtidos nas etapas 1, 2, e 3 foram identificados como Frações 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 4 - Quantidades utilizadas e obtidas na extração com solvente.

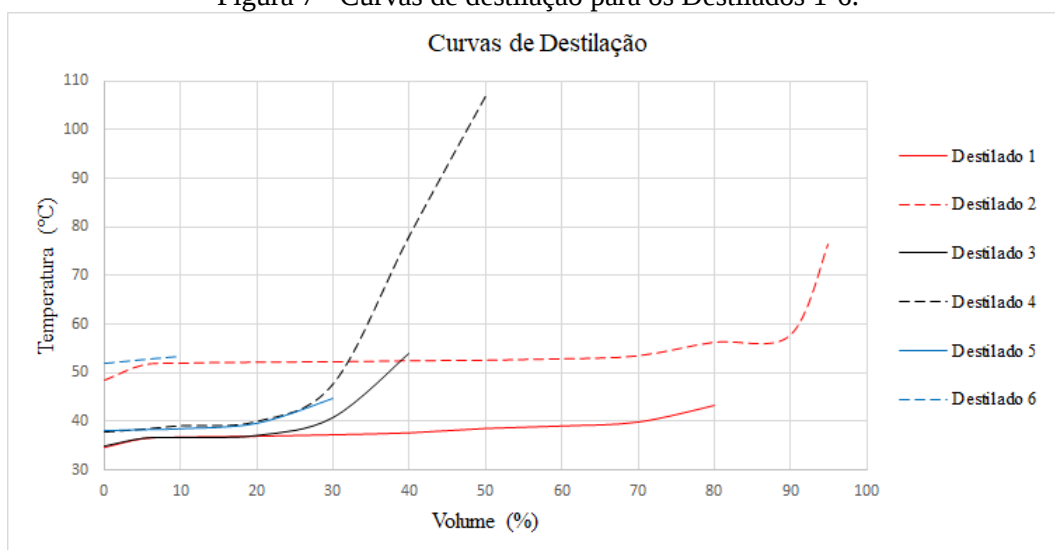
| <b>Etapas</b> | <b>Solvente</b> | <b>Massa de Bio-óleo (g)</b> | <b>Massa de Solvente (g)</b> | <b>Extrato (%)</b> |
|---------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|--------------------|
| 1             | Tolueno         | 95,33                        | 476,65                       | 83                 |
| 2             | Metanol         | 100,02                       | 500,10                       | 86                 |
| 3             | Água            | 102,06                       | 510,30                       | 86                 |

Fonte: O Autor (2019).

Na extração com tolueno, resultando na obtenção da Fração 1, houveram poucas perdas por evaporação, porém uma quantidade significativa dos compostos mais pesados do bio-óleo que não foram solubilizados pelo solvente ficaram aderidos nas paredes e no fundo do extrator. Na extração com metanol, Fração 2, maiores perdas por evaporação foram observadas em comparação com a extração com tolueno mas a quantidade de bio-óleo solubilizado foi maior, porém também foram notados resquícios do bio-óleo aderidos nas paredes e fundo do extrator. Na extração com água, Fração 3, houve menores perdas por evaporação comparada à extração com metanol, e maior quantidade de bio-óleo solubilizado comparada à extração com tolueno. Em seguida, as frações foram acondicionadas em um refrigerador para posteriormente serem levadas ao destilador a vácuo.

As Frações 1, 2 e 3 foram inseridas no destilador a vácuo, conforme descrito no item 2.4. Ao final, todos os destilados obtidos foram acondicionados em frascos âmbar, identificados como Destilados 1 a 6 e armazenados em um refrigerador. Foi observado que em todas as corridas, nos pontos finais da destilação, parte das amostras ainda estavam contidas no balão de aquecimento (sem sofrer vaporização). O principal motivo foi a polimerização dos compostos mais pesados à medida que a temperatura estava suficientemente alta. Com isso, foram obtidas as curvas de destilação para todos os destilados, que podem ser visualizadas na Figura 7.

Figura 7 - Curvas de destilação para os Destilados 1-6.



Fonte: O Autor (2019).

As curvas de destilação foram estendidas partindo-se dos resultados de temperatura do vapor na pressão de operação *versus* a porcentagem de destilado em volume, obtidos por meio da destilação a vácuo. Aqui, os Destilados 1 e 2 foram obtidos a partir da destilação da Fração 1, porém com pressões de operação de 50 e 100 Torr, respectivamente. A Fração 2 foi destilada gerando os Destilados 3 e 4, com pressões de operação de 100 e 200 Torr, respectivamente. Já os Destilados 5 e 6 foram obtidos a partir da destilação da Fração 3, com pressões de operação de 50 e 100 Torr, respectivamente.

Pela Figura 7, observa-se que a Fração 1 obteve maiores rendimentos em seus destilados, 80 e 95%, uma vez que tal fração contém os compostos mais leves extraídos do bio-óleo. Percebe-se que as curvas de destilação dos Destilado 1 e 2 se mantêm quase constante até próximo dos 70% de destilado, o que representa a vaporização inicial do solvente (tolueno) e dos compostos mais voláteis. Em seguida as curvas sofrem uma leve inclinação correspondente ao aumento da temperatura para que compostos menos voláteis sejam vaporizados. Para o

Destilado 2, a destilação continua com a curva se inclinando cada vez mais, à medida que a temperatura aumenta, com a vaporização de compostos mais pesados. Obteve-se assim, um maior volume de destilado após um aumento na pressão de operação em relação à mesma fração.

A Fração 2 obteve rendimentos para os seus destilados de 40 e 50%. Observa-se que as curvas de destilação dos Destilados 3 e 4 se mantêm praticamente constante até os 20% de destilado, representando a vaporização do solvente (metanol) e compostos mais leves. Em seguida as curvas sofrem grande inclinação, acompanhadas do aumento da temperatura, vaporizando compostos mais pesados até o final da destilação. Com uma pressão de operação maior, o Destilado 4 obteve um maior volume. Pela Fração 2 conter compostos oligoméricos mais pesados, apesar de uma temperatura mais baixa, a amostra sofreu uma polimerização mais acentuada, acarretando em pequenos volumes de destilados, comparados aos da Fração 1.

Na Fração 3 foram obtidos rendimentos para os seus destilados de 30 e 10%. Porém, em ambas as destilações a condensação foi prejudicada pela grande quantidade de água, gerando inúmeras gotículas aderidas na parede do condensador que não escoaram para a proveta do destilado, o que resultou em menores volumes de destilado. Outra implicação está no fato de que, durante o processo de pirólise rápida para a obtenção do bio-óleo utilizado neste trabalho, a fase aquosa já foi removida.

Portanto, a destilação da Fração 1 obteve melhores resultados, apresentando maiores volumes de destilados e, conseqüentemente, mais compostos presentes no bio-óleo extraídos. Já a Fração 2, apesar de menores volumes de destilados, o processo de destilação foi aceitável, pois conseguiu-se extrair compostos mais pesados comparados aos extraídos na Fração 1. Porém, a destilação da Fração 3 não obteve resultados satisfatórios, obtendo quantidades mínimas de destilado. Assim, o tolueno e o metanol são solventes mais indicados para realizar o fracionamento do bio-óleo. No entanto, independente dos rendimentos obtidos, todas as amostras foram analisadas quanto a sua composição e propriedades.

Na literatura foram reportados rendimentos de destilados entre 50 e 65% (CAPUNITAN e CAPAREDA, 2013; ZHANG *et al.*, 2013; ZHENG e WEI, 2011). Porém, foram destilados bio-óleos obtidos com palha de milho e casca de arroz, além de não terem passado por etapa de separação anterior. Um diferencial deste trabalho se dá por utilizar mais de um processo de separação (extração com solvente seguido de destilação a vácuo) para o fracionamento do bio-óleo.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização dos componentes das amostras do bio-óleo, das frações e dos destilados, foi realizada conforme descrito no item 2.5. Em cada corrida no GC-MS foram obtidos os cromatogramas contendo os picos referente aos componentes presentes nas amostras. Todos os cromatogramas de íons totais gerados podem ser visualizados no Apêndice B.

Cada pico registrado no cromatograma pode representar um componente que constitui a amostra, que ao passar pelo detector (MS), fornece o espectro de massa fragmentado do íon molecular. Os compostos são identificados através da comparação dos espectros de massa de cada componente, comparados com o banco de dados das bibliotecas NIST12 *library* e Wiley 7ª edição, contidas no *software GCMS solution*. A Tabela 5 mostra o percentual de área cromatográfica que foi identificada e o número de compostos que após a identificação continham uma área percentual superior a 1%.

Tabela 5 - Identificação nos cromatogramas das amostras.

| <b>Amostra</b>                                                         | <b>Bio</b> | <b>F1</b> | <b>F2</b> | <b>F3</b> | <b>D1</b> | <b>D2</b> | <b>D3</b> | <b>D4</b> | <b>D5</b> | <b>D6</b> |
|------------------------------------------------------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>Área Cromatográfica Identificada (%)</b>                            | 96,38      | 84,22     | 89,08     | 86,54     | 86,69     | 88,57     | 80,14     | 85,09     | 86,70     | 83,57     |
| <b>nº de Compostos Identificados com Área Percentual Superior a 1%</b> | 24         | 35        | 44        | 41        | 28        | 34        | 32        | 28        | 21        | 23        |

Fonte: O Autor (2019).

Bio: bio-óleo, F1-3: Fração 1-3, D1-6: Destilado 1-6.

O total de picos identificados representados pelo percentual de área mostrado na Tabela 5, demonstra uma boa separação obtida pelos picos no cromatograma e da correlação dos espectros de massa, atingindo faixas superiores a 80%. Na Tabelas 6 são listados os compostos mais representativos de cada amostra, cujo percentual de área é igual ou superior a 1%, e seus respectivos valores. As tabelas com todos os compostos identificados, para todas as amostras, com seus respectivos tempos de retenção, área cromatográfica e similaridade podem ser visualizadas no Apêndice C.

Foi inserido na Tabela 6 o percentual de área do furfural, que apesar de não registrar um valor superior a 1%, é observado um crescente aumento deste nas frações e nos destilados, além do furfural ser um dos compostos de interesse deste trabalho.

Tabela 6 - Lista dos componentes representativos das amostras obtidos por GC-MS.

| Composto                              | Área (%) |       |       |       |       |       |       |       |       |        |
|---------------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|                                       | Bio      | F 1   | F 2   | F 3   | D 1   | D 2   | D 3   | D 4   | D 5   | D 6    |
| 2,4-Dimetil-1-heptene                 |          |       |       |       | 4,176 |       | 7,742 |       |       |        |
| 2-Furancarboxialdeído (Furfural)      | 0,453    | 1,017 | 1,094 | 1,529 | 1,005 | 1,046 | 1,344 | 1,173 |       | 1,815  |
| 2-Ciclopenten-1-ona                   |          | 1,012 | 1,050 | 1,307 |       | 1,031 | 1,074 | 1,221 |       |        |
| 4-Hidróxi-4-metil-2-pentanona         | 3,277    | 3,395 | 2,527 | 7,092 | 1,010 | 2,133 |       | 2,329 | 1,828 | 14,705 |
| Vinil acetato                         |          |       |       |       |       |       |       |       | 1,192 |        |
| 2,3-Butanediona                       |          |       |       |       | 1,010 |       | 1,019 | 1,143 |       |        |
| 1,2-Dimetil-benzeno (o-Xileno)        |          |       |       |       |       |       | 1,044 |       |       |        |
| 2-Furanmetanol                        |          | 1,049 |       | 1,022 |       | 1,005 |       |       |       | 2,434  |
| Acetol acetato                        |          | 1,147 | 1,047 | 1,739 |       | 1,005 |       |       |       |        |
| 3-Metil-2-butanona                    |          |       |       |       |       |       |       |       |       | 4,866  |
| Metóxi-ciclohexano                    |          |       |       |       |       |       |       |       |       | 4,226  |
| 2,2,4,4-Tetrametil-pentano            |          |       |       |       |       |       |       |       |       | 1,864  |
| 2-Metil-1,3-dioxolano                 |          |       |       |       |       |       |       |       |       | 1,830  |
| 2-Metil-2-ciclopenten-1-ona           |          | 1,292 | 1,145 | 1,009 |       | 1,013 | 1,108 | 1,227 |       |        |
| 1-Etenil-3-metileno-ciclopenteno      |          |       |       |       | 1,007 |       |       |       |       |        |
| 4-Oxo-5-metóxi-2-penten-5-olida       |          |       | 1,004 |       |       |       | 3,038 | 2,493 |       |        |
| 2-Aminotridecano                      |          |       |       | 1,023 |       |       |       |       |       |        |
| Dihidro-2(3H)-furanona                |          |       |       | 1,005 |       |       |       |       |       |        |
| 5-Metil-furfural                      |          | 1,150 | 1,005 | 1,003 | 1,018 | 1,012 | 1,034 | 1,156 |       |        |
| 3-Metil-2-ciclopenten-1-ona           |          | 1,087 | 1,058 | 1,092 |       | 1,011 |       |       |       | 3,010  |
| Fenol                                 | 1,092    | 3,259 | 2,628 | 3,106 | 1,257 | 1,631 | 1,143 | 1,227 | 1,243 | 7,278  |
| 3-Metil-1,2-ciclopentanodiona         | 1,059    |       |       |       | 1,010 | 1,387 |       | 1,199 | 1,129 | 19,240 |
| 2-Hidróxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona |          | 3,265 | 2,781 | 4,604 |       |       | 1,149 |       |       |        |
| 5-Hidróxi-2-heptanona                 |          | 1,012 | 1,029 |       |       |       |       |       |       |        |

Fonte: O Autor (2019).

Bio: bio-óleo, F1-3: Fração 1-3, D1-6: Destilado 1-6.

Tabela 6 – Lista dos componentes representativos das amostras obtidos por GC-MS (continuação).

| Composto                                              | Área (%) |        |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------------------------------|----------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                                       | Bio      | F 1    | F 2   | F 3   | D 1   | D 2   | D 3   | D 4   | D 5   | D 6   |
| 2-Metil-fenol (o-Cresol)                              |          | 1,705  | 1,623 |       |       | 1,039 |       |       |       |       |
| 4-Metil-fenol (p-Cresol)                              |          | 2,265  | 1,754 | 1,029 | 1,078 | 1,008 |       | 1,219 |       | 1,871 |
| 2-Metóxi-fenol (Guaiacol)                             | 1,213    | 2,818  | 2,076 | 1,718 | 1,190 | 1,395 | 1,033 | 1,131 |       | 1,967 |
| 3-Etil-2-hidróxi-2-ciclopenten-1-ona                  |          | 1,156  | 1,016 | 1,008 |       |       |       |       |       | 2,306 |
| 4-Etil-fenol (p-Etil-fenol)                           |          | 4,145  | 3,073 |       | 1,080 | 1,544 |       | 1,308 |       |       |
| 2-Metóxi-4-metil-fenol (Creosol)                      |          | 1,669  | 1,267 |       |       | 1,011 |       |       |       |       |
| 2-Etil-fenol (o-Etil-fenol)                           | 1,106    |        |       | 1,008 |       |       |       |       |       |       |
| 1,2-Benzenodiol                                       |          |        | 1,023 | 1,011 |       |       |       |       |       |       |
| 2,3-Dihidro-benzofuran                                | 3,017    | 11,165 | 8,285 | 1,415 | 1,825 | 3,543 | 1,025 | 3,246 |       | 2,474 |
| 1,4:3,6-Dianidro- $\alpha$ -D-glucopirranose          |          |        | 1,225 | 1,612 |       |       |       |       |       | 2,874 |
| 3,4-Epóxi-2-pentanona                                 |          |        |       |       |       |       |       |       |       | 1,831 |
| 2-Pentanona                                           |          |        |       | 1,042 |       |       |       |       |       | 1,866 |
| Guanosina                                             |          |        | 1,452 | 3,459 |       |       |       |       |       |       |
| 4-Etenil-2-metóxi-fenol (p-Etil-guaiacol)             |          | 1,550  | 1,407 | 1,004 |       |       |       |       |       |       |
| 1,3-Diacetil- $\alpha$ - $\beta$ -d-ribopirranose     |          |        |       | 1,086 |       |       |       |       |       |       |
| 4-Etenil-2-metóxi-fenol                               | 1,223    | 5,663  | 4,765 |       | 1,008 | 1,705 |       | 1,476 |       |       |
| 2,6-Dimetóxi-fenol (Siringol)                         | 1,004    | 3,892  | 3,356 | 2,306 |       | 1,077 |       | 1,194 |       | 4,777 |
| 1,2,4-Trimetóxi-benzeno                               |          | 2,358  | 1,872 |       |       | 1,004 |       |       |       |       |
| 2-Metóxi-4-(2-propenil)fenol (Eugenol)                |          | 3,072  | 2,322 |       |       | 1,001 |       | 1,207 |       |       |
| 1-Hidróxi-2-metóxi-4-propenilbenzeno (Isoeugenol)     | 1,026    |        |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 1,6-Anidro- $\beta$ -D-glucopirranose (Levoglucosano) | 2,384    |        | 5,006 | 9,716 |       |       |       | 1,153 |       | 3,786 |
| Amil Acetato                                          |          |        |       | 1,023 |       |       |       |       |       |       |
| 2,6,10-Trimetil-dodecano                              |          |        |       |       |       |       | 1,186 |       |       |       |
| n-Tetradecano                                         | 1,024    |        | 1,267 | 1,019 | 1,507 | 1,005 | 3,428 |       | 1,730 |       |

Fonte: O Autor (2019).

Bio: bio-óleo, F1-3: Fração 1-3, D1-6: Destilado 1-6.

Tabela 6 – Lista dos componentes representativos das amostras obtidos por GC-MS (continuação).

| Composto                                  | Área (%) |       |       |        |        |        |       |        |        |       |
|-------------------------------------------|----------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|
|                                           | Bio      | F 1   | F 2   | F 3    | D 1    | D 2    | D 3   | D 4    | D 5    | D 6   |
| 1-Trideceno                               |          | 1,103 |       |        |        |        |       |        |        |       |
| 2,3,5,8-Tetrametildecano                  |          |       |       |        |        |        | 1,051 |        |        |       |
| 1,2,3-Trimetóxi-5-metilbenzeno            |          | 1,042 |       |        |        |        |       |        |        |       |
| Dietil phtalato                           | 2,366    | 2,516 | 4,882 | 2,272  | 2,093  | 2,195  | 3,838 | 3,261  | 1,664  | 9,175 |
| n-Heptadecano                             |          |       |       |        | 1,019  | 1,012  | 1,117 | 1,137  |        |       |
| n-Pentadecano                             |          |       |       | 2,217  | 1,795  |        | 4,164 |        | 1,214  |       |
| n-Docosano                                | 1,120    |       |       |        |        |        |       |        |        |       |
| 2,6,10,14-Tetrametil-hexadecano           |          |       |       | 1,029  |        |        | 1,025 |        |        |       |
| 2,6,10,15-Tetrametil-heptadecano          |          |       | 1,761 | 1,625  | 1,003  |        | 1,52  |        |        |       |
| 2,6-Dimetóxi-4-(2-propenil)fenol          | 1,009    | 2,675 | 2,375 |        |        |        |       |        |        |       |
| Ácido tetradecanóico metil éster          |          |       | 1,041 |        | 1,097  | 1,034  | 1,023 | 16,209 |        | 2,060 |
| n-Octadecano                              |          |       | 1,168 |        |        |        |       |        |        |       |
| n-Hexadecano (Cetano)                     |          |       | 1,024 |        |        |        |       |        |        |       |
| n-Nonadecano                              |          |       | 1,033 | 1,394  |        |        |       |        |        |       |
| n-Hexacosano                              |          |       |       |        |        |        |       |        | 1,136  |       |
| n-Heneicosano                             |          |       | 1,106 |        |        |        |       |        |        |       |
| 3-Metileno-ciclononeno                    |          |       | 1,053 | 1,011  |        |        | 1,106 |        |        |       |
| 14-Metil-pentadecanóico Ácido metil éster | 1,086    |       |       |        |        |        |       |        |        |       |
| Ácido pentadecanóico etil éster           |          |       |       |        |        |        |       |        | 7,311  |       |
| Ácido hexadecanóico metil éster           |          |       |       |        |        |        | 6,443 |        |        |       |
| Ácido hexadecanóico etil éster            | 7,814    | 2,965 | 4,900 | 6,157  | 8,803  | 6,978  | 7,206 | 6,941  | 7,274  |       |
| Ácido heptadecanóico metil éster          | 4,866    | 3,566 | 1,108 | 1,158  | 7,260  | 4,881  |       | 1,144  | 13,837 |       |
| Ácido 9,12-octadecadienóico metil éster   | 12,169   | 5,765 | 1,418 | 1,334  | 13,727 | 11,445 | 7,931 | 12,933 | 1,145  |       |
| Ácido 9-octadecenóico metil éster         | 16,354   | 5,547 | 7,466 | 11,945 | 9,589  | 12,379 | 8,592 | 17,507 | 10,467 | 1,904 |

Fonte: O Autor (2019).

Bio: bio-óleo, F1-3: Fração 1-3, D1-6: Destilado 1-6.

Tabela 6 – Lista dos componentes representativos das amostras obtidos por GC-MS (continuação).

| Composto                                  | Área (%) |       |       |        |        |        |        |        |        |       |
|-------------------------------------------|----------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
|                                           | Bio      | F 1   | F 2   | F 3    | D 1    | D 2    | D 3    | D 4    | D 5    | D 6   |
| Ácido 10-octadecanóico metil éster        | 21,841   |       | 7,853 | 10,059 | 15,184 | 16,861 | 12,873 | 11,843 | 15,894 | 1,840 |
| Ácido 11-octadecanóico metil éster        |          |       |       |        |        |        |        |        | 2,096  |       |
| Ácido octadecanóico metil éster           |          | 7,422 |       |        |        |        |        |        |        |       |
| Ácido nonanóico metil éster               | 2,770    |       | 1,541 | 2,557  | 3,357  | 2,424  | 2,046  | 1,593  | 2,790  |       |
| Ácido 9-octadecenóico etil éster          | 6,726    | 3,778 | 1,113 | 1,164  | 9,826  | 7,139  | 6,595  | 1,140  | 13,511 |       |
| Ácido octadecanóico etil éster            | 3,346    | 2,452 |       | 1,093  | 4,710  | 4,007  | 4,642  |        | 9,631  |       |
| Ácido eicosanóico metil éster             | 1,109    |       |       |        |        |        |        |        |        |       |
| Ácido 9-hexadecenóico etil éster          |          | 1,027 |       |        | 1,357  | 1,004  |        |        |        |       |
| Ácido docosanóico etil éster              |          |       |       |        |        | 1,036  |        |        | 1,192  |       |
| Ácido 12-metil-tetradecanóico metil éster |          |       |       |        |        |        | 1,060  |        | 1,935  |       |
| 6-Nonen-1-ol                              |          |       |       |        |        |        | 1,401  |        | 1,781  |       |
| 1-(E-11:Z-13)-Octadecatrieno              |          |       |       |        |        |        |        | 1,191  |        |       |

Fonte: O Autor (2019).

Bio: bio-óleo, F1-3: Fração 1-3, D1-6: Destilado 1-6.

Em relação aos compostos de interesse deste trabalho, dada sua importância para a indústria discutida no item 1.2, foi analisada sua seletividade à medida em que cada componente foi separado durante o fracionamento, conforme observado na Tabela 6.

Analisando a seletividade do furfural, observa-se que a Fração 3 obteve maior afinidade que as demais, ou seja, quando a água foi utilizada como solvente conseguiu-se uma maior quantidade de furfural. No entanto, os outros solventes, tolueno e metanol, também apresentaram uma boa seletividade para com o furfural. Os Destilados 1 e 2 provenientes da Fração 1 obtiveram seletividade semelhantes, indicando que a alteração das condições operacionais no destilador pouco influenciou na separação do furfural. Porém, o Destilado 3 originados pela Fração 2 apresentou uma maior seletividade em comparação com o Destilado 4. Já com a Fração 3 só foi obtido uma quantidade considerável ( $>1\%$  área cromatográfica) com o Destilado 6.

Portanto, para a obtenção de furfural proveniente deste bio-óleo, verificou-se que a extração com metanol seguido de destilação conforme as condições operacionais para o Destilado 3 foi a melhor opção. Mas, a extração com tolueno seguido de destilação conforme as condições operacionais para o Destilado 2 também apresentou boas condições de separação.

Para a seletividade do fenol, observou-se que a Fração 1 obteve maior afinidade. Assim, quando o tolueno é utilizado como solvente consegue extrair uma maior quantidade de fenol. Com o metanol, também foi observada uma boa seletividade para com o fenol. O Destilado 2 proveniente da Fração 1 obteve maior seletividade que o Destilado 1, indicando que o aumento da pressão de operação favoreceu a separação do fenol. Porém, os Destilados 3 e 4 originados pela Fração 2 apresentaram seletividade semelhantes. Contudo, o Destilado 6 obteve uma seletividade muito maior que o Destilado 5, ambos originados a partir da Fração 3. No geral observou-se que o aumento da pressão de operação na etapa de destilação acarretava em maiores valores de fenol na separação.

Logo, para a obtenção de fenol proveniente deste bio-óleo, verificou-se que a extração com tolueno seguido de destilação conforme as condições operacionais para o Destilado 2 foi a melhor opção, juntamente com a extração utilizando metanol seguido de destilação conforme as condições operacionais para o Destilado 4.

No que diz respeito ao levoglucosano, observou-se que a Fração 1 não o contém, ou seja, o levoglucosano não é extraído com tolueno, obtendo assim seletividade nula para sua fração e seus destilados. Verificou-se que a Fração 3 obteve maior seletividade em relação a Fração 2. O Destilado 4, proveniente da Fração 2, e o Destilado 6, originado pela Fração 3, foram os únicos destilados que contêm levoglucosano, apesar da baixa seletividade.

Assim, para a obtenção de levoglucosano proveniente deste bio-óleo, observou-se que a extração com metanol é a melhor opção, podendo também ser realizada a extração com água. Porém, a destilação a vácuo não influenciou em melhoria na separação do levoglucosano.

Também podemos identificar as composições do bio-óleo, das frações e dos destilados, em relação aos grupos funcionais presentes neles com suas respectivas áreas cromatográficas, conforme podemos visualizar na Tabela 7.

Tabela 7 - Áreas cromatográficas dos grupos funcionais das amostras.

| Grupos          | Área cromatográfica (%) |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                 | Bio                     | F 1   | F 2   | F 3   | D 1   | D 2   | D 3   | D 4   | D 5   | D 6   |
| Ácidos          | 80,10                   | 35,00 | 32,00 | 39,60 | 77,80 | 71,40 | 65,50 | 75,60 | 91,30 | 15,30 |
| Açúcares        | 2,40                    | 0,00  | 7,80  | 16,20 | 0,00  | 0,00  | 0,10  | 1,20  | 0,10  | 6,80  |
| Cetonas         | 4,30                    | 13,40 | 11,90 | 19,30 | 3,10  | 7,60  | 4,50  | 7,30  | 2,90  | 48,70 |
| Fenólicos       | 7,60                    | 32,70 | 27,20 | 10,40 | 5,70  | 11,40 | 2,20  | 9,00  | 1,20  | 16,20 |
| Furanos         | 3,50                    | 14,40 | 10,60 | 6,10  | 3,90  | 6,60  | 3,50  | 5,70  | 0,40  | 6,80  |
| Hidrocarbonetos | 2,10                    | 4,50  | 10,50 | 8,50  | 9,60  | 3,00  | 24,10 | 1,20  | 4,10  | 6,20  |

Fonte: O Autor (2019).

Bio: bio-óleo, F1-3: Fração 1-3, D1-6: Destilado 1-6.

Na amostra do bio-óleo, foram identificados ácidos carboxílicos de alto e baixo peso molecular (saturados ou insaturados; de cadeia linear ou aromáticos). A amostra possui diversos compostos fenólicos simples (um grupo funcional) e polifuncionais (mais de um grupo funcional formando parte da estrutura). Verificou-se também a presença de furanos, cetonas, hidrocarbonetos saturados de cadeia linear de alto peso molecular e açúcares como o levoglucosano.

Na Fração 1, obtida pela extração do bio-óleo com tolueno, observa-se a redução da quantidade de ácidos (mantendo os de cadeia longa em menor percentual), o aumento dos compostos fenólicos, furanos e cetonas, além da não extração de açúcares como o levoglucosano. Isto caracteriza uma fração mais leve, mais ácida e menos viscosa, como foi verificado pelas análises complementares.

Na Fração 2, obtida pela extração do bio-óleo com metanol, a quantidade de ácidos é similar a Fração 1. Alguns compostos fenólicos, furanos e cetonas são obtidos em maiores proporções quando comparados ao bio-óleo. Porém, há um aumento na quantidade de hidrocarbonetos de cadeia longa e compostos cíclicos, além da extração de açúcares como o levoglucosano, o que a torna uma fração mais ácida e viscosa.

Na Fração 3, obtida pela extração do bio-óleo com água, a quantidade de ácido é maior se comparada às demais frações. Compostos fenólicos e furanos são obtidos em menores proporções, e cetonas em maior quantidade, comparando com às demais frações. Uma maior

extração de açúcares como levoglucosano e uma menor quantidade de hidrocarbonetos de cadeia longa foi observada. O que corresponde a uma fração mais pesada e menos ácida.

No Destilado 1 e no Destilado 2 a composição é semelhante ao da Fração 1, uma vez que ambos são derivados dela. O Destilado 1 apresenta uma maior quantidade de ácidos e hidrocarbonetos de cadeia longa, enquanto o Destilado 2 possui uma maior quantidade de ácidos e compostos fenólicos. Ambas são mais leves e menos viscosas se comparadas à Fração 1, sendo a primeira um pouco mais ácida que a segunda.

No Destilado 3 e no Destilado 4 a composição é semelhante à da Fração 2, uma vez que ambos são derivados dela. O Destilado 3 tem uma maior quantidade de hidrocarbonetos de cadeia longa e ácidos, enquanto o Destilado 4 possui uma maior quantidade de ácidos, compostos fenólicos e cetonas. Ambas são mais leves e menos viscosas comparadas a Fração 2, porém a segunda é um pouco mais ácida que a primeira.

No Destilado 5 e no Destilado 6 a composição é semelhante ao da Fração 3, uma vez que ambos são derivados dela. O Destilado 5 apresenta uma maior quantidade de ácidos, hidrocarbonetos e cetonas, enquanto o Destilado 6 possui uma maior quantidade de cetonas, compostos fenólicos e ácidos. Ambas são mais leves e menos viscosas comparadas à Fração 3, porém a primeira é muito mais ácida que a segunda.

As separações realizadas no bio-óleo também indicam a possibilidade do fracionamento das amostras em faixas de compostos por famílias químicas. Assim, foram realizadas algumas análises físico-químicas para determinar as propriedades destas amostras, baseando-se no agrupamento de compostos similares em suas respectivas “classes”.

Como abordado anteriormente, o fracionamento do bio-óleo e o seu *upgrade* estão sendo largamente estudados para a produção de biocombustíveis e integração de processos em biorrefinarias. Principalmente, pela concentração dos compostos fenólicos presentes em sua constituição, que pretende substituir parcial ou totalmente o fenol petroquímico usado na formulação de resinas fenólicas.

#### 4.3 ANÁLISES COMPLEMENTARES

As análises complementares são análises físico-químicas que visam determinar de forma quantitativa e qualitativa as principais características e propriedades do bio-óleo, das frações e dos destilados. Esses dados são importantes para a determinação das melhores condições operacionais para otimização do processo e dos parâmetros necessários para o cálculo do escoamento e do armazenamento das mesmas. Na Tabela 8 são reportados os valores

médios obtidos para as análises de estabilidade à oxidação, índice de acidez, massa específica, teor de água e viscosidade cinemática e dinâmica, de todas as amostras.

Tabela 8 – Análises físico-químicas das amostras.

| Amostra     | Tempo de Indução (h) | Índice de Acidez (mg KOH/g amostra) | Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> ) | Teor de Água (%) | Viscosidade      |               |
|-------------|----------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|------------------|------------------|---------------|
|             |                      |                                     |                                       |                  | Cinemática (cSt) | Dinâmica (cP) |
| Bio-óleo    | 3,77                 | 31,495                              | 1,13603                               | 3,809            | 77,050           | 87,530        |
| Fração 1    | 6,62                 | 6,294                               | 0,88319                               | 0,367            | 0,588            | 0,519         |
| Fração 2    | 6,61                 | 10,507                              | 0,84980                               | 1,311            | 0,844            | 0,717         |
| Fração 3    | 6,65                 | 4,898                               | 1,01045                               | 8,957            | 0,624            | 0,630         |
| Destilado 1 | 2,52                 | 3,500                               | 0,87175                               | 0,061            | 0,556            | 0,485         |
| Destilado 2 | 2,63                 | 2,799                               | 0,87359                               | 0,115            | 0,548            | 0,479         |
| Destilado 3 | 0,93                 | 4,903                               | 0,81322                               | 0,606            | 0,558            | 0,454         |
| Destilado 4 | 1,25                 | 9,106                               | 0,83326                               | 0,861            | 0,590            | 0,492         |
| Destilado 5 | 7,52                 | 4,195                               | 1,00066                               | 6,196            | -                | -             |
| Destilado 6 | -                    | 7,684                               | 1,00755                               | 6,181            | -                | -             |

Fonte: O Autor (2019).

Para a análise de estabilidade à oxidação, as amostras foram analisadas conforme descrito no item 2.6. Nesta análise foi verificado o tempo de indução, medido em horas, que a amostra passa para começar a sofrer oxidação. Segundo a norma, o *endpoint* é alcançado quando a condutividade elétrica medida atinge 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Porém, para as amostras das frações e dos destilados, que já sofreram evaporações e perdas de compostos voláteis, a condutividade não alcançou tais valores. Portanto, foi indicado um período de análise de 24 horas como um novo *endpoint*, ou seja, a primeira condição a ser atingida sinalizava o término da análise. No Apêndice D pode-se visualizar os gráficos gerados pelo Rancimat para a obtenção do tempo de indução de todas as amostras.

Na literatura não foram encontrados resultados de estabilidade à oxidação para o bio-óleo, somente para biodiesel de diversas origens. Machado (2014), realizou o estudo de estabilidade à oxidação para biodiesel de soja e girassol, obtendo tempos de indução de 3,28 h e 1,54 h, respectivamente. Serqueira *et al.* (2014), avaliou a estabilidade à oxidação de misturas de biodiesel e dos próprios biodiesel sem mistura, obtendo tempos de indução para os biodieseis de algodão, canola e milho de 3,6 h, 11,17 h e 6,5 h, respectivamente. Assim, observa-se que o bio-óleo deste trabalho apresentou um bom tempo de indução, 3,77 h. Porém, são necessários estudos mais aprofundados para a determinação de estabilidade à oxidação de bio-óleo.

As frações por estarem imersas nos respectivos solventes apresentaram uma alta estabilidade à oxidação. Os destilados obtiveram comportamentos distintos de acordo com os

respectivos solventes que o formaram. Os destilados provenientes da Fração 1 apresentaram tempos de indução comparável ao do bio-óleo. Os destilados provenientes da Fração 2 foram os mais suscetíveis a oxidação apresentando baixos tempos de indução. Os destilados provenientes da Fração 3 apresentaram os maiores tempos de indução. Não foi realizada a análise do Destilado 6, devido à pouca quantidade de amostra disponível.

Para o índice de acidez, as amostras foram analisadas conforme descrito no item 2.7. De todas as amostras, apenas a referente ao bio-óleo foi necessário fazer uma diluição em etanol (1:50), pois devido a sua coloração escura não era possível detectar o ponto de equivalência.

Para o bio-óleo, o valor obtido ficou próximo ao reportado na literatura, 50-100 mg KOH/g óleo (QIANG, WEN-ZHI e XI-FENG, 2009), que utilizaram bio-óleo provenientes de diversas biomassas. Embora, Capunitan e Capareda (2013) tenham obtido um índice de 24,6 mg KOH/g óleo, para um bio-óleo de palha de milho. Garcia-Perez, Chaala e Roy (2002) obtiveram, para um bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar, um índice de 8,2 g NaOH/100 g óleo. Observa-se a redução do índice de acidez à medida que o bio-óleo é extraído com solvente e em seguida destilado. Os destilados provenientes da Fração 1 obtiveram os menores índices de acidez.

Para a determinação da massa específica, as amostras foram analisadas conforme descrito no item 2.8. Garcia-Perez, Chaala e Roy (2002) relataram em seu estudo sobre o bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar uma massa específica de 1,211 g/cm<sup>3</sup>. Rodríguez (2006) utilizou uma mistura de capim elefante com palha de cana-de-açúcar, e obteve uma massa específica de 1,129 g/cm<sup>3</sup>. Islam, Parveen e Haniu (2010) utilizaram um bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar obtendo uma massa específica de 1,15 g/cm<sup>3</sup>. O bio-óleo do presente trabalho apresentou uma massa específica comparável com os da literatura.

A Fração 3 e seus respectivos destilados apresentaram massa específica maior do que a unidade, tendo em vista que extraídas utilizando água como solvente. As Frações 1 e 2, e seus respectivos destilados, apresentaram massa específica semelhantes. Observou-se que as frações e os destilados possuem menores valores para a massa específica, uma vez que, ambas contêm os constituintes mais leves do bio-óleo. Essa redução é bastante importante, pois melhora a fluidez e a viscosidade do bio-óleo para fins de escoamento.

Para o cálculo do teor de água, as amostras foram analisadas conforme descrito no item 2.9. O bio-óleo utilizado neste trabalho contém um baixo teor de água, devido ao processo de condensação durante o processo de obtenção do bio-óleo por pirólise rápida. Mullen *et al.* (2010) obtiveram um teor de 5,94% para um bio-óleo de palha de milho, enquanto Garcia-Perez, Chaala e Roy (2002) relataram um teor de 13,8% para um bio-óleo de bagaço de cana-

de-açúcar. Islam, Parveen e Haniu (2010) obtiveram um teor de água de 11,6% para um bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar. Capunitan e Capareda (2013) obtiveram um teor de água de 20,3%, para um bio-óleo de palha de milho. As Frações 1 e 2, e seus respectivos destilados, apresentaram os menores teores de água, condizentes com o grau de pureza dos reagentes utilizados como solventes na etapa de extração.

A Fração 3, por ter utilizado água como solvente de extração, apresentou um teor mais elevado, e seus respectivos destilados também seguiram a mesma tendência. Contudo, esse aumento no teor de água pode levar a problemas de corrosão influenciando nas características das frações, bem como em sua qualidade.

Para a determinação da viscosidade cinemática, as amostras foram analisadas conforme descrito no item 2.10, que consiste na medição do tempo para um volume de um líquido sob gravidade fluir através do capilar de um viscosímetro. Geralmente, as viscosidades dos bio-óleos variam em ampla escala, 10 – 100 cP (QIANG, WEN-ZHI e XI-FENG, 2009). O bio-óleo deste trabalho apresentou uma viscosidade dentro da faixa esperada segundo a norma. Ambas frações e destilados obtiveram baixos valores de viscosidade, o que implica num melhor escoamento. Não foram realizadas as análises dos Destilados 5 e 6, devido à pouca quantidade de amostra disponível. Todos os resultados (realizados em duplicata) obtidos nas análises de índice de acidez, massa específica e teor de água estão apresentados no Apêndice E.

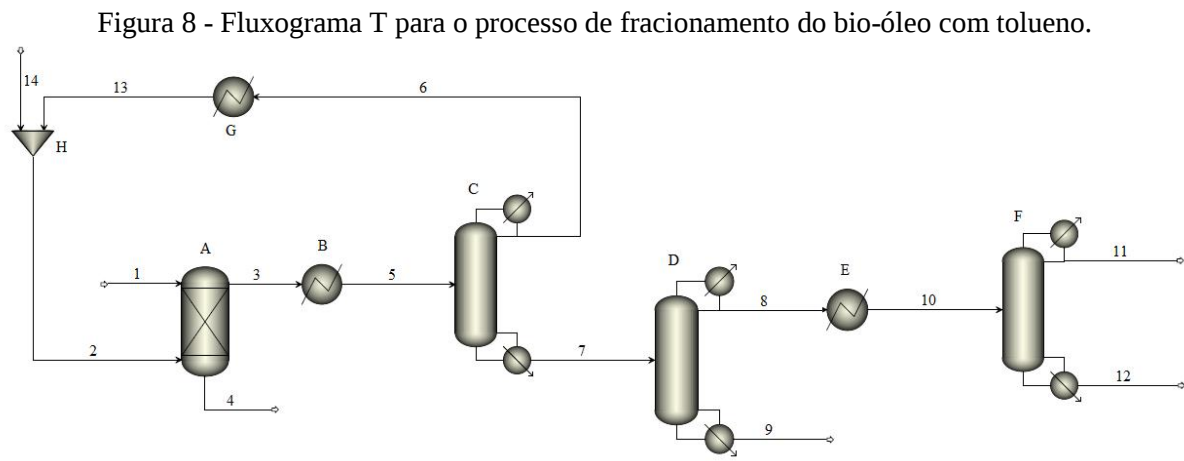
#### 4.4 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS

A simulação e modelagem dos processos de separação propostos, empregando os dados experimentais obtidos neste trabalho foram realizadas conforme descrito no item 2.11. Para tal foram gerados fluxogramas para o fracionamento do bio-óleo utilizando os solventes tolueno e metanol, porém devido as condições já mencionadas no item 3.1 não foi realizada a simulação do fracionamento do bio-óleo utilizando água como solvente.

Os componentes representativos utilizados para compor o bio-óleo são aqueles apresentados na Tabela 6, cuja composição na corrente de alimentação é dada em fração mássica, conforme mostrado na Tabela 3. Todos os valores apresentados na simulação (vazões, frações, etc.) estão em base mássica.

4.4.1 Simulação do fracionamento do bio-óleo usando tolueno

Nessa primeira simulação, assim como realizado experimentalmente, foi utilizado o tolueno com solvente na coluna de extração. Com isso foi montado o Fluxograma T apresentado na Figura 8, a fim de obter nas correntes finais frações com os principais componentes em maiores concentrações.



Fonte: O Autor (2019).

Tabela 9 - Unidades modulares do Fluxograma T.

| Bloco | Módulo         | Informações                                                                                                         |
|-------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A     | <i>Extract</i> | 10 estágios (adiabático); CC*: Levoglucosan; Pressão: 1 atm                                                         |
| B     | <i>Heater</i>  | Temperatura: 120°C; Pressão: 1 atm                                                                                  |
| C     | <i>RadFrac</i> | 10 estágios; Razão de refluxo: 2 (molar); Razão de vapor: 4 (molar); Alimentação: 2º estágio; Pressão: 50 Torr      |
| D     | <i>RadFrac</i> | 12 estágios; Razão de refluxo: 1,5 (molar); Razão de vapor: 3 (molar); Alimentação: 4º estágio; Pressão: 50 Torr    |
| E     | <i>Heater</i>  | Temperatura: 80°C; Pressão: 50 Torr                                                                                 |
| F     | <i>RadFrac</i> | 10 estágios; Razão de refluxo: 1,25 (molar); Razão de vapor: 2,5 (molar); Alimentação: 5º estágio; Pressão: 50 Torr |
| G     | <i>Heater</i>  | Temperatura: 60°C; Pressão: 1 atm                                                                                   |
| H     | <i>Mixer</i>   | Temperatura: 60°C; Pressão: 1 atm                                                                                   |

Fonte: O Autor (2019).

\*CC: componente chave

A Tabela 9 mostra a descrição das unidades modulares usadas na montagem do Fluxograma T, ou seja, os blocos que representam as operações pertinentes e seus parâmetros para que as separações sejam realizadas. O processo conta com três colunas de destilação, uma coluna de extração, três trocadores de calor e um misturador.

A primeira operação de separação do bio-óleo é uma coluna de extração (bloco A), na qual é alimentada pela corrente 1 (bio-óleo) no topo e a corrente 2 (solvente puro) no fundo,

ambas a 60°C. Na extração com tolueno, quase que a totalidade dos componentes presentes no bio-óleo são extraídos deixando a coluna pela corrente 3 (extrato), restando apenas os compostos insolúveis em tolueno que saem pelo fundo da coluna na corrente 4 (refinado).

Na corrente 4 observa-se a presença do levoglucosano compondo 34,1% dessa corrente, sendo o restante água e traços de solvente. A fração de levoglucosano presente na corrente de saída do extrator equivale a uma recuperação de 99,7% em relação ao bio-óleo. Portanto, a partir da corrente 4 obtêm-se uma fração rica em levoglucosano, um composto que pode ser utilizado na fermentação de açúcares ou na síntese de polímeros quirais.

A corrente 3 em seguida é levada a um trocador de calor (bloco B) elevando a temperatura da mistura para 120°C, tendo como saída a corrente 5 que contém duas fases, composta por 17% de vapor e 83% de líquido. A corrente 5 alimenta uma coluna de destilação (bloco C), operando na pressão de 50 Torr, com entrada no segundo estágio. Pelo topo temos a corrente 6 que, após condensação, contém 96,8% de solvente em sua composição. Os demais componentes são retirados pelo fundo, pela corrente 7, que alimenta outra coluna de destilação (bloco D), na mesma pressão, com entrada no quarto estágio.

A corrente 8, representa a saída de topo do bloco D e possui em sua composição furanos, compostos fenólicos e o que restou do solvente. A saída de fundo deste bloco, fornece a corrente 9, que contém 99,2% de ácidos em sua composição. Esses compostos possuem diversas aplicações nas indústrias de alimentos, tintas, fertilizantes e cosméticos.

A corrente 8 passa por um trocador de calor (bloco E) para que a temperatura da mistura atinja 80°C, tendo como saída a corrente 10 que contém duas fases, composta por 68% de vapor e 32% de líquido. A última coluna de destilação (bloco F) é alimentada pela corrente 10 no quinto estágio, e opera a uma pressão de 50 Torr.

A corrente 11 é a saída de topo do bloco F, composta por furanos (24,8%) e cetonas (33,1%). Como um dos compostos de interesse o furfural, presente nesta corrente, pode ser aplicado na síntese de polímeros como fibras de vidro e resinas de aviação e como solvente na extração de aromáticos em refinarias de petróleo. A corrente 12 é a saída de fundo do bloco F, composta por fenólicos (42,9%) e alguns hidrocarbonetos. Os compostos fenólicos possuem uma ampla aplicação, desde desinfetantes e antissépticos até medicamentos, corantes e resinas.

A corrente 6 passa por um trocador de calor (bloco G), aumentando sua temperatura para 60°C, formando a corrente 13. Foi adicionada a corrente 14 que, juntamente com a corrente 13, foram introduzidas em um misturador (bloco H) para formar a nova corrente 2 e fechar o reciclo. A vazão da corrente 14 foi computada de forma a conservar o balanço de massa no misturador. Neste processo, após o reciclo, são recuperados 95,1% do solvente.

Utilizou-se da ferramenta *Design Spec* do Aspen Plus que, ao indicar a condição desejada forneceu a quantidade de solvente necessária a ser adicionada no processo. A especificação fixada no *Design Spec* foi de uma extração de 80% de furanos, uma vez que durante os experimentos utilizando o tolueno como solvente mais destes compostos eram extraídos. Com isso, o *software* recalculou a vazão de solvente na entrada para 100 kg/h em comparação aos 500 kg/h inicialmente computados, equivalente a uma economia de 80% na quantidade de solvente.

No processo descrito pelo Fluxograma T, as correntes de interesse são as de número 4, 9, 11, 12 e 13. As composições destas correntes estão descritas na Tabela 10, estando em negrito os componentes de interesse na respectiva corrente. As composições e propriedades de todas as correntes existentes no Fluxograma T podem ser visualizadas no Apêndice F.

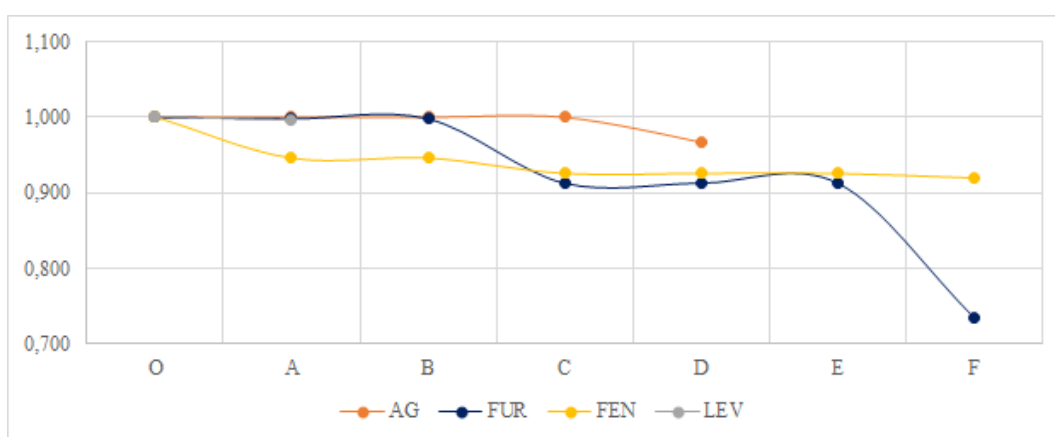
Tabela 10 - Composição das correntes de saída do Fluxograma T.

| Composto                                           | Correntes    |              |              |              |              |
|----------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                                                    | 4            | 9            | 11           | 12           | 13           |
| Água                                               | 0,542        | -            | -            | -            | 0,008        |
| 2-Furancarboxialdeído (Furfural)                   | 0,001        | -            | <b>0,043</b> | -            | 0,001        |
| 4-Hidróxi-4-metil-2-pentanona                      | 0,060        | -            | <b>0,247</b> | 0,007        | 0,014        |
| Fenol                                              | 0,001        | -            | 0,002        | <b>0,086</b> | -            |
| 3-Metil-1,2-ciclopentanodiona                      | 0,007        | -            | <b>0,085</b> | 0,001        | 0,006        |
| 2-Metóxi-fenol (Guaiacol)                          | 0,003        | -            | 0,001        | <b>0,059</b> | -            |
| 2-Etil-fenol (o-Etil-fenol)                        | -            | -            | -            | <b>0,079</b> | -            |
| 2,3-Dihidro-benzofuran                             | -            | -            | <b>0,204</b> | 0,060        | 0,002        |
| 4-Etenil-2-metóxi-fenol                            | -            | -            | -            | <b>0,105</b> | -            |
| 2,6-Dimetóxi-fenol (Siringol)                      | 0,036        | -            | -            | <b>0,057</b> | -            |
| Isoeugenol                                         | -            | -            | -            | <b>0,044</b> | -            |
| 1,6-Anidro- $\beta$ -D-glucopiranos (Levoglucoano) | <b>0,341</b> | -            | -            | 0,001        | -            |
| n-Tetradecano                                      | -            | -            | 0,004        | 0,058        | -            |
| Dietil phtalato                                    | -            | -            | -            | 0,212        | -            |
| n-Docosano                                         | -            | 0,008        | -            | -            | -            |
| Ácido tetradecanóico metil éster                   | -            | -            | -            | 0,070        | -            |
| Ácido hexadecanóico metil éster                    | -            | <b>0,091</b> | -            | 0,087        | -            |
| Ácido hexadecanóico etil éster                     | -            | <b>0,064</b> | -            | 0,008        | -            |
| Ácido heptadecanóico metil éster                   | -            | <b>0,161</b> | -            | 0,007        | -            |
| Ácido 9,12-octadecadienóico metil éster            | -            | <b>0,218</b> | -            | 0,002        | -            |
| Ácido 9-octadecenóico metil éster                  | -            | <b>0,288</b> | -            | 0,002        | -            |
| Ácido octadecanóico metil éster                    | -            | <b>0,037</b> | -            | -            | -            |
| Ácido 9,12-octadecadienóico etil éster             | -            | <b>0,089</b> | -            | -            | -            |
| Ácido 9-octadecenóico etil éster                   | -            | <b>0,044</b> | -            | -            | -            |
| Ácido 2,2-dimetil-decanóico                        | -            | -            | -            | 0,053        | -            |
| Tolueno                                            | 0,008        | -            | 0,414        | -            | <b>0,968</b> |

Fonte: O Autor (2019).

A Figura 9 apresenta o gráfico com os perfis das frações recuperadas para os compostos de interesse em função dos equipamentos utilizados no processo para o Fluxograma T. Nesse gráfico o eixo das abscissas indica os equipamentos (A, B, etc.) que compõem o processo, conforme descrito na Tabela 9. O ponto O representa a condição de alimentação, no qual todos os componentes possuem as quantidades máximas que entram no processo. Os perfis dos compostos de interesse são indicados na Figura 10 como: ácidos graxos (AG), furanos (FUR), fenólicos (FEN) e levoglucosano (LEV).

Figura 9 - Perfil de recuperação dos compostos de interesse do Fluxogramas T.



Fonte: O Autor (2019).

Podemos verificar que neste processo a recuperação de ácidos graxos, furanos, fenólicos e levoglucosano são 96,6%, 73,5%, 92,0% e 99,7%, respectivamente. Observa-se que uma pequena parte dos ácidos graxos são perdidos durante a primeira destilação, no bloco C. No entanto, as maiores perdas acontece na separação dos furanos na última destilação, no bloco F, principalmente devido a dificuldade de separação entre o furfural e os compostos fenólicos. Contudo, num aspecto geral, as taxas de recuperação durante as separações foram altas.

Além das quantidades de produtos recuperados nas correntes finais após as separações, um importante indicador para a eficiência do processo é a análise energética. No processo descrito há apenas o uso de equipamentos em que as separações ocorrem devido à mudança de fases em equilíbrio, portanto a energia necessária para que as separações sejam realizadas se dá na forma de transferência de calor. Assim, as quantidades de calor requeridas ou liberadas pelos equipamentos no processo podem ser visualizadas na Tabela 11.

Para um bom aproveitamento energético deve-se utilizar dos calores fornecidos por alguns equipamentos durante o processo para suprir os calores que devem ser fornecidos aos outros com o uso de utilidades.

Tabela 11 - Requisito de calor para o Fluxograma T.

| Bloco | Módulo  | Calor liberado (kJ/h) | Calor requerido (kJ/h) |
|-------|---------|-----------------------|------------------------|
| B     | Heater  |                       | 31314,7                |
| C     | RadFrac | -139550,0*            | 103569,0**             |
| D     | RadFrac | -32233,1*             | 58140,7**              |
| E     | Heater  |                       | 3045,01                |
| F     | RadFrac | -11759,9*             | 10294,6**              |
| G     | Heater  |                       | 10149,8                |
| Total |         | -183543,0             | 216513,81              |

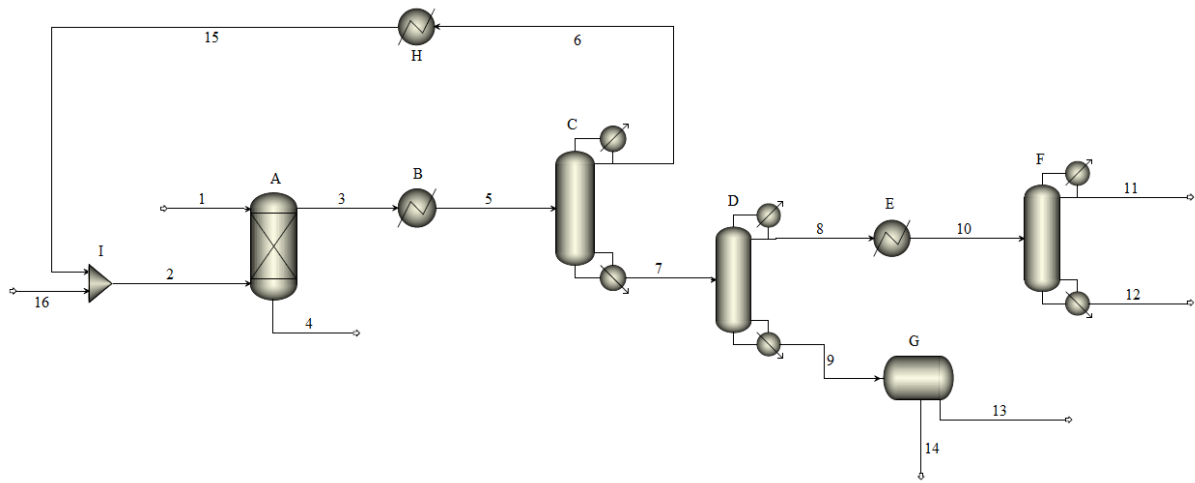
Fonte: O Autor (2019).

\*condensador; \*\*reboiler

4.4.2 Simulação do fracionamento do bio-óleo usando metanol

A segunda simulação foi realizada utilizando o metanol com solvente na coluna de extração. Assim, foi montado o Fluxograma M apresentado na Figura 10, com o objetivo de obter nas correntes finais frações com os principais componentes em maiores concentrações.

Figura 10 - Fluxograma M para o processo de fracionamento do bio-óleo com metanol.



Fonte: O Autor (2019).

A Tabela 12 mostra a descrição das unidades modulares usadas na montagem do Fluxograma M, com informações sobre os blocos que representam as operações pertinentes para que as separações sejam realizadas. O processo conta com três colunas de destilação, uma coluna de extração, três trocadores de calor, um decantador e um misturador.

Assim como no fracionamento com tolueno, a primeira operação de separação do bio-óleo é uma coluna de extração (bloco A), na qual é alimentada pela corrente 1 (bio-óleo) no topo e a corrente 2 (solvente puro) no fundo, ambas a 60°C. Na extração com metanol, quase que a totalidade dos componentes presentes no bio-óleo são extraídos deixando a coluna pela

corrente 3 (extrato), restando metanol e um pouco de água que saem pelo fundo da coluna na corrente 4 (refinado).

Tabela 12 - Unidades modulares do Fluxograma M.

| <b>Bloco</b> | <b>Módulo</b>   | <b>Informações</b>                                                                                               |
|--------------|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A            | <i>Extract</i>  | 10 estágios (adiabático); CC*: Docosano; Pressão: 1 atm                                                          |
| B            | <i>Heater</i>   | Temperatura: 120°C; Pressão: 1 atm                                                                               |
| C            | <i>RadFrac</i>  | 10 estágios; Razão de refluxo: 0,5 (molar); Razão de vapor: 4 (molar); Alimentação: 5º estágio; Pressão: 50 Torr |
| D            | <i>RadFrac</i>  | 12 estágios; Razão de refluxo: 1 (molar); Razão de vapor: 2,5 (molar); Alimentação: 5º estágio; Pressão: 50 Torr |
| E            | <i>Heater</i>   | Temperatura: 80°C; Pressão: 50 Torr                                                                              |
| F            | <i>RadFrac</i>  | 10 estágios; Razão de refluxo: 1 (molar); Razão de vapor: 2 (molar); Alimentação: 5º estágio; Pressão: 50 Torr   |
| G            | <i>Decanter</i> | Temperatura: 70°C; Pressão: 50 Torr                                                                              |
| H            | <i>Heater</i>   | Temperatura: 60°C; Pressão: 1 atm                                                                                |
| I            | <i>Mixer</i>    | Temperatura: 60°C; Pressão: 1 atm                                                                                |

Fonte: O Autor (2019).

\*CC: componente chave

Na corrente 4 observa-se a presença majoritária do metanol compondo 98,8% dessa corrente, sendo o restante água. A corrente 3 em seguida é levada a um trocador de calor (bloco B) elevando a temperatura da mistura para 120°C, tendo como saída a corrente 5 que contém duas fases, composta por 95% de vapor e 5% de líquido. A corrente 5 alimenta uma coluna de destilação (bloco C), operando na pressão de 50 Torr, com entrada no quinto estágio. Pelo topo temos a corrente 6 que, após condensação, contém 97,6% de solvente em sua composição. Os demais componentes são retirados pelo fundo, pela corrente 7, que alimenta outra coluna de destilação (bloco D), na mesma pressão, com entrada também no quinto estágio.

A corrente 8, representa a saída de topo do bloco D e possui em sua composição furanos, compostos fenólicos e o que restou do solvente. A saída de fundo deste bloco, fornece a corrente 9, que contém ácidos graxos e levoglucosano em sua composição. A corrente 8 passa por um trocador de calor (bloco E) para que a temperatura da mistura atinja 80°C, tendo como saída a corrente 10 que contém duas fases, composta por 40% de vapor e 60% de líquido. A última coluna de destilação (bloco F) é alimentada pela corrente 10 no quinto estágio, e opera a uma pressão de 50 Torr.

A corrente 11 é a saída de topo do bloco F, composta por furanos (27,6%) e cetonas (56,6%). A corrente 12 é a saída de fundo do bloco F, composta por fenólicos (45%) e alguns hidrocarbonetos. A corrente 9 é enviada a um decantador (bloco G), que fornece duas correntes:

a primeira, corrente 13, é composta por 99,8% de levoglucosano; e a segunda, corrente 14, é composta por 98,7% de ácidos graxos.

A corrente 6 passa por um trocador de calor (bloco H), aumentando sua temperatura para 60°C, formando a corrente 15. Foi adicionada a corrente 16 que, juntamente com a corrente 15, foram introduzidas em um misturador (bloco I) para formar a nova corrente 2 e fechar o reciclo. A vazão da corrente 16 foi computada de forma a conservar o balanço de massa no misturador. Com o solvente coletado na corrente 4, utilizando-o na corrente 16 neste processo, após o reciclo, obtemos uma recuperação de 99,8% do solvente.

Tabela 13 - Composição das correntes de saída do Fluxograma M.

| Composto                                    | Correntes    |              |              |              |              |
|---------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                                             | 11           | 12           | 13           | 14           | 15           |
| Água                                        | 0,148        | -            | -            | -            | 0,023        |
| 2-Furancarboxialdeído (Furfural)            | <b>0,069</b> | -            | -            | -            | -            |
| 4-Hidróxi-4-metil-2-pentanona               | <b>0,438</b> | 0,012        | -            | -            | -            |
| Fenol                                       | -            | <b>0,087</b> | -            | -            | -            |
| 3-Metil-1,2-ciclopentanodiona               | <b>0,128</b> | 0,002        | -            | -            | 0,001        |
| 2-Metóxi-fenol (Guaiacol)                   | -            | <b>0,061</b> | -            | -            | -            |
| 2-Etil-fenol (o-Etil-fenol)                 | -            | <b>0,078</b> | -            | -            | -            |
| 2,3-Dihidro-benzofuran                      | <b>0,207</b> | 0,131        | -            | -            | -            |
| 4-Etenil-2-metóxi-fenol                     | -            | <b>0,103</b> | -            | -            | -            |
| 2,6-Dimetóxi-fenol (Siringol)               | -            | <b>0,078</b> | -            | -            | -            |
| Isoeugenol                                  | -            | <b>0,043</b> | -            | -            | -            |
| 1,6-Anidro-β-D-glucopiranos (Levoglucosano) | -            | 0,004        | <b>0,998</b> | -            | -            |
| n-Tetradecano                               | 0,005        | 0,058        | -            | -            | -            |
| Dietil phtalato                             | -            | 0,174        | 0,002        | 0,005        | -            |
| n-Docosano                                  | -            | -            | -            | 0,008        | -            |
| Ácido tetradecanóico metil éster            | -            | 0,067        | -            | -            | -            |
| Ácido hexadecanóico metil éster             | -            | 0,036        | -            | <b>0,097</b> | -            |
| Ácido hexadecanóico etil éster              | -            | 0,005        | -            | <b>0,063</b> | -            |
| Ácido heptadecanóico metil éster            | -            | 0,006        | -            | <b>0,159</b> | -            |
| Ácido 9,12-octadecadienóico metil éster     | -            | 0,001        | -            | <b>0,215</b> | -            |
| Ácido 9-octadecenóico metil éster           | -            | 0,001        | -            | <b>0,284</b> | -            |
| Ácido octadecanóico metil éster             | -            | -            | -            | <b>0,037</b> | -            |
| Ácido 9,12-octadecadienóico etil éster      | -            | -            | -            | <b>0,088</b> | -            |
| Ácido 9-octadecenóico etil éster            | -            | -            | -            | <b>0,043</b> | -            |
| Ácido 2,2-dimetil-decanóico                 | -            | 0,051        | -            | -            | -            |
| Metanol                                     | 0,006        | -            | -            | -            | <b>0,976</b> |

Fonte: O Autor (2019).

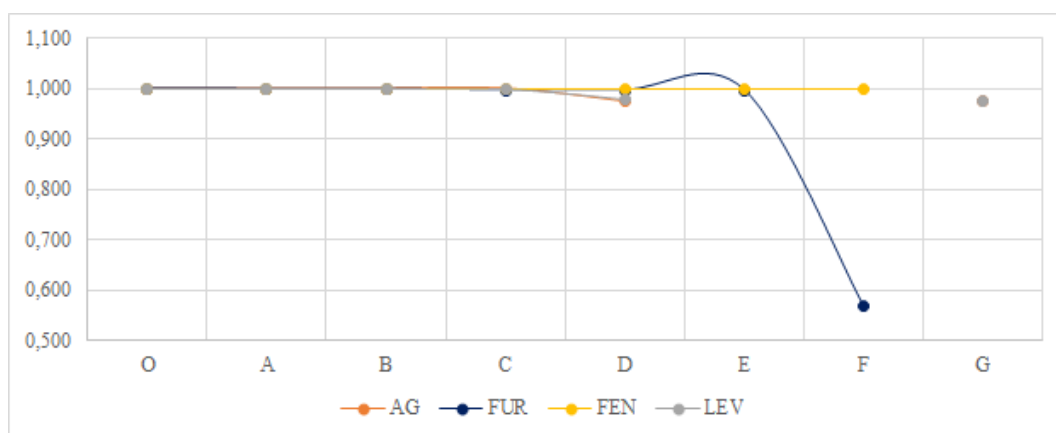
Utilizou-se da ferramenta *Design Spec* do Aspen Plus que, ao indicar a condição desejada forneceu a quantidade de solvente necessária a ser adicionada no processo. A especificação fixada no *Design Spec* foi de uma extração de 60% de furanos, uma vez que durante os experimentos utilizando o tolueno como solvente mais destes compostos eram

extraídos. Com isso, o *software* recalculou a vazão de solvente na entrada para 470 kg/h em comparação aos 500 kg/h inicialmente computados, equivalente a uma economia de apenas 6% na quantidade de solvente.

No processo descrito pelo Fluxograma M, as correntes de interesse são as de número 11, 12, 13, 14 e 15. As composições destas correntes estão descritas na Tabela 13, estando em negrito os componentes de interesse na respectiva corrente. As composições e propriedades de todas as correntes existentes no Fluxograma M podem ser visualizadas no Apêndice F.

A Figura 11 apresenta o gráfico com os perfis das frações recuperadas para os compostos de interesse em função dos equipamentos utilizados no processo para o Fluxograma M. Nesse gráfico o eixo das abscissas também indica os equipamentos (A, B, etc.) que compõem o processo, conforme descrito na Tabela 12. O ponto O novamente representa a condição de alimentação, no qual todos os componentes possuem as quantidades máximas que entram no processo. Os perfis dos compostos de interesse são indicados na Figura 11 como: ácidos graxos (AG), furanos (FUR), fenólicos (FEN) e levoglucosano (LEV).

Figura 11 - Perfil de recuperação dos compostos de interesse do Fluxograma M.



Fonte: O Autor (2019).

Observamos que a recuperação de ácidos graxos, furanos, fenólicos e levoglucosano são 97,5%, 56,8%, 99,8% e 97,5%, respectivamente. O salto apresentado no gráfico para as taxas de AG e LEV se dá pois após o equipamento D sua corrente é enviada ao equipamento G. Observa-se uma menor recuperação de furanos em comparação com o fracionamento utilizando tolueno como solvente, devido a menor capacidade de extração do metanol. Novamente, durante na última destilação, no bloco F, houveram as maiores perdas de furanos devido a dificuldade de separação entre o furfural e os compostos fenólicos. Contudo, num aspecto geral, as taxas de recuperação durante as separações também foram altas.

Nesse processo, a quantidade de calor requerido ou liberado pelos equipamentos podem ser visualizadas na Tabela 14. Representando um consumo energético 283,95% maior do que o processo de fracionamento com tolueno.

Tabela 14 - Requisito de calor para o Fluxograma M.

| <b>Bloco</b> | <b>Módulo</b>   | <b>Calor liberado (kJ/h)</b> | <b>Calor requerido (kJ/h)</b> |
|--------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|
| B            | <i>Heater</i>   | -                            | 383196,0                      |
| C            | <i>RadFrac</i>  | -536820,0*                   | 106063,0**                    |
| D            | <i>RadFrac</i>  | -30708,7*                    | 62545,7**                     |
| E            | <i>Heater</i>   | -                            | 15149,5                       |
| F            | <i>RadFrac</i>  | -20796,5*                    | 6952,24**                     |
| G            | <i>Decanter</i> | -179,8                       | -                             |
| H            | <i>Heater</i>   | -                            | 40885,3                       |
| <b>Total</b> |                 | -588505,0                    | 614791,74                     |

Fonte: O Autor (2019).

\*condensador; \*\*reboiler

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada a caracterização do bio-óleo obtido pela pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar, no qual foi submetido ao processo de extração com solvente, seguido de destilação a vácuo, para o fracionamento de compostos de interesse industrial.

Após a realização dos experimentos e simulações, verificou-se que foram obtidas frações com os compostos de interesse, a destacar: ácidos graxos, furanos, fenólicos e levoglucosano. Quanto à extração com o solvente, verificou-se que os principais compostos de interesse no bio-óleo foram extraídos em quantidades distintas, de acordo com o solvente utilizado. Destaca-se que, quando tolueno foi utilizado como solvente, não foram extraídos compostos lignocelulósicos e açúcares (como o levoglucosano), diferente de quando o metanol e a água foram usados, solubilizando tais compostos. Na extração com metanol, observou-se uma maior extração de ácidos e cetonas.

No destilador a vácuo, as frações foram destiladas com recuperações distintas. As frações derivadas da extração com tolueno apresentaram altos volumes de destilado, de 87,5%, em média. Aquelas derivadas da extração com metanol obtiveram, em média, 45% de destilado. Já as frações obtidas pela extração com água não foram consideradas satisfatórias, com volumes de destilado de 20%, em média. Observou-se um aumento no volume de destilado quando se aplicou um aumento de pressão no processo de destilação, exceto para as frações extraídas com água. Contudo, o uso da água como solvente não obteve resultados satisfatórios, tornando desprezível, portanto, uma simulação sobre o processo.

Em relação a identificação dos componentes para o bio-óleo, frações e destilados, realizados pelo GC-MS, foi obtida uma quantidade superior a 80% de picos identificados. Foram identificados no bio-óleo compostos fenólicos, furanos, cetonas, ácidos, hidrocarbonetos e açúcares. A Fração 1 apresentou em sua maioria ácidos (35%) compostos fenólicos (32,7%). A Fração 2 possui mais ácidos (32%), compostos fenólicos (27,2%) e a adição de açúcares, como o levoglucosano (7,8%). A Fração 3 possui maiores quantidades de ácidos (39,6%), cetonas (19,3%) e açúcares (16,2%). Os destilados obtiveram composição semelhante as de suas respectivas frações originárias.

Para a análise de estabilidade à oxidação, o bio-óleo obteve um resultado de 3,77 horas, indicando um bom tempo. No caso das frações, foram observados tempos de indução superiores a 6 horas, enquanto que para os destilados em torno de 2 horas. Contudo, devido à sua composição heterogênea, fazem-se necessários estudos mais aprofundados com relação a esta análise.

Para a análise do índice de acidez, o bio-óleo apresentou um valor de 31,49 g KOH/g amostra, que é alto, mas justificado pela quantidade de compostos ácidos e oxigenados que ele contém. As frações obtidas tiveram o nível de acidez reduzido, principalmente pelos solventes que as compõem. Os destilados obtiveram índices semelhantes às de suas respectivas frações, com leve redução.

A massa específica determinada para o bio-óleo foi de 1,136 g/cm<sup>3</sup>, que está de acordo com o reportado na literatura. A massa específica das frações e dos destilados foram menores, o que torna as frações obtidas mais leves. Todas as amostras obtiveram baixos teores de água, exceto a Fração 3 e seus destilados (que são provenientes da extração com água), com valores próximos a 10%. Apesar do bio-óleo ter uma alta viscosidade cinemática, no valor de 77,05 mm<sup>2</sup>/s, as frações e os destilados apresentaram baixas viscosidades cinemáticas, todas menores que 1 mm<sup>2</sup>/s, caracterizando frações mais fluidas, o que facilita o escoamento em tubulações.

Com a simulação do processo de fracionamento do bio-óleo conseguiu-se obter taxas de recuperação distintas, para os compostos de interesse, de acordo com o fluxograma utilizado. Na extração utilizando tolueno como solvente foram obtidas, nas correntes de saída, frações para os ácidos graxos, os furanos, os compostos fenólicos e o levoglucosano com recuperação de 96,6%, 73,5%, 92,0% e 99,7% em relação ao bio-óleo, respectivamente. Com a quantidade de solvente necessária reduzida em 80%, e taxa de reuso de 95,1%.

Para o processo utilizando metanol como solvente, as correntes finais apresentaram frações de ácidos graxos, furanos, compostos fenólicos e levoglucosano com recuperação de 97,5%, 56,8%, 99,8% e 97,5% em relação ao bio-óleo, respectivamente. Porém, a quantidade de solvente utilizado foi reduzida em apenas 6%, com uma taxa de reuso do solvente de 99,8%.

A energia necessária para a realização dos processos de fracionamento do bio-óleo com tolueno e metanol, foram de 216513,81 kJ/h e 614791,74 kJ/h, respectivamente. Através de uma integração energética, a quantidade de calor requerida nos processos pode ser reduzida. Assim, verificando-se a conversão de separação e a carga energética do fracionamento, o processo utilizando tolueno obteve melhores resultados.

Perante os resultados apresentados, todas as análises físico-químicas foram condizentes com os da literatura. A principal contribuição deste trabalho foi o estudo experimental e de simulação para a recuperação de componentes de valor comercial, tais como ácidos graxos, furanos, compostos fenólicos e levoglucosano.

Como sugestões para trabalhos futuros podemos citar:

- Realizar a comparação entre dois ou mais tipos de bio-óleo no processo de fracionamento;
- Utilizar a extração com uma mistura de solventes ou duas extrações seguidas com solventes distintos;
- Realizar uma destilação fracionada ou obter destilados divididos em faixas para as frações, por exemplo: 0-25%, 25-50%, etc.;
- Realizar análises adicionais para as propriedades do bio-óleo, tais como: composição elementar, ponto de fulgor, etc.;
- Realizar a integração energética do processo com o uso de utilidades;
- Realizar a análise de viabilidade econômica da planta.

## REFERÊNCIAS

- ABOU-YOUSEF, H., HASSAN, E. B. Efficient utilization of aqueous phase bio-oil to furan derivatives through extraction and sugars conversion in acid-catalyzed biphasic system. **Fuel**. v. 137, p. 115-121, 2014.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. 3. ed. Brasília: ANEEL, 2008.
- AHMED, N., ZEESHAN, M., IQBAL, N., FAROOQ, M. Z., SHAH, S. A. Investigation on bio-oil yield and quality with scrap tire addition in sugarcane bagasse pyrolysis. **Journal of Cleaner Production**. v. 196, p. 927-934, 2018.
- AL-MALAH, K. I. M. **Aspen plus: chemical engineering applications**. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons Inc., 2017.
- AMANI, P., AMANI, M., AHMADI, G., MAHIAN, O., WONGWISES, S. A critical review on the use of nanoparticles in liquid-liquid extraction. **Chemical Engineering Science**. v. 183, p. 148-176, 2018.
- AMEN-CHEN, C., PAKDEL, H., ROY, C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review. **Bioresource Technology**. v. 79, p. 277-299, 2001.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D445-06**. Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity), 2006.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D974-14**. Standard test method for acid and base by color-indicator titration, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1160-18**. Standard test method for distillation of petroleum products at reduced pressure, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4052-15**. Standard test method for density, relative density, and API gravity of liquids by digital density meter, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6304-07**. Standard test method for determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **O desempenho da indústria química brasileira**. Brasília: ABIQUIM, 2018.
- AYSU, T., DURAK, H. Bio-oil production via catalytic supercritical liquefaction of Syrian mesquite (*Prosopis farcta*). **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 109, p. 26-34, 2016.

BARRETO, C. C. K. **Avaliação da estabilidade de bio-óleo obtido a partir de óleo de soja durante armazenamento**. 2009. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

BHARTI, A., BANERJEE, T. Enhancement of bio-oil derived chemicals in aqueous phase using ionic liquids: Experimental and COSMO-SAC predictions using a modified hydrogen bonding expression. **Fluid Phase Equilibria**, v. 400, p. 27-37, 2015.

BHATTARAI, H., SAIKAWA, E., WAN, X., ZHU, H., RAM, K., GAO, S., KANG, S., ZHANG, Q., ZHANG, Y., WU, G., WANG, X., KAWAMURA, K., FU, P., CONG, Z. Levoglucosan as a tracer of biomass burning: Recent progress and perspectives. **Atmospheric Research**, v. 220, p. 20-33, 2019.

BONDI, A. **Physical Properties of molecular liquids, crystals and glasses**. New York: Wiley, 1968.

BOUCHER, M. E., CHAALA, A., ROY, C. Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part I: Properties of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase. **Biomass and Bioenergy**, v. 19, p. 337-350, 2000.

BRASIL. Ministério do Planejamento. **Projeto apoio aos diálogos setoriais união européia**. Disponível em: [www.sectordialogues.org](http://www.sectordialogues.org). Acesso em: 8 out. 2019.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p. 87-102, 2003.

BRIDGWATER, A.V. Biomass fast pyrolysis. **Thermal Science**, v. 8, p. 21-49, 2004.

BRIDGWATER, T. Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, p. 1755-1768, 2006.

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

BRIDGWATER, A. V., PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 1-73, 2000.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. **BS EN 14112**. Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), 2016.

BUTLER, E., DEVLIN, G., MEIER, D., MCDONNELL, K. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 4171-4186, 2011.

CAO, J., ZHAO, X., MORISHITA, K., WEI, X., TAKARADA, T. Fractionation and identification of organic nitrogen species from bio-oil produced by fast pyrolysis of sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7648-7652, 2010.

CAPUNITAN, J. A., CAPAREDA, S. C. Characterization and separation of corn stover bio-oil by fractional distillation. **Fuel**, v. 112, p. 60-73, 2013.

CARAZZA, F., REZENDE, M. E. A., PASA, V. M. D., LESSA, A. Fractionation of wood tar. **Advances in Thermochemical Biomass Conversion**, v. 1, p. 1465-1474, 1994.

CARDOSO, A. R. T., CONRADO, N. M., KRAUSE, M. C., BJERK, T. R., KRAUSE, L. C., CARAMÃO, E. B. Chemical characterization of the bio-oil obtained by catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse (industrial waste) from the species *Erianthus Arundinaceus*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, 2019.

CASTELLO, D., PEDERSEN, T. H., ROSENDAHL, L. A. Continuous hydrothermal liquefaction of biomass: A critical review. **Energies**, v. 11, p. 3165-3200, 2018.

CHAIWAT, W., GUNAWAN, R., GHOLIZADEH, M., Li, X., LIEVENS, C., HU, X., WANG, Y., MOURANT, D., ROSSITER, A., BROMLY, J., LI, C. Upgrading of bio-oil into advanced biofuels and chemicals. Part II. Importance of hold up of heavy species during the hydrotreatment of bio-oil in a continuous packed-bed catalytic reactor. **Fuel**, v. 112, p. 302-310, 2013.

CHAIWONG, K., KIATSIRIROAT, T., VORAYOS, N., THARARAX, C. Study of bio-oil and bio-char production from algae by slow pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, p. 600-606, 2013.

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**, v. 138, p. 321-328, 2013.

CHARUSIRI, W., VITIDSANT, T. Biofuel production via the pyrolysis of sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) leaves: Characterization of the optimal conditions. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 10, p. 71-78, 2018.

CHEN, W., LIN, B., HUANG, M., CHANG, J. Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: a review. **Bioresource Technology**, v. 184, p. 314-327, 2015.

CHEN, W., LUO, Z., YU, C., LI, G., YANG, Y., ZHANG, J., LU, K. Catalytic transformations of acids, aldehydes, and phenols in bio-oil to alcohols and esters. **Fuel**, v. 135, p. 55-62, 2014.

CHEN, Z., WANG, M., JIANG, E., WANG, D., ZHANG, K., REN, Y., JIANG, Y. Pyrolysis of torrefied biomass. **Trends in Biotechnology**, v. 36, n. 12, p. 1287-1298, 2018.

CHIARAMONTI, D., OASMAA, A., SOLANTAUSTA, Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1056-1086, 2007.

CHOI, Y. S., LEE, K., ZHANG, J., BROWN, R. C., SHANKS, B. H. Manipulation of chemical species in bio-oil using in situ catalytic fast pyrolysis in both a bench-scale fluidized bed pyrolyzer and micropyrolyzer. **Biomass and Bioenergy**, v. 81, p. 256-264, 2015.

- CUNHA, J. A., PEREIRA, M. M., VALENTE, L. M. M., PISCINA, P. R., HOMES, N., SANTOS, M. R. L. Waste biomass to liquids: Low temperature conversion of sugarcane bagasse to bio-oil. The effect of combined hydrolysis treatments. **Biomass and Bioenergy**. v. 35, p. 2106-2116, 2011.
- CZERNIK, S., BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy and Fuels**. v. 18, p. 590-598, 2004.
- DAVID, G. F., JUSTO, O. R., PEREZ, V. H., GARCIA-PEREZ, M. Thermochemical conversion of sugarcane bagasse by fast pyrolysis: High yield of levoglucosan production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 133, p. 246-253, 2018.
- EFFENDI, A., GERHAUSER, H., BRIDGWATER, A. V. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 12, p. 2092-2116, 2008.
- ELKASABI, Y., BOATENG, A. A., JACKSON, M. A. Upgrading of bio-oil distillation bottoms into biorenewable calcined coke. **Biomass and Bioenergy**. v. 81, p. 415-423, 2015.
- ELLIOTT, D. C., BILLER, P., ROSS, A. B., SCHMIDT, A. J., JONES, S.B. Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process. **Bioresour Technol**. v. 178, p. 147-156, 2015.
- FREDENSLUND, A., JONES, R. L., PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution Estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE Journal**. v. 21, p. 1086-1099, 1975.
- GARCIA-PEREZ, M., CHAALA, A., PAKDEL, H., KRETSCHMER, D., ROY, C. Characterization of bio-oils in chemical families. **Biomass and Bioenergy**. v. 31, p. 222-242, 2007.
- GARCIA-PEREZ, M., CHAALA, A., ROY, C. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 65, p. 111-136, 2002.
- GONG, Z., DU, A., WANG, Z., BAI, Z., WANG, Z. Analysis on integrated thermal treatment of oil sludge by Aspen Plus. **Waste Management**. v. 87, p. 512-524, 2019.
- GONZÁLEZ-VÁZQUEZ, M. P., GARCÍA, R., GIL, M. V., PEVIDA, C., RUBIERA, F. Comparison of the gasification performance of multiple biomass types in a bubbling fluidized bed. **Energy Conversion and Management**. v. 176, p. 309-323, 2018.
- GÓMEZ, N., ROSAS, J. G., CARA, J., MARTÍNEZ, O., ALBUQUERQUE, J. A., SÁNCHEZ, M. E. Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part 1: Effect of temperature on process performance on a pilot scale. **Journal of Cleaner Production**. v. 120, p. 181-190, 2016.
- GUDA, V. K., STEELE, P. H., PENMETSA, V. K., LI, Q. **Fast pyrolysis of biomass: Recent advances in fast pyrolysis technology**. Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass. Elsevier, 2015.

- GUO, Z., WANG, S., ZHU, Y., LUO, Z., CEN, K. Separation of acid compounds for refining biomass pyrolysis oil. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**. v. 37, p. 49-52, 2009.
- HAYDARY, J. **Chemical process design and simulation: Aspen Plus and Aspen HYSYS applications**. Hoboken, John Wiley and Sons Inc., 2019.
- HAYNES, A. Catalytic methanol carbonylation. **Advances in Catalysis**. v. 53, p. 1-45, 2010.
- HUBER, G. W., IBORRA, S., CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**.v. 106, p. 4044-4098, 2006.
- IMRAN, A., BRAMER, E. A., SESHAN, K., BREMA, G. High quality bio-oil from catalytic flash pyrolysis of lignocellulosic biomass over alumina-supported sodium carbonate. **Fuel Processing Technology**. v. 127, p. 72-79, 2014.
- ISLAM, M. R., PARVEEN, M., HANIU, H. Properties of sugarcane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 4162-4168, 2010.
- JANA, A. K. **Process simulation and control using Aspen**. PHI Learning Private Limited, New Délhi, 2009.
- JUNMING, X., JIANCHUN, J., YUNJUAN, S., YANJU, L. Bio-oil upgrading by means of ethyl ester production in reactive distillation to removewater and to improve storage and fuel characteristics. **Biomass and Bioenergy**. v. 32, p. 1056-1061, 2008.
- KARPINSKA, M., DOMANSKA, U. Liquid-liquid extraction of styrene from ethyl benzene using ionic liquids. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 124, p. 153-159, 2018.
- KIM, J. Production, separation and applications of phenolic-rich bio-oil – a review. **Bioresource Technology**. v. 178, p. 90-98, 2015.
- KUMAR, S., LANGE, J., ROSSUM, G. V., KERSTEN, S. R. A. Bio-oil fractionation by temperature-swing extraction: Principle and application. **Biomass and Bioenergy**. v. 83, p. 96-104, 2015.
- LAN, W., CHEN, G., ZHU, X., WANG, X., LIU, C., XU, B. Biomass gasification-gas turbine combustion for power generation system model based on ASPEN PLUS. **Science of the Total Environment**. v. 628–629, p. 1278-1286, 2018.
- LI, X., GUNAWAN, R., WANG, Y., CHAIWAT, W., HU, X., GHOLIZADEH, M., MOURANT, D., BROMLY, J., LI, C. Upgrading of bio-oil into advanced biofuels and chemicals. Part III. Changes in aromatic structure and coke forming propensity during the catalytic hydrotreatment of a fast pyrolysis bio-oil with Pd/C catalyst. **Fuel**. v. 116, p. 642-649, 2014.
- LI, J., DAI, J., LIU, G., ZHANG, H., GAO, Z., FU, J., HE, Y., HUANG, Y. Biochar from microwave pyrolysis of biomass: a review. **Biomass and Bioenergy**. v. 94, p. 228–244, 2016.
- LIU, C., WANG, H., KARIM, A. M., SUN, J., WANG, Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Chemical Society Reviews**.v. 43, p. 7466-7468, 2014.

MA, B., AGBLEVOR, F. A. Polarity-based separation and chemical characterization of fast pyrolysis bio-oil from poultry litter. **Biomass and Bioenergy**. v. 64, p. 337-347, 2014.

MACHADO, Y. L. **Avaliação da estabilidade oxidativa e determinação da cinética de oxidação de óleos vegetais, ácido oleico e biodiesel utilizando o método PetroOXY (ASTM D7545)**. Tese de Doutorado. Campinas-SP: UNICAMP, 2014.

MACHADO, G., LEON, S., SANTOS, F., LOUREGA, R., DULLIUS, J., MOLLMANN, M. E., EICHLER, P. Literature review on furfural production from lignocellulosic biomass. **Natural Resources**. v. 7, p. 115-129, 2016.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5th ed., McGraw-Hill, 1993.

MOHAN, D., PITTMAN, C. U., STEELE, P. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. **Energy Fuels**. v. 20, p. 848-889, 2006.

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

MULLEN, C. A., BOATENG, A. A., GOLDBERG, N. M., LIMA, I. M., LAIRD, D. A., HICKS, K. B. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**. v. 34, p. 67-74, 2010.

OASMAA, A., MEIER, D. Norms and standards for fast pyrolysis liquids: 1. Round robin test. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 73, p. 323-334, 2005.

OH, S. J., JUNG, S. H., KIM, J. S. Co-production of furfural and acetic acid from corncob using ZnCl<sub>2</sub> through fast pyrolysis in a fluidized bed reactor. **Bioresource Technology**. v. 144, p. 172-178, 2013.

OLIVEIRA, P. H. R. Métodos de separação industrial de solventes e reagentes químicos. **Revista Virtual de Química**. v. 7, n. 4, p. 1579-1593, 2015.

PERRY, R. H; GREEN, D. **Perry's Chemical Engineering Handbook**, Seventh Edition, 1997.

POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. 5th Edition, McGraw-Hill, 2004.

QIANG, L., WEN-ZHI, L., XI-FENG, Z. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**. v. 50, p. 1376-1383, 2009.

RANZI, E., CUOCI, A., FARAVELLI, T., FRASSOLDATI, A., MIGLIAVACCA, G., PIERUCCI, S., SOMMARIVA, S. Chemical kinetics of biomass pyrolysis. **Energy Fuels**. v. 22, p. 4292-4300, 2008.

RIBEIRO, P. R., CARVALHO, J. R. M., GERIS, R., QUEIROZ, V., FASCIO, M. Furfural – da biomassa ao laboratório de química orgânica. **Química Nova**. v. 35, n. 5, p. 1046-1051, 2012.

ROCHA, J.D. **Bio-óleo por hidro pirólise de biomassa como precursor de materiais carbonosos**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1997.

ROCHA, J. D., MESA-PÉREZ, J. M., CORTEZ, L. A. B. **Sistema para obtenção de biocombustível/bio-óleo, carvão vegetal em pó, extrato ácido e gases pirolíticos por degradação térmica acelerada de biomassa**. Depositante: Universidade Estadual de Campinas. BR n. PI0802259-3 A2. Depósito: 12 fev. 2008.

RODRÍGUEZ, R. A. V. Uso da biomassa como energia limpa e matéria prima renovável. **Relatório Científico**, Bioware. Campinas, fev. 2006.

ROGERS, J. G., BRAMMER, J. G. Estimation of the production cost of fast pyrolysis bio-oil. **Biomass and Bioenergy**. v. 36, p. 208-217, 2012.

ROSILLOCALLE, F.; BAJAY, S.V.; ROTHMAN, H. **Uso da Biomassa para produção de energia na indústria brasileira**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, Cap. 2, p.71-120, 2005.

RUDDY, D. A., SCHAIDLE, J. A., FERRELL III, J. R., WANG, J., MOENS, L., HENSLEY, J. E. Recent advances in heterogeneous catalysts for bio-oil upgrading via “ex situ catalytic fast pyrolysis”: catalyst development through the study of model compounds. **Green Chemistry**. v. 16, p. 454-490, 2014.

SALEMA, A. A., TING, R. M. W., SHANG, Y. K. Pyrolysis of blend (oil palm biomass and sawdust) biomass using TG-MS. **Bioresource Technology**. v. 274, pp. 439-446, 2019.

SCHMIDT, R. J. Industrial catalytic processes – phenol production. **Applied Catalysis A: General**. v. 280, p. 89-103, 2005.

SERQUEIRA, D. S., FERNANDES, D. M., CUNHA, R. R., SQUISSATO, A. L., SANTOS, D. Q., RICHTER, E. M., MUNOZ, R. A. A. Influence of blending soybeans, sunflower, colza, corn, cottonseed, and residual coking oil methyl biodiesels on the oxidation stability. **Fuel**. v. 118, p. 16-20, 2014.

SILVA, R. O., TISKI, V. C., DEFENDÍ, R. O., ROCHA, L. B., LIMA, O. C. M., JIMÉNEZ, L., JORGE, L. M. M. Integrated analysis of an evaporation and distillation bioethanol industrial system using direct and indirect heating. **Computer Aided Chemical Engineering**. v. 37, p. 443-448, 2015.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7ª Ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2007.

SORIA-VERDUGO, A., MORATO-GODINO, A., GARCIA-GUTIERREZ, L. M., GARCIA-HERNANDO, N. Pyrolysis of sewage sludge in a fixed bed and a bubbling fluidized bed – Estimation and experimental validation of the pyrolysis time. **Energy Conversion and Management**. v. 144, p. 235-242, 2017.

SPRAKEL, L. M. J., SCHUUR, B. Solvent developments for liquid-liquid extraction of carboxylic acids in perspective. **Separation and Purification Technology**. v. 211, p. 935-957, 2019.

TABAKAEV, R., KANIPA, I., ASTAFEV, A., DUBININ, Y., YAZYKOV, N., ZAVORIN, A., YAKOVLEV, V. Thermal enrichment of different types of biomass by low-temperature pyrolysis. **Fuel**. v. 245, p. 29-38, 2019.

TEELLA, A., HUBER, G. W., FORD, D. M. Separation of acetic acid from the aqueous fraction of fast pyrolysis bio-oils using nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 378, p. 495-502, 2011.

WANG, S., GU, Y., LIU, Q., YAO, Y., GUO, Z., LUO, Z., CEN, K. Separation of bio-oil by molecular distillation. **Fuel Process Technology**. v. 90, p. 738-745, 2009.

WANG, Y., HE, T., LIU, K., WU, J., FANG, Y. From biomass to advanced bio-fuel by catalytic pyrolysis/hydro-processing: Hydrodeoxygenation of bio-oil derived from biomass catalytic pyrolysis. **Bioresource Technology**. v. 108, p. 280-284, 2012.

WANG, Y., HU, X., MOURANT, D., SONG, Y., ZHANG, L., LIEVENS, C., XIANG, J., LI, C. Evolution of aromatic structures during the reforming of bio-oil: Importance of the interactions among bio-oil components. **Fuel**. v. 111, p. 805-812, 2013.

WANG, Y., ZENG, Z., TIAN, X., DAI, L., JIANG, L., ZHANG, S., WU, Q., WEN, P., FU, G., LIU, Y., RUAN, R. Production of bio-oil from agricultural waste by using a continuous fast microwave pyrolysis system. **Bioresource Technology**. v. 269, p. 162-168, 2018.

WILLIAMS, O., NEWBOLT, G., EASTWICK, C., KINGMAN, S., GIDDINGS, D., LORMOR, S., LESTER, E. Influence of mill type on densified biomass comminution. **Applied Energy**. v. 182, p. 219-231, 2016.

WONDU BUSINESS AND TECHNOLOGY SERVICES. Furfural chemicals and biofuels from agriculture. **Rural Industries Research and Development Corporation**. Publication n. 06/127, 2006.

XIWEI, X., REN, T., YAN, S., ZHIYU, L., ENCHEN, J. Influence of biomass pretreatment on upgrading of bio-oil: comparison of dry and hydrothermal torrefaction. **Bioresource Technology**. v. 262, p. 261-270, 2018.

XU, G., LI, M., LU, P. Experimental investigation on flow properties of different biomass and torrefied biomass powders. **Biomass and Bioenergy**. v. 122, p. 63-75, 2019.

XU, Y., ZHENG, X., PENG, Y., LI, B., HU, X., YIN, Y. Upgrading the lubricity of bio-oil via homogeneous catalytic esterification under vacuum distillation conditions. **Biomass and Bioenergy**. v. 80, p. 1-9, 2015.

YANG, H., DUTKIEWICZ, E. P., URBAN, P. L. Kinetic study of continuous liquid-liquid extraction of wine with real time detection. **Analytica Chimica Acta**. v. 1034, p. 85-91, 2018.

YIN, S., DOLAN, R., HARRIS, M., TAN, Z. Subcritical hydrothermal liquefaction of cattle manure to bio-oil: Effects of conversion parameters on bio-oil yield and characterization of bio-oil. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 3657-3664, 2010.

ZHANG, X. S., YANG, G. X., JIANG, H., LIU, W. J., DING, H. S. Mass production of chemicals from biomass-derived oil by directly atmospheric distillation coupled with copyrolysis. **Scientific Reports**. v. 3, p. 1-7, 2013a.

ZHANG, Y., BROWN, T. R., HU, G., BROWN, R. C. Comparative techno-economic analysis of biohydrogen production via bio-oil gasification and bio-oil reforming. **Biomass and Bioenergy**. v. 51, p. 99-108, 2013b.

ZHANG, Y., CHEN, P., LIU, S., PENG, P., MIN, M., CHENG, Y., ANDERSON, E., ZHOU, N., FAN, L., LIU, C., CHEN, G., LIU, Y., LEI, H., LI, B., RUAN, R. Effects of feedstock characteristics on microwave-assisted pyrolysis – a review. **Bioresource Technology**. v. 230, p. 143–151, 2017.

ZENG, D., XIAO, R., ZHANG, S., ZHANG, H. Bio-oil heavy fraction for hydrogen production by iron-based oxygen carrier redox cycle. **Fuel Processing Technology**. v. 139, p. 1-7, 2015.

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

## APÊNDICE A – cálculo da temperatura do condensador usando a equação de Antoine

A temperatura calculada para o condensador foi obtida usando a Equação de Antoine:

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

Com os dados de pressão de operação e os valores das constantes da equação de Antoine, foi trivial determinar o valor mínimo necessário para a temperatura do condensador. A Tabela A1 indica os valores das constantes de Antoine para cada solvente utilizado.

Tabela A 1 - Constantes da equação de Antoine para os solventes.

| <b>Composto</b> | <b>Fórmula</b>                | <b>A</b> | <b>B</b> | <b>C</b> | <b>Faixa de Temperatura (°C)</b> |
|-----------------|-------------------------------|----------|----------|----------|----------------------------------|
| Tolueno         | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | 16,0137  | 3096,52  | -53,67   | 7 – 137                          |
| Metanol         | CH <sub>4</sub> O             | 18,5875  | 3626,55  | -34,29   | -16 – 91                         |
| Água            | H <sub>2</sub> O              | 18,3036  | 3816,44  | -46,13   | 1 – 168                          |

Fonte: SMITH, VAN NESS e ABBOTT (2007).

A fim de garantir a condensação dos vapores na destilação, a temperatura do condensador utilizada foi menor do que a calculada, indicada na Tabela 2. A Tabela A2 apresenta os valores calculados com o uso da equação de Antoine para as temperaturas do condensador.

Tabela A 2 - Cálculo da temperatura do condensador.

| <b>Etapa</b> | <b>Pressão (Torr)</b> | <b>Temperatura (°C)</b> |
|--------------|-----------------------|-------------------------|
| 1            | 50                    | 36,54                   |
| 2            | 100                   | 52,09                   |
| 3            | 100                   | 20,65                   |
| 4            | 200                   | 34,18                   |
| 5            | 50                    | 38,31                   |
| 6            | 100                   | 51,73                   |

Fonte: O Autor (2019).

## APÊNDICE B – Cromatogramas das amostras injetadas no GC-MS

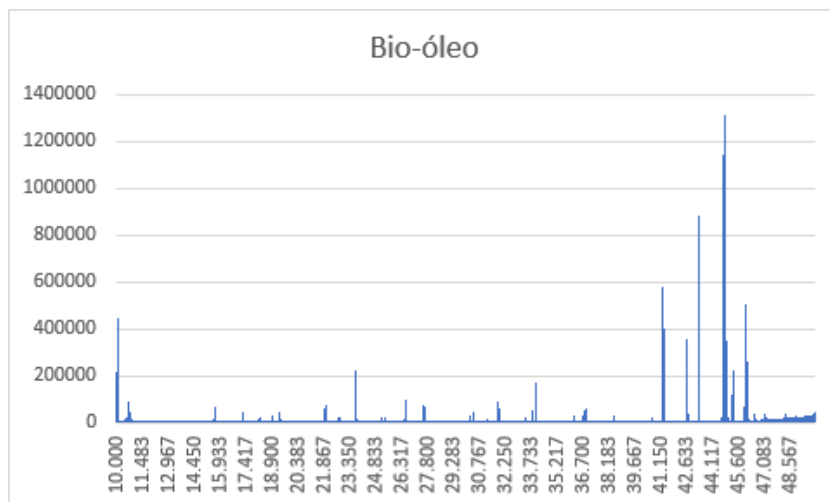


Figura B 1 - Cromatograma do Bio-óleo obtido com o GC-MS.

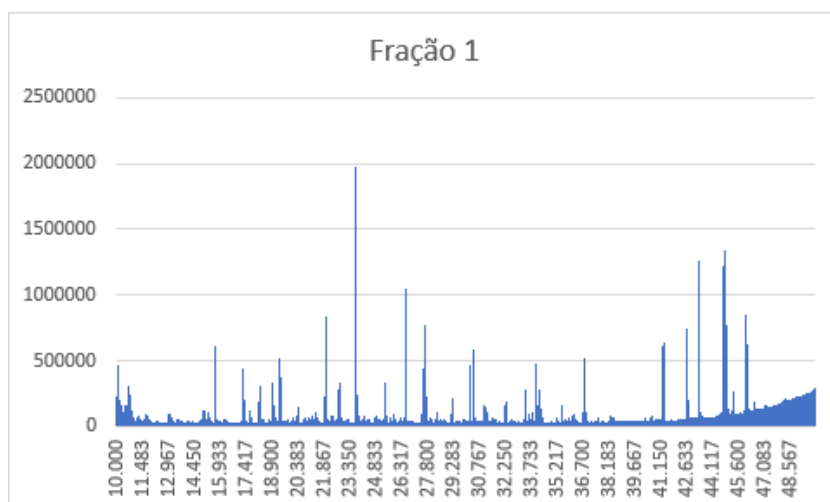


Figura B 2 - Cromatograma da Fração 1 obtido com o GC-MS.

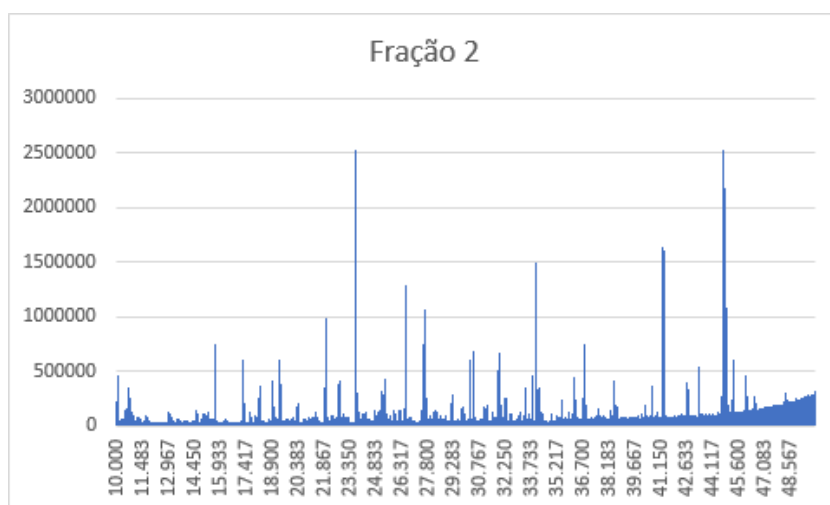


Figura B 3 - Cromatograma da Fração 2 obtido com o GC-MS.

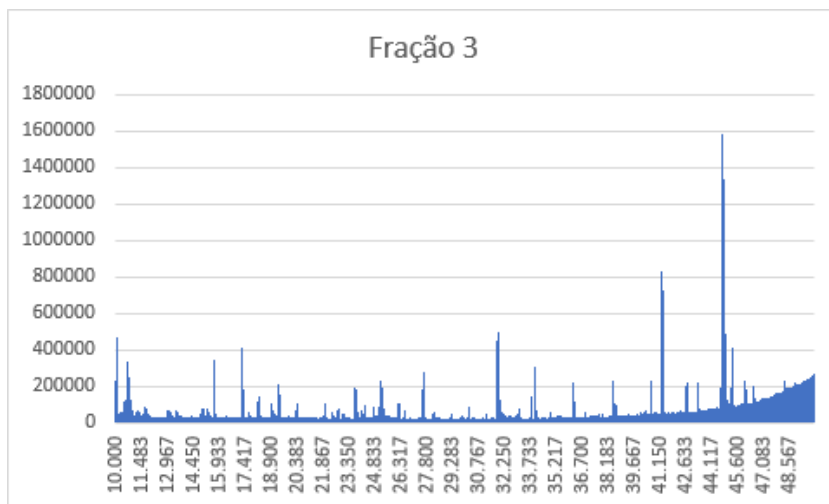


Figura B 4 - Cromatograma da Fração 3 obtido com o GC-MS.

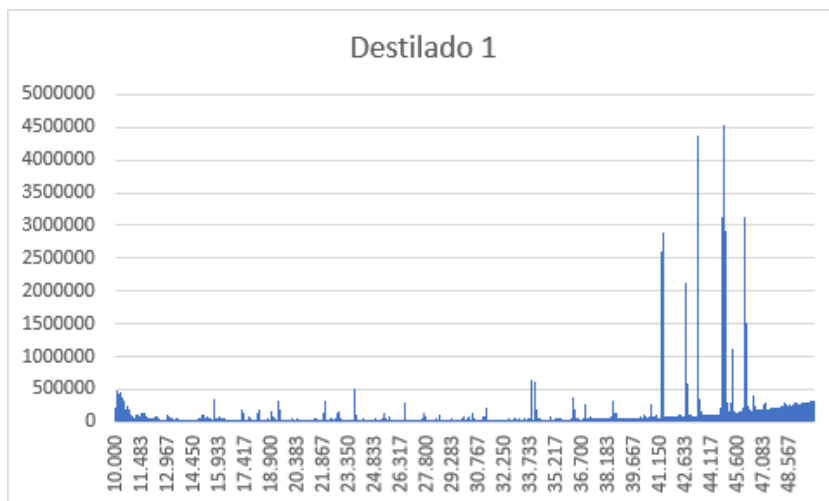


Figura B 5 - Cromatograma do Destilado 1 obtido com o GC-MS.

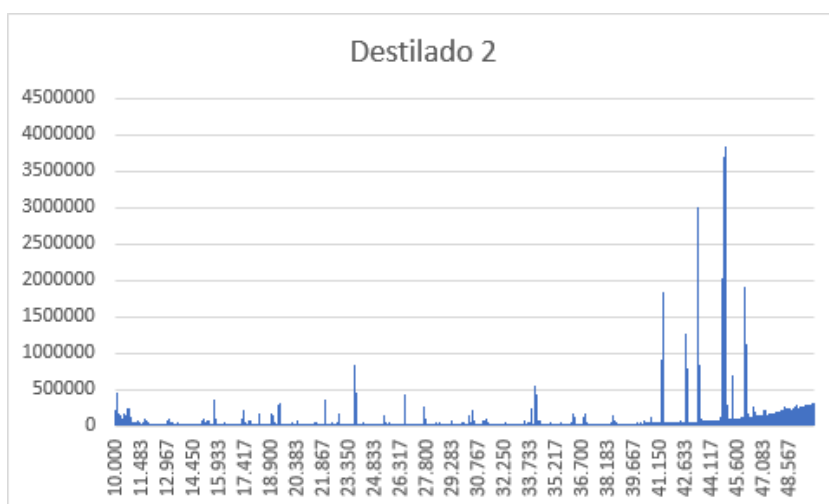


Figura B 6 - Cromatograma do Destilado 2 obtido com o GC-MS.

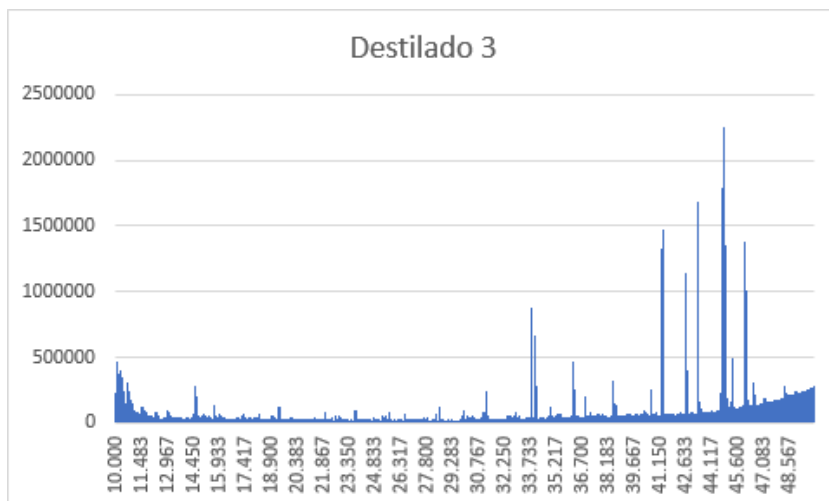


Figura B 7 - Cromatograma do Destilado 3 obtido com o GC-MS.



Figura B 8 - Cromatograma do Destilado 4 obtido com o GC-MS.



Figura B 9 - Cromatograma do Destilado 5 obtido com o GC-MS.

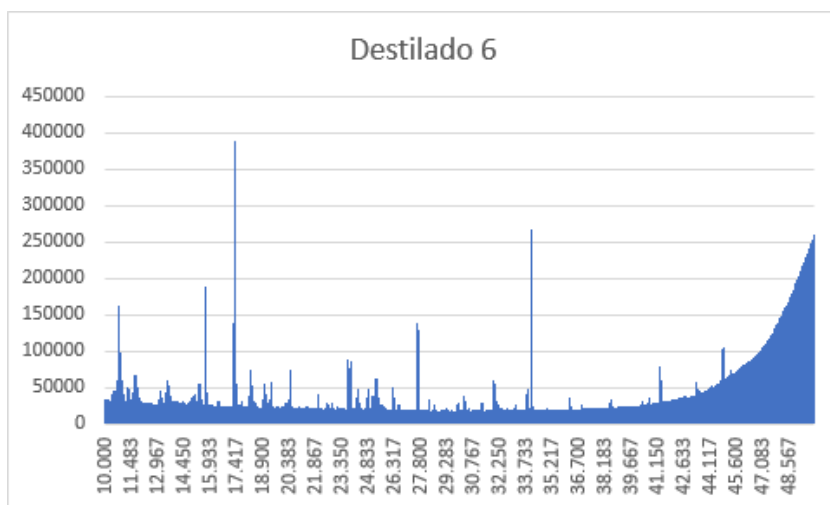


Figura B 10 - Cromatograma do Destilado 6 obtido com o GC-MS.

## APÊNDICE C – Componentes identificados pelo GCMS

Tabela C 1 - Componentes identificados para o Bio-óleo.

| tr (min) | Composto                                     | Área (%) | Simlr.* (%) |
|----------|----------------------------------------------|----------|-------------|
| 10,636   | 4-Hidróxi-4-metil-2-pentanona                | 3,158    | 94          |
| 15,597   | Fenol                                        | 0,946    | 93          |
| 17,189   | 3-Metil-1,2-ciclopentanodiona                | 0,861    | 87          |
| 19,322   | 2-Metóxi-fenol (Guaiacol)                    | 0,635    | 89          |
| 21,926   | 2-Etil-fenol (o-Etil-fenol)                  | 0,906    | 92          |
| 23,659   | 2,3-Dihidro-benzofuran                       | 2,908    | 93          |
| 26,514   | 4-Etenil-2-metóxi-fenol                      | 1,178    | 88          |
| 27,578   | 2,6-Dimetóxi-fenol (Siringol)                | 0,905    | 89          |
| 30,407   | Isoeugenol                                   | 0,508    | 87          |
| 31,823   | 1,6-Anidro-β-D-glucopiranoose (Levoglucoano) | 2,298    | 96          |
| 33,768   | n-Tetradecano                                | 0,666    | 93          |
| 33,986   | Dietil phtalato                              | 2,281    | 96          |
| 36,180   | n-Docosano                                   | 0,545    | 92          |
| 36,858   | Ácido tetradecanóico metil éster             | 0,726    | 93          |
| 41,269   | Ácido hexadecanóico metil éster              | 7,530    | 95          |
| 42,633   | Ácido hexadecanóico etil éster               | 4,689    | 94          |
| 43,313   | Ácido heptadecanóico metil éster             | 11,728   | 96          |
| 44,740   | Ácido 9,12-octadecadienóico metil éster      | 15,761   | 93          |
| 44,829   | Ácido 9-octadecenóico metil éster            | 21,049   | 94          |
| 45,259   | Ácido octadecanóico metil éster              | 2,669    | 94          |
| 45,974   | Ácido 9,12-octadecadienóico etil éster       | 6,482    | 90          |
| 46,054   | Ácido 9-octadecenóico etil éster             | 3,224    | 92          |
| 46,483   | Ácido 2,2-dimetil-decanóico                  | 0,535    | 86          |

\*Similaridade

Fonte: O Autor (2019).

Tabela C 2 - Componentes identificados para a Fração 1.

| tr (min) | Composto                              | Área (%) | Simlr.* (%) |
|----------|---------------------------------------|----------|-------------|
| 10,463   | 2-Furancarboxialdeído (Furfural)      | 1,017    | 97          |
| 10,570   | 2-Ciclopenten-1-ona                   | 1,012    | 94          |
| 10,676   | 4-Hidróxi-4-metil-2-pentanona         | 3,395    | 96          |
| 11,248   | 2-Furanmetanol                        | 1,049    | 85          |
| 11,638   | Acetol acetato                        | 1,147    | 97          |
| 12,978   | 2-Metil-2-ciclopenten-1-ona           | 1,292    | 95          |
| 14,968   | 5-Metil-furfural                      | 1,150    | 93          |
| 15,202   | 3-Metil-2-ciclopenten-1-ona           | 1,087    | 95          |
| 15,615   | Fenol                                 | 3,259    | 95          |
| 17,218   | 2-Hidróxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona | 3,265    | 96          |
| 17,600   | 5-Hidróxi-2-heptanona                 | 1,012    | 95          |
| 18,172   | 2-Metil-fenol (o-Cresol)              | 1,705    | 91          |
| 18,912   | 4-Metil-fenol (p-Cresol)              | 2,265    | 96          |
| 19,334   | 2-Metóxi-fenol (Guaiacol)             | 2,818    | 97          |
| 20,354   | 2-Hidróxi-3-etil-2-ciclopenten-1-ona  | 1,156    | 91          |
| 21,943   | 4-Etil-fenol                          | 4,145    | 96          |
| 22,728   | 2-Metóxi-4-metil-fenol (Creosol)      | 1,669    | 95          |
| 23,679   | 2,3-Dihidro-benzofuran                | 11,165   | 94          |

Tabela C 2 - Componentes identificados para a Fração 1 (continuação).

| tr (min) | Composto                                | Área (%) | Simlr.* (%) |
|----------|-----------------------------------------|----------|-------------|
| 25,359   | 4-Etil-2-metóxi-fenol (p-Etilguaiaicol) | 1,550    | 90          |
| 26,528   | 4-Etenil-2-metóxi-fenol                 | 5,663    | 88          |
| 27,594   | 2,6-Dimetóxi-fenol (Siringol)           | 3,892    | 94          |
| 30,211   | 1,2,4-Trimetóxi-benzeno                 | 2,358    | 87          |
| 30,421   | 2-Metóxi-4-(2-propenil)fenol (Eugenol)  | 3,072    | 95          |
| 31,053   | 1-Trideceno                             | 1,103    | 94          |
| 32,251   | 1,2,3-Trimetóxi-5-metil-benzeno         | 1,042    | 85          |
| 34,004   | Dietil phtalato                         | 2,516    | 96          |
| 36,741   | 2,6-Dimetóxi-4-(2-propenil)fenol        | 2,675    | 87          |
| 41,281   | Ácido hexadecanóico metil éster         | 2,965    | 97          |
| 42,646   | Ácido hexadecanóico etil éster          | 3,566    | 94          |
| 43,326   | Ácido heptadecanóico metil éster        | 5,765    | 96          |
| 44,751   | Ácido 9,12-octadecadienóico metil éster | 5,547    | 95          |
| 44,840   | Ácido 11-octadecenóico metil éster      | 7,422    | 95          |
| 45,988   | Ácido 9,12-octadecadienóico etil éster  | 3,778    | 92          |
| 46,068   | Ácido 9-octadecenóico etil éster        | 2,452    | 95          |
| 46,497   | Ácido octadecanóico etil éster          | 1,027    | 86          |

\*Similaridade

Fonte: O Autor (2019).

Tabela C 3 - Componentes identificados para a Fração 2.

| tr (min) | Composto                                     | Área (%) | Simlr.* (%) |
|----------|----------------------------------------------|----------|-------------|
| 10,467   | 2-Furancarboxialdeído (Furfural)             | 1,094    | 97          |
| 10,562   | 2-Ciclopenten-1-ona                          | 1,050    | 95          |
| 10,668   | 4-Hidróxi-4-metil-2-pentanona                | 2,527    | 96          |
| 11,630   | Acetol acetato                               | 1,047    | 97          |
| 12,970   | 2-Metil-2-ciclopenten-1-ona                  | 1,145    | 94          |
| 14,542   | 4-Oxo-5-metóxi-2-penten-5-olida              | 1,004    | 89          |
| 14,962   | 5-Metil-furfural                             | 1,005    | 93          |
| 15,186   | 3-Metil-2-ciclopenten-1-ona                  | 1,058    | 96          |
| 15,613   | Fenol                                        | 2,628    | 95          |
| 17,212   | 2-Hidróxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona        | 2,781    | 96          |
| 17,595   | 5-Hidróxi-2-heptanona                        | 1,029    | 95          |
| 18,169   | 2-Metil-fenol (o-Cresol)                     | 1,623    | 88          |
| 18,911   | 4-Metil-fenol (p-Cresol)                     | 1,754    | 96          |
| 19,331   | 2-Metóxi-fenol (Guaiaicol)                   | 2,076    | 97          |
| 20,344   | 2-Hidróxi-3-etil-2-ciclopenten-1-ona         | 1,016    | 93          |
| 21,941   | 4-Etil-fenol                                 | 3,073    | 96          |
| 22,724   | 2-Metóxi-4-metil-fenol (Creosol)             | 1,267    | 95          |
| 22,993   | 1,2-Benzenodiol                              | 1,023    | 88          |
| 23,679   | 2,3-Dihidro-benzofuran                       | 8,285    | 94          |
| 23,777   | 1,4:3,6-Dianidro- $\alpha$ -d-glucopirranose | 1,225    | 93          |
| 25,191   | Guanosina                                    | 1,452    | 91          |
| 25,356   | 4-Etil-2-metóxi-fenol (p-Etilguaiaicol)      | 1,407    | 90          |
| 26,525   | 4-Etenil-2-metóxi-fenol                      | 4,765    | 87          |
| 27,590   | 2,6-Dimetóxi-fenol (Siringol)                | 3,356    | 94          |
| 30,207   | 1,2,4-Trimetóxi-benzeno                      | 1,872    | 87          |
| 30,418   | 2-Metóxi-4-(2-propenil)fenol (Eugenol)       | 2,322    | 95          |

Tabela C 3 - Componentes identificados para a Fração 2 (continuação).

| tr (min) | Composto                                              | Área (%) | Simlr.* (%) |
|----------|-------------------------------------------------------|----------|-------------|
| 31,870   | 1,6-Anidro- $\beta$ -d-glucopiranosose (Levogluosano) | 5,006    | 93          |
| 33,776   | n-Tetradecano                                         | 1,267    | 95          |
| 34,002   | Dietil phtalato                                       | 4,882    | 97          |
| 36,189   | 2,6,10,15-Tetrametil-heptadecano                      | 1,761    | 95          |
| 36,736   | 2,6-Dimetóxi-4-(2-propenil)fenol                      | 2,375    | 88          |
| 36,871   | Ácido tetradecanóico metil éster                      | 1,041    | 94          |
| 38,469   | n-Octadecano                                          | 1,168    | 95          |
| 38,589   | 2,6,10,14-Tetrametil-hexadecano                       | 1,024    | 93          |
| 40,633   | n-Heneicosano                                         | 1,053    | 94          |
| 41,279   | Ácido hexadecanóico metil éster                       | 4,900    | 97          |
| 42,643   | Ácido hexadecanóico etil éster                        | 1,108    | 90          |
| 42,688   | n-Hexadecano (Cetano)                                 | 1,033    | 95          |
| 43,323   | Ácido heptadecanóico metil éster                      | 1,418    | 95          |
| 44,749   | Ácido 9,12-octadecadienóico metil éster               | 7,466    | 94          |
| 44,838   | Ácido 9-octadecanóico metil éster                     | 7,853    | 95          |
| 45,270   | Ácido octadecanóico metil éster                       | 1,541    | 96          |
| 45,984   | Ácido 9,12-octadecadienóico etil éster                | 1,113    | 91          |
| 48,308   | n-Hexacosano                                          | 1,106    | 86          |

\*Similaridade

Fonte: O Autor (2019).

Tabela C 4 - Componentes identificados para a Fração 3.

| tr (min) | Composto                                              | Área (%) | Simlr.* (%) |
|----------|-------------------------------------------------------|----------|-------------|
| 10,470   | 2-Furancarboxialdeído (Furfural)                      | 1,529    | 96          |
| 10,580   | 2-Ciclopenten-1-ona                                   | 1,307    | 94          |
| 10,670   | 4-Hidróxi-4-metil-2-pentanona                         | 7,092    | 96          |
| 11,240   | 2-Furanmetanol                                        | 1,022    | 87          |
| 11,638   | Acetol acetato                                        | 1,739    | 97          |
| 12,993   | 2-Metil-2-ciclopenten-1-ona                           | 1,009    | 91          |
| 13,074   | 2-Aminotridecano                                      | 1,023    | 88          |
| 13,443   | Dihidro-2(3H)-furanona                                | 1,005    | 92          |
| 14,977   | 5-Metil-furfural                                      | 1,003    | 87          |
| 15,222   | 3-Metil-2-ciclopenten-1-ona                           | 1,092    | 92          |
| 15,612   | Fenol                                                 | 3,106    | 94          |
| 17,216   | 2-Hidróxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona                 | 4,604    | 96          |
| 18,918   | 4-Metil-fenol (p-Cresol)                              | 1,029    | 94          |
| 19,333   | 2-Metóxi-fenol (Guaiacol)                             | 1,718    | 97          |
| 20,354   | 2-Hidróxi-3-etil-2-ciclopenten-1-ona                  | 1,008    | 88          |
| 21,945   | 2-Etil-fenol                                          | 1,008    | 92          |
| 22,998   | 1,2-Benzenodiol                                       | 1,011    | 86          |
| 23,678   | 2,3-Dihidro-benzofuran                                | 1,415    | 92          |
| 23,774   | 1,4:3,6-Dianidro- $\alpha$ -d-glucopiranosose         | 1,612    | 92          |
| 24,766   | 2-Pentanona                                           | 1,042    | 85          |
| 25,184   | Guanosina                                             | 3,459    | 92          |
| 25,355   | 4-Etil-2-metóxi-fenol (p-Etilguaiacol)                | 1,004    | 89          |
| 26,189   | 1,3-Diacetil- $\alpha$ - $\beta$ -d-ribopiranosose    | 1,086    | 85          |
| 27,592   | 2,6-Dimetóxi-fenol (Siringol)                         | 2,306    | 95          |
| 31,854   | 1,6-Anidro- $\beta$ -d-glucopiranosose (Levogluosano) | 9,716    | 94          |

Tabela C 4 – Componentes identificados para a Fração 3 (continuação).

| <b>t<sub>R</sub> (min)</b> | <b>Composto</b>                         | <b>Área (%)</b> | <b>Simlr.* (%)</b> |
|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------|--------------------|
| 33,057                     | n-Amil Acetato                          | 1,023           | 88                 |
| 33,772                     | n-Tetradecano                           | 1,019           | 94                 |
| 33,998                     | Dietil phtalato                         | 2,272           | 96                 |
| 36,184                     | n-Pentadecano                           | 2,217           | 95                 |
| 38,464                     | 2,6,10,15-Tetrametil-heptadecano        | 1,625           | 94                 |
| 38,584                     | 2,6,10,14-Tetrametil-hexadecano         | 1,029           | 90                 |
| 41,275                     | Ácido hexadecanóico metil éster         | 6,157           | 96                 |
| 42,640                     | Ácido hexadecanóico etil éster          | 1,158           | 90                 |
| 42,685                     | n-Hexadecano (Cetano)                   | 1,394           | 93                 |
| 43,319                     | Ácido heptadecanóico metil éster        | 1,334           | 93                 |
| 44,648                     | n-Heneicosano                           | 1,011           | 93                 |
| 44,744                     | Ácido 9,12-octadecadienóico metil éster | 11,945          | 94                 |
| 44,833                     | Ácido 9-octadecenóico metil éster       | 10,059          | 96                 |
| 45,266                     | Ácido octadecanóico metil éster         | 2,557           | 95                 |
| 45,981                     | Ácido 9,12-octadecadienóico etil éster  | 1,164           | 90                 |
| 46,060                     | Ácido 9-octadecenóico etil éster        | 1,093           | 86                 |

\*Similaridade. Fonte: O Autor (2019).

Tabela C 5 - Componentes identificados para o Destilado 1.

| <b>t<sub>R</sub> (min)</b> | <b>Composto</b>                         | <b>Área (%)</b> | <b>Simlr.* (%)</b> |
|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------|--------------------|
| 10,244                     | 2,4-Dimetil-hepteno                     | 4,176           | 91                 |
| 10,448                     | 2-Furancarboxialdeído (Furfural)        | 1,005           | 89                 |
| 10,679                     | 4-Hidróxi-4-metil-2-pentanona           | 1,010           | 95                 |
| 11,631                     | 2,3-Butanodiona                         | 1,010           | 97                 |
| 12,300                     | 1-Etenil-3-metileno-ciclopenteno        | 1,007           | 86                 |
| 14,971                     | 5-Metil-furfural                        | 1,018           | 90                 |
| 15,609                     | Fenol                                   | 1,257           | 95                 |
| 17,228                     | 3-Metil-1,2-ciclopentanodiona           | 1,010           | 95                 |
| 18,911                     | 4-Metil-fenol (p-Cresol)                | 1,078           | 95                 |
| 19,328                     | 2-Metóxi-fenol (Guaiacol)               | 1,190           | 96                 |
| 21,940                     | 4-Etil-fenol                            | 1,080           | 95                 |
| 23,675                     | 2,3-Dihidro-benzofuran                  | 1,825           | 94                 |
| 26,526                     | 4-Etenil-2-metóxi-fenol                 | 1,008           | 87                 |
| 31,223                     | n-Heptadecano                           | 1,019           | 96                 |
| 33,775                     | n-Pentadecano                           | 1,795           | 98                 |
| 34,001                     | Dietil phtalato                         | 2,093           | 96                 |
| 36,188                     | n-Tetradecano                           | 1,507           | 96                 |
| 36,873                     | Ácido tetradecanóico metil éster        | 1,097           | 95                 |
| 38,468                     | 2,6,10,15-Tetrametil-heptadecano        | 1,003           | 90                 |
| 41,282                     | Ácido hexadecanóico metil éster         | 8,803           | 97                 |
| 42,645                     | Ácido hexadecanóico etil éster          | 7,260           | 95                 |
| 43,326                     | Ácido heptadecanóico metil éster        | 13,727          | 97                 |
| 44,752                     | Ácido 9,12-octadecadienóico metil éster | 9,589           | 95                 |
| 44,842                     | Ácido 9-octadecenóico metil éster       | 15,184          | 95                 |
| 45,273                     | Ácido octadecanóico metil éster         | 3,357           | 96                 |
| 45,990                     | Ácido 9,12-octadecadienóico etil éster  | 9,826           | 94                 |
| 46,068                     | Ácido 9-octadecenóico etil éster        | 4,710           | 95                 |
| 46,501                     | Ácido octadecanóico etil éster          | 1,357           | 93                 |

\*Similaridade. Fonte: O Autor (2019).

Tabela C 6 - Componentes identificados para o Destilado 2.

| tr (min) | Composto                                | Área (%) | Simlr.* (%) |
|----------|-----------------------------------------|----------|-------------|
| 10,473   | 2-Furancarboxialdeído (Furfural)        | 1,046    | 97          |
| 10,588   | 2-Ciclopenten-1-ona                     | 1,031    | 94          |
| 10,707   | 4-Hidróxi-4-metil-2-pentanona           | 2,133    | 95          |
| 11,256   | 2-Furanmetanol                          | 1,005    | 89          |
| 11,651   | Acetol acetato                          | 1,005    | 98          |
| 13,006   | 2-Metil-2-ciclopenten-1-ona             | 1,013    | 94          |
| 14,989   | 5-Metil-furfural                        | 1,012    | 93          |
| 15,260   | 3-Metil-2-ciclopenten-1-ona             | 1,011    | 91          |
| 15,636   | Fenol                                   | 1,631    | 95          |
| 17,276   | 3-Metil-1,2-ciclopentanodiona           | 1,387    | 95          |
| 18,195   | 2-Metil-fenol (o-Cresol)                | 1,039    | 86          |
| 18,936   | 4-Metil-fenol (p-Cresol)                | 1,008    | 94          |
| 19,349   | 2-Metóxi-fenol (Guaiacol)               | 1,395    | 97          |
| 21,962   | 4-Etil-fenol                            | 1,544    | 95          |
| 22,744   | 2-Metóxi-4-metil-fenol (Creosol)        | 1,011    | 94          |
| 23,697   | 2,3-Dihidro-benzofuran                  | 3,543    | 94          |
| 26,542   | 4-Etenil-2-metóxi-fenol                 | 1,705    | 87          |
| 27,615   | 2,6-Dimetóxi-fenol (Siringol)           | 1,077    | 95          |
| 30,232   | 1,2,4-Trimetóxi-benzeno                 | 1,004    | 85          |
| 30,436   | 2-Metóxi-4-(2-propenil)fenol (Eugenol)  | 1,001    | 94          |
| 33,786   | n-Heptadecano                           | 1,012    | 96          |
| 34,021   | Dietil phtalato                         | 2,195    | 96          |
| 36,199   | n-Tetradecano                           | 1,005    | 94          |
| 36,887   | Ácido tetradecanóico metil éster        | 1,034    | 94          |
| 41,295   | Ácido hexadecanóico metil éster         | 6,978    | 97          |
| 42,659   | Ácido hexadecanóico etil éster          | 4,881    | 95          |
| 43,340   | Ácido heptadecanóico metil éster        | 11,445   | 97          |
| 44,767   | Ácido 9,12-octadecadienóico metil éster | 12,379   | 95          |
| 44,855   | Ácido 9-octadecenóico metil éster       | 16,861   | 95          |
| 45,287   | Ácido octadecanóico metil éster         | 2,424    | 96          |
| 46,002   | Ácido 9,12-octadecadienóico etil éster  | 7,139    | 94          |
| 46,081   | Ácido 9-octadecenóico etil éster        | 4,007    | 94          |
| 46,512   | Ácido octadecanóico etil éster          | 1,004    | 90          |
| 47,146   | Ácido eicosanóico metil éster           | 1,036    | 89          |

\*Similaridade

Fonte: O Autor (2019).

Tabela C 7 - Componentes identificados para o Destilado 3.

| tr (min) | Composto                              | Área (%) | Simlr.* (%) |
|----------|---------------------------------------|----------|-------------|
| 10,237   | 2,4-Dimetil-hepteno                   | 7,742    | 90          |
| 10,455   | 2-Furancarboxialdeído (Furfural)      | 1,344    | 89          |
| 10,577   | 2-Ciclopenten-1-ona                   | 1,074    | 94          |
| 11,660   | 2,3-Butanodiona                       | 1,019    | 95          |
| 12,294   | 1,2-Dimetil-benzeno (o-Xileno)        | 1,044    | 86          |
| 12,977   | 2-Metil-2-ciclopenten-1-ona           | 1,108    | 94          |
| 14,537   | 4-Oxo-5-metóxi-2-penten-5-olida       | 3,038    | 88          |
| 14,991   | 5-Metil-furfural                      | 1,034    | 87          |
| 15,625   | Fenol                                 | 1,143    | 94          |
| 17,270   | 2-Hidróxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona | 1,149    | 86          |

Tabela C 7 - Componentes identificados para o Destilado 3 (continuação).

| <b>t<sub>R</sub> (min)</b> | <b>Composto</b>                         | <b>Área (%)</b> | <b>Simlr.* (%)</b> |
|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------|--------------------|
| 19,343                     | 2-Metóxi-fenol (Guaiacol)               | 1,033           | 92                 |
| 23,704                     | 2,3-Dihidro-benzofuran                  | 1,025           | 89                 |
| 31,227                     | n-Heptadecano                           | 1,117           | 96                 |
| 33,779                     | n-Pentadecano                           | 4,164           | 98                 |
| 34,007                     | Dietil phtalato                         | 3,838           | 96                 |
| 34,878                     | 2,6,10-Trimetil-dodecano                | 1,186           | 92                 |
| 36,190                     | n-Tetradecano                           | 3,428           | 96                 |
| 36,877                     | Ácido tetradecanóico metil éster        | 1,023           | 94                 |
| 37,157                     | 2,3,5,8-Tetrametil-decane               | 1,051           | 83                 |
| 38,470                     | 2,6,10,15-Tetrametil-heptadecano        | 1,520           | 95                 |
| 38,590                     | 2,6,10,14-Tetrametil-hexadecano         | 1,025           | 92                 |
| 40,637                     | n-Heneicosano                           | 1,106           | 91                 |
| 41,283                     | Ácido hexadecanóico metil éster         | 7,206           | 97                 |
| 42,646                     | Ácido hexadecanóico etil éster          | 6,443           | 95                 |
| 43,327                     | Ácido heptadecanóico metil éster        | 7,931           | 96                 |
| 44,752                     | Ácido 9,12-octadecadienóico metil éster | 8,592           | 95                 |
| 44,840                     | Ácido 9-octadecenóico metil éster       | 12,873          | 95                 |
| 45,275                     | Ácido octadecanóico metil éster         | 2,046           | 96                 |
| 45,990                     | Ácido 9,12-octadecadienóico etil éster  | 6,595           | 93                 |
| 46,069                     | Ácido 9-octadecenóico etil éster        | 4,642           | 95                 |
| 46,185                     | Ácido 9-hexadecanóico etil éster        | 1,060           | 86                 |
| 46,513                     | Ácido docosanóico etil éster            | 1,401           | 88                 |

\*Similaridade

Fonte: O Autor (2019).

Tabela C 8 - Componentes identificados para o Destilado 4.

| <b>t<sub>R</sub> (min)</b> | <b>Composto</b>                               | <b>Área (%)</b> | <b>Simlr.* (%)</b> |
|----------------------------|-----------------------------------------------|-----------------|--------------------|
| 10,483                     | 2-Furancarboxialdeído (Furfural)              | 1,051           | 95                 |
| 10,595                     | 2-Ciclopenten-1-ona                           | 1,094           | 94                 |
| 10,710                     | 4-Hidróxi-4-metil-2-pentanona                 | 2,086           | 96                 |
| 11,666                     | 2,3-Butanodiona                               | 1,024           | 97                 |
| 13,003                     | 2-Metil-2-ciclopenten-1-ona                   | 1,099           | 93                 |
| 14,554                     | 4-Oxo-5-metóxi-2-penten-5-olida               | 2,233           | 87                 |
| 14,994                     | 5-Metil-furfural                              | 1,036           | 90                 |
| 15,640                     | Fenol                                         | 1,099           | 94                 |
| 17,285                     | 3-Metil-1,2-ciclopentanodiona                 | 1,074           | 95                 |
| 18,939                     | 4-Metil-fenol (p-Cresol)                      | 1,092           | 92                 |
| 19,351                     | 2-Metóxi-fenol (Guaiacol)                     | 1,013           | 96                 |
| 21,965                     | 4-Etil-fenol                                  | 1,172           | 95                 |
| 23,699                     | 2,3-Dihidro-benzofuran                        | 2,907           | 94                 |
| 26,543                     | 4-Etenil-2-metóxi-fenol                       | 1,323           | 86                 |
| 27,616                     | 2,6-Dimetóxi-fenol (Siringol)                 | 1,070           | 96                 |
| 30,439                     | 2-Metóxi-4-(2-propenil)fenol (Eugenol)        | 1,082           | 91                 |
| 31,890                     | 1,6-Anidro-β-d-Glucopiranoose (Levoglucosano) | 1,032           | 88                 |
| 33,788                     | n-Pentadecano                                 | 1,019           | 96                 |
| 34,024                     | Dietil phtalato                               | 2,921           | 96                 |
| 36,891                     | Ácido tetradecanóico metil éster              | 14,520          | 97                 |
| 41,298                     | Ácido hexadecanóico metil éster               | 6,218           | 97                 |
| 42,662                     | Ácido hexadecanóico etil éster                | 1,024           | 94                 |

Tabela C 8 - Componentes identificados para o Destilado 4 (continuação).

| <b>t<sub>R</sub> (min)</b> | <b>Composto</b>                          | <b>Área (%)</b> | <b>Simlr.* (%)</b> |
|----------------------------|------------------------------------------|-----------------|--------------------|
| 43,342                     | Ácido heptadecanóico metil éster         | 11,586          | 97                 |
| 44,771                     | Ácido 9,12-octadecadienóico metil éster  | 15,683          | 95                 |
| 44,858                     | Ácido 9-octadecenóico metil éster        | 10,608          | 95                 |
| 45,290                     | Ácido octadecanóico metil éster          | 1,427           | 96                 |
| 46,005                     | Ácido 9,12-octadecadienóico etil éster   | 1,021           | 92                 |
| 48,927                     | Ácido 12-metil-tetradecanóico etil éster | 1,067           | 88                 |

\*Similaridade

Fonte: O Autor (2019).

Tabela C 9 - Componentes identificados para o Destilado 5.

| <b>t<sub>R</sub> (min)</b> | <b>Composto</b>                           | <b>Área (%)</b> | <b>Simlr.* (%)</b> |
|----------------------------|-------------------------------------------|-----------------|--------------------|
| 10,796                     | 4-Hidróxi-4-metil-2-pentanona             | 1,759           | 95                 |
| 11,719                     | Vinil acetato                             | 1,147           | 97                 |
| 15,683                     | Fenol                                     | 1,196           | 94                 |
| 17,413                     | 3-Metil-1,2-ciclopentanodiona             | 1,087           | 94                 |
| 33,803                     | n-Pentadecano                             | 1,665           | 97                 |
| 34,065                     | Dietil phtalato                           | 1,602           | 91                 |
| 36,918                     | Ácido hexadecanóico metil éster           | 1,169           | 93                 |
| 40,665                     | n-Tetradecano                             | 1,093           | 88                 |
| 41,323                     | Ácido 14-metil-pentadecanóico metil éster | 7,037           | 95                 |
| 42,687                     | Ácido hexadecanóico etil éster            | 7,001           | 96                 |
| 43,368                     | Ácido heptadecanóico metil éster          | 13,318          | 97                 |
| 44,682                     | n-Nonadecano                              | 1,102           | 89                 |
| 44,795                     | Ácido 9,12-octadecadienóico metil éster   | 10,074          | 95                 |
| 44,885                     | Ácido 9-octadecenóico metil éster         | 15,297          | 95                 |
| 44,984                     | Ácido 10-octadecenóico metil éster        | 2,017           | 88                 |
| 45,313                     | Ácido octadecanóico metil éster           | 2,685           | 97                 |
| 46,032                     | Ácido 9,12-octadecadienóico etil éster    | 13,004          | 94                 |
| 46,111                     | Ácido 9-octadecenóico etil éster          | 9,269           | 94                 |
| 46,222                     | Ácido 9-hexadecenóico etil éster          | 1,147           | 87                 |
| 46,540                     | Ácido docosanóico etil éster              | 1,862           | 91                 |
| 48,954                     | Ácido eicosanóico metil éster             | 1,714           | 85                 |

\*Similaridade

Fonte: O Autor (2019).

Tabela C 10 - Componentes identificados para o Destilado 6.

| <b>t<sub>R</sub> (min)</b> | <b>Composto</b>                  | <b>Área (%)</b> | <b>Simlr.* (%)</b> |
|----------------------------|----------------------------------|-----------------|--------------------|
| 10,511                     | 2-Furancarboxialdeído (Furfural) | 1,020           | 93                 |
| 10,728                     | 4-Hidróxi-4-metil-2-pentanona    | 8,262           | 96                 |
| 11,268                     | 2-Furanmetanol                   | 1,368           | 86                 |
| 11,669                     | 3-Metil-2-butanona               | 2,734           | 97                 |
| 13,488                     | Metóxi-ciclohexano               | 2,374           | 88                 |
| 14,925                     | 2,2,4,4-Tetrametil-pentano       | 1,047           | 85                 |
| 15,037                     | 2-Metil-1,3-dioxolano            | 1,028           | 86                 |
| 15,282                     | 3-Metil-2-ciclopenten-1-ona      | 1,691           | 90                 |
| 15,639                     | Fenol                            | 4,089           | 93                 |
| 17,276                     | 3-Metil-1,2-ciclopentanodiona    | 10,810          | 96                 |
| 18,944                     | 4-Metil-fenol (p-Cresol)         | 1,051           | 89                 |
| 19,355                     | 2-Metóxi-fenol (Guaiacol)        | 1,105           | 86                 |

Tabela C 10 - Componentes identificados para o Destilado 6 (continuação).

| <b>t<sub>R</sub> (min)</b> | <b>Composto</b>                                       | <b>Área (%)</b> | <b>Simlr.* (%)</b> |
|----------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------|--------------------|
| 10,511                     | 2-Furancarboxialdeído (Furfural)                      | 1,020           | 93                 |
| 10,728                     | 4-Hidróxi-4-metil-2-pentanona                         | 8,262           | 96                 |
| 11,268                     | 2-Furanmetanol                                        | 1,368           | 86                 |
| 11,669                     | 3-Metil-2-butanona                                    | 2,734           | 97                 |
| 13,488                     | Metóxi-ciclohexano                                    | 2,374           | 88                 |
| 14,925                     | 2,2,4,4-Tetrametil-pentano                            | 1,047           | 85                 |
| 15,037                     | 2-Metil-1,3-dioxolano                                 | 1,028           | 86                 |
| 15,282                     | 3-Metil-2-ciclopenten-1-ona                           | 1,691           | 90                 |
| 15,639                     | Fenol                                                 | 4,089           | 93                 |
| 17,276                     | 3-Metil-1,2-ciclopentanodiona                         | 10,810          | 96                 |
| 18,944                     | 4-Metil-fenol (p-Cresol)                              | 1,051           | 89                 |
| 19,355                     | 2-Metóxi-fenol (Guaiacol)                             | 1,105           | 86                 |
| 20,412                     | 2-Hidróxi-3-etil-2-ciclopenten-1-ona                  | 1,296           | 89                 |
| 23,707                     | 2,3-Dihidro-benzofuran                                | 1,390           | 90                 |
| 23,814                     | 1,4:3,6-Dianidro- $\alpha$ -d-glucopiranoose          | 1,615           | 88                 |
| 24,812                     | 3,4-Epóxi-2-pentanona                                 | 1,029           | 89                 |
| 26,235                     | 2-Pentanona                                           | 1,049           | 88                 |
| 27,618                     | 2,6-Dimetóxi-fenol (Siringol)                         | 2,684           | 93                 |
| 31,902                     | 1,6-Anidro- $\beta$ -d-Glucopiranoose (Levoglucosano) | 2,127           | 88                 |
| 34,023                     | Dietil phtalato                                       | 5,155           | 95                 |
| 41,301                     | Ácido tetradecanóico metil éster                      | 1,158           | 93                 |
| 44,771                     | Ácido 9,12-octadecadienóico                           | 1,070           | 88                 |
| 44,858                     | Ácido 9-dodecanóico metil éster                       | 1,034           | 85                 |

\*Similaridade

Fonte: O Autor (2019).

## APÊNDICE D – Curvas de estabilidade geradas pelo RANCIMAT

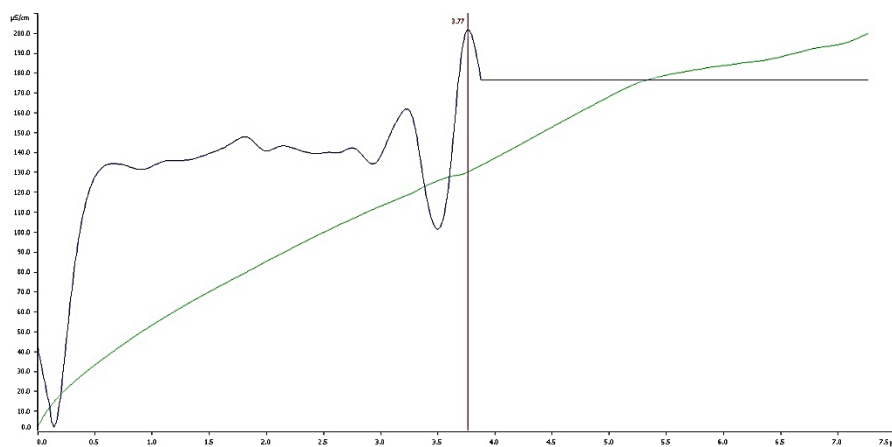


Figura D 1 - Curva de estabilidade para o Bio-óleo.

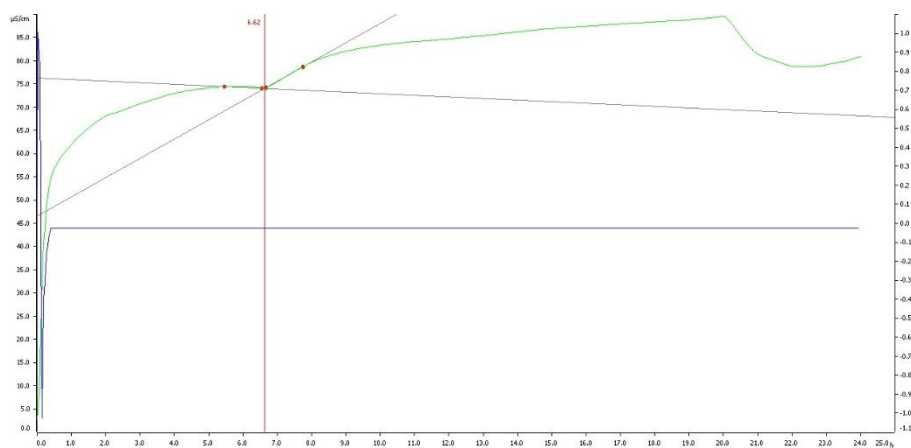


Figura D 2 - Curva de estabilidade para a Fração 1.

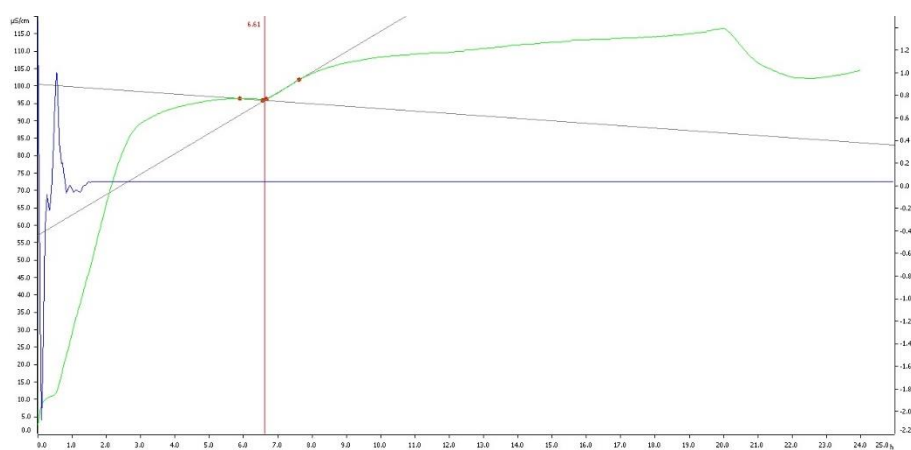


Figura D 3 - Curva de estabilidade para a Fração 2.

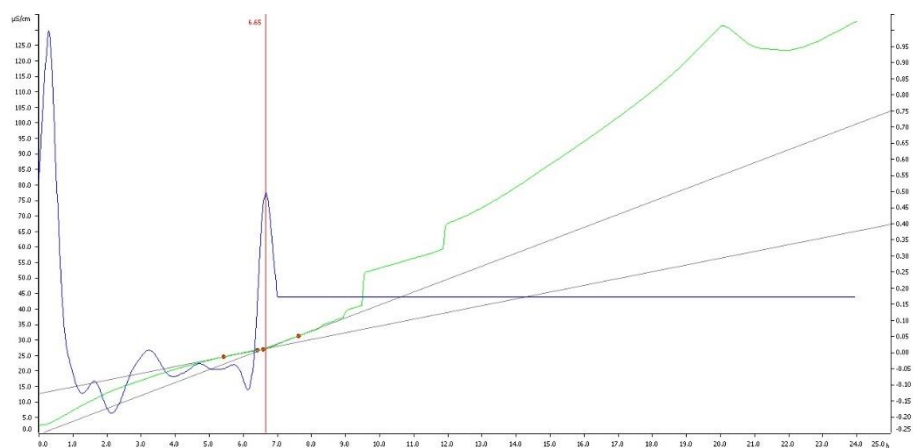


Figura D 4 - Curva de estabilidade para a Fração 3.

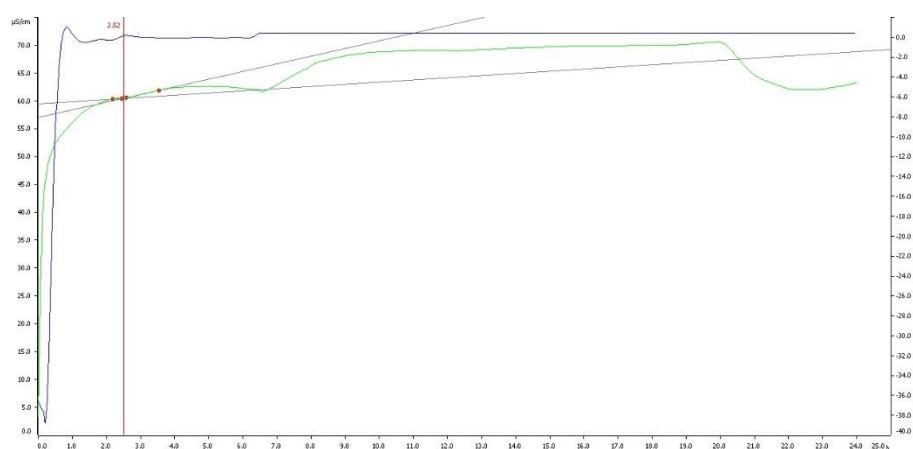


Figura D 5 - Curva de estabilidade para o Destilado 1.

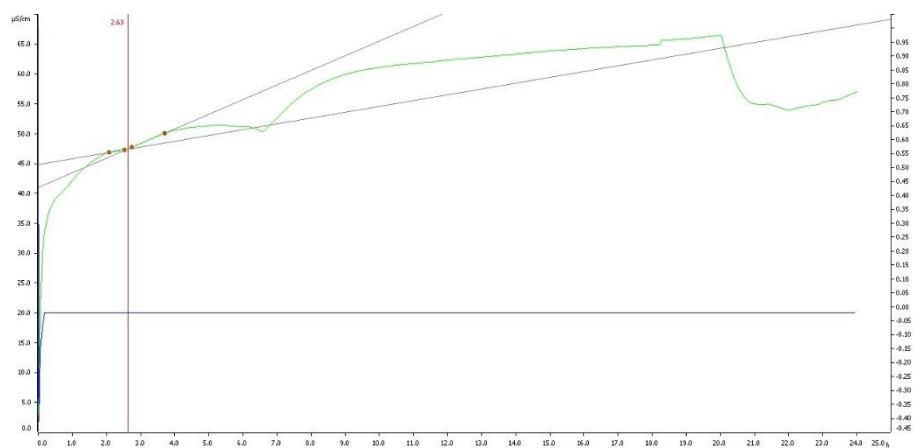


Figura D 6 - Curva de estabilidade para o Destilado 2.

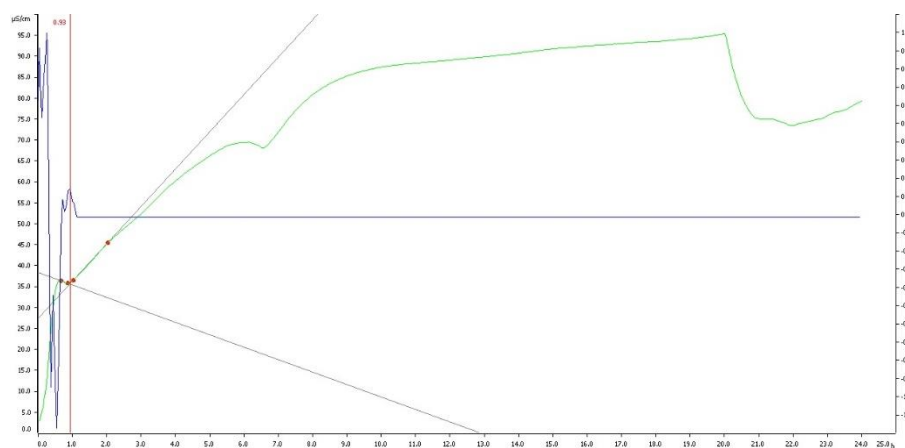


Figura D 7 - Curva de estabilidade para o Destilado 3.

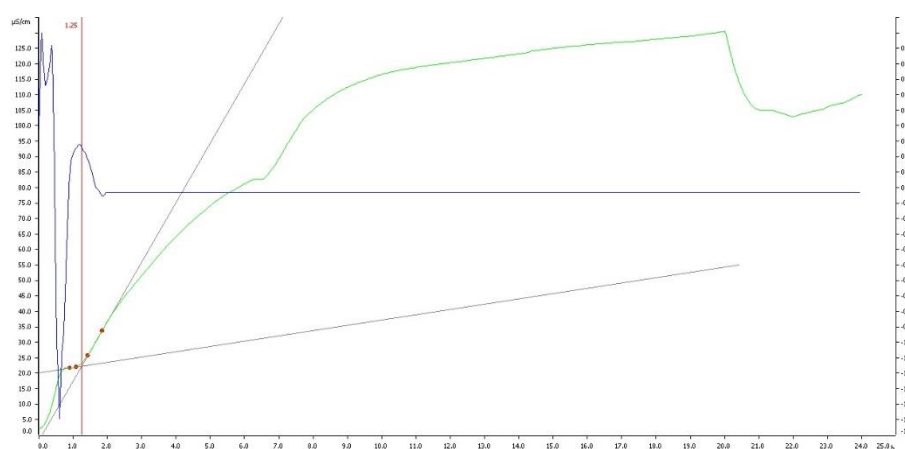


Figura D 8 - Curva de estabilidade para o Destilado 4.

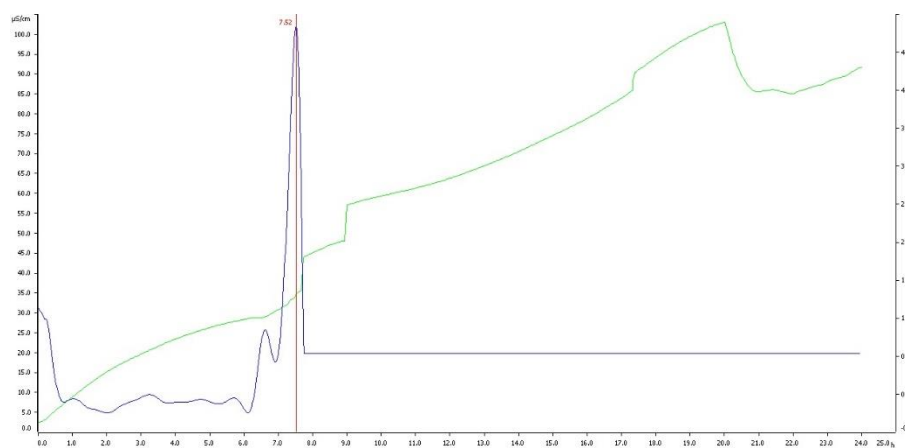


Figura D 9 - Curva de estabilidade para o Destilado 5.

### APÊNDICE E – Resultados das análises complementares

Tabela E 1 - Valores para o cálculo das análises complementares.

| Amostra     | Cálculo do Índice de Acidez |                      |                                     |        | Cálculo da Massa Específica           |         | Cálculo do Teor de Água |                     |                   |                  |       |
|-------------|-----------------------------|----------------------|-------------------------------------|--------|---------------------------------------|---------|-------------------------|---------------------|-------------------|------------------|-------|
|             | Massa (g)                   | Volume Titulado (mL) | Índice de Acidez (mg KOH/g amostra) | Média  | Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> ) | Média   | Massa amostra (g)       | Massa titulada (µg) | Fator de diluição | Teor de água (%) | Média |
| Bio-óleo    | 2,0043                      | 45,00                | 31,489                              | 31,495 | 1,13602                               | 1,13603 | 0,3804                  | 317,3               | 45,57             | 3,801            | 3,809 |
|             | 2,0035                      | 45,00                | 31,501                              |        | 1,13604                               |         | 0,3815                  | 319,5               | 45,57             | 3,817            |       |
| Fração 1    | 2,0062                      | 0,90                 | 6,292                               | 6,294  | 0,88318                               | 0,88319 | 0,4979                  | 190,2               | 9,81              | 0,375            | 0,367 |
|             | 2,0046                      | 0,90                 | 6,297                               |        | 0,88320                               |         | 0,4887                  | 178,6               | 9,81              | 0,358            |       |
| Fração 2    | 2,0016                      | 1,50                 | 10,510                              | 10,507 | 0,84978                               | 0,84980 | 0,5141                  | 662,6               | 9,88              | 1,274            | 1,311 |
|             | 2,0027                      | 1,50                 | 10,505                              |        | 0,84982                               |         | 0,4925                  | 671,9               | 9,88              | 1,348            |       |
| Fração 3    | 2,0049                      | 0,70                 | 4,897                               | 4,898  | 1,00990                               | 1,01045 | 0,4716                  | 417,6               | 100,00            | 8,855            | 8,957 |
|             | 2,0038                      | 0,70                 | 4,899                               |        | 1,01100                               |         | 0,4652                  | 421,4               | 100,00            | 9,058            |       |
| Destilado 1 | 2,0051                      | 0,50                 | 3,497                               | 3,500  | 0,87175                               | 0,87175 | 0,4935                  | 297,7               | 1,00              | 0,060            | 0,061 |
|             | 2,0019                      | 0,50                 | 3,503                               |        | 0,87174                               |         | 0,4938                  | 308,4               | 1,00              | 0,062            |       |
| Destilado 2 | 2,0050                      | 0,40                 | 2,798                               | 2,799  | 0,87359                               | 0,87359 | 0,3995                  | 452,7               | 1,00              | 0,113            | 0,115 |
|             | 2,0041                      | 0,40                 | 2,799                               |        | 0,87358                               |         | 0,4024                  | 467,6               | 1,00              | 0,116            |       |
| Destilado 3 | 2,0014                      | 0,70                 | 4,905                               | 4,903  | 0,81321                               | 0,81322 | 0,1739                  | 1021,3              | 1,00              | 0,587            | 0,606 |
|             | 2,0031                      | 0,70                 | 4,901                               |        | 0,81323                               |         | 0,1757                  | 1096,7              | 1,00              | 0,624            |       |
| Destilado 4 | 2,0030                      | 1,30                 | 9,103                               | 9,106  | 0,83326                               | 0,83326 | 0,4879                  | 4183,8              | 1,00              | 0,858            | 0,861 |
|             | 2,0016                      | 1,30                 | 9,109                               |        | 0,83325                               |         | 0,4918                  | 4254,6              | 1,00              | 0,865            |       |
| Destilado 5 | 2,0076                      | 0,60                 | 4,192                               | 4,195  | 1,00065                               | 1,00066 | 0,4260                  | 263,6               | 100,00            | 6,188            | 6,196 |
|             | 2,0042                      | 0,60                 | 4,199                               |        | 1,00066                               |         | 0,4187                  | 259,8               | 100,00            | 6,205            |       |
| Destilado 6 | 2,0102                      | 1,10                 | 7,675                               | 7,684  | 1,00750                               | 1,00755 | 0,4919                  | 304,9               | 100,00            | 6,198            | 6,181 |
|             | 2,0052                      | 1,10                 | 7,694                               |        | 1,00760                               |         | 0,4886                  | 301,2               | 100,00            | 6,165            |       |

Fonte: O Autor (2019).

## APÊNDICE F – Composição e propriedades de todas as correntes obtidas na simulação

Tabela F 1 - Composição das correntes do Fluxograma T.

| Compostos                                     | Correntes |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
|-----------------------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|
|                                               | 1         | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14 |
| Água                                          | 0,038     | 0,007 | 0,004 | 0,542 | 0,004 | 0,008 | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 0,008 | -  |
| 2-Furancarboxialdeído (Furfural)              | 0,005     | 0,001 | 0,003 | 0,001 | 0,003 | 0,001 | 0,005 | 0,022 | -     | 0,022 | 0,043 | -     | 0,001 | -  |
| 4-Hidróxi-4-metil-2-pentanona                 | 0,033     | 0,013 | 0,022 | 0,060 | 0,022 | 0,014 | 0,029 | 0,127 | -     | 0,127 | 0,247 | 0,007 | 0,014 | -  |
| Fenol                                         | 0,010     | -     | 0,005 | 0,001 | 0,005 | 0,000 | 0,010 | 0,044 | -     | 0,044 | 0,002 | 0,086 | -     | -  |
| 3-Metil-1,2-ciclopentanodiona                 | 0,010     | 0,006 | 0,008 | 0,007 | 0,008 | 0,006 | 0,010 | 0,043 | -     | 0,043 | 0,085 | 0,001 | 0,006 | -  |
| 2-Metóxi-fenol (Guaiacol)                     | 0,007     | -     | 0,004 | 0,003 | 0,004 | -     | 0,007 | 0,030 | -     | 0,030 | 0,001 | 0,059 | -     | -  |
| 2-Etil-fenol (o-Etil-fenol)                   | 0,009     | -     | 0,005 | -     | 0,005 | -     | 0,009 | 0,040 | -     | 0,040 | -     | 0,079 | -     | -  |
| 2,3-Dihidro-benzofuran                        | 0,030     | 0,002 | 0,016 | -     | 0,016 | 0,002 | 0,031 | 0,132 | -     | 0,132 | 0,204 | 0,060 | 0,002 | -  |
| 4-Etenil-2-metóxi-fenol                       | 0,012     | -     | 0,006 | -     | 0,006 | -     | 0,012 | 0,052 | -     | 0,052 | -     | 0,105 | -     | -  |
| 2,6-Dimetóxi-fenol (Siringol)                 | 0,009     | -     | 0,003 | 0,036 | 0,003 | -     | 0,007 | 0,028 | -     | 0,028 | -     | 0,057 | -     | -  |
| Isoeugenol                                    | 0,005     | -     | 0,003 | -     | 0,003 | -     | 0,005 | 0,022 | -     | 0,022 | -     | 0,044 | -     | -  |
| 1,6-Anidro-β-D-glucopirranose (Levoglucosano) | 0,024     | -     | -     | 0,341 | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 0,001 | -     | -  |
| n-Tetradecano                                 | 0,007     | -     | 0,004 | -     | 0,004 | -     | 0,007 | 0,031 | -     | 0,031 | 0,004 | 0,058 | -     | -  |
| Dietil phtalato                               | 0,024     | -     | 0,012 | -     | 0,012 | -     | 0,025 | 0,106 | -     | 0,106 | -     | 0,212 | -     | -  |
| n-Docosano                                    | 0,006     | -     | 0,003 | -     | 0,003 | -     | 0,006 | -     | 0,008 | -     | -     | -     | -     | -  |
| Ácido tetradecanóico metil éster              | 0,008     | -     | 0,004 | -     | 0,004 | -     | 0,008 | 0,035 | -     | 0,035 | -     | 0,070 | -     | -  |
| Ácido hexadecanóico metil éster               | 0,078     | -     | 0,040 | -     | 0,040 | -     | 0,080 | 0,044 | 0,091 | 0,044 | -     | 0,087 | -     | -  |
| Ácido hexadecanóico etil éster                | 0,049     | -     | 0,025 | -     | 0,025 | -     | 0,050 | 0,004 | 0,064 | 0,004 | -     | 0,008 | -     | -  |
| Ácido heptadecanóico metil éster              | 0,122     | -     | 0,063 | -     | 0,063 | -     | 0,125 | 0,004 | 0,161 | 0,004 | -     | 0,007 | -     | -  |
| Ácido 9,12-octadecadienóico metil éster       | 0,164     | -     | 0,085 | -     | 0,085 | -     | 0,168 | 0,001 | 0,218 | 0,001 | -     | 0,002 | -     | -  |
| Ácido 9-octadecenóico metil éster             | 0,217     | -     | 0,112 | -     | 0,112 | -     | 0,222 | 0,001 | 0,288 | 0,001 | -     | 0,002 | -     | -  |
| Ácido octadecanóico metil éster               | 0,028     | -     | 0,014 | -     | 0,014 | -     | 0,029 | -     | 0,037 | -     | -     | -     | -     | -  |
| Ácido 9,12-octadecadienóico etil éster        | 0,067     | -     | 0,035 | -     | 0,035 | -     | 0,068 | -     | 0,089 | -     | -     | -     | -     | -  |
| Ácido 9-octadecenóico etil éster              | 0,033     | -     | 0,017 | -     | 0,017 | -     | 0,034 | -     | 0,044 | -     | -     | -     | -     | -  |
| Ácido 2,2-dimetil-decanóico                   | 0,006     | -     | 0,003 | -     | 0,003 | -     | 0,006 | 0,026 | -     | 0,026 | -     | 0,053 | -     | -  |

Tolueno - 0,969 0,504 0,008 0,504 0,968 0,048 0,207 - 0,207 0,414 - 0,968 1,000

Fonte: O Autor (2019).

Tabela F 2 - Propriedades das correntes do Fluxograma T.

| Compostos                | Correntes |        |          |        |           |          |           |           |           |         |          |         |        |         |
|--------------------------|-----------|--------|----------|--------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|---------|----------|---------|--------|---------|
|                          | 1         | 2      | 3        | 4      | 5         | 6        | 7         | 8         | 9         | 10      | 11       | 12      | 13     | 14      |
| Fluxo Total (kmol/h)     | 0,616     | 1,122  | 1,506    | 0,232  | 1,506     | 1,070    | 0,435     | 0,178     | 0,257     | 0,178   | 0,109    | 0,070   | 1,070  | 0,052   |
| Fluxo Total (kg/h)       | 100,00    | 100,75 | 193,74   | 7,00   | 193,74    | 95,99    | 97,74     | 22,57     | 75,17     | 22,57   | 11,23    | 11,33   | 95,99  | 4,75    |
| Fluxo Total (l/min)      | 1,961     | 9,537  | 4,076    | 0,099  | 138,036   | 1,794    | 2,018     | 0,405     | 1,749     | 391,822 | 0,196    | 0,216   | 9,711  | 0,095   |
| Temperatura (°C)         | 60,00     | 60,09  | 63,21    | 64,60  | 120,00    | 3,44     | 87,87     | 57,60     | 240,57    | 80,00   | 46,45    | 132,66  | 60,00  | 60,00   |
| Pressão (bar)            | 1,013     | 1,013  | 1,013    | 1,013  | 1,013     | 0,067    | 0,067     | 0,067     | 0,067     | 0,067   | 0,067    | 0,067   | 1,013  | 1,013   |
| Fração de Vapor          | 0         | 0,015  | 0        | 0      | 0,17      | 0        | 0         | 0         | 0         | 0,3     | 0        | 0       | 0,016  | 0       |
| Fração Líquida           | 1         | 0,985  | 1        | 1      | 0,83      | 1        | 1         | 1         | 1         | 0,7     | 1        | 1       | 0,984  | 1       |
| Fração Sólida            | 0         | 0      | 0        | 0      | 0         | 0        | 0         | 0         | 0         | 0       | 0        | 0       | 0      | 0       |
| Entalpia (cal/mol)       | -118320,0 | 28,823 | -36314,5 | -78213 | -31346,84 | -2440,98 | -122180,0 | -62372,31 | -139580,0 | -58292  | -39620,2 | -92536  | -176,1 | 4277,77 |
| Entalpia (cal/g)         | -728,8    | 0,321  | -282,203 | -2593  | -243,599  | -27,217  | -544,019  | -492,454  | -477,190  | -460,23 | -383,349 | -567,32 | -1,963 | 46,427  |
| Entalpia (cal/s)         | -20244,9  | 8,983  | -15187,5 | -5048  | -13109,94 | -725,753 | -14771,36 | -3088,218 | -9964,313 | -2886,2 | -1196,7  | -1786,7 | -52,35 | 61,335  |
| Entropia (cal/mol-K)     | -229,6    | -76,14 | -141,28  | -51,68 | -127,84   | -83,49   | -296,77   | -139,99   | -352,90   | -127,98 | -111,77  | -172,88 | -76,08 | -77,28  |
| Entropia (cal/g-K)       | -1,414    | -0,848 | -1,098   | -1,714 | -0,993    | -0,931   | -1,321    | -1,105    | -1,207    | -1,011  | -1,081   | -1,060  | -0,848 | -0,839  |
| Densidade (mol/cc)       | 0,005     | 0,002  | 0,006    | 0,039  | 0,000     | 0,010    | 0,004     | 0,007     | 0,002     | 0,000   | 0,009    | 0,005   | 0,002  | 0,009   |
| Densidade (gm/cc)        | 0,85      | 0,176  | 0,792    | 1,182  | 0,023     | 0,892    | 0,807     | 0,930     | 0,717     | 0,001   | 0,956    | 0,874   | 0,165  | 0,832   |
| MW Médio                 | 162,338   | 89,799 | 128,682  | 30,159 | 128,682   | 89,686   | 224,580   | 126,656   | 292,496   | 126,656 | 103,353  | 163,111 | 89,686 | 92,141  |
| Volume Líq. 60°F (l/min) | 265,255   | 8,288  | 272,885  | 0,658  | 272,885   | 8,197    | 264,688   | 30,091    | 234,597   | 30,091  | 10,397   | 19,694  | 8,197  | 0,091   |

Fonte: O Autor (2019).

Tabela F 3 - Composição das correntes do Fluxograma M.

| Compostos                                        | Correntes |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                                  | 1         | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14    | 15    | 16    |
| Água                                             | 0,038     | 0,012 | 0,020 | 0,012 | 0,020 | 0,023 | 0,011 | 0,057 | -     | 0,057 | 0,148 | -     | -     | -     | 0,023 | -     |
| 2-Furancarboxialdeído (Furfural)                 | 0,005     | -     | 0,002 | -     | 0,002 | -     | 0,005 | 0,027 | -     | 0,027 | 0,069 | -     | -     | -     | -     | -     |
| 4-Hidróxi-4-metil-2-pentanona                    | 0,033     | -     | 0,010 | -     | 0,010 | -     | 0,034 | 0,176 | -     | 0,176 | 0,438 | 0,012 | -     | -     | -     | -     |
| Fenol                                            | 0,010     | -     | 0,003 | -     | 0,003 | -     | 0,010 | 0,053 | -     | 0,053 | -     | 0,087 | -     | -     | -     | -     |
| 3-Metil-1,2-ciclopentanodiona                    | 0,010     | -     | 0,003 | -     | 0,003 | 0,001 | 0,010 | 0,050 | -     | 0,050 | 0,128 | 0,002 | -     | -     | 0,001 | -     |
| 2-Metóxi-fenol (Guaiacol)                        | 0,007     | -     | 0,002 | -     | 0,002 | -     | 0,007 | 0,037 | -     | 0,037 | -     | 0,061 | -     | -     | -     | -     |
| 2-Etil-fenol (o-Etil-fenol)                      | 0,009     | -     | 0,003 | -     | 0,003 | -     | 0,009 | 0,048 | -     | 0,048 | -     | 0,078 | -     | -     | -     | -     |
| 2,3-Dihidro-benzofuran                           | 0,030     | -     | 0,009 | -     | 0,009 | -     | 0,031 | 0,160 | -     | 0,160 | 0,207 | 0,131 | -     | -     | -     | -     |
| 4-Etenil-2-metóxi-fenol                          | 0,012     | -     | 0,004 | -     | 0,004 | -     | 0,012 | 0,063 | -     | 0,063 | -     | 0,103 | -     | -     | -     | -     |
| 2,6-Dimetóxi-fenol (Siringol)                    | 0,009     | -     | 0,003 | -     | 0,003 | -     | 0,009 | 0,048 | -     | 0,048 | -     | 0,078 | -     | -     | -     | -     |
| Isoeugenol                                       | 0,005     | -     | 0,002 | -     | 0,002 | -     | 0,005 | 0,026 | -     | 0,026 | -     | 0,043 | -     | -     | -     | -     |
| 1,6-Anidro-β-D-glucopiranoose<br>(Levoglucosano) | 0,024     | -     | 0,007 | -     | 0,007 | -     | 0,025 | 0,002 | 0,030 | 0,002 | -     | 0,004 | 0,998 | -     | -     | -     |
| n-Tetradecano                                    | 0,007     | -     | 0,002 | -     | 0,002 | -     | 0,007 | 0,037 | -     | 0,037 | 0,005 | 0,058 | -     | -     | -     | -     |
| Dietil phtalato                                  | 0,024     | -     | 0,007 | -     | 0,007 | -     | 0,025 | 0,107 | 0,005 | 0,107 | -     | 0,174 | 0,002 | 0,005 | -     | -     |
| n-Docosano                                       | 0,006     | -     | 0,002 | -     | 0,002 | -     | 0,006 | -     | 0,008 | -     | -     | -     | -     | 0,008 | -     | -     |
| Ácido tetradecanóico metil éster                 | 0,008     | -     | 0,002 | -     | 0,002 | -     | 0,008 | 0,041 | -     | 0,041 | -     | 0,067 | -     | -     | -     | -     |
| Ácido hexadecanóico metil éster                  | 0,078     | -     | 0,023 | -     | 0,023 | -     | 0,080 | 0,022 | 0,094 | 0,022 | -     | 0,036 | -     | 0,097 | -     | -     |
| Ácido hexadecanóico etil éster                   | 0,049     | -     | 0,015 | -     | 0,015 | -     | 0,050 | 0,003 | 0,062 | 0,003 | -     | 0,005 | -     | 0,063 | -     | -     |
| Ácido heptadecanóico metil éster                 | 0,122     | -     | 0,037 | -     | 0,037 | -     | 0,125 | 0,004 | 0,154 | 0,004 | -     | 0,006 | -     | 0,159 | -     | -     |
| Ácido 9,12-octadecadienóico metil éster          | 0,164     | -     | 0,049 | -     | 0,049 | -     | 0,168 | 0,001 | 0,208 | 0,001 | -     | 0,001 | -     | 0,215 | -     | -     |
| Ácido 9-octadecenóico metil éster                | 0,217     | -     | 0,065 | -     | 0,065 | -     | 0,223 | 0,001 | 0,276 | 0,001 | -     | 0,001 | -     | 0,284 | -     | -     |
| Ácido octadecanóico metil éster                  | 0,028     | -     | 0,008 | -     | 0,008 | -     | 0,029 | -     | 0,036 | -     | -     | -     | -     | 0,037 | -     | -     |
| Ácido 9,12-octadecadienóico etil éster           | 0,067     | -     | 0,020 | -     | 0,020 | -     | 0,069 | -     | 0,085 | -     | -     | -     | -     | 0,088 | -     | -     |
| Ácido 9-octadecenóico etil éster                 | 0,033     | -     | 0,010 | -     | 0,010 | -     | 0,034 | -     | 0,042 | -     | -     | -     | -     | 0,043 | -     | -     |
| Ácido 2,2-dimetil-decanóico                      | 0,006     | -     | 0,002 | -     | 0,002 | -     | 0,006 | 0,031 | -     | 0,031 | -     | 0,051 | -     | -     | -     | -     |
| Metanol                                          | -         | 0,988 | 0,691 | 0,988 | 0,691 | 0,976 | -     | 0,002 | -     | 0,002 | 0,006 | -     | -     | -     | 0,976 | 1,000 |

Fonte: O Autor (2019).

Tabela F 4 - Propriedades das correntes do Fluxograma M.

| Compostos                | Correntes |        |         |        |          |          |         |         |         |         |         |         |         |         |        |        |
|--------------------------|-----------|--------|---------|--------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|
|                          | 1         | 2      | 3       | 4      | 5        | 6        | 7       | 8       | 9       | 10      | 11      | 12      | 13      | 14      | 15     | 16     |
| Fluxo Total (kmol/h)     | 0,616     | 14,708 | 7,942   | 7,382  | 7,942    | 7,477    | 0,465   | 0,189   | 0,276   | 0,189   | 0,114   | 0,075   | 0,014   | 0,261   | 7,477  | 7,231  |
| Fluxo Total (kg/h)       | 100,00    | 467,13 | 332,68  | 234,45 | 332,68   | 235,45   | 97,23   | 18,60   | 78,62   | 18,60   | 7,10    | 11,50   | 2,34    | 76,27   | 235,45 | 231,68 |
| Fluxo Total (l/min)      | 1,961     | 10,360 | 7,213   | 5,199  | 4043,332 | 4,816    | 1,862   | 0,307   | 1,699   | 562,864 | 0,111   | 0,210   | 0,014   | 1,484   | 5,210  | 5,150  |
| Temperatura (°C)         | 60,00     | 60,00  | 58,73   | 60,00  | 120,00   | 8,96     | 43,16   | 44,31   | 204,65  | 80,00   | 38,54   | 126,74  | 60,00   | 60,00   | 60,00  | 60,00  |
| Pressão (bar)            | 1,013     | 1,013  | 1,013   | 1,013  | 1,013    | 0,067    | 0,067   | 0,067   | 0,067   | 0,067   | 0,067   | 0,067   | 0,067   | 0,067   | 1,013  | 1,013  |
| Fração de Vapor          | 0         | 0      | 0       | 0      | 0,95     | 0        | 0       | 0       | 0       | 0,41    | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      | 0      |
| Fração Líquida           | 1         | 1      | 1       | 1      | 0,05     | 1        | 1       | 1       | 1       | 0,59    | 1       | 1       | 1       | 1       | 1      | 1      |
| Fração Sólida            | 0         | 0      | 0       | 0      | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      | 0      |
| Entalpia (cal/mol)       | -118320   | -56373 | -61177  | -56373 | -51918   | -57743   | -136490 | -81980  | -149160 | -75765  | -77182  | -82927  | -       | -       | -56607 | -56130 |
| Entalpia (cal/g)         | -728,81   | -      | -1460,4 | -      | -1239,43 | -1833,76 | -652,40 | -831,79 | -523,50 | -768,73 | -1235,4 | -541,37 | -       | -       | -      | -      |
| Entalpia (cal/s)         | -20245    | -      | -134960 | -      | -114540  | -119930  | -17620  | -4299   | -11433  | -3974   | -2438   | -1730   | -871    | -12294  | -      | -      |
| Entropia (cal/mol-K)     | -229,62   | -54,37 | -67,60  | -54,37 | -40,70   | -57,45   | -297,48 | -123,96 | -355,05 | -105,20 | -87,48  | -164,30 | -226,31 | -421,01 | -53,91 | -54,91 |
| Entropia (cal/g-K)       | -1,414    | -1,712 | -1,614  | -1,712 | -0,972   | -1,824   | -1,422  | -1,258  | -1,246  | -1,067  | -1,400  | -1,073  | -1,395  | -1,443  | -1,712 | -1,714 |
| Densidade (mol/cc)       | 0,005     | 0,024  | 0,018   | 0,024  | 0,000    | 0,026    | 0,004   | 0,010   | 0,003   | 0,000   | 0,017   | 0,006   | 0,018   | 0,003   | 0,024  | 0,023  |
| Densidade (gm/cc)        | 0,850     | 0,752  | 0,769   | 0,752  | 0,001    | 0,815    | 0,870   | 1,011   | 0,771   | 0,001   | 1,062   | 0,913   | 2,889   | 0,857   | 0,753  | 0,750  |
| MW Médio                 | 162,338   | 31,761 | 41,889  | 31,761 | 41,889   | 31,489   | 209,211 | 98,558  | 284,923 | 98,558  | 62,475  | 153,179 | 162,234 | 291,708 | 31,489 | 32,042 |
| Volume Líq. 60°F (l/min) | 265,255   | 11,559 | 271,012 | 5,801  | 271,012  | 6,698    | 264,315 | 29,414  | 234,900 | 29,414  | 9,894   | 19,521  | 0,041   | 234,860 | 6,698  | 4,861  |

Fonte: O Autor (2019).