

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo do Processamento Termoquímico de
Biomassas com Micro-ondas:
Pirólise Rápida de Biomassas Residuais e
Microalgas**

TESE DE DOUTORADO

Fernanda Cabral Borges

Porto Alegre

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo do Processamento Termoquímico de
Biomassas com Micro-ondas:
Pirólise Rápida de Biomassas Residuais e
Microalgas**

Fernanda Cabral Borges

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Linha: Projeto, Simulação, Controle e Otimização de Processos

Orientador:

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Co-orientador:

Prof. Dr. Luís Antônio Rezende Muniz

Co-orientadores no exterior:

Prof. Dr. Roger Ruan

Prof. Dr. Paul Chen

(BBE, University of Minnesota, United States)

Porto Alegre

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese *Estudo do Processamento Termoquímico de Biomassas com Micro-ondas: Pirólise Rápida de Biomassas Residuais e Microalgas*, elaborada por Fernanda Cabral Borges, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez / DEQUI - UFRGS

Dr. Eng. Rossano Gambetta / Embrapa Agroenergia

Prof. Dr. Rodrigo Aparecido Jordan / Faculdade de Ciências
Agrárias - UFGD

Agradecimentos

Inicialmente, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler. Obrigada pela oportunidade (novamente) concedida; pela confiança e paciência dedicadas a mim ao longo desses anos; pela orientação não somente no desenvolvimento desse trabalho, mas no meu crescimento profissional e pessoal.

Agradeço aos colegas do Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos (GIMSCOP), em especial ao meu co-orientador Prof. Dr. Luís Antônio Rezende Muniz; ao Prof. Dr. Marcelo Farenzena, aos colegas M.Sc. Eng.^a Juliana da Silveira Espindola, Eng. Lucas Manique Raymundo e demais bolsistas, pela valiosa colaboração, incentivo e comprometimento para o desenvolvimento desse trabalho. Obrigada pelo coleguismo, alegria e amizade.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química (DEQUI), pelo acolhimento. À *University of Minnesota (UofM)*, ao Prof. Dr. Roger Ruan e Prof. Dr. Paul Chen, e demais colegas do *Department of Biofuels and Biosystems Engineering (BBE)*, pela hospitalidade e contribuição no desenvolvimento do meu trabalho ao longo do período de doutorado no exterior. À CAPES, CNPq e Fapergs, pelo apoio financeiro.

Agradeço infinitamente à minha família, por todo o amor e incansável dedicação, apoio e estímulo que sempre me ofereceram. Obrigada por serem meu porto seguro, por sonharem e vibrarem junto comigo. Obrigada.

Aos meus mentores, amigos e todos que contribuem para o meu crescimento e andamento desse trabalho, obrigada.

“Vós sois a luz do mundo. Não se pode esconder uma cidade edificada sobre um monte; Nem se acende a candeia e se coloca debaixo do alqueire, mas no velador, e dá a luz a todos que estão na casa. Assim resplandeça a vossa luz diante dos homens, para que vejam as vossas boas obras e glorifiquem o vosso Pai, que está nos céus.”

Mateus, 5:14-16.

Resumo

Alguns conceitos de biorrefinarias estão baseados em processos termoquímicos, sendo a pirólise rápida um dos mais promissores desses processos. Os produtos da pirólise rápida são: o bio-óleo, gases combustíveis e carvão, sendo a distribuição típica de 50:30:20 em base mássica. O bio-óleo é o principal produto, e pode ser diretamente usado como combustível, ou pós-processados para a obtenção de químicos de maior valor agregado. O aquecimento com micro-ondas, amplamente empregado na química verde, começa a ser estudado como uma alternativa de aquecimento. Entretanto os rendimentos alcançados em bio-óleo são inferiores aos obtidos pela pirólise rápida convencional, devido essencialmente às suas baixas taxas de aquecimento. Para resolver esse problema esta tese está propondo a utilização de absorvedores de micro-ondas para auxiliar no processo de aquecimento, e também permitir a alimentação semi-contínua e contínua de biomassa ao processo. O uso de leito fluidizado e catalisadores pode ser integrado a esse conceito. As condições de pirólise-rápida são alcançadas devido ao aumento da taxa de aquecimento da biomassa, que passa a ser aquecida de forma híbrida pelo mecanismo de condução de calor através das partículas de absorvedores de micro-ondas aquecidos, e diretamente através do aquecimento dielétrico por micro-ondas. O aumento das taxas de aquecimento resulta em maiores velocidades de reação, possibilitando um aumento de rendimento em bio-óleo. Esse conceito foi testado experimentalmente em uma unidade em escala de bancada para o processamento de biomassas residuais e microalgas, usando carbeto de silício (SiC) como absorvedor de micro-ondas. Foram verificadas elevadas taxas de aquecimento, sendo a biomassa aquecida e os voláteis removidos do reator quase instantaneamente. Foram obtidos 65% e 64% em rendimentos de bio-óleo para a serragem de madeira e farelo de sabugo de milho, respectivamente. O mesmo sistema foi utilizado para testar a pirólise rápida catalítica. Microalgas foram processadas com e sem a presença de HZSM-5. Rendimentos de 57% e 59% em bio-óleo foram alcançados para *Chlorella sp.* e *Nannochloropsis*, respectivamente. Verificaram-se maiores rendimentos comparados com a literatura. Esses resultados indicam que o conceito de pirólise rápida com aquecimento por micro-ondas é tecnicamente viável, necessitando de estudos complementares para evidenciar a sua viabilidade econômica.

Palavras-chave: biorrefinaria, biomassa, microalgas, pirólise rápida, leito fluidizado, catalisador, micro-ondas, bio-óleo.

Abstract

Some concepts of biorefineries are based on thermochemical processes and fast pyrolysis is one of the most promising of these processes. The fast pyrolysis products are bio-oil, fuel gas and char, with typical distribution of 50:30:20 in weight basis. The bio-oil is the main product, and it can be directly used as fuel, or post-processed in order to obtain higher value added chemicals. The microwave heating, widely used in green chemistry, begins to be studied as an alternative heating. However the yields achieved in bio-oil are lower than those obtained by the conventional fast pyrolysis, mainly due to its low heating rates. To solve this problem this thesis is proposing the use of microwave absorbers to improve the heating process, and that also allow semi-continuous and continuous feeding of biomass to the process. The use of fluidized bed and catalysts can be integrated into this concept. The fast pyrolysis conditions are achieved due to increased heating rate of biomass, which becomes heated in a hybrid way by heat conduction mechanism from heated microwave absorbers, and directly through the dielectric heating from microwaves. The increase in heating rates results in higher reaction rates, allowing higher yields of bio-oil. This concept has been experimentally tested in a bench scale unit for processing waste biomass and microalgae using silicon carbide (SiC) as a microwave absorber. High heating rates were observed, the heated biomass and the volatiles were removed from the reactor almost instantaneously. A maximum bio-oil yield of 65% and 64% was obtained for wood sawdust and corn stover, respectively. The same system was used to test the catalytic fast pyrolysis. Microalgae were processed with and without the presence of HZSM-5. Yields of 57% and 59% of bio-oil were achieved for *Chlorella sp.* and *Nannochloropsis*, respectively. Higher yields of bio-oil were observed compared to the literature. These results suggest that the concept of fast microwave-assisted pyrolysis is technically feasible, requiring further studies to demonstrate its economic viability.

Keywords: biorefinery, biomass, microalgae, fast pyrolysis, fluidized bed, catalyst, microwave, bio-oil.

Sumário

Lista de figuras	i
Lista de tabelas	iii
Introdução	1
1.1. Objetivo.....	4
1.2. Estrutura da Tese	5
1.2.1. Introdução aos Capítulos Apresentados na Forma de Artigos Científicos.....	6
1.2.2. Lista das Publicações que Compõem esta Tese de Doutorado.....	7
Revisão Bibliográfica	9
2.1. O Atual Modelo Energético.....	9
2.2. O Desenvolvimento de Biorrefinarias	10
2.2.1. Biorrefinarias com Estrutura Descentralizada.....	10
2.3. Biomassas.....	13
2.3.1. Biomassas Residuais	13
2.3.2. Biomassas de Microalgas	14
2.4. Rotas Tecnológicas de Processamento	17
2.4.1. Pirólise Rápida.....	19
2.4.2. Bio-óleo.....	20
2.4.3. Reator de Leito Fluidizado	22
2.4.4. Pirólise Rápida Catalítica	24
2.4.5. Pirólise com Aquecimento por Micro-ondas.....	24
2.5. Conclusão.....	30
Conversão Termoquímica de Biomassa com Aquecimento por Micro-ondas	33
3.1. Princípios Básicos de Pirólise e Gaseificação	33
3.2. Processos de Conversão com Aquecimento por Micro-ondas	34
3.2.1. Características do Aquecimento Dielétrico por Micro-ondas	35
3.2.2. Propriedades Dielétricas e Absorção de Micro-ondas.....	38
3.2.3. Materiais Carbonáceos	39
3.2.4. Água e Biomassa	40
3.2.5. Temperatura.....	40
3.3. Desenvolvimento do Processo de Pirólise Rápida usando Absorvedores de Micro-ondas.....	41
3.4. Estudos de Caso.....	42
3.4.1. Aparato e Procedimento Experimental	49
3.5. Conclusão.....	46
Fast Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass Using Microwave Absorbent	47
4.1. Introduction	47
4.2. Materials and Methods	49
4.2.1. Materials.....	49
4.2.2. Microwave assisted fast pyrolysis	49
4.2.3. Experimental Design	50

4.2.4. Products Analysis	51
4.3. Results and Discussion	51
4.3.1. Product Fractional Yields	51
4.3.2. Properties of Bio-Oils	53
4.3.3. Composition of Gaseous Products	56
4.3.4. Composition of Char	56
4.4. Conclusions	58
Fast Microwave-Assisted Pyrolysis of Microalgae Using Microwave Absorbent and HZSM-5.....	59
5.1. Introduction	59
5.2. Materials and Methods	61
5.2.1. Materials	61
5.2.2. Microwave Assisted Fast Pyrolysis	62
5.2.3. Experimental Design	63
5.2.4. Products Analysis	64
5.3. Results and Discussion	64
5.3.1. Product Fractional Yields	64
5.3.2. Composition of Char	71
5.4. Conclusions	72
Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	73
6.1. Conclusões.....	73
6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros	76
Referências	77
Apêndice A – Composição do Bio-óleo de Microalgas.....	91
Apêndice B – Projeto e Construção da Planta de Pirólise.....	103

Lista de figuras

Figura 1: Curva do número de documentos relacionados à pirólise rápida no banco de dados da <i>Scopus</i> ® (dados até março de 2014).	3
Figura 2: Gráfico do número de documentos relacionados à pirólise rápida no banco de dados do <i>Scopus</i> ® por país (dados até março de 2014).	4
Figura 3: Modelo de uma biorrefinaria descentralizada em três etapas.	11
Figura 4: Diagrama de impactos positivos das biorrefinarias baseadas em pirólise rápida.12	
Figura 5: Representação esquemática dos principais processos termoquímicos, produtos, conversão e mercados. Adaptado de Bridgwater e Peacocke (2000b)	18
Figura 6: Esquema do processo com a utilização dos coprodutos para aquecimento. Adaptado de Bridgwater (2008).	20
Figura 7: Aplicações potenciais dos produtos da pirólise rápida de biomassa. Adaptado de Bridgwater (2012).	22
Figura 8: Esquema do conversor PWM.....	30
Figura 9: Gradiente de temperatura e fluxos de calor e massa para o aquecimento convencional e com micro-ondas. Adaptado de Chen <i>et al.</i> (2014).	36
Figura 10: Esquema dos dois principais mecanismos de aquecimento: (a) rotação do dipolo e (b) migração iônica. Adaptado de Yin (2012).	36
Figura 11: Relações entre fator de perda dielétrica e habilidade de absorção da energia das micro-ondas para alguns materiais comuns. Adaptado de Thostenson e Chou (1999).	39
Figura 12: Delta da tangente dielétrica versus temperatura para madeira de pinho com 0% de teor de umidade a seis frequências medidas. Adaptado de Lenth (1999).	41
Figura 13: Aquecimento com micro-ondas de 500 g de SiC e carvão ativado em um forno de 750W e 2,45 GHz.	43
Figura 14: Aquecimento com micro-ondas de 500 g de SiC um forno de 750W e 2,45 GHz, com controle de temperatura.	43
Figura 15: Aquecimento com micro-ondas de 800 g de SiC um forno de 750W e 2,45...44	
Figure 16: Scheme of the experimental apparatus.....	50
Figure 17: Products yields from wood sawdust fMAP.	52
Figure 18: Products yields from corn stover fMAP.	52
Figure 19: Bio-oil yield desirability surfaces and contours for (a) temperature x feeding loading; (b) temperature x SiC particles size; and (c) feeding loading x SiC particle size.	54
Figure 20: Bio-oil yield desirability surfaces and contours for (a) temperature x biomass particle size; (b) temperature x vacuum degree; and (c) biomass particle size x vacuum degree.	55
Figure 21: Products yields from fMAP of <i>Chlorella sp.</i>	63
Figure 22: Products yields from fMAP of <i>Chlorella sp.</i>	65
Figure 23: Products yields from fMAP of <i>Nannochloropsis</i>	65
Figure 24: Bio-oil yield desirability surfaces and contours for temperature x catalyst ratio - <i>Chlorella sp.</i>	66
Figure 25: Bio-oil yield desirability surfaces and contours for temperature x catalyst ratio - <i>Nannochloropsis</i>	66
Figura B1: Etapas do processo de pirólise rápida.....	107
Figura B2: Esquema da planta laboratorial.	109
Figura B3: Diagrama de regimes de fluidização (Kunii e Levenspiel, 1991).	114

Figura B4: Esquema do projeto do reator de pirólise rápida com aquecimento resistivo (cotas em mm).	116
Figura B5: Reator de pirólise rápida com aquecimento resistivo e componentes.	117
Figura B6: Sistema de isolamento térmico do reator de pirólise rápida com aquecimento resistivo.....	117
Figura B7: Adaptações do forno de micro-ondas comercial.	118
Figura B8: Curva de eficiência de coleta de partículas pra ciclone do tipo Lapple. Extraído de: Lapple (1951).....	119
Figura B9: Dimensões características dentro de um ciclone do tipo Lapple.....	120
Figura B10: Resultado para as velocidades do fluido no interior do ciclone com as velocidades médias de entrada de 6 m/s (a), 15 m/s (b) e 21 m/s (c).	122
Figura B11: Ciclone Lapple com conexões, coletor e junta de fixação.	122
Figura B12: Modelo e condições para a simulação da área de troca térmica requerida..	124
Figura B13: Detalhes das adaptações do condensador (a) e coletor de bio-óleo (b).....	125
Figura B14: Detalhes da unidade de refrigeração.	125
Figura B15: Amostrador de gases.	126
Figura B16: Capela de exaustão de gases.....	127
Figura B17: Esquema com o <i>layout</i> do quadro elétrico (a), e do painel com a IHM e o botão de parada emergencial (b).....	129
Figura B18: (a) vista frontal da planta e (b) válvulas solenoides para a alimentação de gás.	130
Figura B19: (a) detalhe da instalação dos equipamentos no interior da capela e (b) detalhe da instalação do painel elétrico.....	131

Lista de tabelas

Tabela 1: Composição química das microalgas (em %, base seca). Adaptado de Becker (2006).....	16
Tabela 2: Principais microalgas para produção de óleo. Adaptado de Mata, Martins e Caetano (2010).....	16
Tabela 3: Características e conversões de diferentes condições de pirólise. Adaptado de Bridgwater e Peacocke (2000b).....	18
Tabela 4: Características e propriedades típicas do bio-óleo obtido a partir de pirólise rápida de madeira. Adaptado de Bridgwater (2000b), Lu et al. (2009b) e Vamvuka (2011).....	21
Tabela 5: Comparativo entre processos de pirólise convencional e com aquecimento por micro-ondas. Adaptado de Luque et al. (2012).	25
Tabela 6: Comparativo do rendimento de bio-óleo entre processos de pirólise convencional e com aquecimento por micro-ondas. Adaptado de Luque et al. (2012).....	26
Tabela 7: Comparativo da obtenção de diferentes frações entre processos de pirólise convencional e com aquecimento por micro-ondas. Adaptado de Budarin et al. (2011)..	27
Tabela 8. Características dos métodos de medição de temperatura para micro-ondas. Adaptado de Kappe, Dallinger e Murphee (2009).	28
Tabela 9. Comportamento do funcionamento do magnetron.	30
Tabela 10: Tangentes de perda dielétrica para diferentes materiais e efeito do teor de umidade. Adaptado de Menéndez et al. (Menéndez, J. et al., 2010; 2010; Idris et al., 2011) e Idris et al. (2011).....	39
Table 11: Characteristics of wood sawdust and corn stover.	49
Table 12: Code and values of independent variables.	51
Table 13: Characteristics of bio-oil from wood sawdust and corn stover fMAP.....	56
Table 14: Relative proportion (area %) of the main compounds present in the bio-oil	57
Table 15: Elemental analysis of fMAP char.....	58
Table 16: Characteristics of algal biomass	62
Table 17: Code and values of independent variables	64
Table 18: Characteristics of bio-oil from <i>Chlorella</i> sp. and <i>Nannochloropsis</i> fMAP	67
Table 19: Relative proportion (area %) of the main compounds present in the bio-oil obtained from <i>Chlorella</i> sp. in experiments 2 and 7 (with and without the presence of HZSM-5 catalyst, respectively).....	68
Table 20: Relative proportion (area %) of the main compounds present in the bio-oil obtained from <i>Nannochloropsis</i> in experiments 2 and 6 (with and without the presence of HZSM-5 catalyst, respectively).	70
Table 21: Elemental analysis of fMAP char.....	72
Tabela 22: Comparação entre os bio-óleos obtidos via fMAP e o óleo Diesel n° 2.....	75
Tabela B1: Lista de equipamentos e instrumentação.	110
Tabela B2: Parâmetros para o leito do reator.	113
Tabela B3: Parâmetros para o gás de fluidização.....	114
Tabela B4: Correlações da geometria do ciclone do tipo Lapple.....	120
Tabela B5: Dimensões de construção do ciclone do tipo Lapple.....	121

Capítulo 1

Introdução

A busca pelo desenvolvimento sustentável tem incitado a maioria dos países às pesquisas por fontes alternativas de energia que permitam atenuar problemas de ordem econômica, social e ambiental. Como se espera que a demanda global aumente em grande extensão, é necessário que se estabeleça um pacote de medidas para que o cenário de uma sociedade sustentável seja alcançado. Dentre essas, pode-se citar o aumento em eficiência energética global, redução de consumo e substituição de recursos fósseis por alternativas renováveis, além da necessidade de se oferecer um apoio que viabilize a transição à economia baseada em bioenergias, procurando-se também evitar a concorrência com a produção de alimentos.

Grande parte dos comitês governamentais tem desenvolvido leis, metas e incentivos ao desenvolvimento e uso de tecnologias limpas para a gradativa substituição de combustíveis fósseis, bem como, para a redução de emissões e mitigação dos gases de efeito estufa (GEE). No Brasil, a lei que instituiu a Política Nacional sobre a Mudança do Clima (Lei 23.187/2009) adota, como compromisso nacional voluntário, ações de redução das emissões de GEE, com vistas a reduzir entre 36,1% e 38,9% das emissões projetadas para 2020, tendo por base o segundo Inventário Brasileiro de Emissões e Remoções Antrópicas de GEE não Controlados pelo Protocolo de Montreal. Atualmente o país já tem priorizado a utilização de fontes de energia renováveis em sua matriz energética e obtido avanço amplamente reconhecido no uso de tecnologias limpas em plataformas de biorrefinarias e química verde.

Esforços públicos e privados, e grandes quantias de recursos têm sido mobilizados para o aproveitamento das matérias-primas, para agregar valor às cadeias produtivas da biomassa, e reduzir possíveis impactos ambientais das mesmas. Os conceitos de biorrefinarias e química verde enfocam este aproveitamento de modo que se tenham cadeias de valor similares àquelas dos derivados do petróleo, porém com menor impacto ao meio ambiente, contemplando sistemas integrados (matérias-primas, processos, produtos e resíduos) sustentáveis, de acordo com parâmetros técnicos que levam em consideração, entre outros aspectos, os balanços energéticos e de massa, o ciclo de vida e a redução de gases de efeito

estufa (Vaz Júnior, 2011). Uma biorrefinaria pode integrar processos de produção de biocombustíveis, produtos químicos de valor agregado, energia elétrica e calor (Vaz Júnior, 2011).

Nesse contexto, estima-se que num período de 10 anos as plataformas de biorrefinarias assumirão um papel importante na economia, devido ao grande potencial de provisão mundial de biomassa, e devido à ampla variedade de bioprodutos com potencial de produção. A expectativa é que em 2050 a provisão mundial de biomassa ultrapasse 25 bilhões de toneladas por ano (base seca) (Hoogwijk *et al.*, 2003). O desafio é tornar esses bioprodutos competitivos, já que só podem competir com os produtos provenientes de rotas petroquímicas tradicionais quando os recursos da biomassa são processados de forma eficiente e otimizada nas biorrefinarias (Kamm, Gruber e Kamm, 2006).

As pesquisas em andamento visam elucidar, por exemplo, qual é o cenário atual e futuro das biorrefinarias em nível mundial e nacional; quais são os principais desafios técnicos e econômicos a serem superados; quais as rotas tecnológicas e os produtos de maior potencial econômico; se as biorrefinarias são renováveis e sustentáveis; quais as estratégias público-privadas necessárias para o desenvolvimento das biorrefinarias no Brasil (Vaz Júnior, 2011). E com relação às matérias-primas e rotas de processamento, questionam-se quais são as biomassas disponíveis com potencial de utilização, qual a necessidade e o tipo de pré-processamento; quais são os produtos de interesse possíveis de serem obtidos; quais as tecnologias que devem ser desenvolvidas para viabilizar um processamento eficiente de biomassa em plataformas de biorrefinarias; que tipo de pós-processamento é necessário para garantir a absorção dos produtos no mercado, e quais escalas de produção viabilizam esses processos.

Dentre as biomassas com potencial de utilização, as biomassas residuais possuem elevada relevância, do ponto de vista ambiental e econômico, pois o seu uso favorece o surgimento de um mercado para esses resíduos, disponíveis em grandes quantidades e a baixo custo. Uma alternativa emergente é a utilização de microalgas, cujo cultivo tem sido investigado para a recuperação de CO₂ de processos industriais e tratamento de efluentes. Além disso, esse cultivo representa um aumento significativo na provisão de biomassa com rápido crescimento para processamento.

Quanto às tecnologias de processamento de biomassa, vários processos bioquímicos e termoquímicos têm sido desenvolvidos, sendo que esses últimos têm se mostrado como os de mais fácil adaptação à infraestrutura energética existente (Bridgwater e Peacocke, 2000a). Dentre as tecnologias termoquímicas, a pirólise rápida desponta como uma das mais promissoras rotas de processamento de biomassa e apresenta um grande potencial para a produção com elevados rendimentos em bio-óleo, que consiste numa mistura complexa de compostos orgânicos, e pode ser diretamente usado como combustível, ou pós-processado para a obtenção de químicos de maior valor agregado; além de possibilitar a obtenção de frações de gases combustíveis e carvão.

O crescente interesse que essa rota tecnológica tem despertado fica evidenciado pelo

aumento na quantidade de estudos em desenvolvimento. Somente no banco de dados do *Scopus*¹, é possível verificar a existência de mais de 3.500 publicações relacionadas à pirólise rápida, sendo o ápice no ano de 2012, com 408 trabalhos publicados na área, conforme apresentado na Figura 1. Os dados do primeiro trimestre de 2014, com mais de 120 publicações, mostra o contínuo crescimento do interesse por essa rota termoquímica.

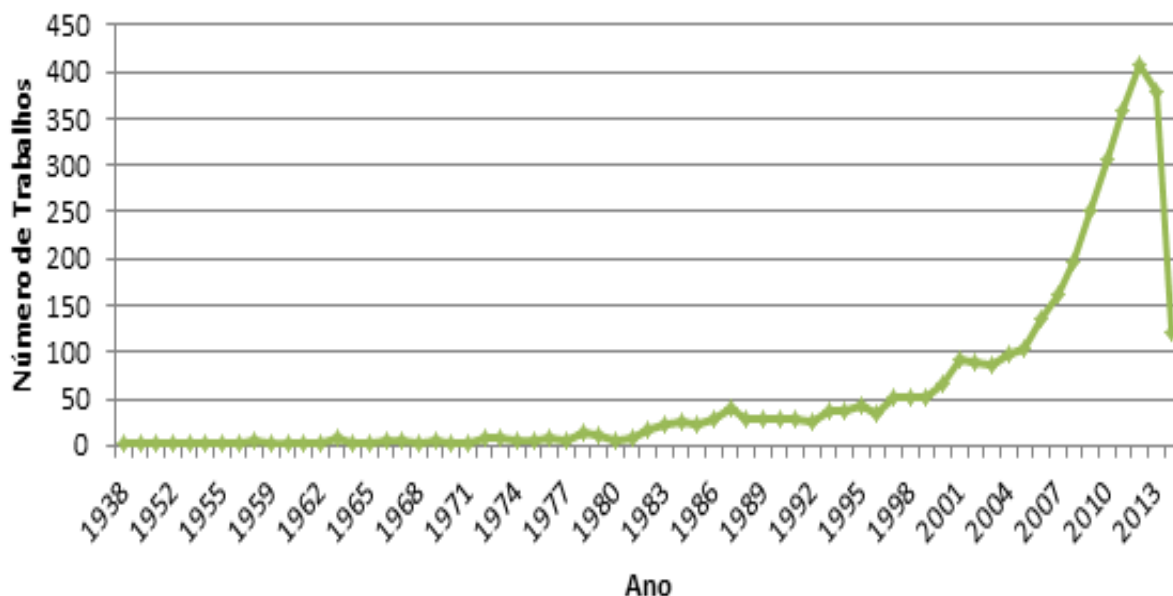


Figura 1: Curva do número de documentos relacionados à pirólise rápida no banco de dados da *Scopus*[®] (dados até março de 2014).

Esse interesse se verifica em grupos de pesquisa de praticamente todo o mundo. Nesse mesmo banco de dados, pode ser verificado o *ranking* dos países com maior volume de publicações na área da pirólise rápida (Figura 2). Os Estados Unidos apresentam maior volume de publicações, tendo quase 1.000 trabalhos na área, seguido da China, com 629, e Alemanha, com 207. O Brasil aparece em 13º lugar nesse *ranking*, tendo 82 trabalhos na área.

Nessas pesquisas, dentre as inúmeras tecnologias que vem sendo desenvolvidas, constata-se claramente a tendência do uso de reatores com leito fluidizado e catalisadores. Os reatores de leito fluidizado possuem a vantagem de ser uma tecnologia com elevada maturidade, que pode proporcionar elevados rendimentos em bio-óleo devido às altas taxas de transferência de calor para a biomassa, e pela possibilidade de um bom controle de temperatura. Os catalisadores possibilitam a melhora na seletividade, rendimento e características dos produtos obtidos. Mais recentemente, também se verifica que o processamento térmico de biomassa com o uso de micro-ondas para o aquecimento também tem sido investigado. Os efeitos térmicos e não-térmicos do uso de micro-ondas, bem como a possibilidade de ganho energético devido às características peculiares desse mecanismo de

¹ O *Scopus* é uma marca registrada da Elsevier B.V., e é um dos principais bancos de dados científicos. Acesso em <http://www.scopus.com/>. Esses dados contemplam trabalhos publicados até março de 2014 nesse banco de dados. O levantamento foi feito utilizando-se as palavras-chave “*fast pyrolysis*”.

aquecimento tem despertado interesse, principalmente em pesquisas relacionadas à obtenção de produtos líquidos a partir da biomassa.

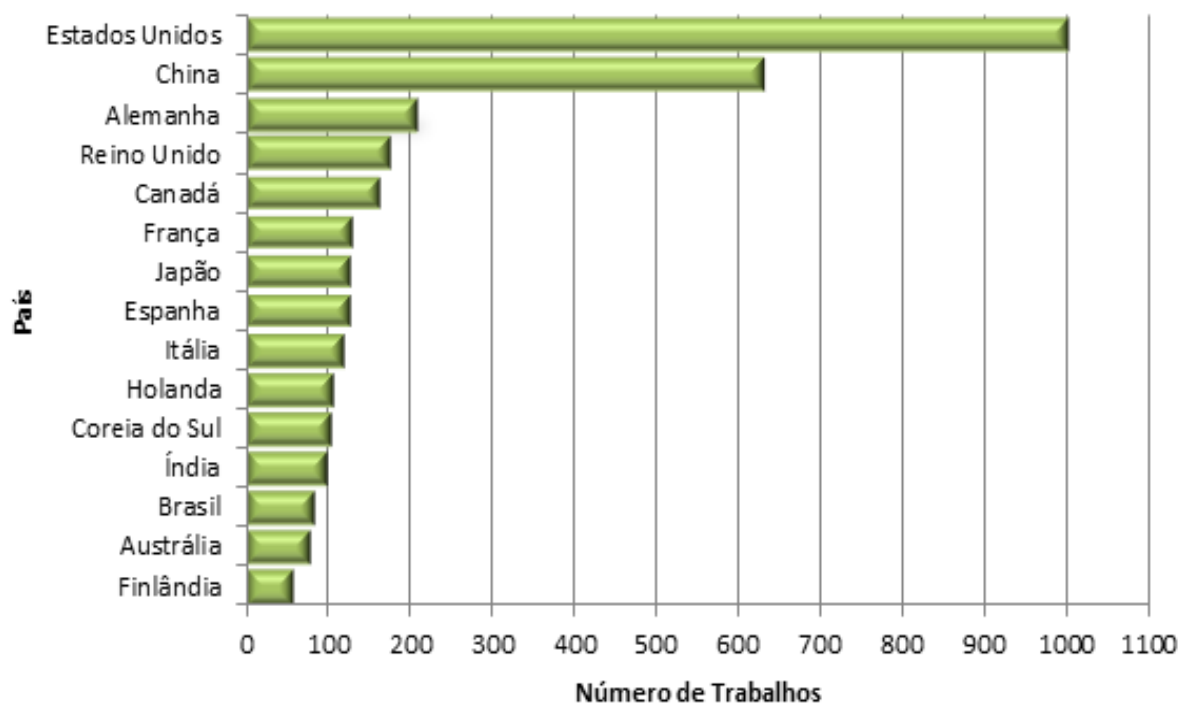


Figura 2: Gráfico do número de documentos relacionados à pirólise rápida no banco de dados do *Scopus*® por país (dados até março de 2014).

Porém, apesar do expressivo desenvolvimento nos últimos anos, ainda existem desafios e aspectos a serem explorados no desenvolvimento da tecnologia de pirólise rápida. Por exemplo, buscam-se biomassas alternativas que possam ser processadas e que tipo de pré-processamento é necessário para viabilizar a utilização; qual a melhor condição de processamento para cada biomassa; a qualidade e necessidade de pós-processamento para garantir a aplicabilidade dos produtos obtidos no processo. Investiga-se a implicação do uso de diferentes catalisadores na seletividade e rendimento dos produtos de interesse do processo. Quanto ao processamento térmico com aquecimento por micro-ondas, questiona-se se é possível alcançar as condições de pirólise rápida com o aumento da taxa de aquecimento das biomassas, qual é o ganho energético, e qual a implicação do uso dessa tecnologia no rendimento e qualidade dos produtos obtidos.

1.1. Objetivo

O objetivo geral do presente trabalho é contribuir com o desenvolvimento do processo termoquímico de biomassas, buscando-se propor um processamento inovador e competitivo baseado na tecnologia de pirólise rápida com a utilização de micro-ondas para a etapa de aquecimento.

Como objetivos específicos, deseja-se verificar a viabilidade de utilização da tecnologia de micro-ondas para o aquecimento no processo de pirólise rápida; quais as implicações no processo, no rendimento e qualidade dos produtos; testar a aplicação em

biomassas residuais e microalgas, verificando qual é a melhor condição de processamento para cada biomassa; analisar o rendimento e qualidade dos produtos obtidos, bem como delinear suas possíveis aplicações.

1.2. Estrutura da Tese

Esta tese foi desenvolvida principalmente no Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos (GIMSCOP) do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Parte deste trabalho foi realizada durante o estágio de doutorado no *Department of Biofuels and Biosystems Engineering*, da *University of Minnesota*, sob a orientação do Prof. Roger Ruan e Prof. Paul Chen. O estágio no exterior teve a duração de 1 ano, compreendendo o período de setembro de 2012 a agosto de 2013, sendo financiado pelo CNPq, através do Programa Ciência Sem Fronteiras.

O trabalho foi estruturado na forma de artigos científicos, conforme a Resolução N° 093/2007, de 12/06/2007 da Câmara de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), que estabelece orientações para fins de publicação e redação de Teses de Doutorado, Dissertações de Mestrado e trabalhos de conclusão de Cursos de Especialização.

Este trabalho apresenta-se dividido em seis capítulos, sendo este primeiro uma introdução ao tema, trazendo também a motivação e a importância deste trabalho, sendo delineados os objetivos e metas do trabalho.

No segundo capítulo é apresentada a revisão bibliográfica. Os principais tópicos a serem abordados referem-se: ao atual modelo energético e o desenvolvimento de biorrefinarias; às biomassas com potencial de aproveitamento como matérias-primas; às plataformas de biorrefinarias termoquímicas, rotas de processamento e produtos de interesse; aos desenvolvimentos em pirólise rápida e as principais tecnologias que têm sido investigadas para a melhoria do processo.

O terceiro capítulo aborda a conversão termoquímica de biomassa com aquecimento por micro-ondas, e tem como uma das referências o capítulo *Microwave-assisted thermochemical conversion of biomass for biofuel production*, do livro intitulado *Production of Biofuels and Chemicals: Microwave*, de autoria de Paul Chen, Fernanda Cabral Borges, Zhenyi Du, Qinglong Xie e Roger Ruan, provisoriamente aceito para publicação pela editora Springer. Nesse capítulo são apresentados os princípios básicos e características da conversão termoquímica de biomassa com aquecimento por micro-ondas. Também são apresentados os fundamentos do uso de materiais absorvedores de micro-ondas e sua utilização para o desenvolvimento do conceito de pirólise rápida com aquecimento por micro-ondas. Esse novo conceito é testado experimentalmente em biomassas residuais (serragem e farelo de sabugo de milho), e em microalgas (*Chlorella sp.* e *Nannochloropsis*) na presença de um catalisador. Os capítulos 4 e 5 apresentam os artigos com a metodologia e principais resultados obtidos, na forma como foram submetidos a periódicos internacionais.

O capítulo 6 resume as principais contribuições desta tese de doutorado e esquematiza

possíveis direções para trabalhos futuros.

O Apêndice A apresenta as tabelas com os compostos identificados por GC-MS nas amostras de bio-óleo produzidos a partir de ambas as microalgas, com e sem a presença de catalisador. Também mostra os valores considerados para a estimativa da composição elementar dos bio-óleos produzidos. O Apêndice B se destina à apresentação do projeto da unidade de bancada de pirólise rápida de biomassas. São apresentadas as principais premissas para o projeto, layout final da planta, etapas de processo, equipamentos, bem como resultados atingidos até o momento com a construção da unidade e testes pré-operacionais.

1.2.1 Introdução aos Capítulos Apresentados na Forma de Artigos Científicos

Capítulo 5: “Fast Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass Using Microwave Absorbents”

Um novo conceito de pirólise rápida com aquecimento por micro-ondas (do inglês, *fast microwave-assisted pyrolysis*, fMAP) na presença de absorvedores de micro-ondas é apresentado e analisado nesse capítulo. Serragem de madeira e palha de milho foram pirolisadas por meio de aquecimento por micro-ondas, usando carbeto de silício (SiC) como absorvedor de micro-ondas. É apresentada a caracterização do bio-óleo, e são analisados os efeitos da temperatura, alimentação, tamanhos de partículas e grau de vácuo. Para a serragem de madeira, uma temperatura de 480 °C, SiC com partículas de 50 grit e 2 g/min de alimentação de biomassa foram as condições ideais, com um rendimento máximo de bio-óleo de 65% (em massa). Para a palha de milho, temperaturas entre 490 °C e 560 °C, tamanhos de partículas de biomassa de 0,9 mm a 1,9 mm e grau de vácuo inferior a 100 mmHg apresentou-se como a condição ideal, obtendo um rendimento máximo de bio-óleo de 64% (em massa). Este estudo mostra que a utilização de absorvedores de micro-ondas para fMAP é viável e uma tecnologia promissora para melhorar os valores práticos e perspectivas de aplicação comercial de pirólise rápida com micro-ondas.

Capítulo 6: “Fast Microwave-Assisted Pyrolysis of Microalgae Using Microwave Absorbent and HZSM-5 Catalyst”

A fMAP na presença de um absorvedor de micro-ondas (SiC) e um catalisador (HZSM-5) foi testada em microalgas das espécies *Chlorella sp.* e *Nannochloropsis*. Os produtos líquidos foram caracterizados, e os efeitos da temperatura e da proporção catalisador:biomassa foram analisados. Para a *Chlorella sp.*, uma temperatura de 550 °C na ausência de catalisador mostrou-se como condição ótima, resultando num rendimento máximo de bio-óleo de 57% (em massa). Para *Nannochloropsis*, uma temperatura de 500 °C, com uma proporção mássica de 0,5 catalisador:biomassa mostrou-se como condição ótima, resultando num rendimento máximo de bio-óleo de 59% (em massa). Os resultados mostram que o uso de absorvedores de micro-ondas em fMAP aumentou o rendimento em bio-óleo, e é uma tecnologia promissora para melhorar a aplicação comercial e perspectiva econômica da tecnologia de pirólise rápida com micro-ondas. Além disso, o uso de um catalisador diferente deve ser considerado para melhorar as características de bio-óleo.

1.2.2 Lista das Publicações que Compõem esta Tese de Doutorado

Capítulo 5

Borges, F.C., Du, Z., Xie, Q., Trierweiler, J.O., Cheng, Y., Wan, Y., Liu, Y., Zhu, R., Lin, X., Chen, P., Ruan, R., Fast Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass Using Microwave Absorbent, *Bioresource Technology* (2013), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.038>.

Capítulo 6

Borges, F.C., Xie, Q., Min, M., Muniz, L.A.R., Farenzena, M., Trierweiler, J.O., Chen, P., Ruan, R., Fast Microwave-Assisted Pyrolysis of Microalgae Using Microwave Absorbent and HZSM-5 Catalyst, *accepted for publication at Bioresource Technology*.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. O Atual Modelo Energético

As estatísticas mostram que o consumo de energia tem aumentado desde a Revolução Industrial. Aproximadamente 495 EJ de energia primária foram consumidos no mundo em 2008, 81% dos quais através da queima de combustíveis fósseis (IEA, 2009). Considerando a população mundial de 6,8 bilhões, isso representa uma média de aproximadamente duas toneladas de petróleo para cada pessoa ao ano. As projeções para as próximas décadas revelam um aumento anual de 2% nessa média, devido ao crescimento da população mundial e ao rápido desenvolvimento de economias emergentes (IEA, 2009). Nesse ritmo, é esperado que a demanda energética global duplique e a demanda de energia elétrica triplique até 2050 (Bioenergy, 2010).

Torna-se evidente a insustentabilidade desse modelo. Do ponto de vista ambiental, a queima de combustíveis fósseis contribui para irreversíveis e negativas mudanças climáticas (Ipcc, 2007). Do ponto de vista econômico, o desequilíbrio entre a crescente demanda e o esgotamento de recursos naturais não-renováveis vai elevar o preços dos combustíveis fósseis em médio prazo. A menos que o uso de fontes alternativas de energia seja mais bem explorado, este cenário levará a conflitos internacionais e severas consequências na economia global (Miguel, Makibar e Fernandez-Akarregi, 2011).

A solução para essa situação baseia-se em dois princípios: a redução do consumo energético global, que deve ser alcançada através da implementação de medidas de eficiência energética e desenvolvimento de tecnologias; e a utilização de fontes alternativas de energia renovável, que devem progressivamente substituir os combustíveis fósseis (Stern, 2006; Ipcc, 2007; Demirbas, 2009).

Atualmente, as fontes renováveis fornecem 14% de toda a energia primária consumida no mundo. A maior contribuição vem da biomassa, respondendo por quase 10% da oferta global de energia. A maior parte desta bioenergia (87%) é obtida pela queima direta da

madeira para a geração de calor doméstico, agrícola, ou para atividades de produção em pequena escala. A energia proveniente da biomassa prevalece, principalmente, em economias menos industrializadas, devido à utilização em atividades domésticas, e também em países com abundantes recursos naturais, como o Brasil (Bioenergy, 2002; 2010).

Devido às vantagens ambientais e estratégicas associadas com o uso de fontes renováveis de energia, a maioria dos governos tem elaborado programas para facilitar a transição para este novo modelo energético. Nesse panorama, o desenvolvimento de tecnologias de biorrefinarias tem recebido especial atenção, desempenhando um papel significativo no desenvolvimento de um modelo energético sustentável.

2.2. O Desenvolvimento de Biorrefinarias

Com a expectativa de elevação da demanda global energética associada às questões ambientais, o desenvolvimento de tecnologias de biorrefinarias tem recebido especial atenção. Seu princípio é análogo ao das refinarias petroquímicas: enquanto essas utilizam petróleo como matéria-prima para a obtenção de produtos de interesse, as biorrefinarias integram processos e equipamentos capazes de converter a biomassa em combustíveis, energia e produtos de maior valor agregado (NREL, 2007). Porém, bioprodutos só podem competir com produtos petroquímicos quando os recursos da biomassa são processados de forma otimizada através de sistemas de biorrefinarias (Kamm, Gruber e Kamm, 2006), maximizando a rentabilidade, e minimizando os desperdícios (Bridgwater, 2011a).

Alguns desafios ainda devem ser superados no desenvolvimento de tecnologias e processos de biorrefinarias, tais como a escolha de biomassas com qualidades adequadas ao processamento, o desenvolvimento de sistemas eficientes de processamento e aproveitamento energético, a criação de normas e padronizações para os bioprodutos, a redução de custos, além da necessidade de conhecer melhor os processos e produtos (Bridgwater e Peacocke, 2000a).

2.2.1. Biorrefinarias com Estrutura Descentralizada

No Brasil, uma razão para o desenvolvimento de biorrefinarias, do ponto de vista econômico, está no fato de que o país não produz apenas para o seu mercado interno, mas abriga um excelente mercado de exportação. Dessa maneira, a necessidade de suprir o mercado interno em expansão, e a possibilidade de exportar para o mercado internacional, traz excelentes oportunidades de desenvolvimento. Entretanto, diante dessa tendência de crescimento surge a preocupação relativa à expansão da monocultura, vinculada à macroescala e centralização da produção em grandes plantas industriais. Essa opção implica no desgaste de recursos humanos e ambientais, na baixa interação com a pecuária, na redução da diversidade ecológica e prejuízos às pequenas economias locais onde as grandes indústrias se instalam, resultando em um baixo poder de distribuição de renda (Ortega, Watanabe e Cavalett, 2006).

As fontes de biomassa geralmente possuem baixo conteúdo energético por unidade de volume. Além disso, a sua produção ocorre de forma descentralizada, o que torna o uso da

biomassa bruta como combustível um tanto inviável do ponto de vista econômico, pois exige transporte, o que aumenta os custos e, conseqüentemente, reduz a produção líquida de energia (Babu, 2008). O fato de a biomassa ser um recurso disponível de forma descentralizada torna possível que se desenvolva e estabeleça um modelo sustentável de biorrefinarias com estrutura descentralizada (Borges, 2010). Um modelo de biorrefinaria descentralizada dividido em duas ou três etapas foi proposto por Borges (2010) e é apresentado na Figura 3. A primeira etapa é uma unidade de colheita, localizada próxima ao complexo de cultivo ou disponibilização de biomassa. A segunda etapa baseia-se no transporte da biomassa concentrada para uma plataforma de biorrefinaria regional, onde é submetida a um pré-tratamento, à separação e processamento primários, de forma que são obtidos produtos primários e intermediários. Enquanto os produtos primários podem ser diretamente comercializados, os intermediários das várias unidades regionais podem ser transportados a uma unidade da terceira etapa que centraliza os processamentos adicionais e especifica os bioprodutos para posterior comercialização. De acordo com esta proposta, todas as etapas são supervisionadas a partir de uma central de monitoramento remoto (Borges, 2010).

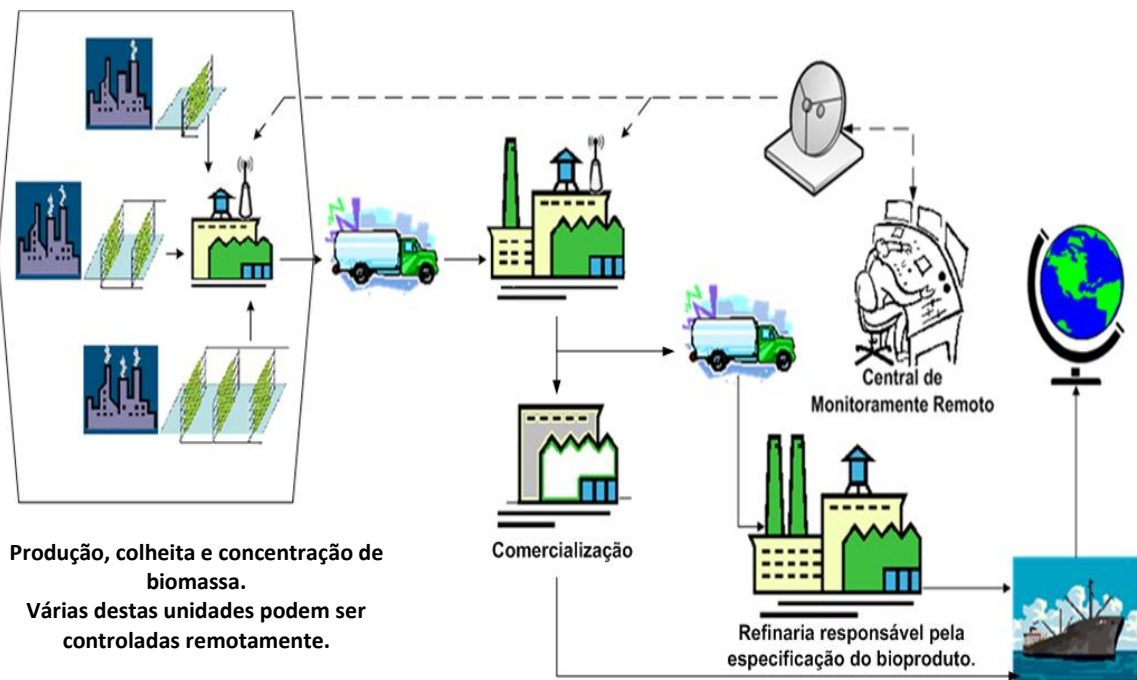


Figura 3: Modelo de uma biorrefinaria descentralizada em três etapas.

O modelo com estrutura descentralizada é uma alternativa à monocultura e à centralização de produção em grandes plantas industriais. Além disso, possui vantagens tais como a redução da escala de produção dos compostos intermediários, a agregação de valor aos produtos obtidos, a utilização de todo o potencial regional de obtenção de biomassa, a integração de sistemas de produção de alimentos, produtos químicos, materiais biocombustíveis e energia, a redução do impacto ambiental e dos custos com logística, além de acarretar um progresso na distribuição de renda através da distribuição de competências (Borges, 2010).

Biorrefinaria Descentralizada Baseada em Pirólise Rápida

Na Figura 4 é apresentado o conjunto de impactos positivos das biorrefinarias baseadas em pirólise rápida, ressaltando os aspectos de sustentabilidade e impactos econômicos, sociais e ambientais associados.



Figura 4: Diagrama de impactos positivos das biorrefinarias baseadas em pirólise rápida.

A sustentabilidade ambiental e social é viabilizada com o modelo de biorrefinarias descentralizadas, que utilizam o potencial de cada região para o aproveitamento de biomassa, com distribuição de capacitações e, conseqüentemente, melhor distribuição de renda.

A viabilidade econômica é baseada na utilização de matérias-primas de baixo custo, na obtenção de produtos nobres e com elevado valor agregado, além da produção de biocombustíveis, e claro, da agregação de valor aos resíduos dos processos. Muitos dos trabalhos em pirólise rápida têm explorado a madeira e resíduos agroindustriais como fontes de biomassa (Xiu *et al.*, 2006; Ji-Lu, 2007; Park *et al.*, 2008; Carlson *et al.*, 2011). À medida que se adota um modelo de processamento descentralizado em menores escalas, a pirólise rápida de biomassas pode ser encarada como um processo de pré-tratamento, no qual um intermediário líquido com elevado conteúdo energético é produzido localmente. Desta forma, o bio-óleo pode ser produzido de forma econômica e eficiente em uma escala adequada à disponibilidade de biomassa. Esse produto com maior valor agregado pode então ser enviado a um centro de pós-processamento (refinarias e estações de geração de energia), onde será processado juntamente com o bio-óleo de inúmeras plantas para a conversão em calor, eletricidade, insumos e combustíveis (Venderbosch e Prins, 2010).

O aspecto energético é viabilizado através da integração do processo por meio da utilização energética dos coprodutos da pirólise rápida, tais como o carvão e os gases combustíveis de pirólise.

Esses aspectos indicam um grande potencial para o desenvolvimento e aplicação desse modelo como uma solução sustentável de aproveitamento de biomassa em processos viáveis de transformação em um espectro de produtos intermediários e finais. Além disso, é importante ressaltar relevância do desenvolvimento científico, tecnológico e de inovação, visto que novas estratégias de processamento são cruciais para melhorar a produtividade e rentabilidade, permitindo que os bioprodutos tenham maior competitividade frente aqueles oriundos de processos convencionais.

2.3. Biomassas

É esperado que a biomassa torne-se um dos principais recursos renováveis para atendimento das demandas energéticas futuras. Esse fato deve-se ao seu alto potencial global de provisão, sendo que a expectativa é que em 2050 a provisão mundial de biomassa seca supere 25 bilhões de toneladas por ano (Hoogwijk *et al.*, 2003). No entanto, do total de biomassa produzido anualmente, somente 3 a 3,5% são destinados às áreas diferentes da alimentícia, como a química, por exemplo (Zoebelein, 2007). Existem diversos tipos de biomassa disponíveis para processamento. Dentre elas, as biomassas residuais e as microalgas se destacam devido a diversas vantagens que serão detalhadas a seguir.

2.3.1. Biomassas Residuais

Atualmente, as biomassas residuais são as matérias-primas com maior potencial de aproveitamento em plataformas de biorrefinarias, sendo constituídas por resíduos sólidos urbanos, agroindustriais, vegetais e florestais, estando disponíveis de forma descentralizada e a baixos custos (Borges, 2010), resolvendo ainda questões ambientais no que se refere à destinação final.

A maior quantidade de biomassa residual provém dos resíduos vegetais, com uma quantidade estimada em 10^{10} bep. Estes são constituídos basicamente de palha, folhas e caules e são decorrentes da produção no campo e atividades de colheita dos produtos agrícolas, tendo um poder calorífico médio de 15,7 MJ/kg de matéria seca (Cortez, Lora e Gómez, 2008). O Brasil é um grande produtor agrícola, e nos últimos anos a área plantada e a produção agrícola tiveram um crescimento importante.

Esses resíduos têm um grande potencial de aproveitamento em virtude das tecnologias existentes. Entretanto, a realidade é que ainda são pouco explorados, sendo aplicada, na maioria dos casos, a queima direta em fornos e caldeiras ou através da biodigestão anaeróbia.

O aproveitamento desses resíduos como matéria-prima em biorrefinarias com estrutura descentralizada garante a integração da produção de alimentos com a produção de produtos químicos, materiais biocombustíveis e energia, além de potencializar o aproveitamento dos recursos regionais, reduzindo o impacto ambiental e dos custos com logística. Além disso, a Lei Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305/2010) estipula que a partir desse ano, apenas os resíduos sem viabilidade econômica para recuperação podem ser depositados em aterros sanitários. Isso faz com que os setores geradores de resíduos classe 1 tenham que buscar formas de recuperação com viabilidade econômica para esses resíduos.

2.3.2. Biomassas de Microalgas

Com a preocupação acerca do aquecimento global decorrente das emissões de gases de efeito estufa, o estudo da produção de microalgas tem recebido uma particular atenção como uma das alternativas mais importantes e viáveis para a mitigação de CO₂. O interesse despertado pelo assunto pode ser constatado através de uma simples e rápida revisão bibliográfica, onde são facilmente encontradas diversas publicações recentes de revisão sobre esse tema (Chisti, 2007; Kong, Chen e Ruan, 2007; Kong *et al.*, 2007; Demirbas, 2009; Fatih Demirbas, 2009; Huma *et al.*, 2009; Min *et al.*, 2009; Wang, L. *et al.*, 2009; Brennan e Owende, 2010; Harun *et al.*, 2010; Kong *et al.*, 2010; Mata, Martins e Caetano, 2010; Tanksale, Beltramini e Lu, 2010; Du, Z. *et al.*, 2011; Heredia-Arroyo *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2011; Du *et al.*, 2012; Hu *et al.*, 2012). Verificando a procedência desses diversos trabalhos, constata-se que pesquisadores do mundo inteiro estão se dedicando a estudos na área, o qual também pode ser evidenciado pelo vertiginoso crescimento do número de trabalhos publicados nestes últimos anos relacionados à produção, colheita e processamento de microalgas.

As microalgas são um grande grupo de micro-organismos capazes de realizar fotossíntese, podendo crescer rapidamente devido a sua estrutura simples. Atualmente elas têm sido investigadas para produção de diferentes biocombustíveis incluindo diesel, óleo, gás de síntese e hidrogênio. As vantagens da utilização de microalgas visando à produção de biocombustíveis são as seguintes (Brennan e Owende, 2010):

- a) não há sazonalidade do cultivo, pois a produção é possível durante todo o ano, assim, a produtividade de óleo de culturas de microalgas excede o rendimento das melhores oleaginosas;
- b) embora cresçam em meio aquoso, precisam de menos água do que plantas terrestres, reduzindo, portanto, a carga sobre as fontes de água doce;
- c) o cultivo pode ser feito em água salobra e em terras não aráveis, não incorrendo, portanto, na degradação dos solos, e minimizando os impactos ambientais associados. Além disso, não compromete a produção de alimentos, forragens e outros produtos derivados de culturas;
- d) muitas espécies apresentam teor de óleo na faixa de 20-50% do peso seco de biomassa e, além disso, microalgas têm um potencial de crescimento rápido, sendo capaz de duplicar sua biomassa em períodos tão curtos quanto 3,5 h;
- e) em relação à manutenção e melhoria da qualidade do ar, a produção de biomassa de microalgas pode efetuar biofixação de CO₂ residual de processos (1 kg de biomassa seca de alga utiliza cerca de 1,83 kg de CO₂);
- f) os nutrientes para o cultivo (especialmente nitrogênio e fósforo) podem ser obtidos a partir de águas residuais, tendo nesses casos dupla funcionalidade: captura de CO₂ e tratamento de efluentes;
- g) o cultivo não requer a aplicação de herbicidas ou pesticidas;

- h) as microalgas podem produzir uma série de outros produtos valiosos além dos ácidos graxos, tais como proteínas e carboidratos, que podem ser utilizados como alimento para animais ou fertilizantes, ou fermentados para produzir etanol, metano, ou outros produtos com maior valor agregado;
- i) a composição bioquímica da biomassa das algas pode ser modulada por diferentes condições de crescimento, portanto, o rendimento de óleo pode ser significativamente melhorado;
- j) microalgas são capazes de produção fotobiológica de bio-hidrogênio.

Os bioprodutos obtidos a partir de microalgas possuem um elevado potencial de sustentabilidade, uma vez que o cultivo pode ser empregado na captura de CO₂ e no tratamento de efluentes, podendo ainda empregar águas marinhas como meio de crescimento.

Caracterização de Microalgas

As microalgas são compostas de células eucarióticas, ou seja, células com núcleos e organelas. Todas as microalgas têm corpos com clorofila que realizam a fotossíntese. Mas as várias espécies de microalgas têm combinações diferentes de diferentes tipos de clorofila. A determinação da composição das microalgas é uma forma de conhecer seu potencial de digestão como matéria-prima para a obtenção de determinados produtos.

Microalgas têm um elevado teor de umidade em sua composição, podendo variar até 90% em peso. Além de carbono, nitrogênio e fósforo, que são os principais componentes da composição das microalgas, nutrientes como ferro, cobalto e zinco também são encontrados (Gris, 2011).

Esses organismos têm variadas proporções de proteínas, lipídios, carboidratos e ácidos nucleicos, sendo essas proporções fortemente dependentes da espécie. Para muitas espécies a elevada proporção de proteínas é caracterizada por uma baixa proporção de carbono por hidrogênio, especialmente quando comparadas às plantas terrestres. Essa relação é em média de 10,2 para microalgas, enquanto chega a 36 para plantas terrestres, ou seja, apresentam uma boa proporção de hidrogênio em sua composição: cerca de três vezes mais do que a apresentada por outros vegetais (Elser *et al.*, 2000). Essa característica possibilitaria obter biocombustíveis com maior poder calorífico superior a partir de microalgas.

Além disso, o teor de óleo contido em algumas microalgas pode ultrapassar 50% em peso de massa seca (Amin, 2009). A Tabela 1 apresenta a composição química das principais microalgas disponíveis comercialmente. Na

Tabela 2 são apresentadas as principais microalgas destinadas à produção de ácidos graxos (e.g., lipídios), úteis para a produção de bio-óleo.

A determinação de qual espécie deve ser usada, dependerá, entre outros fatores, dos custos de cultivo, sensibilidade da espécie às características do meio de cultura, da composição desejável e da facilidade de processamento para obtenção dos produtos de interesse.

Tabela 1: Composição química das microalgas (em %, base seca). Adaptado de Becker (2006).

Espécie de Microalgas	Proteínas	Carboidratos	Lipídios
Anabaenacylindrica	43–56	25–30	4–7
Aphanizomenonflos-aquae	62	23	3
Chlamydomonasrheinhardii	48	17	21
Chlorellapyrenoidosa	57	26	2
Chlorellavulgaris	51–58	12–17	14–22
Dunaliella salina	57	32	6
Euglena gracilis	39–61	14–18	14–20
Porphyridiumcruentum	28–39	40–57	9–14
Scenedesmusobliquus	50–56	10–17	12–14
Spirogyrasp.	6–20	33–64	11–21
Arthrospiramaxima	60–71	13–16	6–7
Spirulinaplatensis	46–63	8–14	4–9
Synechococcus sp.	63	15	11

Tabela 2: Principais microalgas para produção de óleo. Adaptado de Mata, Martins e Caetano (2010).

Espécie de Microalgas	Lipídios (% base seca)
Chaetoceros calcitrans	17,6
Dunaliella salina	6,0 – 25,0
Dunaliella tertiolecta	16,0 – 10,0
Microalgas Marinhas	
Isochrysis galbana	7,1 – 33,0
Nannochloropsis oculata	22,7 – 29,7
Phaeodactylum tricornutum	18,0 - 57,0
Skeletonema costatum	13,5 – 51,3
Microalgas de água doce ou salobra	
Botryococcus braunii	25,0 – 75,0
Chlorella vulgaris	5,0 – 58,0
Neochloris oleoabundans	29,0 – 65,0

Porém, apesar do seu enorme potencial, muitos desafios têm impedido o desenvolvimento da tecnologia de bioprodutos de microalgas com viabilidade técnica e econômica. Os principais desafios podem ser assim enumerados:

- a) a seleção da espécie de microalga tem de equilibrar os requisitos para a produção de biocombustíveis com a extração de subprodutos valiosos;
- b) alcançar maior eficiência fotossintética através do desenvolvimento contínuo de sistemas de produção;
- c) a redução da evaporação e as perdas de difusão de CO₂;
- d) a possibilidade de se atingir um balanço energético negativo após a contabilização de requisitos no bombeamento de água, a transferência de CO₂, colheita, extração e purificação;
- e) há poucas plantas comerciais em operação, portanto, há uma falta de dados sobre plantas em larga escala;
- f) incorporação de gases de combustão que são inadequados em alta concentração, devido à presença de compostos tóxicos, tais como NO_x e SO_x.

2.4. Rotas Tecnológicas de Processamento

A biomassa pode ser convertida a combustíveis, produtos químicos de valor agregado, polímeros e alimentos através de uma variedade de processos em plataformas de biorrefinarias, abrangendo rotas tecnológicas bioquímicas e termoquímicas. Em ambos os tipos de plataformas, o máximo aproveitamento da biomassa é garantido com o aproveitamento de resíduos e dos gases provenientes dos processos para a cogeração de calor e energia (Borges, 2010).

Ao contrário de processos bioquímicos, que em geral são muito seletivos e provém uma menor gama de produtos, os processos termoquímicos fornecem múltiplos produtos em um tempo menor de reação. Além disso, os processos termoquímicos em plataformas de biorrefinarias têm se mostrado como os de mais fácil adaptação à infraestrutura energética existente (Bridgwater e Peacocke, 2000a).

Em uma plataforma termoquímica de biorrefinaria, várias tecnologias podem ser aplicadas, tais como a torrefação, hidrotermólise, pirólise, gaseificação e combustão, sendo os três últimos os principais processos térmicos para a conversão de biomassa (Figura 5) em produtos de valor agregado (Elbersen *et al.*, 2003).

A pirólise é uma reação termoquímica que ocorre na ausência de oxigênio, à pressão atmosférica e sob temperaturas que variam de 300 a 600 °C. É essencialmente um processo de densificação energética que permite a obtenção de líquidos, gases combustíveis e carvão, a partir das mais diversas fontes de biomassa (Venderbosch e Prins, 2010). A distribuição desses produtos é dependente da matéria-prima que os origina (Lu, Li e Zhu, 2009a) e das condições do processo, como taxa de aquecimento, temperatura e tempo de residência (Bridgwater e Peacocke, 2000b), que podem ser manipuladas de forma a maximizar a

produção de líquido, também conhecido como bio-óleo, além de gases combustíveis e carvão. A Tabela 3 (Bridgwater e Peacocke, 2000b) apresenta a distribuição típica de produtos conforme as condições do processo.

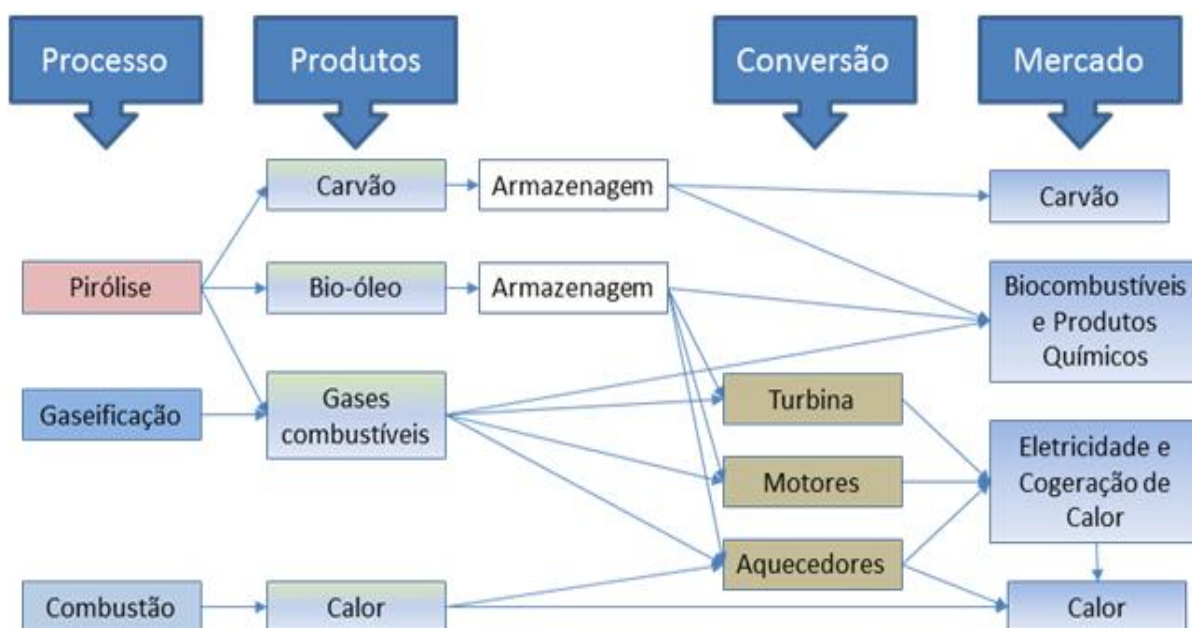


Figura 5: Representação esquemática dos principais processos termoquímicos, produtos, conversão e mercados. Adaptado de Bridgwater e Peacocke (2000b)

Tabela 3: Características e conversões de diferentes condições de pirólise. Adaptado de Bridgwater e Peacocke (2000b).

Tipo de Pirólise	Características	Líquido	Carvão	Gás
Rápida	Temperatura moderada (~500 °C)	75%		
	Curto tempo de residência dos voláteis (<3 s)	25% de água	12%	13%
Intermediária	Temperatura baixa a moderada	50%		
	Moderados tempos de residência dos voláteis	50% de água	25%	25%
Lenta	Temperatura baixa a moderada	30%		
	Longos tempos de residência dos voláteis	70% de água	35%	35%

Dentre essas rotas, a pirólise rápida desponta como uma das mais promissoras, pois permite a obtenção de líquidos com elevada densidade energética, com potencialidades de aplicação direta, além das vantagens logísticas e de armazenamento. Além disso, também permite a obtenção de frações de gases combustíveis e carvão.

2.4.1. Pirólise Rápida

A pirólise rápida é um processo caracterizado por elevadas taxas de aquecimento, tipicamente entre 170 e 1000 °C/s, realizado a temperaturas em torno de 500 °C, no qual a biomassa é rapidamente aquecida na ausência de oxigênio. São requeridos baixos tempos de residência, tanto das partículas como dos voláteis gerados na reação, e um rápido resfriamento para a condensação dos voláteis e minimização da ocorrência de reações secundárias (Venderbosch e Prins, 2010).

Soltes e Elder (Rocha, Mesa Pérez e Cortez, 2004) apresentaram um mecanismo de reação para a pirólise de madeira, no qual as reações primárias de decomposição da biomassa originam uma fração de gases, cujos principais componentes são monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e hidrogênio; uma fração líquida, composta por ácidos orgânicos, álcoois, ésteres, cetonas, entre outros; e uma fração sólida, o carvão. Conforme as condições do processo, as características e distribuições desses produtos podem ser alteradas. Dentre os fatores que afetam a as características e distribuição de produtos, tem-se a composição e características da biomassa, as condições operacionais e a configuração do processo (Lu, Li e Zhu, 2009b).

As principais características do processo de pirólise rápida são, segundo Bridgwater e Peacocke (2000a):

- a) elevadas taxas de aquecimento e transferência de calor para a biomassa, o que geralmente requer tamanhos reduzidos de partículas da biomassa alimentada;
- b) cuidadoso controle da temperatura de reação em aproximadamente 500 °C na fase vapor, com curtos tempos de residência (tipicamente menores que 3 s);
- c) rápido resfriamento dos voláteis da pirólise para produzir o bio-óleo;

Além de produzir diretamente combustível líquido, com possibilidade de alcançar uma eficiência de mais de 80% na conversão da biomassa (Bridgwater e Peacocke, 2000a), a pirólise rápida tem como vantagens a coprodução de gases combustíveis e carvão, que podem ser utilizados na geração de calor para o processo, com a possibilidade de alcançar a autossuficiência energética, e sem a geração de resíduos. A Figura 6 apresenta um esquema do processo com a utilização dos coprodutos (gás e carvão) para fornecer o calor requerido no processo, nas etapas de secagem e pré-aquecimento da biomassa e reação.

Com uma adequada instrumentação e controle, o processo é bastante seguro e robusto, permitindo a obtenção de produtos líquidos, o chamado bio-óleo, com aplicação em geração de calor e energia, produtos químicos de valor agregado, *commodities* e combustíveis (Bridgwater e Peacocke, 2000a).

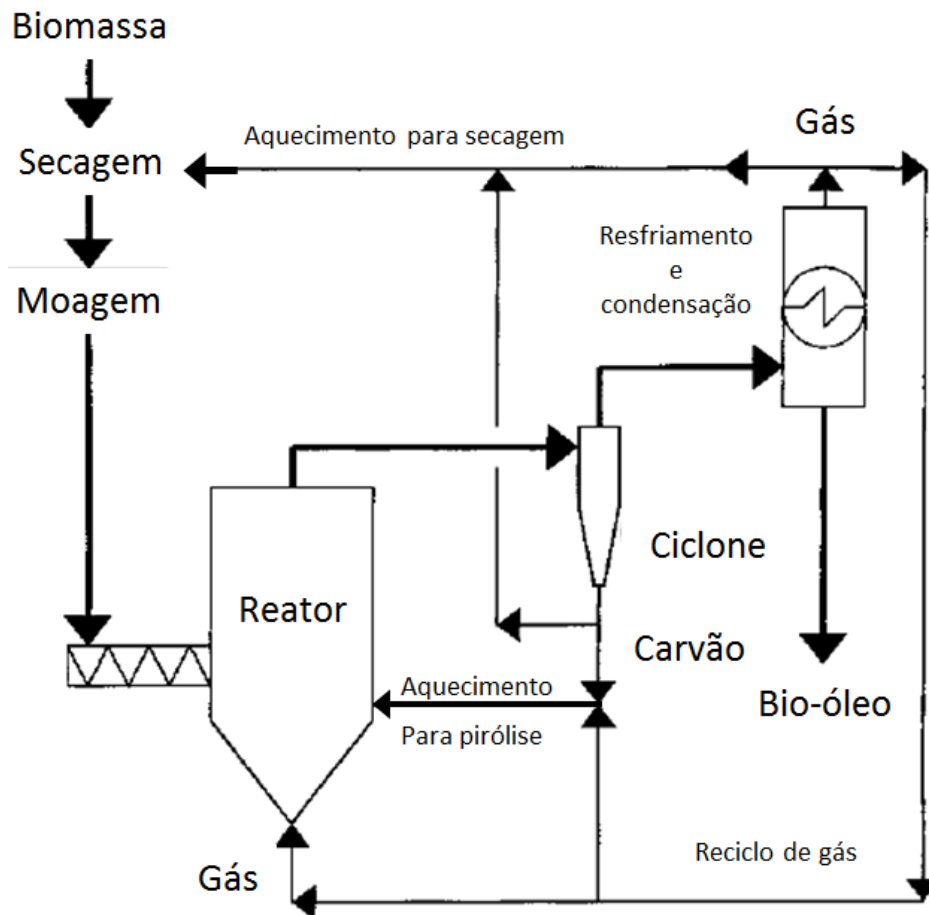


Figura 6: Esquema do processo com a utilização dos coprodutos para aquecimento. Adaptado de Bridgwater (2008).

2.4.2. Bio-óleo

O principal produto da pirólise rápida é o bio-óleo, que se apresenta como um líquido marrom escuro com alta fluidez, elevado conteúdo de água e compostos oxigenados, o que lhe confere uma natureza polar, dificultando a sua miscibilidade com o petróleo e seus derivados (Venderbosch e Prins, 2010). Como combustível, possui poder calorífico em aproximadamente metade do poder calorífico do óleo combustível convencional – tipicamente de 16 a 19 MJ/kg e massa específica aproximada de 1.2 kg/L (Bridgwater e Peacocke, 2000a). Sua composição química é também uma função das matérias primas e condições de processamento. Desta forma, óleos produzidos a partir de diferentes matérias-primas e sob diferentes condições de processamento, serão também diferentes entre si (LU, LI E ZHU, 2009A).

Para fins de comparação com combustíveis derivados do petróleo, algumas das principais propriedades do bio-óleo são apresentadas na Tabela 4. Além da aplicação direta como combustível líquido, há grande potencial no desenvolvimento do pós-processamento do bio-óleo para obter produtos de interesse, como um substituto de uma corrente de petróleo em uma refinaria clássica.

Aplicações do Bio-Óleo

É esperado que o bio-óleo seja uma importante fonte de produtos de valor agregado para aplicações comerciais, especialmente para a obtenção de produtos químicos em curto prazo, e como substituto de combustíveis fósseis em médio prazo (Diebold e Bridgwater, 2008).

Já são relatados casos de unidades operando comercialmente, as quais produzem químicos, como o hidroxiacetaldeído e flavorizantes de alimentos para a conservação de carne. Além de unidades que recuperam levoglucosan com a fermentação dos açúcares derivados da pirólise, o que é competitivo com o processo que usa hidrólise ácida. A recuperação de *commodities* químicos, tais como ácidos orgânicos na forma de sais de cálcio e fenólicos, também tem recebido especial atenção (Diebold e Bridgwater, 2008).

Tabela 4: Características e propriedades típicas do bio-óleo obtido a partir de pirólise rápida de madeira. Adaptado de Bridgwater (2000b), Lu *et al.* (2009b) e Vamvuka (2011).

Propriedade Física	Bio-óleo	Combustíveis derivados do petróleo
Teor de Umidade (% de massa)	15 -30	0,05 v%
pH	2 – 4	5
Massa Específica (kg/L)	1,20	0,8 – 1,0
Análise Elementar (% em base seca)		
	C	56,4
	H	6,2
	O (por diferença)	37,3
	N	0,1
	Cinza	0,1
Poder Calorífico Superior (como produzido, depende do teor de umidade, MJ/kg)	16 -20	41 – 43
Densidade Energética (% de massa)	50-60	100
Viscosidade (a 40 °C e 25 % de umidade, cp)	40 -100	
Teor de Sólidos (carvão, %)	0,5	
Destilação	Máximo 50%	
Características do bio-óleo		
<ul style="list-style-type: none"> • Combustível líquido; • Fácil substituição dos combustíveis convencionais em muitas aplicações; • Poder calorífico é em torno de 40% em peso do óleo combustível convencional, ou 60% em uma base volumétrica; • Imiscível em hidrocarbonetos combustíveis; • Não é tão estável como os combustíveis fósseis. 		

Aplicações como combustíveis também têm sido exploradas. Em geral, o bio-óleo tem uma queima rápida em fornos previamente aquecidos. Porém, apresentam emissões ligeiramente maiores de monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e particulados, quando comparados com óleos padronizados pela ASTM #2. Quando comparados com óleos padronizados pela ASTM #6, o bio-óleo apresenta menores emissões de NO_x , mas com emissões de particulados equivalentes (Diebold e Bridgwater, 2008).

A Figura 7 esquematiza as possíveis aplicações do bio-óleo e das frações de gases e carvão produzidos na pirólise rápida. Os subprodutos gerados no processo de pirólise (carvão e gases) podem ser empregados como combustíveis na geração de calor para o processo. Além disso, as cinzas originadas na queima do carvão são ricas em minerais, podendo ser utilizadas como fertilizante.

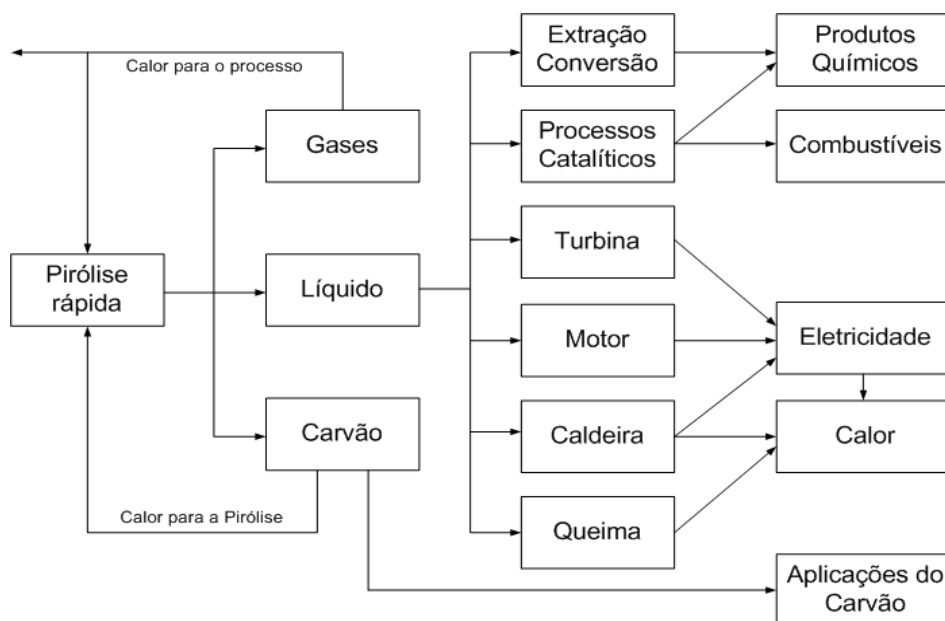


Figura 7. Aplicações potenciais dos produtos da pirólise rápida de biomassa. Adaptado de Bridgwater (2012).

2.4.3. Reator de Leito Fluidizado

Muitos pesquisadores têm desenvolvido e avaliado diferentes configurações de reatores para a pirólise rápida. Em um trabalho recente, Bridgwater (2011b) destaca que uma das tecnologias mais promissoras é a pirólise em leito fluidizado, que possui a vantagem de ser uma tecnologia com elevada maturidade, que proporciona altos rendimentos para os produtos líquidos (produção típica de 70 a 75% em base seca), altas taxas de transferência de calor para a biomassa e excelente controle da temperatura. Além disso, são de fácil operação e *scale-up*.

Os reatores de leito fluidizado operam com sólidos suspensos pela ação de gases ascendentes que são introduzidos pela parte inferior do reator. Um leito de partículas sólidas, constituído geralmente de areia e pela própria biomassa, é utilizado para uma transferência mais efetiva do calor (Kunii e Levenspiel, 1969).

Esse tipo de reator tem sido selecionado por diversas companhias que investem no desenvolvimento da pirólise rápida, das quais se pode citar: Union Fenosa, a qual possui uma planta piloto com capacidade de 200 kg/h na Espanha; Dynamotive, cuja capacidade da planta piloto é de 50 kg/h, e está alocada no Canadá; e a empresa Wellman, no Reino Unido, com uma planta piloto com capacidade de 200 kg/h. No Brasil, pesquisadores da Unicamp em parceria com a empresa Bioware construíram uma planta com capacidade de 200 kg/h, sendo esse o primeiro reator de pirólise rápida no país para produzir bio-óleo.

As vantagens desse tipo de reator para operações industriais são descritas por Kunii e Levenspiel (1969):

- a) a movimentação das partículas permite operações contínuas e controladas com fácil manutenção;
- b) a rápida agitação dos sólidos leva o reator a uma condição próxima da isotérmica, e assim a operação torna-se mais fácil e segura;
- c) o reator com um leito bem agitado resiste às mudanças de temperatura abruptas, pois responde a essas mudanças lentamente, dando uma margem de segurança para operações altamente exotérmicas;
- d) a circulação de sólidos entre dois leitos fluidizados torna possível a remoção (ou adição) de maiores quantidades de calor produzidas (ou removidas) em reatores maiores;
- e) é aplicável a operações em larga escala;
- f) as taxas de transferência de calor e massa entre os gases e as partículas sólidas são elevadas quando comparadas a outras formas de contato;
- g) a taxa de calor transferido entre o leito fluidizado e os objetos imersos é alta e, assim, trocadores de calor dentro do leito fluidizado requerem áreas superficiais relativamente pequenas.

As desvantagens desse tipo de reator descritas por Kunii e Levenspiel (1969) são:

- a) a rápida agitação dos sólidos no leito leva tempos de residência não homogêneos no reator, o que pode comprometer a uniformidade dos produtos;
- b) o desgaste dos tubos e vasos devido à abrasão causada pelas partículas pode ser problemático;
- c) para reações não catalíticas com elevadas temperaturas, a aglomeração e sinterização das partículas finas pode requerer uma redução na temperatura de operação, conseqüentemente, reduzindo a taxa de reação consideravelmente.

As vantagens das aplicações de leitos fluidizados têm sido responsáveis pelo uso bem sucedido nas operações industriais, mas tal sucesso depende da compreensão e superação de suas desvantagens. Da mesma forma, compreender as características da reação de pirólise rápida possibilita desenvolver um reator de leito fluidizado que atenda às necessidades do

processo.

2.4.4. Pirólise Rápida Catalítica

Para que o bio-óleo possa ter aplicação comercial, especialmente se for empregado como uma alternativa aos combustíveis fósseis, é necessária a melhora nas características e a completa desoxigenação do bio-óleo. Isso pode ser obtido através do uso de catalisadores no processo de pirólise rápida.

Recentemente diversos pesquisadores (Yu, Hennessy, *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2008; Carlson *et al.*, 2009; Lu *et al.*, 2009; Wan, Chen, *et al.*, 2009; Wan, Liu, *et al.*, 2009; Yu, Ruan e Steele, 2009; Du *et al.*, 2010; Lu, C. M. *et al.*, 2010; Lu, Q. *et al.*, 2010; Menéndez, J. A. *et al.*, 2010; Torri *et al.*, 2010; Wan *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2010; Du, Z. *et al.*, 2011; Lu, Dong, *et al.*, 2011; Lu, Wang, *et al.*, 2011; Zhou *et al.*, 2011) têm se dedicado ao estudo da pirólise rápida de biomassa na presença de catalisadores, o que possibilita a obtenção de um maior rendimento em bio-óleo com melhores características, tais como maior estabilidade térmica, menor degradabilidade e acidez, e ainda maior compatibilidade com os derivados de petróleo (Bridgwater, 2012). A seletividade também pode ser modificada através do emprego de diversos catalisadores, possibilitando a obtenção de combustíveis líquidos e produtos químicos com maior valor agregado (Carlson *et al.*, 2009).

Uma detalhada revisão e discussão sobre catalisadores pode ser encontrada no trabalho de Espindola (2014). Esse trabalho, também desenvolvido no GIMSCOP, foca no uso de catalisadores do tipo zeólita no processo de pirólise rápida catalítica, o qual tem sido estudado por apresentar características que melhoram expressivamente as propriedades dos bio-óleos obtidos no processo de pirólise rápida (Bridgwater, 2012).

2.4.5. Pirólise com Aquecimento por Micro-ondas

A pirólise integrada com o aquecimento por micro-ondas é uma tecnologia que tem sido proposta mais recentemente, e pode potencialmente ser uma alternativa bastante eficiente na pirólise de biomassa (Yagmur *et al.*, 2008; Luque *et al.*, 2012), apresentando muitas vantagens sobre os processos convencionais (Yu, Hennessy, *et al.*, 2007; Budarin *et al.*, 2009; Wan, Chen, *et al.*, 2009; Wan, Liu, *et al.*, 2009; Wang, X. H. *et al.*, 2009; Yu, Ruan e Steele, 2009; Zhao *et al.*, 2009; Wan *et al.*, 2010; Yu, Steele e Ruan, 2010; Zhang *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2010; Du, Z. *et al.*, 2011; Luque *et al.*, 2012). Entretanto, apesar da investigação desse mecanismo de aquecimento em processos de pirólise, não há relatos de aplicação em processos de pirólise rápida. Os processos apresentados na literatura caracterizam-se como pirólise lenta e intermediária devido às suas menores taxas de aquecimento, maiores tempos de residência das biomassas e voláteis dentro do reator, e rendimentos globais dos produtos obtidos, em especial do bio-óleo. Há espaço e interesse em investigar esse mecanismo de aquecimento aplicado à pirólise rápida, devido às vantagens que apresenta comparado ao aquecimento convencional.

O aquecimento com micro-ondas permite um controle cuidadoso dos parâmetros do processo de pirólise, possibilitando a maximização da produção de líquidos ou gases, visto

que esses parâmetros podem induzir e/ou alterar reações químicas específicas, resultando em perfis diferentes de produtos (Luque *et al.*, 2012). Além disso, há estudos que sugerem que a manipulação das frequências das micro-ondas pode acarretar em ativações moleculares específicas (De La Hoz, Dã-Az-Ortiz e Moreno, 2005), o que abre a possibilidade para a obtenção de produtos químicos de elevado valor agregado a partir do pós-processamento do bio-óleo. Um comparativo desse processo com o processo convencional pode ser visto na Tabela 5.

Tabela 5: Comparativo entre processos de pirólise convencional e com aquecimento por micro-ondas. Adaptado de Luque *et al.* (2012).

Processo com aquecimento por micro-ondas		Processo com aquecimento convencional	
Vantagens	Desvantagens	Vantagens	Desvantagens
Variedade e qualidade de produtos obtidos	Medição de temperatura	Flexibilidade para alimentação de biomassa e produtos	Menor qualidade de produtos (com formação de PAHs e formação de CO ₂)
Ganho energético devido à significativa redução de temperatura (1500 – 300 °C)	Economia do aumento de escala do processo (investimento e retorno)	Tecnologia bem desenvolvida e de fácil <i>scale-up</i>	Maior consumo energético devido às maiores temperaturas do processo (400 – 600 °C)
Requer menos pré-tratamento para a biomassa alimentada	Não homogeneidade em larga escala Problemas de reprodutibilidade em produtos	Possibilidade de processamento contínuo em larga escala	
Possibilidade de processamento contínuo com múltiplas unidades			

Dentre os pontos positivos, é citada a robustez do processo, visto que uma grande variedade de biomassas pode ser processada e produtos podem ser obtidos, podendo ainda a produção ser modulada para a otimização da obtenção do produto de interesse, de acordo com as condições utilizadas (temperatura, potência, tempo de residência, etc.).

Isso também ocorre no processo convencional de pirólise rápida. A diferença do processo com aquecimento por micro-ondas, é que a irradiação oferece um controle significativamente melhor ao processo, devido ao aquecimento instantâneo, com um rápido *start-up* e *shut-down* do processo. Conseqüentemente, há um melhor controle dos parâmetros operacionais, tais como o tempo de reação, temperatura e potência para o processamento da biomassa (Kappe, Dallinger e Murphee, 2009; Luque *et al.*, 2012).

Em termos de rendimento de produtos, o bio-óleo pode ser obtido em quantidades significativamente maiores, conforme apresentado na Tabela 6, e sem a presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), os quais são indesejáveis devido ao seu aspecto carcinogênico e mutagênico (Domínguez *et al.*, 2003; Clark *et al.*, 2006; Fernández *et al.*, 2009; Zhao *et al.*, 2010; Luque *et al.*, 2012). Além disso, sendo a pirólise com aquecimento por micro-ondas um processo realizado em atmosfera com restrição de oxigênio, a formação de óxidos e seus componentes tóxicos (como as dioxinas, por exemplo) é minimizada nas condições usuais de operação (Luque *et al.*, 2012).

Tabela 6: Comparativo do rendimento de bio-óleo entre processos de pirólise convencional e com aquecimento por micro-ondas. Adaptado de Luque *et al.* (2012).

Biomassa	Rendimento de bio-óleo (% em peso)	
	Processo com aquecimento por micro-ondas	Processo com aquecimento convencional
Óleo residual	85	46 – 80
Lodo de esgoto A	10,3	3,1
Lodo de esgoto B	2,2 – 4,0	0,9

Entretanto, a maior vantagem no uso do aquecimento por micro-ondas, quando comparado com o processo convencional, é a significativa redução de temperatura e conseqüente ganho energético observados no processo de pirólise (200 °C – 380 °C), conforme exemplos apresentados na Tabela 7 (Budarin *et al.*, 2011).

Outro importante aspecto do aquecimento por micro-ondas é a possibilidade de obter basicamente os voláteis orgânicos e gases a temperaturas menores, quando comparado ao aquecimento convencional. Além disso, a obtenção de bio-óleo e gases é quase sincronizada (Luque *et al.*, 2012). Essas características peculiares de transferência de calor e massa do processo estão relacionadas com o aquecimento seletivo dos componentes que absorvem as micro-ondas com mais intensidade (como a água presente na biomassa, por exemplo), assim como a fatores como o aquecimento volumétrico e instantâneo da biomassa.

Esse processo é bastante eficiente na remoção de água. Por isso, a biomassa alimentada ao processo de pirólise aquecido por micro-ondas geralmente requer menos pré-tratamento, como o trituração e a secagem da biomassa, o que também resulta em ganhos energéticos (Gronnow *et al.*, 2005; Luque *et al.*, 2012).

Tabela 7: Comparativo da obtenção de diferentes frações entre processos de pirólise convencional e com aquecimento por micro-ondas. Adaptado de Budarin *et al.* (2011).

Biomassa	Temperatura de decomposição (°C)				
	Pirólise Convencional		Pirólise com Micro-ondas		
	Voláteis orgânicos 1° pico	2° pico	Fração gasosa	Voláteis orgânicos	Fração gasosa
Palha de trigo	283	314	428	160	160
Capim amarelo	300	335	420	150	150
Pellets de madeira macia	334	373	410	175	175
Resíduo de papel	354	-	670	185	185
Pó de cevada	284	310	412	135	180
Microalga	242	329	490	120	120

A maior desvantagem do uso de micro-ondas, entretanto, é o inerente aspecto da medição de temperatura no interior do forno, a não homogeneidade do aquecimento e o investimento requerido para o scale-up, quando comparado ao processo convencional (Luque *et al.*, 2012).

Um sistema de micro-ondas bem projetado para controlar a temperatura média em todas as zonas do reator terá uma vantagem notável, levando a uma melhor reprodutibilidade das condições de pirólise e dos produtos (Luque *et al.*, 2012). A obtenção de uma maior homogeneidade de aquecimento no processo pode ser possível se a temperatura for homogeneizada em algum momento ao longo do processo, de forma que sem isso diferentes composições de produto serão obtidas devido ao perfil de temperatura formado. O uso de um equipamento com fluidização das partículas sólidas seria uma boa partida para essa investigação.

Além disso, a seleção da temperatura depende do produto desejado. Processos com baixas temperaturas, como reportado recentemente por Budarin *et al.* (2009; Budarin *et al.*, 2011), proporcionam rendimentos mais elevados de bio-óleo e menor custo energético, quando comparado com processos que utilizam maiores temperaturas com o objetivo de maximizar a produção de gás.

A determinação e uso da potência apropriada para as micro-ondas também são importantes. Potências mais baixas, com menores taxas de aquecimento, favorecem a formação de carvão, enquanto maiores potências, com maiores taxas de aquecimento, favorecem a reação de gaseificação. Em ambos os casos há a redução do rendimento de bio-óleo produzido.

A potência absorvida e a profundidade de penetração das micro-ondas são altamente dependentes das propriedades dielétricas dos materiais. Uma das limitações na concepção do forno de micro-ondas e reator é a falta de dados dielétricos dos materiais em função da temperatura para a gama de frequências de micro-ondas. Tendo as propriedades físicas (incluindo esses dados dielétricos) de uma biomassa, pode-se estimar a potência de micro-

ondas necessária para o aquecimento adequado no processamento. A área da seção transversal e a agitação do leito também podem ser estimadas a partir da profundidade de penetração das micro-ondas, de modo a aquecer o leito de forma uniforme e eficiente. Se a profundidade de penetração D for muito menor que a altura do leito, somente o aquecimento da superfície irá ocorrer. Se D for muito maior do que a altura do leito, o aquecimento no leito será quase negligenciável (Yin, C., 2012).

No que diz respeito ao aumento de escala, múltiplas unidades locais para o processamento de biomassa são a essência das biorrefinarias baseadas em pirólise com aquecimento por micro-ondas. Essa é possivelmente a opção mais realista e promissora a ser considerada (Luque *et al.*, 2012). Essa tecnologia já tem sido aplicada em escala piloto e largas escalas de processamento contínuo na indústria (Clark, Folz e West, 2000).

Sistema de Medição de Temperatura para Micro-ondas

A correta medição de temperatura em reações promovidas por micro-ondas apresenta restrições aos sensores de temperatura constituídos por partes metálicas (Kappe, Dallinger e Murphee, 2009). De maneira geral, a temperatura da reação é determinada por um sensor infravermelho (IR), o qual detecta a temperatura de superfície do reator onde ocorre a reação. Tipicamente, a parede do reator é o ponto mais frio, devido à característica de aquecimento a partir da irradiação de micro-ondas (Loupy, 2006; Kappe, Dallinger e Murphee, 2009). Para obter o valor da temperatura na amostra, devem ser realizados ensaios para efetuar a calibração. Destaca-se o uso de sonda de fibra-ótica, ou termômetro de gás para temperaturas não superiores a 300 °C. O detalhamento do perfil de aquecimento é obtido a partir de uma câmera termovisora (Loupy, 2006; Kappe, Dallinger e Murphee, 2009). Os métodos descritos apresentam características, as quais são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Características dos métodos de medição de temperatura para micro-ondas. Adaptado de Kappe, Dallinger e Murphee (2009).

Método	Medição	Faixa de medição (°C)	Vantagem	Desvantagem
IR	Externa	-40 - 400	Baixo custo	Registra valor inferior ao real, necessita calibração
Fibra ótica	Interna	0 - 330	Precisão	Frágil e de alto custo
Termopares blindados	Interno	0 - 1500	Baixo custo	Atua como antena, impreciso e sujeito a ruído
Termômetro de gás	Interno	0 - 300	Preciso ($\pm 1^\circ\text{C}$)	Fisicamente frágil

De maneira a garantir a precisão do valor medido, os sensores de temperatura têm que ser calibrados para a emissividade do reator, estar no foco ou na área em que o sensor apresenta máxima sensibilidade (Loupy, 2006). O procedimento de calibração deve ser executado seguindo boas práticas de calibração (Mcghee *et al.*, 2001; Nicholas e White, 2001). Adicionalmente, para evitar a presença de gradientes de temperatura sugere-se a agitação dos reagentes, de maneira a proporcionar a distribuição homogênea do calor.

Sistema de Alimentação para o Magnetron

Fornos de micro-ondas comerciais (domésticos) utilizam transformadores de energia, para elevar a tensão de fase (110-220 V, 60 Hz) ao nível de tensão elétrica adequado para o funcionamento do magnetron, ou seja, 4.000 V. O método tradicional para o suprimento da demanda energética do magnetron é robusto e possui tecnologia consolidada (Thostenson e T.-W., 1999; Loupy, 2006), contudo, apresenta algumas limitações (Gerling, 1987; Loupy, 2006; Kappe, Dallinger e Murphee, 2009):

- a) é fornecida uma quantidade fixa de energia ao magnetron, a alteração da irradiação é realizada a partir do desligamento e acionamento da fonte de alimentação (*on-off*);
- b) a irradiação de micro-ondas de maneira invariável tende a formar gradientes de temperatura ao longo da amostra aquecida;
- c) ausência de monitoramento em tempo real da temperatura;
- d) ausência de intertravamento de segurança.

Verifica-se nas aplicações voltadas à pesquisa científica e síntese industrial a presença de monitoramento em tempo real da temperatura, controle de irradiação das micro-ondas, movimentação da amostra a ser aquecida ou defletores de campo, os quais se destinam a homogeneizar a distribuição de temperatura (Loupy, 2006; Kappe, Dallinger e Murphee, 2009; Wiles e Watts, 2011).

De modo a contornar as limitações impostas pela fonte de alimentação, referentes ao controle da irradiação das micro-ondas cujas maiores motivações são a homogeneização da temperatura, controle da taxa de aquecimento, intensificação de determinada faixa de produtos resultantes e aumento da eficiência energética, é sugerida pela literatura a utilização de fonte que possibilite a variação da energia disponível ao magnetron (Thostenson e T.-W., 1999; Cheng, 2006; Loupy, 2006).

A variação da energia disponível ao magnetron é empregada na indústria de síntese de fármacos (Kappe, Dallinger e Murphee, 2009), desidratação de alimentos (Cheng, 2006) e em alguns casos, aplicações domésticas. A maneira mais simples de variação (Cheng, 2006), é realizada através do controle de fase da energia disponibilizada ao transformador de alimentação. Contudo, esta técnica não apresenta uma faixa ampla para variação da potência e apresenta elevado conteúdo harmônico, o que pode ocasionar ruídos e sobrecarga no sistema elétrico.

Aplicações industriais utilizam conversores modulados por largura de pulso (PWM) (Kappe, Dallinger e Murphee, 2009; Wiles e Watts, 2011). Dentre as topologias disponíveis, para aplicações abaixo de 3 kW a topologia *forward* é a mais empregada. A Figura 8 apresenta o diagrama de blocos de um conversor PWM, com as respectivas formas de onda.

A variação da irradiação num forno de micro-ondas não ocorre linearmente, a partir do valor mínimo até a potência desejada. Segundo recomendam fabricantes, deve-se prover 50%

da potência nominal do magnetron até atingir a temperatura nominal de funcionamento, a qual favorece a emissão termiônica. Após o magnetron estar aquecido, é respeitado o comportamento descrito na Tabela 9.

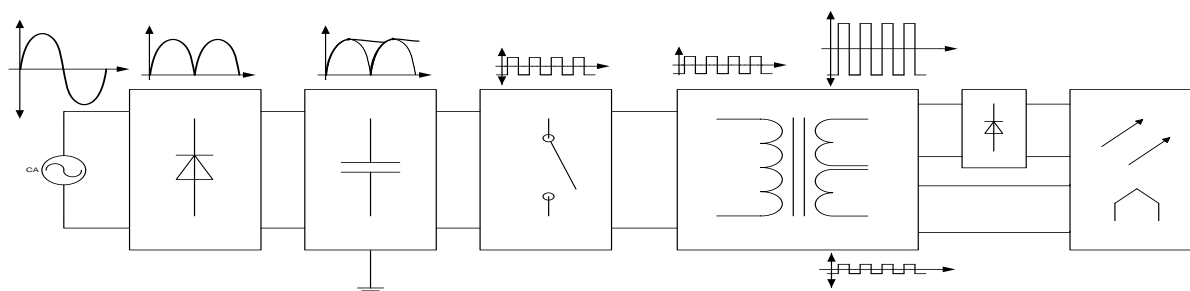


Figura 8: Esquema do conversor PWM.

Tabela 9. Comportamento do funcionamento do magnetron.

Potência (%)	Ciclo de trabalho – PWM (%)	Funcionamento magnetron (I/O)
10	33/25	4s/18s
20	33/25	11s/11s
30	33/25	18s/4s
40	33/25	Contínuo
50	33	Contínuo
60	40	Contínuo
70	55	Contínuo
80	62	Contínuo
90	69	Contínuo
100	75	Contínuo

A forma de onda de saída do conversor é uma onda quadrada, com frequência de 220 Hz.

2.5. Conclusão

As possibilidades advindas do desenvolvimento de biorrefinarias apontam para enorme potencial econômico dessas instalações, que possibilitam o aproveitamento de biomassas em processamentos integrados para a obtenção de biocombustíveis, produtos químicos, energia e calor. Os produtos químicos desenvolvidos a partir de coprodutos e resíduos são os que possuem maior potencial em agregar valor às cadeias produtivas da biomassa.

Os processos termoquímicos em plataformas de biorrefinarias têm se mostrado como os de mais fácil adaptação à infraestrutura energética existente, e dentre as tecnologias termoquímicas, a pirólise rápida desponta como uma das mais promissoras, pois permite a

obtenção de líquidos com elevada densidade energética, além de gases combustíveis e carvão. O principal produto desse processo, o bio-óleo, pode ser aplicado em geração de calor e energia, na produção de químicos de valor agregado, *commodities* e combustíveis.

Esforços têm sido empregados para o desenvolvimento dessa rota termoquímica, verificando-se forte tendência para o desenvolvimento de reatores de leito fluidizado e uso de catalisadores, especialmente zeólitas HZSM-5. Pirólise com micro-ondas também tem sido investigada, porém, as condições do processo ainda não foram elevadas às condições de pirólise rápida. É requerido maior aprofundamento do mecanismo de aquecimento com micro-ondas a fim de superar as limitações de equipamentos e processo, e possibilitar a obtenção de melhores rendimentos e qualidade de bio-óleo.

Capítulo 3

Conversão Termoquímica de Biomassa com Aquecimento por Micro-ondas²

As biomassas podem ser convertidas através de uma ampla gama de tecnologias a diferentes formas de energia, produtos químicos e materiais que são convencionalmente derivados de recursos fósseis (Goyal, Seal e Saxena, 2008). Processos termoquímicos como a pirólise e a gaseificação desempenham um papel importante na conversão de biomassa sólida para combustíveis líquidos. Líquido pirolítico pode ser convertido para combustíveis líquidos de alta qualidade ou intermediários da indústria química. Estes intermediários podem ser direcionados para refinarias de petróleo e ser refinado para a obtenção de combustíveis de transporte ou de aviação. Portanto, considera-se que esses processos tenham impacto sobre a comercialização de biocombustíveis a curto e médio prazo. Para melhorar a perspectiva de comercialização destes processos, um investimento significativo em P&D é necessário para sobrepor as barreiras técnicas desses processos.

3.1. Princípios Básicos de Pirólise e Gaseificação

A pirólise e gaseificação são processos termoquímicos durante os quais os materiais orgânicos se decompõem em voláteis ou gases inorgânicos a alta temperatura. Os dois processos compartilham princípios de reações químicas similares. A pirólise é considerada o processo de reação química fundamental que precede a gaseificação e a combustão de combustíveis sólidos. Assim, a gaseificação pode ser considerada uma extensão da pirólise,

² Esse capítulo utiliza como uma das referências o capítulo *Microwave-assisted thermochemical conversion of biomass for biofuel production*, do livro *Production of Biofuels and Chemicals: Microwave*, de autoria de Paul Chen, Fernanda Cabral Borges, Zhenyi Du, Qinglong Xie e Roger Ruan, provisoriamente aceito para publicação pela editora Springer.

sendo a principal diferença entre esses processos a atmosfera com restrição de oxigênio durante a pirólise (Mohan, Dinesh, Pittman, Charles U. e Steele, Philip H., 2006). A pirólise de biomassa produz frações de líquido, gás e produtos sólidos, enquanto que a gaseificação gera principalmente gás e uma pequena quantidade de resíduos sólidos. Enquanto os produtos variam de acordo com as composições de matéria-prima de biomassa, os métodos de aquecimento e suas características afetam fortemente as reações termoquímicas e, conseqüentemente, o rendimento e a qualidade do produto.

Processos de pirólise empregam uma ampla gama de métodos convencionais e não convencionais de aquecimento (Ludlow-Palafox e Chase, 2006; Goyal, Seal e Saxena, 2008; Bridgwater, A. V., 2012). As características de aquecimento são bastante diferentes entre os diferentes tipos de processos de pirólise e gaseificação. Conforme discutido no Capítulo 2, se o produto alvo é a fração líquida com baixo teor de água, uma alta taxa de aquecimento (500-1000 °C/s), uma temperatura moderadamente elevada (500 °C), e um curto tempo de residência (1 s) devem ser usados. Assim, o controle preciso dos parâmetros de operação de aquecimento é a chave para manipular os produtos de conversão termoquímica de biomassa.

Apesar dos avanços alcançados nas últimas décadas, ainda enfrenta-se desafios técnicos significativos em termos de produtividade e qualidade dos produtos e eficiência energética do processo. Uma das abordagens consideradas para superar esses obstáculos é o desenvolvimento de um método de aquecimento eficiente, de um controle preciso dos parâmetros de aquecimento, e da redução de efeitos adversos sobre a qualidade do produto. Sistemas com leito fluidizado são os tipos de reatores dominantes para a pirólise e gaseificação. Nestes sistemas, o calor é transferido a partir de meios condutores de calor, geralmente areias aquecidas, para as partículas finas de biomassa através do mecanismo de condução. É difícil realizar o controle preciso dos parâmetros de aquecimento durante o processamento. O uso de micro-ondas é forma eficiente de aquecimento em processos de conversão termoquímica de biomassa. O primeiro relato do uso de micro-ondas em pirólise foi feito por Tech- En Ltd (UK) no início de 1990 (Holland, 1992; Holland, 1995). Porém, havia pouca aplicação dessa tecnologia em conversão de biomassa até final de 2000. Os interesses nessa tecnologia têm aumentado nos últimos anos indicados pelo número crescente de patentes, publicações e revisões sobre o tópico.

3.2. Processos de Conversão com Aquecimento por Micro-ondas

Aquecimento com micro-ondas tem sido utilizado com sucesso em síntese orgânica (Kappe, Oliver C, 2004). No entanto, a aplicação em processos de pirólise (do inglês, *microwave-assisted pyrolysis*, ou MAP) e gaseificação (do inglês, *microwave-assisted gasification*, ou MAG) de biomassa ainda não foi amplamente explorada, principalmente por causa da falta de entendimento e controle das características de aquecimento e sua relação com o rendimento dos produtos, qualidade e aspectos econômicos.

O atual interesse em tecnologias baseadas em micro-ondas surge uma crescente percepção das vantagens técnicas do uso do aquecimento com micro-ondas comparado com o uso do aquecimento convencional, os quais incluem:

- (1) Aquecimento volumétrico e uniforme, conforme esquematizado na Figura 11.
- (2) Resposta instantânea para início e desligamento do aquecimento.
- (3) Não requer alto grau de moagem;
- (4) Pode ser aplicado sobre matéria-prima mista (e.g., resíduos sólidos urbanos).
- (5) Os produtos de conversão (gás e bio-óleos) podem ser mais limpos do que os de processos convencionais porque o aquecimento com micro-ondas não requer leito, agitação ou fluidização com gás de arraste.
- (6) O gás de síntese produzido pode ter maior poder calorífico superior, uma vez que não é diluído pelo gás de arraste, no caso de ausência de fluidização.
- (7) O aquecimento por micro-ondas é uma tecnologia madura, e o sistema de conversão de biomassa com micro-ondas pode ser construído a baixo custo.

Há também especulações sobre a existência de efeitos não térmicos das micro-ondas, os quais dariam um impulso extra para taxa de reação (Kappe, C Oliver, 2004). A Figura 9 também apresenta as direções de fluxo de calor e fluxo de massa em um volume para os dois mecanismos de aquecimento. O fluxo de calor é guiado pelo gradiente de temperatura no volume. O fluxo de massa, que é sempre no sentido de dentro para fora, é o movimento de voláteis gerados pelas reações termoquímicas. No caso do aquecimento convencional, o fluxo de calor e fluxo de massa são em contracorrente, ao passo que no aquecimento por micro-ondas, o fluxo de calor e fluxo de massa são concorrentes. Além disso, o entorno da partícula de biomassa no aquecimento convencional é muito quente, enquanto que no aquecimento por micro-ondas o gradiente de temperatura interno e externo é menor. O menor gradiente de temperatura pode reduzir as reações secundárias e pode, portanto, resultar em maiores rendimentos de produtos desejáveis, comparado com o aquecimento convencional.

3.2.1. Características do Aquecimento Dielétrico por Micro-ondas

Os fornos domésticos e reatores que utilizam micro-ondas operam com uma frequência de 2,45 GHz, que é uma frequência usada para aquecimento. Nessa frequência, a energia do fóton da micro-onda é 0,0016 eV, que é menor do que a energia do movimento Browniano, e é muito baixa para quebrar ligações químicas. Como consequência, as micro-ondas não produzem radiação ionizante e não induzem reações químicas (Yin, C., 2012).

A conversão química no processo com micro-ondas é baseada no aquecimento da matéria-prima pelos efeitos do aquecimento dielétrico por micro-ondas, no qual a polarização dipolar e condução iônica são os principais mecanismos (Mingos, 1994; Gabriel *et al.*, 1998; Kappe, C. O., 2004).

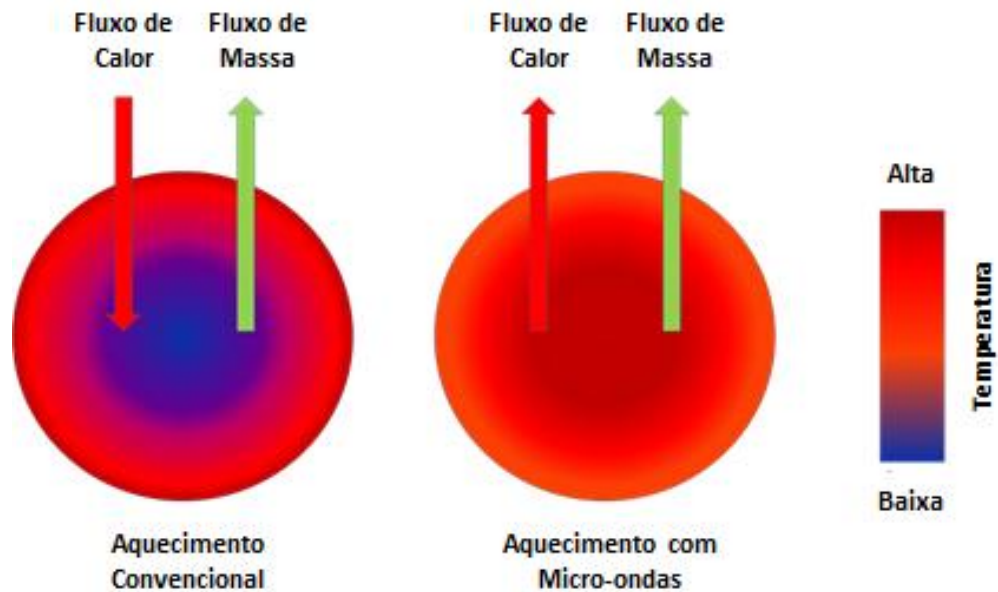


Figura 9: Gradiente de temperatura e fluxos de calor e massa para o aquecimento convencional e com micro-ondas. Adaptado de Chen *et al.* (2014).

A irradiação de um material a uma dada frequência de micro-ondas resulta em um alinhamento dos dipolos ou íons no campo elétrico aplicado. Conforme o campo elétrico oscila, os dipolos ou íons realinham-se, conforme é esquematizado na Figura 10 (Yin, C., 2012).

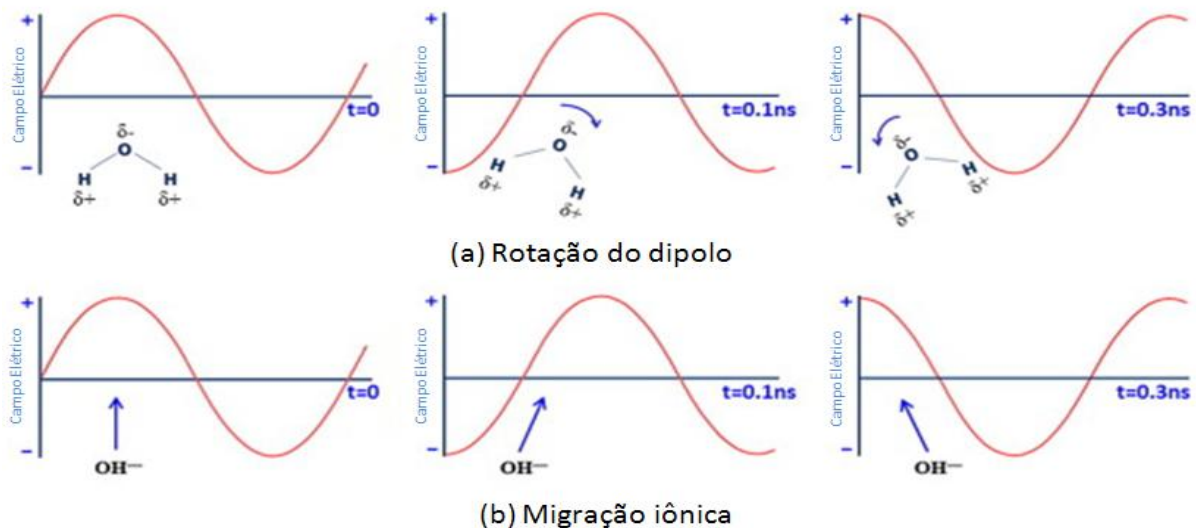


Figura 10: Esquema dos dois principais mecanismos de aquecimento: (a) rotação do dipolo e (b) migração iônica. Adaptado de Yin (2012).

Nesse processo, a energia é perdida na forma de calor através da fricção molecular e perdas dielétricas. Se os dipolos ou íons não tem tempo hábil para realinharem-se com o campo elétrico aplicado, o aquecimento não ocorrerá. A frequência de 2,45 GHz dá aos dipolos ou íons o tempo para o realinhamento no campo (Yin, C., 2012).

O aquecimento convencional transfere calor das camadas mais superficiais às mais

internas do material, o que é comparativamente mais lento e ineficiente. Além disso, as paredes do reator (ou superfície do material) têm temperaturas mais elevadas do que a mistura da reação (ou interior do material). Ao contrário, a irradiação de micro-ondas produz um aquecimento volumétrico rápido e eficiente por acoplamento direto da energia de micro-ondas com as moléculas presentes nos reagentes. Uma vez que os reatores são tipicamente feitos por materiais isoladores (transparentes) ou condutores (refletivos) às micro-ondas, um gradiente invertido de temperaturas é resultante. Isso resulta em temperaturas mais baixas nas paredes do reator (ou superfície do material) e temperaturas mais elevadas no interior da mistura de reação (ou interior do material). A transferência de calor invertido pode induzir a efeitos de sobreaquecimento (Yin, C., 2012).

A determinação e uso da potência apropriada para as micro-ondas também são importantes. Potências mais baixas, com menores taxas de aquecimento, favorecem a formação de carvão, enquanto maiores potências, com maiores taxas de aquecimento, favorecem a reação de gaseificação. Em ambos os casos há a redução do rendimento de bio-óleo produzido. As correlações apresentadas nas Equações (1) a (3) podem ser usadas para estimar quantitativamente a potência absorvida pela biomassa, a taxa de aquecimento e profundidade de penetração das micro-ondas (Clark, Folz e West, 2000) no projeto do forno e reator.

$$P = 2\pi \cdot f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon'_r \cdot \tan\delta \cdot |E|^2 \quad (1)$$

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{P}{\rho \cdot C_p} \quad (2)$$

$$D = \frac{3\lambda_0}{8,686\pi \cdot \tan\delta \cdot \sqrt{\frac{\epsilon'_r}{\epsilon_0}}} \quad (3)$$

Onde:

P	Potência absorvida por unidade de volume	(W)
$\Delta T/\Delta t$	Taxa de aquecimento da biomassa	(K/s)
D	Profundidade de penetração das micro-ondas	(m)
f	Frequência das micro-ondas	(Hz)
ϵ_0	Permissividade do espaço livre	-
ϵ'_0	Constante dielétrica relativa	-
$\tan \delta$	Tangente de perdas	-
E	Magnitude do campo elétrico interno	(V/m)
ρ	Massa específica da biomassa	(Kg/m ³)
C_p	Poder calorífico da biomassa à pressão constante	(J/kg·K)
λ_0	Comprimento de onda incidente	(m)

Como pode ser visto nessas correlações, a potência absorvida e a profundidade de penetração das micro-ondas são altamente dependentes das propriedades dielétricas dos materiais. Uma das limitações na concepção do forno de micro-ondas e reator é a falta de dados dielétricos dos materiais em função da temperatura para a gama de frequências de micro-ondas. Tendo as propriedades físicas (incluindo esses dados dielétricos) de uma biomassa, pode-se estimar a potência de micro-ondas necessária para o aquecimento adequado no processamento. A área da seção transversal e a agitação do leito também podem ser estimadas a partir da profundidade de penetração das micro-ondas, de modo a aquecer o leito de forma uniforme e eficiente. Se a profundidade de penetração D for muito menor que a altura do leito, somente o aquecimento da superfície irá ocorrer. Se D for muito maior do que a altura do leito, o aquecimento no leito será quase negligenciável (Yin, C., 2012).

3.2.2. Propriedades Dielétricas e Absorção de Micro-ondas

A capacidade de um material absorver a energia das micro-ondas e convertê-la em calor é essencial para o aquecimento com micro-ondas. Essa capacidade depende das características dielétricas do material, como a constante dielétrica (ϵ'), e perda dielétrica (ϵ''). A primeira está relacionada com a capacidade de uma molécula ser polarizada em um campo elétrico, enquanto a segunda indica a eficiência com que a energia da radiação eletromagnética pode ser convertida em calor. A palavra “perda” é usada para indicar a quantidade de energia das micro-ondas que é dissipada para o aquecimento do material. A proporção entre a perda e a constante dielétrica origina a tangente de perdas ($\tan \delta$), que é o parâmetro usado para descrever a eficiência global de utilização da energia das micro-ondas por um material (Yin, C., 2012).

Os materiais podem ser classificados em três tipos de acordo com a interação com as micro-ondas: condutores (refletivo), isoladores (transparente) e dielétricos (absorvedores). Um meio de reação com um elevado $\tan \delta$ é necessário para o rápido aquecimento (Kappe, C. O., 2004). Em geral, os materiais podem ser classificados como elevada ($\tan \delta > 0,5$), média ($0,1 < \tan \delta < 0,5$), e baixa ($\tan \delta < 0,1$) absorção de micro-ondas. Materiais com elevados fatores de perdas dielétricas são considerados refletores de micro-ondas. Nesses materiais, a profundidade de penetração das micro-ondas é próxima à zero. Por outro lado, os materiais com baixos fatores de perdas dielétricas permitem uma maior profundidade de penetração das micro-ondas, porém absorvem pouca energia de irradiação. Esses materiais são considerados transparentes à energia de micro-ondas e atuam como isolantes. Portanto, a transferência de energia de micro-ondas é mais eficiente em materiais que têm os fatores de perdas dielétricas no meio do intervalo de condutividade, conforme apresentado na Figura 11. Esses materiais são considerados absorvedores de micro-ondas.

Um baixo valor de $\tan \delta$ não implica que um material não possa ser usado numa reação aquecida por micro-ondas, pois aditivos podem ser utilizados como absorvedores de micro-ondas para alcançar o aquecimento rápido desse material. Por exemplo, a biomassa pode ser misturada com carvão antes de ser alimentada a um reator de pirólise com aquecimento por micro-ondas (Yin, C., 2012).

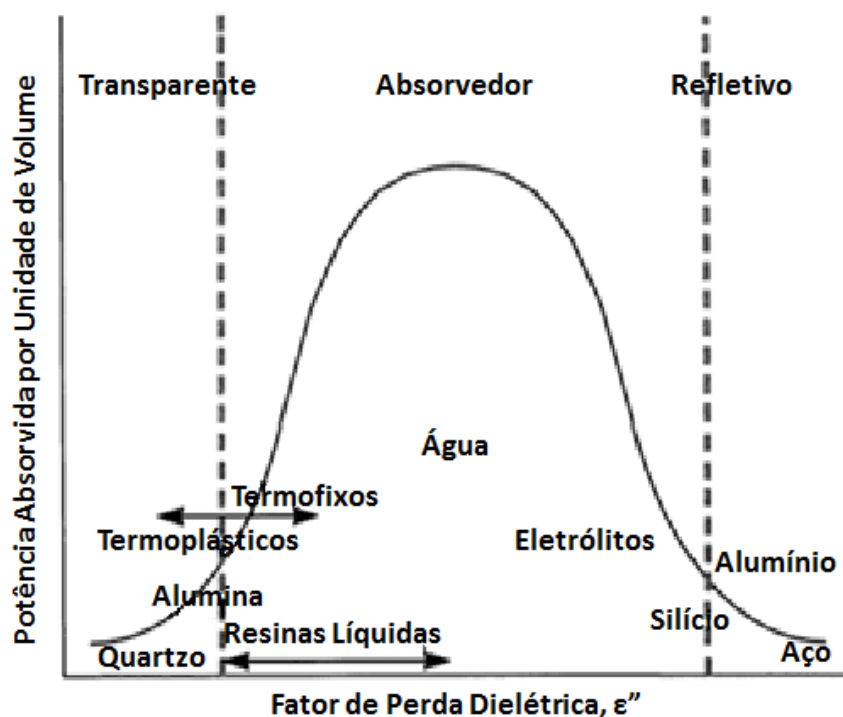


Figura 11: Relações entre fator de perda dielétrica e habilidade de absorção da energia das micro-ondas para alguns materiais comuns. Adaptado de Thostenson e Chou (1999).

3.2.3. Materiais Carbonáceos

A Tabela 10 mostra os valores de $\tan \delta$ de alguns materiais ricos em carbono relevantes para a conversão de biomassa. A maioria desses materiais carbonáceos, exceto carvão e espuma de carbono, são bons absorvedores de micro-ondas, em especial carbeto de silício (SiC) e carvão ativado (Menéndez, J. et al, 2010; Udalov et al, 2011). Estes materiais podem ser adicionados à biomassa com baixos fatores de perdas dielétricas durante a conversão com aquecimento por micro-ondas, a fim de melhorar o aquecimento. Essa abordagem já tem sido proposta e testada por certo número de investigadores (Dominguez *et al.*, 2007; Menéndez et al, 2007; Wan, Chen, et al, 2009; Beneroso et al, 2014; Borges *et al.*, 2014).

Tabela 10: Tangentes de perda dielétrica para diferentes materiais e efeito do teor de umidade. Adaptado de Menéndez *et al.* (Menéndez, J. *et al.*, 2010; 2010; Idris *et al.*, 2011) e Idris *et al.* (2011).

Material	$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$
Espuma de carvão	0.05–0.20
Carvão	0.11–0.29
Carvão negro	0.35–0.83
Carvão Ativado	0.57–0.80
Nanotubos de Carvão	0.25–1.14
Carbeto de Silício	0.58–1.00

Material	$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$
Água	0.123
Carvão de Óleo de Palma	0.134
Óleo de Palma com 18 % (em massa) de umidade	0.297
Óleo de Palma com 45 % (em massa) de umidade	0.535
Óleo de Palma com 64 % (em massa) de umidade	0.324

3.2.4. Água e Biomassa

Conforme apresentado na Tabela 10, a água é considerada outro bom absorvedor de micro-ondas, e aumenta a absorção de micro-ondas por biomassa. Enquanto o aumento no teor de umidade na biomassa melhora a absorção de energia das micro-ondas, esse aumento também consome energia para vaporizar esta água. Também existem dados que mostram que o excesso de água livre no material reduz o efeito positivo da temperatura na $\tan \delta$ pois o fator de perdas dielétricas da água diminui rapidamente com o aumento da temperatura (Koubaa *et al.*, 2008). Portanto, se a água for usada para o aumento da absorção de micro-ondas, um equilíbrio entre o aumento da absorção de micro-ondas e consumo de energia para a evaporação da água deve ser otimizado.

As propriedades dielétricas para a maioria dos materiais são difíceis de encontrar na literatura. Kubaa *et al.* (2008) estudou as propriedades dielétricas de quatro espécies de madeira canadenses em função do teor de umidade, temperatura e frequência. O $\tan \delta$ para Tembling álamo a 24 °C e 2.45 GHz foi de 0,06, e 0,25 para as amostras com teor de umidade de 0 e 40% (base seca), respectivamente. Outro estudo mostra que os valores de $\tan \delta$ de bagaço de sorgo sacarino em diferentes frequências de micro-ondas aumentou com o teor de umidade, o que novamente sugere que a água desempenha um papel importante nas propriedades dielétricas de biomassa (Picou, 2012).

3.2.5. Temperatura

Ao avaliar o efeito de propriedades dielétricas na absorção de energia de micro-ondas, deve-se levar em conta o fato de que as propriedades dielétricas são funções da temperatura, frequência e, para sistemas com reação, do grau de reação. Por exemplo, à temperatura ambiente, o carbetto de silício (SiC) tem um fator de perda dielétrica de 1,71 a 2,45 GHz. O fator de perda a 695 °C com a mesma frequência é 27,99. Mais dados sobre a tangente de perda como uma função de temperatura para a madeira de pinho medido em diferentes frequências são mostradas na Figura 12. Estas curvas mostram máximos, indicando que o aumento da perda de tangente não é linearmente proporcional à temperatura. A implicação prática dessa dependência são as seguintes:

- a) Ela sugere que, mesmo biomassas com baixos fatores de perdas dielétricas podem absorver energia de micro-ondas de forma eficiente, se a sua temperatura subir a um nível crítico.
- b) A temperatura crítica pode ser alcançada rapidamente através de um

"aquecimento híbrido" da condução de calor e aquecimento com micro-ondas de materiais promotores de absorção de micro-ondas.

- c) Uma vez que a biomassa atinja sua temperatura crítica, o aquecimento de biomassa pode assumir duas formas: condução contínua a partir da fonte de calor ou promotores de absorção de micro-ondas para a biomassa, e a absorção direta de energia de micro-ondas.

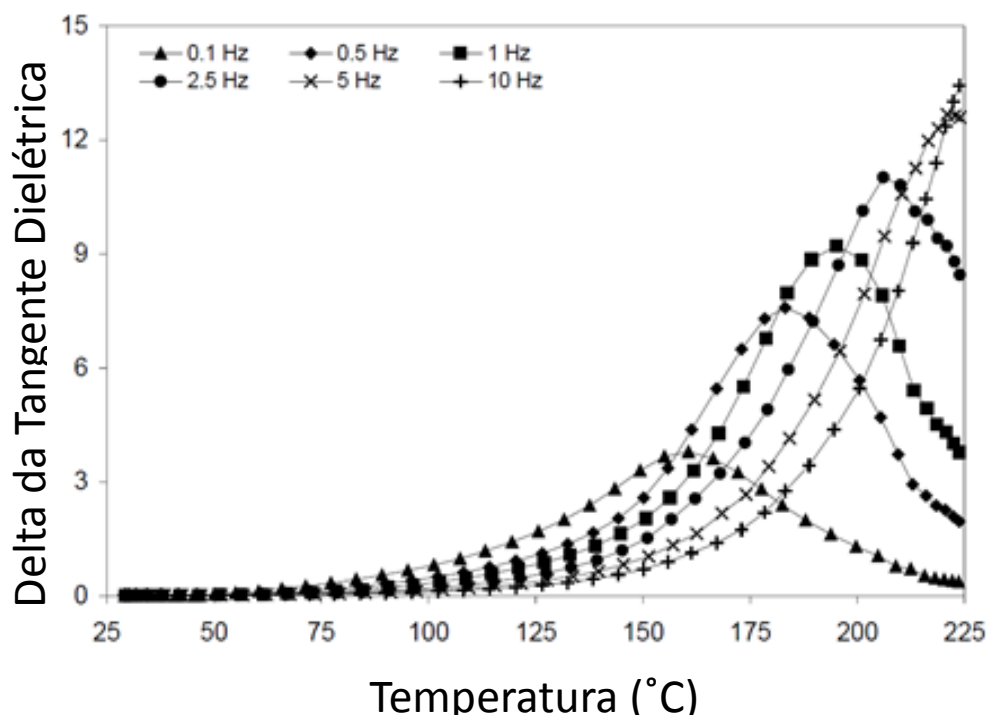


Figura 12: Delta da tangente dielétrica versus temperatura para madeira de pinho com 0% de teor de umidade a seis frequências medidas. Adaptado de Lenth (1999).

3.3. Desenvolvimento do Processo de Pirólise Rápida usando Absorvedores de Micro-ondas

No processamento cerâmico usando micro-ondas, o SiC é frequentemente utilizado como absorvedor para envolver materiais com baixos fatores de perdas dielétricas, tais como zircônia (ZrO_2) e alumina (Al_2O_3), para aumentar a temperatura dos materiais cerâmicos até as temperaturas críticas em que eles se tornam altamente absorventes de energia das micro-ondas (Lasri, Ramesh e Schächter, 2000). A combinação de métodos diretos e indiretos de aquecimento pode ser considerado um aquecimento híbrido. Este conceito pode ser utilizado para desenvolver a pirólise rápida com aquecimento por micro-ondas, bem como pirólise rápida catalítica e gaseificação, isto é, adequando partículas de absorvedores no reator, no qual a biomassa será alimentada e aquecida tanto pelo contato com os absorvedores aquecidos, como pela absorção de energia das micro-ondas até a temperatura desejada. Como resultado, o processo de conversão pode alcançar elevadas taxas de aquecimento, cumprindo os critérios de pirólise rápida e gaseificação rápida que até o momento não haviam sido alcançados em aplicações com aquecimento por micro-ondas. Esse processo implica em velocidades diferentes das obtidas com o aquecimento por micro-ondas direto de biomassa

(Lam e Chase, 2012). Diferente do que já foi utilizado, esse conceito permite uma alimentação semi-contínua ou contínua de biomassa. Também, apesar de não ser requerida, a agitação ou fluidização de um leito de partículas absorvedoras de micro-ondas pode ser empregada para aumentar ainda mais a troca térmica com a biomassa, intensificando o aquecimento através do mecanismo de condução de calor a partir das partículas aquecidas.

No entanto, existe um fenômeno conhecido como "fuga térmica" onde a energia de micro-ondas é concentrada no absorvedor, cuja taxa de absorção aumenta com a temperatura, levando a um aumento exponencial da taxa de aquecimento. Se a energia é absorvida principalmente pelo absorvedor, a energia absorvida pela biomassa poderia ser reduzida, levando a uma menor eficiência de conversão energética pela biomassa. Por isso, é importante otimizar a proporção de absorvedor de micro-ondas e biomassa, evitando um aquecimento descontrolado e desperdício energético.

Essa discussão fornece uma base conceitual sólida para manipular as interações da biomassa com as micro-ondas para a melhoria dos processos de conversão com o emprego dessa tecnologia. Os absorvedores podem ser selecionados e usados nesses processos não somente para melhorar, mas também para auxiliar no controle do aquecimento com micro-ondas. Materiais carbonáceos e com teores de umidade podem ser um bom passo inicial para essas pesquisas. Além disso, o conceito de aquecimento híbrido deve ser explorado para maximizar o efeito positivo da temperatura nas propriedades dielétricas da biomassa (Wu, Park e Willert-Porada, 2012). A medição das alterações dinâmicas das propriedades dielétricas durante o processamento deve ser efetuado para compreender e utilizar os efeitos da temperatura. Finalmente, devem ser desenvolvidas técnicas para controlar o aquecimento de modo que a taxa desejável de aquecimento, temperatura, e tempo de residência possam ser alcançados para que se alcancem rendimentos e qualidade desejáveis para os produtos alvo.

3.4. Estudos de Caso

Os conceitos de fMAP na presença de absorvedores foi testado experimentalmente em uma unidade em escala de bancada para o processamento de serragem, farelo de sabugo de milho, e para microalgas com e sem a presença de um catalisador do tipo zeólita HZSM-5.

Para a escolha do absorvedor que seria inicialmente utilizado, foram feitos testes pré-operacionais com dois tipos de materiais absorvedores: carvão de silício (SiC) e carvão ativado. Amostras de ambos foram submetidas ao aquecimento por micro-ondas em um forno com potência nominal de 750W e 2,45 GHz. As temperaturas das amostras foram medidas em intervalos de tempos iguais com um termopar do tipo K. O aumento de temperatura para cada material é apresentado na Figura 13.

Verificou-se que essa amostra de SiC alcançava a temperatura típica de pirólise rápida (e.g. 500 °C) em aproximadamente 15 minutos. O carvão ativado apresentou uma taxa de aquecimento menor, alcançado essa temperatura em aproximadamente 60 minutos. Essa diferença é explicada pelas características dielétricas de cada um desses materiais, tendo o carvão de silício uma maior tangente de perdas dielétricas, comparado com o carvão ativado. Além do melhor aproveitamento energético, outras vantagens também tornaram o uso do SiC

mais atrativo, tais como o custo de aquisição e a disponibilidade em diferentes granulometrias. Assim, o SiC foi inicialmente selecionado para ser usado como absorvedor nos experimentos de pirólise rápida de biomassas.

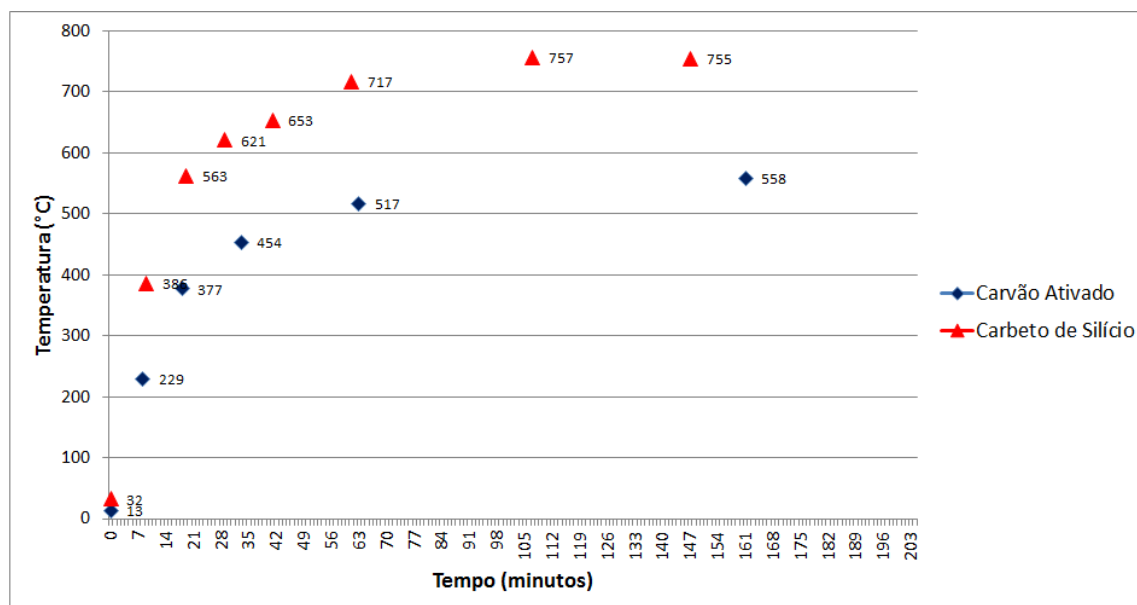


Figura 13: Aquecimento com micro-ondas de 500 g de SiC e carvão ativado em um forno de 750W e 2,45 GHz.

O forno permitia o controle de acionamento do magnetron para manter a temperatura do material constante, de acordo com uma temperatura programada. A Figura 14 apresenta o perfil de temperatura de uma amostra de 600 g de SiC, com um pré-aquecimento de 600 °C, e controle de temperatura programada para 500 °C. Foi verificado um bom controle de temperatura, sendo verificado um erro médio de 10 °C.

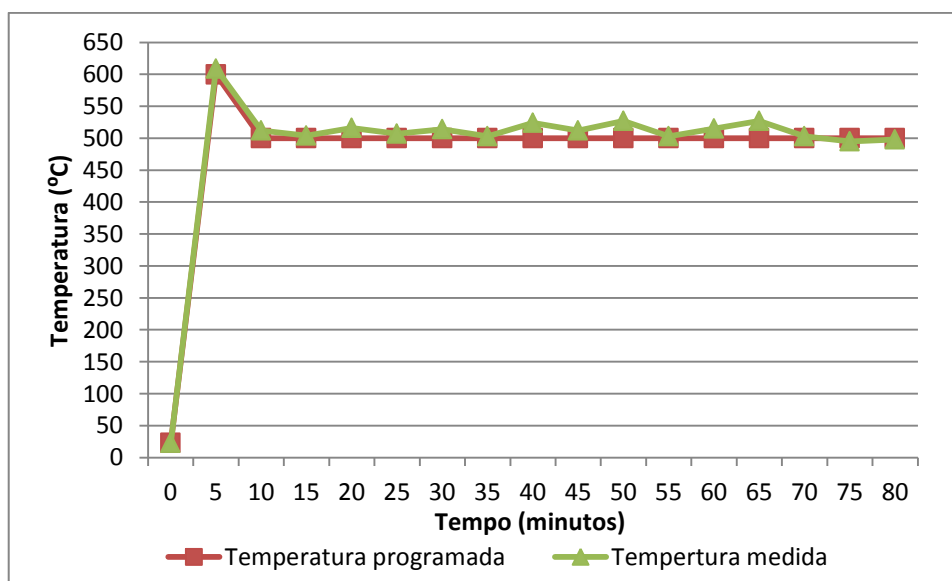


Figura 14: Aquecimento com micro-ondas de 500 g de SiC um forno de 750W e 2,45 GHz, com controle de temperatura.

Foram verificadas elevadas taxas de aquecimento nos experimentos de pirólise rápida e pirólise rápida catalítica de biomassas, sendo a biomassa aquecida e os voláteis removidos do reator quase instantaneamente ($< 3s$).

Dependendo das características dielétricas do absorvedor de micro-ondas utilizado e da massa de absorvedor, temperaturas mais elevadas podem ser alcançadas nesse processo. O mesmo conceito aplicado para a pirólise rápida pode ser utilizado para o processo de gaseificação, tendo como única diferença as temperaturas de reação. A Figura 15 apresenta o resultado de um teste de aquecimento utilizando a metodologia de aquecimento para 800 g de SiC.

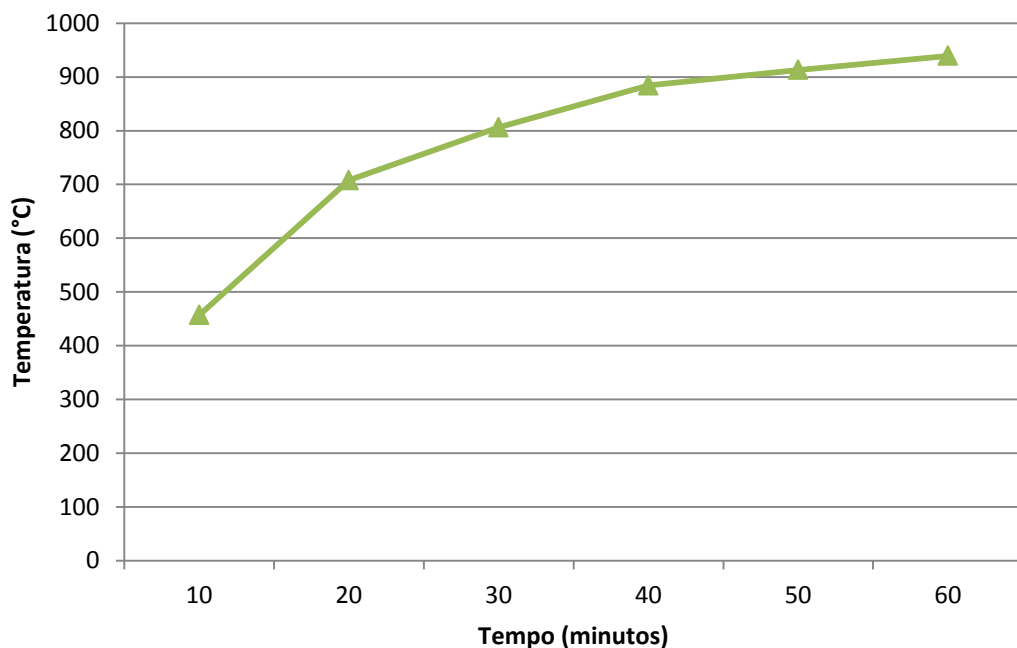


Figura 15: Aquecimento com micro-ondas de 800 g de SiC um forno de 750W e 2,45.

Verificou-se que a amostra alcançou a temperatura típica de processos de gaseificação (e.g. 900 °C) em aproximadamente 45 minutos.

3.4.1. Aparato e Procedimento Experimental

Experimentos de fMAP foram realizados em uma planta laboratorial utilizando um forno de micro-ondas comercial (modelo MAX, da CEM Corporation), com uma potência de 750 W e frequência de 2.450 MHz. O aparato experimental consistia de:

- siló adaptado para uma alimentação semi-contínua de biomassa sólida particulada;
- tubos de quartzo adaptados para entrada de biomassa, e saída de voláteis do reator;
- forno de micro-ondas comercial, com cavidade adaptada para suporte do reator e perfurações para os tubos de quartzo;

- d) reator de quartzo projetado para as dimensões internas da cavidade do forno, com duas conexões fêmeas de quartzo: uma para entrada de biomassa, outra para a saída de voláteis;
- e) leito de absorvedores de micro-ondas, no caso, SiC;
- f) termopares (tipo K) para medição de temperatura no interior da cavidade no forno, e do leito de absorvedores;
- g) tubos de quartzo para conexão entre saída do reator e sistema de condensação;
- h) condensadores;
- i) coletores para a fração líquida;
- j) conexão para amostragem de gases e para o sistema de vácuo;
- k) medidor de micro-ondas (MD-2000, Digital Readout) para monitoramento de vazamentos de micro-ondas.

Para todos os experimentos, utilizou-se um leito fixo de 500 g de SiC dentro do reator de quartzo. Após colocar o reator no forno de micro-ondas, e fazer as conexões com os tubos de quartzo ao reator, alimentador e condensadores, o forno era ligado para o aquecimento do leito até a temperatura de reação. Ao alcançar a temperatura requerida para o experimento, 15 g de biomassa eram alimentadas semi-continuamente ao reator. O forno era acionado em ciclos de 15 s para melhorar o aquecimento da biomassa, e manter a temperatura do leito constante. Imediatamente após a alimentação de biomassa, amostras de gás eram coletadas para posterior análise. A fração líquida era coletada 30 minutos após o final da alimentação, no final do experimento.

Para estimar o rendimento dos produtos, a fração de líquido e de sólidos eram pesadas e consideradas para o rendimento de bio-óleo e carvão, respectivamente, enquanto que a fração de gases era calculada por diferença, baseada no balanço de massa.

No primeiro grupo de experimentos, utilizou-se serragem e farelo de sabugo de milho. Nos experimentos com serragem, as variáveis avaliadas foram: temperatura, massa de biomassa alimentada semi-continuamente e tamanhos de partículas de absorvedores de micro-ondas; as variáveis fixas foram tamanho de partícula de biomassa (1mm) e grau de vácuo (170 mmHg). Nos experimentos com farelo de sabugo de milho, as variáveis estudadas foram temperatura, tamanho de partícula de biomassa e grau de vácuo; as variáveis fixas foram massa de biomassa alimentada semi-continuamente (2 g/min) e tamanho de partículas de absorvedores no leito (30 grit).

No segundo grupo de experimentos, utilizou-se microalgas *Chlorella sp.* e *Nannochloropsis*, com e sem a presença de catalizadores HZSM-5. Neste grupo, as variáveis estudadas foram temperatura e proporção biomassa:catalisador, mantendo-se fixas as variáveis de massa alimentada semi-continuamente (3 g/min), tamanho de partículas dos absorvedores de micro-ondas (30 grit) e grau de vácuo (170 mmHg).

As metodologias e principais resultados obtidos para os experimentos com biomassas residuais e microalgas são apresentados nos capítulos 4 e 5, respectivamente.

Além desses grupos de experimentos, com o mesmo aparato experimental foram feitos experimentos de gaseificação catalítica de biomassa para produção de gás de síntese, cuja metodologia e principais resultados foram apresentados por Xie *et al.* (2014).

3.5. Conclusão

A conversão de biomassa usando aquecimento com micro-ondas apresenta vantagens sobre o aquecimento convencional. Processos com micro-ondas podem ser móveis, de forma que se tornam adequados para sistemas distribuídos de conversão de biomassa. O uso de absorvedores de micro-ondas permite alcançar as condições de pirólise rápida e alimentar a biomassa de forma semi-contínua ou contínua ao reator, o que se mostra mais próximo de uma realidade de processo comercial. Apesar do desenvolvimento dessa tecnologia estar em um estágio inicial, esse conceito apresenta potencial de utilização. Entretanto, é necessário maior aprofundamento com pesquisas para desenvolver e compreender as técnicas de aquecimento rápidos envolvendo absorvedores de micro-ondas. Especificamente, (1) absorvedores de micro-ondas novos, mais eficientes e mais fáceis de reciclar devem ser investigados; (2) as interações entre os absorvedores e a biomassa, e os efeitos sobre o aquecimento deve ser mais bem entendido; (3) as reações de decomposição térmica e reações secundárias precisam ser caracterizadas; e (4) deve-se investir no desenvolvimento da engenharia desses processos.

Capítulo 4

Fast Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass Using Microwave Absorbent

Abstract³: A novel concept of fast microwave assisted pyrolysis (fMAP) in the presence of microwave absorbents was presented and examined. Wood sawdust and corn stover were pyrolyzed by means of microwave heating and silicon carbide (SiC) as microwave absorbent. The bio-oil was characterized, and the effects of temperature, feedstock loading, particle sizes, and vacuum degree were analyzed. For wood sawdust, a temperature of 480 °C, 50 grit SiC, with 2 g/min of biomass feeding, were the optimal conditions, with a maximum bio-oil yield of 65 wt.%. For corn stover, temperatures ranging from 490 °C to 560 °C, biomass particle sizes from 0.9 mm to 1.9 mm, and vacuum degree lower than 100 mmHg obtained a maximum bio-oil yield of 64 wt.%. This study shows that the use of microwave absorbents for fMAP is feasible and a promising technology to improve the practical values and commercial application outlook of microwave based pyrolysis.

4.1. Introduction

In order to improve the global energy efficiency, alternative energy resources and technologies for sustainable development of world's economy are required. In addition to being abundant and widely available, biomass is a potentially carbon-neutral energy source (Mckendry, 2002). Solid wastes such as crop residues and processing byproducts can be converted into solid, liquid, and gaseous products through various thermochemical processes

³ This chapter is based on the paper *Fast Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass Using Microwave Absorbent*, from authorship of Borges, F.C., Du, Z., Xie, Q., Trierweiler, J.O., Cheng, Y., Wan, Y., Liu, Y., Zhu, R., Lin, X., Chen, P., Ruan, R., published at *Bioresource Technology*, in 2014.

including pyrolysis (Bridgwater e Bridge, 1991; Huber, Iborra e Corma, 2006).

Pyrolysis is a well-recognized thermochemical platform for production of bio-oil, combustible gases and char from organics in biomass (Bridgwater e Peacocke, 2000a; Yaman, 2004). The commercial uses of fast pyrolysis are thought to be as a source of high valued, speciality chemicals in the short term, and as petroleum fuel substitutes in the long term (Bridgwater, 2008). How to obtain higher yields and better quality of bio-oil from pyrolysis have been investigated by many groups. Extensive reviews on the physical (Fagernäs, 1995) and chemical properties (Fagernäs, 1995; Radlein, 1999) of pyrolysis bio-oils have been published.

Currently, fluidized bed and fixed bed (downdraft or updraft) are the dominant reactor types for biomass pyrolysis, in which the heating is provided by heated surfaces, sands, etc. (Meier e Faix, 1999; Czernik e Bridgwater, 2004; Mohan, D., Pittman, C. U. e Steele, P. H., 2006). Microwave irradiation is an alternative heating method. Integrating microwave heating into pyrolysis is a novel concept which has been attracting increasing attention in recent years.

This method offers many advantages over traditional processes, including uniform internal heating of large biomass particles, instantaneous response for rapid start-up and shut down, no need for agitation of fluidization and hence fewer particles (ashes) in the bio-oil, no syngas dilution by the carrying gas, and easy-to-implement technology. Furthermore, studies suggest that this is a highly scalable technology suitable for distributed conversion of bulky biomasses (Miura *et al.*, 2004; Domínguez *et al.*, 2007; Yu, Deng, *et al.*, 2007; Budarin *et al.*, 2009; Wan, Chen, *et al.*, 2009; Wang, X. H. *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2010).

In recent work, Yin (2012) discussed microwave-assisted pyrolysis (MAP) of biomass and reviewed the researches and developments efforts and their major findings. Most of the MAP methods developed previously used batch-type process. Also, since the biomass takes several minutes to be heated to the reaction temperature, these processes fall into the intermediate rate pyrolysis category. In fact, increasing the heating rate and consequentially reduce the reaction time, is one of the most challenging issues in order to obtain higher yields and quality of bio-oil.

Carbon materials (e.g., carbon, charcoal, activated carbon) are easily heated by microwaves as they are, in general, very good absorbents of microwaves (Menéndez, J. A. *et al.*, 2010). Recently, a novel concept of pyrolysis utilizing microwave absorbents is being developed, in which the use of these absorbents could significantly improve the heating rate. With minimal energy input through microwave irradiation, the temperature of the reactor is steady when the solid residue is dropped directly onto the heated absorbent. In this concept, the biomass is heated due to two heating mechanisms simultaneously used: the microwave irradiation and conduction due to the high temperature of the absorbents. Since the biomass is almost instantaneously heated (less than 1 s) to the reaction temperature, it can be feed continuously or semi-continuously to the reactor. These findings suggest that MAP, which was in the intermediate rate pyrolysis category, can reach fast microwave assisted pyrolysis (fMAP) conditions with this new heating mechanism, thus achieving higher product yield and quality at the same time.

A small bench scale of fMAP was developed in the authors' lab to process biomasses with semi-continuous biomass feeding, in the presence of microwave absorbents. In this study, wood sawdust and corn stover were pyrolyzed using SiC as microwave absorbent. The preliminary data showed that the temperature of SiC samples could reach up to 960 °C in a small 750 W microwave oven system. The objective of the study was to examine the effects of microwave absorbent on yields and properties of the bio-oil, char and gas. The effects of key process variables, such as temperature, feedstock loading, particle sizes of absorbent and biomass, and vacuum degree, on the bio-oil yield were also analyzed. Detailed physical and chemical characterization of the bio-oil, char and gas produced were carried out.

4.2. Materials and Methods

4.2.1. Materials

Wood sawdust and corn stover were used in the fMAP experiments. The wood sawdust was a residue from pine wood pelleting process, obtained from Spearfish Pellet Company LLC, and located in Spearfish, South Dakota. The corn stover was obtained from corn crop residue from St. Paul Campus, at the University of Minnesota, Twin Cities. Both biomasses samples were milled and dried at 80 °C for 24 hours. The main characteristics of the wood sawdust and corn stover are listed in Table 11.

Table 11: Characteristics of wood sawdust and corn stover.

	Wood Sawdust	Corn Stover
Proximate analysis (wet basis, wt. %)		
Moisture content	5.15	5.27
Ash content	0.11	2.06
Volatiles	95	93
Elemental analysis (dry basis, wt. %)		
C	42.62	40.38
H	5.47	5.16
N	0.38	0.38
O ^a	51.43	52.01

^a Calculated by difference, O (%) = 100 - C - H - N - Ash.

4.2.2. Microwave assisted fast pyrolysis

The fMAP experiments were carried out in a small bench scale using a microwave oven (MAX, from CEM Corporation), with a power of 750 W at a frequency of 2,450 MHz. The experimental apparatus is presented in Figure 16, and it consists of: (1) feeder that allows semi-continuous biomass feeding; (2) quartz inlet connectors; (3) microwave oven; (4) specially made quartz reactor with two necks; (5) absorbent bed; (6) thermocouple (K-type) to measure the cavity temperature; (7) thermocouple (K-type) to measure the temperature of the absorbent bed and to control the heating; (8) quartz outlet connectors; (9) liquid fraction collectors; (10) condensers; (11) connection for gas sampling and to a vacuum device to draw the volatiles out of the reactor to a series of refrigerated water cooled condensers. The vacuum

was to adjust the gas/vapor residence time. For safety purpose, a microwave detector (MD-2000, Digital Readout) was used to monitor microwave leakage.

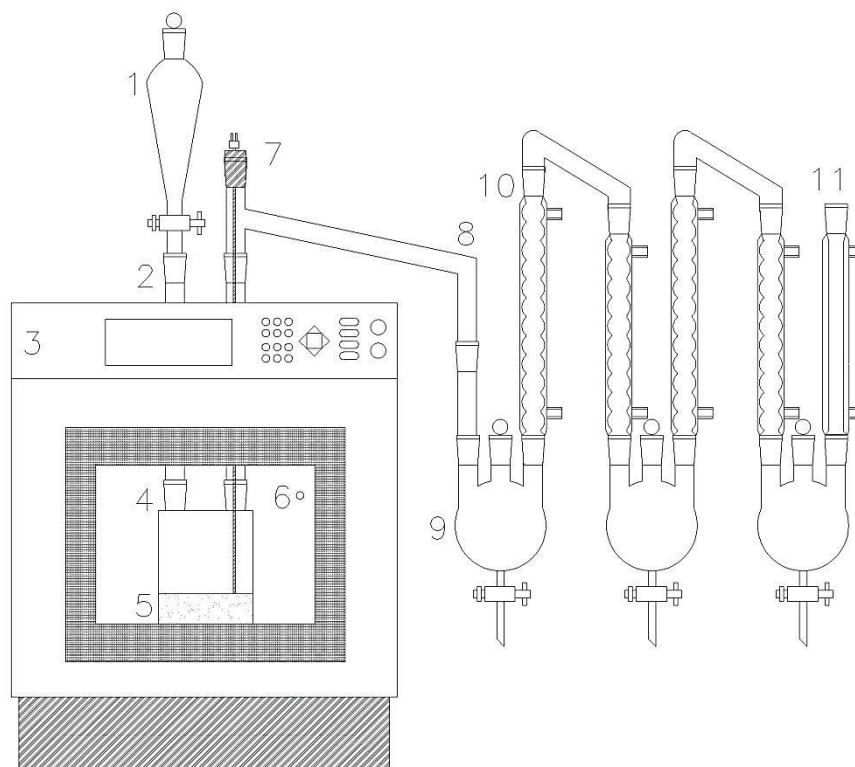


Figure 16: Scheme of the experimental apparatus.

Firstly, 500 g of SiC particles were put in the quartz reactor to form a layer of absorbent bed. Then, the reactor was placed in the oven cavity. After connecting the inlet and outlet quartz tubes, the oven was turned on for the heating process. When the temperatures of the absorbent bed reached a designed level, the biomass samples were semi-continually dropped onto the hot SiC bed, while the microwaves oven cycles on and off every 15 seconds in order to improve the biomass heating, and maintain the set temperature of the absorbent bed. Samples of the gas product were collected during the process, while the liquid fraction and char samples were collected at the end of the experiment. The solid and liquid fraction yields were calculated from the weight of each fraction, while the gas yield was calculated by differences based on the mass balance.

4.2.3. Experimental Design

A 2^3 factorial central composite experimental design (CCD), with 3 repetitions at the central point, was used to estimate the effects of the main variables. For each biomass, a total of 11 experiments were carried out. For wood sawdust experiments, the independent variables studied were: temperature (x_{1a} , °C), feedstock loading (x_{2a} , g), and absorbent particle size (x_{3a} , grit). In order to evaluate different effects, in addition to temperature, other independent variables were studied for corn stover experiments: temperature (x_{1b} , °C), biomass particle size (x_{2b} , mm), and vacuum degree (x_{3b} , mmHg). The dependent output variables were the yields of bio-oil (y_1 , %), gas fraction (y_2 , %) and char (y_3 , %), the moisture content of the bio-

oil (y_4 , %) and the yield of syngas (y_5 , %). Table 12 presents the code and values of the independent variables. The software Statistica 8.0 (StatSoft. Inc.) was used to analyze the experimental data statistically.

Table 12: Code and values of independent variables.

Experiments	Variables	Levels		
		-1	0	1
Wood sawdust	Temperature (x_{1a} , °C)	450	500	550
	Feedstock loading (x_{2a} , g/min)	1	3	5
	Bed particle size (x_{3a} , grit)	46 - 70	30	8
Corn Stover	Temperature (x_{1b} , °C)	450	500	550
	Biomass particle size (x_{2b} , mm)	0.5	1	2
	Vacuum Degree (x_{3b} , mmHg)	0	170	270

4.2.4. Products Analysis

The bio-oil properties were characterized using the methodology described in by Du *et al.* (2011), which is depicted as follows:

An RVA Super 4 Visco Analyzer (Newport Scientific Pty Ltd., Australia) was used to analyze the viscosity of the bio-oil. An elemental analyzer (CE-440, Exerter Analytical Inc., USA) was used to examine the elemental composition, and to calculate the higher heating value (HHV), according to Friedl (2005). The compositions of the liquid products were identified using an Agilent 7890–5975C gas chromatography/ mass spectrometer with an HP-5 MS capillary column. Helium was used as the carrier gas at the flow rate of 1.2 ml/min. The injection size was 1 μ l, with a split ratio of 1:10. The initial temperature of the oven was 40 °C, it was held for 3 min, and then it was increased to 290 °C at the rate of 5 °C/min, and then held for 5 min, while the detector and injector were conserved at a constant temperature of 230 °C and 250 °C, respectively. The National Institute of Standards and Technology (NIST) mass spectral data library was used to compare their mass spectra with those from identified compounds. The moisture content was determined by a Karl-Fischer titrator. A Varian MicroGC CP4900/thermal conductivity detector (TCD) with a 5A molecular sieve column and a PPQ column was used to analyze the gaseous products. The temperatures of the injector and the detector were conserved both at 110 °C. The temperatures of the PPQ column and the 5A molecular sieve were kept at 150 °C and 80 °C, respectively. In order to identify the elements present on char, besides the elemental analysis, a microwave digest and ICP-OES multi-element determination were performed using an ARL 3560.

4.3. Results and Discussion

4.3.1. Product Fractional Yields

The percentage yields of the wood sawdust and corn stover fMAP products obtained from each experiment are presented in Figure 17 and Figure 18, respectively. The maximum yield of the bio-oil was 65 wt.% for wood sawdust, and 64 wt.% for corn stover, both observed at the central points. These results are higher to those reported for MAP (Yin,

Chungen, 2012). They are also comparable to results reported for fast pyrolysis processes, which generally are between 40 and 65 wt.% organic condensate, 10 to 20 % char, 10 to 30 % gas (Diebold e Bridgwater, 2008).

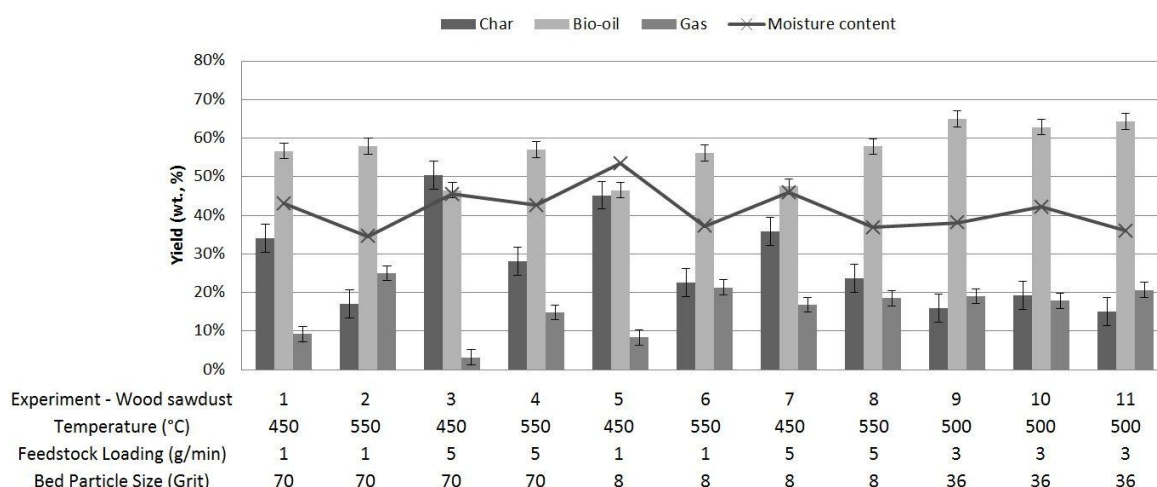


Figure 17: Products yields from wood sawdust fMAP.

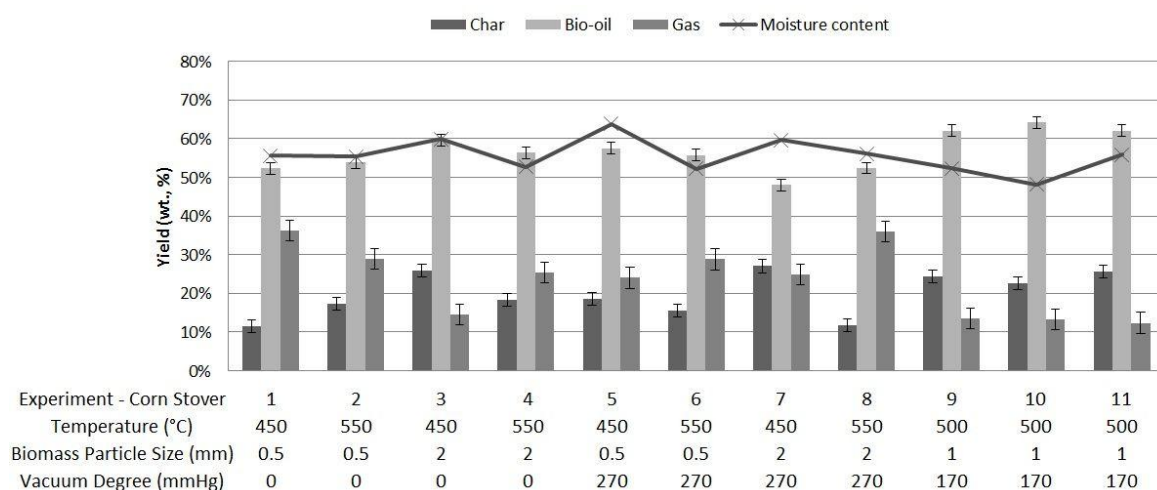


Figure 18: Products yields from corn stover fMAP.

In the wood sawdust experiments, relatively low values of moisture content in the liquid phase were seen at the central points, although the lowest value observed was 34.59 % at the second experiment. For the corn stover experiments, the minimum value found was 48.17 %, observed at the central point.

The analysis of the effects on wood sawdust experiments showed that temperature has the most statistically significant effect on the products yields. The absolute value of the standardized effect estimate was 10.2832, which is higher than the acceptable value of ± 4.3027 (based on a 2-sided t-test, with 2 degrees of freedom and a significance level of 0.05). In addition, the interaction effect of the feedstock loading and SiC particle size was also significant. The absolute value of the standardized effect estimate was -4.43078, which is also higher than the acceptable value. For corn stover experiments, the interaction effect of biomass particle size and vacuum degree showed to be statistically significant. The absolute value of the standardized effect estimate was -6.96818. These results agree with those on fast

pyrolysis from literature reports, which showed the essential features of fast pyrolysis process: heat transfer rate, biomass particle size, temperature control and volatiles residence time (Bridgwater, 2008).

Figure 19 and Figure 20 show the desirability surfaces and contours for liquid fraction yields, based on the experiments using wood sawdust and corn stover, respectively. According to related literature, processes operated at lower temperatures generally tends to produce more char, and lower gas than at higher temperatures (Diebold e Bridgwater, 2008). As can be seen in Figure 19 (a), the optimum condition for liquid production from wood sawdust is intermediate temperature (approximately 480°C) with lower biomass feeding rate (2 g/min), when the samples might reach complete decomposition. Increasing the biomass feeding rate led to form more char, especially in lower temperatures used. The underlying reason is that the samples were not pyrolyzed adequately due to inappropriate mixing, leading to poor exposure to heat. Higher temperatures decrease the liquid fraction yield and increase the gas yield which might be caused by the secondary cracking of oil vapors into uncondensable gases. Figure 19 (b) shows that the best correlation is between intermediate temperatures and intermediate sizes of SiC. While big sizes of absorbent particles reduce heating exchange with the biomass, smaller particles, despite having larger surface area, tend to agglomerate and also reduce the efficiency of biomass heating. Figure 19 (c) also shows the best condition includes low biomass feeding rate and intermediate size of absorbents. The temperature needed to increase the liquid fraction yield is higher for corn stover than for wood sawdust. It can be seen in Figure 20 (a) that temperatures ranging from 490 °C to 560 °C were optimal for particles from 0.9 mm to 1.9 mm. In all cases, applying a low vacuum degree (< 100 mmHg) showed to be effective at improving the liquid fraction yield. It may be attributed to the reduction in volatile retention time and hence secondary cracking of the desirable volatile products. The applied vacuum degree must be optimized to ensure complete condensation of volatiles to liquid for a given cooling capacity of the condenser and biomass particle size.

4.3.2. Properties of Bio-Oils

Physical properties and elemental analysis of bio-oil

The characteristics of the bio-oil obtained from wood sawdust and corn stover are shown in Table 13. The bio-oil obtained from wood sawdust fMAP exhibited lower pH, density and carbon content, but higher hydrogen, nitrogen and moisture content compared with the typical wood derived pyrolytic bio-oil (Bridgwater, 2008). Despite the lower carbon content, fMAP oil had HHV value similar to that of wood derived pyrolytic bio-oil likely because of its higher hydrogen content. The corn stover derived oil had higher hydrogen and nitrogen contents than wood sawdust derived oil while its other characteristics, such as HHV, density, pH and viscosity are similar to those of wood sawdust derived oil. The HHV of corn stover derived oil is also comparable to the reported values (Mullen *et al.*, 2010; Shah *et al.*, 2012). However, the carbon content and HHV of both corn stover and wood sawdust are still not comparable to those of fossil oil.

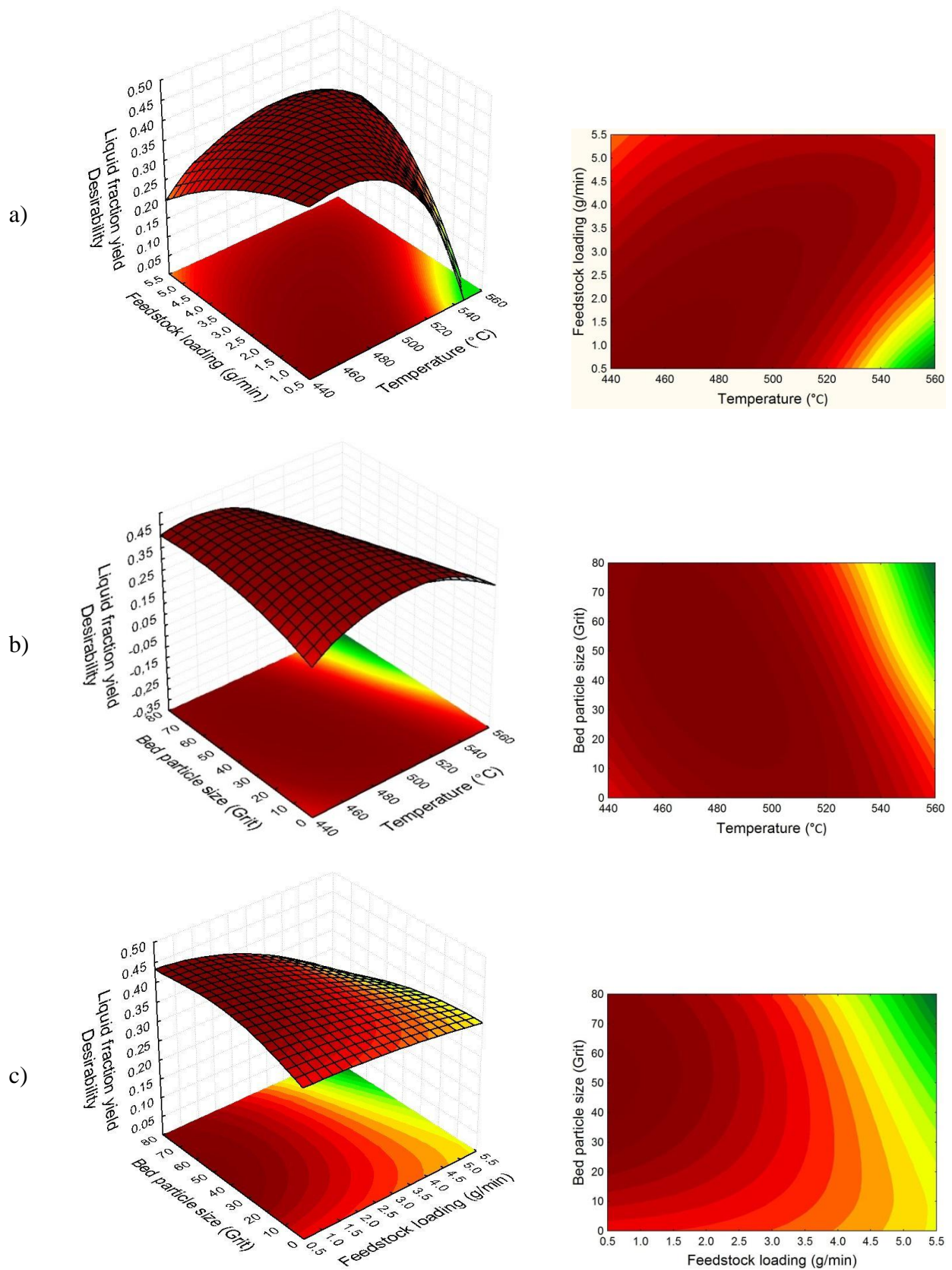


Figure 19: Bio-oil yield desirability surfaces and contours for (a) temperature x feeding loading; (b) temperature x SiC particles size; and (c) feeding loading x SiC particle size.

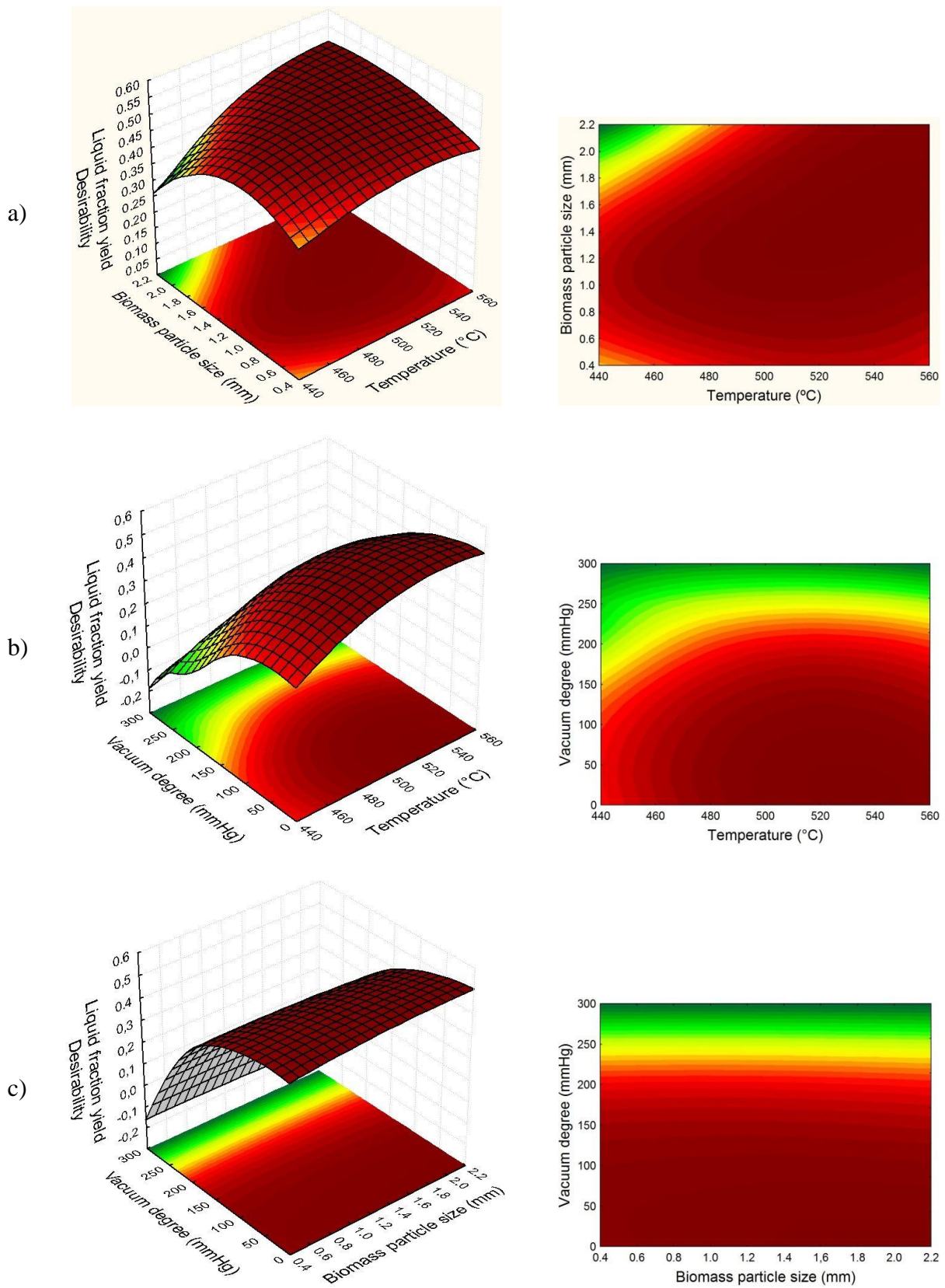


Figure 20: Bio-oil yield desirability surfaces and contours for (a) temperature x biomass particle size; (b) temperature x vacuum degree; and (c) biomass particle size x vacuum degree.

Table 13: Characteristics of bio-oil from wood sawdust and corn stover fMAP.

Properties	Wood sawdust	Corn stover
Elemental composition (wt.%)		
C	24.86	13.00
H	7.17	8.08
N	0.35	0.53
O ^a	67.61	78.39
HHV (MJ/kg) ^b	20.38	20.39
Density (kg/L, at 25 °C)	1.06	1.02
pH	2.07	2.64
Viscosity (cP, at 40 °C)	14	13

^a Calculated by difference.

^b Calculated using the equation $HHV \text{ (MJ/kg)} = (3.55 \times C^2 - 232 \times C - 2230 \times H + 51.2 \times C \times H + 131 \times N + 20,600) \times 10^{-3}$.

GC-MS characterization of bio-oil

A semi-quantitative analysis was accomplished by calculating the relative percentage of areas under the chromatographic peaks. The main chemicals of the bio-oil from wood sawdust and corn stover are shown in Table 14, with the respective percentages of areas determined.

Compounds such as aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, nitrogenated compounds, phenols, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and others were identified. Among these compounds, hydrocarbons are valuable components in bio-oil from the point of view of fuel application. Specifically, aromatic hydrocarbons serve as important industrial chemicals and transportation fuel additives to increase the octane number. In this case, as the composition of liquid product is so complex, further upgrading, such as denitrogenation and deoxygenation, would be necessary.

4.3.3. Composition of Gaseous Products

The non-condensable gas collected is composed of H₂, CO, CO₂ and gaseous hydrocarbons. The quantitative results of the four main components (H₂, CO, CO₂ and CH₄) obtained at central points for wood sawdust showed that the gas consists mainly of CO (13.49%) and CO₂ (13.37%), with small amounts of CH₄ (5.27%) and H₂ (6.69%) present. The results for corn stover showed that the gas contains mainly CO (25.12%), CO₂ (16.39%), and small amounts of CH₄ (7.31%) and H₂ (2.92%). The highest concentration of H₂+CO (syngas) found was 20.18% and 28.04%, for wood sawdust and corn stover fMAP gases, respectively. Although the concentration of syngas in wood sawdust gas product is lower, it contained less non-combustible CO₂, making it slightly higher quality fuel than that from corn stover.

4.3.4. Composition of Char

The chemical properties of char produced from wood sawdust and corn stover fMAP are summarized in Table 15. Elemental analysis results show that the chars generated from

both biomasses contain around 50-60 wt.% of carbon, and around 0.3-0.6 wt.% of nitrogen. Besides this elemental composition, the presence of some metals and nonmetals was identified. Thus, in addition to being a potential feedstock for energy production (Thangalazhy-Gopakumar *et al.*, 2010), the char can be used to enhance soil carbon and replenish some minerals removed due to crop collection from the field (Laird *et al.*, 2009).

Table 14: Relative proportion (area %) of the main compounds present in the bio-oil

	Wood Sawdust		Corn Stover	
	Chemicals	Area (%)	Chemicals	Area (%)
1	Acetic acid	5,9	Benzofuran, 2,3-dihydro-	11,54
2	2-Methoxy-4-vinylphenol	4,5	2-Methoxy-4-vinylphenol	8,06
3	1,2-Benzenediol	3,9	Phenol, 3-ethyl-	6,91
4	Furfural	2,7	Furfural	5,51
5	2-Propanone, 1-hydroxy-	2,4	Phenol	4,32
6	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (E)-	2,3	Phenol, 2-methoxy-	3,09
7	Phenol, 4-methyl-	2,1	Phenol, 4-methyl-	3,09
8	Phenol, 2-methoxy-	2,0	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	2,89
9	Phenol	2,0	2-Furanmethanol	2,34
10	Naphthalene	1,9	Phenol, 2,6-dimethoxy-	2,16
11	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	1,8	Phenol, 2-methyl-	2,02
12	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	1,8	4-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyde	1,81
13	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	1,8	1-Hydroxy-2-butanone	1,74
14	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	1,7	1,2-Ethanediol, diacetate	1,51
15	Indene	1,7	2(5H)-Furanone	1,38
16	Benzeneacetic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-	1,6	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	1,27
17	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-	1,5	Benzene, 1-ethyl-4-methoxy-	1,17
18	4-Ethylcatechol	1,3	N-(4-Methoxyphenyl)-2-hydroxyimino-acetamide	1,12
19	Homovanillyl alcohol	1,3	1,2-Cyclopentanedione	1,10
20	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	1,2	Phenol, 2,4-dimethyl-	1,05
21	5-(Acetylaminoethyl)-4-amino-2-methylpyrimidine	1,2	1,3-Benzenediol, 4-ethyl-	1,04
22	Phenol, 2-methyl-	1,1		
23	4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde	1,1		
24	3-Allyl-6-methoxyphenol	1,0		
25	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	1,0		
	Cumulative area (%)	50,90		65,14

Table 15: Elemental analysis of fMAP char

	Wood Sawdust	Corn Stover
Elemental composition (wt. %)		
C	58.94	50.50
H	3.28	2.09
N	0.35	0.55
Elemental composition (ppm)		
Al	365.88	121.55
B	3.198	3.861
Ca	956.85	1517.7
Cd	0.01	0.214
Cr	1.3	0.357
Cu	8.134	8.276
Fe	421.81	71.148
K	11020	1554.6
Mg	1096.5	505.87
Mn	23.015	59.218
Na	123.76	< 0.13
Ni	5.324	1.03
P	548.57	216.09
Pb	< 0.18	< 0.18
Zn	22.169	26.874

4.4. Conclusions

Microwave absorbents can be used in MAP to improve the biomass heating rate, thus achieving fast pyrolysis conditions. The fMAP concept presented allows a continuous or semi-continuous process, with almost instantaneous biomass heating. Wood sawdust and corn stover were pyrolyzed in an fMAP system, using SiC as absorbent. Comparing to MAP, higher yields of bio-oil were observed. For wood sawdust and corn stover fMAP yielded 65% and 64% of bio-oil, respectively. This study suggests that the use of microwave absorbents for fMAP is a promising technology to improve the practical values and commercial application outlook of microwave based biomass pyrolysis.

Capítulo 5

Fast Microwave-Assisted Pyrolysis of Microalgae Using Microwave Absorbent and HZSM-5 Catalyst

Abstract⁴: Fast microwave-assisted pyrolysis (fMAP) in the presence of a microwave absorbent (SiC) and catalyst (HZSM-5) was tested on a Chlorella sp. strain and on a Nannochloropsis strain. The liquid products were characterized, and the effects of temperature and catalyst:biomass ratio were analyzed. For Chlorella sp., a temperature of 550 °C, with no catalyst were the optimal conditions, resulting in a maximum bio-oil yield of 57 wt.%. For Nannochloropsis, a temperature of 500 °C, with 0.5 of catalyst ratio were shown to be the optimal condition, resulting in a maximum bio-oil yield of 59 wt.%. These results show that the use of microwave absorbents in fMAP increased bio-oil yields and quality, and it is a promising technology to improve the commercial application and economic outlook of microwave pyrolysis technology. Additionally, the use of a different catalyst needs to be considered to improve the bio-oil characteristics.

5.1. Introduction

Alternative energy resources are essential for sustainable development of world's economy. Biomass is abundant and a potentially carbon-neutral energy source (McKendry, 2002). Most biomass feedstock is widely dispersed, and thus need to be collected, stored and

⁴ This chapter is based on the paper *Fast Microwave-Assisted Pyrolysis of Microalgae Using Microwave Absorbent and HZSM-5 Catalyst*, from authorship of Borges, F.C., Xie, Q., Min, M., Muniz, L.A.R., Farenzena, M., Trierweiler, J.O., Chen, P., Ruan, R., *accepted for publication at Bioresource Technology*.

transported to conversion facilities. To overcome techno-economic barriers, many studies were conducted on distributed conversion and production systems (Carolan et al., 2007; Wright et al., 2006). To enable distributed generation of bioenergy, compact, portable and efficient conversion and processing technologies are needed. Thermochemical processes are considered a feasible option, which can be tailored for distributed conversion operation (Ruan et al., 2008).

Biomass can be converted into solid, liquid, and gaseous products through various thermochemical processes (Bridgwater & Bridge, 1991). Among these thermochemical platforms, pyrolysis is a well-recognized process for the production of bio-oil, combustible gases and char from the organics in biomass (Bridgwater & Peacocke, 2000). The main product, bio-oil, is considered a source of high value chemicals and in the long term as petroleum fuel substitute (Bridgwater, 2008). Many groups have been investigating how to produce higher yields and better quality of bio-oil. Extensive reviews on the physical (Fagernäs, 1995) and chemical properties (Fagernäs, 1995) of pyrolysis bio-oils have been published.

Different types of reactor configurations have been investigated that show diversity and novelty in meeting the basic requirements of fast pyrolysis. The most popular configurations used in fast pyrolysis are fluidized beds, due to their ease operation and ready scale-up (Bridgwater, 2008). In these reactors, the heating is provided by heated surfaces, sands, etc. (Meier & Faix, 1999; Mohan et al., 2006).

Microwave irradiation is an alternative heating method, which is well consolidated in green chemistry processes. Besides that, its incorporation to pyrolysis processes is recent, generating a new concept that has been explored in recent years. The advantages of the microwave-assisted pyrolysis (MAP) over traditional heating routes include uniform internal heating of large biomass particles, instantaneous response for rapid start-up and shut down, no need for agitation via fluidization, and hence fewer particles (ashes) in the bio-oil (Borges et al., 2014; Du et al., 2011). In addition, there is no syngas dilution by the carrying gas, and it is an easy to implement technology (Borges et al., 2014; Du et al., 2011). Furthermore, studies suggest that this is a highly scalable technology suitable for distributed conversion of bulky biomasses (Budarin et al., 2009; Domínguez et al., 2007; Huang et al., 2010; Miura et al., 2004; Wan et al., 2009; Wang et al., 2009; Yu et al., 2007).

A recent review (Yin, 2012) indicates that most of the present MAP methods use batch-type process which require several minutes to heat the biomass to the reaction temperature. These processes usually fall into the intermediate rate pyrolysis category. Increasing heating rate is a solution to the difficulty in obtaining higher yields and quality of bio-oil but is also a challenging engineering task.

Microwaves can easily heat some carbon materials (e.g., carbon, charcoal, activated carbon) since they are generally very good absorbents of microwaves (Menéndez et al., 2010). In a recent work, a novel concept of a fast microwave-assisted pyrolysis (fMAP) utilizing microwave absorbents was presented (Borges et al., 2014). In this concept, with minimal energy input through microwave irradiation, the microwave absorbents particles are kept

heated, and the temperature of the reactor is steady when the biomass is fed. Due to a combination of indirect and direct heating methods (microwave irradiation and thermal conduction from the heated absorbents particles), considered a hybrid heating mechanism, the biomass is put in contact with the hot absorbers and it is almost instantly heated to the reaction temperature. These findings suggest that with this new heating mechanism, MAP, which was in the intermediate rate pyrolysis category, can reach fMAP conditions. Also, since the absorbent material is kept heated inside the oven cavity, different configurations of biomass feeders and reactors can be explored to allow continuous or semi-continuous biomass feeding, in which the biomass can be instantaneously heated to the desired temperature as it is fed to the system. This fact is of a great interest for the scale up of the process.

The yield and quality of pyrolytic oil are also biomass dependent. The use of microalgae as an alternative to lignocellulosic feedstock for biofuels and chemicals production has gained much attention. Many thermochemical conversion routes have been investigated to process different species and strains in order to obtain products with improved characteristics for commercial use (Amin, 2009; Bahadar & Bilal Khan, 2013; Chen et al., 2009; Marcilla et al., 2013; Miao et al., 2004). Miao and Wu (2004) studied fast pyrolysis of autotrophic and heterotrophic *Chlorella protothecoides* and reported bio-oil yields of 16.6% and 57.2%, respectively. They reported better quality of the bio-oil compared with that from wood. Pan et al. (2010) investigated pyrolysis of *Nannochloropsis* sp, with and without the presence of HZSM-5 catalyst, and obtained bio-oil rich in aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis.

In the present study, a small bench scale of fMAP apparatus was developed for pyrolysis of biomass with semi-continuous biomass feeding, in the presence of microwave absorbents and a catalyst. *Chlorella* sp. and *Nannochloropsis* were pyrolyzed using silicon carbide (SiC) as microwave absorbent, with and without the presence of HZSM-5 catalyst. The objective was to examine the effects of microwave absorbent and catalyst on the yields and properties of the bio-oil, char and gas. The effects of key process variables, such as the catalyst to feed ratio and the reaction temperature, on the products were also analyzed. Detailed physical and chemical characterization and comparison of the bio-oil and char produced were carried out.

5.2. Materials and Methods

5.2.1. Materials

Chlorella sp. and *Nannochloropsis* were used in the fMAP experiments. The *Chlorella* sp. strain, a wild-type algae strain collected from local freshwater in Minnesota, USA, was cultivated in a pilot-scale algal biomass production system, integrated with swine-manure wastewater treatment, at the University of Minnesota, Twin Cities. The system and the cultivation conditions were described by Hu *et al.* (2013). The *Nannochloropsis* strain was purchased from Reed Mariculture Inc, located in California, CA. Both biomass samples were milled and dried at 80 °C for 24 hours. The main characteristics of the algal biomass are listed in Table 16.

Particles of 30 grit SiC were used as microwave absorbent. The HZSM-5 catalyst used in the catalytic pyrolysis was purchased from the Zeolyst International Company. It had a silica–alumina ratio of about 80 and surface area of 425 m² g⁻¹. Before using, HZSM-5 catalyst was activated in a muffle furnace at 500 °C in air atmosphere for 4 h.

Table 16: Characteristics of algal biomass

	<i>Chlorella sp.</i>	<i>Nannochloropsis</i>
Proximate analysis (wet basis, wt. %)		
Moisture content	7.28%	3.21%
Ash content	11.57%	6.08%
Volatiles	81.15%	90.77
Elemental analysis (dry basis, wt. %)		
C	41.21%	42.70%
H	6.12%	5.98%
N	7.04%	9.44%
O ^a	34.06%	35.81%

^a Calculated by difference, O (%) = 100 - C - H - N - Ash.

5.2.2. Microwave Assisted Fast Pyrolysis

The fMAP experiments were carried out in a small bench scale apparatus (Figure 21) described by Borges *et al.* (2014), which uses a microwave oven (MAX, from CEM Corporation), with the power of 750 W at a frequency of 2.450 MHz. The experimental apparatus consists of: (1) semi-continuous biomass feeder; (2) quartz inlet and outlet connectors; (3) microwave oven; (4) quartz reactor specially made with two necks; (5) bed with absorbent particles; (6) thermocouple (K-type) to measure the cavity temperature; (7) thermocouple (K-type) to measure the temperature of the absorbent bed and to control the heating; (8) quartz connectors; (9) liquid fraction collectors; (10) condensers; (11) connection for gas sampling and to a vacuum device to draw the volatiles out of the reactor to a series of refrigerated water cooled condensers. The vacuum was to adjust the gas/vapor residence time. For safety purpose, a microwave detector (MD-2000, Digital Readout) was used to monitor microwave leakage.

Firstly, a layer of absorbent fixed bed was prepared by placing 500 g of 30 grit SiC particles in the bottom of the quartz reactor. The reactor was specially made for the microwave oven used in the experiments. It was built with fused quartz, with 127 mm of diameter, and 128 mm of length, with flat top and spherical bottom. Two opening at the top, with 76 mm from center to center, were used to connect the inlet and outlet tubes with taper joints size 24/40. The overall length of the piece was 166 mm. After the quartz reactor was placed inside the oven cavity, the inlet quartz tube was connected to the biomass feeder, while the outlet tube was connected to the liquid fraction collectors and condensers systems. The inlet and outlet tubes were also built with fused quartz, with 140 mm of length, 24,6 mm of diameter and joint fitting 24/40. When the temperatures of the absorbent bed reached a prescribed level, after the oven was turned on, 15 g of a premixed biomass and catalyst

sample was dropped onto the hot absorbent bed semi-continually. A pulse width modulation (PWM) control was used to turn the microwave oven on and off every 15 seconds to improve the biomass heating, and maintain the set temperature of the absorbent bed in the reactor. The vacuum degree of the system was set at 170 mmHg. Samples of the gas product were collected during the process, right after feeding the biomass sample in the reactor. The liquid fraction and char samples were collected 30 minutes after finishing the heating process. The liquid fraction and char samples were weighted. The solid and liquid fraction yields were calculated from the weight of each fraction while the gas yields were calculated by difference based on the mass balance.

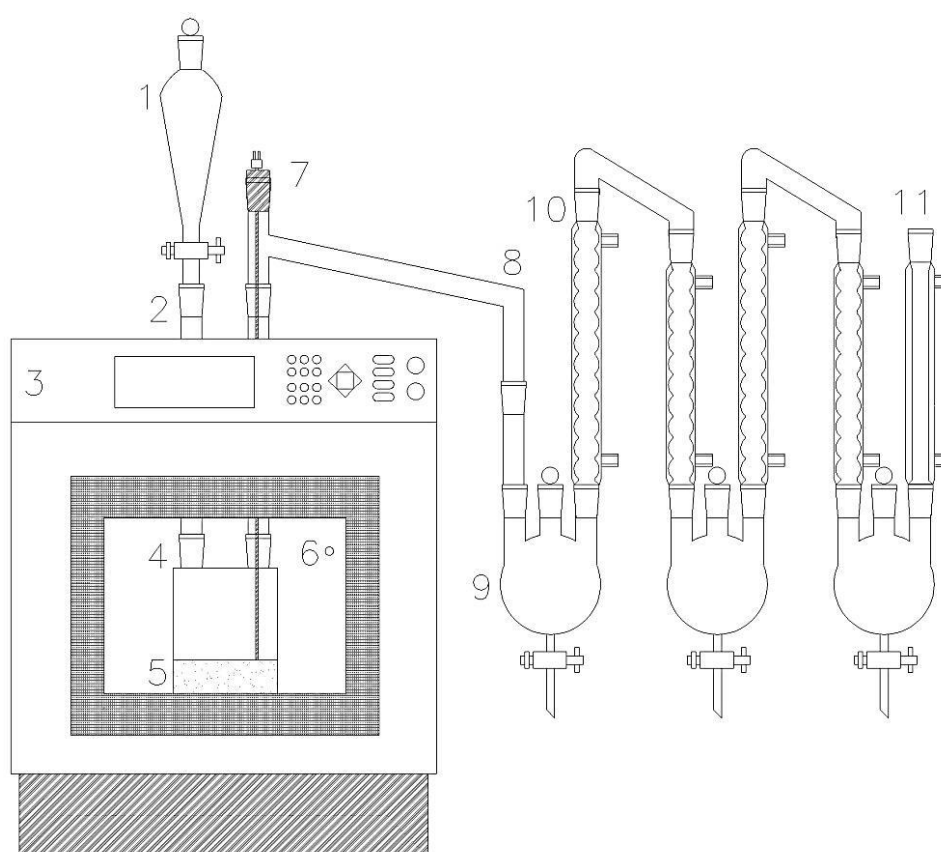


Figure 21: Products yields from fMAP of *Chlorella sp.*.

5.2.3. Experimental Design

To evaluate the effects of the variables, a 2^2 factorial central composite experimental design (CCD) with 3 repetitions at the central point (level 0) was used. For each algal biomass, a total of 7 experiments were carried out. The independent variables studied were: temperature (x_1 , °C) and catalyst to feed ratio (g/g of algal biomass). The dependent output variables were the yields of bio-oil (y_1 , %), gas fraction (y_2 , %) and char (y_3 , %), the moisture content of the bio-oil (y_4 , %). Table 17 presents the code and values of the independent variables. The software Statistica 8.0 from StatSoft. Inc. was used to statistically analyze the experimental data.

Table 17: Code and values of independent variables

Variables	Levels		
	-1	0	1
Temperature (x_1 , °C)	450	500	550
Catalyst ratio (x_2 , g/g of algal biomass)	0	0.5	1

5.2.4. Products Analysis

The bio-oil properties were characterized using the methodology described in Du *et al.* (2011) and Borges *et al.* (2014), which is described as follows:

The viscosity of the bio-oil was measured with an RVA Super 4 Visco Analyzer (Newport Scientific Pty Ltd., Australia).

The components of the liquid products were determined using an Agilent 7890–5975C gas chromatography / mass spectrometer (GC-MS) with an HP-5 MS capillary column. Helium was employed as the carrier gas with a flow rate of 1.2 mL/min. The injection size was 1 μ L with a split ratio of 1:10. The initial oven temperature was 40 °C held for 3 min and then increased to 290 °C at the rate of 5 °C/min, and it was held at 290 °C for 5 min, while the injector and detector were maintained at a constant temperature of 250 °C and 230 °C, respectively. The identification of the compounds was preceded by comparing the respective mass spectra with those from the National Institute of Standards and Technology (NIST) mass spectral data library. A quality superior of 90% of trust was considered for the identified compounds.

The bio-oil elemental analysis was performed based on the chemical components identified in the GC-MS analysis⁵. The elemental composition was used to calculate the higher heating value (HHV), according to Friedl (2005).

Moisture content was determined by a Karl-Fischer titrator.

In order to identify the elements present in the char, an elemental analysis was performed using an elemental analyzer (CE-440, Exerter Analytical Inc., USA). Also, a microwave digest and ICP-OES multi-element determination were performed using an ARL 3560.

5.3. Results and Discussion

5.3.1. Product Fractional Yields

The percentage yields of fMAP products from *Chlorella sp.* and *Nannochloropsis* samples are presented in Figure 22 and Figure 23, respectively. The maximum yield of the

⁵ The chemical components identified in the GC-MS analysis with the respective CAS number, percentual area, molecular formula and pondered elements are presented in Appendix A.

bio-oil was 57 wt.% for *Chlorella sp.*, observed in the second experiment, and 59 wt.% for *Nannochloropsis*, seen at the central point. These results are higher to those reported for conventional MAP (Du et al., 2011; Miao & Wu, 2004). They are also comparable to those reported for fast pyrolysis processes, which generally generate 40 to 65 wt.% organic condensate (Diebold & Bridgwater, 2008).

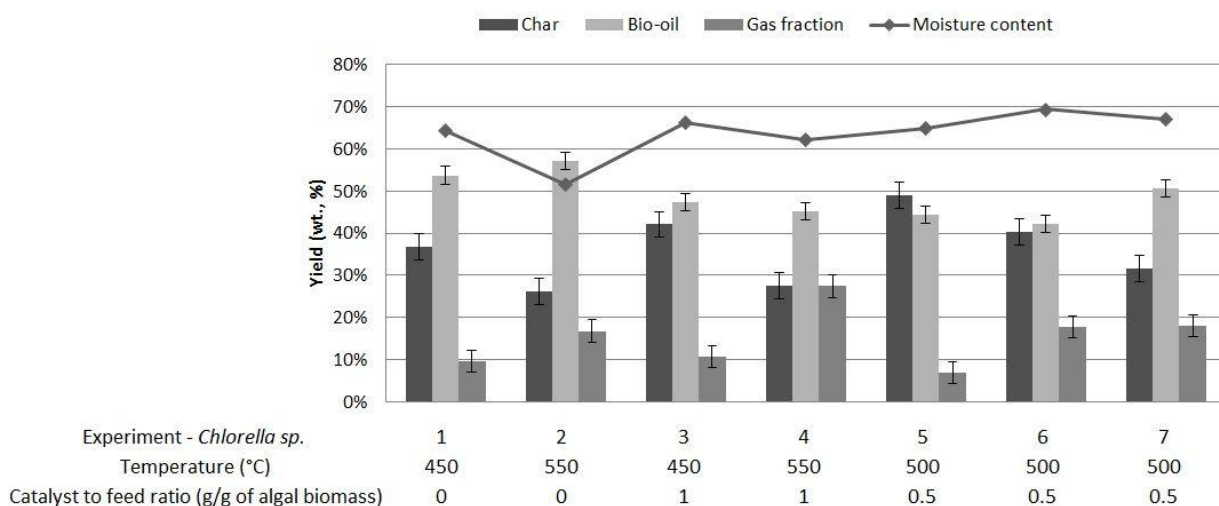


Figure 22: Products yields from fMAP of *Chlorella sp.*

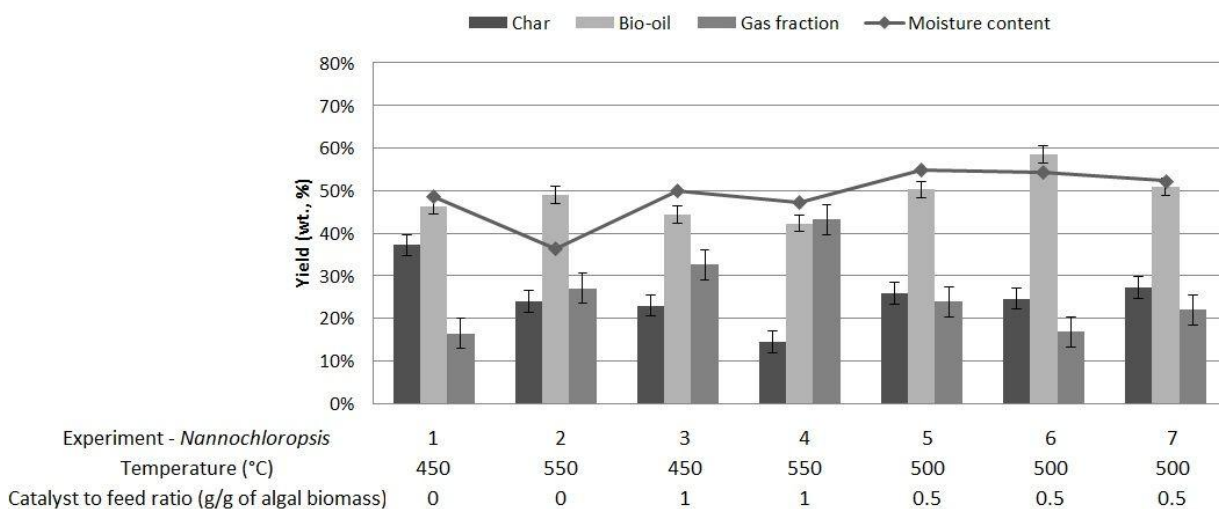


Figure 23: Products yields from fMAP of *Nannochloropsis*.

In both cases, relatively low values of moisture content in the liquid phase were observed in the second experiment. The minimum values found were 51.64% and 36.46% for *Chlorella sp.* and *Nannochloropsis*, respectively. The difference is probably due to the initial moisture content present in the algal biomass, which was lower in the *Nannochloropsis*. The use of the catalyst tended to produce water, increasing the moisture content of the liquid phase. In both cases, the highest value was found at the central point, in which the catalyst amount was 0.5 g for each gram of algal biomass fed. This fact was more pronounced for *Chlorella sp.*

In general, lower temperature produces more char while higher temperature increases

the yield of gas (Diebold & Bridgwater, 2008). Figure 24 and Figure 25 show the desirability surfaces and contours for liquid fraction yields from *Chlorella sp.* and *Nannochloropsis*, respectively. As can be seen in Figure 24, the optimal temperature range for liquid production from *Chlorella sp.* is between 500 °C and 560°C, when the samples might reach complete decomposition. For *Nannochloropsis*, the optimal temperature range for liquid production is between 480 °C and 530°C. Both cases presented the optimal in the absence of the catalyst. In addition to increasing the moisture content in the liquid fraction, the use of the catalyst increased the amount of char, especially at low temperatures. Higher temperatures decreased the liquid fraction yield and increased the gas yield. It might be caused by an increase in the secondary cracking of oil vapors into incondensable gases.

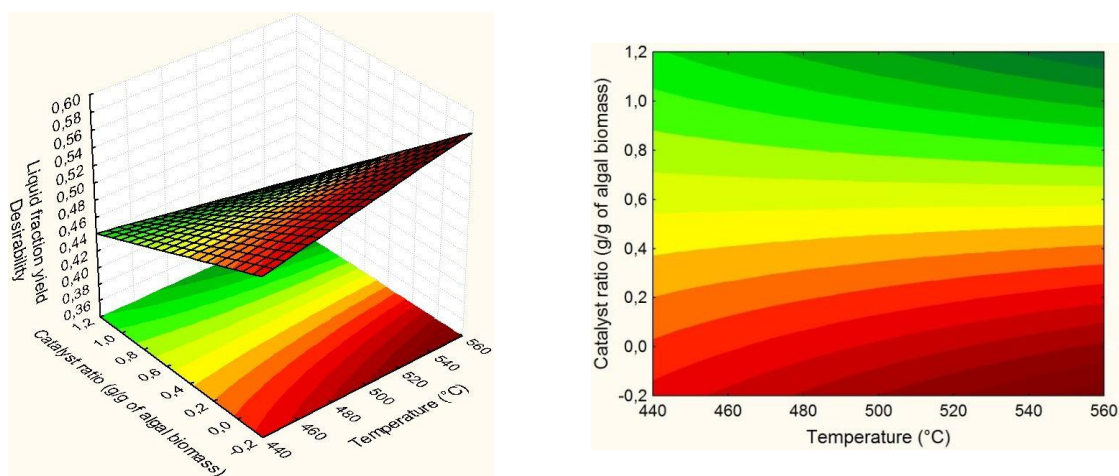


Figure 24: Bio-oil yield desirability surfaces and contours for temperature x catalyst ratio - *Chlorella sp.*

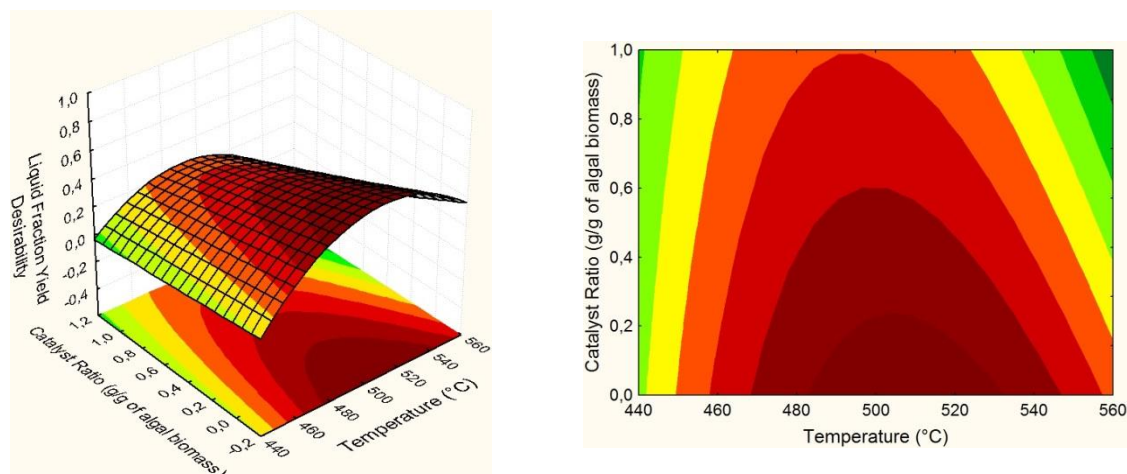


Figure 25: Bio-oil yield desirability surfaces and contours for temperature x catalyst ratio – *Nannochloropsis*.

Physical Properties and Elemental Analysis of Bio-Oil

The characteristics of the bio-oil obtained from *Chlorella sp.* and *Nannochloropsis*, with no catalyst (experiments 2) and with catalyst at central points (experiments 7 and 6, respectively) are shown in Table 18. For both microalgae, the bio-oils obtained in the experiments with no catalyst exhibited higher carbon and hydrogen content, and consequently higher HHV compared to bio-oil obtained with HZSM-5 catalyst. The values for density, pH and viscosity were similar. The densities are comparable to the typical bio-oil from lignocellulosic materials (Bridgwater, 2008). The presence of nitrogen bases rendered the pH alkaline, which is different from that for lignocellulosic bio-oil (typically acid). The HHV of the bio-oil from *Chlorella sp.* obtained with no catalyst is 32.37 MJ/kg, which is higher compared with the bio-oil obtained from slow pyrolysis (Du et al., 2011). This value is also higher than reported values of bio-oil from fast pyrolysis and microwave assisted pyrolysis (Bridgwater & Peacocke, 2000; Budarin et al., 2009; Mullen et al., 2010; Shah et al., 2012). For *Nannochloropsis*, the HHV of the bio-oil reached 42 MJ/kg, which is comparable to those of fossil oil, e.g., 43 MJ/kg for No. 2 diesel fuel (Tat & Van Gerpen, 1999). Despite the relatively high values of HHV, the proportions of carbon and hydrogen are high, which is a characteristic of unsaturated oil. For fuels applications, this characteristic needs to be investigated in order to improve the oil quality.

Table 18: Characteristics of bio-oil from *Chlorella sp.* and *Nannochloropsis* fMAP

Properties	<i>Chlorella sp.</i>		<i>Nannochloropsis</i>	
Experiment	2	7 with HZSM-5	2	6 with HZSM-5
Elemental composition (wt.%)				
C	65.70	59.27	81.64	59.75
H	9.34	7.75	8.20	6.75
N	8.45	9.46	5.24	16.34
O	15.78	23.52	4.90	17.16
HHV (MJ/kg) ^a	32.37	26.80	42.00	27.15
Density (kg/L, at 25 °C)	1.00	1.01	1.18	1.18
pH	9.33	9.54	9.93	9.62
Viscosity (cP, at 40 °C)	11	11	6	6

^a Calculated using the equation $HHV \text{ (MJ/kg)} = (3.55 \times C^2 - 232 \times C - 2230 \times H + 51.2 \times C \times H + 131 \times N + 20,600) \times 10^{-3}$.

GC-MS Characterization of Bio-Oil

A semi-quantitative GC-MS analysis was performed by calculating the relative percentage of areas under the chromatographic peaks. The main chemicals of the bio-oil obtained from the experiments with and without HZSM-5 catalyst (experiments 2 and 7 for *Chlorella sp.*, 2 and 6 for *Nannochloropsis*, respectively) are shown in Table 19 to 20, with the respective percentage of areas determined.

Table 19: Relative proportion (area %) of the main compounds present in the bio-oil obtained from *Chlorella sp.* in experiments 2 and 7 (with and without the presence of HZSM-5 catalyst, respectively).

Experiment 2			
Chemicals	Area (%)	Chemicals	Area (%)
n-Hexadecanoic acid	2.83	Pyridine, 2-methyl-	0.16
Acetic acid	2.73	Pyridine, 2,3-dimethyl-	0.16
Acetamide	1.45	1H-Indole, 2,3-dimethyl-	0.15
Phenol, 4-methyl-	1.41	Propanamide, 2-methyl-	0.14
Indole	1.12	Toluene	0.14
Phenol	0.87	6-Octadecenoic acid, (Z)-	0.14
4-Pyridinol	0.80	Naphthalene, 2,3-dimethyl-	0.14
Hexadecenoic acid, Z-11-	0.79	Benzene, 2-butenyl-	0.13
3-Pyridinol, 6-methyl-	0.79	Dimethyl trisulfide	0.12
9-Octadecyne	0.75	Benzene, 1-propenyl-	0.12
1H-Indole, 6-methyl-	0.61	Butanamide	0.12
6-Octadecenoic acid, (Z)-	0.59	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	0.12
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	0.58	Naphthalene, 1-methyl-	0.11
2-Pyrrolidinone	0.58	Pyrrolidine, 1-acetyl-	0.11
Tridecane	0.54	Hexadecenoic acid, Z-11-	0.11
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	0.54	2-Pyridinamine, 5-methyl-	0.11
Hexadecanamide	0.42	2-Hexadecene, 3,7,11,15-tetramethyl-, [R-[R*,R*-(E)]]-	0.11
Isocrotonic acid	0.42	Naphthalene	0.11
Hexadecenoic acid, Z-11-	0.41	Pentadecanoic acid	0.10
Acetamide, N,N-dimethyl-	0.41	Octadecanoic acid	0.10
3-Furanmethanol	0.41	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	0.09
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	0.38	1H-Pyrrole, 2,5-dimethyl-	0.09
Hexadecanoic acid, methyl ester	0.36	Naphthalene, 1,2-dihydro-1,1,6-trimethyl-	0.08
Pentadecanoic acid	0.35	Toluene	0.07
Tetradecanoic acid	0.35	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	0.07
Phytol	0.33	Phenol, 3-methyl-	0.07
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	0.33	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl-	0.06
Pentanoic acid, 4-methyl-	0.33	cis,cis-7,10,-Hexadecadienal	0.06
Benzenepropanoic acid	0.31	1-Dodecene	0.06
Pentadecanenitrile	0.31	Pyrazole, 1,4-dimethyl-	0.06
Pyridine	0.31	Oleanitrile	0.05
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	0.30	Undecane, 2,6-dimethyl-	0.05
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	0.27	1H-Pyrrole, 2-methyl-	0.05
2,4-Imidazolidinedione, 5,5-dimethyl-	0.27	2-Cyclohexen-1-one, 2-methyl-(1-methylethenyl)-, O-methyloxime, (+)-	0.05

Experiment 2			
Chemicals	Area (%)	Chemicals	Area (%)
Propanoic acid	0.27	Decahydro-4,4,8,9,10-pentamethylnaphthalene	0.05
Picolinamide	0.27	Aniline	0.04
Pyrrole	0.27	Trichloromethane	0.04
Benzyl nitrile	0.26	Benzoxazole, 2-methyl-	0.03
2-Aminopyridine	0.26	Pyridine, 3-methoxy-	0.03
Dodecanoic acid	0.23	1H-Pyrrole, 3-methyl-	0.03
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	0.22	1-Pentadecene	0.03
Indene	0.22	Ethyl alcohol	0.03
Pyridine, 4-methyl-	0.21	1H-Indene, 1-methyl-	0.03
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	0.21	E,E-9,11-Hexadecadien-1-ol	0.03
Tetradecane	0.19	Benzonitrile, 3-methyl-	0.03
Trichloromethane	0.19	2-Methylindene	0.02
Propanoic acid, 2-methyl-	0.19	Trichloromethane	0.02
Dodecane	0.18	2-Methylindene	0.02
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	0.18	Naphthalene, decahydro-2-methyl-	0.02
Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)-	0.17	2-Naphthalenemethanol, decahydro-5-methylene-8-vinyl-	0.01
Cumulative area (%)			30.66
Experiment 7 – With HZSM-5 catalyst			
Chemicals	Area (%)	Chemicals	Area (%)
Acetic acid	2.94	1H-Pyrrole, 2-methyl-	0.08
Acetamide	0.89	Benzenecarboxylic acid	0.07
Pyridine	0.66	Pyrrole-2-carboxamide	0.07
Propanoic acid	0.55	1H-Pyrrole, 2,5-dimethyl-	0.07
Phenol	0.49	3-Furanmethanol	0.07
3-Pyridinol	0.45	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	0.07
Phenol, 4-methyl-	0.42	Pentadecane	0.07
2,5-Pyrrolidinedione	0.39	2-Oxo-1-methyl-3-isopropylpyrazine	0.07
Pentadecanenitrile	0.33	Benzene, 1,3,5-trimethyl-	0.06
Indole	0.26	1H-Pyrrole, 2-methyl-	0.06
Pentanoic acid, 4-methyl-	0.26	Isocrotonic acid	0.06
2-Butenoic acid, (E)-	0.22	Butanedinitrile	0.06
Pyridine, 2-methyl-	0.21	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	0.06
3-Pyridinol, 6-methyl-	0.20	2-Pyrrolidinone, 1-methyl-	0.06
Pyridine, 3-methyl-	0.18	Methyl 4-hydroxybutanoate	0.06
Propanoic acid, 2-methyl-	0.16	1H-Pyrrole-2-carbonitrile	0.05
Acetamide, N,N-dimethyl-	0.16	3-Pyridinecarbonitrile	0.05
Propanamide	0.15	Pentanoic acid	0.05

Experiment 7 – With HZSM-5 catalyst			
Chemicals	Area (%)	Chemicals	Area (%)
Benzyl nitrile	0.14	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	0.05
2-Piperidinone	0.14	1,3,5,7-Cyclooctatetraene	0.05
1H-Indole, 3-methyl-	0.13	Aniline	0.05
Butanoic acid	0.13	2-Isobutylideneamino-3-methylbutyronitrile	0.04
Butanamide, 3-methyl-	0.13	2-Amino-4-methylpyrimidine	0.04
Pyridine, 2-ethyl-	0.12	2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-	0.04
Picolinamide	0.12	Undecane, 2,6-dimethyl-	0.04
Acetamide, N-methyl-	0.12	Phenylpropanamide	0.03
Maltol	0.11	Pyridine	0.03
Benzenepropanoic acid	0.10	Benzene, 1-ethenyl-3-methyl-	0.03
Pyridine, 4-methyl-	0.10	Naphthalene, 1,2-dihydro-1,1,6-trimethyl-	0.03
3-Pyridinol, 2-methyl-	0.10	Phenol, 3-methyl-	0.02
Pentanoic acid, 3-methyl-	0.10	2(4H)-Benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-, (R)-	0.02
2-Pyridinecarbonitrile	0.09	Hexadecanoic acid, methyl ester	0.02
Tetradecane	0.09	1H-Isoindole-1,3(2H)-dione	0.01
Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)-	0.08	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	0.01
Pyridine, 2,3-dimethyl-	0.08	Undecanenitrile	0.01
Dodecane	0.08	1H-Pyrrole, 2-methyl-	0.08
Cumulative area (%)			12.53

Table 20: Relative proportion (area %) of the main compounds present in the bio-oil obtained from *Nannochloropsis* in experiments 2 and 6 (with and without the presence of HZSM-5 catalyst, respectively).

Experiment 2			
Chemicals	Area (%)	Chemicals	Area (%)
Styrene	5.15	Pyridine, 3-methyl-	1.01
Indole	4.12	1H-Indene, 1-methyl-	0.93
Phenol	4.00	Benzene, 2-butenyl-	0.64
Benzyl nitrile	3.00	Benzene, 1-butyryl-	0.59
p-Xylene	1.79	Tridecane	0.54
Naphthalene	1.67	Naphthalene, 2,7-dimethyl-	0.51
1H-Indole, 5-methyl-	1.61	Naphthalene, 1,5-dimethyl-	0.47
Phytol	1.48	1-Tridecene	0.45
1-Undecene	1.45	Pentadecanenitrile	0.44
Naphthalene, 1-methyl-	1.33	9-Octadecyne	0.36
Ethylbenzene	1.27	Dodecanamide	0.34
Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl-	1.17	Pyridine, 3,5-dimethyl-	0.25
Acetamide	1.07	9-Octadecenamide, (Z)-	0.22
Pentadecanenitrile	1.07	Hexadecanoic acid, methyl ester	0.20

Experiment 2			
Chemicals	Area (%)	Chemicals	Area (%)
Phenol, 2-methyl-	1.02	Heptadecanenitrile	0.11
Cumulative area (%)			38.00
Experiment 6 – With HZSM-5 catalyst			
Chemicals	Area (%)	Chemicals	Area (%)
2,4-Imidazolidinedione, 5-methyl-	12.78	Butyrolactone	2.04
Phenol	9.49	2-Furanmethanol	1.73
Acetamide	8.15	2-Pyridinamine, 3-methyl-	1.26
Benzyl nitrile	3.03	3,4,5-Trimethylpyrazole	1.14
2-Aminopyridine	2.91	Pyrazine, trimethyl-	1.13
Indole	2.76	2-Aminopyridine	1.05
Pyridine, 3-methyl-	2.46	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	0.99
Propanamide	2.42	Aniline	0.85
Picolinamide	2.13	Benzophenone	0.41
Cumulative area (%)			57.00

The use of the catalyst tended to increase the water content in the bio-oil. Despite that, for *Nannochloropsis*, the catalyst increased the concentration of the main compounds, decreasing the number of species present in the bio-oil. This fact was evidenced by the reduction of the identified compounds in a larger cumulative area. This indicates that the use of the bio-oil with this commercial HZSM-5 catalyst may not be appropriate for fuels application, but it can be explored to improve the formation of building-blocks molecules for high added value applications. In the case of *Chlorella sp.*, smaller molecules were identified, and it was observed a reduction of the quality in the identification of the compounds, showed by a reduction of the cumulative area for the same quality considered.

Compounds such as aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, nitrogenated compounds, phenols, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and others were identified. Among these compounds, hydrocarbons are valuable components in bio-oil, especially aromatic hydrocarbons, which serve as important industrial chemicals and transportation fuel additives to increase the octane number. Since the composition of liquid product is very complex, further upgrading would be necessary.

5.3.2. Composition of Char

The chemical properties of char produced from *Chlorella sp.* and *Nannochloropsis* fMAP in central points experiments are summarized in Table 21. Elemental analysis results showed that the chars generated from both algae contained around 33-50 wt.% of carbon, around 1-5 wt.% of hydrogen, 4-12 wt.% of nitrogen, and around 33-57% of oxygen. Besides this elemental composition, the presence of some metals and nonmetals was observed. Char is a potential feedstock for energy production (Thangalazhy-Gopakumar *et al.*, 2010). In addition, char can be applied to agricultural lands as fertilizer, helping to enhance soil carbon and replenish some minerals removed due to crop harvest from the field (Laird *et al.*, 2009).

Table 21: Elemental analysis of fMAP char

	<i>Chlorella sp.</i>	<i>Nannochloropsis</i>
Elemental composition (wt. %)		
C	49.70	34.21
H	4.79	2.62
N	11.07	5.38
O ^a	33.44	56.79
Elemental composition (ppm)		
Al	30.554	76.598
B	22.701	23.003
Ca	11381.667	1153.800
Cd	< 0.010	< 0.010
Cr	3.550	< 0.010
Cu	10.090	11.496
Fe	5535.767	1378.633
K	18577.333	20323.333
Mg	26887.333	2815.233
Mn	1640.033	173.610
Na	129606.667	165216.667
Ni	31.838	8.037
P	39641.000	11007.000
Pb	1.878	0.573
Zn	27.059	35.588

^aCalculated by difference.

5.4. Conclusions

Chlorella sp. and *Nannochloropsis* strains were pyrolyzed in an fMAP system, using SiC as microwave absorbent, with and without the presence of HZSM-5 catalyst. The maximum yields of bio-oil were 57% and 59%, respectively. The HHV obtained were higher than reported values. The HZSM-5 catalyst tended to form water in the bio-oil, reducing its HHV. Despite that, the presence of the zeolite reduced the number of species present in the bio-oil. This result suggests that the use of microwave absorbents in fMAP is a promising technique to improve the practical values and commercial application outlook of microwave based biomass pyrolysis.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

6.1. Conclusões

O processamento térmico de biomassa com o uso de micro-ondas para o aquecimento já tem sido investigado e usado industrialmente para a síntese orgânica. Contudo, até o momento não foram relatadas aplicações na pirólise rápida e pirólise rápida catalítica. Desta forma, o principal objetivo da tese foi propor um processamento inovador e competitivo baseado na tecnologia de pirólise rápida com a utilização de micro-ondas para a etapa de aquecimento. Para tanto, foi verificada a viabilidade de utilização do aquecimento por micro-ondas no processo de pirólise rápida de biomassas residuais, e no processo de pirólise rápida catalítica de microalgas. As principais contribuições desta tese referem-se ao desenvolvimento do processo de fMAP com o uso de absorvedores de micro-ondas, possibilitando um aquecimento híbrido da biomassa, com maiores taxas de aquecimento e maiores velocidades de reação, levando a um maior rendimento em bio-óleo. Esse método possibilita uma alimentação semi-contínua ou contínua de biomassa, o que é de grande interesse comercial e para o estudo do aumento de escala. Além disso, diferentes geometrias de reatores podem ser explorados para uso de catalisadores e para homogeneização da temperatura. As principais conclusões desta tese são destacadas a seguir:

Capítulo 3

O uso de absorvedores de micro-ondas permite que o processo de pirólise de biomassa, que até então se caracterizava como pirólise lenta ou pirólise intermediária, alcance condições de pirólise rápida, o que possibilita aumentar o rendimento em bio-óleo. Essas condições são alcançadas devido ao aumento da taxa de aquecimento da biomassa, que passa a ser aquecida de forma híbrida por dois mecanismos: (a) pela condução de calor através das partículas de absorvedores de micro-ondas aquecidos, e (b) diretamente através do aquecimento dielétrico por micro-ondas. O aumento das taxas de aquecimento resulta em diferentes velocidades de reação. Assim, é apresentado um novo conceito de pirólise rápida e

pirólise rápida catalítica com aquecimento por micro-ondas na presença de absorvedores. Esse conceito, diferente do que já foi usado, permite alimentar a biomassa de forma semi-contínua ou contínua ao reator, o que se mostra mais próximo de uma realidade de processo comercial. Também, apesar de não ser requerida, a agitação ou fluidização de um leito de partículas absorvedoras de micro-ondas pode ser empregada para aumentar ainda mais a troca térmica com a biomassa, intensificando o aquecimento através do mecanismo de condução de calor a partir das partículas aquecidas.

Dependendo das características dielétricas do absorvedor de micro-ondas utilizado, temperaturas mais elevadas podem ser alcançadas nesse processo. O mesmo conceito aplicado para a pirólise rápida pode ser utilizado para o processo de gaseificação, tendo como única diferença as temperaturas de reação. Isso sugere um novo espaço também para as pesquisas e desenvolvimentos na área da gaseificação.

Capítulo 4

Os conceitos de pirólise rápida com aquecimento por micro-ondas na presença de absorvedores foi testado experimentalmente em uma unidade em escala de bancada para o processamento de serragem e farelo de sabugo de milho. Nessa unidade, um leito de SiC foi utilizado como absorvedor de micro-ondas. Esse leito era aquecido até a temperatura de reação, e então a biomassa era alimentada semi-continuamente ao reator. Foram verificadas elevadas taxas de aquecimento, sendo a biomassa aquecida e os voláteis removidos do reator quase instantaneamente. Foram obtidos rendimentos maiores em bio-óleo, comparados com o aquecimento direto com micro-ondas relatados na literatura. Um máximo de bio-óleo de 65% e 64% foram obtidos para a serragem de madeira e farelo de sabugo de milho, respectivamente.

Esse trabalho permitiu verificar a viabilidade do uso de absorvedores de micro-ondas, e fazer uma análise das variáveis chave desse processo, tais como temperatura, tamanhos de partícula, grau de vácuo e taxa de alimentação da biomassa. Com essa primeira análise, é possível que se estabeleçam diretrizes para trabalhos futuros na área.

Capítulo 5

O mesmo sistema foi utilizado para testar a pirólise rápida catalítica com aquecimento com micro-ondas na presença de absorvedores. Microalgas foram processadas com e sem a presença de um catalisador do tipo zeólita HZSM-5. Também foram verificadas elevadas taxas de aquecimento. Rendimentos de 57% e 59% em bio-óleo foram alcançados para *Chlorella sp.* e *Nannochloropsis*, respectivamente. Apesar de reduzir o poder calorífico superior (PCS), o uso do catalisadores aumentou o teor de nitrogênio e reduziu o de oxigênio do bio-óleo. E no caso do bio-óleo obtido nos experimentos com *Nannochloropsis*, houve uma visível diminuição do número de compostos químicos, o que seria positivo para um pós-processamento e recuperação de produtos de interesse com maior valor agregado, tais como os intermediários para a química fina. No caso do bio-óleo obtido da *Chlorella sp.*, além da redução do PCS, verificou-se uma redução da certeza na identificação dos produtos pela análise de GC-MS. Para ambas as biomassas, o carvão produzido apresentou elevada concentração de NPK, o que confere características para uso como fertilizante.

Bio-óleo

A Tabela 22 apresenta uma comparação entre os bio-óleos obtidos e o óleo Diesel n° 2. Os bio-óleos obtidos para a serragem e para o farelo de sabugo de milho apresentaram rendimentos maiores comparados com a pirólise lenta e intermediária com aquecimento por micro-ondas, e esses valores são comparáveis aos obtidos em pirólise rápida com aquecimento convencional. Apesar dos PCSs serem equivalentes aos de óleos de origem lignocelulósica, os valores ainda não se equipararam com os óleos de origem fósseis (e.g. óleo Diesel n° 2). O pH dos bio-óleos obtidos dessas duas biomassas apresentou-se ácido, e as viscosidades são relativamente elevadas. Investigações no uso de catalisadores e pós-processamento para uma melhor qualidade desse óleo são necessárias para a aplicação como combustíveis e obtenção de compostos de valor agregado.

Os experimentos com microalgas mostraram um rendimento em bio-óleo ligeiramente inferior, porém maiores PCSs foram encontrados, especialmente sem a utilização de catalisadores. O poder calorífico superior do bio-óleo obtido da *Chlorella sp.* foi de 32,37 MJ/kg, o que é superior ao de bio-óleos obtidos em pirólise lenta e intermediária com aquecimento por micro-ondas. O bio-óleo obtido a partir da *Nannochloropsis* alcançou um PCS de 42 MJ/kg, o que é equiparável ao PCS do Diesel n°2. Apesar do PCS relativamente elevado, a alta proporção de C/H demonstra ser um óleo insaturado. Isso é indesejável no caso de aplicação como combustíveis para queima. O uso de um catalisador adequado pode melhorar essa característica. Para ambas as microalgas, a utilização da zeólita HZSM-5 no processo aumentou o teor de umidade no óleo, e conseqüentemente reduziu o PCS. Porém, o bio-óleo obtido da *Nannochloropsis* apresentou um menor número de compostos detectados por GC-MS, o que seria vantajoso na recuperação de compostos de valor agregado. Dentre esses compostos foram identificados importantes bloco-construtores intermediários da indústria química (e.g. metanol, ácido acético, etanol, triclorometano, etc.). No caso da *Chlorella sp.* houve um aumento da incerteza na identificação dos compostos.

Tabela 22: Comparação entre os bio-óleos obtidos via fMAP e o óleo Diesel n° 2.

Propriedades	Serragem	Farelo de Sabugo de Milho	<i>Chlorella sp.</i>	<i>Chlorella sp.</i> Com HZSM-5	<i>Nannochloropsis</i>	<i>Nannochloropsis</i> Com HZSM-5	Diesel n° 2 ^b
Composição elementar (% em massa)							
C	24,86	13,00	65,70	59,27	81,64	59,75	86,31
H	7,17	8,08	9,34	7,75	8,20	6,75	13,27
N	0,35	0,53	8,45	9,46	5,24	16,34	-
O	67,61	78,39	15,78	23,52	4,90	17,16	-
PCS (MJ/kg) ^a	20,38	20,39	32,37	26,80	42,00	27,15	43,00
Densidade (kg/L, a 25 °C)	1,06	1,02	1,00	1,01	1,18	1,18	0,83
pH	2,07	2,64	9,33	9,54	9,93	9,62	-
Viscosidade (cP, a 40 °C)	14	13	11	11	6	6	2,5-3,2

^a Calculado utilizando a equação $PCS (MJ/kg) = (3,55xC^2 - 232xC - 2230xH + 51,2xCxH + 131xN + 20.600) \times 10^{-3}$.

^b Extraído de Tat and Van Gerpen (1999).

Esses resultados indicam que o conceito de pirólise rápida com aquecimento por micro-ondas é uma tecnologia com potencial para aplicação comercial. A utilização de absorvedores no processo de aquecimento de micro-ondas abre todo um ramo de pesquisas a serem desenvolvidas na sua utilização. Estudos adicionais são requeridos para avaliar a questão de escala x eficiência energética e a viabilidade econômica do processo.

6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Nesta tese são apresentados resultados iniciais desta tecnologia, mas muitas pesquisas ainda precisam ser realizadas para a sua efetiva utilização. Sendo assim, aqui são apontados possíveis próximos passos para serem desenvolvidos:

- a) investigação de diferentes absorvedores de micro-ondas, mais eficientes e mais fáceis de reciclar;
- b) melhor entendimento sobre as interações entre os absorvedores e a biomassa, e os efeitos sobre o aquecimento;
- c) estudo das características dielétricas e influência da umidade em materiais de interesse;
- d) caracterização das reações de decomposição térmica e reações secundárias;
- e) estudo da alimentação semi-contínua e contínua e a relação com a potência e temperatura das partículas de absorvedores para diferentes escalas de processamento com micro-ondas;
- f) avaliação do processo com diferentes potências de aquecimento;
- g) estudo da integração do processo visando à autossuficiência em escalas comerciais;
- h) exploração do conceito de aquecimento híbrido para aumentar a produção de produtos de interesse através do efeito positivo da temperatura nas propriedades dielétricas da biomassa; otimizar a proporção de absorvedores e biomassa para evitar o desperdício energético;
- i) construção de equipamento para investigação do aquecimento com micro-ondas e agitação ou fluidização das partículas de absorvedores; realização do estudo da dinâmica térmica do processo;
- j) desenvolvimento de estratégias de controle para o aquecimento de modo a obter taxas desejáveis de aquecimento;
- k) uso de diferentes catalisadores, tais como diferentes zeólitas, zeólitas modificadas, bem como óxidos metálicos, para buscar melhorar a qualidade do bio-óleo e aumentar a seletividade da reação para obtenção de compostos de interesse;
- l) estudo do pós-processamento e aplicação do bio-óleo obtido a partir de biomassas residuais e microalgas;
- m) investigação do processo de gaseificação rápida com aquecimento por micro-ondas;
- n) investimento no desenvolvimento da engenharia desses processos;
- o) avaliação da viabilidade econômica do processo, determinando os gargalos e as principais pontos críticos necessários para a efetiva viabilização do processo sob o ponto de vista industrial.

Referências

AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, v. 99, n. 0, p. 19-33, 3// 2014. ISSN 0045-6535.

AHO, A. et al. Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure. *Fuel*, v. 87, n. 12, p. 2493-2501, 9// 2008. ISSN 0016-2361.

AMIN, S. Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae. *Energy Conversion and Management*, v. 50, n. 7, p. 1834-1840, 2009. ISSN 0196-8904.

BABICH, I. et al. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 7, p. 3199-3207, 2011. ISSN 0961-9534.

BABU, B. V. Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. In: (Ed.). **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**: John Wiley & Sons, Ltd., v.2, 2008. cap. 5, p.393-414.

BAHADAR, A.; BILAL KHAN, M. Progress in energy from microalgae: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, n. 0, p. 128-148, 11// 2013. ISSN 1364-0321.

BALAT, M. Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 1: reactions of pyrolysis. *Energy Sources, Part A*, v. 30, n. 7, p. 620-635, 2008a. ISSN 1556-7036.

_____. Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 2: reactions of gasification. *Energy Sources, Part A*, v. 30, n. 7, p. 636-648, 2008b. ISSN 1556-7036.

BECKER, E. W. Micro-algae as a source of protein. *Biotechnology Advances*, v. 25, n. 2, p. 207-210, 2007/4// 2006.

BENEROSO, D. et al. Influence of the microwave absorbent and moisture content on the microwave pyrolysis of an organic municipal solid waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 105, p. 234-240, 2014. ISSN 0165-2370.

BIOENERGY, I. **Biomass combustion and cofiring: an overview**. 2002.

_____. **The IEA Bioenergy 2009 Annual Report. Bioenergy - a sustainable and reliable energy source.** (IEA), I. E. A. 2010.

BORGES, F. C. **Proposta de um Modelo Conceitual de Biorrefinaria com Estrutura Descentralizada.** 2010. 121 Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

BORGES, F. C. *et al.* Fast microwave assisted pyrolysis of biomass using microwave absorbent. **Bioresource Technology**, v. 156, n. 0, p. 267-274, 3// 2014. ISSN 0960-8524.

BRENNAN, L.; OWENDE, P. Biofuels from microalgae--A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 557-577, 2010. ISSN 1364-0321.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012. ISSN 0961-9534.

_____. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, n. 1-2, p. 3-22, 1999. ISSN 0165-2370.

_____. An Introduction to Fast Pyrolysis of Biomass for Fuel and Chemicals. In: PRESS, C. (Ed.). **Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook.** Second. Newbury, UK, 2008. cap. 1, p.1-13.

BRIDGWATER, A. V.; BRIDGE, S. A. A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies. **Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization**, v. 1, n. Elsevier Applied Science, p. 11, 1991.

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

BUDARIN, V. L. *et al.* The preparation of high-grade bio-oils through the controlled, low temperature microwave activation of wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 23, p. 6064-6068, 2009. ISSN 0960-8524.

_____. Microwave-mediated pyrolysis of macro-algae. **Green Chemistry**, v. 13, n. 9, p. 2330-2333, // 2011. ISSN 14639262 .

CAMPANELLA, A.; HAROLD, M. P. Fast pyrolysis of microalgae in a falling solids reactor: Effects of process variables and zeolite catalysts. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, n. 0, p. 218-232, 11// 2012. ISSN 0961-9534.

CARLSON, T. *et al.* Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 1, p. 145-161, 2011.

CARLSON, T. R. *et al.* Aromatic production from catalytic fast pyrolysis of biomass-derived feedstocks. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 3, p. 241-252, 2009. ISSN 10225528 .

CAROLAN, J. E.; JOSHI, S. V.; DALE, B. E. Technical and financial feasibility analysis of distributed bioprocessing using regional biomass pre-processing centers. **Journal of Agricultural & Food Industrial Organization**, n. 5(2):10, 2007.

CHEN, M. *et al.* The effects of additives on yields and distribution of gas and liquid from pyrolysis of biomass by microwave heating. 2008, Hefei. p.513-516.

CHEN, P. *et al.* **Microwave-assisted thermochemical conversion of biomass for biofuel production** 2014.

_____. Review of the biological and engineering aspects of algae to fuels approach. **International Journal of Agricultural & Biological Engineering**, v. 2, n. 4, 2009. ISSN 1934-6344.

CHENG, W. M. Microwave power control strategies on the drying process II. Phase-controlled and cycle-controlled microwave/air drying. **Journal of Food Engineering**, n. 76, p. 195-201, 2006.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 3, p. 294-306, 2007.

CLARK, D. E.; FOLZ, D. C.; WEST, J. K. Processing materials with microwave energy. **Materials Science and Engineering A**, v. 287, n. 2, p. 153-158, 2000.

CLARK, J. H. *et al.* Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future. **Green Chemistry**, v. 8, n. 10, p. 853-860, 2006.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Unicamp, 2008.

CUNDIFF, J. S. *et al.* Logistic Constraints in Developing Dedicated Large-Scale Bioenergy Systems in the Southeastern United States. **Journal of Environmental Engineering**, n. 135(11):11p, 2009.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy Fuels**, n. 18, p. 590-598, 2004.

DE LA HOZ, A.; DÁZ-ORTIZ, A.; MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 2, p. 164-178, 2005.

DEMIRBAS, A. Biorefineries: Current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 11, p. 2782-2801, 2009. ISSN 0196-8904.

DIEBOLD, J. P.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Fast Pyrolysis of Biomass for the Production of Liquid Fuels. In: LIMITED, C. S. P. S. (Ed.). **Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook**. 2. Newbury: Aston University, Bio-Energy Research Group, 2008. cap. 2, p.14-32.

DOMÍNGUEZ, A. *et al.* Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, n. 1-2, p. 128-135, 2007. ISSN 0165-2370.

_____. Gas chromatographic-mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges. **Journal of Chromatography A**, v. 1012, n. 2, p. 193-206, 2003. ISSN 0021-9673.

DU, J. *et al.* Fast pyrolysis of biomass for bio-oil with ionic liquid and microwave irradiation. **Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 38, n. 5, p. 554-559, 2010. ISSN 02532409.

DU, Z. *et al.* Catalytic pyrolysis of microalgae and their three major components: carbohydrates, proteins, and lipids. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 777-782, 2013. ISSN 0960-8524.

_____. Microwave-assisted pyrolysis of microalgae for biofuel production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 7, p. 4890-4896, 2011. ISSN 09608524 .

_____. Hydrothermal pretreatment of microalgae for production of pyrolytic bio-oil with a low nitrogen content. **Bioresource Technology**, v. 120, p. 13-18, // 2012. ISSN 09608524

DU, Z. Y. *et al.* Microwave-assisted pyrolysis of microalgae for biofuel production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 7, p. 4890-4896, Apr 2011. ISSN 0960-8524.

ELBERSEN, H. W. *et al.* **Transitiepad "Bioraffinage"**. 2003.

ELSER, J. J. *et al.* Nutritional constraints in terrestrial and freshwater food webs. **Nature**, v. 408, n. 6812, p. 578-580, 2000.

ESPINDOLA; J: da S., Desenvolvimento de Catalisadores a Base de HZSM-5 Modificada por Metais para o Processo de Pirólise Rápida. Tese (Doutorado). Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2014.

FAGERNÄS, L. Chemical and Physical Characterization of Biomass-Based Pyrolysis Oils. **Literature Review, Technical Research Centre of Finland, Espoo, VTT Reseach Notes 1706, 113+pp.**, 1995.

FANCHIANG, W.-L.; LIN, Y.-C. Catalytic fast pyrolysis of furfural over H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 419-420, n. 0, p. 102-110, 3/29/ 2012. ISSN 0926-860X.

FATIH DEMIRBAS, M. Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. **Applied Energy**, v. 86, n. Supplement 1, p. S151-S161, 2009. ISSN 0306-2619.

FERNÁNDEZ, Y. *et al.* Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 84, n. 2, p. 145-150, 2009. ISSN 0165-2370.

FOSTER, A. J. *et al.* Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5. **Applied Catalysis A: General**, v. 423-424, n. 0, p. 154-161, 5/7/ 2012. ISSN 0926-860X.

FRIEDL, A. *et al.* Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. **Anal. Chem.**, v. 554, p. 191-198, 2005.

GABRIEL, C. *et al.* Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. **Chemical Society Reviews**, v. 27, n. 3, p. 213-223, // 1998. ISSN 03060012 .

GERLING, J. E. Microwave oven power: a technical review. **Journal of Microwave Power**, n. 22 (3), p. 149–158, 1987.

GOYAL, H.; SEAL, D.; SAXENA, R. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 2, p. 504-517, 2008. ISSN 1364-0321.

GRIS, L. R. S. **Produção da Microalga *Nannochloropsis oculata* em Fotobiorreator Airlift**. 2011. 168 (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

GRONNOW, M. J. *et al.* Energy efficiency in chemical reactions: A comparative study of different reaction techniques. **Organic Process Research and Development**, v. 9, n. 4, p. 516-518, 2005.

HARUN, R. *et al.* Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 3, p. 1037-1047, 2010. ISSN 1364-0321.

HEREDIA-ARROYO, T. *et al.* Mixotrophic cultivation of *Chlorella vulgaris* and its potential application for the oil accumulation from non-sugar materials. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 2245-2253, // 2011. ISSN 09619534.

HOLLAND, K. M. **Process of destructive distillation of organic material**: Holland, K.M. 1992.

_____. **Apparatus for waste pyrolysis**. US: Holland, Kenneth M 1995.

HOOGWIJK, M. *et al.* Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, n. 2, p. 119-133, 2003.

HU, B. *et al.* Influence of exogenous CO₂ on biomass and lipid accumulation of microalgae *Auxenochlorella protothecoides* cultivated in concentrated municipal wastewater. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 166, n. 7, p. 1661-1673, // 2012. ISSN 02732289.

_____. Development of an effective acidogenically digested swine manure-based algal system for improved wastewater treatment and biofuel and feed production. **Applied Energy**, v. 107, n. 0, p. 255-263, // 2013. ISSN 0306-2619.

HUANG, Y. F. *et al.* Hydrogen-rich fuel gas from rice straw via microwave-induced pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 1968-1973, 2010. ISSN 0960-8524.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chem. Rev.** 106, 2006.

HUMA, L. *et al.* Separation and recovery of cellulose and lignin using ionic liquids: a process for recovery from paper-based waste. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, n. 12, p. 1818-1827, 2009. ISSN 1097-4660.

IDRIS, A. *et al.* Characterization of empty fruit bunch for microwave-assisted pyrolysis. **Fuel**, v. 90, n. 4, p. 9p, 2011. ISSN 00162361.

IEA, I. E. A.-. **World Energy Outlook 2009** 2009.

IPCC. **Synthesis Report, Intergovernmental Panel on Climate Change**. Geneva, Switzerland. 2007

JI-LU, Z. Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: Yields and related properties and improvement of the pyrolysis system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 80, n. 1, p. 30-35, 2007. ISSN 0165-2370.

KAMM, B.; GRUBER, P. R.; KAMM, M. **Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions**. Weinheim: WILEY-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. ISBN 978-3-527-31027-2.

KAPPE, C., O.; DALLINGER, D.; MURPHEE, S. **Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols**. Wiley: 2009.

KAPPE, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 43, n. 46, p. 6250-6284, // 2004. ISSN 14337851 .

_____. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 46, p. 6250-6284, 2004. ISSN 1521-3773.

KONG, Q.; CHEN, P.; RUAN, R. Mass culture of microalgae on wastewater and gases from sludge burning for production of biomass feedstock for biodiesel. 2007, Boston, MA.

KONG, Q. *et al.* High oil content microalgae selection for biodiesel production. 2007, Minneapolis, MN.

KONG, Q. X. *et al.* Culture of microalgae *chlamydomonas reinhardtii* in wastewater for biomass feedstock production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 160, n. 1, p. 9-18, // 2010. ISSN 02732289.

KOUBAA, A. *et al.* Complex dielectric properties of the sapwood of aspen, white birch, yellow birch, and sugar maple. **Drying Technology**, v. 26, n. 5, p. 568-578, 2008. ISSN 0737-3937.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**. New York: John Wiley & Sons, INC., 1969. 534.

_____. **Fluidization Engineering**. 2th. Butterworth-Heinemann, 1991. 491.

LAIRD, D. A. *et al.* Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. **BioFPR 3**, p. 547-562, 2009.

LAM, S. S.; CHASE, H. A. A review on waste to energy processes using microwave pyrolysis. **Energies**, v. 5, n. 10, p. 4209-4232, 2012.

LAPPAS, A. A. *et al.* Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals. **Fuel**, v. 81, n. 16, p. 2087-2095, 11/1/ 2002. ISSN 0016-2361.

LAPPLE, C. E. Processes use many collectors types. In: (Ed.). **Chemical Engineering**, v.58, 1951. p.144-151.

LASRI, J.; RAMESH, P. D.; SCHÄCHTER, L. Energy conversion during microwave sintering of a multiphase ceramic surrounded by a susceptor. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 6, p. 1465-1468, 2000. ISSN 1551-2916.

LENTH, C. A. **Wood material behavior in severe environments**. 1999. Virginia Polytechnic Institute and State University

LI, R. *et al.* Selection of temperature for bio-oil production from pyrolysis of algae from lake blooms. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 5, p. 2996-3002, 2012. ISSN 0887-0624.

LI, Y. *et al.* Characterization of a microalga *Chlorella sp.* well adapted to highly concentrated municipal wastewater for nutrient removal and biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 8, p. 5138-5144, // 2011. ISSN 09608524.

LIU, W. *et al.* Effect of the Interference Instant of Zeolite HY Catalyst on the Pyrolysis of Pubescens. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 18, n. 2, p. 351-354, 4// 2010. ISSN 1004-9541.

LOUPY, A. **Microwaves in Organic Synthesis**. 2nd. 2006. 1032p.

LU, C. M. *et al.* Microwave enhanced synthesis of MOF-5 and its CO₂ capture ability at moderate temperatures across multiple capture and release cycles. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 2, p. 465-470, 2010. ISSN 13858947.

LU, Q. *et al.* Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl₂ to produce furfural: Analytical Py-GC/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, n. 2, p. 204-212, 2011. ISSN 01652370.

LU, Q.; LI, W.-Z.; ZHU, X.-F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 5, p. 1376 - 1383, 2009a. ISSN 0196-8904.

LU, Q. *et al.* Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl₂: Furfural production together with acetic acid and activated carbon as by-products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 273-279, 2011. ISSN 01652370.

_____. Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with nano metal oxides: An analytical Py-GC/MS study. **Energies**, v. 3, n. 11, p. 1805-1820, 2010. ISSN 19961073.

_____. On-line catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis products. **Chinese Science Bulletin**, v. 54, n. 11, p. 1941-1948, 2009. ISSN 10016538.

LUDLOW-PALAFOX, C.; CHASE, H. A. Microwave Pyrolysis of Plastic Wastes. In: (Ed.). **Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics**: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. p.569-594. ISBN 9780470021545.

LUDLOW-PALAFOX, C.; CHASE, H. Microwave pyrolysis of plastic wastes. **Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels**, p. 569-594, 2006. ISSN 0470021543.

LUQUE, R. *et al.* Microwave-assisted pyrolysis of biomass feedstocks: The way forward? **Energy and Environmental Science**, v. 5, n. 2, p. 5481-5488, 2012. ISSN 17545692.

MADDI, B.; VIAMAJALA, S.; VARANASI, S. Comparative study of pyrolysis of algal biomass from natural lake blooms with lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 23, p. 11018-11026, 2011. ISSN 0960-8524.

MARCILLA, A. *et al.* A review of thermochemical conversion of microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, n. 0, p. 11-19, 11// 2013. ISSN 1364-0321.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 217-232, 2010. ISSN 1364-0321.

MCGHEE, J. *et al.* **Temperature Measurement**. 2nd. 2001.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 47-54, 2002.

MEIER, D.; FAIX, O. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials — a review. **Bioresource Technology**, v. 68, n. 1, p. 71-77, 4// 1999. ISSN 0960-8524.

MENÉNDEZ, J. *et al.* Microwave heating processes involving carbon materials. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 1, p. 1-8, 2010. ISSN 0378-3820.

_____. Evidence of self-gasification during the microwave-induced pyrolysis of coffee hulls. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 1, p. 373-378, 2007. ISSN 0887-0624.

MIAO, X.; WU, Q. High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chlorella protothecoides*. **Journal of Biotechnology**, v. 110, n. 1, p. 85-93, 2004. ISSN 0168-1656.

MIAO, X.; WU, Q.; YANG, C. Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, n. 2, p. 855-863, 2004.

MIGUEL, G. S.; MAKIBAR, J.; FERNANDEZ-AKARREGI, A. R. Conversion of Wood into Liquid Fuels: A Review of the Science and Technology Behind the Fast Pyrolysis of Biomass. In: HAGGERTY, A. P. (Ed.). **Biomass Crops: Production**,

Energy and the Environment: Nova Science Publishers, Inc., 2011. cap. 1, ISBN 978 1 61209 398 7.

MIN, M. *et al.* Using wastewater for mass microalgae production as an energy crop. 2009, Reno, NV. p.1780-1786.

MINGOS, D. M. P. The applications of microwaves in chemical syntheses. **Research on Chemical Intermediates**, v. 20, n. 1, p. 85-91, // 1994. ISSN 09226168 .

MIURA, M. *et al.* Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, n. 1, p. 187-199, 2004. ISSN 0165-2370.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848-889, 2006. ISSN 0887-0624.

MULLEN, C. A. *et al.* Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 1, p. 67-74, 1// 2010. ISSN 0961-9534.

NICHOLAS, J., V.; WHITE, D., R. **Traceable Temperatures – An Introduction to Temperature Measurement and Calibration.** 2001.

NREL. **National Renewable Energy Laboratory. What is a biorefinery?.** 2007.

ORTEGA, E.; WATANABE, M.; CAVALETT, O. A Produção de Etanol em Micro e Mini-destilarias. 2006.

PAN, P. *et al.* The direct pyrolysis and catalytic pyrolysis of *Nannochloropsis* sp. residue for renewable bio-oils. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 12, p. 4593-4599, 2010. ISSN 0960-8524.

PARK, H. J. *et al.* Effects of the operating parameters on the production of bio-oil in the fast pyrolysis of Japanese larch. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, n. 1-3, p. 124-132, 2008. ISSN 1385-8947.

PICOU, L. A. **Rapid microwave drying of non-food agricultural feedstock for improved biofuel production.** 2012. Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science In The Department of Biological and Agricultural Engineering By Laura A. Picou BS, Louisiana State University, USA

RADLEIN, D. The Production of Chemicals From Fast Pyrolysis Bio-Oils. In: (Ed.). **Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook.** United Kingdom: Aston University, Bio-Energy Research Group, 1999. cap. 13, p.164-188.

RAMAKUMAR, R.; CHIRADEJA, P. Distributed generation and renewable energy systems.

ROCHA, J. D.; MESA PÉREZ, J. M.; CORTEZ, L. A. B. **Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa.** Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Alcool”. Itajubá: UNIFEI 2004.

RUAN, R. *et al.* Size matters: small distributed biomass energy production systems for economic viability. **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, v. I, n. Vol 1, No 1 (2008): IJABE, p. 64 - 68, 2008.

SHAH, A. *et al.* Physicochemical properties of bio-oil and biochar produced by fast pyrolysis of stored single-pass corn stover and cobs. **Bioresource Technology**, v. 125, n. 0, p. 348-352, 12// 2012. ISSN 0960-8524.

SOHI, S. P. *et al.* Chapter 2 - A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil. In: DONALD, L. S. (Ed.). *Advances in Agronomy: Academic Press*, v. Volume 105, 2010. p.47-82. ISBN 0065-2113.

SOLTES, E.; ELDER, T. **Pyrolysis, Organic from Biomass**. Boca Ratón, Florida: C:R:C: Press, 1983.

STERN, N. *Stern Review on The Economics of Climate Change. Executive Summary.*, London, 2006.

TAN, S. *et al.* Recent progress of catalytic pyrolysis of biomass by HZSM-5. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, n. 4, p. 641-650, 4// 2013. ISSN 1872-2067.

TANKSALE, A.; BELTRAMINI, J. N.; LU, G. M. A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 166-182, 2010. ISSN 1364-0321.

TAT, M. E.; VAN GERPEN, J. H. The Kinematic Viscosity of biodiesel and Its Blends With Diesel Fuel. **J. Am. Oil. Chem. Soc.**, v. 76, 1999.

THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S. *et al.* Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using H⁺ ZSM-5 catalyst. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 150-157, 2012. ISSN 0960-8524.

_____. Physicochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 21, p. 8389-8395, 11// 2010. ISSN 0960-8524.

THOSTENSON, E.; CHOU, T.-W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, n. 9, p. 1055-1071, 1999. ISSN 1359-835X.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, n. 9, p. 1055-1071, 9// 1999. ISSN 1359-835X.

THOSTENSON, E. T.; T.-W., C. **Microwave processing: fundamentals and applications, Composites: Part A 30**. 1999.

TORRI, C. *et al.* Investigation on catalytic pyrolysis of pine sawdust: Catalyst screening by Py-GC-MIP-AED. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, n. 1, p. 7-13, 2010. ISSN 0165-2370.

UDALOV, E. *et al.* Pyrolysis of liquid hexadecane with selective microwave heating of the catalyst. **Theoretical and Experimental Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 384-392, 2011. ISSN 0040-5760.

VAMVUKA, D. Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes - an overview. **International Journal of Energy Research**, v. 35, p. 835-862, 2011.

VAZ JÚNIOR, S. O Potencial e a Importância das Biorrefinarias para o Brasil. In: JR., S. V. (Ed.). **Biorrefinarias: Cenários e Perspectivas**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2011. cap. 1, p.17-25.

VENDERBOSCH, R. H.; PRINS, W. Fast pyrolysis technology development. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 4, n. 2, p. 178-208, 2010. ISSN 1932-1031.

WAN, Y. *et al.* Microwave-assisted pyrolysis of biomass: Catalysts to improve product selectivity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, n. 1, p. 161-167, 2009. ISSN 01652370.

_____. Microwave assisted pyrolysis of corn stover pellets with catalysts for bio-oil production and its component. **Nongye Gongcheng Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering**, v. 25, n. 4, p. 190-195, 2009. ISSN 10026819.

_____. Experimental investigation on microwave assisted pyrolysis of algae for rapid bio-oil production. **Nongye Gongcheng Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering**, v. 26, n. 1, p. 295-300, 2010. ISSN 10026819 .

WANG, J. *et al.* Pyrolysis of cotton stalk by microwave irradiation. 2008, Hefei. p.504-507.

WANG, L. *et al.* Aromatics and phenols from catalytic pyrolysis of Douglas fir pellets in microwave with ZSM-5 as a catalyst. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, n. 0, p. 194-200, 11// 2012. ISSN 0165-2370.

_____. Growing green microalgae for biofuel production in nutrient-rich centrate from municipal wastewater treatment plant. 2009, Reno, NV. p.1787-1800.

WANG, X. H. *et al.* Properties of gas and char from microwave pyrolysis of pine sawdust. **BioResources**, v. 4, n. 3, p. 946-959, 2009. ISSN 19302126 .

WILES, C.; WATTS, P. **Micro Reaction Technology in Organic Synthesis**. 2011.

WILLIAMS, P. T.; NUGRANAD, N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. **Energy**, v. 25, n. 6, p. 493-513, 6// 2000. ISSN 0360-5442.

WRIGHT, C. T. *et al.* Value of distributed preprocessing of biomass feedstocks to a bioenergy industry system. n. 9:12, 2006.

WRIGHT, M. M.; BROWN, R. C.; BOATENG, A. A. Distributed processing of biomass to bio oil for subsequent production of Fischer Tropsch liquids. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, n. 2(3):229-38, 2008.

WU, K.; PARK, H.-S.; WILLERT-PORADA, M. Pyrolysis of polyurethane by microwave hybrid heating for the processing of NiCr foams. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 212, n. 7, p. 1481-1487, 2012. ISSN 0924-0136.

XIE, Q. *et al.* Fast microwave-assisted catalytic gasification of biomass for syngas production and tar removal. **Bioresource Technology**, 2014. ISSN 0960-8524.

XIU, S. N. *et al.* Kinetics of fast pyrolysis of rice husks using an externally plasma-heated laminar entrained flow reactor. **ASABE - American Society of Agricultural and Biological Engineers**, v. 49, p. 1151-1157, 2006.

YAGMUR, E. *et al.* Effect of CuO receptor on the liquid yield and composition of oils derived from liquefaction of coals by microwave energy. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 11, p. 3043 - 3050, 2008. ISSN 0196-8904.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 5, p. 651-671, 3// 2004. ISSN 0196-8904.

YIN, C. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. **Bioresource Technology**, v. 120, p. 273-284, // 2012. ISSN 09608524 .

YU, F. *et al.* Physical and chemical properties of bio-oils from microwave pyrolysis of corn stover. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 137-140, n. 1-12, p. 957-970, 2007. ISSN 02732289.

_____. Biofuel production from corn residues by thermochemical conversion. 2007, Boston, MA.

YU, F.; RUAN, R.; STEELE, P. Microwave pyrolysis of corn stover. **Transactions of the ASABE**, v. 52, n. 5, p. 1595-1601, 2009. ISSN 00012351

YU, F.; STEELE, P. H.; RUAN, R. Microwave pyrolysis of corn cob and characteristics of the pyrolytic chars. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 32, n. 5, p. 475-484, 2010. ISSN 15567036.

ZHANG, B. *et al.* Catalytic conversion of microwave-assisted pyrolysis vapors. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 32, n. 18, p. 1756-1762, 2010. ISSN 15567036.

ZHAO, X. *et al.* Experiment on microwave pyrolysis of crop straw bale. **Nongye Gongcheng Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering**, v. 25, n. 10, p. 210-214, 2009. ISSN 10026819.

_____. Study on the characteristics of microwave pyrolysis process for straw bale. **Taiyangneng Xuebao/Acta Energiae Solaris Sinica**, v. 31, n. 1, p. 118-123, 2010. ISSN 02540096.

ZHOU, C. H. *et al.* Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 11, p. 5588-5617, 2011. ISSN 03060012.

ZOEBELEIN, H. **Dictionary of Renewable Resources**. Wiley, 2007.

Apêndice A – Composição do Bio-óleo de Microalgas

Chemicals in bio-oil from <i>Chlorella sp.</i> – with no catalyst	CAS Number	Area (%)	Molecular Formula	C (%)	Pondered C (%)	H (%)	Pondered H (%)	O (%)	Pondered O (%)	N (%)	Pondered N (%)
n-Hexadecanoic acid	000057-10-3	0.0283	C16H32O2	74.92	5.20	12.60	0.88	12.48	0.87	0.00	0.00
Acetic acid	000064-19-7	0.0273	C2H4O2	39.99	2.68	6.73	0.45	53.28	3.57	0.00	0.00
5-Isopropyl-2,4-imidazolidinedione	016935-34-5	0.0167	C6H10N2O2	50.68	2.08	7.10	0.29	22.51	0.93	19.71	0.81
Acetamide	000060-35-5	0.0145	C2H5NO	40.66	1.45	8.55	0.30	27.08	0.96	23.71	0.84
Phenol, 4-methyl-	000106-44-5	0.0141	C7H8O	77.73	2.68	7.47	0.26	14.79	0.51	0.00	0.00
Indole	000120-72-9	0.0112	C8H7N	82.01	2.25	6.03	0.17	0.00	0.00	11.96	0.33
Phenol	000108-95-2	0.0087	C6H6O	76.56	1.64	6.44	0.14	17.00	0.36	0.00	0.00
4-Pyridinol	000626-64-2	0.0080	C5H5NO	63.14	1.24	5.31	0.10	16.82	0.33	14.73	0.29
Hexadecenoic acid, Z-11-	002416-20-8	0.0079	C16H30O2	75.52	1.47	11.91	0.23	12.58	0.25	0.00	0.00
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	000108-01-0	0.0079	C4H11NO	53.88	1.05	12.46	0.24	17.95	0.35	15.71	0.31
3-Pyridinol, 6-methyl-	001121-78-4	0.0079	C6H7NO	66.03	1.28	6.48	0.13	14.66	0.28	12.84	0.25
9-Octadecyne	035365-59-4	0.0075	C18H34	86.29	1.59	13.71	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00
1H-Indole, 6-methyl-	003420-02-8	0.0061	C9H9N	82.39	1.23	6.93	0.10	0.00	0.00	10.68	0.16
2,5-Pyrrolidinedione	000123-56-8	0.0060	C4H5NO2	48.48	0.71	5.10	0.07	32.29	0.47	14.14	0.21
6-Octadecenoic acid, (Z)-	000593-39-5	0.0059	C18H34O2	76.52	1.10	12.15	0.17	11.33	0.16	0.00	0.00
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	000108-01-0	0.0058	C4H11NO	53.88	0.77	12.46	0.18	17.95	0.26	15.71	0.22
2-Pyrrolidinone	000616-45-5	0.0058	C4H7NO	56.44	0.80	8.31	0.12	18.80	0.27	16.46	0.23
Tridecane	000629-50-5	0.0054	C13H28	84.66	1.13	15.34	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	000108-01-0	0.0054	C4H11NO	53.88	0.71	12.46	0.16	17.95	0.24	15.71	0.21
3-Pyridinol, 2-methyl-	001121-25-1	0.0053	C6H7NO	66.03	0.86	6.48	0.08	14.66	0.19	12.84	0.17
2,3-Butanediol	000513-85-9	0.0045	C4H6O2	68.53	0.75	8.64	0.09	22.82	0.25	0.00	0.00
Propanamide	000079-05-0	0.0044	C16H30O2	75.52	0.83	11.91	0.13	12.58	0.14	0.00	0.00
Hexadecanamide	000629-54-9	0.0042	C4H11NO	53.88	0.56	12.46	0.13	17.95	0.19	15.71	0.16
Isocrotonic acid	000503-64-0	0.0042	C17H34O2	75.48	0.77	12.69	0.13	11.83	0.12	0.00	0.00
Hexadecenoic acid, Z-11-	002416-20-8	0.0041	C15H30O2	74.30	0.76	12.50	0.13	13.20	0.13	0.00	0.00
Acetamide, N,N-dimethyl-	000127-19-5	0.0041	C20H40O	80.98	0.81	13.62	0.14	5.39	0.05	0.00	0.00
3-Furanmethanol	004412-91-3	0.0041	C4H11NO	53.88	0.54	12.46	0.12	17.95	0.18	15.71	0.16
Pentanamide, 4-methyl-	001119-29-5	0.0039	C6H13NO	62.55	0.60	11.40	0.11	13.89	0.13	12.16	0.12
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	000108-01-0	0.0038	C6H12O2	62.02	0.59	10.43	0.10	27.54	0.26	0.00	0.00
Hexadecanoic acid, methyl ester	000112-39-0	0.0036	C5H5N	75.91	0.67	6.38	0.06	0.00	0.00	17.71	0.16
Pentadecanoic acid	001002-84-2	0.0035	C15H30O2	74.30	0.65	12.50	0.11	13.20	0.11	0.00	0.00
Tetradecanoic acid	000544-63-8	0.0035	C10H18	86.85	0.75	13.15	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00

Phytol	000150-86-7	0.0033	C4H11NO	53.88	0.44	12.46	0.10	17.95	0.15	15.71	0.13
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	000108-01-0	0.0033	C5H9NO	60.56	0.49	9.17	0.07	16.14	0.13	14.13	0.12
Bicyclo[5.1.0]oct-3-ene	000659-84-7	0.0033	C4H11NO	53.88	0.44	12.46	0.10	17.95	0.15	15.71	0.13
Pentanoic acid, 4-methyl-	000646-07-1	0.0033	C5H8N2O2	46.86	0.38	6.31	0.05	24.97	0.20	21.87	0.18
Benzenepropanoic acid	000501-52-0	0.0031	C3H6O2	48.63	0.37	8.18	0.06	43.19	0.33	0.00	0.00
Pentadecanenitrile	018300-91-9	0.0031	C6H6N2O	59.00	0.45	4.96	0.04	13.10	0.10	22.94	0.17
Pyridine	000110-86-1	0.0031	C5H6N2	63.79	0.48	6.44	0.05	0.00	0.00	29.77	0.22
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	000108-01-0	0.0030	C5H11NO	59.36	0.44	10.98	0.08	15.81	0.12	13.85	0.10
Cyclopentane, (3-methylbutylidene)-	053366-51-1	0.0030	C4H11NO	53.88	0.39	12.46	0.09	17.95	0.13	15.71	0.12
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	000108-01-0	0.0030	C11H16O2	73.28	0.53	8.96	0.07	17.75	0.13	0.00	0.00
2-Piperidinone	000675-20-7	0.0029	C5H9NO	60.56	0.44	9.17	0.07	16.14	0.12	14.13	0.10
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	000108-01-0	0.0027	C9H9N	82.39	0.56	6.93	0.05	0.00	0.00	10.68	0.07
2,4-Imidazolidinedione, 5,5-dimethyl-	000077-71-4	0.0027	C4H11NO	53.88	0.36	12.46	0.08	17.95	0.12	15.71	0.11
Pyrazine, 2-methoxy-3-(1-methylethyl)-	025773-40-4	0.0027	C8H12N2O	63.12	0.42	7.96	0.05	10.51	0.07	18.41	0.12
Propanoic acid	000079-09-4	0.0027	C3H6O2	48.63	0.32	8.18	0.05	43.19	0.29	0.00	0.00
Picolinamide	001452-77-3	0.0027	C6H6O	76.56	0.50	6.44	0.04	17.00	0.11	0.00	0.00
Pyrrrole	000109-97-7	0.0027	C4H5N	71.59	0.47	7.53	0.05	0.00	0.00	20.88	0.14
Benzyl nitrile	000140-29-4	0.0026	C8H7N	82.01	0.53	6.03	0.04	0.00	0.00	11.96	0.08
2-Aminopyridine	000504-29-0	0.0026	C5H6N2	63.79	0.40	6.44	0.04	0.00	0.00	29.77	0.19
Butanamide, 3-methyl-	000541-46-8	0.0026	C5H11NO	59.36	0.37	10.98	0.07	15.81	0.10	13.85	0.09
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	000108-01-0	0.0024	C4H11NO	53.88	0.32	12.46	0.07	17.95	0.11	15.71	0.09
2(4H)-Benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-, (R)-	017092-92-1	0.0024	C11H16O2	73.28	0.43	8.96	0.05	17.75	0.10	0.00	0.00
1H-Pyrrole-3-carbonitrile	007126-38-7	0.0023	C5H4N2	65.19	0.37	4.39	0.02	0.00	0.00	30.42	0.17
Dodecanoic acid	000143-07-7	0.0023	C12H24O2	71.93	0.41	12.10	0.07	15.97	0.09	0.00	0.00
Benzenepropanenitrile	000645-59-0	0.0023	C9H9N	82.39	0.47	6.93	0.04	0.00	0.00	10.68	0.06
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	000108-01-0	0.0022	C4H11NO	53.88	0.29	12.46	0.07	17.95	0.10	15.71	0.08
Indene	000095-13-6	0.0022	C9H8	93.04	0.49	6.96	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
Pyridine, 4-methyl-	000108-89-4	0.0021	C6H7N	77.37	0.40	7.59	0.04	0.00	0.00	15.04	0.08
1H-Indole, 2-methyl-	000095-20-5	0.0021	C9H9N	82.39	0.43	6.93	0.04	0.00	0.00	10.68	0.06
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	000108-01-0	0.0021	C4H11NO	53.88	0.28	12.46	0.06	17.95	0.09	15.71	0.08
Tetradecane	000629-59-4	0.0019	C14H30	84.73	0.40	15.27	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00

Trichloromethane	000067-66-3	0.0019	CHCl3	10.06	0.05	0.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Propanoic acid, 2-methyl-	000079-31-2	0.0019	C4H8O2	54.52	0.25	9.17	0.04	36.31	0.17	0.00	0.00
Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-	005654-86-4	0.0018	C11H18N2O2	62.82	0.28	8.64	0.04	15.22	0.07	13.32	0.06
Benzene, 1-ethenyl-3-methyl-	000100-80-1	0.0018	C9H10	91.45	0.41	8.55	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
Butanoic acid	000107-92-6	0.0018	C4H8O2	54.52	0.24	9.17	0.04	36.31	0.16	0.00	0.00
Dodecane	000112-40-3	0.0018	C12H26	84.59	0.37	15.41	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	000108-01-0	0.0018	C4H11NO	53.88	0.24	12.46	0.05	17.95	0.08	15.71	0.07
Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)-	001072-83-9	0.0017	C6H7NO	66.03	0.27	6.48	0.03	14.66	0.06	12.84	0.05
Pyridine, 2-methyl-	000109-06-8	0.0016	C6H7N	77.37	0.31	7.59	0.03	0.00	0.00	15.04	0.06
Pyridine, 2,3-dimethyl-	000583-61-9	0.0016	C7H9N	78.45	0.31	8.48	0.03	0.00	0.00	13.07	0.05
Acetamide, N-methyl-	000079-16-3	0.0016	C3H7NO	49.28	0.19	9.67	0.04	21.88	0.09	19.16	0.08
1H-Indole, 2,3-dimethyl-	000091-55-4	0.0015	C10H11N	82.70	0.31	7.65	0.03	0.00	0.00	9.65	0.04
Benzene, 1,3,5-trimethyl-	000108-67-8	0.0015	C9H12	89.92	0.33	10.08	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
Propanamide, 2-methyl-	000563-83-7	0.0014	C4H9NO	55.13	0.20	10.43	0.04	18.36	0.07	16.08	0.06
Toluene	000108-88-3	0.0014	C7H8	91.23	0.32	8.77	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
6-Octadecenoic acid, (Z)-	000593-39-5	0.0014	C18H34O2	76.52	0.26	12.15	0.04	11.33	0.04	0.00	0.00
Naphthalene, 2,3-dimethyl-	000581-40-8	0.0014	C12H12	92.24	0.31	7.76	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
Pyridine, 3-phenyl-	001008-88-4	0.0013	C11H9N	85.12	0.27	5.86	0.02	0.00	0.00	9.03	0.03
Benzene, 2-butenyl-	001560-06-1	0.0013	C10H12	90.83	0.28	9.17	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
N,N-Dimethyl-2-aminoethanol	000108-01-0	0.0012	C4H11NO	53.88	0.16	12.46	0.04	17.95	0.05	15.71	0.05
Dimethyl trisulfide	003658-80-8	0.0012	C2H6S3	19.02	0.06	4.80	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzene, 1-propenyl-	000637-50-3	0.0012	C9H10	91.45	0.28	8.55	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
1H-Imidazole, 2-ethyl-4-methyl-	000931-36-2	0.0012	C6H10N2	65.40	0.20	9.17	0.03	0.00	0.00	25.43	0.08
Butanamide	000541-35-5	0.0012	C4H9NO	55.13	0.16	10.43	0.03	18.36	0.05	16.08	0.05
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	000060-33-3	0.0012	C18H32O2	77.07	0.22	11.52	0.03	11.41	0.03	0.00	0.00
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	001192-62-7	0.0011	C6H6O2	65.44	0.18	5.50	0.02	29.06	0.08	0.00	0.00
Naphthalene, 1-methyl-	000090-12-0	0.0011	C11H10	92.90	0.26	7.10	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Pyrrolidine, 1-acetyl-	004030-18-6	0.0011	C6H11NO	63.67	0.18	9.82	0.03	14.14	0.04	12.38	0.03
Hexadecenoic acid, Z-11-	002416-20-8	0.0011	C16H30O2	75.52	0.21	11.91	0.03	12.58	0.03	0.00	0.00
2-Pyridinamine, 5-methyl-	001603-41-4	0.0011	C6H8N2	66.62	0.18	7.47	0.02	0.00	0.00	25.91	0.07
2-Hexadecene, 3,7,11,15-tetramethyl-, [R-[R*,R*-(E)]]-	014237-73-1	0.0011	C20H40	85.60	0.22	14.40	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
Naphthalene	000091-20-3	0.0011	C10H8	93.70	0.24	6.30	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Phenol, 4-(2-propenyl)-	000501-92-8	0.0011	C9H10O	80.55	0.21	7.53	0.02	11.92	0.03	0.00	0.00

Pentadecanoic acid	001002-84-2	0.0010	C15H30O2	74.30	0.19	12.50	0.03	13.20	0.03	0.00	0.00
Oxacyclododecan-2-one	001725-03-7	0.0010	C11H20O2	71.68	0.18	10.96	0.03	17.36	0.04	0.00	0.00
Octadecanoic acid	000057-11-4	0.0010	C18H36O2	75.98	0.19	12.78	0.03	11.25	0.03	0.00	0.00
1H-Pyrazole, 1-methyl-3-vinyl-	056342-53-1	0.0009	C5H6N2	63.79	0.14	6.44	0.01	0.00	0.00	29.77	0.07
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	000080-71-7	0.0009	C6H8O2	64.26	0.14	7.21	0.02	28.54	0.06	0.00	0.00
1H-Pyrrole, 2,5-dimethyl-	000625-84-3	0.0009	C6H9N	75.73	0.16	9.55	0.02	0.00	0.00	14.72	0.03
Phenol, 2-ethyl-4-methyl-	003855-26-3	0.0009	C9H12O	79.36	0.17	8.90	0.02	11.75	0.02	0.00	0.00
4-Tridecen-6-yne, (E)-	074744-43-7	0.0008	C13H22	87.54	0.18	12.46	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
Naphthalene, 1,2-dihydro-1,1,6-trimethyl-	030364-38-6	0.0008	C13H16	90.62	0.18	9.38	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Pyridine, 2,5-dimethyl-	000589-93-5	0.0008	C7H9N	78.45	0.15	8.48	0.02	0.00	0.00	13.07	0.03
Toluene	000108-88-3	0.0007	C7H8	91.23	0.16	8.77	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	002758-18-1	0.0007	C6H8O	74.95	0.13	8.40	0.01	16.64	0.03	0.00	0.00
Phenol, 3-methyl-	000108-39-4	0.0007	C7H8O	77.73	0.13	7.47	0.01	14.79	0.02	0.00	0.00
3-Pyridinecarbonitrile	000100-54-9	0.0007	C6H4N2	69.21	0.11	3.88	0.01	0.00	0.00	26.91	0.04
Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl-	000475-03-6	0.0006	C13H18	89.57	0.14	10.43	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-	002314-78-5	0.0006	C6H9NO2	56.67	0.09	7.15	0.01	25.17	0.04	11.02	0.02
cis,cis-7,10,-Hexadecadienal	056829-23-3	0.0006	C16H28O	81.27	0.12	11.96	0.02	6.77	0.01	0.00	0.00
Cyclododecane	000294-62-2	0.0006	C12H24	85.60	0.13	14.40	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Propanamide, N-methyl-	001187-58-2	0.0006	C4H9NO	55.13	0.08	10.43	0.02	18.36	0.03	16.08	0.02
1-Dodecene	000112-41-4	0.0006	C12H24	85.60	0.12	14.40	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Pyrazole, 1,4-dimethyl-	001072-68-0	0.0006	C5H8N2	62.45	0.09	8.40	0.01	0.00	0.00	29.14	0.04
Oleanitrile	1000308-88-1	0.0005	C18H33N	82.04	0.11	12.65	0.02	0.00	0.00	5.32	0.01
Undecane, 2,6-dimethyl-	017301-23-4	0.0005	C13H28	84.66	0.11	15.34	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
1H-Pyrrole, 2-methyl-	000636-41-9	0.0005	C5H7N	74.02	0.09	8.71	0.01	0.00	0.00	17.27	0.02
1,4,8-Dodecatriene, (E,E,E)-	024252-85-5	0.0005	C12H20	87.71	0.11	12.29	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Formamide	000075-12-7	0.0005	CH3NO	26.66	0.03	6.73	0.01	35.52	0.04	31.10	0.04
2-Cyclohexen-1-one, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-, O-methyloxime, (+)-	057397-12-3	0.0005	C11H17NO	73.69	0.08	9.58	0.01	8.92	0.01	7.81	0.01
Decahydro-4,4,8,9,10-pentamethylnaphthalene	080655-44-3	0.0005	C15H28	86.43	0.10	13.57	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Aniline	000062-53-3	0.0004	C6H7N	77.37	0.08	7.59	0.01	0.00	0.00	15.04	0.02
Trichloromethane	000067-66-3	0.0004	CHCl3	10.06	0.01	0.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Benzoxazole, 2-methyl-	000095-21-6	0.0003	C8H7NO	72.15	0.06	5.31	0.00	12.02	0.01	10.52	0.01
Pyridine, 3-methoxy-	007295-76-3	0.0003	C6H7NO	66.03	0.06	6.48	0.01	14.66	0.01	12.84	0.01
1H-Pyrrole, 3-methyl-	000616-43-3	0.0003	C5H7N	74.02	0.06	8.71	0.01	0.00	0.00	17.27	0.01
1-Pentadecene	013360-61-7	0.0003	C15H30	85.60	0.07	14.40	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Ethyl alcohol	000064-17-5	0.0003	C2H6O	52.13	0.04	13.15	0.01	34.72	0.03	0.00	0.00
1H-Indene, 1-methyl-	000767-59-9	0.0003	C10H10	92.24	0.07	7.76	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
E,E-9,11-Hexadecadien-1-ol	1000130-90-2	0.0003	C16H30O	80.58	0.06	12.71	0.01	6.71	0.01	0.00	0.00
Benzonitrile, 3-methyl-	000620-22-4	0.0003	C8H7N	82.01	0.05	6.03	0.00	0.00	0.00	11.96	0.01
2-Methylindene	002177-47-1	0.0002	C10H10	92.24	0.05	7.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Trichloromethane	000067-66-3	0.0002	CHCl3	92.24	0.05	7.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2-Methylindene	002177-47-1	0.0002	C10H10	92.24	0.05	7.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Naphthalene, decahydro-2-methyl-	002958-76-1	0.0002	C11H20	86.74	0.03	13.26	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
2-Naphthalenemethanol, decahydro-5-methylene-8-vinyl-	002221-71-8	0.0001	C14H22O	81.48	0.03	10.77	0.00	7.75	0.00	0.00	0.00
4-Undecene, 4-methyl-, (Z)-	074630-57-2	0.0001	C12H24	85.60	0.02	14.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Decahydro-4,4,8,9,10-pentamethylnaphthalene	080655-44-3	0.0001	C15H28	86.43	0.01	13.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzenamine, 2,4,6-trimethyl-	000088-05-1	0.0001	C9H13N	79.93	0.01	9.71	0.00	0.00	0.00	10.36	0.00
Total		0.4070		C (%)	65.70	H (%)	9.34	O (%)	15.78	N (%)	8.45
Chemicals in bio-oil from <i>Chlorella sp.</i> – with catalyst	CAS Number	Area (%)	Molecular Formula	C (%)	Pondered C (%)	H (%)	Pondered H (%)	O (%)	Pondered O (%)	N (%)	Pondered N (%)
Acetamide	000060-35-5	0.0089	C2H5NO	0.41	0.03	0.09	0.01	0.27	0.02	0.24	0.01
Aniline	000062-53-3	0.0005	C6H7N	0.77	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00
Ethyl alcohol	000064-17-5	0.0012	C2H6O	0.52	0.00	0.13	0.00	0.35	0.00	0.00	0.00
Acetic acid	000064-19-7	0.0294	C2H4O2	0.40	0.08	0.07	0.01	0.53	0.11	0.00	0.00
Benzenecarboxylic acid	000065-85-0	0.0007	C7H6O2	0.69	0.00	0.05	0.00	0.26	0.00	0.00	0.00
Formamide	000075-12-7	0.0006	CH3NO	0.27	0.00	0.07	0.00	0.36	0.00	0.31	0.00
Propanamide	000079-05-0	0.0015	C16H30O2	0.76	0.01	0.12	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00
Propanoic acid	000079-09-4	0.0055	C3H6O2	0.49	0.02	0.08	0.00	0.43	0.02	0.00	0.00
Acetamide, N-methyl-	000079-16-3	0.0012	C3H7NO	0.49	0.00	0.10	0.00	0.22	0.00	0.19	0.00
Propanoic acid, 2-methyl-	000079-31-2	0.0016	C4H8O2	0.55	0.01	0.09	0.00	0.36	0.00	0.00	0.00
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	000080-71-7	0.0006	C6H8O2	0.64	0.00	0.07	0.00	0.29	0.00	0.00	0.00
1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	000083-33-0	0.0001	C9H8O	0.82	0.00	0.06	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00
1H-Indole, 3-methyl-	000083-34-1	0.0013	C9H9N	0.82	0.01	0.07	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00

1H-Isoindole-1,3(2H)-dione	000085-41-6	0.0001	C8H5NO2	0.65	0.00	0.03	0.00	0.22	0.00	0.10	0.00
Benzenamine, 2-methoxy-	000090-04-0	0.0003	C7H9NO	0.68	0.00	0.07	0.00	0.13	0.00	0.11	0.00
3-Pyridinecarbonitrile	000100-54-9	0.0005	C6H4N2	0.69	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.27	0.00
2-Pyridinecarbonitrile	000100-70-9	0.0009	C6H4N2	0.69	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.27	0.00
Pyridine, 2-ethyl-	000100-71-0	0.0012	C7H9N	0.78	0.01	0.08	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00
Benzene, 1-ethenyl-3-methyl-	000100-80-1	0.0003	C9H10	0.91	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Phenylpropanamide	000102-93-2	0.0003	C9H11NO	0.72	0.00	0.07	0.00	0.11	0.00	0.09	0.00
Benzeneacetamide	000103-81-1	0.0005	C8H9NO	0.71	0.00	0.07	0.00	0.12	0.00	0.10	0.00
Pentanoic acid, 3-methyl-	000105-43-1	0.0010	C6H12O2	0.62	0.00	0.10	0.00	0.28	0.00	0.00	0.00
Phenol, 4-methyl-	000106-44-5	0.0042	C7H8O	0.78	0.02	0.07	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00
Butanoic acid	000107-92-6	0.0013	C4H8O2	0.55	0.00	0.09	0.00	0.36	0.00	0.00	0.00
2-Butenoic acid, (E)-	000107-93-7	0.0022	C4H6O2	0.56	0.01	0.07	0.00	0.37	0.01	0.00	0.00
Phenol, 3-methyl-	000108-39-4	0.0002	C7H8O	0.78	0.00	0.07	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00
2-Amino-4-methylpyrimidine	000108-52-1	0.0004	C5H7N3	0.55	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.39	0.00
Benzene, 1,3,5-trimethyl-	000108-67-8	0.0006	C9H12	0.90	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzene, 1,3,5-trimethyl-	000108-67-8	0.0004	C9H12	0.90	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pyridine, 4-methyl-	000108-89-4	0.0010	C6H7N	0.77	0.01	0.08	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00
Phenol	000108-95-2	0.0049	C6H6O	0.77	0.03	0.06	0.00	0.17	0.01	0.00	0.00
Pyridine, 3-methyl-	000108-99-6	0.0018	C9H8	0.93	0.01	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3-Pyridinol	000109-00-2	0.0045	C5H5NO	0.63	0.02	0.05	0.00	0.17	0.01	0.15	0.00
Pyridine, 2-methyl-	000109-06-8	0.0021	C6H7N	0.77	0.01	0.08	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00
2-Pyrimidinamine	000109-12-6	0.0004	C4H5N3	0.72	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00
Pentanoic acid	000109-52-4	0.0005	C5H10O2	0.59	0.00	0.10	0.00	0.31	0.00	0.00	0.00
Pyrrole	000109-97-7	0.0021	C4H5N	0.72	0.01	0.08	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00
Butanedinitrile	000110-61-2	0.0006	C4H4N2	0.60	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.35	0.00
Pyridine	000110-86-1	0.0066	C5H6N2	0.64	0.03	0.06	0.00	0.00	0.00	0.30	0.01
Pyridine	000110-86-1	0.0003	C5H6N2	0.64	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.30	0.00
Hexadecanoic acid, methyl ester	000112-39-0	0.0002	C5H5N	0.76	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00
Dodecane	000112-40-3	0.0008	C12H26	0.85	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Maltol	000118-71-8	0.0011	C6H6O3	0.57	0.00	0.05	0.00	0.38	0.00	0.00	0.00
Indole	000120-72-9	0.0026	C8H7N	0.82	0.01	0.06	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00
Pyrazine, 2,5-dimethyl-	000123-32-0	0.0006	C6H8N2	0.67	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.26	0.00
2,5-Pyrrolidinedione	000123-56-8	0.0039	C4H5NO2	0.48	0.01	0.05	0.00	0.32	0.01	0.14	0.00
Acetamide, N,N-dimethyl-	000127-19-5	0.0016	C20H40O	0.81	0.01	0.14	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00

1H-Benzotriazole, 5-methyl-	000136-85-6	0.0002	C7H7N3	0.63	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.32	0.00
Benzyl nitrile	000140-29-4	0.0014	C8H7N	0.82	0.01	0.06	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00
2(1H)-Pyridinone	000142-08-5	0.0012	C5H5NO	0.63	0.01	0.05	0.00	0.17	0.00	0.15	0.00
1,2,4-Triazine-3,5(2H,4H)-dione	000461-89-2	0.0024	C4H9NO	0.55	0.01	0.10	0.00	0.18	0.00	0.16	0.00
Benzenepropanoic acid	000501-52-0	0.0010	C3H6O2	0.49	0.00	0.08	0.00	0.43	0.00	0.00	0.00
Isocrotonic acid	000503-64-0	0.0006	C17H34O2	0.75	0.00	0.13	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00
Butanamide, 3-methyl-	000541-46-8	0.0013	C5H11NO	0.59	0.01	0.11	0.00	0.16	0.00	0.14	0.00
Pyridine, 2,3-dimethyl-	000583-61-9	0.0008	C7H9N	0.78	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00
Carbamic acid, methyl ester	000598-55-0	0.0004	C2H5NO2	0.32	0.00	0.07	0.00	0.43	0.00	0.19	0.00
2-Pyrrolidinone	000616-45-5	0.0036	C4H7NO	0.56	0.01	0.08	0.00	0.19	0.00	0.16	0.00
1H-Pyrrole, 2,5-dimethyl-	000625-84-3	0.0007	C6H9N	0.76	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00
1,3,5,7-Cyclooctatetraene	000629-20-9	0.0005	C8H8	0.92	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tetradecane	000629-59-4	0.0009	C14H30	0.85	0.01	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pentadecane	000629-62-9	0.0007	C15H32	0.85	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1H-Pyrrole, 2-methyl-	000636-41-9	0.0008	C5H7N	0.74	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00
1H-Pyrrole, 2-methyl-	000636-41-9	0.0006	C5H7N	0.74	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00
Benzenepropanenitrile	000645-59-0	0.0006	C9H9N	0.82	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00
Pentanoic acid, 4-methyl-	000646-07-1	0.0026	C5H8N2O2	0.47	0.01	0.06	0.00	0.25	0.00	0.22	0.00
2-Piperidinone	000675-20-7	0.0014	C5H9NO	0.61	0.01	0.09	0.00	0.16	0.00	0.14	0.00
2-Pyrimidinamine, 4,6-dimethyl-	000767-15-7	0.0001	C6H9N3	0.58	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.34	0.00
2-Pyrrolidinone, 1-methyl-	000872-50-4	0.0006	C5H9NO	0.61	0.00	0.09	0.00	0.16	0.00	0.14	0.00
Methyl 4-hydroxybutanoate	000925-57-5	0.0006	C5H10O3	0.51	0.00	0.09	0.00	0.41	0.00	0.00	0.00
Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)-	001072-83-9	0.0008	C6H7NO	0.66	0.00	0.06	0.00	0.15	0.00	0.13	0.00
Pentanamide, 4-methyl-	001119-29-5	0.0013	C6H13NO	0.63	0.01	0.11	0.00	0.14	0.00	0.12	0.00
3-Pyridinol, 2-methyl-	001121-25-1	0.0010	C6H7NO	0.66	0.00	0.06	0.00	0.15	0.00	0.13	0.00
3-Pyridinol, 6-methyl-	001121-78-4	0.0020	C6H7NO	0.66	0.01	0.06	0.00	0.15	0.00	0.13	0.00
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	001192-62-7	0.0005	C6H6O2	0.65	0.00	0.06	0.00	0.29	0.00	0.00	0.00
Picolinamide	001452-77-3	0.0012	C6H6O	0.77	0.01	0.06	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00
Undecanenitrile	002244-07-7	0.0001	C11H21N	0.79	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00
2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-	002314-78-5	0.0004	C6H9NO2	0.57	0.00	0.07	0.00	0.25	0.00	0.11	0.00
Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	003891-98-3	0.0005	C15H32	0.85	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3-Furanmethanol	004412-91-3	0.0007	C4H11NO	0.54	0.00	0.12	0.00	0.18	0.00	0.16	0.00
Pyrrole-2-carboxamide	004551-72-8	0.0007	C5H6N2O	0.55	0.00	0.06	0.00	0.15	0.00	0.25	0.00
Acetamide, N-3-pyridinyl-	005867-45-8	0.0003	C7H8N2O	0.62	0.00	0.06	0.00	0.12	0.00	0.21	0.00

Pyridine, 3-methoxy-	007295-76-3	0.0002	C6H7NO	0.66	0.00	0.06	0.00	0.15	0.00	0.13	0.00
1H-Pyrrole-2-carbonitrile	009513-94-4	0.0005	C5H4N2	0.65	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.30	0.00
5-Ethylhydantoin	015414-82-1	0.0011	C5H8N2O2	0.47	0.00	0.06	0.00	0.25	0.00	0.22	0.00
2(4H)-Benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-, (R)-	017092-92-1	0.0002	C11H16O2	0.73	0.00	0.09	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00
Undecane, 2,6-dimethyl-	017301-23-4	0.0004	C13H28	0.85	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pentadecanenitrile	018300-91-9	0.0033	C15H29N	0.81	0.02	0.13	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00
Pentadecanenitrile	018300-91-9	0.0003	C15H29N	0.81	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00
Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-	019179-12-5	0.0008	C7H10N2O2	0.55	0.00	0.07	0.00	0.21	0.00	0.18	0.00
Naphthalene, 1,2-dihydro-1,1,6-trimethyl-	030364-38-6	0.0003	C13H16	0.91	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2-Oxo-1-methyl-3-isopropylpyrazine	078210-68-1	0.0007	C8H12N2O	0.63	0.00	0.08	0.00	0.11	0.00	0.18	0.00
1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose	1000098-14-8	0.0007	C6H8O4	0.50	0.00	0.06	0.00	0.44	0.00	0.00	0.00
Tricyclo[3.1.0.0(2,4)]hex-3-ene-3-carbonitrile	103495-51-8	0.0003	C7H5N	0.82	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00
2-Isobutylideneamino-3-methylbutyronitrile	125213-17-4	0.0004	C9H16N2	0.71	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00
Total		0.1446		C (%)	59.27	H (%)	7.75	O (%)	23.52	N (%)	9.46
Chemicals in bio-oil from <i>Nannochloropsis</i> - with no catalyst	CAS Number	Area (%)	Molecular Formula	C (%)	Pondered C (%)	H (%)	Pondered H (%)	O (%)	Pondered O (%)	N (%)	Pondered N (%)
Styrene	000100-42-5	0.0515	C8H8	0.92	0.11	0.08	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Indole	000120-72-9	0.0412	C8H7N	0.82	0.08	0.06	0.01	0.00	0.00	0.12	0.01
Phenol	000108-95-2	0.0400	C6H6O	0.77	0.07	0.06	0.01	0.17	0.02	0.00	0.00
Benzyl nitrile	000140-29-4	0.0300	C8H7N	0.82	0.06	0.06	0.00	0.00	0.00	0.12	0.01
2-Piperidinone	000675-20-7	0.0268	C5H9NO	0.61	0.04	0.09	0.01	0.16	0.01	0.14	0.01
p-Xylene	000106-42-3	0.0179	C8H10	0.90	0.04	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Naphthalene	000091-20-3	0.0167	C10H8	0.94	0.04	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1H-Indole, 5-methyl-	000614-96-0	0.0161	C9H9N	0.82	0.03	0.07	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00
Indene	000095-13-6	0.0153	C9H8	0.93	0.03	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Phytol	000150-86-7	0.0148	C4H11NO	0.54	0.02	0.12	0.00	0.18	0.01	0.16	0.01
1-Undecene	000821-95-4	0.0145	C11H22	0.86	0.03	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Naphthalene, 1-methyl-	000090-12-0	0.0133	C11H10	0.93	0.03	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Ethylbenzene	000100-41-4	0.0127	C8H10	0.90	0.03	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl-	000475-03-6	0.0117	C13H18	0.90	0.02	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Acetamide	000060-35-5	0.0107	C2H5NO	0.41	0.01	0.09	0.00	0.27	0.01	0.24	0.01
Pentadecanenitrile	018300-91-9	0.0107	C6H6N2O	0.59	0.01	0.05	0.00	0.13	0.00	0.23	0.01
Phenol, 2-methyl-	000095-48-7	0.0102	C7H8O	0.78	0.02	0.07	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00
Pyridine, 3-methyl-	000108-99-6	0.0101	C9H8	0.93	0.02	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1H-Indene, 1-methyl-	000767-59-9	0.0093	C10H10	0.92	0.02	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzene, 2-butenyl-	001560-06-1	0.0064	C10H12	0.91	0.01	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzene, 1-butenyl-	000622-76-4	0.0059	C10H10	0.92	0.01	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tridecane	000629-50-5	0.0054	C13H28	0.85	0.01	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Naphthalene, 2,7-dimethyl-	000582-16-1	0.0051	C12H12	0.92	0.01	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Naphthalene, 1,5-dimethyl-	000571-61-9	0.0047	C12H12	0.92	0.01	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1-Tridecene	002437-56-1	0.0045	C13H26	0.86	0.01	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pentadecanenitrile	018300-91-9	0.0044	C15H29N	0.81	0.01	0.13	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00
1H-Pyrrole, 2,5-dimethyl-	000625-84-3	0.0042	C6H9N	0.76	0.01	0.10	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00
9-Octadecyne	035365-59-4	0.0036	C18H34	0.86	0.01	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Dodecanamide	001120-16-7	0.0034	C12H25NO	0.72	0.01	0.13	0.00	0.08	0.00	0.07	0.00
Butyrolactone	000096-48-0	0.0028	C4H6O2	0.56	0.00	0.07	0.00	0.37	0.00	0.00	0.00
Pyridine, 3,5-dimethyl-	000591-22-0	0.0025	C7H9N	0.78	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00
2-Hexadecene, 3,7,11,15-tetramethyl-, [R-[R*,R*-(E)]]-	014237-73-1	0.0023	C20H40	0.86	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9-Octadecenamide, (Z)-	000301-02-0	0.0022	C18H35NO	0.77	0.00	0.13	0.00	0.06	0.00	0.05	0.00
2-Butanone, 4-(2,2,6-trimethylcyclohexyl)-	006138-85-8	0.0021	C13O	0.91	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00
7,8-Diphenylbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene	054049-09-1	0.0020	C21H18	0.93	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hexadecanoic acid, methyl ester	000112-39-0	0.0020	C17H34O2	0.75	0.00	0.13	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00
Heptadecanenitrile	005399-02-0	0.0011	C17H33N	0.81	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00
Total		0.4382		C (%)	81.65	H (%)	8.20	O (%)	4.90	N (%)	5.25
Chemicals in bio-oil from <i>Nannochloropsis</i> – with catalyst	CAS Number	Area (%)	Molecular Formula	C (%)	Pondered C (%)	H (%)	Pondered H (%)	O (%)	Pondered O (%)	N (%)	Pondered N (%)
2,4-Imidazolidinedione, 5-methyl-	000616-03-5	0.1278	C4H6N2O2	0.42	0.09	0.05	0.01	0.28	0.06	0.25	0.06
Phenol	000108-95-2	0.0949	C6H6O	0.77	0.13	0.06	0.01	0.17	0.03	0.00	0.00
Acetamide	000060-35-5	0.0815	C2H5NO	0.41	0.06	0.09	0.01	0.27	0.04	0.24	0.03

Benzyl nitrile	000140-29-4	0.0303	C8H7N	0.82	0.04	0.06	0.00	0.00	0.00	0.12	0.01
2-Aminopyridine	000504-29-0	0.0291	C5H6N2	0.64	0.03	0.06	0.00	0.00	0.00	0.30	0.02
Indole	000120-72-9	0.0276	C8H7N	0.82	0.04	0.06	0.00	0.00	0.00	0.12	0.01
Pyridine, 3-methyl-	000108-99-6	0.0246	C6H7N	0.77	0.03	0.08	0.00	0.00	0.00	0.15	0.01
Propanamide	000079-05-0	0.0242	C3H7NO	0.49	0.02	0.10	0.00	0.22	0.01	0.19	0.01
Picolinamide	001452-77-3	0.0213	C6H6N2O	0.59	0.02	0.05	0.00	0.13	0.00	0.23	0.01
Butyrolactone	000096-48-0	0.0204	C4H6O2	0.56	0.02	0.07	0.00	0.37	0.01	0.00	0.00
2-Furanmethanol	000098-00-0	0.0173	C5H6O2	0.61	0.02	0.06	0.00	0.33	0.01	0.00	0.00
2-Pyridinamine, 3-methyl-	001603-40-3	0.0126	C6H8N2	0.67	0.01	0.07	0.00	0.00	0.00	0.26	0.01
3,4,5-Trimethylpyrazole	005519-42-6	0.0114	C6H10N2	0.65	0.01	0.09	0.00	0.00	0.00	0.25	0.01
Pyrazine, trimethyl-	014667-55-1	0.0113	C7H10N2	0.69	0.01	0.08	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00
2-Aminopyridine	000504-29-0	0.0105	C5H6N2	0.64	0.01	0.06	0.00	0.00	0.00	0.30	0.01
2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	002758-18-1	0.0099	C6H8O	0.75	0.01	0.08	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00
Aniline	000062-53-3	0.0085	C6H7N	0.77	0.01	0.08	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00
Benzophenone	000119-61-9	0.0041	C13H10O	0.86	0.01	0.06	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00
Total		0.5671		C (%)	59.75	H (%)	6.75	O (%)	17.16	N (%)	16.34

Apêndice B – Projeto e Construção da Planta de Pirólise

Projeto e Construção da Planta de Pirólise Rápida

Nesta tese são apresentados resultados iniciais da tecnologia de pirólise rápida de biomassa com aquecimento por micro-ondas. Os experimentos apresentados nos Capítulos 3, 4 e 5 foram realizados durante o estágio de doutorado no *Department of Biofuels and Biosystems Engineering*, da *University of Minnesota*. Conforme apresentado nas conclusões do Capítulo 6, a utilização de absorvedores no processo de aquecimento de micro-ondas abre todo um ramo de pesquisas a serem desenvolvidas para a sua efetiva utilização.

Em 2012, o GIMSCOP iniciou a construção de uma planta de pirólise rápida em escala de bancada nas dependências do DEQUI/UFRGS. Essa planta será empregada para dar continuidade das pesquisas em pirólise rápida, com foco principal nos itens listados em sugestões para trabalhos futuros, no item 6.2 dessa tese. Aqui, serão descritas as premissas, os principais itens do projeto e da construção dessa unidade.

B1. Premissas

Para o estudo da pirólise rápida e dos seus produtos, uma planta em escala de bancada foi construída. As principais premissas para o projeto da unidade compreendem uma série de requisitos para garantir a flexibilidade e segurança de operação da planta, e o atendimento das necessidades do processo. Os principais critérios considerados são:

B1.1. Unidade Flexível

A unidade deveria ser multipropósito, possibilitando o processamento de diferentes biomassas, tais como as residuais e microalgas; e também estudar o efeito da variação nas condições e parâmetros de operação. As principais premissas nesse critério são:

- a) possibilidade de processamento de diferentes biomassas;
- b) o uso de aquecimento convencional ou por micro-ondas;
- c) possibilidade de integração de catalisadores ao processo.

Microalgas e biomassas residuais serão processadas na unidade. Assim, a unidade foi projetada de forma a comportar a operação com uma faixa ampla de granulometrias para as biomassas, sendo também necessário um sistema de

alimentação robusto.

Quanto ao aquecimento, a unidade utiliza as duas formas de aquecimento do reator, aquecimento resistivo convencional ou por micro-ondas.

B1.2. Segurança de Operação

O processo opera em elevadas temperaturas (tipicamente entre 400 e 600 °C), e forma produtos com propriedades combustíveis. Assim, a planta requer atenção quanto aos requisitos de segurança, sendo os principais:

- a) sistema de controle e supervisor para os equipamentos críticos do processo;
- b) sistema de intertravamento para segurança;
- c) sistema de exaustão de voláteis.

B1.3. Atendendo aos Requisitos de Processo

O rendimento do processo depende fundamentalmente de parâmetros do processo, tais como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência, mas também está associado às características do material processado, como granulometria e umidade. Desta forma, o controle de processos é muito importante. Os principais requisitos de projeto são:

- a) controle sobre a taxa de aquecimento;
- b) controle sobre a temperatura;
- c) controle sobre a vazão de gases;
- d) rápida condensação e recuperação dos voláteis;
- e) separação eficiente de particulados.

Algumas restrições quanto aos materiais de construção são também impostas pelas características do produto, que pode apresentar elevada acidez e abrasividade.

B2. Projeto e Construção da Unidade

Para a concepção do projeto, inicialmente dividiu-se o processo em três etapas distintas: o pré-processamento da matéria-prima, a pirólise da biomassa e a recuperação dos produtos. A Figura B1 apresenta essas principais etapas, cujas diretrizes e desafios encontrados são discutidos nesse capítulo.

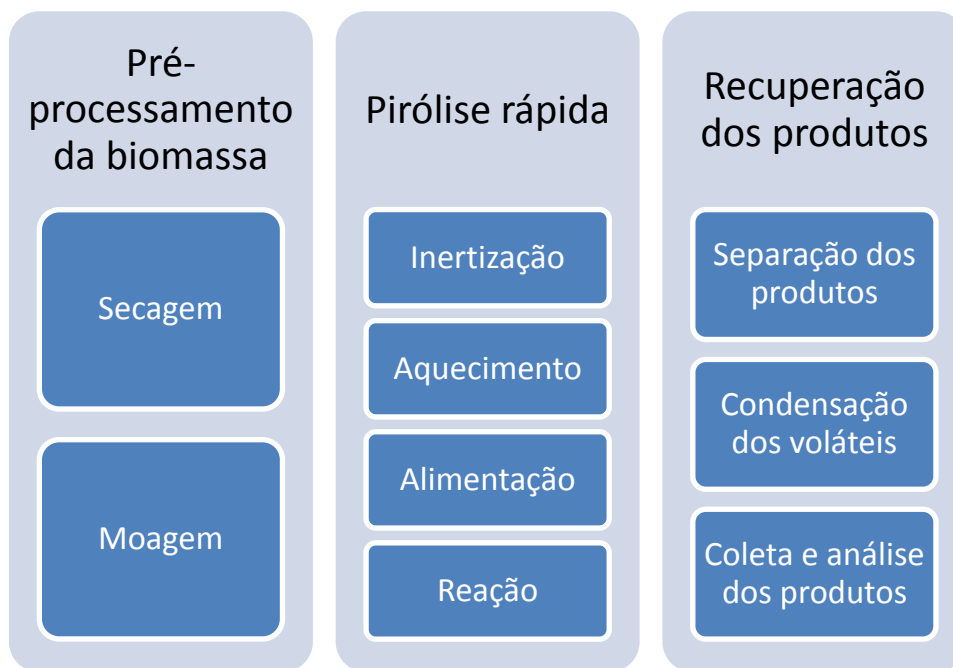


Figura B1: Etapas do processo de pirólise rápida.

Dentro do pré-processamento encontram-se as etapas de secagem e moagem da biomassa. Com a secagem deseja-se reduzir o teor de água presente no bio-óleo. Na literatura, normalmente se considera até 12% de umidade, uma vez que essa é a umidade até a qual a biomassa pode ser armazenada sem sua deterioração e ataque por micro-organismos, sendo também facilmente alcançável pelos tradicionais métodos de secagem a custos energéticos relativamente baixos. A redução da umidade a níveis inferiores requer a utilização de processos mais avançados de secagem (por exemplo, liofilização) e envolvem elevados custos. Quanto à granulometria das partículas, recomenda-se que seja baixa, de modo a contribuir para elevadas taxas de aquecimento. Tamanhos típicos de partículas alimentadas em unidades com escala de bancada estão na faixa de 0,1 a $3 \cdot 10^{-3}$ m. A correta caracterização granulométrica é essencial para o projeto e correto funcionamento do sistema.

No caso do uso de microalgas como matéria-prima do processo, se por um lado a etapa de moagem não é requerida, visto que a granulometria das células pode ser na ordem de micrômetros, a etapa de secagem pode mostrar-se como um desafio. Como essa biomassa tem natureza altamente hidrofílica, mesmo com a utilização de amostras liofilizadas para os testes de bancada, o teor de umidade tende a aumentar conforme é manuseada, exigindo assim um maior cuidado na manipulação para não alterar o teor inicial de umidade, e conseqüentemente a reprodutibilidade dos experimentos.

A etapa da pirólise rápida propriamente dita é a mais complexa, englobando a inertização do sistema, as formas de alimentação e aquecimento da biomassa, e a reação. Para a inertização do sistema, deve-se garantir a perfeita vedação, e para isso gases inertes são usados para a retirada completa do oxigênio inicialmente presente. O

emprego de diferentes gases é previsto, possibilitando a alimentação de misturas gasosas e, quando catalisadores sejam utilizados, é prevista também a alimentação de ar para regeneração desses ao longo do processo. Quanto ao aquecimento da biomassa, uma das premissas da unidade é que possibilitasse tanto o aquecimento resistivo, como o uso de micro-ondas, sendo esse também um diferencial da planta. A alimentação de biomassa ao reator também influencia na taxa de aquecimento. Na literatura verificou-se que os transportes pneumático, pistonado e por meio de rosca, são os métodos mais empregados. Por fim, no projeto do reator, o principal equipamento do processo, é prevista a possibilidade de variar as condições térmicas, do uso de catalisadores, garantir elevadas taxas de aquecimento e curtos tempos de residência dos voláteis.

Outras questões mostraram-se desafiadoras: no caso do aquecimento resistivo, deveria ser garantida a distribuição e aquecimento homogêneo dos gases de arraste, com controle de temperatura e vazão. A alimentação da biomassa deveria ser eficiente, permitindo a dosagem e injeção completa da amostra, sem causar entupimento, e ainda mantendo a umidade inicial da biomassa.

Na etapa de recuperação dos produtos, deveriam ser verificadas as questões de separação e coleta dos particulados provenientes da reação e da biomassa que não foi craqueada. Na literatura verificou-se que os equipamentos mais empregados são os ciclones. Além de questões do rápido resfriamento e condensação de voláteis para a separação das fases líquida e gasosa, que tem se mostrado um dos maiores desafios do processo de pirólise rápida; e do sistema de coleta o bio-óleo e gases para análises qualitativas e quantitativas.

A partir dessas premissas, foi concebido o projeto da planta laboratorial multipropósito, dotada de um sistema de alimentação de gases, que possibilita o compartilhamento da alimentação de gases com uma planta de cultivo de microalgas, que opera desde 2009 no LACIP II (Gris, 2011); dois reatores de pirólise, um com aquecimento resistivo (RAR), e outro que possibilita o uso de micro-ondas (RARMO); um ciclone (CIC1) para a separação e coleta de particulados, condensador (COND1) para coleta de bio-óleo, um sistema de coleta, queima e exaustão de gases, além de um sistema de aquisição de dados e controle de temperatura, vazão e pressão. Um esquema da planta é apresentado na Figura B2.

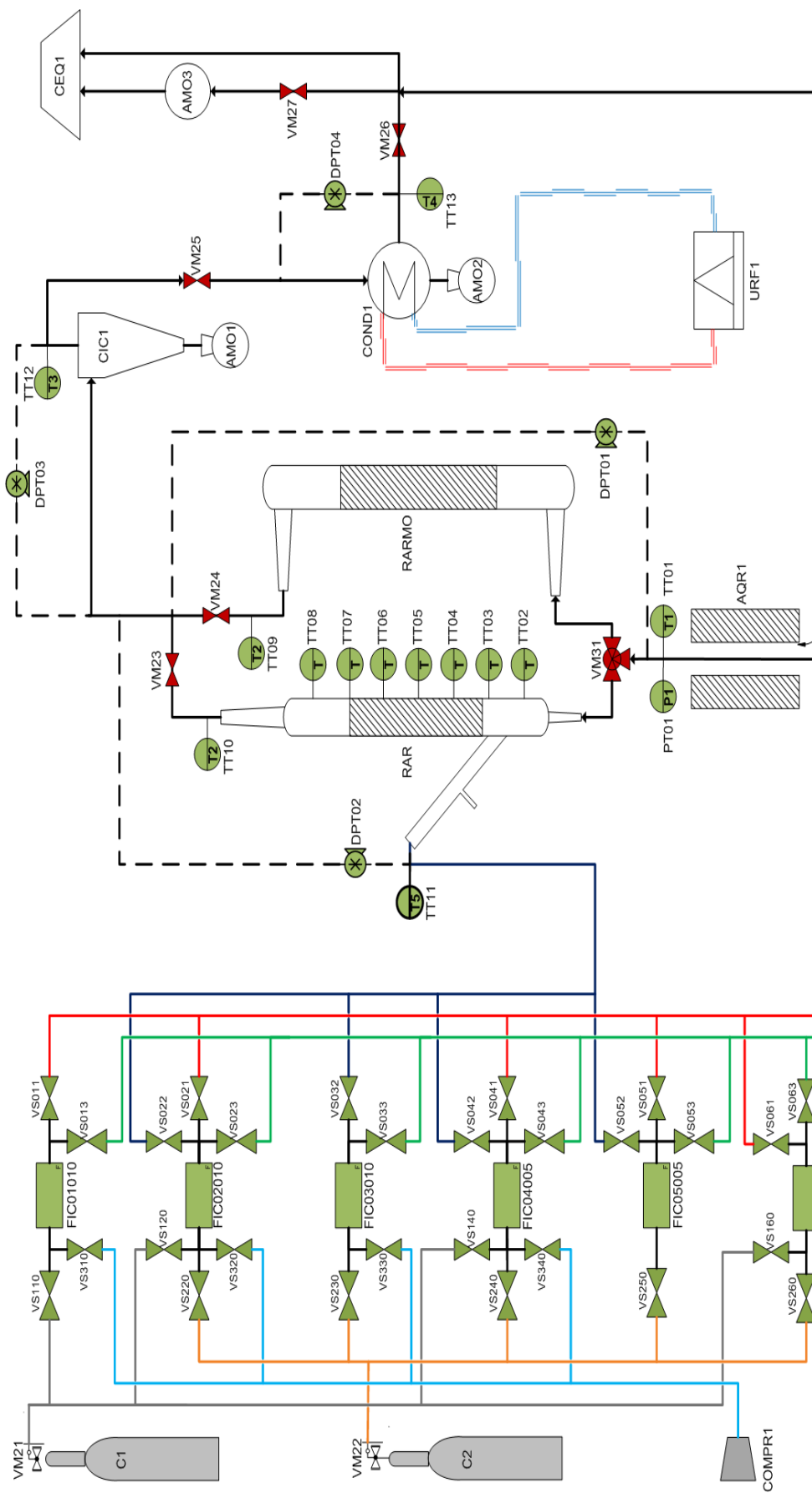


Figura B2: Esquema da planta laboratorial.

Uma lista de equipamentos e instrumentação, com os respectivos *tags* do esquema apresentado, é apresentada na Tabela B1, e o detalhamento do projeto é apresentado a seguir.

Tabela B1: Lista de equipamentos e instrumentação.

Tag	Equipamento
AM01	Coletor de particulados - Vidro
AM02	Coletor de bio-óleo - Vidro
AM03	Amostrador de gases - Vidro
AQR1	Aquecedor resistivo de passagem – 1400 W Aço Inox
C1	Cilindro de Nitrogênio industrial
C2	Cilindro de Dióxido de Carbono industrial
CEQ1	Capela de exaustão química - Aço carbono com pintura epóxi
CIC1	Ciclone primário - Aço Inox
COMPR1	Compressor de ar - 35 W, 0,028 MPa e 50 l/min
COND1	Condensador primário - Aço Inox
DPT01	Transmissor de pressão diferencial 1
DPT02	Transmissor de pressão diferencial 2
DPT03	Transmissor de pressão diferencial 3
DPT04	Transmissor de pressão diferencial 4
FIC01010	Controlador mássico de vazão 1 - 0 a 10 l/min
FIC02010	Controlador mássico de vazão 2 - 0 a 10 l/min
FIC03010	Controlador mássico de vazão 3 - 0 a 10 l/min
FIC04005	Controlador mássico de vazão 4 - 0 a 0,5 l/min
FIC05005	Controlador mássico de vazão 5 - 0 a 0,5 l/min
FIC06001	Controlador mássico de vazão 6 - 0 a 0,1 l/min
PT01	Transmissor de pressão 1
RAR	Reator de aquecimento resistivo - Aço Inox
RARMO	Reator de Aquecimento por micro-ondas - Quartzo
TT01	Transmissor de temperatura 1
TT02	Transmissor de temperatura 2
TT03	Transmissor de temperatura 3
TT04	Transmissor de temperatura 4
TT05	Transmissor de temperatura 5
TT06	Transmissor de temperatura 6
TT07	Transmissor de temperatura 7
TT08	Transmissor de temperatura 8
TT09	Transmissor de temperatura 9
TT10	Transmissor de temperatura 10
TT11	Transmissor de temperatura 11
TT12	Transmissor de temperatura 12
TT13	Transmissor de temperatura 13
URF1	Unidade de refrigeração
VM21	Válvula manual redutora de pressão de duas vias 1
VM22	Válvula manual redutora de pressão de duas vias 2

Tag	Equipamento
VM23	Válvula manual de teste de estanqueidade de duas vias 3
VM24	Válvula manual de teste de estanqueidade de duas vias 4
VM25	Válvula manual de teste de estanqueidade de duas vias 5
VM26	Válvula manual de teste de estanqueidade de duas vias 6
VM27	Válvula manual de amostragem de gases 7
VM31	Válvula manual de direcionamento de três vias 1
VS0015	Válvula solenoide - Controle de alimentação principal de gás ao reator ou purga
VS011	Válvula solenoide - Controle de alimentação principal de gás ao reator pelo controlador 1
VS013	Válvula solenoide - Controle de alimentação da planta de microalgas pelo controlador 1
VS021	Válvula solenoide - Controle de alimentação principal de gás ao reator pelo controlador 2
VS022	Válvula solenoide - Controle de alimentação secundária de gás ao reator pelo controlador 2
VS023	Válvula solenoide - Controle de alimentação da planta de microalgas pelo controlador 2
VS032	Válvula solenoide - Controle de alimentação secundária de gás ao reator pelo controlador 3
VS033	Válvula solenoide - Controle de alimentação da planta de microalgas pelo controlador 3
VS041	Válvula solenoide - Controle de alimentação principal de gás ao reator pelo controlador 4
VS042	Válvula solenoide - Controle de alimentação secundária de gás ao reator pelo controlador 4
VS043	Válvula solenoide - Controle de alimentação da planta de microalgas pelo controlador 4
VS051	Válvula solenoide - Controle de alimentação principal de gás ao reator pelo controlador 5
VS052	Válvula solenoide - Controle de alimentação secundária de gás ao reator pelo controlador 5
VS053	Válvula solenoide - Controle de alimentação da planta de microalgas pelo controlador 5
VS061	Válvula solenoide - Controle de alimentação principal de gás ao reator pelo controlador 6
VS063	Válvula solenoide - Controle de alimentação da planta de microalgas pelo controlador 6
VS110	Válvula solenoide - Controle de N ₂ pelo controlador 1
VS120	Válvula solenoide - Controle de N ₂ pelo controlador 2
VS140	Válvula solenoide - Controle de N ₂ pelo controlador 4
VS160	Válvula solenoide - Controle de N ₂ pelo controlador 6
VS220	Válvula solenoide - Controle de CO ₂ pelo controlador 2
VS230	Válvula solenoide - Controle de CO ₂ pelo controlador 3
VS240	Válvula solenoide - Controle de CO ₂ pelo controlador 4

<i>Tag</i>	Equipamento
VS250	Válvula solenoide - Controle de CO ₂ pelo controlador 5
VS260	Válvula solenoide - Controle de CO ₂ pelo controlador 6
VS310	Válvula solenoide - Controle de ar pelo controlador 1
VS320	Válvula solenoide - Controle de ar pelo controlador 2
VS330	Válvula solenoide - Controle de ar pelo controlador 3
VS340	Válvula solenoide - Controle de ar pelo controlador 4

B2.1. Alimentação de Gases e Instrumentação

A unidade desenvolvida permite que os reatores sejam alimentados por gases nitrogênio e dióxido de carbono, provenientes de cilindros industriais, e de ar, injetado por um compressor. Os gases inertes são usados tanto para a fluidização, como para o aquecimento dos reatores. O ar é previsto para a recuperação de catalisadores. A tubulação de todas as linhas tem diâmetro de 1/4", construída em aço inox. O compartilhamento da alimentação de gases com a planta de cultivo de microalgas é feito com um conjunto de 28 válvulas solenoides e seis controladores de vazão: três deles operam na faixa de 0 a 10 l/min, dois de 0 a 0,5 l/min, e um de 0 a 0,1 l/min.

Uma válvula solenoide de três vias é usada para a alimentação do gás ao processo e como válvula de segurança para purgar o gás, caso haja a necessidade de intervenção por problemas na linha e equipamentos do processo. Devido às restrições de temperatura e de funcionalidade, as demais válvulas do processo são operadas manualmente. Uma delas é de três vias, e direciona a alimentação do gás para o reator selecionado para operar. Na saída de cada um dos reatores, do ciclone e do condensador, existe uma válvula manual para os testes de estanqueidade dos equipamentos e linha. Outra válvula manual é usada para amostragem dos gases.

Termopares do tipo "K", com haste de 35 mm de comprimento e 3 mm de espessura, foram adaptados para as tomadas de temperatura do gás na entrada dos reatores, em sete pontos de diferentes alturas e da alimentação de gás secundária do reator RARMO, nas saídas de ambos os reatores, nas saídas do ciclone e do condensador.

Um transmissor de pressão absoluta foi usado para a tomada de pressão na entrada dos reatores. Quatro transmissores de pressão diferencial, que atuam de 0 a 10 kPa, foram usados para medir a diferença de pressão entre os pontos da entrada e saída dos reatores, da alimentação de gás secundária e da saída do reator RAR, das entradas e das saídas do ciclone e do condensador.

B2.2. Reator com Aquecimento Resistivo

Para a reação de pirólise rápida, optou-se pelo reator de leito fluidizado

borbulhante. O dimensionamento foi feito segundo a metodologia desenvolvida por Kunii e Levenspiel (1969), onde primeiramente é determinada a velocidade mínima de fluidização, através da Equação de Ergun, dada pela Equação (4).

$$\frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \quad (4)$$

Onde:

d_p	Diâmetro da partícula	(m)
ε_{mf}	Porosidade do leito na condição de mínima fluidização	
g	Aceleração gravitacional	(m/s ²)
ϕ_s	Esfericidade do sólido	
u_{mf}	Velocidade mínima de fluidização	(m/s)
μ	Viscosidade do gás de fluidização	(Pa.s)
ρ_g	Massa específica do gás de fluidização	(kg/m ³)
ρ_s	Massa específica do sólido	(kg/m ³)

Para fins de projeto, a velocidade mínima de fluidização é calculada para o sólido contido no leito do reator. No caso deste projeto, o leito é composto por areia sílica ou por uma mistura de areia sílica e catalisador. Como as densidades e granulometrias de ambos são muito similares, os dados para a areia sílica foram empregados para a base de cálculos. A porosidade do leito na condição mínima de fluidização foi obtida através de dados tabelados fornecidos por Kunii e Levenspiel (1991). A Tabela B2 apresenta os parâmetros utilizados para o leito do reator.

Tabela B2: Parâmetros para o leito do reator.

Parâmetro	Valor
d_p	0,1 mm
ε_{mf}	0,48
ϕ_s	0,86
ρ_s	2600 kg/m ³

Para os parâmetros do gás de fluidização, foram usados os dados do nitrogênio nas condições na temperatura e pressão de projeto (773,15 K e 0,1 Mpa), conforme apresentados na Tabela B3. O nitrogênio é o principal gás empregado na fluidização do leito, porém, a unidade também permite a utilização de dióxido de carbono, com variação desprezível na velocidade de fluidização.

Tabela B3: Parâmetros para o gás de fluidização.

Parâmetro	Valor
ρ_g	0,42 kg/m ³
μ	0,03 cP

A velocidade máxima de fluidização (u_{max}) é calculada pelo equilíbrio entre as forças de arraste e a força peso, sendo definida conforme apresentado na Equação (5). Essa é a velocidade que, quando ultrapassada, ocorrerá o arraste pneumático das partículas do leito.

$$u_{max} = \frac{d_p^2(\rho_s - \rho_g)g}{18\mu} \quad (5)$$

Para garantir o regime de fluidização borbulhante do leito, utilizou-se o diagrama de regimes de fluidização (Kunii e Levenspiel, 1991), conforme apresentado na Figura B3, onde o regime para o cada tipo de partícula é dado em função do diâmetro da partícula e a velocidade adimensional. As Equações (6) e (7) apresentam as correlações para cada uma dessas variáveis.

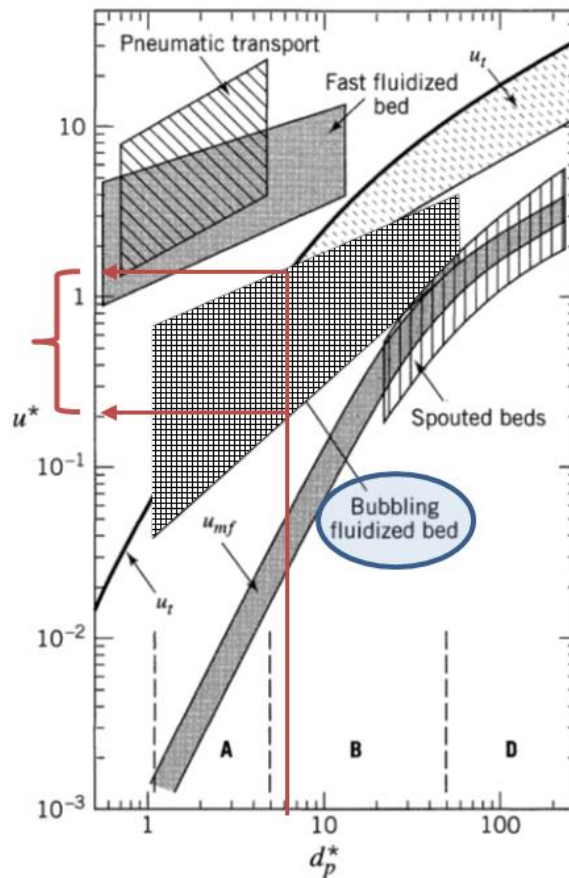


Figura B3: Diagrama de regimes de fluidização (Kunii e Levenspiel, 1991).

$$d_p^* = d_p \left(\frac{\rho_g(\rho_s - \rho_g)g}{\mu^2} \right)^{1/3} \quad (6)$$

$$u^* = u \left(\frac{\rho_g^2}{\mu(\rho_s - \rho_g)g} \right)^{1/3} \quad (7)$$

Onde:

d_p^*	Diâmetro da partícula adimensional	
u^*	Velocidade adimensional	
u	Velocidade do gás de arraste	(m/s)

Calculadas as velocidades mínima e máxima de fluidização, o diâmetro do reator foi determinado como uma função da vazão de alimentação de gases. Para tanto, utilizou-se 10 vezes a velocidade mínima de fluidização, uma vez que esta é a condição de projeto adotada para reatores de leito fluidizado borbulhante (Kunii e Levenspiel, 1991). A altura do reator foi calculada para um tempo de residência dos gases no interior do reator de 1 segundo e a fração de sólidos do leito de 40% a 60%. É possível que se use até 42 vezes a velocidade mínima de fluidização, que é o limite superior dos controladores de vazão da alimentação, sem alterar o regime de fluidização, uma vez que essa velocidade não ultrapassa a velocidade máxima de fluidização, não ocorrendo o transporte pneumático das partículas presentes no leito.

Com esses parâmetros, o reator projetado tem 1" de diâmetro e 0,33 m de comprimento. Uma representação do projeto do reator é apresentada na Figura B4.

Optou-se por efetuar a alimentação combinando a injeção pistonada e arraste pneumático das partículas. O pistão, posicionado a 45° e fixado com rosca ao reator, permite a injeção da biomassa quando o reator estiver à temperatura de experimento. Comporta até 20 g de biomassa. Para o arraste pneumático das partículas ao interior do reator, é utilizada uma entrada secundária de gás em um tubo de 3/4" de diâmetro. A velocidade de arraste pneumático também é calculada conforme as características das partículas, e ainda é prevista uma chicana para aumentar a velocidade no ponto de saída de biomassa do pistão. O ângulo entre o tubo de alimentação e o reator evita entupimentos, já que tanto o gás de arraste, como a gravidade, favorecem a entrada da amostra no leito.

É previsto um prolongamento de 0,05 m no reator, fixado com flanges, imediatamente abaixo do ponto de alimentação de biomassa. Esse prolongamento, podendo ser removido, permite flexibilizar a altura do reator para estudos referentes à altura do leito, tempos de residência dos voláteis e formas de alimentação de biomassa.

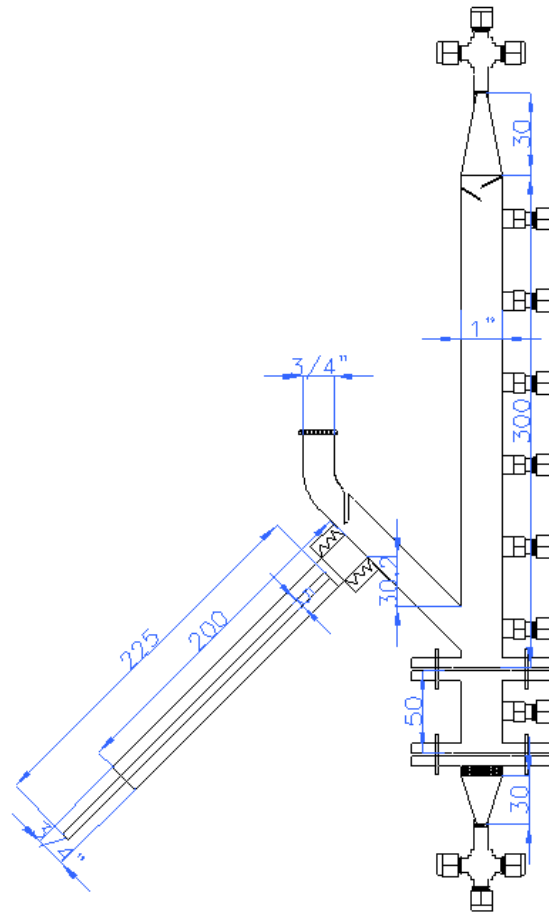


Figura B4: Esquema do projeto do reator de pirólise rápida com aquecimento resistivo (cotas em mm).

Tanto na parte inferior como na superior do reator há uma cruzeta: a inferior prevendo a entrada do gás de fluidização, medição de temperatura e pressão, a superior prevendo a passagem dos voláteis que saem do reator, e também medição de temperatura e pressão. Para estudos do perfil de temperatura, conexões para termopares são previstas em sete pontos de diferentes alturas do reator.

Também é prevista uma malha de aço inox de 120 *mesh* para o suporte das partículas do leito e distribuição do gás de fluidização. Essa malha é fixada com rosca, permitindo a retirada para troca ou desentupimento.

Na parte superior, há duas chicanas com a inclinação de 45°, para reduzir o arraste dos finos de particulados e biomassa não pirolisada.

Após testes de fluidização a frio em um protótipo de vidro, para verificar o comportamento do leito, do distribuidor de gases e alimentação da biomassa, esse reator foi construído em aço inoxidável ASTM-304. O reator de pirólise é apresentado na Figura B5, onde também pode ser visto o detalhe do mecanismo de travamento do pistão e das gaxetas de folha grafitada (que resistem a elevadas temperaturas) para a vedação dos flanges.



Figura B5: Reator de pirólise rápida com aquecimento resistivo e componentes.

Para a conservação da temperatura e por questões de segurança, foi feito o isolamento térmico do reator com fibra cerâmica, conforme apresentado na Figura B6.



Figura B6: Sistema de isolamento térmico do reator de pirólise rápida com aquecimento resistivo.

B2.3. Reator com Aquecimento por Micro-ondas

Tendo em vista que se deseja futuramente integrar o reator de pirólise rápida que utiliza aquecimento resistivo com o aquecimento por micro-ondas, procurou-se manter tanto quanto possível as características do reator projetado, porém foram feitas as adaptações necessárias para esse primeiro estudo com o uso das micro-ondas.

Um forno de micro-ondas comercial foi adaptado para que o reator pudesse ser

fixado, e a temperatura do leito medida com um termopar do tipo K, conforme a Figure B7. O forno funciona numa frequência de 2450 MHz e tem uma potência de 820 W.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figure B7: Adaptações do forno de micro-ondas comercial.

O diâmetro e a altura acima do leito do reator permaneceram as mesmas, assim como se mantiveram as chicanas na parte superior para a redução de partículas sólidas na linha e no bio-óleo coletado. Para a construção do reator, optou-se por usar o quartzo, pois é um material transparente às micro-ondas, e que resiste a temperaturas acima de 1000 °C. Como a antena do magnetron ficará posicionada abaixo do reator no guia de ondas, optou-se por fazer a entrada lateral do gás, direcionando-a para um distribuidor de gases. A alimentação semi-contínua de biomassa é feita pela lateral.

Uma entrada auxiliar de gases através do tubo de alimentação também permite o arraste pneumático das partículas, de forma a evitar o entupimento.

B2.4. Ciclone e Coletor de Particulados

Para a etapa de separação dos finos do particulado e biomassa não pirolisada dos voláteis presentes na corrente de saída do reator, optou-se por utilizar ciclones, devido ao baixo investimento, fácil manutenção, bem como à possibilidade de suportar severas condições de temperatura e pressão.

A configuração clássica do ciclone Lapple foi escolhida devido à flexibilidade na velocidade de operação (de 6 a 21 m/s), pela simplicidade de projeto, já que todos os parâmetros de construção são dependentes do diâmetro característico do equipamento (D_c) e por permitir uma boa eficiência de separação. Os ciclones simples são mais aplicados para remover partículas de diâmetro em torno de 15 μm . A menos que o diâmetro do ciclone seja muito pequeno, a eficiência de coleta do equipamento será muito baixa caso o material suspenso no gás possua diâmetro inferior a 15 μm . Entretanto, quando o material a ser coletado possui elevado grau de floculação, podem ser alcançadas eficiências de coleta acima de 98% com partículas entre 1 e 5 μm (Lapple, 1951).

O desempenho de um ciclone é avaliado basicamente por sua eficiência de coleta, pela perda de carga e por meio de seu diâmetro de corte (D_{pc}), que é definido como sendo o tamanho da partícula para qual o ciclone possui um rendimento de 50%. Sendo assim, as partículas com diâmetros maiores que o diâmetro de corte são coletadas com uma eficiência superior a 50% (Lapple, 1951). A eficiência de coleta em função da razão dos diâmetros da partícula está representada na Figura B8. Observa-se que eficiências superiores a 90% são obtidas somente para razões de diâmetros de partículas superiores a 2,5.

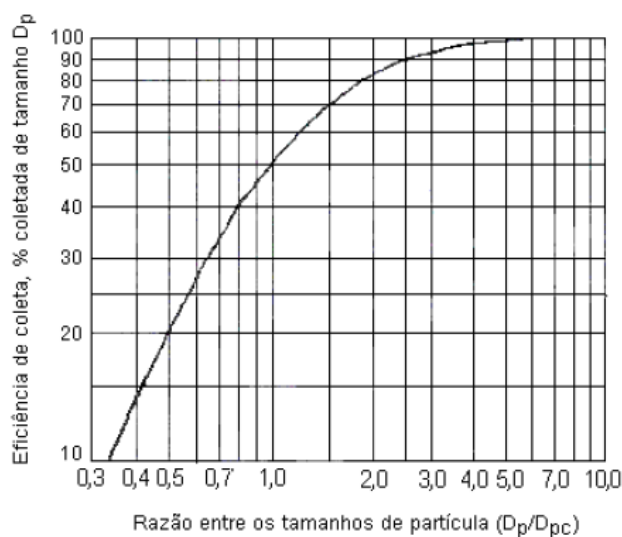


Figura B8: Curva de eficiência de coleta de partículas pra ciclone do tipo Lapple. Extraído de: Lapple (1951).

O diâmetro característico (D_c) é calculado pela Equação (8). A Tabela B4 apresenta as correlações da geometria do ciclone Lapple.

$$D_c = \frac{40 \cdot \pi \cdot v_{in} \cdot (\rho_p - \rho) \cdot D_{cp}^2}{9 \cdot \mu} \quad (8)$$

Onde:

v_{in}	Velocidade média de entrada do gás e das partículas	(m/s)
ρ_p	Massa específica do material particulado	(kg/m ³)
D_{pc}	Diâmetro de corte	(m)

Tabela B4: Correlações da geometria do ciclone do tipo Lapple.

Dimensões	Correlação
B_c	0,25 D_c
D_e	0,50 D_c
H_c	0,50 D_c
L_c	2,00 D_c
S_c	0,13 D_c
Z_c	2,00 D_c
J_c	0,25 D_c

A Figura B9 (a) apresenta o esquema de escoamento dentro do ciclone e a Figura B9 (b) mostra as dimensões características do ciclone Lapple.

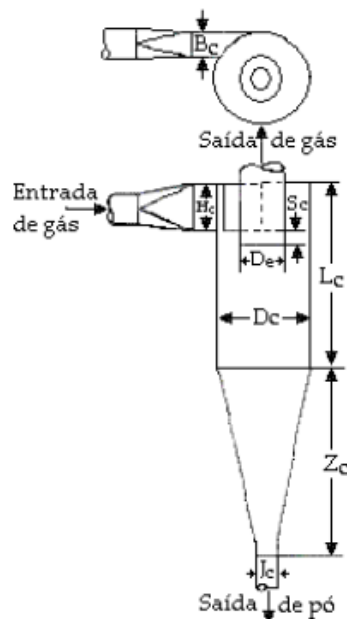


Figura B9: Dimensões características dentro de um ciclone do tipo Lapple.

Para efeito de projeto, considerou-se uma eficiência de coleta de 100% e o tamanho da partícula de 65 μm . Para a razão de 10 entre os tamanhos da partícula, o diâmetro de corte é 6,5 μm , que se aproxima do diâmetro médio das células de microalgas (*Nannochloropsis oculata*). Considerou-se a menor velocidade admitida para esse tipo de ciclone, de 6 m/s. Foram usados os dados do gás nitrogênio para o gás de arraste, e a massa específica do carvão de 97 kg/m^3 , que é a menor massa específica dentre os particulados do processo. Tendo fixado o diâmetro característico do ciclone, tanto o aumento da velocidade, como o aumento da massa específica das partículas reduz o diâmetro de corte, aumentando a eficiência de coleta.

Com esses parâmetros, foi calculado o diâmetro característico e, através das correlações da geometria, as dimensões do ciclone Lapple, apresentadas na Tabela B5.

Tabela B5: Dimensões de construção do ciclone do tipo Lapple.

Dimensões	Correlação
D_c	17 mm
B_c	4 mm
D_e	8 mm
H_c	8 mm
L_c	34 mm
S_c	11 mm
Z_c	34 mm
J_c	4 mm

Para verificar o comportamento do fluido no interior do ciclone com a geometria projetada, foram feitas simulações com o *software* COMSOL *Multiphysics*[®], versão 4.2a. Para a simulação, foram usados os parâmetros do gás nitrogênio a 773,15 K e o módulo *Turbulent Flow - k- ϵ* , no qual os campos de velocidade são variáveis dependentes. Os resultados para três diferentes velocidades médias de entrada do gás são apresentados na Figura B10.

Os ciclones Lapple são dimensionados de forma que o gás e as partículas deem cinco voltas em seu interior, fazendo com que as partículas sólidas sofram uma desaceleração e sejam coletadas devido à ação da gravidade, enquanto é formado um vórtice no centro do ciclone para a saída do fluido pela abertura superior. Nas simulações com as três velocidades médias de entrada, se verificam esse comportamento. E conforme há o aumento da velocidade, há também um aumento do número de voltas, o que acarretará em um menor diâmetro de corte na coleta das partículas. Porém, para os tamanhos de partículas que serão usados, recomenda-se usar velocidades médias de entrada entre 6 e 15 m/s.

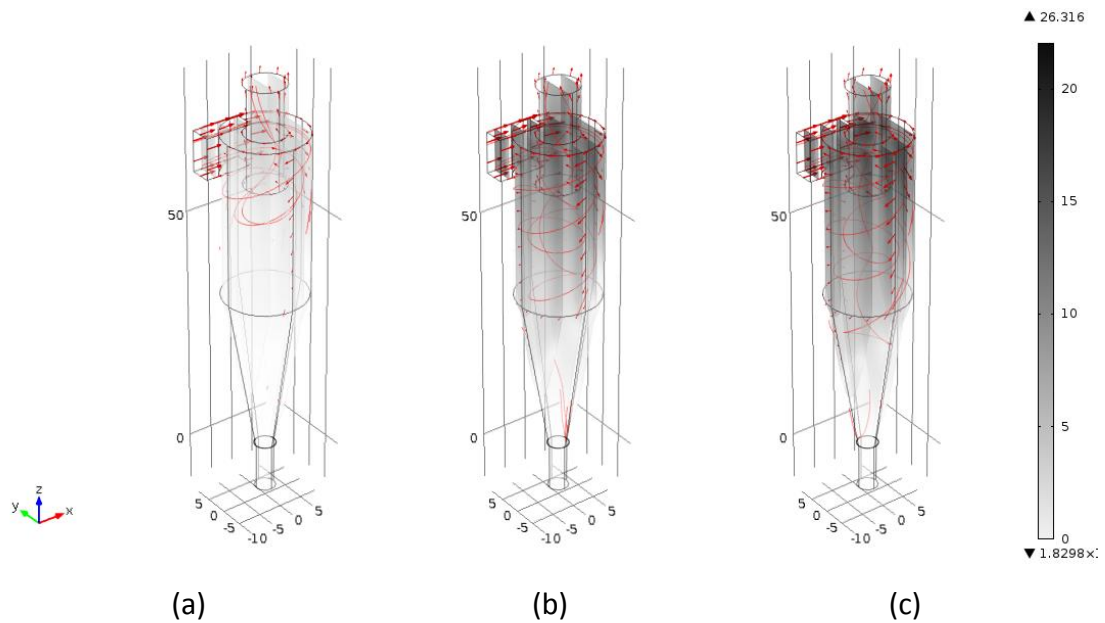


Figura B10: Resultado para as velocidades do fluido no interior do ciclone com as velocidades médias de entrada de 6 m/s (a), 15 m/s (b) e 21 m/s (c).

Após testes a frio em um protótipo de vidro, o ciclone foi construído em aço inoxidável ASTM-304. Para a coleta, será usado um recipiente em vidro, o qual será fixado com uma junta fêmea para vidro, da marca Rotulex, tipo 19/9. O ciclone é apresentado na Figura B11, onde também pode ser visto o detalhe das conexões soldadas e o disco para a fixação do coletor.



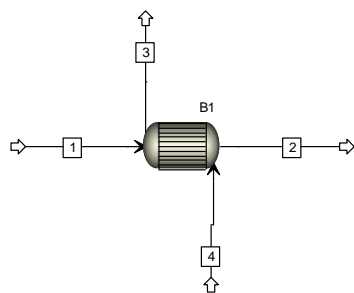
Figura B11: Ciclone Lapple com conexões, coletor e junta de fixação.

B2.5. Unidade de Refrigeração, Condensador e Coletor de Bio-óleo

Tendo os particulados sido separados da fração de voláteis pelo ciclone, é necessário um choque térmico, tanto para parar a reação, quanto para separar o bio-óleo dos gases do processo, através da condensação. A determinação da temperatura de condensação é complexa, visto que cada tipo de biomassa e condição de processamento gera um bio-óleo com características diferentes.

Buscaram-se na literatura as composições de bio-óleos produzidos em diferentes processos de pirólise rápida, e utilizou-se o *software* Aspen Plus® (Aspentech, versão 7.2), para fazer uma primeira aproximação da troca térmica requerida para a condensação, sabendo de antemão que esse equipamento pode ser otimizado a partir da análise das primeiras amostras de bio-óleo obtidos na unidade em construção.

A Figura B12 (a) apresenta o modelo para a simulação, que utiliza o método de Peng-Robinson, onde a corrente 1 é a entrada de água a 298,15 K com a vazão de 0,0166 l/s, a corrente 2 é a saída de água do trocador de calor (B1), a corrente 4 é a entrada de voláteis a 1073,15 K com a vazão de 0,1666 L/s, cuja composição considerada é apresentada na Figura B12 (b), e a corrente 3 é a saída dessa corrente após a condensação. Para essas condições, a área de troca térmica calculada é de 0,0015 m².



(a)

Heat and Material Balance Table					
Stream ID		1	2	3	4
From			B1	B1	
To		B1			B1
Phase		LIQUID	LIQUID	MIXED	VAPOR
Substream : MIXED					
Mole Flow	kmol/sec				
WATER		9.19550E-4	9.19550E-4	7.56724E-7	7.56724E-7
N2		0.0	0.0	2.11883E-6	2.11883E-6
H2		0.0	0.0	0.0	0.0
CO		0.0	0.0	1.89181E-7	1.89181E-7
CO2		0.0	0.0	2.64853E-7	2.64853E-7
CH4		0.0	0.0	1.13509E-8	1.13509E-8
C2H4		0.0	0.0	7.56724E-9	7.56724E-9
C2H6		0.0	0.0	0.0	0.0
C3H6--01		0.0	0.0	3.78362E-9	3.78362E-9
C2H4O-01		0.0	0.0	1.13509E-8	1.13509E-8
C4H8--01		0.0	0.0	0.0	0.0
C5H8--01		0.0	0.0	0.0	0.0
C6H6		0.0	0.0	2.83772E-7	2.83772E-7
C7H8		0.0	0.0	1.36210E-7	1.36210E-7
Total Flow	kmol/sec	9.19550E-4	9.19550E-4	3.78362E-6	3.78362E-6
Total Flow	kg/sec	.0165659	.0165659	1.25714E-4	1.25714E-4
Total Flow	cum/sec	1.66667E-5	1.67035E-5	4.21798E-5	1.66667E-4
Temperature	K	298.1500	300.4188	323.1500	1073.150
Pressure	N/sqm	2.02650E+5	2.02650E+5	2.02650E+5	2.02650E+5
Vapor Frac		0.0	0.0	.8454474	1.000000
Liquid Frac		1.000000	1.000000	.1545526	0.0
Solid Frac		0.0	0.0	0.0	0.0
Enthalpy	J/kmol	-2.8774E+8	-2.8755E+8	-8.0017E+7	-3.5082E+7
Enthalpy	J/kg	-1.5972E+7	-1.5961E+7	-2.4083E+6	-1.0559E+6
Enthalpy	Watt	-2.6459E+5	-2.6442E+5	-302.7545	-132.7368
Entropy	J/kmol-K	-1.6790E+5	-1.6728E+5	-37346.35	41311.39
Entropy	J/kg-K	-9319.946	-9285.654	-1124.014	1243.350
Density	kmol/cum	55.17300	55.05137	.0897021	.0227017
Density	kg/cum	993.9570	991.7658	2.980431	.7542842
Average MW		18.01528	18.01528	33.22587	33.22587
Liq Vol 60F	cum/sec	1.65979E-5	1.65979E-5	1.93193E-7	1.93193E-7

(b)

Figura B12: Modelo e condições para a simulação da área de troca térmica requerida.

Tendo a área total requerida, foi feito o projeto de um condensador casco-tubo de $\frac{1}{4}$ de diâmetro interno com 0,30 m de comprimento. Para os primeiros testes da unidade de pirólise, foi adaptado um condensador do tipo Grahann para a conexão com a linha de inox de $\frac{1}{4}$ " de diâmetro, utilizando uma braçadeira e vedada com uma gaxeta. Para a coleta do bio-óleo, foi confeccionado um balão de fundo redondo com duas bocas. A Figura B13 apresenta esses componentes adaptados.

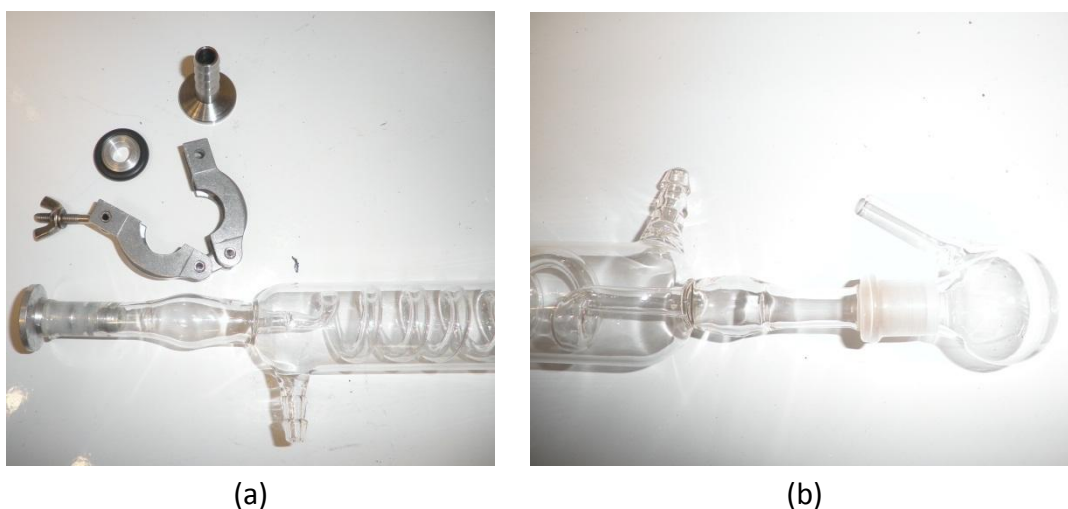


Figura B13: Detalhes das adaptações do condensador (a) e coletor de bio-óleo (b).

A unidade de refrigeração de água foi construída com uma capacidade térmica de 6.000 kcal/h, sendo composta por compressor de 2 HP, moto bomba de $\frac{1}{2}$ CV, trocador de calor aletado e resfriado com ar forçado, *chiller* e um reservatório de água em fibra de vidro, com isolamento em poliuretano e capacidade de 150 L. A unidade possui um condensador a ar fixado ao lado externo do laboratório, visando uma maior eficácia na troca de calor, e para reduzir aumento de temperatura e ruído no interior da sala. A unidade foi instalada dentro de uma bancada construída em aço carbono, sobre a qual foram instalados os equipamentos do processo. Um esquema da construção pode ser visto na Figura B14.

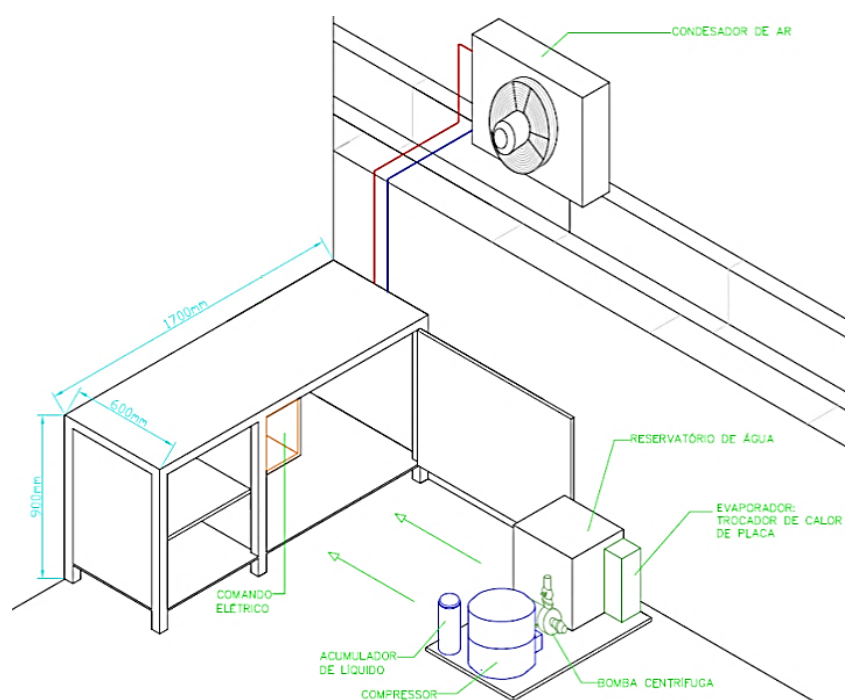


Figura B14: Detalhes da unidade de refrigeração.

B2.6. Capela de Exaustão e Amostrador de Gases

Para a amostragem de gases, foram confeccionados coletores em vidro, os quais possuem duas válvulas para o fechamento e uma tampa com septo para a coleta de amostras, cada um. A Figura B15 apresenta um amostrador de gases.



Figura B15: Amostrador de gases.

Como medida de segurança, projetou-se um sistema de isolamento da unidade e exaustão dos voláteis para evitar riscos de acidentes no caso de vazamentos durante a operação de pirólise. Foi construída uma capela de exaustão (Figura B16) em aço carbono, com tratamento anticorrosivo e pintura epóxi, a qual possui uma janela de fechamento da área de trabalho em vidro temperado 6 mm, de acionamento manual (tipo guilhotina) e abertura em dois estágios. Foram previstas tomadas auxiliares de energia, iluminação com lâmpada fria protegida e um painel lateral de 500 mm para espera de equipamentos do sistema elétrico e de controle. Um motor de $\frac{1}{2}$ CV foi instalado no lado externo do laboratório, permitindo a exaustão com velocidade de 0,45 m/s \pm 20%, medida após o filtro HEPA. O acionamento da lâmpada fria e do motor é feito através de interruptores liga/desliga.

B2.7. Sistema Elétrico e de Controle

O sistema de controle da planta é feito com um controlador lógico programável (CLP), ao qual estão conectados os sensores de temperatura e pressão, as válvulas solenoides, os controladores de vazão e os relés de estado sólido, responsáveis pelo acionamento do magnetron e das resistências elétricas. O sistema de controle prevê as seguintes atuações:

- a) as válvulas solenoides de duas vias são acionadas pelo CLP conforme a escolha do gás e do destino de alimentação;



Figura B16: Capela de exaustão de gases.

- b) os controladores de vazão medem e controlam a vazão do gás de alimentação;
- c) a válvula solenoide de três vias (VS0015) tem função de segurança, sendo acionada pelo CLP quando a perda de carga nos reatores ultrapassa um valor que indique entupimento. Quando acionada, o gás de alimentação é purgado para a exaustão;
- d) a temperatura atingida pelo gás de alimentação é medida com o termopar TT01 e controlada pelo CLP através do acionamento das resistências elétricas (*on/off*);
- e) a temperatura do reator é medida com o termopar TT02 e controlada através do acionamento da resistência interna dos sopradores térmicos (*on/off*);
- f) a temperatura atingida pelo aquecimento com micro-ondas é medida com o termopar (TT09) e controlada pelo CLP através do acionamento do magnetron (*on/off*);
- g) o transmissor de pressão absoluta (PT01) faz a leitura da pressão absoluta do sistema, e é usado para os testes de estanqueidade;
- h) os transmissores de pressão diferencial informam a perda de carga nos

reatores, ciclone e condensador, podendo indicar o entupimento da linha. Nesse caso, o CLP atua acionando a válvula de três vias e desliga a alimentação e o aquecimento do gás;

- i) Os termopares transmitem ao CLP os dados que permitem avaliar o perfil de temperatura ao longo do processo e controlar a temperatura do sistema.

A programação do CLP foi feita com o software *WinProladder*, que é gratuito, opera em ambiente Windows, possui linguagem de programação Ladder, e está instalado em um *notebook* dedicado à planta. O CLP, da série FB da empresa Altus possui uma CPU, modelo FBS-24MAR, 2 módulos de saídas digitais, modelo FBS-16YR, 3 módulos de entradas analógicas, modelo FBS-6AD, 3 módulos de saídas analógicas, modelo FBS-4AD, 3 módulos de temperatura, modelo FBS-TC6. O total de entradas digitais é 12, e de saídas digitais é 42. O total de entradas analógicas é 18, e de saídas é 12, além de 18 entradas para termopares.

A operação da planta laboratorial é feita pela interface homem máquina (IHM), da marca Exter, modelo K10M, que foi programada utilizando o software Information Designer. Além da IHM, existe um sistema supervisório baseado no *software* ELIPSE E3, instalado em computadores pessoais (PCs), que permite o controle remoto da planta e aquisição de dados experimentais.

A comunicação da IHM com o CLP é feita através de uma porta serial dedicada, já a comunicação do CLP com o *notebook* para programação é feita através de uma porta serial RS-232 presente na CPU do CLP. Os PCs que utilizam o sistema supervisório podem se comunicar com o CLP por uma rede interna, utilizando arquitetura ethernet e protocolo *Modbus*.

O sistema elétrico da unidade laboratorial de pirólise rápida foi projetado pela empresa JDS Automação Ltda., e prevê uma tensão de comando de 24 Vcc, uma tensão de força de 220 Vca e tensão de linha de 220 Vca com uma potência total de 2.2 kVA, frequência de 60 Hz, 2,5 mm² para as alimentações de fase, neutro e terra, distância máxima de 50 m e corrente nominal de 10 A. O projeto, que é apresentado no Apêndice A, engloba o quadro de força, as entradas e saídas analógicas e digitais do CLP para os sensores de vazão, pressão, termopares, válvulas solenoides, o quadro elétrico, as réguas de bornes, a sugestão de aterramento conforme a NBR 5410-1997, e o botão de parada emergencial.

O quadro elétrico foi construído numa chapa de 1000 x 580 mm e foi instalado dentro do painel lateral da capela de exaustão. Por questões de facilidade de acesso, na porta desse painel foi instalada a IHM e o botão de parada emergencial. O esquema com o *layout* final do quadro elétrico e do painel com a IHM e o botão de parada emergencial é apresentado nas Figura B17 (a) e (b), respectivamente.

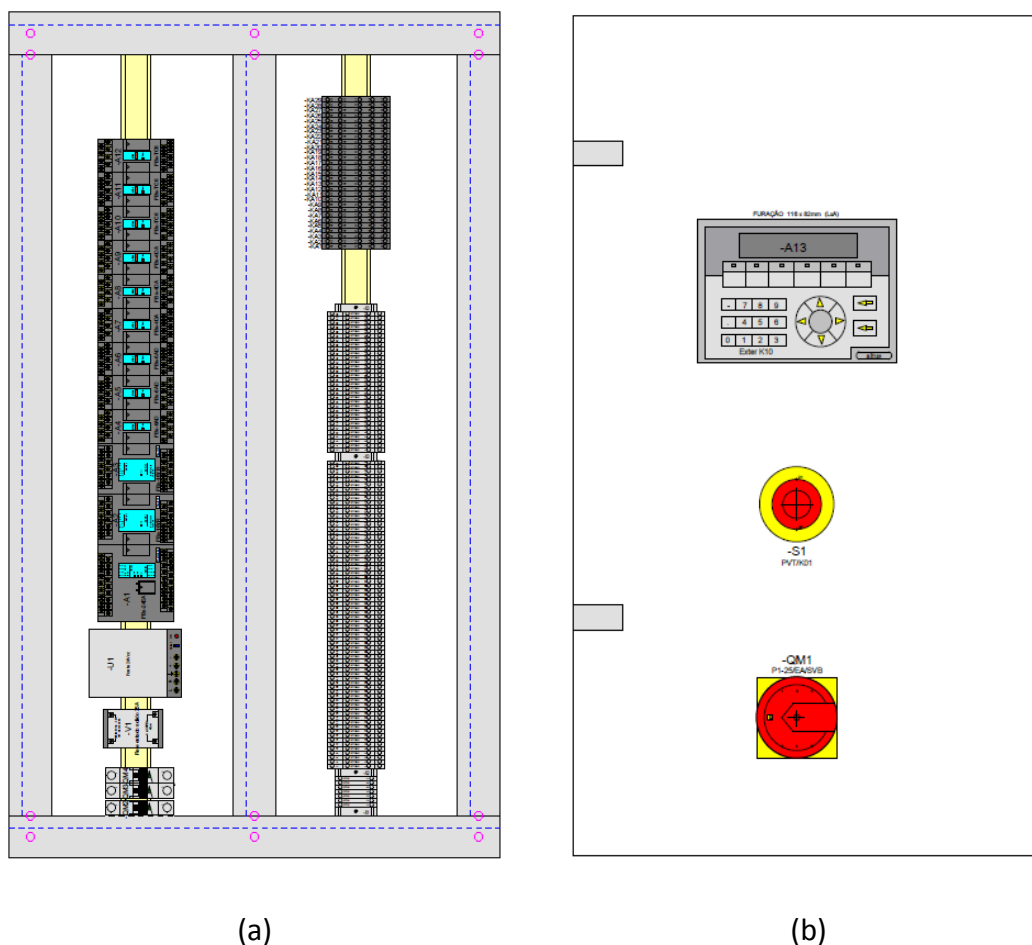
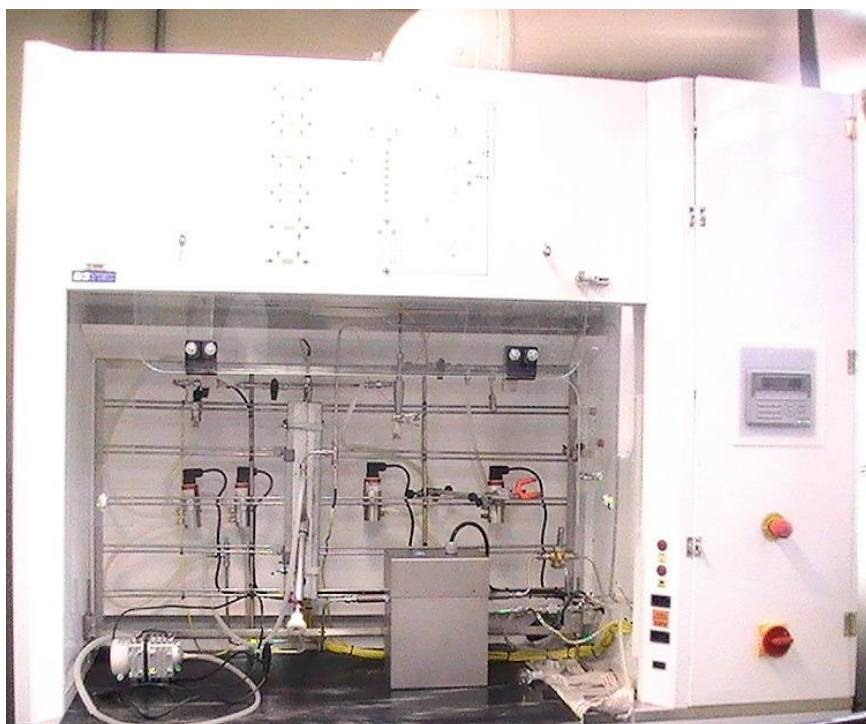


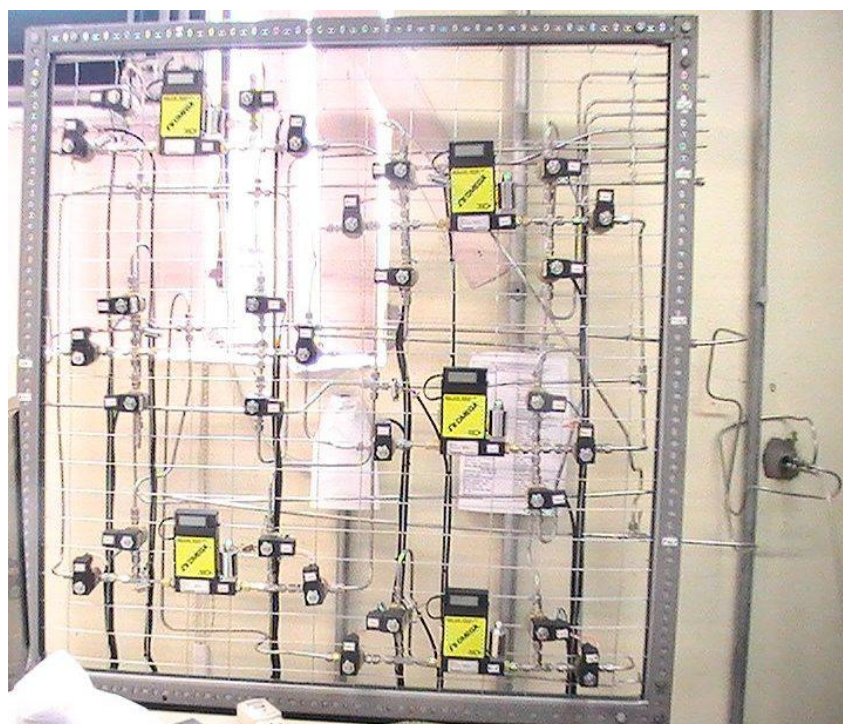
Figura B17: Esquema com o *layout* do quadro elétrico (a), e do painel com a IHM e o botão de parada emergencial (b).

B3. Conclusão

Atualmente a planta se encontra montada, e pronta para execução de experimentos. Ainda estão sendo aprimorados o sistema supervisor, o controle de potência do forno de micro-ondas, e o fechamento da malha com o CLP. Na Figura B18 podem ser vistos os detalhes da construção da planta: em (a) é apresentada a vista frontal da planta, com o detalhe do painel com a IHM, e botões de acionamento e de parada emergencial instalados e em (b) é apresentado o painel dos controladores de vazão mássicos e válvulas solenoides para a alimentação de gás. Na Figura B19 é mostrado em (a) o detalhe da instalação dos equipamentos no interior da capela, e em (d) é mostrada a instalação do painel elétrico.

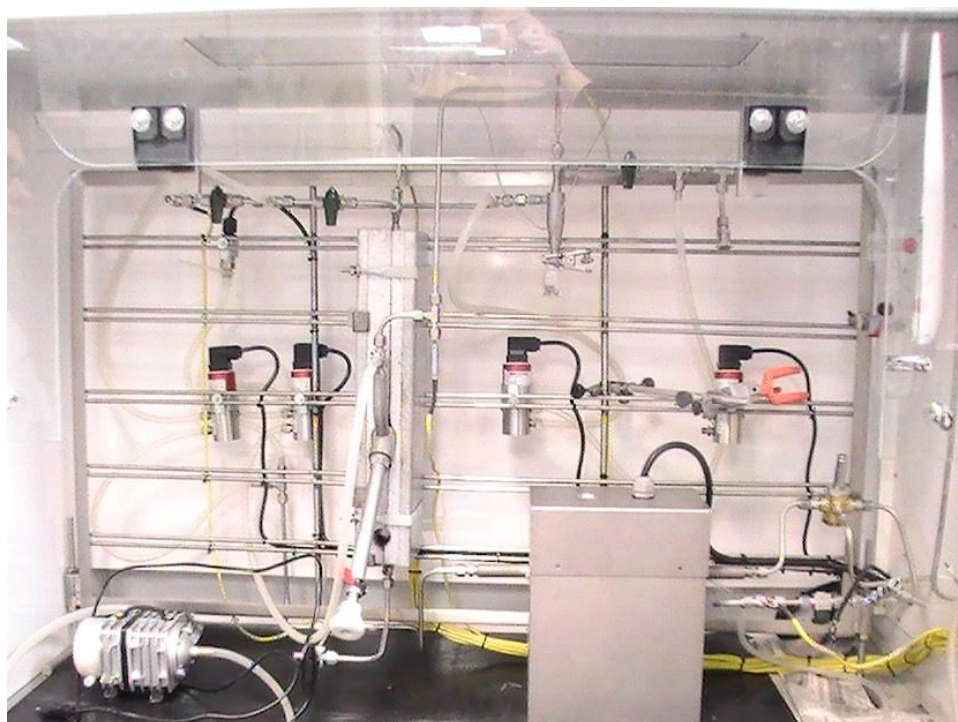


(a)

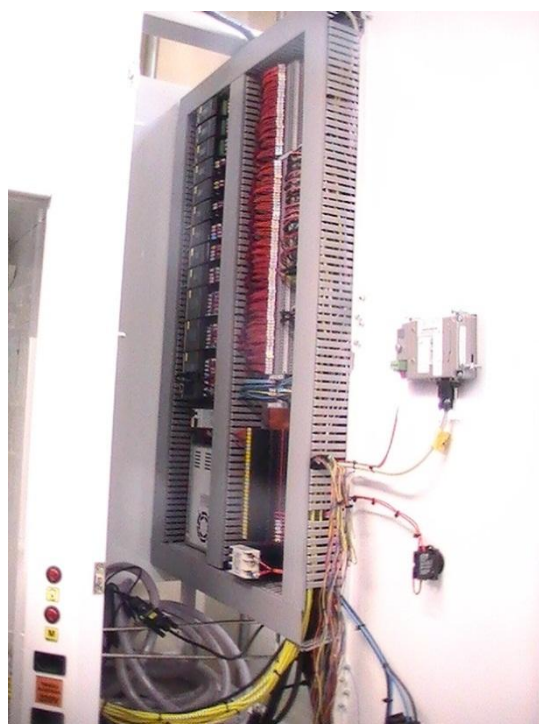


(b)

Figura B18: (a) vista frontal da planta e (b) válvulas solenoides para a alimentação de gás.



(a)



(b)

Figura B19: (a) detalhe da instalação dos equipamentos no interior da capela e (b) detalhe da instalação do painel elétrico.

