



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade De Engenharia Química

ROSANA DE FATIMA GALINDO

**ESTUDO DE MISTURAS TERNÁRIAS A BASE DE BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE
RÁPIDA COMO SUBSTITUTO AO DIESEL MARÍTIMO**

***STUDY OF TERNARY BLENDS CONTAINING FAST PYROLYSIS BIO-OIL
AS SUBSTITUTE FOR MARINE DIESEL***

**CAMPINAS - SP
2018**

ROSANA DE FATIMA GALINDO

**ESTUDO DE MISTURAS TERNÁRIAS A BASE DE BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE
RÁPIDA COMO SUBSTITUTO AO DIESEL MARÍTIMO**

***STUDY OF TERNARY BLENDS CONTAINING FAST PYROLYSIS BIO-OIL
AS SUBSTITUTE FOR MARINE DIESEL***

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Dissertation presented to the Faculty of Chemical Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Chemical Engineering

Supervisor / Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Telma Teixeira Franco

Co-Supervisor / Coorientador: Dr. Ricardo Baldassin Junior

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA
ALUNA ROSANA DE FATIMA GALINDO
E ORIENTADA PELA PROF^ª. DR^ª. TELMA
TEIXEIRA FRANCO

**CAMPINAS - SP
2018**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017034P8
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6507-3118>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

G133e Galindo, Rosana de Fatima, 1989-
Estudo de misturas ternárias a base de bio-óleo de pirólise rápida como substituto ao diesel marítimo / Rosana de Fatima Galindo. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Telma Teixeira Franco.
Coorientador: Ricardo Baldassin Junior.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Bio-óleo. 2. Pirólise. I. Franco, Telma Teixeira, 1957-. II. Baldassin Junior, Ricardo, 1979-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of ternary blends containing fast pyrolysis bio-oil as substitute for marine diesel

Palavras-chave em inglês:

Bio-oil

Pyrolysis

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Ricardo Baldassin Junior [Coorientador]

Adilson Roberto Gonçalves

Waldir Antônio Bizzo

Data de defesa: 30-07-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Rosana de Fatima Galindo e aprovada em
30 de Julho de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

PROF. DR. RICARDO BALDASSIN JUNIOR

PROF. DR. ADILSON ROBERTO GONÇALVES

PROF. DR. WALDIR ANTÔNIO BIZZO

A Ata da Defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no
processo de vida acadêmica da aluna

*Dedico este trabalho a todos aqueles
que buscam sua verdadeira missão de
vida na Terra, o progresso e a evolução
da humanidade.*

“O futuro tem muitos nomes. Para os fracos,
é o inalcançável. Para os temerosos, o desco-
nhecido. Para os valentes, é a oportunidade.
” (Victor Hugo)

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus amigos que sempre estiverem presentes e acreditaram que é possível realizar o impossível.

Agradeço a minha família por compreender meus momentos de ausência e pelo seu amor.

Agradeço a Deus pela minha vida, pela renovação da força que em mim habita, e por me proporcionar as boas oportunidades.

Agradeço a Professora Telma, que acreditou em mim e me deu a oportunidade de trabalhar com aquilo com o que sonhei.

Agradeço a Unicamp, que me fez sentir como mais uma de suas muitas filhas.

Agradeço aos colegas da FEQ, que por vezes me apoiaram em momentos difíceis.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro e concessão da bolsa.

Agradeço aqueles que em sua ausência me ajudaram a perceber a minha presença.

E a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é investigar a viabilidade do uso de misturas de bio-óleo de pirólise rápida de cana energia ou de eucalipto como potencial substituto (ou aditivo) + diesel marítimo + etanol para utilização em motores diesel principais de embarcações de pequeno e médio porte, e em motores diesel auxiliares em embarcações de grande porte. Estas misturas combustíveis teriam a finalidade de reduzir as emissões de gás de efeito estufa (GEE) do setor de transportes marítimos, entretanto o uso em motores de combustão interna requer ajustes. A estratégia empregada neste trabalho contemplou avaliar o comportamento das misturas por meio da construção de (pseudo) diagramas ternários e curvas binodais visando obter as regiões homogêneas das misturas. Foram construídos diagramas ternários para misturas de bio-óleo de cana energia, etanol e diesel marítimo (sistema 1), e para misturas de bio-óleo de eucalipto, etanol e diesel marítimo (sistema 2). As regiões homogêneas e heterogêneas dos diagramas foram encontradas, e dentre estes, 4 pontos correspondentes às misturas homogêneas do sistema 2 tiveram suas propriedades caracterizadas (poder calorífico, viscosidade, ponto de fulgor, teor de água e acidez) para comparação com as propriedades especificadas do diesel marítimo. De acordo com esta comparação, foi observado o potencial de utilização de misturas contendo até 40% de bio-óleo, sendo necessário mais testes, incluindo os testes de performance em motores diesel.

Palavras-chave: Bio-óleo, Pirólise

ABSTRACT

The objective of this study is to investigate the feasibility of ternary blends of fast pyrolysis bio oil + ethanol + marine diesel as potential substitutes for marine diesel, applied in main marine diesel engines of small and medium vessels, and in auxiliary diesel engines of large vessels. These blends have the objective to reduce GHG emissions from maritime sector. However, the use of these biofuels requires adjustments. The strategy applied in this work was to evaluate the behavior of these blends by the building of (pseudo) ternary diagrams and binodal curves to reach the blends of homogeneous regions. It was built ternary diagrams for blends of fast pyrolysis energy cane bio-oil + ethanol + marine diesel (system 1), and for blends of fast pyrolysis eucalyptus bio-oil + ethanol + marine diesel (system 2). Homogeneous and heterogeneous regions of the diagram were found, and 4 homogeneous points related to system 2 were characterized (heating value, viscosity, flash point, water content and acidity), to compare to marine diesel physic-chemical properties. According to these comparison, it was observed the potential utilization of blends containing up to 40% of bio-oil, being required performance test in diesel engines.

Keywords: Bio-oil, Pyrolysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Conceito de uma biorrefinaria de bio-óleo.....	53
Figura 2.2 – Aplicações do bio-óleo (linhas cheias: aplicações existentes; linhas tracejadas: aplicações potenciais)_	54
Figura 2.3 – Efeito do IPA na solubilização de extrativos e homogeneização de bio-óleo derivado de resíduos florestais de pinho.....	59
Figura 3.1 - Fluxograma de experimentos incrementais da Seleção Preliminar (BO_{cen} + Etanol + DMA)	66
Figura 3.2 – Fluxo do método dos Sistemas 1 (BO_{cen} + Etanol + DMA) e Sistema 2 (BO_{euc} + Etanol + DMA).....	70
Figura 4.1 – Exemplo de mistura homogênea (monofásica) e mistura heterogênea (bifásica)	81
Figura 4.2 - Diagrama Ternário Preliminar (BO_{cen} + Etanol + DMA).....	81
Figura 4.3 - Diagrama Ternário do Sistema 1 (BO_{cen} + Etanol + DMA)	84
Figura 4.4 - Diagrama Ternário com as curva binodal real para sistemas ternários contendo BO_{cen} + Etanol + DMA (sobreposição das curvas binodais da Etapa 1 (Seleção Preliminar) e do Sistema 1)	85
Figura 4.5 - Diagrama Ternário do Sistema 2 (BO_{euc} + Etanol + DMA).....	86
Figura 4.6 - Diagrama ternário do Sistema 2 (BO_{euc} + Etanol + DMA) e as linhas de misturas binárias	89
Figura 4.7 - Misturas selecionadas para caracterização	92
Figura 4.8 – Composição elementar dos bio-óleos de cana energia, de eucalipto e limites mínimos e máximos encontrados na literatura	95
Figura 4.9 - Propriedades físico químicas dos bio-óleos de cana energia, de eucalipto e limites máximos e mínimos encontrados na literatura	96
Figura 4.10 - Viscosidade do Bio-óleo de eucalipto ao longo do aquecimento	98
Figura 4.11 –Comparativos entre as propriedades das misturas do Sistema 2 (BO_{euc} + Etanol + DMA), do DMA puro e os limites da literatura	99
Figura 4.12 – Curvas de viscosidade das misturas do Sistema 2 (BO_{euc} + Etanol + DMA) estáveis ao longo do tempo (a, b, c), curva de viscosidade do DMA (d), curva de viscosidade do etanol (e) e comparativo entre as curvas de viscosidade (f).....	104
Figura 4.13 – Curva de viscosidade da mistura 65:10:25 (a) e comparativo da curva da mistura com as curvas de bio-óleo, de etanol e de DMA à temperatura de quebra da mistura (b).....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Limites de emissões de NO _x nos TIERS I, II e III.....	27
Tabela 2.2 - Limites de emissões de SO _x	27
Tabela 2.3 - Projeção para 2030 do consumo mundial de recursos fósseis.....	29
Tabela 2.4 - Emissões de CO ₂ (milhões de toneladas) de 2007 – 2012 do STM	31
Tabela 2.5 - Emissões de SO _x (milhões de toneladas como SO ₂) de 2007 – 2011 do STM.....	32
Tabela 2.6 - Emissões de NO _x (milhões de toneladas de NO ₂) de 2007 – 2011 do STM.....	32
Tabela 2.7 - Classificação dos combustíveis marítimos e penetração de mercado global	34
Tabela 2.8 - Classificação dos combustíveis marítimos destilados.....	35
Tabela 2.9 – Características e normas para diesel marítimo	36
Tabela 2.10 – Os dois grandes grupos de biomassa e suas subclassificações	39
Tabela 2.11 – Tipos de pirólise, condições de operação e rendimento dos produtos.....	41
Tabela 2.12 – Composição e Poder Calorífico Inferior (PCI) dos gases primários e secundários de pirólise rápida	42
Tabela 2.13 – Propriedades típicas do bio-óleo e normas aplicadas (continua).....	43
Tabela 2.14 – Características do bio-óleo, causas e efeitos em sistemas (continua).....	47
Tabela 2.15 – Propriedades do bio-óleo, do etanol e do diesel marítimo.....	61
Tabela 3.1 – Proporções das misturas preliminares de BO _{cen} + Etanol + DMA	64
Tabela 3.2 – Frações dos componentes adicionados e quantidade de experimentos incrementais realizados	67
Tabela 3.3 – Proporções das misturas do Sistema 1 (BO _{cen} + Etanol + DMA)	68
Tabela 3.4 – Proporções das misturas do Sistema 2 (BO _{euc} + Etanol + DMA) (continua)	68
Tabela 3.5 - Frações dos componentes adicionados e quantidade de experimentos incrementais realizados no Sistema 1 (BO _{cen} + Etanol + DMA)	71
Tabela 3.6 - Frações dos componentes adicionados e quantidade de experimentos incrementais realizados no Sistema 2 (BO _{euc} + Etanol + DMA)	72
Tabela 3.7 – Proporções das misturas binárias de Etanol + DMA, BO _{euc} + Etanol e BO _{euc} + DMA.....	73
Tabela 3.8 - Testes e normas para os BO's puros e para as misturas.....	74
Tabela 4.1 - Proporções das misturas heterogêneas antes da transição de fase, % de Etanol adicionado e proporções das misturas após a transição de fase	80

Tabela 4.2 - Proporções das misturas homogêneas antes da transição de fase, % de DMA adicionado e proporções das misturas após a transição de fase	80
Tabela 4.3 – Transição de fase do Sistema 1 (BO_{cen} + Etanol + DMA)	82
Tabela 4.4 – Transição de fase do Sistema 2 (BO_{euc} + Etanol + DMA).....	83
Tabela 4.5 - Pontos das misturas binárias heterogêneas e das misturas homogêneas	89
Tabela 4.4.6 – Propriedades experimentais dos bio-óleos de cana energia e de eucalipto	91
Tabela 4.7 – Misturas selecionados para caracterização	91
Tabela 4.8 – Resultados experimentais da caracterização dos BO_{cen} e do BO_{euc} , do Etanol, do DMA, das misturas ternárias e dos valores de literatura	93
Tabela 4.14 – Renovabilidade, preço de bomba das misturas e custos máximos das misturas biocombustíveis de bio-óleo, etanol e DMA	108
Tabela A.1 - Pontos da curva binodal e pontos da região de incerteza da Etapa 1	122

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 2.1 - Crescimento do Comércio Marítimo Internacional (1980-2015)	24
Gráfico 2.2 - Crescimento por tipo de carga - Comércio Marítimo Internacional (2000-2016)	24

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
CEPETRO	Centro de Estudos do Petróleo
COP	Conference of the Parties
DIN	Deutsches Institute für Norming
DMA	Óleo diesel marítimo A
DMB	Óleo diesel marítimo B
DMC	Óleo diesel marítimo C
DMX	Óleo diesel marítimo puro
ECA's	Emission Control Areas
EEDI	Energy Efficiency Design Index
ELL	Equilíbrio Líquido Líquido
FAME	Fatty Acid Methyl Ester
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
GS	Global Security
GEE	Gases de Efeito Estufa
HDRD	Hydrogenation-Derived Renewable Diesel
HFO	Heavy fuel oil
HSFO	High sulfur fuel oil
IEA	International Energy Agency
ICS	International Chamber of Shipping
IFO	Intermediate fuel oil
IMO	International Maritime Organization
IPA	Isopropanol
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
ISO	International Organization for Standardization
KOH	Hidróxido de Potássio
LGO	Light fuel oil
LR	Lloyds Register
MEPC	Marine Environment Protection Committee
MDO	Marine diesel oil
MGO	Marine gasoil
OCM	Óleo combustível marítimo

ODS	Ozone depleting substances
PCS	Poder calorífico superior
PCI	Poder calorífico inferior
RFO	Residual Fuel Oil
RMG	Residual marine gasoil
SEEMP	Ship Energy Efficiency Management Plan
SECA's	Sulfur Emission Control Areas
STM	Setor de transportes marítimos
TUD	Technical University of Denmark
UNCTAD	United Nations Conference on Trade and Development
UNFCC	United Nations Framework on Climate Change
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
VOC	Volatile organic compounds

LISTA DE SÍMBOLOS

BO	Bio-óleo
BO _{cen}	Bio-óleo de cana-energia
BO _{euc}	Bio-óleo de eucalipto
IPA	Isopropanol

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	7
RESUMO.....	8
ABSTRACT.....	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE GRÁFICOS	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	14
LISTA DE SÍMBOLOS	16
SUMÁRIO	17
1 INTRODUÇÃO.....	20
2 REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1 PANORAMA DO SETOR DE TRANSPORTES MARÍTIMOS (STM)	22
2.1.1 Demandas do STM.....	23
2.1.2 Órgãos e diretrizes	25
2.1.3 Regulamentação do STM	25
2.1.4 Tendências e Projeções do Setor de Transportes Marítimos	28
2.2 PRINCIPAIS EMISSÕES DO SETOR.....	29
2.2.1 Níveis de emissões de CO ₂ , NO _x e SO _x	30
2.3 COMBUSTÍVEIS MARÍTIMOS	33
2.3.1 Biocombustíveis Marítimos	37
2.4 BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA: TECNOLOGIA E APLICAÇÕES	38
2.4.1 Características do bio-óleo de pirólise rápida.....	42
2.4.2 Aplicações do Bio-óleo	49
2.4.2.1 Motores de Combustão Interna.....	50
2.4.2.2 Turbinas	51
2.4.2.3 Caldeiras / Queimadores	51
2.4.2.4 Percussores de produtos químicos	52
2.4.3 Técnicas de melhoramento do Bio-óleo	54
2.4.3.1 Melhoramento Físico	55
2.4.3.2 Melhoramento Químico / Catalítico	56

2.4.3.3 Misturas	57
2.4.3.3.1 Solubilidade	57
2.4.3.3.2 Equilíbrio Líquido-Líquido e Diagrama de Ternário	57
2.4.3.3.3 Misturas de Bio-Óleo e Adição de Solvente.....	58
3 MATERIAL E MÉTODOS	62
3.1 MATERIAIS	63
3.2 MÉTODOS	63
3.2.1 Etapa 1 – Seleção Preliminar	63
3.2.2 Etapas 2 e 3 – Determinação da curva binodal dos sistemas 1 e 2	67
3.2.3 Etapa 4 – Avaliação das misturas binárias	72
3.2.4 Etapa 5 – Caracterização físico-química dos bio-óleos puros e das misturas DO sistema 2.....	74
3.2.4.1 Métodos analíticos	75
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
4.1 ETAPA 1 – SELEÇÃO PRELIMINAR	79
4.2 ETAPAS 2 E 3– DETERMINAÇÃO DA CURVA BINODAL DO SISTEMA 1 (BO_{CEN} + ETANOL + DMA) E DO SISTEMA 2 (BO_{EUC} + ETANOL + DMA)	82
4.3 RESULTADOS DA ETAPA 4	88
4.4 RESULTADOS DA ETAPA 5 - CARACTERIZAÇÃO	90
4.4.1 Caracterização do bio-óleo.....	95
4.4.2 Caracterização das misturas	98
4.4.2.1 Teor de Água	100
4.4.2.2 Teor de Acidez.....	100
4.4.2.3 Ponto de Fulgor.....	101
4.4.2.4 Poder Calorífico Inferior (PCI)	101
4.4.2.5 Viscosidade Cinemática	102
4.4.2.6 Comparativo geral entre as misturas.....	105
4.4.2.7 Renovabilidade e potencial econômico das misturas	106
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	109
REFERÊNCIAS.....	112
APÊNDICE A – FOTOS E TABELAS DOS RESULTADOS.....	120
ANEXOS	130
ANEXO A – PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA BIOWARE.....	130

A.1 ETAPAS DO PROCESSO DE PIRÓLISE BIOWARE.....	131
A.2 ESQUEMA DA PLANTA DE PIRÓLISE RÁPIDA BIOWARE.....	135

1 INTRODUÇÃO

O transporte marítimo é de vital importância para a economia mundial, sendo um dos meios mais eficientes devido à alta capacidade de carga transportada por viagem, tanto no tráfego doméstico quanto no internacional. Atualmente atende 80% do comércio global, e a previsão é de que haja um aumento considerável na demanda do setor, o qual possivelmente se correlacionará ao crescimento populacional das nações e suas respectivas economias. O aumento desta demanda irá impactar no aumento do consumo de combustíveis marítimos e, portanto, no aumento das emissões do setor dependente quase exclusivamente de recursos fósseis (ICS, 2014).

De acordo com a International Maritime Organization (IMO, 2014), a média anual global de emissões para o setor de transportes, no período de 2007 a 2012, corresponde a 3,1% das emissões de CO₂, e 2,8% das emissões de GEE em base de CO₂ equivalente (combinando CO₂, CH₄ e N₂O). Além das emissões de GEE, o setor de transportes marítimos é um dos maiores responsáveis pelas emissões globais de NO_x e SO_x, representando cerca de 15% e 13% respectivamente, com base em registro de fontes antropogênicas feitas pelo *International Panel on Climate Change* (IPCC). Segundo o MARPOL ANNEX VI, documento regulatório do setor, as emissões de NO_x e SO_x, deverão ser reduzidas aos níveis de 0,5% e 3,5%, respectivamente, a partir de 2020 (IMO, 2014). Os biocombustíveis podem auxiliar no alcance destas metas, especialmente na redução do SO_x, pois combustíveis fósseis muitas vezes emitem elevadas concentrações do mesmo.

Dentre os potenciais combustíveis líquidos de origem renovável destacam-se os bio-óleos de pirólise rápida, devido a vantajosa transportabilidade e armazenamento sobre a biomassa crua, possibilidade de utilização de diferentes tipos de matérias-primas e redução de custos por meio de utilização de matéria-prima residual, abundância de matéria-prima além do reduzido teor de enxofre. O bio-óleo é um líquido obtido por pirólise rápida, composto por misturas complexas de moléculas com alto teor de oxigênio, elevado teor de água, elevada acidez e viscosidade, sendo incompatível com a aplicação direta em motores de combustão interna.

Uma possível alternativa para redução de emissões de GEE, para curto e médio prazo seria o emprego de misturas de bio-óleo e diesel marítimo para motores de combustão interna, entretanto esta mistura é pouco miscível, devido às suas diferentes polaridades. A adi-

ção de solventes/co-solventes (tais como os álcoois) auxilia a miscibilidade com hidrocarbonetos e potencialmente pode modificar a viscosidade, acidez e teor de água das misturas. O etanol mostra-se um solvente atrativo para aplicação nestas misturas de bio-óleo e diesel devido a sua completa miscibilidade em bio-óleo, custo menor que o diesel, ser de origem renovável com baixo teor de enxofre e capacidade de reduzir emissões fósseis, aumentando a sustentabilidade ambiental da mistura combustível (BRIDGWATER, 2011).

Desta forma, o presente trabalho possui como objetivos:

- 1) O estudo de miscibilidade das misturas ternárias de bio-óleo de cana energia, etanol e diesel marítimo e misturas de bio-óleo de eucalipto, etanol e diesel marítimo, por meio da construção das curvas binodais de diagramas ternários.
- 2) A caracterização físico-química de misturas homogêneas obtidas para comparação com as propriedades requeridas para os combustíveis marítimos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 PANORAMA DO SETOR DE TRANSPORTES MARÍTIMOS (STM)

Mudanças climáticas podem afetar nosso planeta e consequentemente a humanidade de forma global, trazendo incertezas para as próximas gerações e desafiando as nações em quanto à disponibilidade de alimentos e água, tendências globais, segurança, biodiversidade, infraestrutura de regiões costeiras, bem como a prosperidade do planeta, de acordo com United Nations Conference on Trade and Development (UN, 2018).

Para assegurar conscientização e comprometimento dos países em trabalhar para reverter o quadro de mudanças climáticas e reduzir as emissões dos gases de efeito estufa (GEE's), foram criados comitês e organizações, como o Protocolo de Kioto em 1992, e a COP 21. Este acordo possui vigência de 2015 a 2020, com o objetivo de estabelecer limites globais de emissões de poluentes (UN, 2018).

Os principais objetivos da COP 21 são manter o aumento da temperatura média do planeta menor que 2°C, e mobilizar ações para reduzi-la a 1,5°C com relação aos níveis do período pré-industrial. O acordo destaca que os níveis de emissões dos gases de efeito podem alcançar 55 giga toneladas até 2030 e prevê que os países desenvolvidos auxiliem países em desenvolvimento com recursos financeiros, capacitação de pessoas, e desenvolvimento tecnológico, promovendo o acesso da população a recursos sustentáveis (UN, 2015).

Segundo o Protocolo de Kyoto o mais significativo GEE é dióxido de carbono (CO₂), o qual apresentou um aumento significativo na atmosfera de 280 ppm para 379 ppm, desde o período pré-industrial até 2005. O aumento dos níveis de GEE's pode influenciar o aquecimento global. Ao longo deste século estima-se que a temperatura aumente de 1,1 para 6,4°C (UN, 2018).

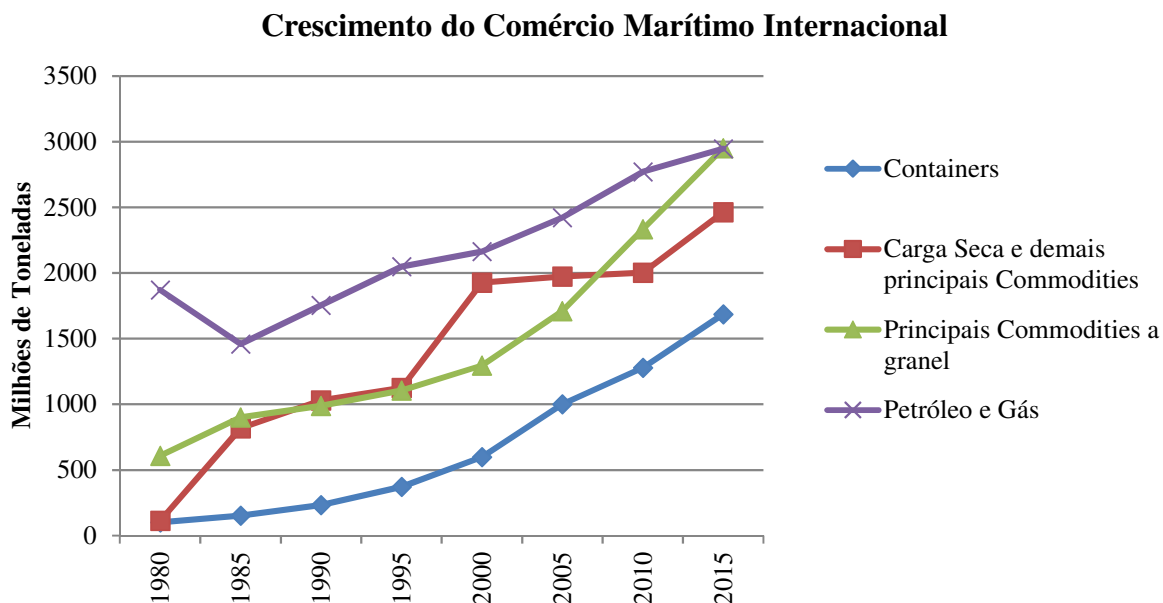
O Setor de Transportes Marítimos (STM) possui um importante papel neste cenário. Apesar de ser considerada fonte de emissões de GEE's, menor do que os Setores de Transportes Aéreo e Rodoviário, o volume de cargas transacionadas pelo STM é responsável por 80% do volume mundial (UN, 2018). O STM emitiu 3,1% das emissões globais entre 2007 e 2012 CO₂, sendo 2,6% correspondentes à navegação internacional. Estima-se que até 2050 é possível que o STM aumente as emissões de CO₂ entre 50% a 250%, com relação a 2012. (IMO, 2015).

2.1.1 Demandas do STM

Os transportes marítimos dividem-se basicamente em 2 grandes frentes: as navegações internacionais, sendo estas realizadas entre portos de bandeiras diferentes, e as navegações domésticas, ou de cabotagem, realizadas entre portos de mesma bandeira. As navegações podem ser realizadas para transportar cargas com finalidade comercial, recreativa, pesca, extração de minerais e petróleo, entre outros. As embarcações de transporte de carga dividem-se basicamente em 3 categorias: *Bulk Carrier* (transporte de materiais em grandes volumes, produtos a granel), *Container* (transporte de cargas em geral), e *Tanker* (transporte de petróleo, químicos e líquidos em geral). (UNCTAD, 2016).

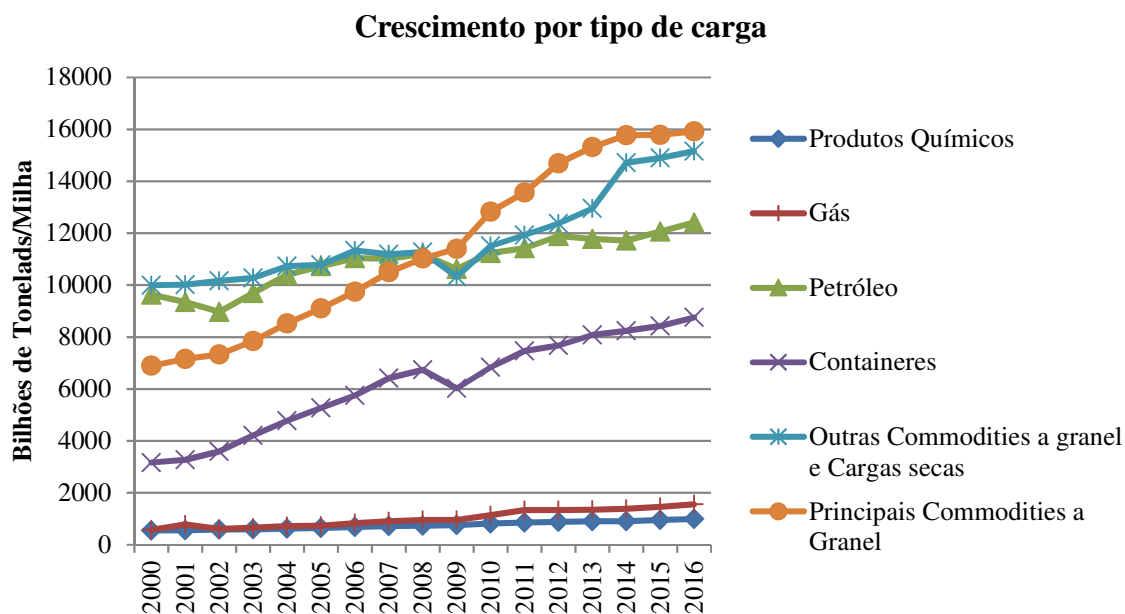
O comércio marítimo internacional é a espinha dorsal para a globalização, dando suporte a cadeia de suprimentos de bens de consumo global, é um braço importante da economia mundial, gerando empregos e dando suporte para o crescimento industrial. Em 2015 mais de 10 bilhões de toneladas foram transacionadas por meio do STM, com um crescimento de 2,1% com relação a 2014, sendo este crescimento menor do que o usual para o setor, devido às recessões econômicas dos últimos anos. O Gráfico 2.1 apresenta o crescimento do comércio marítimo internacional de 1980 a 2015 e o Gráfico 2.2 apresenta o crescimento do comércio marítimo internacional por tipo de carga de 2000 a 2016 (UNCTAD, 2016).

Gráfico 2.1 - Crescimento do Comércio Marítimo Internacional (1980-2015)



Fonte: UNCTAD, 2016

Gráfico 2.2 - Crescimento por tipo de carga - Comércio Marítimo Internacional (2000-2016)



Fonte: UNCTAD, 2016

2.1.2 Órgãos e diretrizes

De acordo com as Nações Unidas (2015), no documento do COP 21, o STM e os países envolvidos no acordo são os responsáveis por estabelecerem seus órgãos de fiscalização e diretrizes. O órgão responsável pela regulamentação de todo o setor a nível global, nos termos técnicos, operacionais e de tráfego é o *International Maritime Organization* (IMO), criado em 1948, sendo este também o órgão responsável pelas diretrizes de emissões de gases de efeito estufa e poluentes do STM, de maneira a fomentar a padronização das metas, evitando assim possíveis distorções, e certificar o cumprimento das metas de acordo com os protocolos em vigência (ICS, 2014).

Sendo o IMO o responsável pelos esforços de mitigação do ponto de vista técnico, ao mesmo passo existe a necessidade da observação política, econômica e de mercado para a regulamentação de GEE do setor. (ICS, 2014). O STM cresce continuamente com as atividades econômicas e comerciais, e um dos grandes desafios é trabalhar ações que mitiguem os GEE's e ao mesmo tempo não interfiram negativamente no transporte e comércio marítimo global (UN, 2018).

O impacto das mudanças climáticas no STM varia de acordo com a localização, projeto, políticas, sistema de transporte, sendo considerados impactos diretos para as áreas de infraestrutura, operações e manutenção. Os impactos indiretos são os serviços de transportes marítimos podem ser afetados devido a alterações de transações comerciais, de investimento agricultura, demanda energética e atividades pesqueiras. (UN, 2018).

Segundo o Lloyds Register (LR, 2013), o aumento do poder aquisitivo em várias nações também impacta o STM, pelo aumento na demanda do consumo e consequente demanda por embarcações com maior capacidade, aumentando as emissões.

2.1.3 Regulamentação do STM

Em 1973, o IMO criou a *International Convention for The Prevention of Pollution from Ship*, sendo a convenção oficial para a regulamentação do STM de prevenção de poluentes advindos de embarcações de todos os níveis globalmente, a qual resultou no documento oficial de regulamentação do setor chamado Anexo MARPOL. O *Marine Environment*

Protection Committee (MEPC) é o comitê responsável do IMO por redigir a MARPOL (IMO, 2000).

O documento resultante encontra-se em sua sexta revisão, sendo este o MARPOL Anexo VI, em vigor desde 2010 (HUGHES, 2011). Este define os limites e a estratégia de eficiência energética para o controle de emissões das embarcações. O documento prevê as exigências para o Controle das Emissões Provenientes de Navios conforme os seguintes regulamentos (MARPOL, 2010):

- Regulamento 12 – Substâncias Redutoras de Ozônio (ODS)
- Regulamento 13 – Óxidos de Nitrogênio (NO_x)
- Regulamento 14 – Óxidos de Enxofre (SO_x) e Materiais Particulados
- Regulamento 15 - Compostos Orgânicos Voláteis (VOC)
- Regulamento 16 – Incineração a Bordo
- Regulamento 17 – Instalações de Recepção
- Regulamento 18 – Disponibilidade e Qualidade do Óleo Combustível

O principal processo de formação de NO_x é por rota térmica, pela queima do ar atmosférico, com composição aproximada de 79% de N, rota dependente diretamente da temperatura. A rota de NO_x combustível contempla as emissões vindas diretamente do combustível, no entanto a conversão de N a NO depende mais da temperatura de operação do motor do que do tipo de combustível utilizado. (LENÇO, 2004). Apesar de não ser exclusiva de combustível fóssil, esta é uma das principais fontes de emissão de poluentes do STM.

As *Emission Control Areas* (ECA's) são áreas em que as emissões de NO_x são restritas, sendo esta região contemplada pela costa Norte Americana. A regulamentação para emissões de NO_x está dividida em *TIER I, II e III*, referentes aos níveis de emissões permitidos por embarcações construídas entre os períodos representados na Tabela 2.1 (MARPOL, 2010):

Tabela 2.1 - Limites de emissões de NO_x nos TIERS I, II e III

TIER	Período da construção das Embarcações	Limite de Emissão de NO _x (g/kWh)		
		n < 130rpm	130 rpm ≤ n < 2000 rpm	n ≥ 2000 rpm
I	2000 – 2010	17,0	$45n^{-0,2}$	9,8
II	2011 – 2015	14,4	$44n^{-0,23}$	7,7
III**	2016 – presente	3,4	$9n^{-0,2}$	1,96

Fonte: MCGILL; REMLEY; WINTHER, 2013

*n = rotação da embarcação em rpm

** Limites válido nas regiões ECA's. Fora destas regiões, aplicam-se os limites da *TIER II*.

Para o estudo dos biocombustíveis marítimos, a regulamentação de maior impacto é a regulamentação 14. As *Sulphur Emission Control Areas* (SECA's) são áreas em que as emissões de SO_x são restritas, sendo estas regiões contempladas pelo Mar Báltico, Mar do Norte e costa Norte Americana. Os limites de emissões de SO_x estão divididos por regiões, de acordo com a Tabela 2.2, e não possuem relação com a data de construção da embarcação, mas sim com o teor de enxofre do combustível utilizado (MARPOL, 2010):

Tabela 2.2 - Limites de emissões de SO_x

Região	Vigência	% m/m de Enxofre (HFO, DMA)
ECA's	Até jun/2010	1,50%
	Jul/2010 a dez 2014	1,00%
	A partir de jan/2015	0,10%
	Até dez/2011	4,50%
Global	Jan/2012 a dez 2019	3,50%
	A partir de jan/2020	0,50%

Fonte: MARPOL, 2010

*HFO: *Heavy Fuel Oil*

*DMA: Diesel marítimo A

2.1.4 Tendências e Projeções do Setor de Transportes Marítimos

De acordo com Fang et.al., (2013), o mundo está em fase de transição, evidenciado pela expansão tecnológica, pela globalização e pela melhoria do acesso a bens e serviços em várias regiões do planeta. Ao mesmo tempo em que a prosperidade é observada, por outro lado também se observam cenários de crises financeiras, instabilidades políticas, econômicas e ambientais oriundas de diversas regiões, proporcionando uma previsão dúbia de aspectos políticos, econômicos, sociais e ambientais em longo prazo. As previsões para o STM podem ser divididas em 3 cenários principais:

- Cenário de *Status Quo*: Crises financeiras acentuadas, soluções de curto prazo e corretivas, sem potência econômica predominante, poucas ações de longo prazo para um benefício comum, possíveis conflitos, poderio naval em ascensão.
- Cenário *Global Commons*: Nações em harmonia e ética, relações ganha-ganha, priorizando a segurança de todos e trabalhando para o progresso conjunto. Atenção às questões ambientais, mudanças climáticas e sociais, poderio naval em ascensão.
- Cenário *Competing Nations*: Cenário de alta competitividade entre as nações, retrocesso da globalização, aumento do protecionismo, xenofobia, mudança de legislações internacional para legislações locais. Instabilidade política e possibilidade de conflitos, poderio naval em ascensão. A redução da globalização desfavorece as navegações internacionais, mas favorece as navegações interiores (cabotagem).

Os principais pilares que poderão orquestrar os acontecimentos globais nas próximas décadas, e que impactarão o STM estão previstos para o período entre 2010 a 2030, estão classificados em crescimento demográfico, consumo de recursos e as mudanças climáticas. O crescimento demográfico global esperado entre 2010 e 2030 é de 16%, ou de 6.9 bilhões de habitantes para 8 bilhões de habitantes. A população urbana e em grandes portos deverá aumentar, necessitando de maiores investimentos e infraestrutura, aumentando o consumo de materiais e bens de transportes. Outro fator é o envelhecimento da população e mudanças nas tendências de mercado em países desenvolvidos, bem como o aumento da pobreza em regiões mais pobres (FANG et.al., 2013; UNCTAD, 2016; REX, ANDERSEN & KRISTENSEN, 2016).

Em 2030, o crescimento econômico se dará principalmente na China, a qual poderá representar 20% do Produto Bruto Interno (PIB) mundial, e pela Índia. Estados Unidos, Japão, e países europeus poderão perder força econômica gradualmente. Outro fator econômico e de mercado que poderá afetar o setor de transportes marítimos é o aumento de e-commerces, provocando o aumento na demanda de bens e serviços. Outros fatores de impacto são a “Quarta Revolução Industrial”, por meio da digitalização global e inovações tecnológicas como “Internet das Coisas”, e a Economia Circular ou Compartilhada, que preveem um melhor uso e redução do consumo dos recursos (FANG et.al., 2013; REX, ANDERSEN & KRISTENSEN, 2016).

O consumo de recursos como petróleo, gás natural, carvão e aço tendem a crescer de acordo com a Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Projeção para 2030 do consumo mundial de recursos fósseis

Recursos (Milhões de Toneladas)	2010 Consumo Mundial	Competing Nations	Cenários 2030	
			Status Quo	Global Commons
Petróleo	4410	5608	6114	6584
Gás Natural	2727	4657	5038	5405
Carvão	3513	6589	7632	8440
Aço	1386	3016	3474	3854

Fonte: FANG et.al., 2013

2.2 PRINCIPAIS EMISSÕES DO SETOR

No Brasil, o IMO é representado pela Representação Permanente do Brasil (RPB-IMO). A Comissão Coordenadora dos Assuntos da Organização Marítima Internacional (CCA-IMO) foi criada para efeito da regulamentação interna das normas do setor marítimo ditadas pela IMO, a cargo de estrutura governamental (CCAIMO, 2012)

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) é o órgão regulador para o fornecimento de derivados de petróleo, gás natural, combustíveis e biocombustíveis, sendo responsável pela fiscalização de venda e distribuição destes produtos em território nacional. A especificação de

fornecimento dos combustíveis marítimos no Brasil é regulamentada pela ANP, sob a Resolução N°52, de 29/12/2010 – DOU 30.12.2010, a qual possui como base as regulamentações estabelecidas no MARPOL Anexo VI. Nesta Resolução os combustíveis marítimos encontram-se classificados conforme abaixo (ANP, 2010):

- Óleo Residual – Óleo resultante do processo de refinos diversos.
- DMA (óleo diesel marítimo A) – Destilado médio
- DMB (óleo diesel marítimo B) – Destilado médio com traços de óleo combustível;
- OCM (óleo combustível marítimo) – Mistura a base de óleo combustível. Por ser muito viscoso, possui diluentes em sua composição para o ajuste fluído.

Na Resolução N°52 consta que até o momento é proibida a adição de qualquer percentual de biodiesel aos combustíveis marítimos, tanto para os óleos destilados quanto para o óleo de refino. Esta proibição deve-se a barreiras tecnológicas, segurança da vida marinha e de competição do mercado interno. A Resolução também dispõe da proibição de adição de óleo vegetal, sebo animal, ou qualquer forma de resíduo aos combustíveis marítimos (ANP, 2010).

A Resolução N° 52 informa, ainda, sobre a possibilidade da mistura de DMA ou DMB em óleo combustível como agente diluente para fins de ajuste de viscosidade. Para garantir a segurança e a confiabilidade da origem dos combustíveis marítimos, a Resolução exige que amostras sejam coletadas e analisadas, e estas devem ser mantidas por no mínimo 12 meses, ou até que o lote de combustível tenha sido totalmente consumido (ANP, 2010).

2.2.1 Níveis de emissões de CO₂, NO_x e SO_x

A Tabela 2.4 mostra os níveis de emissões de CO₂ entre 2007 a 2012 do STM, categorizados por subsetor e tipo de combustível utilizado, comparados frente aos níveis globais de emissões de CO₂. Os níveis medidos são globais. As Tabelas 2.5 e 2.6 apresentam as emissões de SO_x e NO_x em milhões de toneladas de CO₂, respectivamente. (IMO, 2014)

Tabela 2.4 - Emissões de CO₂ (milhões de toneladas) de 2007 – 2012 do STM

Setor Marítimo	Combustível	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Navegação internacional	HFO	773,8	802,7	736,6	650,6	716,9	667,9
	DMA	97,2	102,9	104,2	102,2	109,8	105,2
	LNG	13,9	15,4	14,2	18,6	22,8	22,6
	Total	884,9	920,9	855,1	771,4	849,5	795,7
Navegação doméstica mundial (Cabotagem)	HFO	53,8	57,4	32,5	45,1	61,7	39,9
	DMA	142,7	138,8	80,1	88,2	98,1	91,6
	LNG	0	0	0	0	0	0
	Total	196,5	196,2	112,6	133,3	159,7	131,4
Pesqueiros	HFO	1,6	1,5	0,9	0,8	1,4	1,1
	DMA	17,0	16,4	9,3	9,2	10,9	9,9
	LNG	0	0	0	0	0	0
	Total	18,6	18,0	10,2	10,0	12,3	11,0
Total de Emissões	1.100,1	1.135,1	977,9	914,7	1.021,6	938,1	
% emissão global	3,5%	3,5%	3,1%	2,7%	2,9%	2,6%	
% emissão global (navegação internacional)	2,8%	2,9%	2,7%	2,3%	2,4%	2,2%	

Fonte: IMO, 2014.

Tabela 2.5 - Emissões de SO_x (milhões de toneladas como SO₂) de 2007 – 2011 do STM

Setor Marítimo	Combustível	2007	2008	2009	2010	2011
Navegação internacional	HFO	8.268	8.220	8.404	9.158	9.199
	DMA	69	60	66	74	78
	LNG	0	0	0	0	0
	Total	8.337	8.280	8.470	9.232	9.277
Navegação doméstica mundial (Cabotagem)	HFO	945	659	775	732	657
	DMA	60	63	62	68	72
	LNG	0	0	0	0	0
	Total	1.005	723	837	800	729
Pesqueiros	HFO	52	51	51	41	41
	DMA	14	13	13	14	13
	LNG	0	0	0	0	0
	Total	66	64	64	55	55
Total de Emissões	9.408	9.066	9.371	10.087	10.061	

Fonte: IMO, 2014.

Tabela 2.6 - Emissões de NO_x (milhões de toneladas de NO₂) de 2007 – 2011 do STM

Setor Marítimo	Combustível	2007	2008	2009	2010	2011
Navegação internacional	HFO	16.191	16.461	15.429	16.638	16.545
	DMA	2.269	1.981	2.173	2.460	2.583
	LNG	0	0	0	0	0
	Total	18.460	18.442	17.601	19.098	19.127
Navegação doméstica mundial (Cabotagem)	HFO	1.851	1.321	1.423	1.330	1.181
	DMA	1.981	2.085	2.059	2.242	2.391
	LNG	0	0	0	0	1
	Total	3.832	3.406	3.482	3.573	3.572
Pesqueiros	HFO	102	102	93	74	74
	DMA	471	428	436	454	445
	LNG	0	0	0	0	0
	Total	574	530	530	528	520
Total de Emissões		22.865	22.3785	21.613	23.199	23.219

Fonte: IMO, 2014.

2.3 COMBUSTÍVEIS MARÍTIMOS

Segundo McGill, Remley & Winther (2013), os combustíveis marítimos em sua maioria são considerados de baixa qualidade e com altas emissões de enxofre. Existem dois principais grupos de combustíveis, óleo combustível residual e o óleo destilado. Na primeira categoria se encaixam os óleos combustíveis, ou *heavy fuel oil* (HFO) e suas misturas com o diesel marítimo (DMA), ou *marine gasoil* (MGO), do grupo dos destilados, nomeados então como óleos combustíveis intermediários, ou *intermediate fuel oil* (IFO). O HFO e o IFO são largamente consumidos por motores principais de embarcações de grande porte que operam sob o ciclo diesel a baixas rotações.

São considerados combustíveis de baixa qualidade quando possuem alto teor de enxofre e particulados, com alta viscosidade, sendo necessário o seu aquecimento e purificação antes do uso nos motores. A Tabela 2.7 apresenta os principais combustíveis marítimos, suas classificações e penetração de mercado global. Os dados foram levantados em 2009, pela IMO juntamente com o porto de Singapura, um dos mais movimentados do mundo. (MCGILL, REMLEY & WINTHER, 2013).

Tabela 2.7 - Classificação dos combustíveis marítimos e penetração de mercado global

	Tipo de combustível	Outros nomes	Composição	Penetração de Mercado (%)	Consumo anual (Megatonela- das)
GRUPO 1	<i>Heavy Fuel</i> 500 cSt	HSFO 500 cSt, RFO, RMG 500*, IFO 500, MFO 380	Principal- mente óleo re- sidual	10	33
	<i>Heavy Fuel</i> 380 cSt	HSFO 380 cSt, RFO, RMG 380, IFO 380, MFO 380	Principal- mente óleo re- sidual	60	200
	<i>Heavy Fuel</i> 180 cSt	HSFO 180 cSt, RFO, RMG 180, IFO 180, MFO 180	Principal- mente óleo re- sidual	6	20
GRUPO 2	Combustí- veis destila- dos	Diesel, diesel marítimo, MDA (DMA), MGO, LGO	Destilado / re- sidual	23	77
	Outros	-----	-----	1	3
	Total			100	333

Fonte: MCGILL; REMLEY; WINTHER, 2013

*HSFO: *High Sulfur Fuel Oil*; IFO: *Intermediate Fuel Oil*; LGO: *Light Gas Oil*; MGO: *Marine Gas Oil*; MDA: *Marine Diesel A*; DMA: *Diesel Marítimo A*; RFO: *Residual Fuel Oil*; RMG: *Residual Marine Gas Oil*; MFO: *Medium Fuel Oil*

Ainda segundo McGill, Remley & Winther (2013), os combustíveis do segundo grupo, os óleos destilados, são mais nobres, liberam menores emissões de enxofre e possuem menor viscosidade, conhecidos como óleo diesel marítimo, sendo o MGO o mais nobre, derivando dele o óleo diesel marítimo de diversas categorias (DMX, DMA, DMB, DMC). Estes combustíveis são aplicados nos motores auxiliares de embarcações de grande porte e nos motores principais de pequeno e médio porte, tendo um vasto leque de aplicações.

No entanto, com as regulamentações de mitigação das emissões, principalmente os referentes ao SO_x, o óleo diesel marítimos vem sendo misturado aos óleos combustíveis em motores principais das embarcações de grande porte para a redução das emissões de enxofre, em especial nas regiões de SECA's. A queima de combustíveis fósseis potencializa as emissões de GEE, tais como CO₂ e SO_x. As emissões de SO_x são diretamente influenciadas pelo teor de

enxofre do combustível original utilizado, não sendo influenciado pela temperatura de operação do motor (MCGILL; REMLEY; WINTHER, 2013).

Na aplicação militar o combustível utilizado é o F-76, classificado como óleo diesel marítimo. Este combustível possui em geral as mesmas características do MGO, diferenciando, porém, quanto ao armazenamento. O F-76 possui especificações mais restritas e controle de qualidade mais rigoroso, no entanto, em caso de emergência, é permitido o uso de MGO nas embarcações de combate (GLOBAL SECURITY, 2011).

A destilação do petróleo é o processo pelo o qual o óleo combustível é obtido. A fração leve dá origem aos destilados, e o resíduo oriundo da destilação é chamado de óleo residual. Os destilados possuem uma cadeia com aproximadamente 8 a 16 carbonos, e os óleos residuais aproximadamente 70 átomos de carbono. A composição principal dos óleos combustíveis são os hidrocarbonetos, enxofre, alumínio, vanádio, silício, ferro, zinco, cobre, fósforo, níquel e vanádio. A concentração de enxofre nos óleos combustíveis varia de acordo com a origem do petróleo cru. Normalmente a maior concentração de enxofre após o processo de destilação fica no óleo residual, além de outros contaminantes como água e sedimentos. Devido ao alto custo do processo de dessulfurização, este torna-se atualmente impraticável para os combustíveis marítimos (ANDERSEN, 2012).

A instituição que regulamenta a norma global para combustíveis marítimos é a *International Organization for Standardization* (ISO), sendo a norma ISO 8217 (2010), que classifica os combustíveis destilados conforme a Tabela 2.8. A Tabela 2.9 apresenta as principais características e normas para o diesel marítimo.

Tabela 2.8 - Classificação dos combustíveis marítimos destilados

Combustível	Característica	Aplicação
DMX	Destilado puro	Emergencial
DMA / DMZ	Claro, limpo	Geral
DMB	Contém traços de resíduos	Geral

Fonte: ISO 8217, 2010

Tabela 2.9 – Características e normas para diesel marítimo

Característica	Limite	DMX	DMA	DMZ	DMB	Norma
Poder Calorífico (MJ/kg)	----		42,7			ISO 8217
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm²/s)	máx mín	5,5 1,4	6,0 2,0	6,0 3,0	11,0 2,0	ISO 3104
Densidade a 15°C (kg/m³)	máx	----	890	890	900	ISO 3675 / 12185
Índice Cetano	mín	45	40	40	35	ISO 4264
Enxofre (% m/m)	máx	1,0	1,5	1,5	2,0	ISO 8574 / 14596
Ponto de Fulgor (°C)	mín	43,0	60,0	60,0	60,0	ISO 2719
Sulfureto de hidrogênio (mg/kg)	máx	2,0	2,0	2,0	2,0	IP 570
Número de acidez (mg KOH/g)	máx	0,5	0,5	0,5	0,5	ASTM D664
Sedimentação total (% m/m)	máx	----	----	----	0,1	ISO 10307-1
Estabilidade de oxidação (g/m³)	máx	25	25	25	25	ISO 12205
Carbono residual (% m/m)	máx	0,3	0,3	0,3	----	ISO 10370
Ponto de névoa (°C)	máx	-16	----	----	----	ISO 3015
Ponto de Fluidez (°C) - inverno	máx	-6	-6	-6	0	ISO 3016
Ponto de Fluidez (°C)	máx	0	0	0	6	ISO 3016
Aparência	Claro e brilhante					
Água (% m/m)	máx	----	----	----	0,3	ISO 3733
Cinzas (% m/m)	máx	0,010	0,0100,010	0,010	0,010	ISO 6245
Lubricidade a 60°C (µm)	máx	520	520	520	5209	ISO12156-1

Fonte: ISO 8217, 2010; ANP, 2010

2.3.1 Biocombustíveis Marítimos

A norma ISO 8217 menciona que, apesar do potencial de redução de emissões dos biocombustíveis, o seu uso em aplicações marítimas é arriscado devido a tendência de oxidação, contaminação microbiana devido afinidade com água, dificuldade de manutenção das propriedades a temperaturas muito baixas, formação de resíduos e entupimento de sistemas dos motores.

As duas principais opções para redução das emissões do STM são aumentar a eficiência energética dos sistemas de propulsão e uso de biocombustíveis. Para eficiência energética, muitas vezes são necessárias adaptações e novos equipamentos aos sistemas das atuais embarcações, como catalisadores, reajuste em motores, podendo elevar o custo para os proprietários de embarcações. Desta forma, os biocombustíveis possuem enorme potencial de redução de emissões a curto ou médio prazo e, provavelmente, de menor custo (MCGILL; REMLEY; WINTHER, 2013).

Outros fatores de incentivo aos biocombustíveis, além dos requisitos da MARPOL (Anexo IV), se somam à flutuação do preço dos combustíveis fósseis, possível escassez e diversidade de fornecimento. Para adequar-se às embarcações atuais de forma segura e competitiva os biocombustíveis precisam ter preços equiparados ao do óleo residual (\$700 /ton), reduzir emissões de SO_x, não afetar performance dos componentes dos motores, não apresentar risco ambiental, e poder ser usado concomitantemente aos combustíveis fósseis. A seguir serão listados os principais biocombustíveis em desenvolvimento para o setor de transportes marítimos (MCGILL; REMLEY; WINTHER, 2013).

- ***Biodiesel (Fatty Acid Methyl Ester - FAME)***: proveniente da transesterificação de gordura animal ou vegetal. Pode ser adicionado ao diesel marítimo, similarmente ao biodiesel para aplicações rodoviárias, ou pode ser utilizado em operação 100% a biodiesel. Seu ponto de fulgor é próximo ao do diesel, o que o torna seguro, praticamente não contém enxofre, pode ser produzido por uma variedade de biomassas. Uma preocupação ainda é o risco de contaminação microbiológica, seu ponto de névoa reduzido, prejudicando a fluidez a baixas temperaturas, pode reagir e desgastar componentes do motor, entupimento de sistemas de filtragem e estabilidade a longo prazo (MCGILL; REMLEY; WINTHER, 2013).

- ***Diesel renovável derivado de hidrogenação (Hydrogenation-Derived Renewable Diesel - HDRD)***: proveniente do refino de óleos vegetais por meio de hidro tratamento de ácidos graxos. É isento de ésteres e possui estrutura química idêntica ao diesel fóssil. Possui baixo custo operacional e boa performance em temperaturas mais frias, reduz emissões de SO_x, e é seguro (MCGILL; REMLEY; WINTHER, 2013).
- ***Metanol***: um dos mais promissores biocombustíveis, possui menor custo de adaptação em embarcação do que o gás natural devido ao armazenamento ser mais simples. No entanto o metanol é mais custoso e propicia a corrosão estrutural (MCGILL; REMLEY; WINTHER, 2013).
- ***Bio-óleo de Pirólise***: Produzido por pirólise rápida, pode ser processado a partir de diversas biomassas, possui vantagens de armazenamento, transporte, e pode ser convertido em diversos produtos químicos de origem renovável, como combustíveis similares a gasolina e diesel. Para ser aplicado de forma eficiente em motores precisa ser modificado, pois é corrosivo e tem alto teor de oxigênio. Necessita de aprimoramentos para produção em escala industrial mas é uma solução potencial de curto e médio prazo (MCGILL; REMLEY; WINTHER, 2013).

2.4 BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA: TECNOLOGIA E APLICAÇÕES

Produtos de origem renovável caracterizam-se por utilizarem como matéria prima biomassas de origem vegetal, animal, resíduo agroindustrial ou resíduo urbano. Segundo Basu (2010), os tipos de biomassa podem ser classificados em 2 grandes grupos, conforme Tabela 2.10:

Tabela 2.10 – Os dois grandes grupos de biomassa e suas subclassificações

Classificação	Subclassificação	Fonte
Biomassa virgem	Biomassa terrestre	Biomassa florestal, gramíneas, culturas agrícolas energéticas, culturas agrícolas em geral
	Biomassa aquática	Algas, plantas aquáticas
Biomassa residual	Resíduo urbano	Resíduo sólido urbano, bio-sólidos, esgoto, gases de aterro sanitário
	Resíduo sólido agrícola	Resíduos de criação de gado ou suíno, resíduos de cultivo agrícola
	Resíduo florestal	Cascas, folhas, resíduos do solo
	Resíduo industrial	Madeira de demolição, serragem, óleos e gorduras

Fonte: BASU, 2010

As principais rotas de conversão da biomassa são as rotas bioquímicas e as termoquímicas. Dentre as rotas termoquímicas, as principais são (DIEBOLD & BRIDGWATER, 1999; BRIDGWATER, 1999).

- **Combustão:** processo de aquecimento da biomassa em presença de oxigênio, o qual é injetado no processo até a completa oxidação da biomassa. É uma tecnologia consolidada comercialmente, sendo empregada em geração de calor, produção de vapor e geração de eletricidade.
- **Gaseificação:** processo de aquecimento da biomassa em presença de pequena quantidade de oxigênio, favorecendo a produção de gases não-condensáveis, conhecido como gás de síntese. É uma tecnologia estudada há várias décadas, estando em escalas de demonstração e pré-comercial. Suas principais aplicações são em geração de calor, combustível para motores e turbinas, e geração de eletricidade.
- **Pirólise:** processo de degradação da biomassa por aquecimento em ausência de oxigênio, com a finalidade de produzir gases não-condensáveis, carvão vegetal, e gases condensáveis (vapores), os quais originam o bio-óleo por meio de condensação. É um processo emergente, em escala de demonstração, de grande interesse comercial, podendo ser escalonado a processos industriais, geração de energia, transportes ou precursores de produtos químicos.

A pirólise é um processo de oxidação-redução na ausência de oxigênio, implicando na decomposição térmica da biomassa. Ao longo do processo as ligações carbono-carbono são rompidas, ocorrendo ligações carbono-oxigênio. Os produtos do processo variam de acordo com a temperatura e com o tempo de residência dos vapores, podendo ter as seguintes combinações (BRIDGWATER, 2011):

- Baixas temperaturas + longo tempo de residência: Favorece formação de carvão vegetal
- Altas temperaturas + longo tempo de residência: Favorece formação de gases não-condensáveis
- Temperaturas moderadas + curto tempo de residência: Favorece formação de líquidos (bio-óleo)

A pirólise rápida ocorre a temperaturas de aproximadamente 500°C com tempo de residência dos vapores de 2 s ou menos, consistindo no rápido resfriamento dos vapores para a obtenção do bio-óleo. Os reatores mais comuns para pirólise rápida são os de leito fixo e o de leito fluidizado (borbulhante ou circulante). A biomassa secada até aproximadamente 10% de teor de umidade favorece a redução do teor de água do bio-óleo, facilita a pirólise e a separação de sólidos. De acordo com Bridgwater (2011), a pirólise rápida é vantajosa com relação a outros combustíveis alternativos devido ao seu alto rendimento de produção. O interesse no líquido de pirólise, ou bio-óleo, deve-se ao transporte e armazenamento facilitados em relação a biomassa, e potencial uso como matéria-prima em produtos químicos, geração de energia, e como combustível (Tabela 2.11).

Tabela 2.11 – Tipos de pirólise, condições de operação e rendimento dos produtos

Tipo de Pirólise	Condições	% Líquido	% Sólido	% Gás
Rápida	~500°C, curto tempo de residência dos vapores quentes ~1s	75%	12% carvão	13%
Intermediária	~500°C, tempo de residência dos vapores quentes ~10 a 30s	50% em 2 fases	25% carvão	25%
Carbonização (lenta)	~400°C, longo tempo de residência dos vapores - de horas a dias	30%	35% carvão	35%
Gaseificação	~750°C a 900°C	5%	10% carvão	85%
Torrefação (lenta)	~290°C, tempo de residência dos sólidos ~10 a 60 min	0%	80% sólido	20%

Fonte: BRIDGWATER, 2011

As propriedades do carvão vegetal formado dependem da matéria-prima utilizada, e do tamanho de partícula. Partículas menores são altamente inflamáveis, assemelhando-se ao carvão em pó. Ao ser manuseado quente, o carvão vegetal proveniente de biomassa necessita de cuidados pois entra em autoignição a temperaturas entre 200°C e 250°C. O carvão vegetal de pirólise possui poder calorífico de aproximadamente 32 MJ/kg e compostos voláteis em torno de 15 a 45% m/m, variando de acordo com o tipo de pirólise. Possui aplicação em geração de calor para fornos e queimadores (DIEBOLD & BRIDGWATER, 1999).

Os gases formados ao longo da pirólise rápida são divididos em gases primários e secundários. Os primários são originados durante a formação do carvão, sendo uma pequena fração da biomassa convertida nesta etapa (menos de 5%). Os secundários são formados ao longo da reação de pirólise, em que uma parte dos vapores orgânicos são convertidos em gases. A Tabela 2.12 apresenta a composição aproximada e o poder calorífico inferior (PCI) dos gases primários e secundários. O gás de pirólise necessita de reforma e melhoramento para ser utilizado como gás de síntese. Possuem baixa viabilidade de aplicação como gases de síntese devido ao baixo rendimento de gases formados durante o processo (DIEBOLD & BRIDGWATER, 1999).

Tabela 2.12 – Composição e Poder Calorífico Inferior (PCI) dos gases primários e secundários de pirólise rápida

Gases Primários		Gases Secundários	
CO (% m/m)	39	CO (% m/m)	63
CO ₂ (% m/m)	53	CO ₂ (% m/m)	9
H (% m/m)	0,8	H (% m/m)	1,4
Hidrocarbonetos (%m/m – inclui metano)	6,7	Hidrocarbonetos (%m/m – inclui metano)	27

Fonte: DIEBOLD & BRIDGWATER, 1999

2.4.1 Características do bio-óleo de pirólise rápida

O bio-óleo, ou líquido de pirólise, é uma mistura complexa de centenas de hidrocarbonetos oxigenados, partículas sólidas, e centenas de compostos orgânicos como álcoois, ácidos, cetonas, aldeídos, fenóis, éteres, ésteres, açúcares, furanos, compostos nitrogenados e multifuncionais, e água (de acordo a biomassa utilizada como matéria-prima). É um líquido viscoso, de cor marrom escura, podendo variar do preto até o verde escuro ou vermelho escuro, e odor forte característico de fumaça, que pode irritar os olhos em caso de exposição prolongada. Possui tipicamente duas frações, a aquosa (leve), constituída em sua maior parte de água, e a fração orgânica (pesada), constituída majoritariamente por compostos orgânicos e água. Seu poder calorífico é aproximadamente metade do óleo combustível convencional, com valores usuais entre 16 a 18 MJ/kg (BRIDGWATER, 2011; BRIDGWATER 1999; LU, LI, & ZHU, 2009).

O bio-óleo é obtido pelo de resfriamento rápido dos vapores quentes resultantes do processo de pirólise rápida, sendo necessário a remoção dos sólidos (carvão vegetal) antes da condensação. Contém traços de celulose, hemicelulose e lignina proveniente da biomassa de origem, e é altamente reativo. A massa molecular média do bio-óleo varia entre 370 a 1000 g/mol. Os compostos de lignina pirolítica podem variar de 18g/mol até 5000 g/mol ou mais. (DIEBOLD & BRIDGWATER, 1999, BRIDGWATER, 2011; LU, LI, & ZHU, 2009).

O bio-óleo é considerado uma micro emulsão que possui duas fases, a fase polar, sendo uma composição aquosa resultante de produtos da decomposição da lignina, e a fase apolar composta majoritariamente por macromoléculas de lignina pirolítica. A fase polar esta-

biliza a fase apolar, sendo esta estabilidade alcançada por meio de pontes de hidrogênio e formações de nano e micro micelas. A instabilidade e o processo de envelhecimento do bio-óleo podem ser resultantes da quebra desta micro emulsão. (MOHAN, PITTMAN & STEELE, 2006; BRIDGWATER, 2011; LU, LI, & ZHU, 2009).

Dependendo do teor de água do bio-óleo, a fase contínua é formada pelos compostos solúveis em água, e a fase descontínua é formada pelos compostos insolúveis em água, estando estes dispersos em forma de micelas no bio-óleo. Por fim, os agentes emulsificantes são os componentes multipolares, que fazendo as ligações entre componentes e estabilizam a estrutura da micro emulsão (LU, LI, & ZHU, 2009). A Tabela 2.13 apresenta as principais propriedades do bio-óleo.

Tabela 2.13 – Propriedades típicas do bio-óleo e normas aplicadas (continua)

Propriedade	Intervalo típico	Norma
Poder calorífico superior (PCS)	14 – 19 MJ/kg	DIN 51900, ASTM D240
Poder calorífico inferior (PCI)	13 – 18 MJ/kg	DIN 51900, ASTM D240
Ponto de fulgor	40 – 110°C	EN/ISO 2719, ASTM D93B
Teor de água	20 – 30% m/m	ASTM E203
Viscosidade cinemática a 40°C	15 – 40 mm ² /s	EN/ISO 3104, ASTM D445
Densidade a 15°C	1,1 – 1,3 kg/dm ³	EN/ISO 12185, ASTM D4052
Ponto de fluidez	- 9 - + 36°C	EN/ISO 3016, ASTM D97
Teor de carbono	50 – 60% m/m	ASTM D5291
Teor de hidrogênio	7 - 8% m/m	
Teor de nitrogênio	< 0,5% m/m	
pH	2 – 3	ASTM E70
Número de acidez (TAN)	70 – 100 mg KOH/g	ASTM D664
Teor de enxofre	< 0,05% m/m	EN/ISO 20846, ASTM D5453
Teor de oxigênio	35 – 40% m/m	Por diferença
Teor de sólidos	< 1% m/m	ASTM D7579

Fonte: OASMAA, 2015

Tabela 2.13 – Propriedades típicas do bio-óleo e normas aplicadas (conclusão)

Propriedade	Intervalo típico	Norma
Teor de cinzas	< 0,3% m/m	EN/ISO 6245, ASTM D482
Na, K, Ca, Mg	< 0,06% m/m	EN/ISO 16476
Cloro	< 75 ppm	Não especificado

Fonte: OASMAA, 2015

- **Teor de oxigênio:** O bio-óleo apresenta teor aproximado de 30% m/m de oxigênio, causando aumento do teor de água no bio-óleo. Este teor pode ser obtido via diferença da análise elementar do bio-óleo (DIELBOLD, BRIDGWATER, 1999).
- **Teor de água:** Os fatores que afetam o teor de água no bio-óleo são: teor de umidade da matéria-prima, água formada ao longo do processo, teor de sólidos, e temperatura dos gases do processo. As aplicações em motores de combustão internas requerem combustíveis sem água, devido a separação de fases, corrosão de componentes, emulsão, e problemas nos queimadores. A presença de água reduz a combustão e dificulta a ignição, devido a redução da densidade energética, reduz a temperatura da chama adiabática, a temperatura local de combustão e sua taxa de reação, e aumenta o calor específico na fase vapor. O bio-óleo precisa ter no máximo 5% de teor de água para aplicação em motores de combustão interna. Por outro lado, a presença de água no bio-óleo pode reduzir sua viscosidade, reduzir as emissões de NO_x devido a redução da temperatura local de combustão. Teores de água abaixo de 30% m/m no bio-óleo podem aumentar a estabilidade deste, e teores de água acima de 30% m/m no bio-óleo podem ocasionar separação de fases. A norma utilizada para determinar o teor de água no bio-óleo é ASTM E203, via titulação Karl Fischer (DIELBOLD, BRIDGWATER, 1999; OASMAA et.al., 2015, MEIER, OASMAA & PEACOCKE, 1999).
- **Teor de sólidos / cinzas / carbono residual:** O teor de sólidos é função da ineficiência da remoção dos sólidos por ciclone ao longo do processo de pirólise. A presença de sólidos no bio-óleo aumenta as emissões de particulados, o envelhecimento do bio-óleo, e a erosão de materiais e entupimento de sistemas. Tipicamente o bio-óleo possui teor de sólidos <0,5% m/m, com partículas medindo entre 5 a 10 µm (DIELBOLD, BRIDGWATER, 1999; OASMAA et.al., 2015).

- **Composição elementar:** Abrange o teor de carbono, de hidrogênio, de nitrogênio, e oxigênio (obtido por diferença) por meio da análise CHN, e o teor de enxofre, o qual influencia diretamente as emissões de enxofre do bio-óleo. As proporções variam de acordo com a composição da biomassa (OASMAA et.al., 2015).
- **Teor de acidez / pH:** O bio-óleo é naturalmente ácido, o que o torna corrosivo devido a presença de ácidos e água. Sua capacidade corrosiva aumenta com o aumento da temperatura. O pH do bio-óleo pode variar entre 2 e 3 (OASMAA et.al., 2015).
- **Poder calorífico:** O poder calorífico superior (PCS) do bio-óleo varia tipicamente de 14 a 19 MJ/kg, e o poder calorífico inferior (PCI) varia tipicamente entre 13 a 18 MJ/kg. O baixo poder calorífico do bio-óleo pode influenciar na taxa de transferência, o que pode interferir na qualidade da atomização do combustível (dispersão em forma de gotículas), quando em conjunto com pressão de injeção e viscosidade, potencializando a necessidade de alteração estrutural do motor (câmara de combustão e bocais). Portanto, o bio-óleo não é um combustível com características similares aos combustíveis usualmente aplicados em motores de combustão interna (*drop in*), requerendo adaptações para seu uso.(OASMAA et.al., 2015).
- **Viscosidade:** A viscosidade do bio-óleo varia de acordo com a matéria-prima utilizada, com o teor de água, dos parâmetros utilizados no processo e tempo de armazenagem. A viscosidade é importante para aplicações em motores, necessitando ser adequada para o bombeamento até o queimador, necessitando de viscosidade máxima de aproximadamente 20 cSt (OASMAA et.al., 2015, MEIER, OASMAA & PEACOCK, 1999).
- **Ponto de fluidez:** O ponto de fluidez é a temperatura mínima de bombeamento, sendo recomendado o limite de até 600 cST para o bio-óleo (OASMAA et.al., 2015).
- **Miscibilidade:** O bio-óleo é imiscível com a maioria dos hidrocarbonetos convencionais devido a sua natureza polar. O aumento da miscibilidade entre o bio-óleo e hidrocarbonetos deve melhorar as propriedades. A miscibilidade do bio-óleo será discutida em detalhes nos próximos capítulos (BRIDGWATER, 2011).

- **Ponto de fulgor:** O ponto de fulgor refere-se a temperatura máxima de manuseio e de armazenamento do combustível sem risco de incêndio. O ponto de fulgor do bio-óleo varia entre 40°C a 110°C, começando a inflamar a partir de temperaturas elevadas (OASMAA et.al., 2015).
- **Estabilidade e envelhecimento:** No processo de envelhecimento os componentes do bio-óleo reagem ao longo do tempo, formando outras estruturas, provocando instabilidade e alterações das propriedades do bio-óleo. Neste processo a polaridade do bio-óleo pode ser alterada devido a formação de diversos compostos, sendo difícil prever com exatidão as reações devido à complexidade molecular do bio-óleo. Moléculas maiores são formadas, o que causa a polimerização do bio-óleo. Ao longo do envelhecimento o bio-óleo sofre aumento do teor de água, da viscosidade, separação de fase, alteração da densidade e redução do poder calorífico. Recomenda-se que o bio-óleo seja armazenado em temperaturas entre 15 a 20°C por um período máximo de 6 meses (LU, LI, & ZHU, 2009; OASMAA et.al., 2015).

A Tabela 2.14 resume as principais características do bio-óleo, as causas, e o efeito sobre o sistema para algumas aplicações.

Tabela 2.14 – Características do bio-óleo, causas e efeitos em sistemas (continua)

Característica	Causa	Efeito
Acidez ou baixo pH	Ácidos orgânicos originários da degradação de biopolímeros	Corrosão de reservatórios e tubulações
Envelhecimento	Continuidade de reações secundárias, incluindo polimerização	Aumento da viscosidade, potencial de separação de fases
Metais alcalinos	A maioria é devido a presença de carvão, alto teor de cinzas, separação incompleta (sólidos)	Envenenamento do catalisador, deposição de sólidos na combustão, erosão e corrosão, formação de escória, danificação de turbinas
Carvão	Separação incompleta do carvão no processo	Envelhecimento do bio-óleo, sedimentação, entupimento (filtros, catalisadores, injetores), envenenamento por metais alcalinos
Cloro	Contaminação da biomassa	Envenenamento do catalisador no processo de melhoramento
Coloração	Craqueamento dos biopolímeros e do carvão	Descoloração de alguns produtos, como resinas
Contaminação da biomassa	Práticas ineficientes de colheita	A contaminação pelo solo age como catalisador, podendo aumentar o surgimento de particulados
Baixa destilabilidade	Reatividade dos produtos Degradados	O bio-óleo não pode ser destilado, apenas 50% normalmente. Os líquidos começam a reagir abaixo de 100°C, e substancialmente se decompõem acima de 100°C
Alta viscosidade		Alto custo de bombeamento, baixa atomização

Fonte: BRIDGWATER, 2011

Tabela 2.14 - Características do bio-óleo, causas e efeitos em sistemas (continua)

Característica	Causa	Efeito
Baixa relação H:C	A biomassa possui baixa relação H:C	Dificuldade no melhoramento para produção de hidrocarbonetos
Incompatibilidade de materiais	Fenóis e aromáticos	Destruição de vedações e juntas
Baixa miscibilidade com hidrocarbonetos	Natureza altamente oxigenada do bio-óleo	Não miscível com outros hidrocarbonetos, dificultando a integração em refinarias
Nitrogênio	Contaminantes na biomassa, biomassa com alto teor de nitrogênio, como proteínas em resíduos	Odor desagradável, envenenamento do catalisador no melhoramento, NO _x na combustão
Teor de oxigênio é muito alto	Composição da biomassa	Baixa estabilidade, imiscibilidade com hidrocarbonetos
Separação de fase e não homogeneidade	Alto teor de água, alto teor de cinzas na biomassa, separação ineficiente do carvão	Separação de fase total e parcial, formação de camadas, dificuldade de misturar, inconsistência no manuseio, armazenamento e processamento
Cheiro ou odor	Aldeídos e outros compostos orgânicos voláteis, a maioria da Hemicelulose	Não é tóxico, mas geralmente é ofensivo
Sólidos	Idem para o carvão, particulados do reator, como areia, particulados da biomassa contaminada	Sedimentação, corrosão e erosão, bloqueio e entupimento
Estrutura	Sua estrutura é causada pela rápida de-polymerização e rápida lavagem dos vapores e aerossóis	Susceptibilidade ao envelhecimento, aumento da viscosidade e separação de fase

Fonte: BRIDGWATER, 2011

Tabela 2.14 - Características do bio-óleo, causas e efeitos em sistemas (conclusão)

Característica	Causa	Efeito
Enxofre	Contaminantes da biomassa	Envenenamento do catalisador no melhoramento
Sensibilidade a temperatura	Reações incompletas	Decomposição irreversível dos líquidos em 2 fases acima de 100°C, aumento irreversível da viscosidade acima de 60°C, potencial separação de fase acima de 60°C
Toxicidade	Produto da degradação dos polímeros	Toxicidade humana possível, porém baixa, toxicidade ambiental irrelevante
Viscosidade	Composição química bio-óleo	Razoavelmente alta e variável com o tempo, altas temperaturas são mais influentes.
Presença de água	Reações da pirólise, teor de água da biomassa	Efeito na viscosidade e na estabilidade, redução do poder calorífico, da densidade, da estabilidade, e aumento do pH, afeta os catalisadores

Fonte: BRIDGWATER, 2011

2.4.2 Aplicações do Bio-óleo

O uso potencial de bio-óleo pode ser como combustível para geração de energia (motores de combustão interna, turbinas a gás, caldeiras), precursores de produtos químicos, fertilizantes, flavorizantes, combustíveis, gases de síntese) (RADLEIN, 1999; PÉREZ, 2004; CHIARAMONTIA, OASMAA & SOLANTAUSTA, 2007).

Um dos maiores desafios do bio-óleo para aplicação em geração de calor e energia é a necessidade de padronização de suas propriedades internacionalmente, devido à grande variação entre diferentes tipos de bio-óleo. As propriedades mais críticas do bio-óleo para estas aplicações são: estabilidade (altera viscosidade, sendo necessário ajuste constante dos equipamentos e bombas do sistema), a separação de fases (gera combustão incompleta), teor de água e teor de sólidos (impactam no aumento da emissão de particulados), e o ponto de fulgor (em

desacordo com as normas internacionais vigentes) (OASMAA et.al., 2005). A seguir as principais aplicações serão comentadas.

2.4.2.1 Motores de Combustão Interna

Os motores de combustão interna englobam os Motores Ciclo Diesel e Motores Ciclo Otto. A aplicação da fração orgânica do bio-óleo, constituída principalmente de aromáticos e outras moléculas pesadas, é interessante como substituto dos combustíveis fósseis em motores de combustão interna. A composição do bio-óleo depende do tipo de biomassa e do processo utilizado, e, por exemplo, bio-óleos de pirólise rápida tendem a ser mais hidrofílicos devido à maior presença de compostos como aldeídos e cetonas, tornando difícil a remoção de água (HOSSAIN & DAVIES, 2013).

Outros desafios para aplicação de bio-óleo em motores de combustão interna devem-se a baixa qualidade de ignição, erosão e corrosão dos componentes mecânicos, e formação de coque. Aplicações com bio-óleo devem focar o poder calorífico, que se for mantido baixo aumenta o consumo de combustível, reduzindo a eficiência (HOSSAIN & DAVIES, 2013).

O bio-óleo não pode ser aplicado sozinho diretamente em motores diesel e em motores a gasolina devido às suas propriedades ineficientes para o processo de combustão e para os componentes mecânicos do sistema. Testes utilizando bio-óleo e diesel em motores de combustão interna mostram que a mistura pode danificar os bicos injetores e potencializar corrosão de componentes, especialmente sob altas temperaturas (CHIARAMONTIA et.al, 2003).

Para ser misturado ao diesel, o bio-óleo uma melhoria das mais indicadas para redução do custo a médio-prazo são as emulsões por meio de mistura do bio-óleo com emulsificantes sintéticos (CANMET, Tween 20, etc), ou por meio de mistura com co-solventes, os álcoois (etanol, butanol, metanol, etc), assegurando melhoria em suas propriedades e potencial de miscibilidade com o diesel. O único parâmetro que parece não sofrer alteração direta com misturas de diesel é a acidez do bio-óleo, que ainda precisa de atenção e possibilidade de substituição de materiais resistentes a corrosão na construção dos motores diesel (YANG et.al., 2014).

Um dos grandes potenciais de uso do bio-óleo em Motores Ciclo Otto é como precursor de combustível similar a gasolina, por reações de esterificação de ácidos carboxílicos com álcool, sendo de interesse inclusive em outras aplicações de produção de químicos por

meio de bio-óleo. Testes realizados por PELAEZ-SAMANIEGO et.al. (2011), demonstraram que o uso de *Bioflex*® em misturas a 10% com gasolina não afetaram as operações de Motores Ciclo Otto.

2.4.2.2 Turbinas

A aplicação do bio-óleo em turbinas exige atenção aos seguintes fatores: Corrosão de pás de turbinas, compatibilidade de materiais não metálicos (em especial das vedações), performance, atomização, e parâmetros de durabilidade, e formação de fuligem. Testes realizados em turbinas mostram que é possível a aplicação de bio-óleo puro e de misturas de bio-óleo com diesel. Alguns testes mostraram que pode ocorrer depósito de partículas na câmara de combustão e nas pás das turbinas, podendo causar danos de longo prazo. Problemas com atomização também são observados. A redução das emissões de NO_x e SO₂ é alcançada mas a emissão de particulados é maior do que a do diesel (CHIARAMONTIA, OASMAA & SOLANTAUSTA, 2007; CZERNIK & BRIDGWATER, 2004).

Para aplicação eficaz em turbinas, o bio-óleo precisa ser aquecido para reduzir a viscosidade (<10 cSt), filtragem do bio-óleo para minimizar fuligem, componentes não metálicos das turbinas confeccionados com material adequado para suportar a acidez do bio-óleo, adaptações na câmara de combustão da turbina, partida e desligamento da turbina realizada com combustível fóssil, melhoria das propriedades combustíveis do bio-óleo, evitando combustão incompleta e formação de depósitos e corrosão (CHIARAMONTIA, OASMAA & SOLANTAUSTA, 2007; CZERNIK & BRIDGWATER, 2004).

2.4.2.3 Caldeiras / Queimadores

São usualmente menos eficientes, no entanto podem usar praticamente qualquer tipo de combustível. O principal interesse no bio-óleo para caldeiras / queimadores é na substituição do óleo combustível, sendo vantajoso devido a redução das emissões e facilidade de obtenção de biomassa. Testes na Finlândia mostraram que é possível a aplicação do bio-óleo em caldeiras e queimadores, no entanto apresentou emissões importantes de particulados. Uma alternativa seria o uso de filtros para minimizar estas emissões (CHIARAMONTIA, OASMAA & SOLANTAUSTA, 2007; CZERNIK & BRIDGWATER, 2004).

Apesar de resultados positivos na operação, para aplicação eficiente do bio-óleo em caldeiras e queimadores são necessários ajustes de engenharia nos equipamentos para melhorar a combustão do bio-óleo, bio-óleos com maior viscosidade, água e sólidos apresentaram pior desempenho. Foram observados a redução das emissões de NO_x , no entanto aumento das emissões de particulados e o aumento na duração da chama da combustão do bio-óleo com relação a chama da combustão de combustíveis convencionais (CHIARAMONTIA, OASMAA & SOLANTAUSTA, 2007; CZERNIK & BRIDGWATER, 2004).

2.4.2.4 Percussões de produtos químicos

O bio-óleo tem potencial na produção de produtos químicos de alto valor agregado, tais como: 1) as resinas e adesivos (como componente em resinas e adesivos a base de fenol-formaldeído, por meio de extração por solventes) ; 2) fertilizantes (aproveitando os grupos funcionais de carbonila, produzindo formas orgânicas similares aos fertilizantes convencionais); 3) agentes redutores de emissão de SO_x e NO_x em queimadores de carvão; 4) flavorizantes / fumaça líquida: aplicação em indústria alimentícia, devido aos fenóis derivados da lignina e os carboidratos derivados da carbonila (RADLEIN, 1999; CZERNIK & BRIDGWATER, 2004). As Figuras 2.1 e 2.2 mostram o esquema de biorrefinaria para obtenção de produtos químicos e geração de energia a partir do bio-óleo.

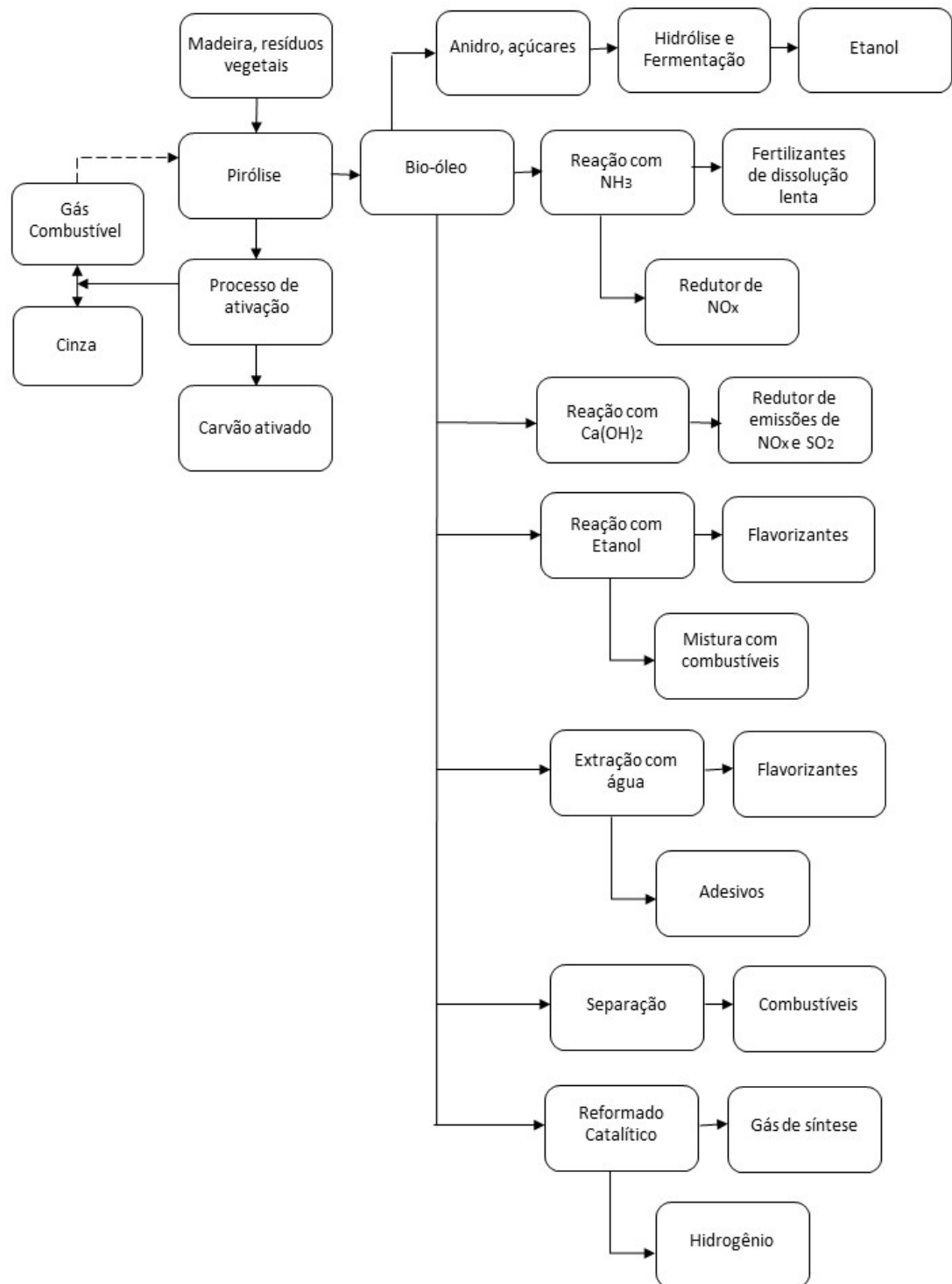


Figura 2.1 – Conceito de uma biorrefinaria de bio-óleo

Fonte: PÉREZ, 2004

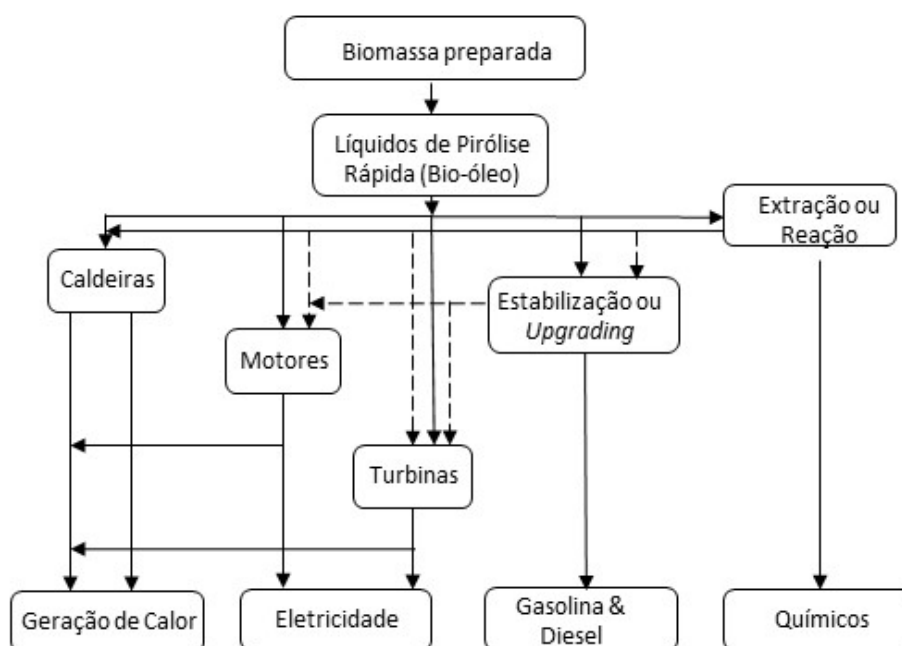


Figura 2.2 – Aplicações do bio-óleo (linhas cheias: aplicações existentes; linhas tracejadas: aplicações potenciais)_

Fonte: BRIDGWATER, 1999

Devido à instabilidades do bio-óleo, seriam necessários diferentes e novas especificações para substituição parcial dos atuais combustíveis fósseis, modificação da estrutura dos sistemas mecânica ou novas técnicas para melhoria do bio-óleo. A seguir, o item 2.4.3 descreve alguns dos métodos comumente utilizados.

2.4.3 Técnicas de melhoramento do Bio-óleo

Segundo Bridgwater (2011), as principais técnicas de melhoramento são por vias física, catalítica e química. A seguir serão apresentados brevemente os principais métodos de melhoria do bio-óleo. Uma abordagem mais detalhada será dada para a técnica utilizando os álcoois como solventes (misturas), de acordo com os interesses deste trabalho.

2.4.3.1 Melhoria Física

- **Filtragem:** Consiste na filtragem dos vapores quentes, sendo utilizado em conjunto com os ciclones ao longo do processo de pirólise rápida. Reduz o teor de cinzas e outros sólidos, como metais alcalinos, melhorando a qualidade do bio-óleo, reduzindo o rendimento, a viscosidade e a massa molecular do bio-óleo. Testes em motores diesel relataram melhoramento da performance e redução do atraso de ignição (BRIDGWATER, 2011).
- **Micro filtragem:** remoção de partículas finas (0,02 - 10 μm) por membrana, similar ao utilizado em petroquímicas, separando duas fases e atuando no transporte dos produtos desejados de um lado para outro, induzidos por meio um agente como pressão, temperatura, etc. Realiza captura de até 60% dos sólidos, e não altera a composição do bio-óleo em si. Auxilia na estabilidade e envelhecimento do bio-óleo (YANG, KUMAR & RAYMOND, 2015).
- **Emulsões:** Uma emulsão consiste na dispersão entre dois fluídos imiscíveis, homogeneizando-os e gerando estabilidade por meio de surfactantes ou aditivos. Os emulsificantes utilizados para bio-óleo são normalmente derivados de ácidos graxos, polioxietileno glicol, sorbitol, polietileno ou álcoois de longa cadeia alifática. Auxiliam a estabilização do bio-óleo, mas possuem alto custo. Além disso, o óleo emulsificado é altamente corrosivo aos motores (CHIARAMONTIA et.al, 2004; KRUTOF & HAWBOLDT, 2016; CHEN et.al., 2014).
- **Adição de antioxidante:** Utilizado para atuar na estabilidade e envelhecimento do bio-óleo, reduzindo a formação de peróxidos (catalizadores que favorecem a polimerização) oriundos do contato do bio-óleo com o ar. É mais econômico do que outros agentes catalíticos de melhoramento do bio-óleo (CHEN et.al., 2014).
- **Fluídos supercríticos:** utiliza líquidos acima da temperatura e pressão críticas para, sendo indicado para materiais de difícil dissolução. Aumenta o poder calorífico e reduz a viscosidade do bio-óleo. Ainda não é um processo atrativo economicamente devido ao alto custo dos fluídos supercríticos (XIU & SHAHBAZI, 2012).

2.4.3.2 Melhoria Químico / Catalítico

- **Hidrogenação:** Reações catalíticas com hidrogênio que excluem o oxigênio na forma de água. É realizado a altas pressões (até 20 MPa) e temperaturas moderadas (até 400°C). Melhora o poder calorífico e gera estabilidade do bio-óleo (BRIDGWATER, 2011; CHEN et.al., 2014).
- **Craqueamento catalítico:** Reage excluindo oxigênio na forma de CO₂. Podem ser utilizados no craqueamento tanto líquidos quanto vapores. Ocorre a temperaturas moderadas (350 a 600°C) e a alta pressão (até 2000 psi). Geralmente é utilizado zeólito como catalisador (BRIDGWATER, 2011; YANG, KUMAR & RAYMOND, 2015).
- **Processamento da Fase Aquosa:** Desidratação /hidrogenação e reforma da fase aquosa do bio-óleo (YANG, KUMAR & RAYMOND, 2015).
- **Esterificação:** Reação de ácidos carboxílicos e aldeídos do bio-óleo na presença de álcoois, produzindo ésteres ou acetais. O processo altera a polaridade dos compostos do bio-óleo, aumentando a estabilidade. Geralmente usando algum catalisador como ácidos sólidos, líquidos iônicos, etc. Auxilia na melhora global das propriedades do bio-óleo, no entanto possui limitações de uso devido a reciclagem dos catalisadores (CHEN et.al., 2014; YANG, KUMAR & RAYMOND, 2015).
- **Esterificação de Fischer:** Reação de esterificação dos ácidos carboxílicos do bio-óleo com álcoois para produção de ésteres. Pelaez-Samaniego (2011) e Quesada (2011) e apresentam o Bioflex[®] e Bioflex 2[®], respectivamente, como produto da Esterificação de Fischer utilizando etanol e destilação do produto da esterificação do bio-óleo. O produto apresenta miscibilidade com a gasolina comum e propriedades de acordo com especificações de uso em transporte, quando adicionado a baixas proporções na gasolina.
- **Gaseificação:** gaseificação do bio-óleo ou carvão utilizando catalizadores para produção de hidrogênio, ou Fischer Tropsch para produção de combustíveis (YANG, KUMAR & RAYMOND, 2015).

2.4.3.3 Misturas

2.4.3.3.1 Solubilidade

O conceito de misturas homogêneas está associado ao conceito de solubilidade. Solubilidade é uma propriedade física, relacionada a estrutura molecular das substâncias, considerando essencialmente a polaridade das ligações de um elemento ou substância. As forças de atração intermoleculares, ou seja, interação molecular soluto-solvente, são os fatores determinante de solubilidade das substâncias. A teoria de soluções apresenta o conceito “Semelhante dissolve semelhante”, ou seja, em geral, solventes polares dissolvem solutos polares, e solventes apolares dissolvem solutos apolares. As forças de atração intermoleculares devem ser semelhantes (ATKINS & JONES, 2006; MARTINS et.al., 2013).

Quando as forças de coesão (forças intramoleculares que mantêm as moléculas das substâncias unidas) de um soluto e de um solvente são semelhantes, a solubilidade entre eles tende a acontecer mais facilmente, pois as forças de coesão do soluto e do solvente podem ser substituídas entre si (ATKINS & JONES, 2006; MARTINS et.al., 2013). As forças intermoleculares das substâncias de uma mistura determinam suas propriedades termodinâmicas, necessárias para a determinação do equilíbrio termodinâmico. As moléculas provocam forças de atração ou de repulsão entre si quando próximas. Além das forças intermoleculares, a forma e o tamanho da molécula também interferem no comportamento de misturas líquidas (PRAUSNITZ et.al., 1999; CAETANO, 2003).

2.4.3.3.2 Equilíbrio Líquido-Líquido e Diagrama de Ternário

O equilíbrio líquido-líquido (ELL) é o estudo do equilíbrio entre as fases de um sistema. Os diagramas ternários são largamente utilizados no estudo de ELL para definir as regiões de miscibilidade entre misturas ternárias, levando-se em consideração normalmente a composição e a temperatura de construção da mistura (SORENSEN et.al., 1979; CAETANO, 2003).

Os diagramas ternários são triângulos cujas linhas externas determinam as misturas binárias do sistema. As extremidades do triângulo definem os componentes puros do sistema. As regiões internas do diagrama representam as regiões heterogêneas ou homogêneas ao longo

de diferentes composições da mistura ternária. A curva binodal é a linha que separa a região homogênea da região heterogênea. Os métodos experimentais usuais para definição de diagramas ternários são por meio da fração volumétrica (titulação) ou da fração mássica (pesagem) (SORENSEN et.al., 1979; ATKINS & JONES, 2006)

O método utilizado para construção das curvas binodais neste trabalho foi o da fração mássica, o mais indicado em caso de fluídos altamente viscosos, como o bio-óleo.

2.4.3.3.3 *Misturas de Bio-Óleo e Adição de Solvente*

Para que ocorra a mistura de bio-óleo com hidrocarbonetos uma alternativa de curto a médio prazo é a adição de solventes polares (metanol, etanol, butanol, propanol, furfural), aumentando a miscibilidade de bio-óleo com diesel / gasolina / óleo combustível. As misturas podem ser classificadas como misturas binárias (2 componentes) ou misturas ternárias (3 componentes). A miscibilidade das misturas ternárias pode ser mensurada por meio de diagrama ternário com construção de curva binodal, a qual delimita a região de homogeneidade da região de heterogeneidade das misturas (Weerachanchai, Tangsathitkulchai & Tangsathitkulchai, 2009; Chong & Bridgwater, 2016). Este foi o método utilizado neste trabalho, e apesar dos benefícios, a literatura acerca deste método ainda é escassa, demonstrando a necessidade do presente trabalho.

Devido à natureza multicomponentes do bio-óleo, é possível encontrar em sua composição componentes polares, como compostos oxigenados, e apolares, como as macromoléculas de lignina, insolúveis em água. No entanto, o bio-óleo apresenta-se comumente em uma única fase devido a solubilidade intercomponentes, propiciada pela integração de componentes de alta e baixa polaridade (OASMAA et.al., 2004; CHEN et.al., 2014).

Com a reatividade e instabilidade do bio-óleo ao longo do tempo devido a compostos oxigenados altamente reativos, propicia a mudança de polaridade entre seus componentes provenientes de reações químicas advindas do processo de polimerização do bio-óleo, como o que acontece no processo de esterificação natural do bio-óleo, por exemplo, em que álcoois e ácidos transformam-se em ésteres. As reações de polimerização causam a formação de macromoléculas, aumentando a viscosidade do bio-óleo, e aumenta o teor de água devido às reações de condensação provenientes do envelhecimento natural do bio-óleo (OASMAA et.al., 2004; CHEN et.al., 2014).

Os álcoois possuem forte ligação de hidrogênio com a água, devido ao fato de serem substâncias polares assim como a água. Álcoois de cadeia curta tendem a serem totalmente miscíveis em água, no entanto com o aumento da sua cadeia carbônica (hidrofóbica), ela tende a ter mais afinidade por substâncias apolares como hidrocarbonetos. Os álcoois também apresentam alta solubilidade em bio-óleo, devido à natureza de suas composições (MARTINS et.al., 2013; OASMAA et.al., 2004).

Oasmaa et al. (2004) observaram a existência da relação entre os compostos hidrofóbicos e hidrofílicos nos bio-óleos, a qual aumenta com o envelhecimento do bio-óleo devido ao aumento de compostos hidrofóbicos em sua composição geral. Os álcoois possibilitam a dissolução de compostos hidrofóbicos, como extrativos e derivados da lignina, estabilizando o bio-óleo e prevenindo a separação de fases. A figura 2.3 ilustra o processo de homogeneização e solubilização de extrativos em uma matriz de bio-óleo de resíduos florestais de pinho por meio da adição de 2% e 5% m/m de isopropanol (IPA).

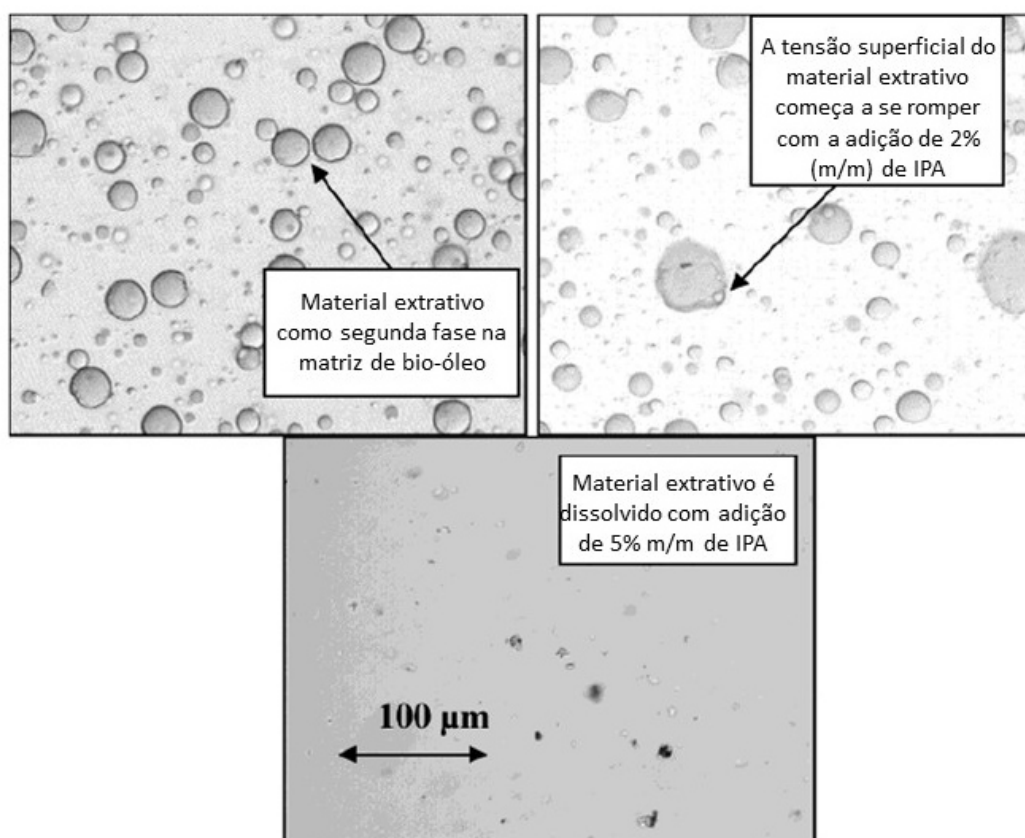


Figura 2.3 – Efeito do IPA na solubilização de extrativos e homogeneização de bio-óleo derivado de resíduos florestais de pinho

Uma vantagem da utilização do etanol como solvente é sua origem renovável, o qual reduz as emissões de SO_x e CO_2 , bem como o custo de aquisição. Os solventes atuam por 3 formas principais: diluição física, diluição molecular por meio de alteração das microestruturas de bio-óleo ou reações químicas que previnem interação de compostos para produção de produtos de cadeia longa (CHEN et.al., 2014; XIU & SHAHBAZI, 2012; WEERACHANCHAI, TANGSATHITKULCHAI & TANGSATHITKULCHAI, 2009).

As principais vantagens dos solventes são a melhora da viscosidade e do poder calorífico em relação ao bio-óleo cru. No entanto pode haver redução do ponto de fulgor da mistura (XIU & SHAHBAZI, 2012; KRUTOF & HAWBOLDT, 2016).

Chong & Bridgwater (2016) mostraram que é possível alcançar miscibilidade e estabilidade entre misturas de bio-óleo, álcool (butanol, etanol ou propanol) e diesel marítimo, no entanto apontou que o ponto de fulgor das misturas tendem a reduzir e ficar próxima ao ponto de fulgor do solvente. Neste caso, o solvente mais eficiente foi o butanol.

Weerachanchai, Tangsathitkulchai & Tangsathitkulchai, (2009) apontaram misturas de bio-óleo, álcool (butanol ou etanol) e biodiesel, com miscibilidade da mistura ternária nos casos de uso de butanol ou de etanol como solvente, no entanto o uso do butanol demonstrou melhoria superior das propriedades das misturas com relação ao uso do etanol.

Desta forma, é possível associar o uso de solventes como os álcoois em misturas de bio-óleo e hidrocarbonetos, atuando na homogeneização das misturas e melhoria das propriedades físico-químicas do bio-óleo, como por exemplo, em misturas ternárias de bio-óleo, etanol e DMA, objetos de estudo deste trabalho. A seguir, a Tabela 2.15 compara as principais propriedades físico-químicas do bio-óleo, do etanol e do DMA, conforme literatura.

Tabela 2.15 – Propriedades do bio-óleo, do etanol e do diesel marítimo

Propriedade	Bio- óleo	Etanol	Diesel Marítimo			
			DMX	DMA	DMB	DMC
Poder Calorífico (MJ/kg)	13-18	26,8	42,7	42,7	42,7	42,7
Viscosidade (mm ² /s) a 40°C	15-40	0,66	> 1,4	> 1,5	-	-
Densidade (kg/m ³)	1200	785	-	890	900	920
Ponto de Fulgor °C	40-110	8,0	> 5,5	> 6,0	> 11,0	> 14,0
Análise Elementar						
Carbono (%m/m)	50-60	49,56	-	-	-	-
Hidrogênio (%m/m)	7-8	12,95	-	-	-	-
Nitrogênio (%m/m)	< 0,5	-	-	-	-	-
Oxigênio (%m/m)	35-40	37,49	-	-	-	-
Enxofre (%m/m)	< 0,05	-	< 1,0	< 1,5	< 2,0	< 2,0
Cinzas (%m/m)	< 0,3	-	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,05
Água (%m/m)	20-30	0,7	-	-	< 0,3	< 0,3
Acidez (mg/L de ácido acético p/ etanol e mgKOH/g p/ diesel)	70-100	0,03	0,50	0,50	0,50	0,50

Fonte: ANP (2015); ANP (2010); ISO 8217 (2010); CHONG e BRIDWATER, 2016; NGUYEN e HONNERY, 2007; OASMAA (2015)

3 MATERIAL E MÉTODOS

A seguir serão apresentadas as metodologias de construção das curvas binodais e dos diagramas ternários dos sistemas compostos por bio-óleo, etanol e diesel marítimo (DMA), que foram estudadas com o objetivo de determinar quais misturas do diagrama pertencem à região homogênea (1 fase) e quais misturas pertencem à região heterogênea (2 fases). As misturas que atingiram a região heterogênea foram excluídas do estudo por não serem de interesse para este trabalho (combustíveis heterogêneos podem causar problemas aos motores como entupimento dos sistemas mecânicos, erosão, entre outros). Somente as misturas homogêneas foram consideradas para análise físico química e comparação de suas propriedades com os combustíveis fósseis marítimos atualmente utilizados.

Os sistemas analisados neste trabalho são 2:

- Sistema 1: BO_{cen} (bio-óleo de cana energia) + Etanol + DMA
- Sistema 2 – BO_{euc} (bio-óleo de eucalipto) + Etanol + DMA

O diagrama ternário é utilizado para verificar a miscibilidade física entre 3 diferentes componentes, sendo o etanol o único componente puro. O bio-óleo é uma micro emulsão entre diversos componentes, o qual contribui para a complexidade dos sistemas estudados e o diesel é uma mistura de hidrocarbonetos de diferentes tamanhos. No entanto, para objetivos de avaliação de equilíbrio físico entre os principais componentes, é possível encontrar misturas homogêneas e misturas heterogêneas ao longo do diagrama. A linha de transição entre uma região homogênea e uma região heterogênea é a curva binodal, e pode ser construída por fração volumétrica por meio de titulação, ou por de fração mássica, por meio de pesagem (SORENSEN et.al., 1979).

O método utilizado neste trabalho foi o de pesagem, ou percentual mássico, devido à alta viscosidade do bio-óleo, que dificultava a agitação das misturas (BRIDGWATER, 2011; WEERACHANCHĀI, TANGSATHITKULCHAI, E TANGSATHITKULCHAI (2009); CHONG E BRIDGWATER (2016); KRUTOF E HAWBOLDT (2016)). Os experimentos foram realizados a temperatura de 22°C a 25°C e pressão de 1 atm. Os experimentos foram divididos nas seguintes etapas:

- Etapa 1 – Seleção Preliminar e análise do comportamento das misturas
- Etapa 2 – Determinação da curva binodal do Sistema 1 (BO_{cen} + Etanol + DMA)
- Etapa 3 – Determinação da curva binodal do Sistema 2 (BO_{euc} + Etanol + DMA)
- Etapa 4 – Determinação das misturas binárias
- Etapa 5 – Caracterizações físico-químicas dos bio-óleos puros e das misturas selecionadas

3.1 MATERIAIS

- BO_{cen} (Etapas 1 e 2) e BO_{euc} (Etapas 3 e 4), fornecidos pela Bioware, Campinas, São Paulo, Brasil.
- Etanol Anidro, fornecido pela Usina Iracema, do Grupo São Martinho, São Paulo, Brasil.
- Diesel Marítimo A (DMA), fornecido pela Marina Astúrias, Guarujá, São Paulo, Brasil.

O bio-óleo obtido no processo da Bioware foi separado por um processo em duas fases: bio-óleo leve (contendo alto teor de extratos ácidos) e o bio-óleo pesado, de maior viscosidade, denominado bio-óleo pesado, o qual foi utilizado neste trabalho.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Etapa 1 – Seleção Preliminar

O objetivo desta etapa é conhecer a tendência de comportamento do sistema bio-óleo + etanol + DMA em cada região do diagrama ternário, e construir a curva binodal para separar as misturas homogêneas/heterogêneas. Foram realizados experimentos preliminares em duplicata para verificar a transição de fases (de homogênea para heterogênea, e vice-versa) para cada mistura analisada (ponto).

Os pontos foram selecionados de acordo com estudos de Weerachanchai, Tangsathitkulchai, e Tangsathitkulchai (2009) e Chong e Bridgwater (2016), que investigaram sistemas formados por bio-óleo, etanol / butanol e diesel. As misturas (Tabela 3.1) foram preparadas

e avaliadas visualmente após decantação pelo período de 72 a 96 horas. Foram preparadas 11 misturas.

Tabela 3.1 – Proporções das misturas preliminares de BO_{cen} + Etanol + DMA

Amostra	BO_{cen} (g)	Etanol (g)	DMA (g)	BO_{cen} (% m/m)	Etanol (% m/m)	DMA (% m/m)
1	0,2397	0,2426	4,3246	5,0	5,0	90,0
2	0,5059	1,0151	3,5407	10,0	20,0	70,0
3	0,4935	1,9849	2,4806	10,0	40,0	50,0
4	1,0123	2,5287	1,5410	20,0	50,0	30,0
5	0,9918	3,4680	0,5041	20,0	70,0	10,0
6	1,4829	1,9859	1,4979	30,0	40,0	30,0
7	1,4898	2,4828	1,0417	30,0	50,0	20,0
8	2,0684	1,0453	2,0744	40,0	20,0	40,0
9	2,4912	2,0090	0,5112	50,0	40,0	10,0
10	3,5018	1,0012	0,5001	70,0	20,0	10,0
11	4,6543	0,2895	0,2519	90,0	5,0	5,0

Inicialmente o frasco flaconete (tubular) de 20 ml com tampa foi preparado e tarado. O bio-óleo foi adicionado ao frasco com uma pequena espátula até atingir a massa desejada (Tabela 3.1). O etanol anidro foi adicionado ao sistema com pipeta Pasteur até atingir a massa desejada, e a mistura foi agitada manualmente até constatar dissolução do bio-óleo no etanol. Em seguida, o DMA foi adicionado ao sistema com pipeta Pasteur até a massa desejada. Após a adição dos 3 componentes da mistura, o frasco foi agitado manualmente por 20 seg, vórtex por 2 min, e por fim agitado manualmente por mais 20 seg. Em cada intervalo de agitação o fundo do frasco foi observado para garantir a dissolução do bio-óleo na mistura.

Os frascos foram armazenados a temperatura e pressão ambientes (23°C e 1 atm) por 72 a 96 h. A seguir os frascos foram avaliados visualmente contra a luz quanto a homogeneidade ou heterogeneidade. Este procedimento foi realizado para 11 amostras. Esta etapa foi realizada apenas utilizando o BO_{cen}. Foram utilizadas as seguintes equações para o balanço de massa:

- *Proporção dos componentes em percentual mássico, Equação 3.1:*

$$MmB, E, D (\%) = \frac{100 \times Qm1,2,3(\%)}{M(g)} \quad (3.1)$$

Onde:

Qm = Quantidade de matéria-prima 1 (BO_{cen}) ,2 (Etanol) ou 3(DMA) (%)

M = massa total da mistura (g)

MmB = Percentual mássico de BO_{cen} (%)

MmE = Percentual mássico de Etanol (%)

MmD = Percentual mássico de DMA (%)

- *Quantidade de etanol em gramas (g) a ser adicionado na mistura, Equação 3.2:*

$$E(g) = \frac{B(g) \times MmE(\%)}{MmB(\%)} \quad (3.2)$$

Onde:

E = massa de Etanol (g)

MmB = Percentual mássico de BO_{cen} (%)

MmE = Percentual mássico de Etanol (%)

- *Quantidade de diesel em gramas (g) a ser adicionado na mistura, Equação 3.3:*

$$D(g) = \frac{B(g) \times MmD(\%)}{MmB(\%)} \quad (3.3)$$

Onde:

D = massa de DMA (g)

MmB = Percentual mássico de BO_{cen} (%)

MmD = Percentual mássico de DMA (%)

Após a primeira inspeção visual das amostras para avaliação das fases, as amostras foram adicionadas de sucessivos frações de etanol ou de DMA para modificar as misturas. Estas são classificadas como homogêneas ou heterogêneas. As heterogêneas no primeiro experimento foram submetidas a sucessivas adições de etanol, para avaliar a partir de qual concentração de etanol a mistura mudaria para a fase homogênea.

A adição dos componentes foi feita de 5% em 5%, ou de 10% em 10%, variando conforme o comportamento das misturas de regiões vizinhas. A Figura 3.1 mostra o Fluxograma do método de experimentos incrementais empregado na Etapa 1.

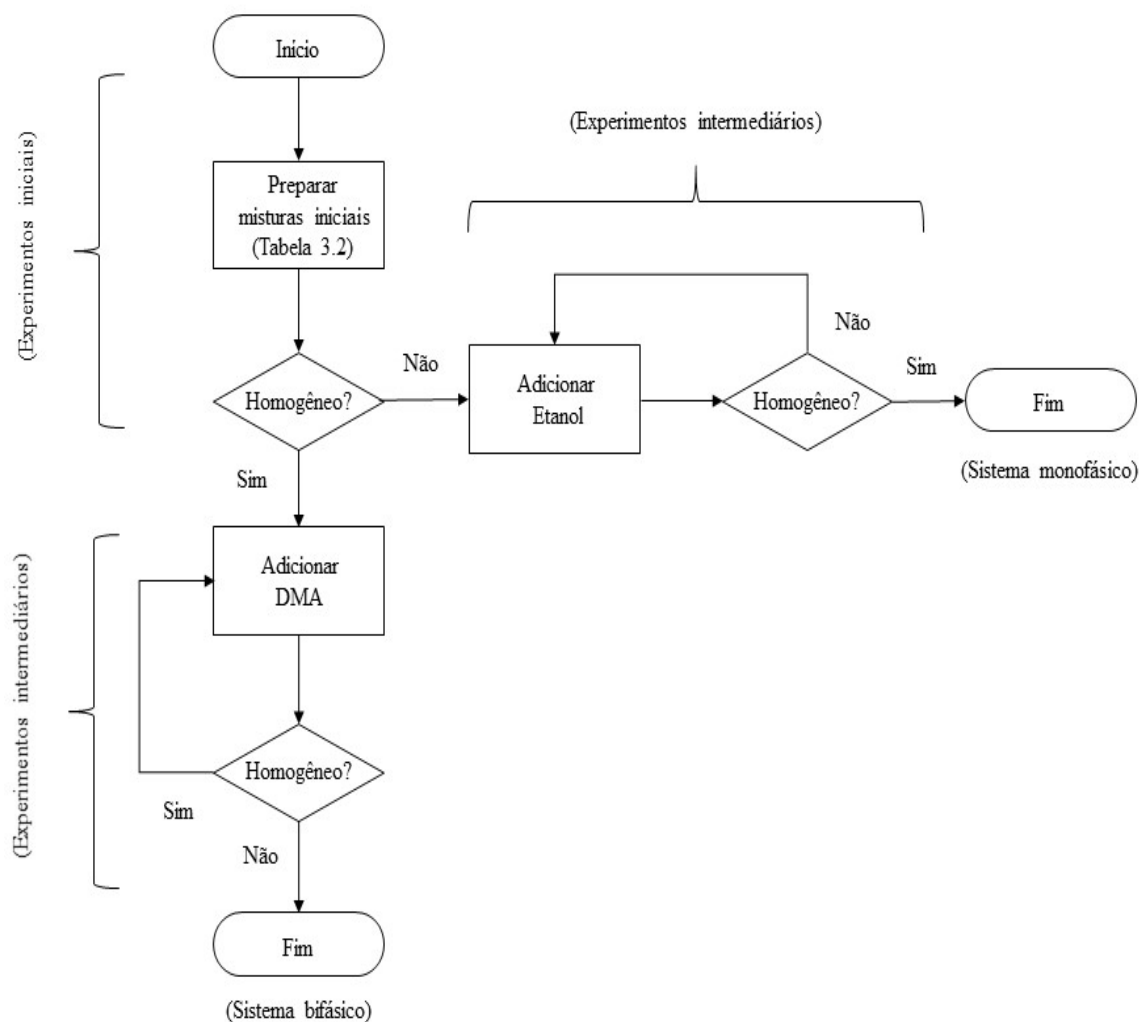


Figura 3.1 - Fluxograma de experimentos incrementais da Seleção Preliminar (BO_{cen} + Etanol + DMA)

A Tabela 3.12 apresenta as misturas, as quantidades de componente etanol ou DMA adicionadas, e a quantidade de experimentos incrementais necessários para mudança de fase.

Tabela 3.2 – Frações dos componentes adicionados e quantidade de experimentos incrementais realizados

Amostra	Pontos iniciais			Fase no 1º experimento	Componente adicionado	Nº Experimentos incrementais
	BO _{cen} %(m/m)	Etanol %(m/m)	DMA %(m/m)			
1	5,0	5,0	90,0	Heterogênea	85% de Etanol	7
2	10,0	20,1	70,0		15% de Etanol	2
3	10,0	40,0	50,0		20% de Etanol	4
4	19,9	49,8	30,3		10% de Etanol	2
6	29,9	40,0	30,2		15% de Etanol	2
7	29,7	49,5	20,8		5% de Etanol	1
8	39,9	20,1	40,0		40% de Etanol	6
5	20,0	69,9	10,2	Homogênea	30% de DMA	3
9	49,7	40,1	10,2		30% de DMA	3
10	70,0	20,0	10,0		30% de DMA	3
11	89,6	5,6	4,8		35% de DMA	3

3.2.2 Etapas 2 e 3 – Determinação da curva binodal dos sistemas 1 e 2

A seguir foram construídas as curvas binodais mais precisas do Sistema 1 (BO_{cen} + Etanol + DMA) e do Sistema 2 (BO_{euc} + Etanol + DMA). Para isto, foram selecionadas seis misturas da região homogênea (Etapa 1). As Tabelas 3.3 e 3.4 apresentam os pontos selecionados. O método empregado é o mesmo utilizado na Etapa 1, com tempo de decantação de 96h (Sistema 1) 48h (Sistema 2).

Tabela 3.3 – Proporções das misturas do Sistema 1 (BO_{cen} + Etanol + DMA)

Amostra	BO_{cen} (g)	Etanol (g)	DMA (g)	BO_{cen} (% m/m)	Etanol (% m/m)	DMA (% m/m)
1	0,4125	2,88	0,8228	10,0	70,0	20,0
2	0,8283	2,4850	0,8282	20,0	60,0	20,0
3	1,2217	2,4446	0,4364	29,8	59,6	10,6
4	1,7888	1,3929	0,7955	45,0	35,0	20,0
5	2,4333	0,8133	0,8063	60,0	20,1	19,9
6	2,7621	0,3968	0,8007	69,8	10,0	20,2
1 (r)	0,4149	2,7989	0,8386	10,0	69,8	20,2
2 (r)	0,7837	2,3509	0,8072	19,9	59,6	20,5
3 (r)	1,1895	2,3740	0,3927	30,1	60,0	9,9
4 (r)	1,8450	1,4396	0,8165	45,0	35,1	19,9
5 (r)	2,4637	0,8199	0,8305	59,9	19,9	20,2
6 (r)	2,8060	0,4138	0,8021	69,8	10,3	19,9

* (r): Replicata

Tabela 3.4 – Proporções das misturas do Sistema 2 (BO_{euc} + Etanol + DMA) (continua)

Amostra	BO_{euc} (g)	Etanol (g)	DMA (g)	BO_{euc} (% m/m)	Etanol (% m/m)	DMA (% m/m)
1	0,3907	2,7358	0,8015	9,9	69,6	20,4
2	0,7260	2,2077	0,7153	19,9	60,5	19,6
3	1,2053	2,4079	0,3916	30,1	60,1	9,8
4	1,4208	2,2368	0,4017	35,0	55,1	9,9
5	1,8093	1,8160	0,3987	45,0	45,1	9,9
6	2,3429	1,4991	0,4295	54,8	35,1	10,1
7	2,5479	0,9798	0,3934	65,0	25,0	10,0
8	2,7851	0,3979	0,7931	70,1	10,0	19,9
1 (r)	0,4084	2,8535	0,8180	10,1	69,9	20,0
2 (r)	0,8332	2,4912	0,8397	20,0	59,8	20,2
3 (r)	1,2002	2,4081	0,3995	29,9	60,1	10,0
4 (r)	1,3580	2,1481	0,3941	34,8	55,1	10,1

* (r): Replicata

Tabela 3.4 - Proporções das misturas do Sistema 2 (BO_{euc} + Etanol + DMA) (conclusão)

Amostra	BO_{euc} (g)	Etanol (g)	DMA (g)	BO_{euc} (% m/m)	Etanol (% m/m)	DMA (% m/m)
5 (r)	1,8593	1,8565	0,4307	44,8	44,8	10,4
6 (r)	2,1843	1,3957	0,4030	54,8	35,0	10,2
7 (r)	2,5921	0,9949	0,4010	65,0	24,9	10,1
8 (r)	2,8224	0,3952	0,7980	70,3	9,8	19,9

* (r): Replicata

Após o 1º experimento, as misturas das Etapas 2 e 3 foram submetidas a experimentos incrementais analogamente a Etapa 1. A Figura 3.2 apresenta o Fluxo do método de experimentos incrementais empregado nas Etapas 2 e 3, que possibilitaram a avaliação da mudança de fase dos Sistemas 1 e 2. As Tabelas 3.5 e 3.6 apresentam as frações de componentes adicionados para cada mistura e a quantidade de experimentos incrementais realizados, para os Sistemas 1 e 2 respectivamente. Todas as misturas dos Sistemas 1 e 2 resultaram se homogêneas no 1º experimento, devido a seleção prévia realizada na Etapa .

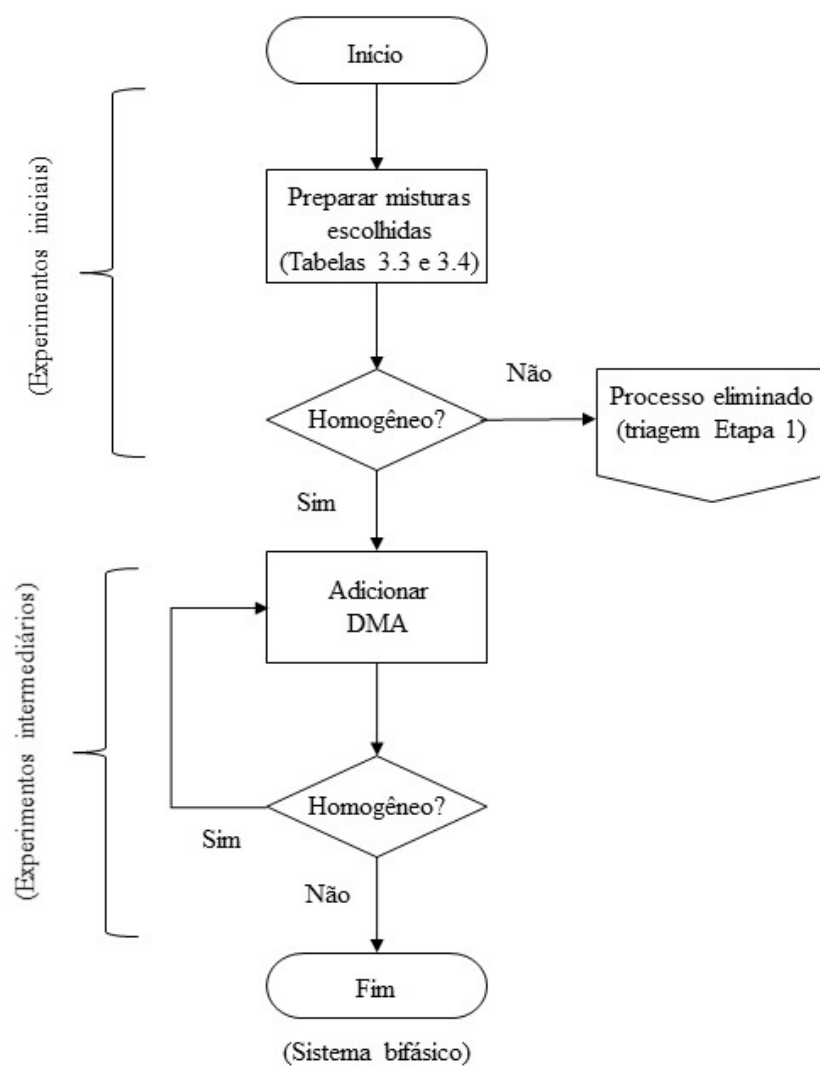


Figura 3.2 – Fluxo do método dos Sistemas 1 (BO_{cen} + Etanol + DMA) e Sistema 2 (BO_{euc} + Etanol + DMA)

Tabela 3.5 - Frações dos componentes adicionados e quantidade de experimentos incrementais realizados no Sistema 1 (BO_{cen} + Etanol + DMA)

Amostra	Pontos iniciais			Componente adicionado	Nº Experimentos incrementais
	BO _{cen} %(m/m)	Etanol %(m/m)	DMA %(m/m)		
1	10,0	70,0	20,0	25% de DMA	4
2	20,0	60,0	20,0	15% de DMA	2
3	29,8	59,6	10,6	30% de DMA	4
4	45,0	35,0	20,0	10% de DMA	1
5	60,0	20,1	19,9	10% de DMA	1
6	69,8	10,0	20,2	10% de DMA	1
1(r)	10,0	69,8	20,2	25% de DMA	4
2(r)	19,9	59,6	20,5	15% de DMA	2
3(r)	30,1	60,0	9,9	30% de DMA	4
4(r)	45,0	35,1	19,9	10% de DMA	1
5(r)	59,9	19,9	20,2	10% de DMA	1
6(r)	69,8	10,3	19,9	10% de DMA	1

*(r): Replicata

Tabela 3.6 - Frações dos componentes adicionados e quantidade de experimentos incrementais realizados no Sistema 2 (BO_{euc} + Etanol + DMA)

Amostra	Pontos iniciais			Componente adicionado	Nº Experimentos incrementais
	BO _{euc} %(m/m)	Etanol %(m/m)	DMA %(m/m)		
1	9,9	69,6	20,4	15% de DMA	2
2	19,9	60,5	19,6	10% de DMA	1
3	30,1	60,1	9,8	15% de DMA	2
4	35,0	55,1	9,9	10% de DMA	2
5	45,0	45,1	9,9	10% de DMA	2
6	54,8	35,1	10,1	10% de DMA	2
7	65,0	25,0	10,0	10% de DMA	2
8	70,1	10,0	19,9	10% de DMA	1
1(r)	10,1	69,6	20,0	15% de DMA	2
2(r)	20,0	59,8	20,2	10% de DMA	1
3(r)	29,9	60,1	10,0	15% de DMA	2
4(r)	34,8	55,1	10,1	10% de DMA	2
5(r)	44,8	44,8	10,4	10% de DMA	2
6(r)	54,8	35,1	10,1	10% de DMA	2
7(r)	65,0	24,9	10,1	10% de DMA	2
8(r)	70,3	9,8	19,9	10% de DMA	1

*(r): Replicata

3.2.3 Etapa 4 – Avaliação das misturas binárias

O objetivo desta etapa é avaliar a miscibilidade entre os pares binários de Etanol + DMA, BO_{euc} + DMA, e BO_{euc} + Etanol. Foram realizados 4 experimentos para cada mistura binária, em duplicata, nas temperaturas de 23°C e pressão de 1 atm. O método de mistura é o mesmo proposto na Etapa 1, diferindo apenas na quantidade de componentes adicionados e em tempo de decantação de fase de 24h. A Tabela 3.7 apresenta as proporções das misturas binárias.

Tabela 3.7 – Proporções das misturas binárias de Etanol + DMA, BO_{euc} + Etanol e BO_{euc} + DMA

Amostra		Componente 1 (g)	Componente 2 (g)	Componente 1 (%m/m)	Componente 2 (%m/m)
1	Etanol (1) + DMA (2)	3,5100	0,3888	90,0	10,0
2		2,3983	1,6082	60,0	40,0
3		1,2116	2,8044	30,0	70,0
4		0,2037	3,8042	5,0	95,0
1 (r)		3,6311	0,4769	90,0	10,0
2 (r)		2,4048	1,6082	60,0	40,0
3 (r)		1,4465	3,4154	30,0	70,0
4 (r)		0,2090	3,9840	5,0	95,0
1	BO _{euc} (1) + Etanol (2)	0,7920	3,1741	20,0	80,0
2		1,6265	2,4386	40,0	60,0
3		2,5094	1,6754	60,0	40,0
4		3,2735	0,8263	80,0	20,0
1 (r)		0,7795	3,1905	20,0	80,0
2 (r)		1,5705	2,3620	40,0	60,0
3 (r)		2,3771	1,5919	60,0	40,0
4 (r)		3,2496	0,8201	80,0	20,0
1	BO _{euc} (1) + DMA (2)	0,7830	3,1237	20,0	80,0
2		1,6168	2,4191	40,0	60,0
3		2,2591	1,5114	60,0	40,0
4		3,1033	0,7803	80,0	20,0
1 (r)		0,7229	2,9041	20,0	80,0
2 (r)		1,5084	2,2558	40,0	60,0
3 (r)		2,3638	1,5715	60,0	40,0
4 (r)		3,4012	0,8509	80,0	20,0

* (r): Replicata

3.2.4 Etapa 5 – Caracterização físico-química dos bio-óleos puros e das misturas DO sistema 2

O objetivo desta etapa foi caracterizar os BO_{cen} e BO_{euc} puros e quatro misturas homogêneas diferentes do diagrama ternário do Sistema 2 (BO_{euc} + Etanol + DMA), para compará-los com os dados de literatura (BO puros) e com as propriedades do DMA (misturas). As proporções das misturas são representadas por BO_{euc} : Etanol: DMA, ou B:E:D. As misturas selecionadas do diagrama ternário para caracterização foram as proporções 10:60:30, 40:45:15, 55:30:15 e 65:10:25. As caracterizações foram realizadas somente para misturas do Sistema 2 devido à disponibilidade de matéria-prima. A Tabela 3.8 apresenta os testes e as normas realizados para os BO puros e as misturas.

Tabela 3.8 - Testes e normas para os BO's puros e para as misturas

BO Puros (BO_{cen} e BO_{euc})		Misturas BO_{euc} + Etanol + DMA	
Teste	Norma	Teste	Norma
Poder Calorífico Superior (PCS) (MJ/kg)	ASTM D240 DIN 51900	Poder Calorífico Superior (PCS) (MJ/kg)	ASTM D240 DIN 51900
Poder Calorífico Inferior (PCI) (MJ/kg)	-----	Poder Calorífico Inferior (PCI) (MJ/kg)	-----
Viscosidade Dinâmica a 25°C (cP)	Conforme equipamento Brookfield	Viscosidade Dinâmica 25°C (cP)	ISO 3219
Viscosidade Cinemática a 25°C (cSt)	-----	Viscosidade Cinemática 25°C (cSt)	-----
Acidez (mg KOH/g)	ASTM D664-17	Água (% m/m)	ASTM D203-08
Carbono (% m/m)	ASTM D5291	Acidez (mg KOH/g)	ASTM D664-17
Hidrogênio (% m/m)		Ponto de Fulgor (°C)	ASTM D93
Nitrogênio (% m/m)			
Cinzas (% m/m)	ASTM D482-13		
Enxofre (% m/m)	ASTM D5453-16		
Oxigênio (% m/m)	Por diferença		
Água (% m/m)	ASTM D203-08		

3.2.4.1 Métodos analíticos

Os testes abaixo foram realizados na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp.

- **Análise elementar C, H, N:** A composição elementar do bio-óleo foi determinada conforme ASTM D5373-08 (2008), no equipamento Analisador Elementar CHN Perkin Elmer 2400 II, por meio de oxidação em atmosfera de oxigênio, com detecção dos produtos da combustão em função da condutividade térmica e convertidos em percentuais de C, H, N (carbono, hidrogênio e nitrogênio).
- **Teor de cinzas:** O teor de cinzas do bio-óleo foi determinado conforme ASTM D482-13 (2013), no equipamento Forno Mufla Quimis e Balança Analítica Bel Engineering, por meio de gravimetria.
- **Teor de enxofre:** O teor de enxofre do bio-óleo foi determinado conforme ASTM D5453-16 (2016) no equipamento Multitek Antek by PAK, por meio de fluorescência ultravioleta.
- **Teor de água:** O teor de água para o bio-óleo foi determinado conforme ASTM E203-08 (2008), e para as misturas conforme ASTM E203-08 (2008), no equipamento Karl Fischer Volumétrico Titrino Plus Metrohm 870, por meio de titulação após dispersão em amostras de metanol.
- **Teor de acidez:** o teor de acidez para o bio-óleo foi determinado conforme ASTM D664-17 (2017), e para as misturas conforme ASTM D664-17 (2017), no equipamento Titulador Potenciométrico KEM – Kioto Eletronics AT-500N-2, por meio de titulação potenciométrica.
- **Teor de oxigênio:** O teor de oxigênio do bio-óleo foi calculado por diferença do percentual mássico do teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e cinzas contidos nas amostras. A Equação 3.4 apresenta o cálculo para amostras contendo impurezas orgânicas foi utilizada conforme representada a seguir:

$$\% \text{ oxigênio} = 100 - (\% C + \% H + \% N + \% S + \% \text{ cinzas}) \quad (3.4)$$

Onde:

$\% C$ = teor de carbono da amostra $\%m/m$

$\% H$ = teor de hidrogênio da amostra $\%m/m$

$\% N$ = teor de nitrogênio da amostra $\%m/m$

$\% S$ = teor de enxofre $\%m/m$

$\% \text{ cinzas}$ = teor de cinzas em $\%m/m$

- **Ponto de fulgor:** O de fulgor das misturas foi determinado pelo conforme ASTM D93(2016), no equipamento Medidor de Ponto de Fulgor Tanaka – ATG – 7, Closed Cup Test, pelo método TAG. O teste abaixo foi realizado Laboratório de Engenharia Térmica e de Fluidos da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp.
- **Poder calorífico:** O poder calorífico superior (PCS) do bio-óleo e das misturas foi determinado conforme DIN 51900, no equipamento Bomba Calorimétrica IKA C200, alocado na Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp. O poder calorífico inferior (PCI) do bio-óleo foi calculado conforme norma ASTM D240 (2017), definido na Equação 3.5. O PCI das misturas foi calculado pela média ponderada dos teores de hidrogênio dos 3 componentes, conforme apresentado por Nguyen e Honnery (2007), definido na Equação 3.6. O desvio padrão foi calculado conforme Equação 3.7.

$$PCI = PCS - 0,2122 \times H \quad (3.5)$$

Onde:

PCI = Poder calorífico inferior (MJ/kg)

PCS = Poder calorífico superior (MJ/kg)

H = teor de hidrogênio da amostra ($\%m/m$)

$$\%Hm = \%bo * \%hb + \%et * \%he + \%d * \%hd$$

Onde:

$\%Hm$ = Teor médio de hidrogênio da mistura (%m/m)

$\%bo$ = concentração de bio-óleo na mistura (%m/m)

$\%hb$ = Teor de hidrogênio do bio-óleo (%m/m). Valor igual a 6,6%m/m

$\%et$ = concentração de etanol na mistura (%m/m)

$\%he$ = Teor de hidrogênio do etanol (%m/m). Valor igual a 12,95 %m/m

$\%d$ = concentração de diesel marítimo na mistura (%m/m)

$\%hd$ = Teor de hidrogênio do diesel marítimo (%m/m). Valor igual a 12,8%m/m

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X - M)^2}{n - 1}} \quad (3.7)$$

Onde:

σ = desvio padrão

X = valor experimental

M = média aritmética dos valores experimentais (espaço amostral)

n = número de experimentos realizados (espaço amostral)

A *Viscosidade cinemática* foi determinada na Bioware, Campinas.

- **Viscosidade cinemática:** A viscosidade cinemática do bio-óleo e das misturas foi calculada conforme Equação 3.8, relacionando a densidade do bio-óleo (1,2 g/cm³) (CHONG et. al.), ou média das densidades das misturas, e a viscosidade dinâmica a 25°C, determinada no viscosímetro rotacional Brookfield DVII + Pro. Para medição do bio-óleo puro foi utilizado o spindle n° 4, e para a medição das misturas foi utilizado o spindle n°2. Os desvios padrão foram calculados conforme Equação 3.7.

$$v = \mu / \rho \quad (3.8)$$

Onde:

ν = viscosidade cinemática (cSt)

μ = viscosidade dinâmica (cP)

ρ = densidade da amostra (g/cm³)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das 5 etapas serão apresentados e discutidos a seguir:

- Etapa 1 – Seleção Preliminar (análise do comportamento das misturas)
- Etapa 2 – Determinação da curva binodal do Sistema 1 (BO_{cen} + Etanol + DMA)
- Etapa 3 – Determinação da curva binodal do Sistema 2 (BO_{euc} + Etanol + DMA)
- Etapa 4 – Determinação das misturas binárias
- Etapa 5 – Caracterizações físico-químicas dos bio-óleos puros e das misturas selecionadas

Todas as fotos das misturas encontram-se no Apêndice A.

4.1 ETAPA 1 – SELEÇÃO PRELIMINAR

Foi avaliado o comportamento de miscibilidade das misturas de BO_{cen} + Etanol + DMA por meio da construção da curva binodal do diagrama ternário. Foram preparadas misturas de diferentes composições e avaliadas quanto ao estado homogêneo ou heterogêneo (Figura 4.1). Ao final dos experimentos as misturas mudaram do estado homogêneo para o estado heterogêneo, ou vice-versa. Os pontos de mudança de fase chamam-se pontos de viragem ou de transição, os quais permitiram traçar a curva binodal do sistema (SORENSEN et.al., 1979).

As Tabelas 4.1 e 4.2 descrevem as proporções das misturas heterogêneas e homogêneas antes da transição de fase, o componente adicionado e a quantidade para que houvesse a transição de fase, e as proporções após a transição de fase. O tempo de decantação para todas as misturas foi de 72h. A Figura 4.1 representa uma fotografia de uma misturas homogênea e de uma heterogênea. As demais figuras dos experimentos encontram-se no Apêndice A. A Figura 4.2 apresenta o diagrama ternário com a curva binodal construída e a região de incerteza.

Tabela 4.1 - Proporções das misturas heterogêneas antes da transição de fase, % de Etanol adicionado e proporções das misturas após a transição de fase

Amostras	Antes da Transição de Fase				Adição	Após Transição de Fase			
	BO _{cen} % m/m	Etanol % m/m	DMA % m/m	Região Inicial		BO _{cen} % m/m	Etanol % m/m	DMA % m/m	Re- gião Final
1	5,0	5,0	90,0	Heterogênea	85% Etanol	0,5	90,0	9,5	Homogênea
2	10,0	20,0	70,0		25% Etanol	6,9	45,0	48,1	
3	10,0	40,0	50,0		20% Etanol	6,6	60,0	33,4	
4	19,9	49,8	30,3		10% Etanol	15,8	60,0	24,2	
6	29,9	40,0	30,2		15% Etanol	22,4	55,0	22,6	
7	29,7	49,5	20,8		10% Etanol	23,5	60,0	16,4	
8	39,9	20,1	40,0		40% Etanol	20,0	60,0	20,0	

*Obs: A amostra 1 não mudou de fase em nenhuma das proporções.

Tabela 4.2 - Proporções das misturas homogêneas antes da transição de fase, % de DMA adicionado e proporções das misturas após a transição de fase

Amostra	Antes da Transição de Fase				Adição	Após Transição de Fase			
	BO _{cen} % m/m	Etanol % m/m	DMA % m/m	Região Inicial		BO _{cen} % m/m	Etanol % m/m	DMA % m/m	Região Final
5	20,0	69,9	10,2	Homogênea	30% DMA	13,3	46,3	40,4	Heterogênea
9	49,7	40,1	10,2		30% DMA	33,1	26,6	40,3	
10	70,0	20,0	10,0		30% DMA	46,6	13,3	40,1	
11	89,6	5,6	4,8		35% DMA	56,3	3,5	40,2	

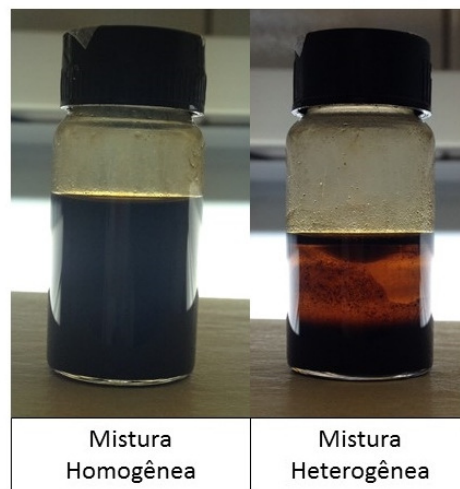


Figura 4.1 – Exemplo de mistura homogênea (monofásica) e mistura heterogênea (bifásica)

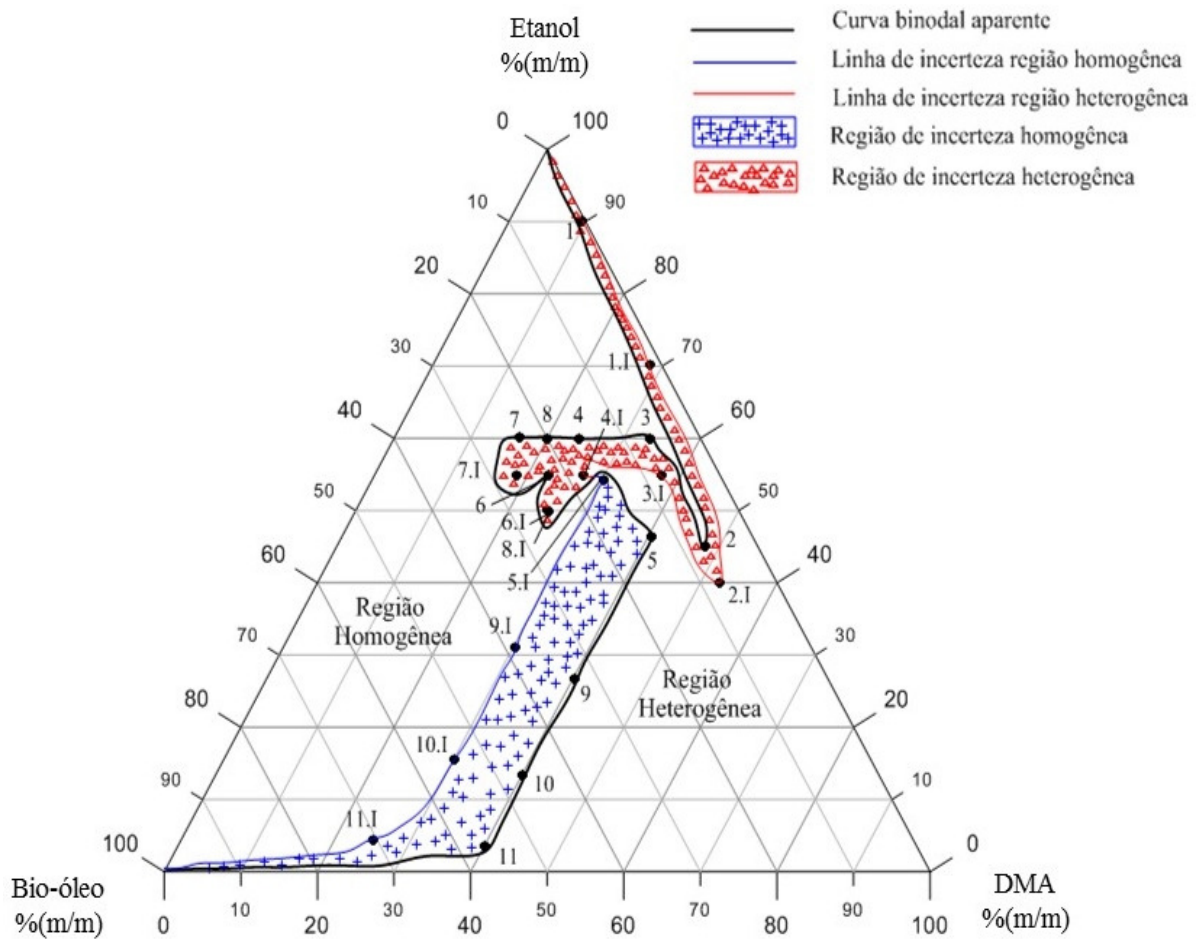


Figura 4.2 - Diagrama Ternário Preliminar (BOcen + Etanol + DMA)

A Figura 4.2 mostra a complexidade da curva binodal do diagrama ternário a base de BO_{cen} . Entretanto, foi verificada miscibilidade das misturas.

4.2 ETAPAS 2 E 3– DETERMINAÇÃO DA CURVA BINODAL DO SISTEMA 1 ($\text{BO}_{\text{CEN}} + \text{ETANOL} + \text{DMA}$) E DO SISTEMA 2 ($\text{BO}_{\text{EUC}} + \text{ETANOL} + \text{DMA}$)

As Etapas 2 e 3 tiveram por objetivo construir a curva binodal efetiva do Sistema 1, composto por $\text{BO}_{\text{cen}} + \text{Etanol} + \text{DMA}$, e do Sistema 2, composto por $\text{BO}_{\text{euc}} + \text{Etanol} + \text{DMA}$, a partir da seleção de misturas da região homogênea da Etapa 1. Após a constatação da homogeneidade das misturas dos sistemas, prosseguimos os experimentos intermediários com adição progressiva de DMA para desestabilização do sistema, ou seja, fazer com que as misturas da região homogêneas passassem a pertencer a região heterogênea. As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam as proporções das misturas antes e depois da transição de fase para os Sistemas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 4.3 – Transição de fase do Sistema 1 ($\text{BO}_{\text{cen}} + \text{Etanol} + \text{DMA}$)

Amostra	Região Homogênea			Componente adicionado	Região Heterogênea		
	Antes da Transição de Fase				Após Transição de Fase		
	BO _{cen} % m/m	Etanol % m/m	DMA % m/m		BO _{cen} % m/m	Etanol % m/m	DMA % m/m
1	10,0	70,0	20,0	25% DMA	6,9	48,1	45,0
2	20,0	60,0	20,0	15% DMA	16,3	48,7	35,0
3	29,8	59,6	10,6	30% DMA	19,7	39,5	40,8
4	45,0	35,0	20,0	10% DMA	39,3	30,6	30,2
5	60,0	20,1	19,9	10% DMA	52,4	17,6	30,1
6	69,8	10,0	20,2	10% DMA	61,2	8,8	30,0
1(r)	10,0	69,8	20,2	25% DMA	6,9	48,1	45,0
2(r)	19,9	59,6	20,5	15% DMA	16,0	48,7	35,3
3(r)	30,1	60,0	9,9	30% DMA	19,8	39,4	40,8
4(r)	45,0	35,1	19,9	10% DMA	39,3	30,7	30,0
5(r)	59,9	19,9	20,2	10% DMA	52,4	17,5	30,1
6 (r)	69,8	10,3	19,9	10% DMA	61,1	9,0	29,9

*(r): Replicata

Tabela 4.4 – Transição de fase do Sistema 2 (BO_{euc} + Etanol + DMA)

Amostra	Região Homogênea			Componente adicionado	Região Heterogênea		
	Antes da Transição de Fase				Após Transição de Fase		
	BO _{euc} % m/m	Etanol % m/m	DMA % m/m		BO _{euc} % m/m	Etanol % m/m	DMA % m/m
1	9,9	69,6	20,4	15% DMA	8,1	56,9	35,0
2	19,9	60,5	19,6	10% DMA	17,2	52,5	30,3
3	30,1	60,1	9,8	15% DMA	25,1	50,0	24,9
4	35,0	55,1	9,9	10% DMA	31,1	48,9	20,0
5	45,0	45,1	9,9	10% DMA	31,0	49,0	20,0
6	54,8	35,1	10,1	10% DMA	48,8	31,2	20,0
7	65,0	25,0	10,0	10% DMA	57,7	22,2	20,1
8	70,1	10,0	19,9	10% DMA	60,6	8,7	30,7
1(r)	10,1	69,6	20,0	15% DMA	8,1	56,9	35,0
2(r)	20,0	59,8	20,2	10% DMA	17,5	52,2	30,3
3(r)	29,9	60,1	10,0	15% DMA	24,9	49,9	25,2
4(r)	34,8	55,1	10,1	10% DMA	39,9	40,1	20,0
5(r)	44,8	44,8	10,4	10% DMA	40,0	40,0	20,0
6 (r)	54,8	35,1	10,1	10% DMA	48,8	31,2	20,0
7 (r)	65,0	24,9	10,1	10% DMA	57,8	22,2	20,0
8 (r)	70,3	9,8	19,9	10% DMA	60,7	8,5	30,9

*(r): Replicata

A Figura 4.3 apresenta o diagrama ternário e a curva binodal para o Sistema 1. A Figura 4.4 apresenta o diagrama ternário com as curvas binodais do Sistema de seleção preliminar e do Sistema 1, ambos compostos por BO_{cen} + Etanol + DMA. Este diagrama apresenta ampla região de incerteza real para os sistemas a base de BO_{cen} + Etanol + DMA, possibilitando verificar a larga faixa de incerteza, proveniente da variada composição do bio-óleo. Figura 4.5 apresenta o diagrama ternário e a curva binodal do Sistema 2, composto por BO_{euc} + Etanol + DMA.

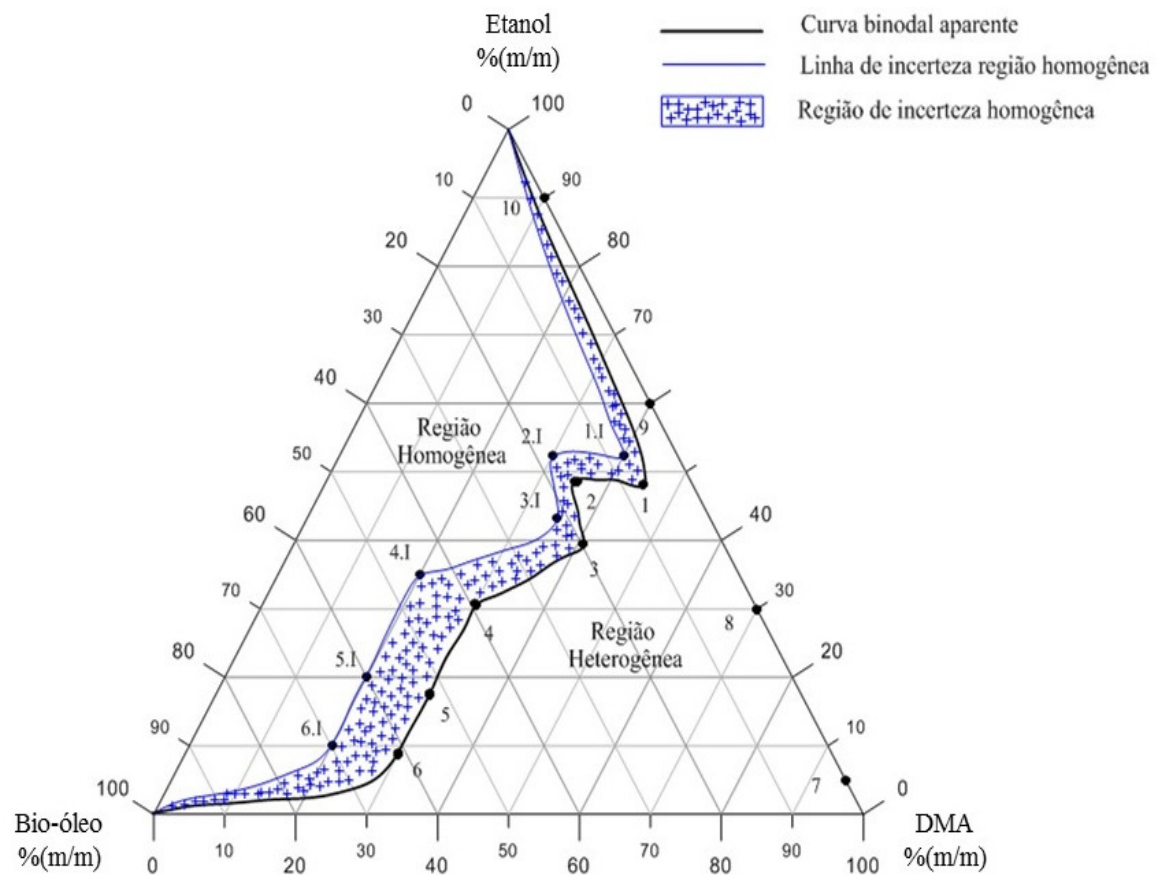


Figura 4.3 - Diagrama Ternário do Sistema 1 (BO_{cen} + Etanol + DMA)

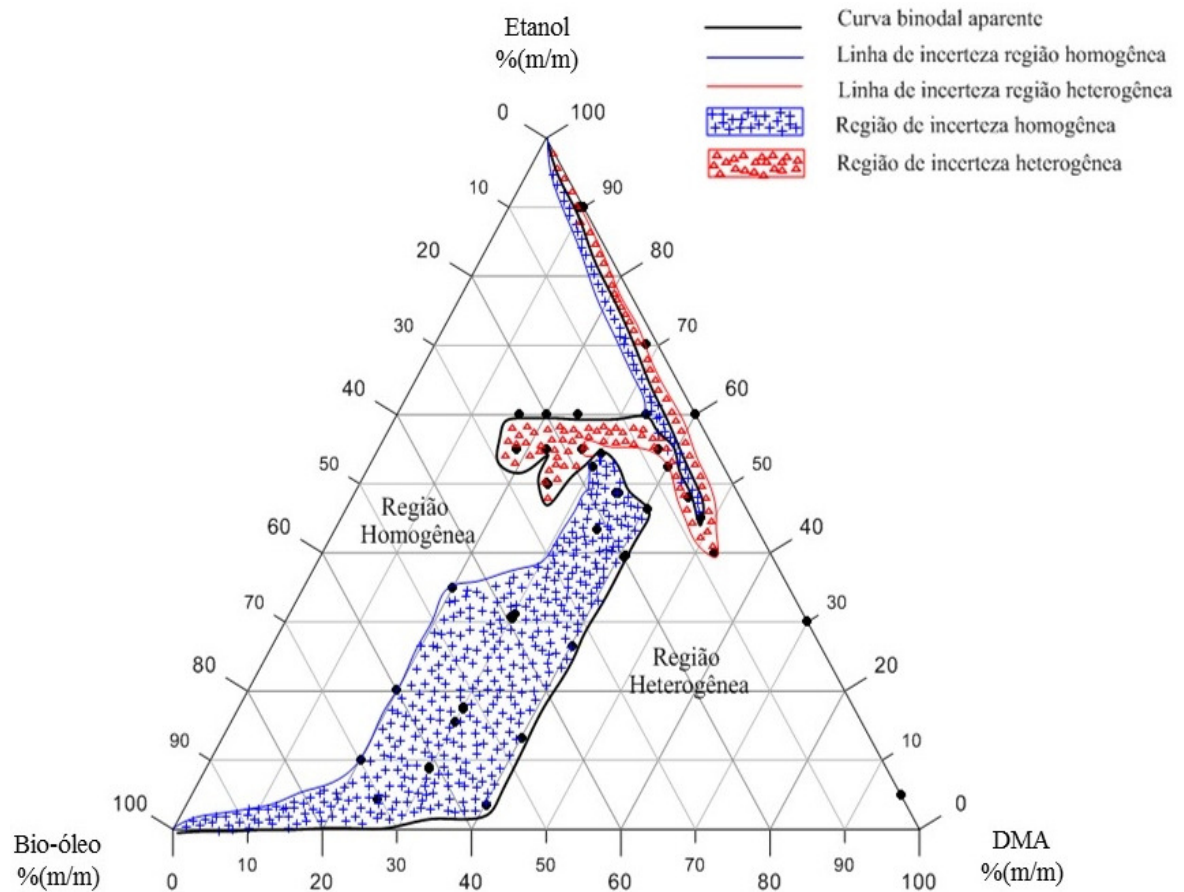


Figura 4.4 - Diagrama Ternário com as curva binodal real para sistemas ternários contendo $\text{BO}_{\text{cen}} + \text{Etanol} + \text{DMA}$ (sobreposição das curvas binodais da Etapa 1 (Seleção Preliminar) e do Sistema 1)

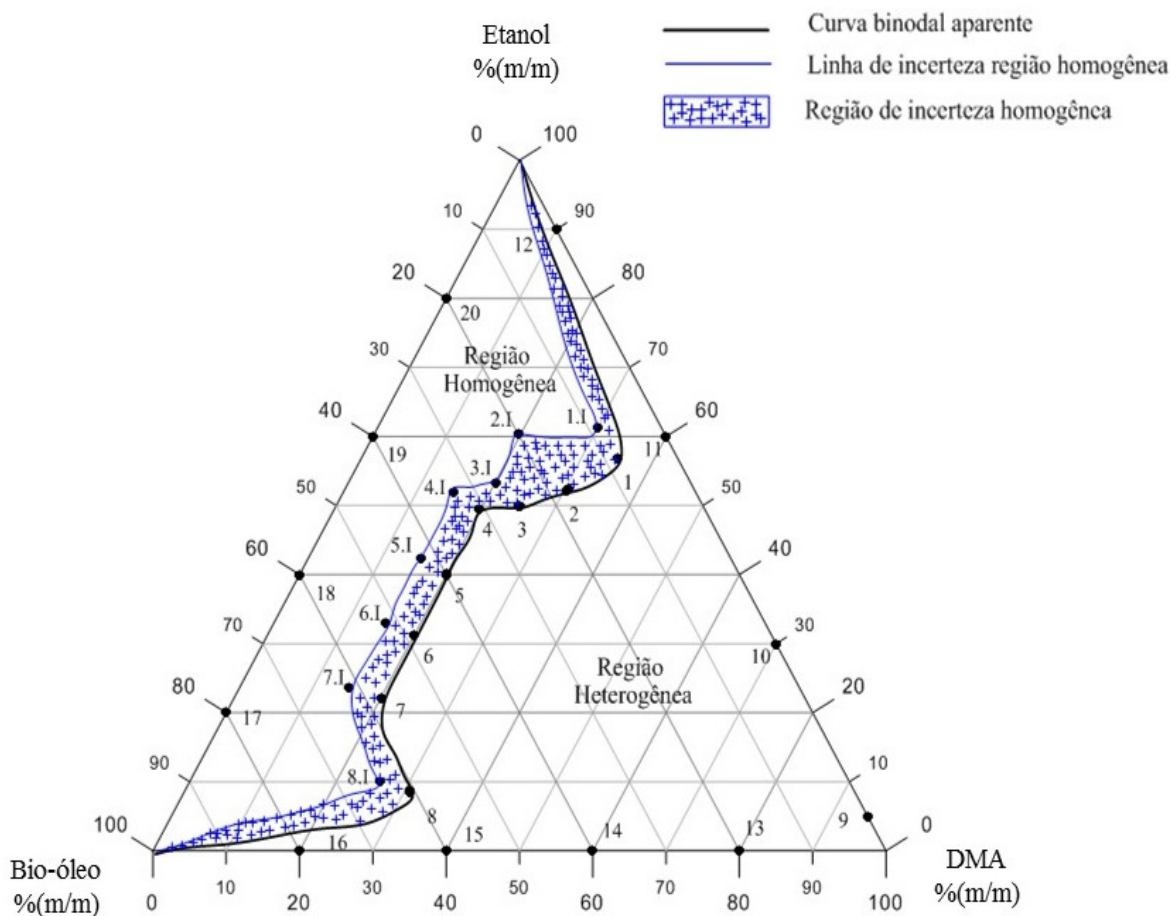


Figura 4.5 - Diagrama Ternário do Sistema 2 (BO_{euc} + Etanol + DMA)

A curva binodal do Sistema 1 (Figura 4.3) indica que as misturas possuem tendência a miscibilidade em concentrações de até 40% de DMA, com maior potencial de miscibilidade em concentrações de até 20% de DMA. Outra situação a ser considerada a miscibilidade é em baixas concentrações de bio-óleo e DMA (até 20%), e elevadas concentrações de etanol.

Altas concentrações de bio-óleo (de 60% a 100%) e a baixas e médias concentrações de Etanol (menores que 40%) e menor que 20% DMA também apresentam potencial miscível. Weerachanchai, Tangsathitkulchai e Tangsathitkulchai (2009) obtiveram resultados que apontam maior estabilidade em misturas ternárias de Bio-óleo + Etanol + Diesel a altas concentrações de Etanol. Chong e Bridgwater (2016) realizaram experimentos com Bio-óleo + Butanol + DMA, obtendo miscibilidade em maiores concentrações de Butanol. No entanto, seu estudo também apresentou possibilidade de miscibilidade em concentrações mais elevadas de DMA (até 60%), possivelmente devido ao uso de Butanol. Eles estudaram algumas propriedades físico-químicas das misturas, como poder calorífico, densidade, viscosidade, carbono residual, fuligem, ponto de fulgor e ponto de névoa (descritos na Tabela 4.7).

Para o Sistema 1, a influência geral do aumento da concentração de etanol no sistema amplia a miscibilidade do sistema, aumentando gradativamente a área da região homogênea. A influência benéfica do etanol pode ser associada a característica polar de sua molécula. O etanol pode influenciar o bio-óleo devido a sua polaridade, ou por meio de reações químicas ocorridas entre o bio-óleo e o etanol, como a esterificação (DIEBOLD, 2000). O aumento da concentração de etanol no sistema facilita as interações entre o bio-óleo e o DMA.

No entanto, o aumento da concentração de DMA não beneficia a miscibilidade do sistema, sendo possível observar o domínio da região heterogênea com o aumento da concentração de DMA. Esta redução da miscibilidade do DMA pode ser associada principalmente a apolaridade da mistura de suas moléculas: conforme a concentração de DMA aumenta no sistema, a quantidade de moléculas apolares aumenta dificultando a interação molecular adequada entre os componentes do sistema de diferentes polaridades.

Porém é possível observar um comportamento intermediário para o bio-óleo, pois é possível observar que o aumento da concentração de bio-óleo no sistema reduz levemente a região homogênea do sistema. Em regiões de menores concentração de bio-óleo é possível verificar maior miscibilidade para o etanol e o DMA. Este efeito pode ocorrer devido as interações moleculares ou das possíveis reações químicas ocorridas entre o etanol e o bio-óleo. Outra causa deste efeito pode ser a interação molecular entre alguns compostos apolares do bio-óleo (macromoléculas como a lignina), o DMA e o etanol, reforçando as forças moleculares entre os três componentes.

De maneira geral, é possível observar a grande influência do etanol para a miscibilidade do sistema, sendo as misturas da região de maior concentração de etanol e médias concentrações de bio-óleo de interesse para a miscibilidade do sistema.

A Figura 4.4 apresenta a curva binodal real obtida para sistemas de $BO_{cen} + \text{Etanol} + \text{DMA}$, levando em consideração a incerteza numérica obtida nos experimentos, e a incerteza originária do bio-óleo. O bio-óleo é altamente reativo, reduzindo a reprodutibilidade / acurácia da região de incerteza do sistema, o que pode ser observado pelo alargamento da região de incerteza nas áreas de maior concentração de bio-óleo. No entanto, para regiões de baixa concentração de bio-óleo e altas concentrações de etanol a curva binodal real não sofreu alterações.

A curva binodal do Sistema 2 (Figura 4.5) contendo BO_{euc} assemelhou-se mais à obtida por Weerachanchai, Tangsathitkulchai e Tangsathitkulchai (2009). No entanto, a região homogênea do Sistema 2 foi menor do que a do Sistema 1, especialmente nas regiões de médias concentrações de bio-óleo.

É possível observar que o etanol auxilia a miscibilidade do sistema até a concentração de 10%, e em altas concentrações de bio-óleo. Então, o etanol começa a perder influência na miscibilidade até a concentração de 20%, possivelmente devida a interferência do DMA, uma vez que é possível observar que a curva binodal se mantém constante para o bio-óleo neste ponto. De 20% a 50% o etanol ganha influência gradual na miscibilidade, à medida que a concentração de bio-óleo e de etanol caem no sistema. De 50% a 60% de etanol é possível observar a forte influência do etanol no sistema, aumentando a região homogênea, possivelmente devido a interação molecular ou reação com o bio-óleo. A partir de 60%, pode-se observar uma ligeira perda de influência do etanol na miscibilidade do sistema, porém a maior parte da região ainda é mantida homogênea.

Observa-se que o aumento da concentração do DMA afeta negativamente a miscibilidade do sistema, analogamente ao Sistema 1. No entanto, a influência do DMA é maior no Sistema 2, sendo observado sua predominância nas concentrações de 50% a 20% de etanol e de 30% a 60% de bio-óleo, onde foi mantida uma uniformidade na área da região homogênea entre estes pontos. Este fato pode ser atribuído a algum tipo de estabilidade entre as interações moleculares entre o bio-óleo e o etanol.

A bio-óleo possui maior influência nas regiões de menor e de maior concentração, em que pode ser observada a miscibilidade do sistema em maiores concentrações de etanol, devido a possíveis absorção de forças intermoleculares apolares entre o DMA, o bio-óleo e o etanol, analogamente ao Sistema 1.

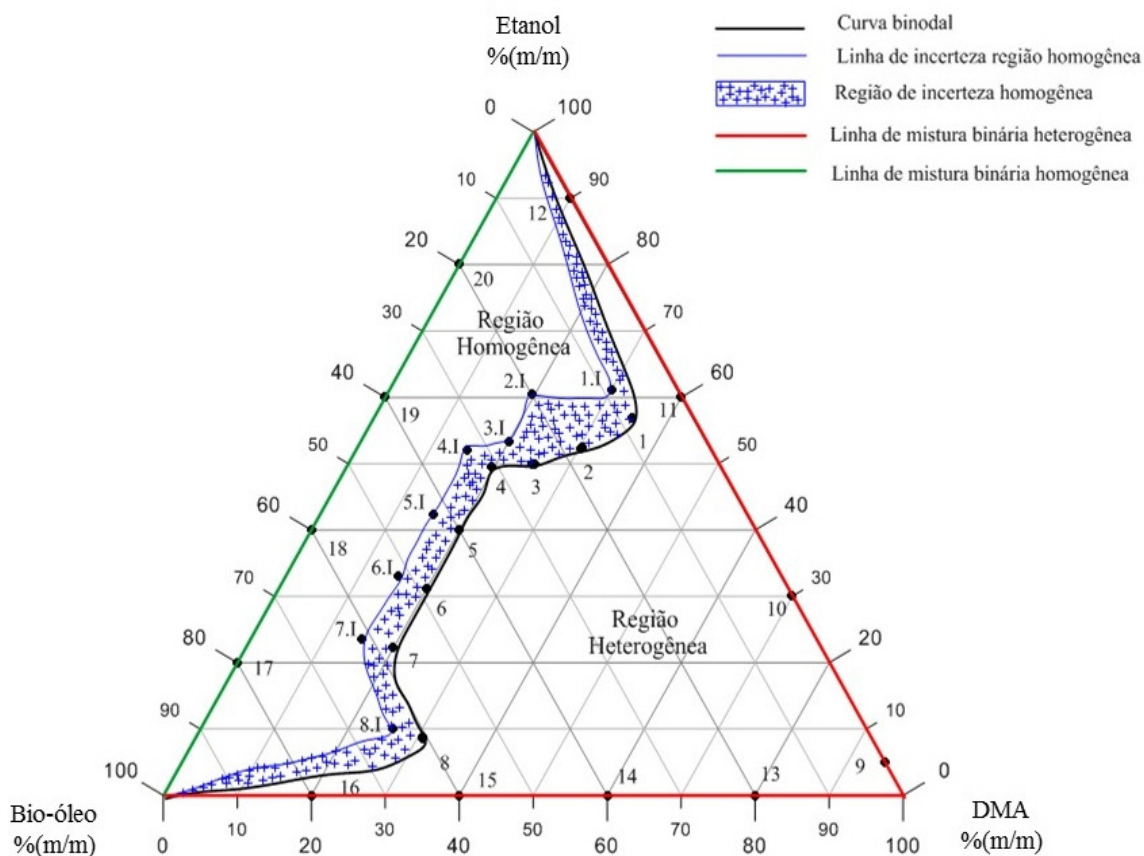
4.3 RESULTADOS DA ETAPA 4

A Etapa 4 teve por objetivo avaliar o comportamento de miscibilidade das misturas binárias de BO_{euc} + Etanol, BO_{euc} + DMA e Etanol + DMA. As misturas binárias são representadas por meio das linhas de delimitação do diagrama ternário. Cada extremidade da linha representa 100% de um dos componentes e 0% do outro. Conforme a linha é percorrida, os sistemas mudam de composição. A avaliação das misturas binárias é importante para compreensão do comportamento das misturas ternárias. Os ensaios seguiram a mesma metodologia aplicada nas etapas de 1 a 3, com agitação e tempo de decantação de 24h. A Tabela 4.5 apresenta proporções das misturas binárias. As fotos encontram-se no Apêndice A.

Tabela 4.5 - Pontos das misturas binárias heterogêneas e das misturas homogêneas

Misturas Heterogêneas						Misturas Homogêneas		
Ponto	Etanol (%m/m)	DMA (%m/m)	Ponto	BO _{euc} %(m/m)	DMA %(m/m)	Ponto	BO _{euc} %(m/m)	Etanol %(m/m)
9	5	95	13	20	80	17	20	80
10	30	70	14	40	60	18	40	60
11	60	40	15	60	40	19	60	40
12	90	10	16	80	20	20	80	20
9 (r)	5	95	13 (r)	20	80	17 (r)	20	80
10 (r)	30	70	14 (r)	40	60	18 (r)	40	60
11 (r)	60	40	15 (r)	60	40	19 (r)	60	40
12 (r)	90	10	16 (r)	80	20	20 (r)	80	20

*(r): Replicata

Figura 4.6 - Diagrama ternário do Sistema 2 (BO_{euc} + Etanol + DMA) e as linhas de misturas binárias

As misturas de Etanol + DMA apresentaram uma discreta separação de fases visual após 24 h, ao longo do intervalo de composições da linha binária do diagrama. Foi possível observar a mudança na coloração das misturas com o aumento da concentração de etanol no DMA, indicando que parte do DMA foi dissolvido no etanol. É esperado encontrar baixa solubilidade entre etanol e diesel devido às diferenças de polaridade.

No entanto, o etanol pode atuar como solvente de moléculas apolares, como os hidrocarbonetos, em um certo grau, devido a sua cadeia de carbonos, podendo haver correlação com fatores externos como temperatura do meio. Weerachanchai, Tangsathitkulchai e Tangsathitkulchai (2009) encontrou miscibilidade de etanol com diesel em concentrações de até no máximo 10% de diesel em etanol, indicando esta possibilidade.

As misturas de Bio-óleo de eucalipto + DMA apresentaram separação de fases para todas concentrações analisadas, devido a diferença de polaridade entre os componentes, confirmando as indicações da literatura (BRIDGWATER, 2011). No entanto pode-se observar que a fase rica em DMA apresentou coloração marrom escura, diferente do DMA puro, indicando solubilidade de compostos apolares do bio-óleo no DMA.

As misturas de Bio-óleo e Etanol apresentaram miscibilidade em todas as proporções, devido à semelhança das polaridades propiciando a dispersão do bio-óleo no etanol, conforme apresentado pela literatura (BRIDGWATER, 2011; OASMAA et.al, 2003; OASMAA et.al, 2004; LI, XI, MA., 2016).

4.4 RESULTADOS DA ETAPA 5 - CARACTERIZAÇÃO

A Etapa 5 tem por objetivo a caracterização dos BO_{cen} e BO_{euc} , e a caracterização de algumas misturas da região homogênea obtidas do Sistema 2 (BO_{euc} + Etanol + DMA), para comparação de suas propriedades físico-químicas com as propriedades de DMA, e as propriedades que constam na regulamentação vigente. Ambos os bio-óleos de cana-energia e de eucalipto foram analisados em base úmida. A Tabela 4.6 apresenta as propriedades dos bio-óleos estudados de cana-energia e de eucalipto.

Tabela 4.4.6 – Propriedades experimentais dos bio-óleos de cana energia e de eucalipto

Propriedade	BO_{cen}	BO_{euc}
PCS (Poder calorífico superior) (MJ/kg)	18,88 (±0,04)	21,41 (±1,6)
PCI (Poder calorífico inferior) (MJ/kg)	17,35 (±0,04)	20,01 (±1,6)
Acidez (mg KOH/g)	122 (±6)	6 (±1)
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	NA	708,9 (±1,41)
Carbono (% m/m)	48,8 (±0,7)	50,3 (±0,5)
Hidrogênio (% m/m)	7,2 (±0,5)	6,6 (±0,4)
Nitrogênio (% m/m)	0,5 (±0,02)	0,18 (±0,01)
Enxofre (% m/m)	0,16 (±0,10)	0,6 (±0,10)
Oxigênio (% m/m)	42,01	41,45
Água (% m/m)	16,9 (±0,2)	14,4 (±0,1)
Cinzas (% m/m)	1,49 (±0,01)	1,47 (±0,01)

A Tabela 4.7 e a Figura 4.6 apresentam os pontos selecionados. As misturas foram selecionadas ao longo do diagrama, para avaliar o efeito dos componentes nas misturas. As concentrações das misturas selecionadas variaram entre altas e baixas concentrações de bio-óleo e de etanol, e em regiões de maiores concentrações de DMA para aumentar a possibilidade de que as propriedades das misturas fossem mantidas próximas às do DMA comercial. Os resultados das caracterizações dos bio-óleos e das misturas, juntamente com as propriedades do etanol e do DMA, e valores base retirados da literatura estão resumidos na Tabela 4.8 .

Tabela 4.7 – Misturas selecionados para caracterização

Ponto	BO_{euc} % (m/m)	Etanol % (m/m)	DMA % (m/m)
1	10	60	30
2	40	45	15
3	55	30	15
4	65	10	25

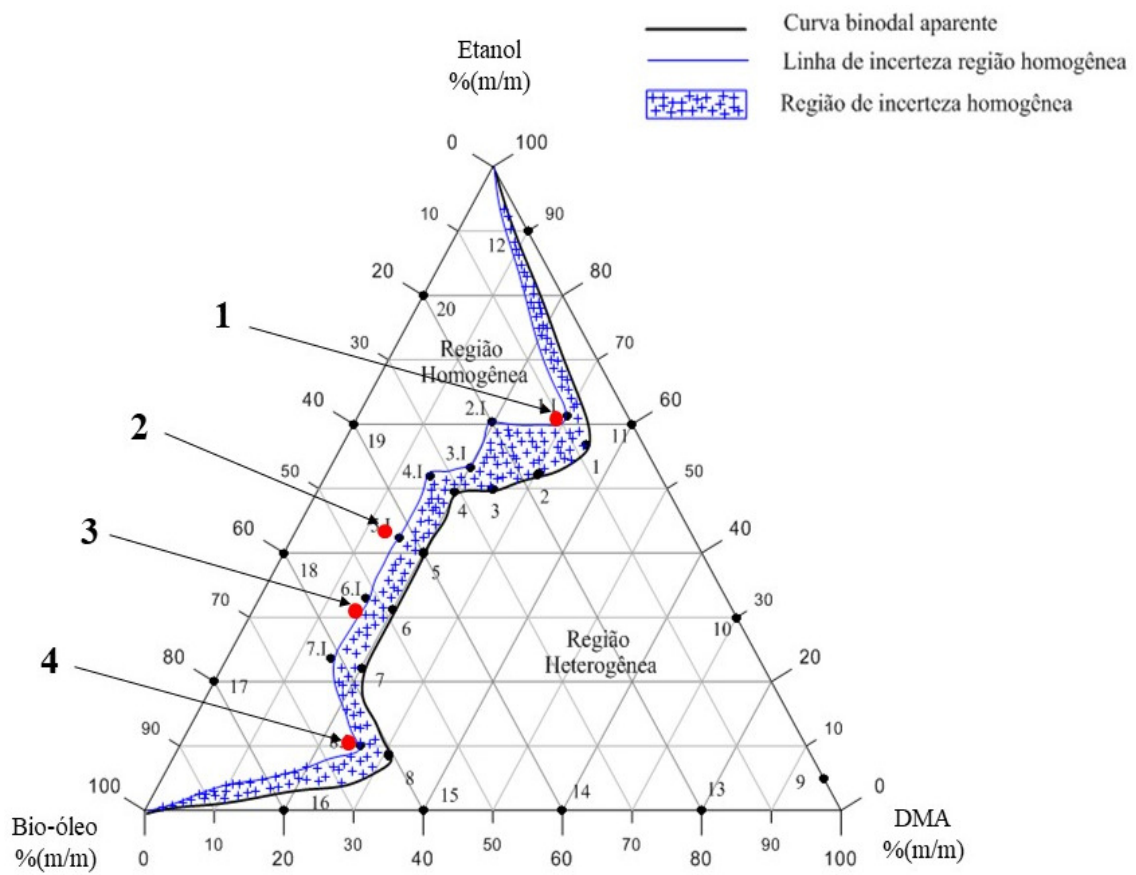


Figura 4.7 - Misturas selecionadas para caracterização

Tabela 4.8 – Resultados experimentais da caracterização dos BO_{cen} e do BO_{euc}, do Etanol, do DMA, das misturas ternárias e dos valores de literatura

Teste	Componentes				Misturas (BO _{euc} :Etanol:DMA)				Literatura (BO)	Literatura (Misturas)
	BO _{cen}	BO _{euc}	Etanol	DMA	10:60:30	40:45:15	55:30:15	65:10:25		
PCS (MJ/kg)	18,8 (±0,04)	21,41 (±1,6)	29,5*	45,5*	31,46 (±0,18)	26,68 (±0,18)	26,17 (±0,25)	25,53 (±0,48)	17,21 - 18,32 ⁽¹⁾ / 19,08 - 21,36 ⁽²⁾	----- 32,5 ⁽⁸⁾ / 23,0 – 31,0 ⁽⁹⁾
PCI (MJ/kg)	17,4 (±0,04)	20,01 (±1,6)	26,8	42,8	28,85* (±0,18)	24,47* (±0,18)	24,17* (±0,25)	23,67* (±0,48)	-----	-----
Viscosidade Dinâmica a 25°C (cP)	NA	850,6 (±1,41)	0,50	5,89	4,95 (±0,21)	9,45 (±0,21)	20,9 (±0,21)	27,0 (±0,85)	500 – 400 ⁽³⁾ / 40 – 100 ⁽⁴⁾	-----
Viscosidade Cinemática a 25°C (cSt)	NA	708,9 (±1,41)	0,63	6	5,57 (±0,21)	9,61 (±0,21)	20,0 (±0,21)	24,4 (±0,85)	15 – 35 ⁽⁵⁾ / 15 – 40 ⁽⁵⁾ / 100 - 200 ⁽⁶⁾	2,5 ⁽⁸⁾ / 5,5 ⁽¹⁰⁾
Acidez (mg KOH/g)	122 (±6)	6 (±1)	0,7	0,5	8 (±1)	26 (±2)	25 (±1)	25 (±1)	44,9 - 50,6 ⁽³⁾	2 - 12 ⁽¹⁰⁾
Água (%m/m)	16,9	14,4	0,7	0	3,1 (±0,1)	6,9 (±0,1)	9,4 (±0,3)	8,0 (±1)	9,4; 8,5; 10,0; 14,0 ⁽¹⁾ / 12,0 ⁽²⁾ / 25,0 ⁽⁴⁾	2,5 - 9,3 ⁽¹¹⁾ / 2 - 6 ⁽¹⁰⁾
Ponto de Fulgor (°C)	-----	-----	8,0	60,0	<25,0	<25,0	<25,0	35,0	-----	-----
Carbono (%m/m)	48,8 (±0,7)	50,3 (±0,5)	49,56	86,40	60,69*	55,38*	55,49*	59,25*	39,76 - 42,56 ⁽¹⁾ / 59,54 ⁽³⁾	-----
Hidrogênio (%m/m)	7,2 (±0,5)	6,6 (±0,4)	12,95	12,80	12,27*	10,39*	9,44*	8,79*	4,51 - 4,32 ⁽¹⁾ / 6,66 ⁽³⁾	-----
Nitrogênio (%m/m)	0,5 (±0,02)	0,18 (±0,01)	0	<0,05	0,03*	0,08*	0,11 *	0,13*	0,08 - 0,62 ⁽¹⁾ / 0,75 ⁽³⁾	-----

*Valores calculados

⁽¹⁾ Yang, Wu e Wu (2013); ⁽²⁾ Baldassin (2015); ⁽³⁾ Durange et al. (2013); ⁽⁴⁾ Bridgwater (2011); ⁽⁵⁾ Krutof e Hawboldt (2016) / ⁽⁶⁾ Oasmaa et.al., (2015); ⁽⁷⁾ Chen et al (2014); ⁽⁸⁾ Weerachanchai, Tangsathitkulchai e Tangsathitkulchai (2009); ⁽⁹⁾ Alcala e Bridgwater (2013); ⁽¹⁰⁾ Chong & Bridgwater (2016); ⁽¹¹⁾ Li, Xia e Ma (2015)

Tabela 4.8 - Resultados das caracterizações dos BO's, e das misturas, valores base de literatura e comparação destas propriedades com as do DMA (conclusão)

Teste	Componentes				Misturas (BO _{eu} :Etanol:DMA)				Literatura (BO)	Literatura (Misturas)
	BO _{cen}	BO _{eu}	Etanol	DMA	10:60:30	40:45:15	55:30:15	65:10:25		
Oxigênio (%m/m)	42,01	41,45	37,5	0	26,64*	33,45*	34,04*	30,69*	38,7 - 49,0 ⁽¹⁾ / 40,4 - 45,1 ⁽²⁾	-----
Cinzas (%m/m)	1,49 (±0,01)	1,47 (±0,01)	-----	-----	0,15*	0,59**	0,81*	0,81*	0,1 - 0,5 ⁽⁴⁾ / 0,2 - 0,4 ⁽²⁾	-----
Enxofre (%m/m)	0,16 (±10)	0,60 (±10)	0	0,75 - 0,8	0,30*	0,36*	0,45*	0,59*	0,1 (2) / 0,05 ⁽⁵⁾ / 0,3 ⁽⁷⁾	-----

*Valores calculados

⁽¹⁾ Yang, Wu e Wu (2013); ⁽²⁾ Baldassin (2015); ⁽³⁾ Durange et al. (2013); ⁽⁴⁾ Bridgwater (2011); ⁽⁵⁾ Krutof e Hawboldt (2016) / ⁽⁶⁾ Oasmaa et.al., (2015); ⁽⁷⁾ Chen et al (2014); ⁽⁸⁾ Weerachanchai, Tangsathitkulchai e Tangsathitkulchai (2009); ⁽⁹⁾ Alcala e Bridgwater (2013); ⁽¹⁰⁾ Chong & Bridgwater (2016); ⁽¹¹⁾ Li, Xia e Ma (2015)

4.4.1 Caracterização do bio-óleo

A Figura 4.7 a composição elementar do bio-óleo e a Figura 4.8 apresenta as propriedades do bio-óleo, comparados aos valores encontrados na literatura, conforme apresentados na Tabela 4.7.

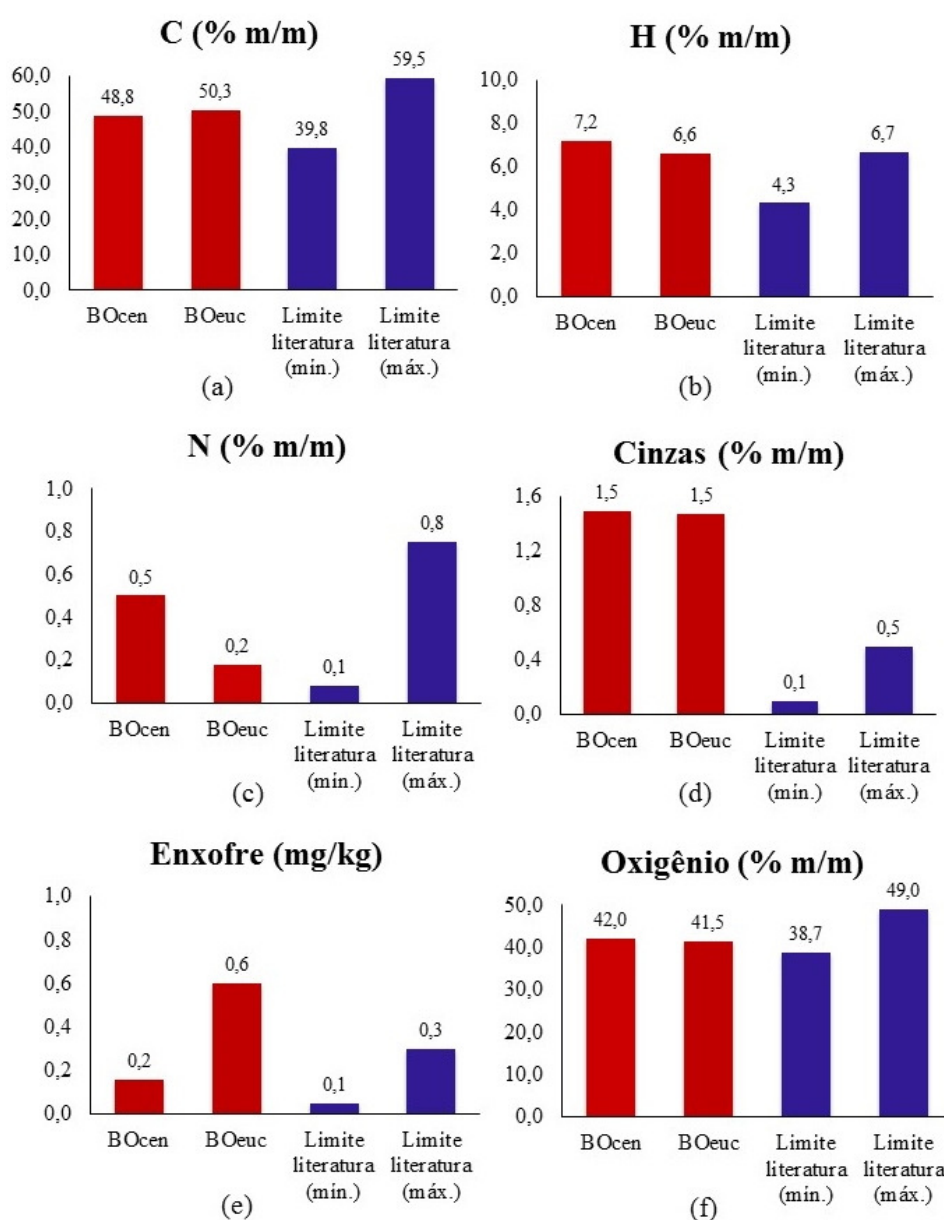


Figura 4.8 – Composição elementar dos bio-óleos de cana energia, de eucalipto e limites mínimos e máximos encontrados na literatura

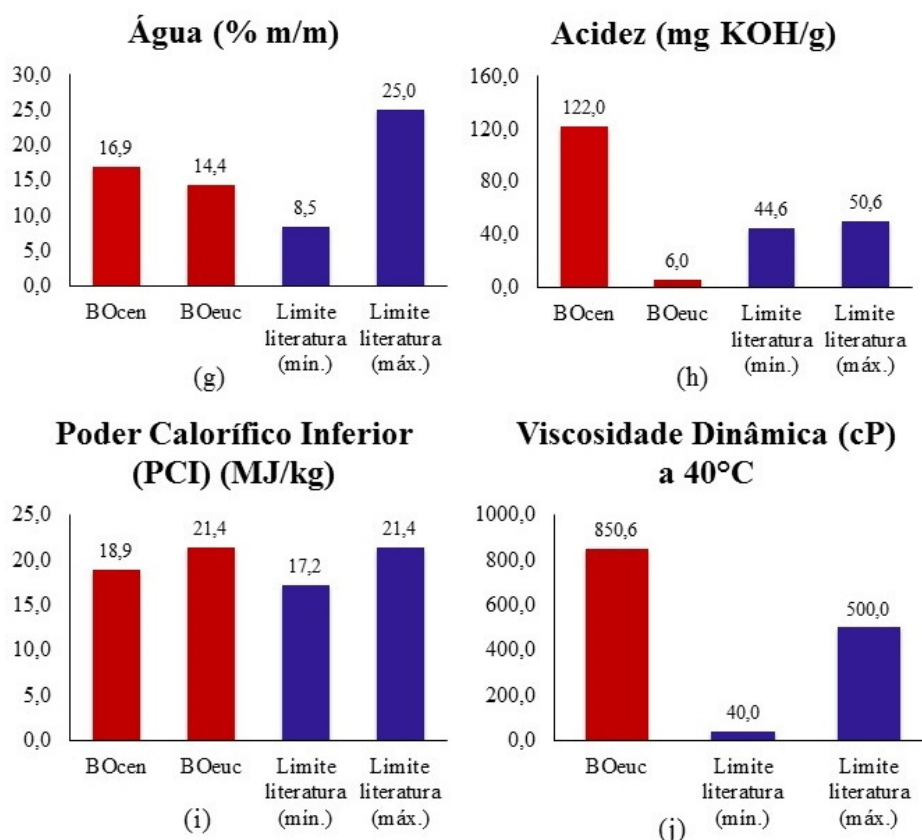


Figura 4.9 - Propriedades físico químicas dos bio-óleos de cana energia, de eucalipto e limites máximos e mínimos encontrados na literatura

A análise elementar CHN, e O (%m/m) do bio-óleo de cana energia e do bio-óleo de eucalipto encontraram-se dentro dos limites encontrados na literatura. No entanto, o teor de hidrogênio do bio-óleo de cana energia variando em 7% acima dos limites encontrados na literatura, possivelmente devido o tipo de biomassa utilizada. O bio-óleo de cana energia apresentou teor de nitrogênio 64% maior do que o bio-óleo de eucalipto, possivelmente também devido a contaminantes no tipo de biomassa utilizada.

O teor de cinzas dos dois bio-óleos analisados encontraram-se 3 vezes maiores do que os limites encontrados na literatura. O teor de cinzas pode variar de acordo com a composição da biomassa e dos processos de separação de sólidos do processo. Como os dois bio-óleos utilizados apresentaram valores muito próximos de teor de cinzas, porem diferentes da literatura, pode ser um indicador do processo de separação de sólidos, concomitantemente com melhoria no tratamento da biomassa.

O teor de enxofre do bio-óleo de cana energia encontrou-se dentro dos limites da literatura, no entanto o bio-óleo de eucalipto valor 2 vezes maior do que os limites da literatura. Para as emissões de SO_x , é interessante que o teor de enxofre seja o mínimo possível, especialmente

no setor de transportes marítimos. Os principais fatores que podem afetar o teor de enxofre, de cinzas, e a acidez são o tipo de biomassa utilizado e o tipo de processo de pirólise rápida. Os dois bio-óleos foram produzidos por meio do mesmo processo de pirólise rápida pela Bioware (Anexo A). Pode-se observar que o teor de enxofre e o teor de acidez variam de forma diferente para os dois bio-óleos, sendo estas propriedades usualmente inerentes ao tipo de biomassa utilizada, podendo ser um indicador para melhoria ou tratamento das matérias-primas do processo. Outro fator que pode afetar o teor de enxofre é que o fato de o bio-óleo utilizado nestes experimentos ser proveniente da fração mais pesada do bio-óleo.

O teor de água e o poder calorífico do bio-óleo de cana energia e do bio-óleo de eucalipto também encontraram-se dentro dos valores típicos apresentados na literatura. No entanto, o teor de acidez do bio-óleo de cana-energia apresentou valor 2,5 vezes maior do que os encontrados na literatura, podendo ser atribuído ao tipo de biomassa utilizado. Contudo, o bio-óleo de eucalipto apresentou teor de acidez reduzido em 86% com relação aos limites mínimos da literatura.

A viscosidade foi analisada apenas para o bio-óleo de eucalipto, devido a disponibilidade de matéria-prima. O bio-óleo utilizado foi envelhecido durante 6 meses, o qual influenciou na alta viscosidade. A Figura 4.9 apresenta o gráfico da variação da viscosidade do bio-óleo ao longo do aquecimento, apresentando o padrão de redução da viscosidade. A temperatura de 58°C, o bio-óleo apresentou viscosidade próxima aos valores encontrados na literatura para bio-óleos frescos.

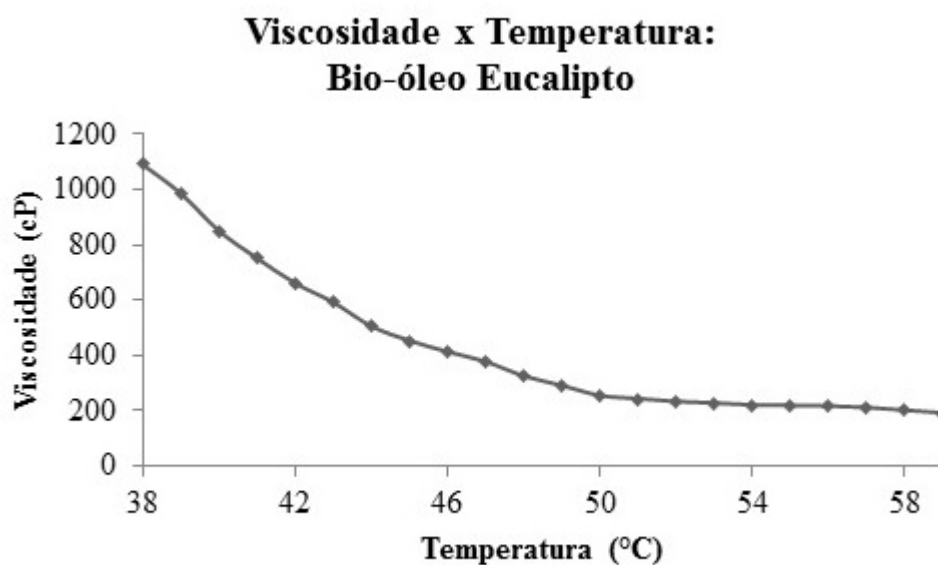


Figura 4.10 - Viscosidade do Bio-óleo de eucalipto ao longo do aquecimento

4.4.2 Caracterização das misturas

A Figura 4.10 apresenta os gráficos comparativos das propriedades das misturas, do DMA e limites da literatura, conforme apresentados na Tabela 4.7.

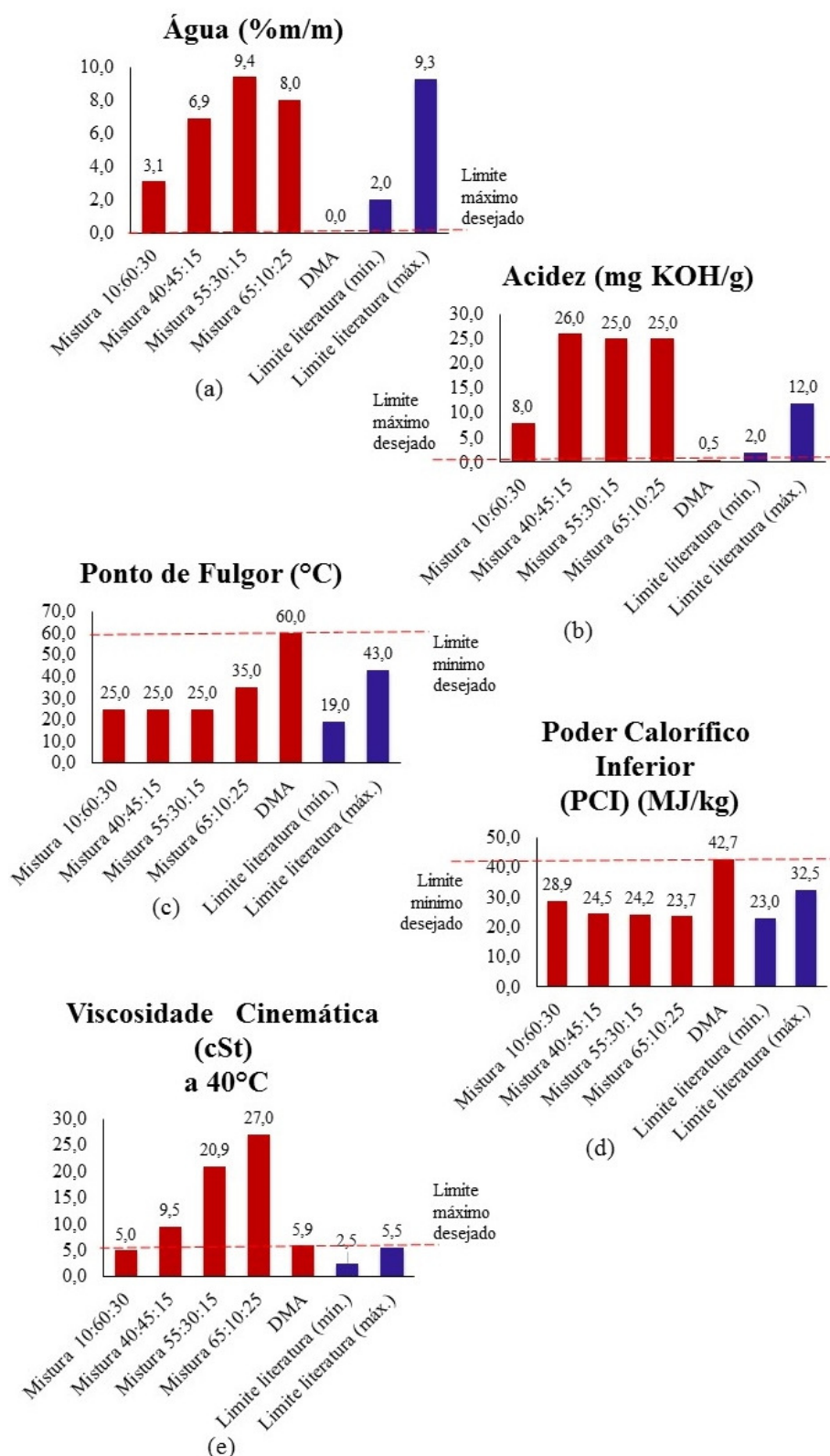


Figura 4.11 –Comparativos entre as propriedades das misturas do Sistema 2 (BO_{auc} + Etanol + DMA), do DMA puro e os limites da literatura

4.4.2.1 Teor de Água

O teor de água das misturas variou de acordo com o aumento da concentração de bio-óleo, sendo os maiores teores de águas nas maiores concentrações de bio-óleo, ocasionando o aumento em 120% no teor de água da mistura 10:60:30 para a mistura 40:45:15, e o aumento de 36% no teor de água da mistura 40:45:15 para a mistura 55:30:15. O aumento de 120% no primeiro caso pode ser atribuído ao elevado aumento na concentração de bio-óleo entre uma mistura e outra. O aumento moderado na segunda situação, de 36% no teor de água entre as misturas 40:45:15 para a mistura 55:30:15, pode ser atribuído ao aumento suave na concentração de bio-óleo, o que mostra a influência do bio-óleo no teor de água das misturas.

Houve redução de 15% do teor de água entre as misturas 55:30:15 e 65:10:25, possivelmente devido ao aumento da concentração de DMA na mistura, mesmo havendo aumento da concentração do bio-óleo, mostrando-se outro agente potencial de influência nesta propriedade, conforme sua interação com os outros componentes. O etanol mostrou-se de menor influência nesta propriedade, uma vez que a redução de sua concentração nas misturas não influenciou o aumento ou a redução do teor de água.

Um padrão observado no diagrama ternário é que, quando mais à direita e acima, menor a concentração de água das misturas, e quanto mais à esquerda e abaixo, maior a chance de uma mistura conter alto teor de água. Chong & Bridgwater (2016) apontam esta tendência similarmente em seus estudos. Os teores de água das misturas analisadas encontraram-se dentro dos limites observados na literatura. O teor de água nos combustíveis não é benéfico, sendo o teor especificado para o DMA 0%, necessitando haver melhoria do bio-óleo.

4.4.2.2 Teor de Acidez

O teor de acidez aumentou 225% da mistura 10:60:30 para a mistura 40:45:15, e reduziu em 4% da mistura 40:45:15 para a mistura 55:30:15. O teor de acidez manteve-se constante da mistura 55:30:15 para a mistura 65:10:25. No aumento de 225% do teor de acidez observou-se o elevado aumento da concentração de bio-óleo entre as misturas e redução dos teores de etanol e DMA nas misturas, mostrando o impacto da concentração do bio-óleo nesta propriedade. A redução de 4% no teor de acidez entre as misturas 40:45:15 e 65:10:25 pode ser

associada a equilíbrios alcançados entre o bio-óleo e o etanol para a faixa analisada. Este possível equilíbrio pode ser verificado na estabilidade do teor de acidez entre as misturas 55:30:15 e 65:10:25, mostrando que o aumento da concentração de DMA no sistema não influenciou a propriedade.

Chong & Bridgwater (2016) apontam tendência similar. No entanto, o DMA requer acidez até o limite máximo de 0,5 mg KOH/g, pois combustíveis com alto teor de acidez podem provocar corrosão de componentes mecânicos do sistema. Os teores de acidez das misturas analisadas encontraram-se de 100 a 120% acima dos limites da literatura, exceto para a mistura com alta concentração de etanol, que permaneceu dentro dos limites encontrados na literatura.

4.4.2.3 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor manteve-se constante entre as misturas 10:60:30, 40:45:15 e 55:30:15, aumentando em 40% da mistura 55:30:15 para a mistura 65:10:25. Pode-se observar a influência do etanol como principal agente na redução do ponto de fulgor das misturas, pois mesmo com o aumento da concentração do bio-óleo, ou com a redução / estabilização da concentração de DMA, as misturas mantiveram estabilidade no ponto de fulgor. Somente após a redução para 10% de concentração de etanol e aumento da concentração de DMA pôde-se observar progressivo aumento do ponto de fulgor nas misturas.

No entanto, o ponto de fulgor das misturas encontraram-se dentro dos limites encontrados na literatura para misturas a base de bio-óleo, álcoois e hidrocarbonetos. Weerachanchai, Tangsathitkulchai & Tangsathitkulchai (2009) e Chong & Bridgwater (2016) observaram que o uso de álcoois com pontos de fulgor maiores podem auxiliar o no aumento global do ponto de fulgor de misturas a base de bio-óleo, diesel e álcoois, comprovando a influência do etanol na redução do ponto de fulgor das misturas. O ponto de fulgor indica a temperatura mínima que um combustível pode entrar em ignição, sendo uma propriedade crítica para a segurança no manuseio e transporte dos combustíveis.

4.4.2.4 Poder Calorífico Inferior (PCI)

O poder calorífico reduziu em 17% entre as misturas 10:60:30 e 40:45:15, redução de 2% entre as misturas 40:45:15 e 55:30:15, e redução de 2% entre as misturas 55:30:15 e

65:10:25. É possível observar a influência do aumento da concentração do bio-óleo nas misturas, sendo o principal agente de influência desta propriedade. É possível observar a influência do DMA entre as misturas 40:45:15 e 55:30:15, a qual reduz suavemente o poder calorífico das misturas. No entanto a influência do bio-óleo predomina entre as misturas 55:30:15 e 65:10:25.

Todas as misturas permaneceram dentro dos limites encontrados na literatura. Alcalá & Bridgwater (2013) identificaram tendência similar em misturas a base de bio-óleo, biodiesel e álcoois. Weerachanchai, Tangsathitkulchai & Tangsathitkulchai (2009) encontraram poder calorífico 32,5 MJ/kg em misturas de bio-óleo, diesel e etanol (concentrações de 80% de etanol). A mistura de 10:60:30 apresentou poder calorífico de 28,8 MJ/kg, a concentrações de 60% de etanol, aproximando-se do valor da literatura. Weerachanchai, Tangsathitkulchai & Tangsathitkulchai (2009) aproximou-se do valor especificado pelo DMA com a utilização de butanol nas misturas ternária, chegando a valores de 41,2 MJ/kg a concentração de 40% de butanol.

4.4.2.5 Viscosidade Cinemática

As misturas sofreram aumento da viscosidade conforme o aumento da concentração de bio-óleo, sendo este o principal agente de influência desta propriedade. As viscosidades apresentaram aumento de 72% entre as misturas 10:60:30 e 40:45:15, aumento de 108% entre as misturas 40:45:15 e 55:30:15, e aumento de 20% entre as misturas 55:30:15 e 65:10:25. Pôde-se observar a influência predominante do bio-óleo nos aumentos de 72% e 108% das viscosidades, e influência moderada do DMA na viscosidade das misturas.

A mistura 10:60:30 se aproximou tanto da viscosidade especificada para o DMA quanto para os valores apresentados na literatura. As viscosidades de cada amostra foram medidas ao longo de várias temperaturas. Ao longo das medições, as misturas 10:60:30, 40:45:15 e 55:30:15 apresentaram aumento da viscosidade conforme redução da temperatura.

No entanto, a mistura 65:10:25 apresentou comportamento inverso ao esperado: até 59°C a mistura apresentou aumento de viscosidade, porém a partir de 58°C teve início o comportamento inverso, em que a mistura apresentou progressiva redução da viscosidade com a redução da temperatura. Esta inversão é possivelmente um indicador da quebra da emulsão formada pelos componentes, onde o equipamento detectou a separação de fase da mistura, com transferência de massa do bio-óleo para a fase diesel, e do diesel para a fase bio-óleo. Devido à

baixa concentração de etanol na mistura (10%), uma das hipóteses para a quebra da mistura neste ponto pode ser a evaporação do mesmo ao longo do tempo no processo de medição.

A Figura 4.11 apresenta as curvas de viscosidade das misturas que se mantiveram estáveis, as curvas de viscosidade do DMA, do etanol, e o comparativo entre as curvas.

A Figura 4.12 apresenta a curva de viscosidade da mistura 65:10:25, que apresentou instabilidade e comportamento inverso na curva de viscosidade, e um comparativo das curvas de viscosidade do bio-óleo, do etanol e do DMA na temperatura de quebra da emulsão.

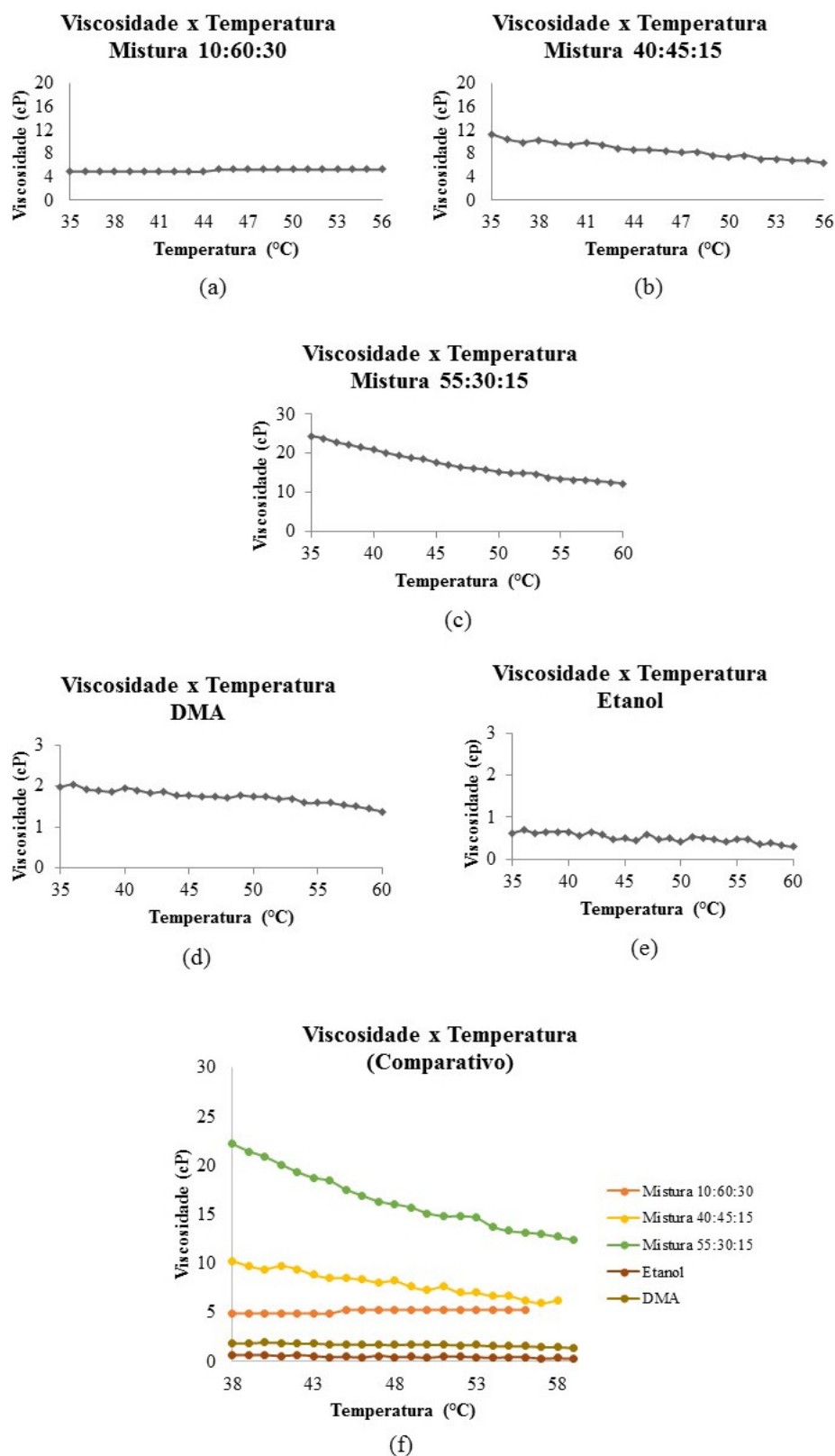


Figura 4.12 – Curvas de viscosidade das misturas do Sistema 2 (BO_{euc} + Etanol + DMA) estáveis ao longo do tempo (a, b, c), curva de viscosidade do DMA (d), curva de viscosidade do etanol (e) e comparativo entre as curvas de viscosidade (f)

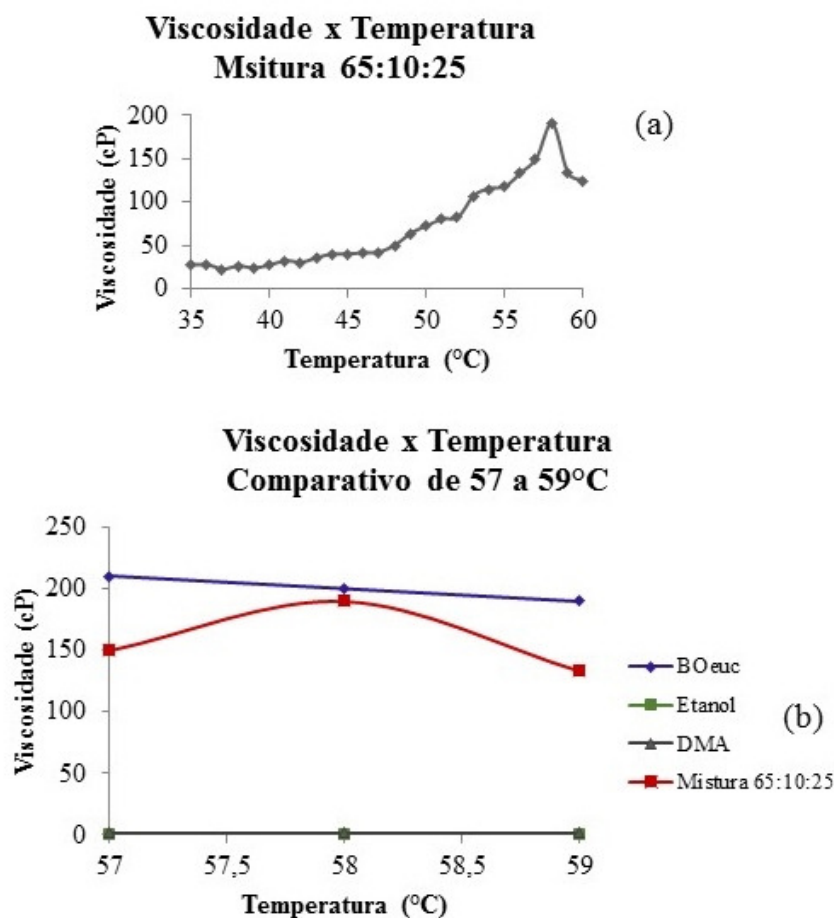


Figura 4.13 – Curva de viscosidade da mistura 65:10:25 (a) e comparativo da curva da mistura com as curvas de bio-óleo, de etanol e de DMA à temperatura de quebra da mistura (b)

O perfil da curva indica que a mistura manteve comportamento estável até 58,5°C, no entanto, a partir deste ponto a mistura começou a separar de fase gradativamente, com a decantação do bio-óleo e predominância da fase diesel no topo da mistura até o resfriamento completo, chegando à viscosidade de 24,4 cSt a 40°C, aproximando-se da viscosidade da mistura 55:30:15 (20,0 cSt a 40°C), o que indicou a quebra desta mistura.

4.4.2.6 Comparativo geral entre as misturas

A Mistura 1 (10:60:30) de BO_{euc} + Etanol + DMA, destaca-se perante as demais devido as propriedades mais próximas às requisitadas para diesel marinho. Apresenta como

vantagem os menores teores de água, de acidez, viscosidade, e maior poder calorífico. No entanto, possui a desvantagem o menor ponto de fulgor.

A Mistura 2 (40:45:15) é o segundo maior destaque, tendo como vantagens os segundos menores teores de água e de viscosidade, e o segundo maior poder calorífico, ficando atrás somente da mistura 10:60:30 nestas propriedades. No entanto, possui como desvantagens a acidez mais elevada e o menor ponto de fulgor.

A Mistura 3 (55:30:15) apresentou menor destaque, tendo como desvantagens o maior teor de água (originário do BO_{euc}) dentre todas as misturas, elevado teor de acidez, baixo ponto de fulgor, e alta viscosidade. O poder calorífico aproximou-se do poder calorífico da mistura 40:45:15.

A mistura 65:10:25 possui como vantagens o maior ponto de fulgor de todas as misturas, possivelmente influenciado pelo ponto de fulgor do bio-óleo sobre o ponto de fulgor do etanol. No entanto, apresentou desvantagens como os elevados teores de água (originário do BO_{euc}) e de acidez, o menor poder calorífico, a alta viscosidade devido à alta concentração de bio-óleo e, principalmente, a instabilidade e quebra da mistura.

4.4.2.7 Renovabilidade e potencial econômico das misturas

A seguir será apresentado uma análise primária para a renovabilidade, para o custo de bomba em R\$/MJ das misturas selecionadas, e para o custo máximo do bio-óleo em cada mistura, conforme Tabela 4.14.

A metodologia de cálculo utilizada foi análoga a metodologia usada para o cálculo do preço do etanol /gasolina, bastante difundida no Brasil, conforme suas relações energéticas. Foi utilizado como base de cálculo o custo de bomba do diesel em R\$/MJ, equivalente ao custo do diesel em R\$/litro (custo em maio de 2018: 3,56 R\$/litro).

Além das quatro misturas analisadas na caracterização, a mistura hipotética 38:46:16 foi selecionada para simulação, levando em consideração seu potencial combustível, renovável e econômico conforme análise do diagrama ternário. O PCI da mistura hipotética foi calculado utilizando a média ponderada dos PCI's do Bio-óleo puro, do Etanol e do DMA, conforme as frações mássicas da mistura. A relação entre PCI's foi calculada conforme equação 4.1. A renovabilidade das misturas foi calculado levando em consideração o percentual mássico de bio-óleo e de Etanol em cada mistura, usando a média ponderada, conforme equação 4.2.

O preço de bomba das misturas em R\$ foi obtido a partir do preço do diesel * relação dos PCI's das misturas, conforme equação 4.3. Para que os cálculos de preços e custos fossem realizados em R\$/MJ, foi necessário calcular os PCI's em MJ/L para cada mistura, levando em consideração o PCI em MJ/kg e a densidade energética em kg/m³, conforme equação 4.4. Para o cálculo do preço de bomba das misturas foi utilizada o preço do diesel * a relação de PCI's para cada mistura, conforme equação 4.5. A partir do custo de bomba da mistura, foi possível definir o custo mínimo para o bio-óleo em R\$/MJ, conforme equação 4.6. O preço vigente (maio/2018) do etanol é de R\$ 2,60.

$$Relação\ de\ PCI's = \frac{PCI\ Mistura\ (\frac{MJ}{kg})}{PCI\ DMA\ (\frac{MJ}{kg})} \quad (4.1)$$

$$Renovabilidade = \% BO + \% Etanol \quad (4.2)$$

$$PBM1\ (R\$) = Pd1 * Rel\ PCI's \quad (4.3)$$

Onde:

PBM1 = preço de bomba das misturas (R\$)

Pd1 = preço diesel (R\$) = 3,56

$$PCI\ \left(\frac{MJ}{L}\right) = Pm * D \quad (4.4)$$

Onde:

Pm = PCI da mistura (MJ/kg)

D = densidade (kg/m³)

$$PBM2\ \left(\frac{R\$}{L}\right) = \frac{(Pe * \% Etanol) + (Pd2 * \% DMA) + (Pm * Rel\ PCI's)}{\% BO} \quad (4.5)$$

Onde:

PBM2 = preço de bomba das misturas (R\$/L)

Pe = preço do etanol (R\$/MJ) = 0,12

Pd2 = preço do diesel (R\$/MJ) = 0,085

Rel PCI's = relação PCI's (eq. 4.1)

$$\text{Custo máximo do BO} \left(\frac{\text{R\$}}{\text{MJ}} \right) = \text{PBM} * \text{PCI (MJ/L)} \quad (4.6)$$

Tabela 4.9 – Renovabilidade, preço de bomba das misturas e custos máximos das misturas biocombustivas de bio-óleo, etanol e DMA

Mistura	Renovabilidade	Relação PCI's	PCI (MJ/L)	Preço de bomba das misturas (R\$)	Preço de bomba das misturas (R\$/MJ)	Custo máximo do bio-óleo (R\$/MJ)
10:60:30	70%	0,67	25,6	2,39	0,093	1,65
40:45:15	85%	0,57	24,1	2,03	0,084	0,30
55:30:15	85%	0,56	25,3	1,99	0,078	0,16
65:10:25	75%	0,55	26,1	1,96	0,075	0,13
38:46:16*	84%	0,63	26,12	2,25	0,086	0,32

*Mistura 38:46:16: hipotética

A mistura 38:46:16, por possuir alto potencial energético e renovável, seria excelente e adequado objeto para trabalhos futuros. Contudo, nosso presente estudo realizado acima é de caráter preliminar e especulativo, sendo apenas uma aproximação e um norte inicial para trabalhos futuros, visando aprofundar uma análise técnico-econômica acerca de misturas ternárias de bio-óleo, álcoois e hidrocarbonetos.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho estudou as misturas de $\text{BO}_{\text{cen}} + \text{Etanol} + \text{DMA}$ (Sistema 1) e a miscibilidade de misturas de $\text{BO}_{\text{euc}} + \text{Etanol} + \text{DMA}$ (Sistema 2), bem como as propriedades destas misturas comparadas com aquelas requeridas para combustíveis marítimos, visando substituição parcial de diesel de origem fóssil. A literatura acerca de misturas ternárias de bio-óleo de é muito escassa aumentando a importância de estudos direcionados ao assunto.

A construção das curvas binodais dos Sistemas 1 e 2 possibilitou constatar a miscibilidade das misturas em algumas regiões do diagrama ternário. Ambos os diagramas apresentam regiões de miscibilidade entre misturas de Bio-óleo, Etanol e DMA, favorecendo a utilização destas como combustível líquido, obtendo miscibilidade nas regiões de baixas a médias concentrações de bio-óleo, com maior potencial de miscibilidade em altas concentrações de etanol. O diagrama ternário do Sistema 1, composto por bio-óleo de cana energia, apresentou maior área de miscibilidade do que o Sistema 2, a base de bio-óleo de eucalipto. Logo, as misturas a base de bio-óleo de cana energia apresentam maior faixa de utilização das misturas.

De acordo com os dados da caracterização dos dois bio-óleos, foi observado que o bio-óleo de cana energia possui algumas vantagens sobre o bio-óleo de eucalipto, como o menor teor de enxofre, propriedade de enorme interesse para alcançar as metas de redução de emissão de enxofre do setor de transportes marítimos. No entanto, o bio-óleo de eucalipto apresentou menor teor de nitrogênio e de oxigênio do que o bio-óleo de cana-energia.

O teor de nitrogênio do combustível não impacta de forma significativa as emissões de NO_x , no entanto, esta é uma das principais fontes de poluentes do setor, ao lado das emissões de enxofre, a qual deve ser levada em consideração. Menores teores de oxigênio podem minimizar a formação de água e reduzir a possibilidade de corrosão dos componentes metálicos.

Ambos os bio-óleos apresentaram número de acidez e teor de cinzas maior do que valores encontrados na literatura, o que pode indicar oportunidades de melhoria no tratamento da biomassa utilizada e no processo de pirólise. A viscosidade do bio-óleo de eucalipto apresentou-se muito alta devido ao seu envelhecimento. A viscosidade do bio-óleo de cana energia não foi possível observar devido a indisponibilidade de matéria-prima.

As misturas homogêneas caracterizadas não atingiram as propriedades requeridas pela norma do diesel marítimo. No entanto, a mistura 10:60:30, com maior concentração de etanol e menor concentração de bio-óleo, apresentou as melhores propriedades com relação às demais, tendo o maior poder calorífico, e menores teores de água, de acidez, e de viscosidade.

No entanto, a alta concentração de etanol desfavoreceu o ponto de fulgor desta mistura, assim como as misturas da região central do diagrama. Esta propriedade é de alta importância para o setor de transportes marítimos, pois identifica a segurança da utilização do combustível.

A mistura 65:10:25, com maior concentração de bio-óleo, apresentou o maior ponto de fulgor, devido a menor concentração de etanol, no entanto mostrou-se instável quanto á miscibilidade. Porém pode ser uma região melhor estudada em trabalhos futuros.

A partir da análise das propriedades das misturas observou-se a influência predominante do bio-óleo na modificação das propriedades das misturas em geral, seguido pelo DMA, sendo este o segundo agente de maior influência nas propriedades do sistema. O etanol é o agente de menor influência nas propriedades gerais das misturas, exceto pelo ponto de fulgor, em que o etanol é o principal agente redutor da propriedade. Devido ao ponto de fulgor ser de vital importância em aplicações marítimas, a investigação sobre outros álcoois com maior ponto de fulgor poderia ser importante em trabalhos futuros, desde que tivessem origem renovável para evitar emissões de GGE.

A análise de renovabilidade e potencial econômico das misturas indicou a mistura hipotética 38:46:16, de BO_{euc} + Etanol + DMA, como possível melhor biocombustível para futuro estudo devido ao seu alto potencial de renovabilidade e elevado potencial energético.

Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se optar pelas seguintes melhorias:

- Análise de miscibilidade das misturas utilizando outros métodos, como análises cromatográficas. Entretanto métodos cromatográficos são muito pouco adequados para misturas tão complexas como bio-óleos, que se particionam para s fases dificultando a quantificação.
- Caracterização das biomassa utilizadas nos bio-oleos das misturas.
- Construção de misturas ternárias com bio-óleos de outras biomassas, com misturas ternárias contendo mais de um tipo de bio-óleo misturados, ou misturas ternárias contendo diferentes tipos de álcoois.
- Utilização de outras técnicas de melhoria do bio-óleo utilizado, como reações de esterificação de Fischer.
- Ensaios de performance em motores diesel.
- Exploração do potencial da mistura 38:46:16
- Estudo do comportamento de misturas ternárias de bio-óleo, álcoois e hidrocarbonetos em temperaturas elevadas, ou com variação de temperatura.

Devido à influência predominante do bio-óleo nas misturas, as propriedades mantiveram-se distantes das requeridas para aplicação como substituto ao DMA. No entanto, deve-se observar a vasta possibilidade de aplicação do bio-óleo e de misturas a base de bio-óleo em processos de geração de energia, combustível industrial em caldeiras, ou sua utilização como componente para a produção de bioquímicos.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. (2010). Resolução ANP Nº 52, de 29.12.2010 - DOU 30.12.2010. Retrieved March 23, 2016, from [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/dezembro/ranp_52_2010.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/dezembro/ranp_52_2010.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. (2015). Resolução ANP Nº 19, de 15.4.2015 - DOU 16.4.2015. Retrieved March 23, 2016, from <http://www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=66466>

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D240-17. (2017). Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter. American Society for Testing and Materials. <http://doi.org/10.1520/D0240-17.2>

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D482-13. (2013). Standard Test Method for Ash from Petroleum Products. American Society for Testing and Materials. <http://doi.org/10.1520/D0482-13.In>

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D5373-16. (2016). Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and CarAmeribon in Analysis Samples of Coal and Coke. American Society for Testing and Materials. <http://doi.org/10.1520/D5373-16.2>

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D5453-16. (2016). Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence. American Society for Testing and Materials. <http://doi.org/10.1520/D5453-16E01.2>

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D664-17. (2017). Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. American Society for Testing and Materials. <http://doi.org/10.1520/D0664-17>.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D7544-12. (2017). Standard Specification for Pyrolysis Liquid Biofuel 1. American Society for Testing and Materials. <http://doi.org/10.1520/D7544-12R17>. Copyright

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D93-16. (2016). Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. American Society for Testing and Materials. <http://doi.org/10.1520/D0093-16A>.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E203-08. (2008). Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration. American Society for Testing and Materials. <http://doi.org/10.1520/E0203-08.2>

ANDERSEN, I. M.V. (2012). Emissions from Ship Machinery. (Department of Mechanical Engineering, Ed.). Technical University of Denmark.

ATKINS, P.W., & JONES, L. (2006). Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente . (Bookman, Ed.) (Third).

BALDASSIN, R. (2015). Pirólise Rápida de Cana-de-Açúcar Integral Em Reator de Leito Fluidizado. Universidade Estadual de Campinas. Retrieved from http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/256767/1/BaldassinJunior_Ricardo_D.pdf

BASU, P. (2010). Biomass Gasification and Pyrolysis Handbook. (Elsevier, Ed.) (First). Burlington: Elsevier. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-374988-8.00001-5>

BRIDGWATER, A.V. (1999). Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook - An Introduction to Fast Pyrolysis of Biomass for Fuels and Chemicals. (IEA Bioenergy, Ed.) (Second).

BRIDGWATER, A. V. (2011). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass and Bioenergy, 38, 68–94. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>

CAETANO, T. (2003). Estudo da miscibilidade do etanol com componentes do diesel e biodiesel, 113. – Universidade Estadual de Campinas

CZERNIK, S., & BRIDGWATER, A. V. (2004). Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. Energy and Fuels, 18(2), 590–598. <http://doi.org/10.1021/ef034067u>

CHEN, D. et. al., (2014). Evaluation methods and research progresses in bio-oil storage stability. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 40, 69–79. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.159>

CHIARAMONTI, D. et. al., (2003). Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines - Part 1: Emulsion production. *Biomass and Bioenergy*, 25(1), 85–99. [http://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00183-6](http://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00183-6)

CHIARAMONTI, D. et. al., (2004). 04/00415 Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines — Part 2: tests in diesel engines. *Fuel and Energy Abstracts*, 45(1), 48. [http://doi.org/10.1016/S0140-6701\(04\)91617-7](http://doi.org/10.1016/S0140-6701(04)91617-7)

CHIARAMONTI, D., OASMAA, A., & SOLANTAUSTA, Y. (2007). Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2005.07.008>

CHONG, K. J., & BRIDGWATER, A. V. (2016). Fast Pyrolysis Oil Fuel Blend for Marine Vessels. *Wiley Online Library*, 1–8. <http://doi.org/10.1002/ep>

COMISSÃO COORDENADORA DOS ASSUNTOS DA ORGANIZAÇÃO MARÍTIMA INTERNACIONAL. (2012). CCA-IMO. Retrieved March 30, 2017, from <https://www.ccaimo.mar.mil.br/>

DEUTSCHES INSTITUTE FÜR NORMING. DIN 51900-1. (2000). DIN_51900-1 2000.pdf. Deutsches Institute für Norming.

DIEBOLD, J.P. & BRIDGWATER, A.V. (1999). Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook - Overview of Fast Pyrolysis of Biomass for the Production of Liquid Fuels. (IEA Bioenergy, Ed.) (Second).

DIEBOLD, J.P. (2000). A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils. NREL/SR-750-2763. Colorado, National Renewable Energy Laboratory.

DURANGE, J. A. C. et al. (2013). Physicochemical Properties of Pyrolysis Bio-Oil from Sugarcane Straw and Sugarcane in Natura. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 4, 10–19. <http://doi.org/10.4236/jbnb.2013.42A002>

FANG, I. et.al. (2013). Global Marine Trends 2030. Lloyd's Register. Retrieved from <http://www.futurenavitics.com/wp-content/uploads/2013/10/GlobalMarineTrends2030Report.pdf>

GLOBAL SECURITY ORG. (2011). Fuel Oil Military Ships. Retrieved June 1, 2016, from <https://www.globalsecurity.org/military/systems/ship/systems/fuel-oil.htm>

HOSSAIN, A.K. & DAVIES, P.A. (2013). Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines –A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 165-189.

HUGHES, E. (2011). Annex VI – prevention of air pollution from ships International Maritime Organization, (June). Retrieved from https://ec.europa.eu/transport/sites/transport/files/modes/maritime/events/doc/2011_06_01_stakeholder-event/item2.pdf

INTERNATIONAL CHAMBER OF SHIPPING. (2014). Shipping, World Trade and the Reduction of CO₂. In ICS - International Chamber of Shipping (Ed.), *International Chamber of Shipping* (p. 6). London: ICS. Retrieved from <http://www.ics-shipping.org/docs/default-source/resources/policy-tools/shipping-world-trade-and-the-reduction-of-co2-emissionsEE36BCFD2279.pdf?sfvrsn=20>

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. (2016). *Statistics: CO₂ emissions from fuel combustion - Highlights*. Paris. Retrieved from <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2EmissionsfromFuelCombustionHighlights2017.pdf>

INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION. (2000). MARPOL Version 1.0 (p. 694). *International Convention for the Prevention of Pollution from Ships*. Retrieved from http://www3.ufpe.br/engnaval/images/pdf/Normas/Marpol/marpol_7378_parta.pdf

INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION. (2014). *Third IMO Greenhouse Gas Study 2014*. Retrieved from [http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/PollutionPrevention/AirPollution/Documents/Third Greenhouse Gas Study/GHG3 Executive Summary and Report.pdf](http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/PollutionPrevention/AirPollution/Documents/Third%20Greenhouse%20Gas%20Study/GHG3%20Executive%20Summary%20and%20Report.pdf)

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 8217. (2010). *Petroleum products — Fuels (class F) — Specifications of marine fuels*. Reference Number ISO. International Organization for Standardization.

KRUTOF, A., & HAWBOLDT, K. (2016). Blends of pyrolysis oil, petroleum, and other bio-based fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 406–4019. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.304>

LENÇO, PAULO CÉSAR. (2004). Estudo experimental da formação e emissão do NO_x na combustão do etanol e GLP em uma câmara de combustão cilíndrica, 213. – Universidade Estadual de Campinas

LI, H., XIA, S., & MA, P. (2016). Upgrading fast pyrolysis oil: Solvent-anti-solvent extraction and blending with diesel. *Energy Conversion and Management*, 378–385. <http://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.043>

LU, Q., LI, W. Z., & ZHU, X. F. (2009). Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management*, 50(5), 1376–1383. <http://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>

MARPOL. (2010). MARPOL - International Convention For The Prevention Of The Pollution From Ships Annex VI. Retrieved March 30, 2017, from http://www.marpoltraining.com/MMSKOREAN/MARPOL/Annex_VI/index.htm

MARTINS, C. R. et. al. (2013). Solubilidade das substâncias orgânicas. *Quimica Nova*, 36(8), 1248–1255. <http://doi.org/10.1590/S0100-40422013000800026>

MEIER, D., OASMAA, A. & PEACOCKE, G.V.C. (1999). *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook - Properties of Fast Pyrolysis Liquids: Status of Test Methods*. (IEA Bioenergy, Ed.) (Second).

MCGILL, R., REMLEY, W., WINTHER, K. (2013). *Alternative Fuels for Marine Applications*. report from the IEA advanced motor fuels implementing agreement. Retrieved from http://www.iea-amf.org/app/webroot/files/file/Annex Reports/AMF_Annex_41.pdf

MOHAN, D., PITTMAN, C. U., & STEELE, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*, 20(3), 848–889. <http://doi.org/10.1021/ef0502397>

NGUYEN, D., & HONNERY, D. (2008). Combustion of bio-oil ethanol blends at elevated pressure. *Fuel*, 12. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.04.023>

OASMAA, A. (1999). Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook - Testing Standard Methods. (IEA Bioenergy, Ed.) (Second).

OASMAA, A et.al. (2003). Fast pyrolysis of forestry residue. 1. Effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids. *Energy and Fuels*, 17(1), 1–12. <http://doi.org/10.1021/ef020088x>

OASMAA, A. et. al. (2004). Fast pyrolysis of forestry residue and pine. 4. Improvement of the product quality by solvent addition. *Energy and Fuels*, 18(5), 1578–1583. <http://doi.org/10.1021/ef040038n>

OASMAA, A. et. al. (2005). Norms and standards for pyrolysis liquids. End-user requirements and specifications. *Energy and Fuels*, 19(5), 2155–2163. <http://doi.org/10.1021/ef040094o>

OASMAA, A. et.al., (2015). Norms, Standards, and Legislation for Fast Pyrolysis Bio-oils from Lignocellulosic Biomass. *Energy and Fuels*.

PELAEZ-SAMANIEGO, M. R. et. al. (2011). Use of blends of gasoline with biomass pyrolysis-oil derived fractions as fuels in an Otto engine. *Energy for Sustainable Development*. <http://doi.org/10.1016/j.esd.2011.06.001>

PÉREZ, J. M. M. (2004). Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização, 162. – Universidade Estadual de Campinas

PETRÓLEO BRASILEIRO. (2017). Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico - FISPQ Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico - FISPQ. Petróleo Brasileiro. Retrieved from <http://www.br.com.br/wcm/connect/6fad4419-69ca-47f1-aabb-b507d1980d19/fispq-comb-etanol-etanol-hidratado-combustivel-ehc-rev02.pdf?MOD=AJPERES&CVID=ILpYx9u>

PRAUSNITZ, J.M, et.al. (1999). *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. (Prentice-Hall, Ed.) (Third).

RADLEIN, D. (1999). Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook - The production of chemicals from fast pyrolysis oils. (IEA Bioenergy, Ed.) (Second).

REX, C., ANDERSEN, M., & KRISTENSEN, N. (2016). Shipping Market Review. Danish Ship Finance. Retrieved from <http://www.shipfinance.dk/media/1610/shipping-market-review-may-2016.pdf>

RIBEIRO, L.A.B. (2015). Melhoramento do líquido obtido por pirólise rápida de serragem de eucalipto por meio de misturas para utilização como combustível, 165. – Universidade Estadual de Campinas

SHELL (2005). Shell Marine Gasoil (0,05%). Shell. Retrieved from https://prodepc.blob.core.windows.net/epcblobstorage/GPCDOC_X_cbe_26724_key_140007515295_201302281447.pdf

SØRENSEN, J. M. et. al. (1979). Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction Part I: Retrieval. Fluid Phase Equilibria. Amsterdam: Elsevier. [http://doi.org/10.1016/0378-3812\(79\)80015-1](http://doi.org/10.1016/0378-3812(79)80015-1)

UNITED NATIONS. (2015). COP 21 - Acordo de Paris (Vol. 4). Retrieved from <https://nacoesunidas.org/wp-content/uploads/2016/04/Acordo-de-Paris.pdf>

UNITED NATIONS CONFERENCE ON TRADE AND DEVELOPMENT. (2016). Review of Maritime Transport 2016. Geneva. Retrieved from http://unctad.org/en/PublicationsLibrary/rmt2016_en.pdf

UNITED NATIONS. (2018). Climate: Get the Big Picture. Retrieved June 1, 2018, from <https://bigpicture.unfccc.int/#content-the-paris-agreement>

WEERACHANCHAI, P., TANGSATHITKULCHAI, C., TANGSATHITKULCHAI, M. (2009). Phase-Behaviors-and-Fuel-Properties-of-Bio-Oil-Diesel-Alcohol-Blends. Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering, 3, 401–407.

XIU, S., & SHAHBAZI, A. (2012). Bio-oil production and upgrading research: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16(7), 4406–4414. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.028>

YANG, S. I., WU, M. S., & WU, C. Y. (2014). Application of biomass fast pyrolysis part I: Pyrolysis characteristics and products. Energy, 66, 162–171. <http://doi.org/10.1016/j.energy.2013.12.063>

YANG, S. I. et. al. (2014). Application of biomass fast pyrolysis part II: The effects that bio-pyrolysis oil has on the performance of diesel engines. *Energy*. <http://doi.org/10.1016/j.energy.2013.12.057>

YANG, Z., KUMAR, A., & HUHNKE, R. L. (2015). Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 859–870. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.025>

APÊNDICE A – Fotos e Tabelas dos Resultados

A seguir serão apresentadas as fotos e tabelas complementares aos resultados.

1) Resultados da Etapa 1

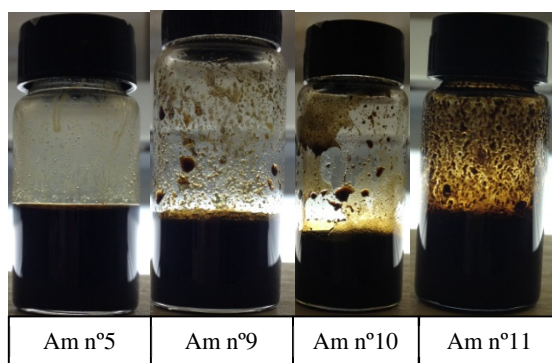


Figura A.1 - Misturas homogêneas após 72h de decantação

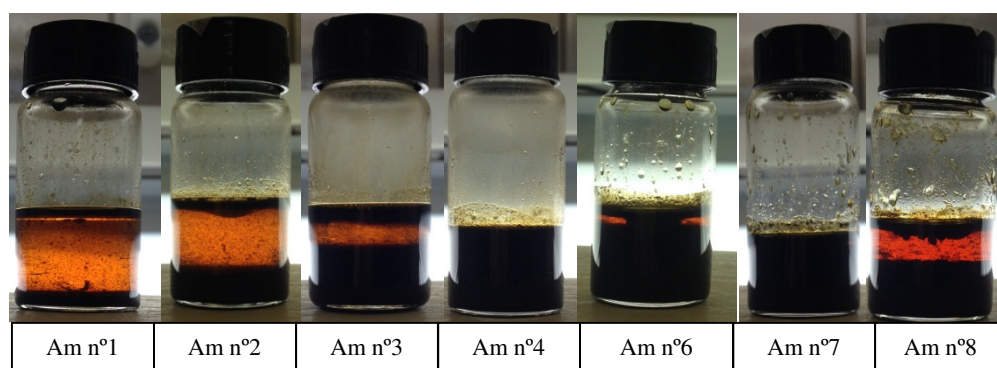


Figura A.2 - Misturas heterogêneas após 72h de decantação

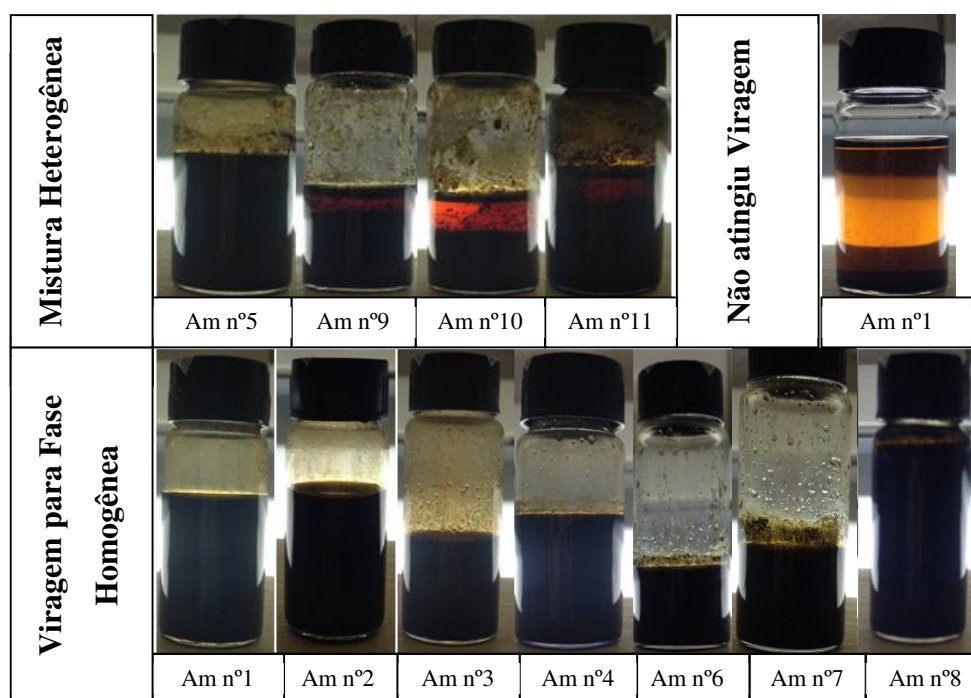


Figura A.3 – Misturas após atingirem o ponto de viragem

Tabela A.1 - Pontos da curva binodal e pontos da região de incerteza da Etapa 1

Amostra	Pontos da curva binodal			Pontos da região de incerteza		
	Bio-óleo	Etanol	DMA	Bio-óleo	Etanol	DMA
	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)
1	0,5	90,0	9,5	1,5	70,2	28,3
2	6,9	45,0	48,1	7,5	40	52,5
3	6,6	60,0	33,4	7,5	55	37,5
4	15,8	60,0	24,2	17,8	55	27,2
5	13,3	46,3	40,4	15,5	54,3	30,2
6	22,4	55,0	22,6	24,9	49,9	25,2
7	23,5	60,0	16,4	26,5	55	18,5
8	20,0	60,0	20,0	24,9	50,1	25
9	33,1	26,6	40,3	38,6	31,1	30,3
10	46,6	13,3	40,1	54,4	15,5	30,1
11	56,3	3,5	40,2	70,5	4,4	25,1

2) Resultados das Etapas 2 e 3

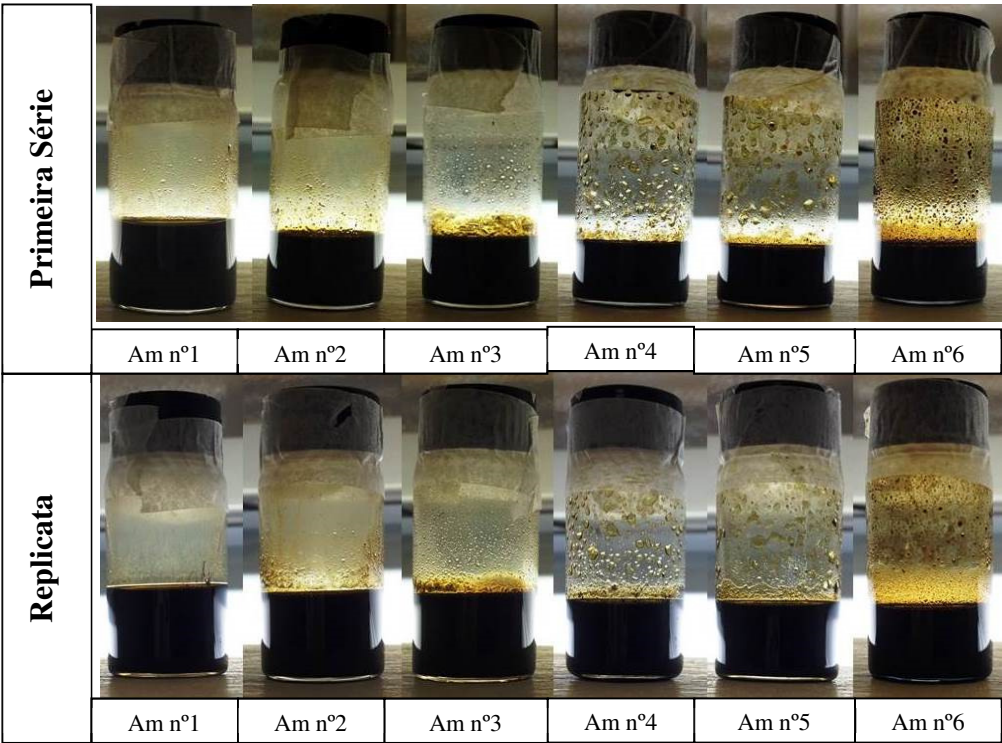


Figura A.4 – Misturas do Sistema 1 após 96h

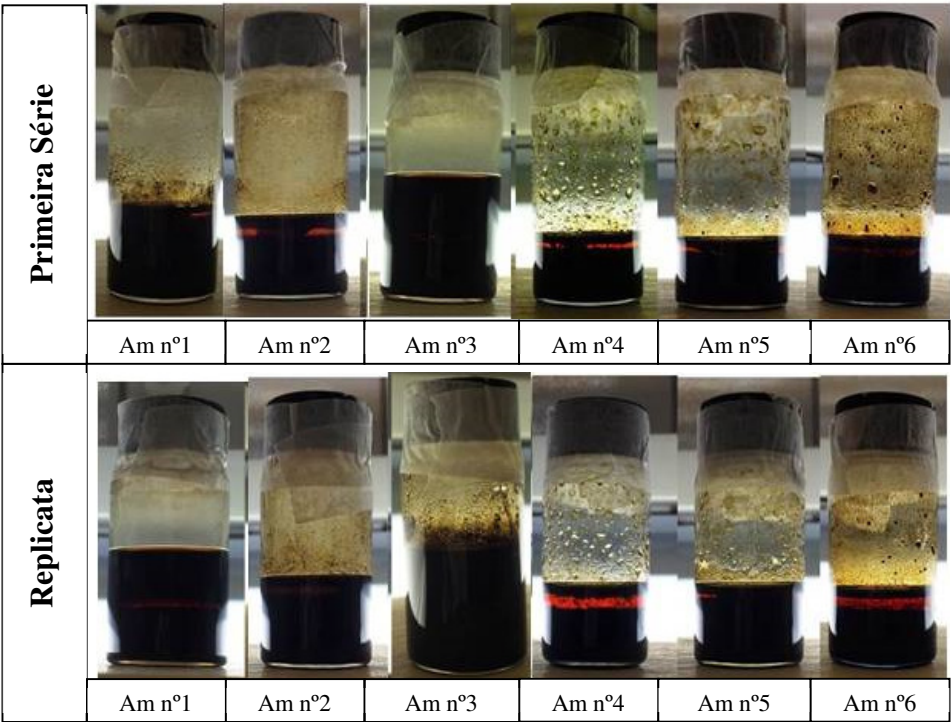


Figura A.5 – Misturas do Sistema 1 após atingirem o ponto de viragem

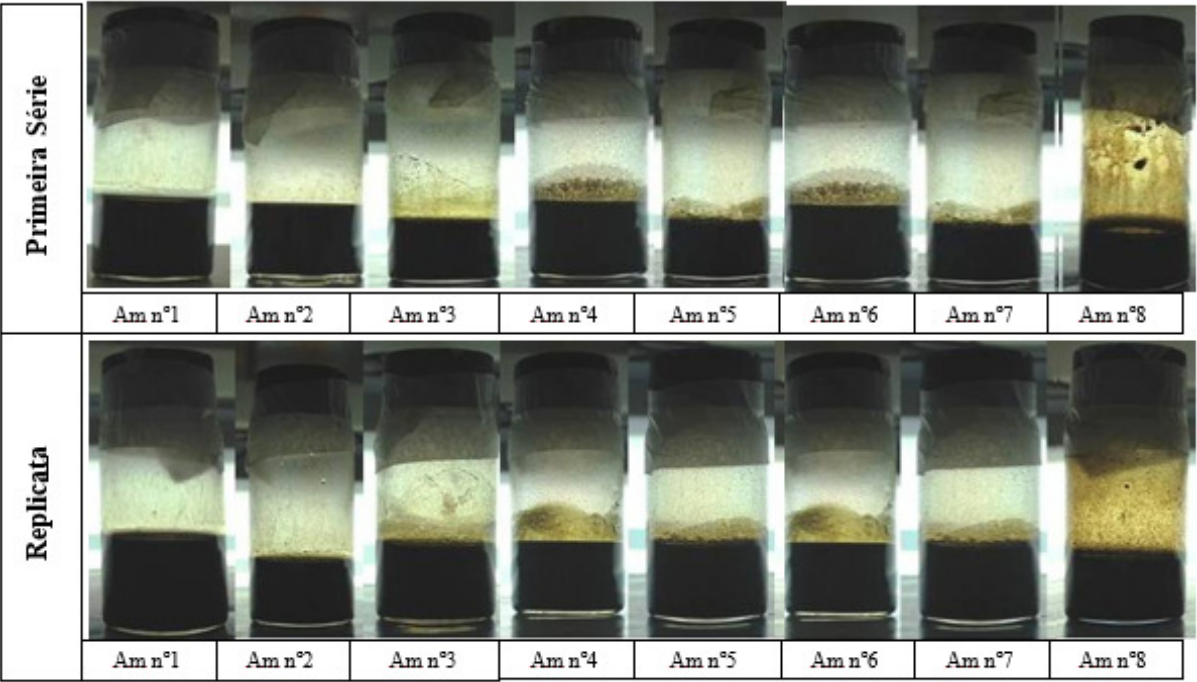


Figura A.6 – Misturas do Sistema 2 após 48h

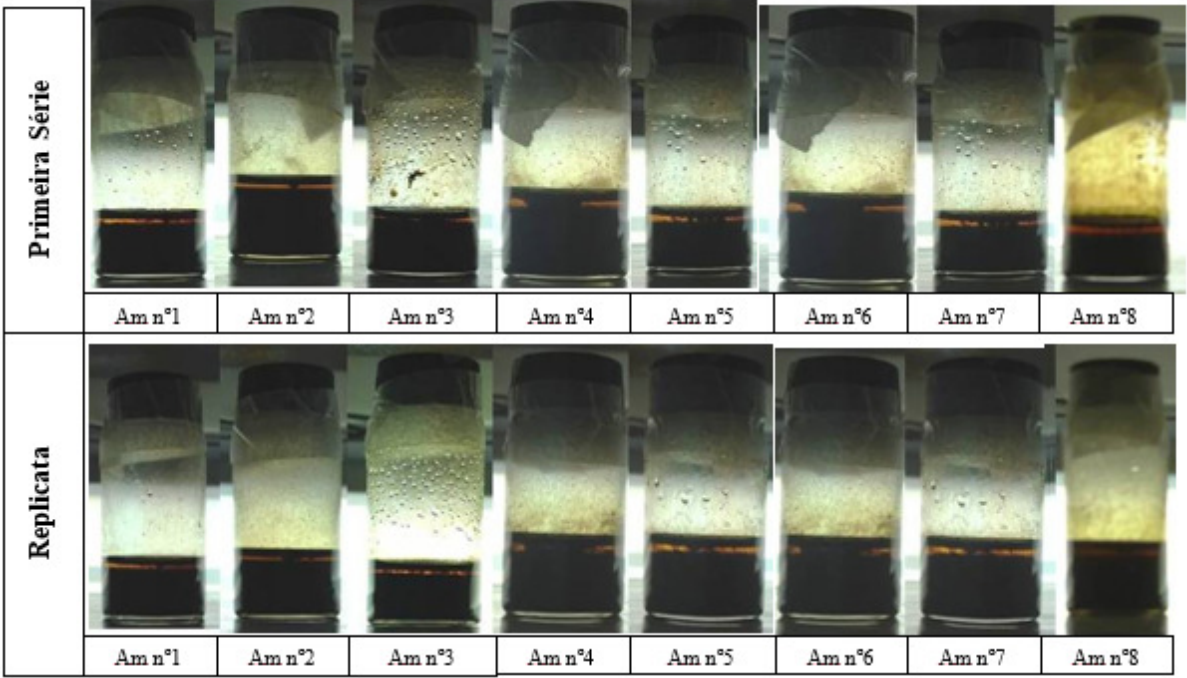


Figura A.7 - Misturas do Sistema 2 após atingirem o ponto de viragem

Tabela A.2 - Pontos da curva binodal e pontos da região de incerteza do Sistema 1

Amostra	Pontos da curva binodal					
	Bio-óleo	Etanol	DMA	Bio-óleo	Etanol	DMA
	%(m/m)	%(m/m)	%(m/m)	%(m/m)	%(m/m)	%(m/m)
1	6,9	48,1	45,0	7,5	52,4	40,1
2	16,3	48,7	35,0	17,5	52,4	30,1
3	19,7	39,5	40,8	21,6	43,3	35,1
4	39,3	30,6	30,1	45,0	35,0	20,0
5	52,4	17,5	30,1	60,0	20,1	19,9
6	61,2	8,8	30,0	69,8	10,0	20,2
7	0	5,0	95,0	-----	-----	-----
8	0	30,0	70,0	-----	-----	-----
9	0	60,0	40,0	-----	-----	-----
10	0	90	10,0	-----	-----	-----
1 (r)	6,9	48,1	45,0	7,5	52,4	40,1
2 (r)	16,0	48,7	35,3	17,5	52,4	30,1
3 (r)	19,8	39,4	40,8	21,6	43,3	35,1
4 (r)	39,3	30,7	30,0	45,0	35,0	20,0
5 (r)	52,4	17,5	30,1	60	20,1	19,9
6 (r)	61,1	9,0	29,9	69,8	10,0	20,2
7 (r) (b)	0	5,0	95,0	-----	-----	-----
8 (r) (b)	0	30,0	70,0	-----	-----	-----
9 (r) (b)	0	60,0	40,0	-----	-----	-----
10(r) (b)	0	88	12	-----	-----	-----

*(r): Replicata

*(b): Binário

Tabela A.3 - Pontos da curva binodal e pontos da região de incerteza do Sistema 2 (continua)

Amostra	Pontos da curva binodal			Pontos da região de incerteza		
	Bio-óleo	Etanol	DMA	Bio-óleo	Etanol	DMA
	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)
1	8,1	56,9	35,0	8,7	61,2	30,1
2	17,2	52,5	30,3	19,9	60,5	19,6
3	25,1	50,0	24,9	26,6	53,2	20,1
4	31,1	48,9	20,0	33,0	52,0	15,0
5	39,9	40,1	20,0	42,2	42,4	15,4
6	48,8	31,2	20,0	51,7	33,1	15,2
7	57,7	22,2	20,1	61,4	23,6	15,0
8	60,6	8,7	30,7	64,0	10,0	26,0
9	0	5,0	95,0	-----	-----	-----
10	0	30,0	70,0	-----	-----	-----
11	0	60,0	40,0	-----	-----	-----
12	0	90,0	10,0	-----	-----	-----
13	20,0	0	80,0	-----	-----	-----
14	40,0	0	60,0	-----	-----	-----
15	60,0	0	40,0	-----	-----	-----
16	80,0	0	20,0	-----	-----	-----
17	80,0	20,0	0	-----	-----	-----
18	60,0	40,0	0	-----	-----	-----
19	40,0	60,0	0	-----	-----	-----
20	20,0	80,0	0	-----	-----	-----
1 (r)	8,1	56,9	35,0	8,7	61,2	30,1
2 (r)	17,5	52,2	30,3	19,9	60,5	19,6
3 (r)	24,9	49,9	25,2	26,6	53,2	20,1
4 (r)	31,0	49,0	20,0	33,0	52,0	15,0
5 (r)	40,0	40,0	20,0	42,2	42,4	15,4
6 (r)	48,8	31,2	20,0	51,7	33,1	15,2
7 (r)	57,8	22,2	20,0	61,4	23,6	15,0

*(r): Replicata

*(b): Binário

Tabela A.4 - Pontos da curva binodal e pontos da região de incerteza do Sistema 2 (conclusão)

Amostra	Pontos da curva binodal			Pontos da região de incerteza		
	Bio-óleo	Etanol	DMA	Bio-óleo	Etanol	DMA
	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)
8 (r)	60,7	8,5	30,8	64,0	10,0	26,0
9 (r) (b)	0	5,0	95,0	-----	-----	-----
10 (r) (b)	0	30,0	70,0	-----	-----	-----
11 (r) (b)	0	60,0	40,0	-----	-----	-----
12 (r) (b)	0	88,0	12,0	-----	-----	-----
13 (r) (b)	20,0	0	80,0	-----	-----	-----
14 (r) (b)	40,0	0	60,0	-----	-----	-----
15 (r) (b)	60,0	0	40,0	-----	-----	-----
16 (r) (b)	80,0	0	20,0	-----	-----	-----
17 (r) (b)	80,0	20,0	0	-----	-----	-----
18 (r) (b)	60,0	40,0	0	-----	-----	-----
19 (r) (b)	40,0	60,0	0	-----	-----	-----
20 (r) (b)	20,0	80,0	0	-----	-----	-----

*(r): Replicata

*(b): Binário

3) Resultados da Etapa 4

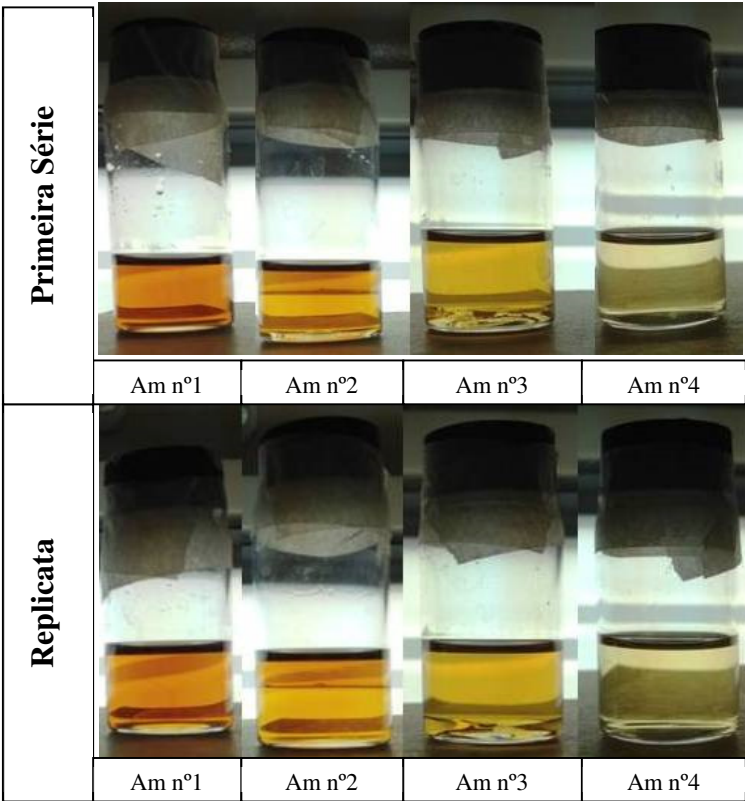


Figura A.8 - Misturas binárias heterogêneas Etanol +DMA

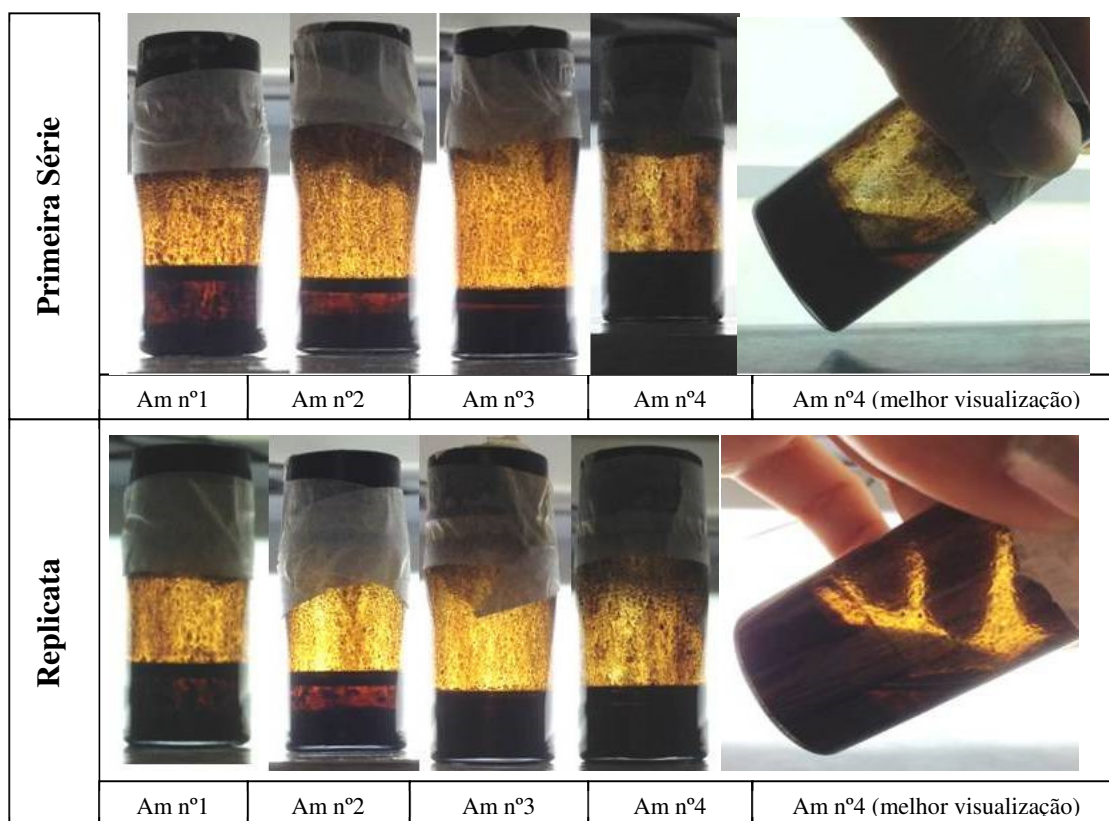


Figura A.9 - Misturas binárias heterogêneas de Bio-óleo de eucalipto + DMA

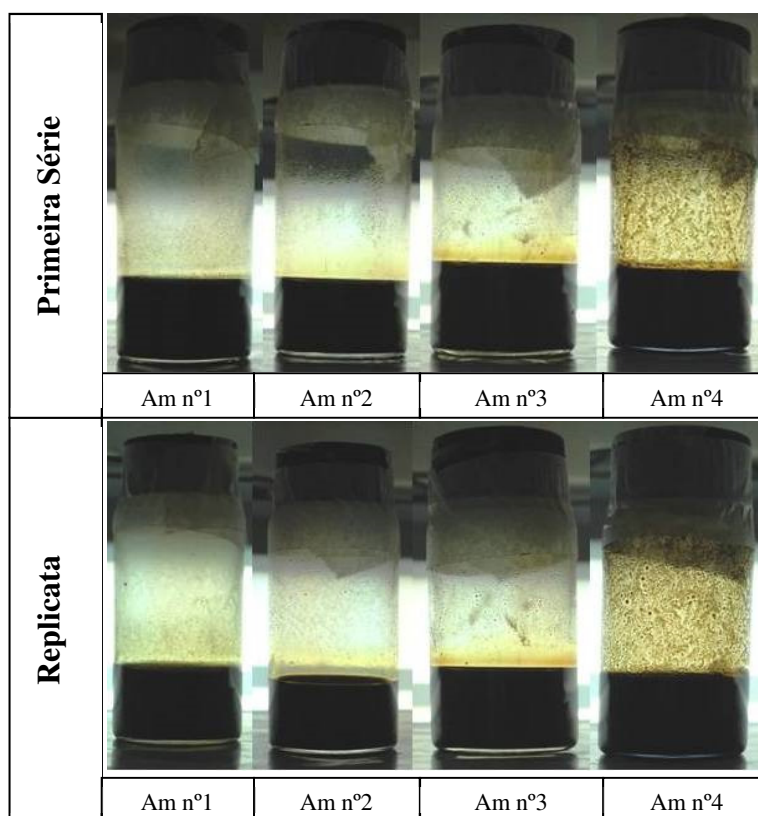


Figura A.10 - Misturas binárias homogêneas de Bio-óleo de eucalipto + Etanol

ANEXO A – Processo de Pirólise Rápida Bioware

A.1 ETAPAS DO PROCESSO DE PIRÓLISE BIOWARE

A seguir serão apresentadas as etapas do processo de pirólise rápida da Bioware, divididos em 4 principais componentes do processo: Silo Alimentador, Reator de Leito Fluidizado e Ciclones, Trocadores de Calor e Expansor, Câmara de Combustão e Recirculação dos gases.

1) **Silo Alimentador:** Entrada da biomassa no silo alimentador. A quantidade de material varia de acordo com a densidade da biomassa. O tamanho dos grãos / cavaco no alimentador é padronizado em 3 mm. O que dita a capacidade de alimentação do sistema é a temperatura de operação do reator, quanto maior a temperatura, mais material precisará. A temperatura ideal da pirólise é 480°C, sendo a variação usual de 450°C a 500°C. Para o eucalipto, a capacidade de alimentação é de 15 kg/h. A alimentação do material deve ser constante. Após a alimentação, a biomassa é transportada para o reator de leito fluidizado por meio de um parafuso sem-fim. A Figura A.11 mostra o alimentador e o sem-fim.



Figura A.11 – Sistema de alimentação

2) **Reator de Leito fluidizado e Ciclone:** A biomassa transportada pelo sem-fim entra em contato com areia aquecida (material inerte) e com o oxigênio. A areia fica armazenada em uma caixa logo abaixo do reator. O oxigênio, proveniente do ar atmosférico (admissão), ou dos gases reaproveitados do processo, entra na caixa da areia. A biomassa entra em contato com o areia quente e é transportada para reator. No reator acontece a reação de pirólise, com temperatura em torno de 480°C a 500°C. Nesta reação formam-se os produtos da pirólise, o carvão e os gases de pirólise (vapores condensáveis e gases). A temperatura no topo do reator é de aproximadamente 300°C. O carvão e os gases passam pelo ciclone para separação. As Figuras A.12 e A.13 mostram o sistema de aquecimento e decomposição da biomassa, e o conjunto de reator e ciclone, respectivamente.

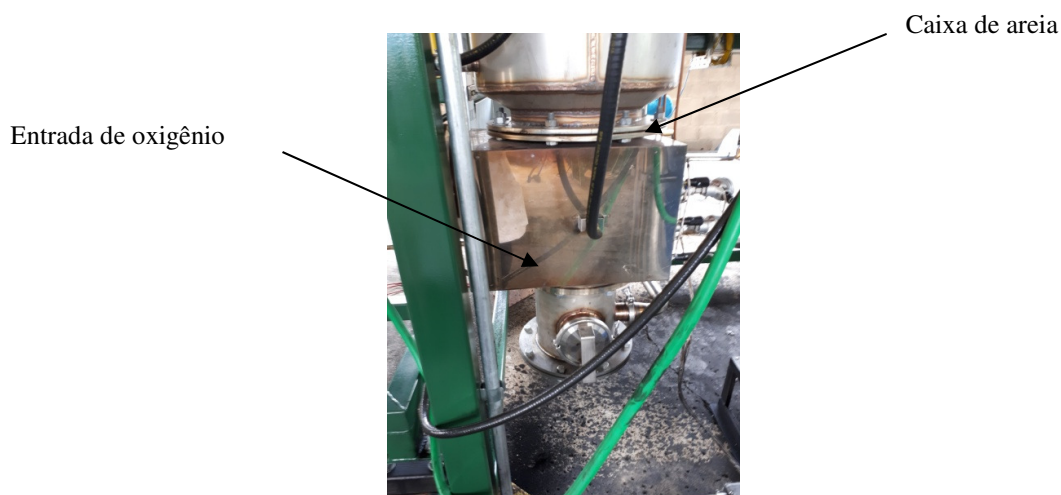


Figura A.12 – Aquecimento e decomposição da biomassa



Figura A.13 – Conjunto reator + ciclone

3) **Trocadores de calor:** Após a passagem pelo ciclone, os gases entram no 1º estágio do trocador de calor. Os vapores são resfriados (condensação por troca térmica) progressivamente nos 4 estágios, resultando nas frações leves e pesadas do bio-óleo. Os gases restantes passam por uma centrífuga para separação de compostos fenólicos diversos. A Figura A.14 mostra o trocador de calor e os estágios de resfriamento dos vapores do processo.



Figura A.14 – Trocador de calor e estágios de resfriamento

4) ***Expansor, Câmara de combustão e Recirculação dos gases:*** os gases restantes são reaproveitados no processo. Para isso, eles passam pelo expensor, que reduz a pressão dos gases, sendo depois encaminhados para queima na câmara de combustão. O calor e o oxigênio gerados são reaproveitados no processo por meio do sistema de recirculação, e o restante dos gases são eliminados no ambiente. A Figura A.15 mostra o expensor e a câmara de combustão.



Figura A.15 – Gases restantes do processo: expansão, queima e recirculação

A.2 ESQUEMA DA PLANTA DE PIRÓLISE RÁPIDA BOWARE

A Figura A.16 apresenta o esquema da Planta de pirólise rápida da Bioware.

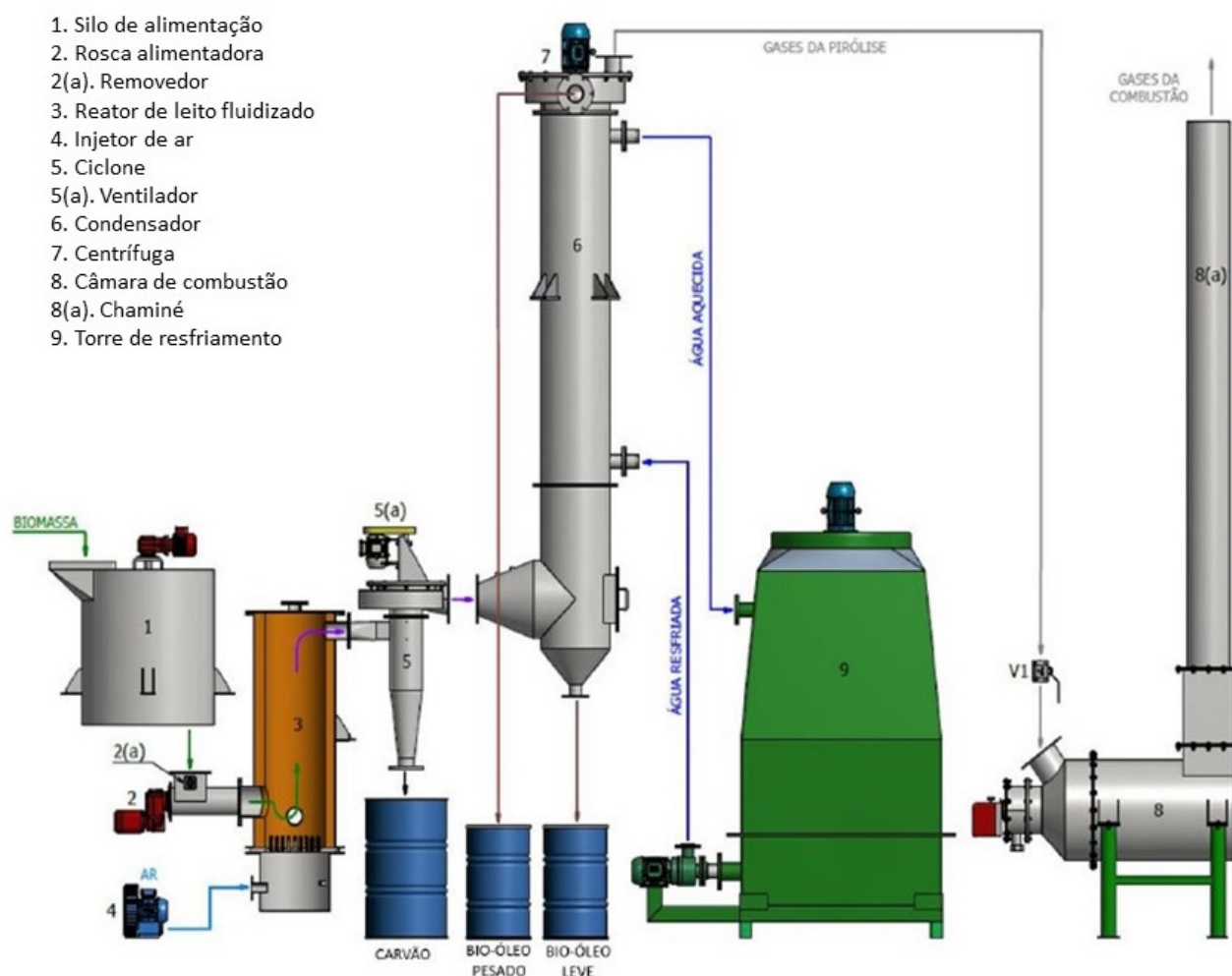


Figura A.16 – Planta de Pirólise Rápida da Bioware

Fonte: RIBEIRO, 2015