



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E  
TERRITORIO (ILATIT).**

**ENGENHARIA DE ENERGIA**

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA, UTILIZANDO O  
SOFTWARE *UNISIM* , PARA ESTUDOS DE VARIAÇÃO NA TEMPERATURA E NA  
COMPOSIÇÃO DA REAÇÃO QUÍMICA DE DIVERSOS TIPOS DE BIOMASSA**

**JHON STEVEN NAVARRO HOYOS**

**FOZ DO IGUAÇU**

**2019**

**Jhon Steven Navarro H.**

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA, UTILIZANDO O SOFTWARE *UNISIM*, PARA ESTUDOS DE VARIAÇÃO NA TEMPERATURA E NA COMPOSIÇÃO DA REAÇÃO QUÍMICA DE DIVERSOS TIPOS DE BIOMASSA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Monteiro Eliott.

**FOZ DO IGUAÇU**

**2019**

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA, UTILIZANDO O SOFTWARE *UNISIM*, PARA ESTUDOS DE VARIAÇÃO NA TEMPERATURA E NA COMPOSIÇÃO DA REAÇÃO QUÍMICA DE DIVERSOS TIPOS DE BIOMASSA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Energia.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Monteiro Elliott

UNILA

---

Prof. Dr. Eduardo Gonçalves Reimbrecht

UNILA

---

Prof. Dr. Gustavo A. Ronceros Rivas

UNILA

Foz do Iguaçu, \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_.

*Aos meus pais Sandra Patricia e Juan Carlos,  
pelos anos de apoio incondicional neste caminho  
de engenharia e ciência.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais Juan e Sandra, que mesmo na distância me ajudaram na realização do meu sonho.

Obrigado UNILA pela oportunidade de fazer o curso de Engenharia de Energia. Agradeço por me oferecer professores incríveis, um ambiente de estudo inesquecível e muitos estímulos para participar de atividades acadêmicas. Sou grato não só aos professores, mas também ao pessoal do administrativo e demais colaboradores da instituição.

Deixo um agradecimento especial ao meu orientador o Professor Rodrigo Eliott pelo incentivo, pela dedicação do seu tempo ao meu projeto de pesquisa e pelas valiosas contribuições dadas durante todo o processo.

Agradeço aos meus amigos e amigas, companheiros de luta dos diversos países da América Latina e do Caribe que durante esses anos de graduação fizeram parte importante da minha vida. Fico grato pela convivência, pelas múltiplas experiências, as viagens inesquecíveis, as comemorações e pela infinidade de histórias que só a irmandade poderia tornar realidade.

Por último, quero agradecer a todos os familiares e amigos que fizeram parte deste percurso longe de casa.

*Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma.*

*Antoine Lavoisier*

Navarro, J.S. **Simulação Computacional de Processo de Pirólise Rápida, Utilizando o Software *Unisim*, para Estudos de Variação na Temperatura e na Composição da Reação Química de Diversos Tipos de Biomassa.** 2019. 48 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Energia) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019.

## RESUMO

O presente trabalho consiste em uma simulação computacional desenvolvida com o Software UNISIM® sobre o processo de pirólise rápida para biomassas vegetais a partir de equações cinéticas encontradas na literatura. Inicialmente foi realizada a simulação para a biomassa Palha de Milho (a qual é abundante na região Oeste do Estado do Paraná- BR na maior parte do ano), avaliou-se a influência da variação da temperatura do processo, e verificaram-se as melhores condições para obter maior rendimento de produtos em fase líquida. Depois foram realizados testes com outros tipos de biomassas tais como: Soja, Bagaço de Cana, Madeira, Casca de arroz e Ramas de algodão, variando assim a composição química nos dados de entrada do simulador, o que permitiu fazer diversas análises e estabelecer comparações dos rendimentos entre elas, sobre as melhores condições de trabalho e biomassas mais efetivas para o processo de pirólise rápida.

**Palavras-chave:** Simulação Computacional. Pirólise Rápida. Biomassas. Bioóleos. Rendimentos.

Navarro, J.S. **Computational Simulation of Rapid Pyrolysis Process Using Unisim Software to Study Variation in Temperature and Chemical Reaction Composition of Various Types of Biomass.** 2019. 48 páginas. Graduation Work (Energy Engineering) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019.

### **ABSTRACT**

The present work consists of a computer simulation developed with the UNISIM® Software on the rapid pyrolysis process for vegetable biomass from kinetic equations found in the literature. Initially, the simulation was performed for the Corn Straw biomass (which is abundant in the western region of Paraná-BR most of the year), the influence of the process temperature variation was evaluated, and the best ones were verified. conditions to obtain higher yield of liquid phase products. Then tests were performed with other types of biomass such as: Soybean, Sugarcane Bagasse, Wood, Rice Hulls and Cotton Boughs, thus varying the chemical composition in the simulator input data, which allowed to make various analyzes and to make comparisons of yields among them, on the best working conditions and most effective biomasses for the rapid pyrolysis process.

**Keywords:** Computacional Simulation. Fast Pyrolysis. Biomass. Biooils. Efficiency.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais Componentes da Biomassa Lignocelulósica e Suas Transformações Mediante Tratamento Térmico .....	8
Figura 2 - Lista de Componentes desta Simulação no UNISIM® .....	18
Figura 3 - Lista de Reações desta Simulação no UNISIM® .....	19
Figura 4 - Fluxograma Processo de Pirólise Rápida de Biomassa Vegetal no UNISIM ® .....	24

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição Elementar da Biomassa (base seca) Em Percentagem .....	8
Tabela 2 - Composição Imediata da Biomassa (base seca) Em Percentagem.....	9
Tabela 3 - Componentes Usados na Simulação da Pirólise de Biomassa Vegetal.....	16
Tabela 4 - Reações Usadas Durante a Pirólise Primária .....	20
Tabela 5 - Parâmetros Cinéticos das Reações da Pirólise Primária .....	21
Tabela 6 - Reações Usadas Durante a Pirólise Secundária .....	22
Tabela 7 - Reatores Utilizados Nesta Simulação .....	25
Tabela 8 - Análise Composicional da Palha de Milho .....	27
Tabela 9 - Análise Composicional dos Extrativos da Palha de Milho .....	28
Tabela 10 - Análise Composicional das Cinzas da Palha de Milho .....	28
Tabela 11 - Rendimentos Mássicos Totais da Palha de Milho.....	29
Tabela 12 - Composição da Corrente de Saída Sólida Obtida Nesta Simulação .....	29
Tabela 13 - Composição da Corrente de Saída Líquida Obtida Nesta Simulação .....	30
Tabela 14 - Composição da Corrente de Saída Gasosa Obtida Nesta Simulação .....	31
Tabela 15 - Variação dos Rendimentos do Processo com a Temperatura.....	32
Tabela 16 - Composições Mássicas da Fase Sólida Obtidas com Variação na Temperatura ..	32
Tabela 17 - Composições Mássicas da Fase Líquida Obtidas com Variação na Temperatura	33
Tabela 18 - Composições Mássicas da Fase Gasosa Obtidas com Variação na Temperatura .	34
Tabela 19 - Composições de Biomassas a Simular .....	35
Tabela 20 - Volumes de Reatores Necessários a Cada Biomassa .....	36
Tabela 21 - Variação dos Rendimentos do Processo com Diferentes Biomassas .....	36
Tabela 22 - Composições Mássicas da Fase Sólida Obtidas com Variação de Biomassas .....	37
Tabela 23 - Composições Mássicas da Fase Líquida Obtidas com Variação de Biomassas....	38
Tabela 24 - Composições Mássicas da Fase Gasosa Obtidas com Variação de Biomassas ....	39

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

**ASTM D7544-12** – Especificação Estandarizada para Biocombustíveis Líquidos de Pirólise

**Cel** – Celulose

**CSTR** – Reator Contínuo De Tanque Agitado

**Gli** – Glicose

**Hem** – Hemicelulose

**Piro 2** – Pirólise Secundária

**Q<sub>ent</sub>** – Vazão de entrada de Biomassa Vegetal

**t<sub>reação</sub>** – Tempo reacional

**Xil** – Xilose

**ρ<sub>corrente</sub>** – Densidade Mássica de Biomassa

## ÍNDICE

CAPÍTULO I.....	1
1. Introdução.....	1
1.1 Problema a Ser Estudado.....	1
1.2 Motivação do Trabalho.....	2
1.3 Descrição dos Capítulos Seguintes.....	3
CAPÍTULO II.....	5
2. Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 Pirólise da Biomassa.....	5
2.2 Parâmetros dos Processos de Pirólise.....	6
2.3 Tempo de Pirólise.....	10
2.4 Rampa de aquecimento e Temperatura.....	10
2.5 Produtos da Pirólise.....	11
2.6 Reatores Contínuos de Tanque Agitado (CSTR).....	13
2.7 Simulação Computacional de Processos.....	13
CAPÍTULO III.....	16
3. Material e Métodos.....	16
3.1 Inserção dos Componentes.....	16
3.2 Inserção das Reações e dos Parâmetros Cinéticos.....	19
3.3 Desenvolvimento do Processo.....	23
CAPÍTULO IV.....	27
4. Resultados e Discussões.....	27
4.1 Composição da Corrente de Entrada (Palha de Milho).....	27
4.2 Simulação com Modificação da Composição da Biomassa.....	35
CAPÍTULO V.....	41
5. Conclusões e Sugestões para Futuros Trabalhos na Área.....	41
5.1 Conclusões.....	41
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	42
REFERÊNCIAS.....	44

# CAPÍTULO I

## 1. Introdução

No presente capítulo serão abordados: O problema a ser estudado, a motivação da pesquisa, os objetivos e uma breve descrição dos outros quatro capítulos que compõem este trabalho.

### 1.1 Problema a Ser Estudado

A busca por meios alternativos visando à geração de energia cresce a cada ano, devido à perspectiva do esgotamento das reservas fósseis e também pela preocupação ambiental causada pela contaminação de águas e solos devinda do uso desse tipo de fontes. Assim sendo, surge a necessidade de se trabalhar com recursos renováveis como a biomassa, a qual é definida por Ganesh, A. et al, 2001; como toda a matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microrganismos e que seja passível de ser transformada em energia. Uma grande quantidade de combustíveis e matérias primas obtidos a partir do petróleo podem ser substituídos pela biomassa e seus derivados. A obtenção destes derivados de materiais lignocelulósicos (bioóleos e ácidos pirolenhosos) acontece através do craqueamento térmico dos biopolímeros componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) em compostos mais acessíveis e passíveis de transformação. Um dos processos mais frequentes para fazer o craqueamento térmico da biomassa é a pirólise (Sánchez, 2003).

Processos de pirólise têm sido aplicados por milhares de anos para a produção de carvão vegetal, mas é apenas nos últimos 30 anos que a chamada “pirólise rápida” a temperaturas ao redor de 500 °C, e tempos curtos de reação tornou-se de grande interesse, devido a que o processo gera um elevado rendimento de líquidos (mais conhecidos como bioóleos), de até 75% (massa/massa), que podem ser usados diretamente em uma variedade de aplicações (Czernik, 2004), inclusive como fonte de energia.

Dadas as diversas aplicabilidades da pirólise rápida, seja na indústria ou na pesquisa científica, é importante prever e otimizar este processo que tem se tornado relevante devido ao bom aproveitamento de diferentes recursos renováveis e de resíduos. Para fazê-lo, uma das ferramentas de grande relevância hoje nas mãos dos engenheiros são os softwares de simulação de processos. Tais ferramentas auxiliam o projeto e análise de procedimentos, pois permitem a previsão, modificação e otimização de plantas industriais, avaliação de riscos, avaliação de custos, monitoramento e outras vantagens sem que seja necessária a presença física na indústria e com maior economia financeira (Cardoso et al., 2014).

## **1.2 Motivação do Trabalho**

Uma das áreas com as quais pode-se contribuir na geração de energia mediante fontes alternativas é a *bioenergia*, fazendo uso de biomassas em processos muito utilizados atualmente como a pirólise rápida. Na busca de otimizar este processo, torna-se importante fazer uso das ferramentas computacionais que existem hoje, permitindo prever e avaliar diferentes etapas dos procedimentos sem que seja necessária a presença física na indústria, o que se traduz muitas vezes em redução de custos e aumento de eficiência no tempo disponível para se resolver um problema.

Por outra parte, é importante reconhecer que a região oeste do Estado do Paraná-BR, é produtora de grandes quantidades de milho e soja na maior parte do ano, e seus resíduos são na maioria das vezes utilizados como adubo, desconsiderando muitas vezes a possibilidade de realizar projetos de geração de energia mediante a produção de bioóleos a través de processos de pirólise rápida, o que poderia trazer benefícios para o setor industrial da região, pois esses resíduos teriam usos mais nobres na área de energia ao invés de ser somente descartados.

### **1.2.1 Objetivos**

O objetivo geral é fazer uma simulação computacional no software UNISIM® do processo de pirólise rápida de biomassa vegetal, a partir de equações cinéticas encontradas

na literatura, realizando a variação de parâmetros tais como: temperatura do processo e composição da reação química.

Os objetivos específicos são:

- Realizar inicialmente a simulação da pirólise rápida da Palha de Milho de acordo com as equações cinéticas do processo pesquisadas na literatura e em estudos feitos anteriormente na área.
- Avaliar a influência da variação da temperatura do processo, mantendo os parâmetros da simulação inicial com Palha de Milho e assim verificar as melhores condições para obter maior rendimento de produtos em fase líquida.
- Testar outros tipos de biomassas no processo além da Palha de Milho (ou seja, realizar a variação da composição da biomassa), fazer análises e estabelecer comparações entre elas.

### **1.3 Descrição dos Capítulos Seguintes**

Este trabalho de conclusão de curso é composto por este capítulo de introdução e por mais outros quatro, cujos conteúdos serão descritos a seguir:

No segundo capítulo é feita uma recopilação de informações que serão úteis ao longo do trabalho e que foram encontradas em diversas literaturas que tratam principalmente sobre o processo de pirólise de biomassas, suas classificações, os parâmetros que são considerados na hora de estudar este tipo de processos, dando ênfase à composição química elementar e imediata de diversos tipos de biomassa vegetal, assim como, a decomposição térmica da mesma. Além disso, se apresentam estudos sobre os bioóleos, denotando-os como os produtos mais relevantes da pirólise rápida e mencionando alguns dos usos que estão tendo hoje na prática. Posteriormente o capítulo é concluído realizando uma descrição das ferramentas computacionais utilizadas hoje para previsão e otimização de processos,

apresentando as principais características do software UNISIM®, o qual será utilizado nesse trabalho.

No terceiro capítulo se desenvolve a metodologia do trabalho e o material que será usado nas simulações, tais como os parâmetros cinéticos gerais e as diferentes reações químicas que tem lugar no processo de pirólise rápida de biomassas vegetais. Da mesma maneira, se dá a conhecer a forma como são inseridos os diversos componentes a serem utilizados no software UNISIM®, sendo revelado o funcionamento do programa e o desenvolvimento da sequência do processo de pirólise rápida mediante o uso de um fluxograma contendo os equipamentos utilizados na simulação e o curso das reações.

No quarto capítulo são apresentados os dados específicos que permitem levar a cabo a simulação computacional do processo de pirólise rápida, tais como os componentes químicos da biomassa na corrente de entrada que terão grande influência sobre os rendimentos e sobre as composições das correntes de saída da planta a ser simulada. Neste capítulo são apresentados os resultados da simulação computacional usando a biomassa Palha de Milho, depois são realizadas diversas variações na temperatura operacional do processo e finalmente são testados vários tipos de biomassas, permitindo fazer comparações e estabelecer análises.

Finalmente, no quinto capítulo são apresentadas as conclusões e sugestões para futuros trabalhos nesta área.



## CAPÍTULO II

### 2. Revisão Bibliográfica

#### 2.1 Pirólise da Biomassa

O processo de pirólise é utilizado há milhares de anos pela humanidade para a produção de carvão, porém, o desenvolvimento de tecnologia baseado em pirólise é bem mais recente. Ao longo dos últimos anos a pirólise vem sendo amplamente estudada a fim de que seja otimizada e utilizada como destino de resíduos (Da Silva, 2014).

A pirólise pode ser definida como a degradação térmica do material orgânico na ausência parcial ou total de um agente oxidante, ou mesmo num ambiente com uma concentração de oxigênio capaz de impedir a gaseificação intensiva do material orgânico (Pedroza et al. 2011). Por outra parte, Sánchez (2003) menciona que a pirólise é um processo de termo conversão de biomassa que antecede à gaseificação. A pirólise de matérias-primas de biomassa pode ser endotérmica ou exotérmica, dependendo da temperatura dos reagentes. Para a maioria das biomassas que contém hemicelulósicos altamente oxigenados e celulósicos como componentes principais, a pirólise é endotérmica a temperaturas abaixo de 400 a 450 °C e exotérmica em temperaturas mais elevadas. Uma vez que a temperatura necessária foi alcançada em um sistema devidamente projetado, pouco ou nenhum calor externo é necessário para sustentar o processo. (Klass, Donald. 1998).

Independentemente do tipo de matéria-prima empregada, os processos de pirólise dividem-se em dois grandes grupos, de acordo com os parâmetros de aquecimento utilizados:

1. Pirólise lenta;
2. Pirólise rápida.

A pirólise lenta é também conhecida como carbonização ou torrefação. Têm como objetivo, através de parâmetros específicos do processo, maximizar a produção de carvão vegetal em detrimento dos produtos líquidos e gasosos. Dado que nos objetivos deste trabalho só serão contemplados processos de pirólise rápida, a pirólise lenta não será mais abordada.

A pirólise rápida (também conhecida como Flash ou Ultra) pode ser descrita como a decomposição térmica direta dos componentes orgânicos da biomassa na ausência parcial ou total de oxigênio para produzir uma variedade de produtos úteis tais como derivados líquidos, sólidos e gases combustíveis. Os processos categorizados como sistemas de pirólise rápida são operados a temperaturas geralmente na faixa de 400 a 650 °C, e tempos de residência curtos em relação à pirólise lenta. A pirólise rápida caracteriza-se por altas taxas de aquecimento e rapidez na extinção dos produtos líquidos da biomassa (voláteis), para terminar a conversão adicional dos produtos a jusante do reator de pirólise. O aquecimento muito rápido resulta na fragmentação dos componentes poliméricos na biomassa para fornecer 60 a 70% em peso de produtos de vapor primário compostos de monômeros oxigenados e fragmentos de polímeros (Diebold et al., 1994).

No processo de pirólise rápida são necessárias elevadas taxas de aquecimento e elevadas taxas de transferência de calor para a partícula de biomassa, já que esta possui baixa condutividade térmica. Por isso, a biomassa que será alimentada deverá ser fina o suficiente, geralmente menor que 2mm - 3mm. A temperatura deve ser controlada por volta de 500°C para maximizar o rendimento de produto líquido. Para minimizar reações secundárias é importante um curto tempo de residência dos vapores quentes da biomassa, geralmente menor que 2 segundos, rápida remoção do carvão para minimizar o craqueamento dos vapores e rápido resfriamento dos vapores gerados para obter bio-óleos. O resultado final é um rendimento de cerca de 70% de bio-óleo (Hayes, 2009; Meier et al., 2013; Kan et al., 2016).

## **2.2 Parâmetros dos Processos de Pirólise**

As proporções relativas dos diferentes produtos obtidos em qualquer processo de pirólise estão estreitamente vinculadas com as condições nas quais efetua-se a transformação e com as características químicas e físicas da matéria-prima. Devido a este fato devem-se levar em conta diversos fatores relativos ao sólido (biomassa) e também aos produtos obtidos. Dentre

os fatores que afetam o sólido a se pirolisar, se encontram: a composição química, a temperatura, o tamanho das partículas e a rampa de aquecimento. (Sánchez, 2003)

### **2.2.1 Tamanho de Partícula da Biomassa a ser Pirolisada**

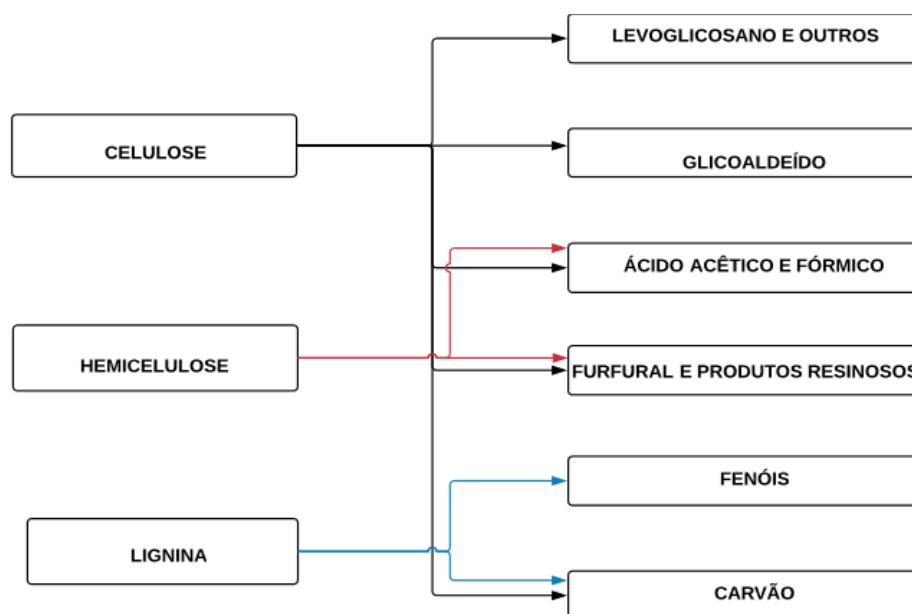
Os rendimentos dos voláteis tendem a diminuir com o aumento do tamanho de partícula, devido à redução da superfície de contato, fornecendo novamente indicações da extensão da perda volátil intra-partícula durante a pirólise. No entanto, o efeito é difícil para avaliar quantitativamente as taxas de aquecimento mais elevadas, pois a propagação da temperatura em direção ao centro de uma grande partícula é limitada pela condutividade térmica da massa interposta (Suuberg, 1985). Com partículas de diâmetro superior a 10 mm, sempre haverá aumento não desprezível de resistência para a transmissão de calor e para a elevação da temperatura. Como resultado disto, as partículas grandes pirolisam-se abaixo de 400°C (o que corresponde a um processo de pirólise lenta). Assim, para que as partículas possam ter em seu interior altas temperaturas, é necessário que tenham dimensões muito reduzidas e elevadas superfícies de contato (Mohan, 2006).

De fato este fator (tamanho de partícula) define se a biomassa pode ser submetida ou não à pirólise rápida. Evidentemente, o tamanho da partícula também afeta o rendimento do carvão: quanto maior for a partícula, maior será o tempo de residência dos voláteis dentro da zona de calor e em consequência ocorrerão reações secundárias de polimerização e posterior carbonização, o que contribui para elevar o rendimento de carvão vegetal. (Sánchez, 2003).

### **2.2.2 Composição da Biomassa**

A biomassa consiste em elementos como carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. O enxofre está presente em menores proporções e alguns tipos de biomassa contêm também porções significativas em espécies inorgânicas. Os principais constituintes moleculares da biomassa lignocelulósica são hemicelulose, celulose e lignina (como representado na Figura 1), já os principais processos ou rotas de conversão de biomassa são combustão, liquefação, fermentação, biodigestão, gaseificação e pirólise (Guedes et al., 2010).

**Figura 1 - Principais Componentes da Biomassa Lignocelulósica e Suas Transformações Mediante Tratamento Térmico**



Fonte: Adaptado de Rocha et al, 2004

A composição elementar e imediata de algumas biomassas (base seca) é expressa nas (tabelas 1 e 2), respectivamente. A composição elementar é avaliada em termos de porcentagem de massa de alguns elementos químicos presentes na estrutura de materiais combustíveis, carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O), nitrogênio (N), umidade (W) e cinzas (A). (Gomes, 2010)

**Tabela 1 - Composição Elementar da Biomassa (base seca) Em Porcentagem**

BIOMASSA	C	H	O	N	S	A	MJ/Kg**	Referências
<b>Pinus</b>	49,25	5,99	44,36	0,06	0,03	0,3	17,23	Menezes (2013)
<b>Eucalipto</b>	49,00	5,87	43,97	0,30	0,01	0,72	25,00	Menezes (2013)
<b>C. de arroz</b>	40,96	4,30	35,86	0,40	0,02	18,34	13,15	Souza, et al, (2012)
<b>B. de cana</b>	44,80	5,35	39,55	0,38	0,01	9,79	18,24	Silva (2008)
<b>C. de Coco</b>	48,23	5,23	33,19	2,98	0,12	10,25	23,55	Vale et al, (2011)
<b>P. de Milho</b>	46,58	5,87	45,46	0,47	0,01	1,40	12,12	Vale et al, (2011)
<b>Esgoto</b>	28,00	4,6	23,2	4,9	1,2	-	21,10	Pedroza et al, (2014)
<b>Pequi</b>	-	-	-	-	-	-	23,70	Silveira (2012)
<b>R. Algodão</b>	47,05	5,35	40,77	0,65	0,21	5,89	18,26	Carpio (2013)

\*\*Poder Calorífico em (MJ/Kg)

Fonte: Adaptado de Cortez, L. A. B. (2009, p. 50 – apud Gomes, 2010).

De acordo com os estudos de Gomes (2010), observa-se na tabela 1, o teor de cinzas (A) que nos diversos tipos de biomassa não ultrapassa 2%, tendo algumas exceções como o bagaço de cana-de-açúcar, a casca de arroz, a casca de coco e as ramas de algodão. E também se pode observar que a biomassa é muito rica em carbono e oxigênio, podendo chegar a 80% da composição de todo material. Quanto ao poder calorífico, o eucalipto apresenta maior energia em MJ/kg com relação às outras biomassas citadas.

A determinação da composição imediata de um material combustível pode ser avaliada pelo conteúdo em porcentagem de massa de alguns componentes presentes em sua estrutura como, carbono fixo (F), voláteis (V) e cinzas (A) (Gomes, 2010).

**Tabela 2 - Composição Imediata da Biomassa (base seca) Em Porcentagem**

<b>TIPO DE BIOMASSA</b>	<b>V</b>	<b>A</b>	<b>F</b>
<b>Pinus</b>	82,54	0,29	17,70
<b>Eucalipto</b>	81,42	0,79	17,82
<b>Casca de Arroz</b>	65,47	17,89	16,67
<b>Bagaço de Cana</b>	73,78	11,27	14,95
<b>Casca de Coco</b>	67,95	8,25	23,80
<b>Palha de Milho</b>	80,10	1,36	18,54
<b>Ramas de Algodão</b>	73,29	5,51	21,20

**Fonte:** Cortez, L. A. B. et al. (2009, p. 50 apud Gomes, 2010)

As matérias-primas (biomassa), utilizadas no processo de pirólise, podem ser pontuadas em resíduos vegetais ou agrícolas (bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, palha e sabugo de milho, etc.), resíduos industriais (casca, cavaco e pó de serra derivados de toras de madeira, bagaço de laranja, caju, abacaxi, entre outros) e resíduos florestais (folhas, galhos, madeira de reflorestamento e materiais resultantes da destoca) (Gomes, 2010).

### **2.2.2.1 Composição das Cinzas**

As cinzas da maioria de biomassas apresentam conteúdos importantes de diferentes metais tais como potássio, fósforo, magnésio e cálcio, que são encontrados em formas relativamente solúveis. Alguns desses elementos são encontrados como óxidos, hidróxidos e carbonatos (sais), então o material tem um forte caráter alcalino. Por outra parte, as cinzas

contêm altos teores de dióxido de silício (também conhecido como “sílica”), que é um dos componentes mais abundantes na crosta terrestre na sua forma mineral. As cinzas têm, em geral, concentrações muito baixas de metais pesados, embora algumas exceções apresentam maiores concentrações de metais tóxicos (Someshwar, 1996).

### **2.3 Tempo de Pirólise**

Muitas das investigações sobre termo-conversão em geral e pirólise em particular assinalam o fator tempo de residência como o mais importante em relação à distribuição e características dos produtos obtidos. Isto é válido tanto para o sólido inicial, como para o material carbonáceo resultante e os produtos voláteis formados. Uma combinação de altos tempos de residência e temperaturas não tão altas, como acontece na gaseificação, conduz a uma progressiva grafitização do carvão obtido, diminuindo sua relação H/C (hidrogênio/carbono) e fazendo este menos reativo perante à gaseificação. (Sánchez, 2003)

Pequenos tempos de residência como os empregados na pirólise rápida, não permitem a efetivação das reações secundárias, o que em geral produz aumentos no rendimento de carvão ou aumento em viscosidade da fração de alcatrão. O tempo de residência e a temperatura no reator determinam em maior grau os resultados do processo de pirólise. Quando se quer obter altos rendimentos de alcatrão recomenda-se pequenos tempos de residência. Se os gases não condensáveis são o objetivo principal, então o adequado é aumentar o tempo de residência, fixando temperaturas suficientemente altas que permitam o craqueamento do alcatrão e sua conversão em gases não condensáveis. Para aumentar os rendimentos de carvão, a receita é aumentar o tempo de residência em temperaturas baixas, para permitir que as reações secundárias de polimerização do alcatrão aumentem a quantidade de material carbonáceo. (Sánchez, 2003)

### **2.4 Rampa de aquecimento e Temperatura**

No processo de pirólise, a hemicelulose (que é o primeiro componente a se decompor entre 200°C e 260°C) produz ácido acético, furfural e furano; a celulose (cuja degradação ocorre entre 240°C e 350°C), principalmente gera formaldeído, hidroxiacetaldeído, acetol, levoglucosano, 5 - hidroximetilfurfural; e a lignina, devido à sua complexidade estrutural,

forma um enorme leque de produtos (pequenas quantidades de fenóis monoméricos, mas, sobretudo fragmentos oligoméricos) bem como a fração mais pesada do bio-óleo (é o último componente a degradar-se, entre 280°C e 500°C), constituída principalmente por: fenol e seus derivados (catecol, resorcinol, hidroquinona, guaiacol, baunilha, eugenol, siringol, cresol, dimetil fenol e trimetil fenol) e produtos oligoméricos, principalmente em que o anel benzênico se polimeriza (naftaleno, antraceno e bifenilo) (Paradela, 2009).

Por outra parte, no caso específico da madeira, Segundo (Sánchez, 2003), quando é pirolisada à baixa velocidade de aquecimento, pode se distinguir a seguinte sequência de fenômenos:

1. A 160 °C aproximadamente toma lugar a eliminação quase total da umidade, que tem um máximo a 130 °C;
2. Entre 200 e 280 °C decompõem-se a maior parte das hemiceluloses, dando predominantemente produtos voláteis (CO, CO<sub>2</sub> e vapores condensáveis);
3. Na faixa de 280 - 500 °C, a celulose que já experimentou algumas transformações químicas, decompõe-se a uma velocidade maior atingindo o máximo em torno dos 320 °C. Os produtos de decomposição são principalmente vapores condensáveis. Neste intervalo de temperatura, a lignina, que sofreu mudanças em sua estrutura (perdeu o grupo -OCH<sub>3</sub>) começa a emitir quantidades significativas de vapores condensáveis a temperaturas superiores a 320 °C.

## **2.5 Produtos da Pirólise**

### **2.5.1 Bio-óleo: Produto Líquido do Processo de Pirólise Rápida**

O bio-óleo pode ser considerado uma microemulsão em que a fase contínua é uma solução aquosa de produtos da decomposição de *holocelulose* (termo usado para designar o produto obtido após a remoção da lignina). A fase contínua de líquido estabiliza a fase descontínua que é largamente composta de macromoléculas de lignina pirolisada. A estabilização da microemulsão é alcançada por ligações de hidrogênio e formação de

nanomicelas e micromicelas (compostos que apresentam características polares e apolares simultaneamente dispersos em um líquido e que possuem tamanhos da ordem nano e micro). A natureza exata de cada bio-óleo depende da matriz e das condições de pirólise (Piskors et al, 1988).

A complexa estrutura em multifases de bio-óleo obtidos por pirólise de biomassa pode ser atribuída à presença de partículas de carvão, materiais graxos, gotículas aquosas, gotículas de natureza diferente e micelas formadas de compostos densos em uma matriz de compostos derivados de holocelulose e água. O bio-óleo pode ser empregado como um todo ou pode ser encaminhado para processos de fracionamento para que se obtenha misturas específicas de compostos ou mesmo, compostos isolados. A fração aquosa do bio-óleo é composta de metanol, ácido acético, acetona, entre outros compostos e também pode ser empregada para diversos fins. (Roy et al, 2006)

Segundo Shuangning et al (2012), as propriedades dos bio-óleos são significativamente diferentes das propriedades do óleo combustível de petróleo. Em comparação com o óleo pesado de petróleo, os bio-óleos têm algumas características indesejáveis quando usados como combustíveis de transporte:

1. Alto teor de água;
2. Alta viscosidade;
3. Alto teor de cinzas;
4. Alto teor de oxigênio (baixo valor de aquecimento);
5. Alta corrosividade (acidez).

Estas propriedades indesejáveis limitaram até agora a gama de aplicação do bio-óleo. As diferenças nas condições de processamento e matéria-prima resultam em diferenças significativas no rendimento do produto e composição do produto de bio-óleos.

Porém, os bio-óleos podem servir como substitutos para o óleo combustível ou diesel em muitas aplicações, incluindo caldeiras, fornos, motores e turbinas para geração de eletricidade. Alternativamente, o petróleo bruto poderia servir como matéria-prima para a produção de adesivos, resinas do tipo fenol-formaldeído, etc.

Shuangning et al (2012) descreve algumas aplicações práticas dos bio-óleos, tais como:



1. Combustão em sistemas de caldeiras / queimadores / fornos para aquecimento;
2. Combustão em motores diesel / turbinas para geração de energia;
3. Pode ser usado como um combustível de transporte depois de atualizar;
4. Produção de anidro-açúcares como o levoglucosano, que tem potencial para a fabricação de produtos farmacêuticos, polímeros biodegradáveis;
5. Podem ser utilizados como fumo líquido e sabores de madeira;
6. Produção de produtos químicos e resinas (por exemplo: agroquímicos, fertilizantes, ácidos e agentes de controle de emissões);
7. Pode ser usado na produção de adesivos, por exemplo, bio-ligante de asfalto.

## **2.6 Reatores Contínuos de Tanque Agitado (CSTR)**

Os reatores CSTR são equipamentos altamente utilizados na indústria química. Funcionam em um estado estacionário, ou seja, suas propriedades não variam com o tempo. Este modelo ideal supõe que a reação atinja a conversão máxima no momento em que a alimentação entra no tanque. Isto é, que em qualquer ponto deste equipamento as concentrações são iguais às da corrente de saída. Além disso, para este tipo de reator, considera-se que a velocidade de reação para qualquer ponto dentro do tanque é a mesma e geralmente é avaliada na concentração de saída. Para este reator, normalmente se supõe que há mistura perfeita, na prática, este não é o caso, mas a mistura de alta eficiência pode ser criada, aproximando-se das condições ideais. Este tipo de reator é muito atrativo para estudos cinéticos devido à sua simplicidade de cálculo característico. (Stanley, 2013).

## **2.7 Simulação Computacional de Processos**

O interesse industrial em técnicas e pacotes computacionais para a modelagem e simulação de processos tem crescido muito nestes últimos anos, influenciado por vários fatores, tais como os fatores econômicos e a necessidade de melhora na eficiência dos processos. Os principais programas encontrados para tais aplicações no mercado são: Matlab®, Aspen/HYSYS®, UNISIM®, Scilab®, PROII®, EMSO®, gPROMS®, MathCad®, Maple® e CAPE-COCO®. Tais simuladores são licenciados comercialmente e foram desenvolvidos a partir de projetos de pesquisa

de universidades estrangeiras. A grande aplicabilidade dessas ferramentas se justifica pelo elevado potencial de simular processos químicos reais (por exemplo os processos de refino de petróleo) e pelo extenso nível de experiência que engenheiros e pesquisadores vêm agregando ao longo dos anos por meio desses simuladores, incorporando assim novas funcionalidades e alcançando aplicações mais arrojadas (Cardoso et al., 2014).

Atualmente, a maioria de softwares cuja função é a simulação de processos possui interface gráfica amigável; rotinas matemáticas consolidadas e robustas para solução de sistemas de equações algébricas, equações diferenciais e otimização; e são equipados com uma vasta biblioteca de pacotes termodinâmicos.

Segundo Cardoso, et al. (2014), a utilização dessas ferramentas computacionais permite ao engenheiro de processos prever e monitorar plantas industriais de diversos tipos em estado estacionário ou estado transiente. A simulação prévia de um processo facilita a avaliação dos custos de capital, permite que seja realizado uma seleção entre os processos alternativos facilitando a escolha do processo mais vantajoso, além da possibilidade de determinação de preços para os produtos. Por outra parte facilita a escolha de equipamentos sendo possível realizar o dimensionamento adequado para os processos, do mesmo jeito que realiza o controle do processo permitindo que os equipamentos trabalhem dentro das especificações e mantendo a qualidade dos produtos. Outra qualidade importante é conhecer as consequências que eventuais falhas de equipamentos podem causar no processo, assim como a avaliação dos impactos que os processos químicos podem acarretar ao meio ambiente. A avaliação dos riscos do processo sem a necessidade da presença no espaço físico e a possível realização de testes preliminares de um processo, podendo adicionar novas ideias ou modificar componentes das plantas industriais são algumas outras características essenciais dos programas de simulação.

### **2.7.1 Software UNISIM®**

O UniSim Design Suite é um software de modelagem de processos altamente usado nas indústrias químicas e petroquímicas de caráter comercial para empresas e com versões gratuitas para pesquisas em universidades e outros centros acadêmicos. O programa fornece a simulação de processos dinâmicos e de estado estável em um ambiente integrado. Ele fornece ferramentas para ajudar os engenheiros a desenvolver projetos de otimização de processos com menores riscos de projeto, antes de se comprometerem com investimentos de capital (Honeywell, 2018).

Os principais casos de uso na modelagem de processos usando o UniSim Design Suite e que serão abordados no decorrer deste trabalho consistem em:

- Desenvolvimento de fluxogramas de processos simulando equipamentos utilizados na indústria;
- Realização de Cálculos em diferentes etapas da modelagem de processos;
- Mudanças de variáveis para avaliar comportamentos de processos.

Por outra parte, é importante reconhecer a funcionalidade interna do programa, assim como sua aplicabilidade que é atribuída à quatro conceitos chaves indicados e numerados a seguir (Honeywell, 2018. UniSim® Design User Guide):

1. Operação orientada a eventos;
2. Operações modulares;
3. Arquitetura de fluxogramas múltiplos;
4. Projeto orientado a objetos.

O primeiro conceito refere-se à combinação da simulação interativa com o acesso instantâneo à informação. Significa que a informação é processada assim que recebida e os cálculos são executados automaticamente pelo programa (Honeywell, 2018). Operações modulares são combinadas com um algoritmo de solução não-sequencial. Isso permite que as informações fornecidas sejam processadas e os resultados de quaisquer cálculos sejam produzidos automaticamente ao longo de todo o fluxograma. Na prática, significa dizer que as informações de um fluxo de saída podem ser utilizadas para calcular as condições da entrada. A compreensão do processo é possível a cada passo, pois os cálculos são realizados automaticamente e os resultados são apresentados imediatamente (Honeywell, 2018).

A arquitetura de fluxogramas múltiplos possibilita a criação de uma infinidade de fluxogramas em uma simulação e facilmente associar um pacote de fluidos com um grupo de operações unitárias definido (Honeywell, 2018).

Nos projetos orientados a objetos, a mesma informação aparece simultaneamente em diferentes locais. Cada interface está conectada à mesma variável de processo, logo, se alguma informação mudar, automaticamente será atualizado em cada local. As variáveis do processo também podem ser modificadas em qualquer interface que seja modificada e o usuário não fica restrito a um único local para realizar modificações (Honeywell, 2018).

## CAPÍTULO III

### 3. Material e Métodos

Neste capítulo é apresentada a metodologia usada para levar a cabo a modelagem computacional do processo de pirólise rápida de biomassa vegetal de acordo à sua composição. Também se indica a forma como são inseridos os diversos componentes a serem utilizados no software UNISIM®, e se apresentam as múltiplas reações e parâmetros cinéticos encontrados na literatura que possibilitam realizar a simulação do processo de degradação dos principais componentes deste tipo de biomassa (hemicelulose, celulose e lignina). Logo, é revelado o desenvolvimento da sequência caracterizando os componentes usados no programa.

#### 3.1 Inserção dos Componentes

Na literatura existem vários estudos sobre os componentes envolvidos no processo de pirólise de biomassas vegetais. Tan et. al (2000) e Meng et. al (2013) citam uma grande quantidade de compostos, tanto na fase gasosa quanto na fase sólida e no estado de líquido pirolítico. Metodologicamente nesta simulação serão abordados os componentes mais relevantes propostos por estes autores, os quais se encontram listados na Tabela 3, cada um diferenciado por nome, fórmula molecular e com a respectiva identificação com a que aparecem no software UNISIM®.

**Tabela 3 - Componentes Usados na Simulação da Pirólise de Biomassa Vegetal**

ESPÉCIE QUÍMICA	FÓRMULA MOLECULAR	ID SIMULAÇÃO
1,3-Ciclopentadieno	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	13-CC5==
2 - Pirrolidona	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO	2-Pyrrolidon*
Acetaldeído	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	AcetAldehyde
Acetileno	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Acetylene
Acetol	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Acetol
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Acetone
Ácido Acético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	AceticAcid
Ácido Aconítico	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	Ácido Aconitico*
Ácido Acrílico	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	AcrylicAcid

*Continua...*

Tabela 3 – Componentes Usados na Simulação da Pirólise de Biomassa Vegetal

ESPÉCIE QUÍMICA	FÓRMULA MOLECULAR	ID SIMULAÇÃO
Ácido Aspártico	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	Ácido aspartico*
Ácido Cianídrico	HCN	HCN
Ácido Fórmico	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	FormicAcid
Ácido Glutâmico	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>	L-GlutamAcid
Ácido Isocianídrico	HNCO	Isocyanic acid*
Ácido Linoleico	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	LinolenAcid
Acrilonitrila	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	AcryloNitril
Água	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
Amônia	NH <sub>3</sub>	Ammonia
Anidrido Itacônico	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	M-Maleic_Anh
Benzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzene
Carbono	C	Carbon
Celulose	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	CELL2*
Celulose ativa	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	Celulo_atv*
Ciclopentano	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	Cyclopentane
Cloreto de Potássio	KCl	POTASSIUM-CHORIDE*
Dimetil Éter	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	diM-Ether
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethane
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Ethanol
Etileno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ethylene
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Phenol
Formaldeído	CH <sub>2</sub> O	Formaldehyde
Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Furfural
Gás hidrogênio	H <sub>2</sub>	Hydrogen
Glicose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	Dextrose
Glioxal	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Glyoxal
Hemicelulose	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	HEMICELL*
Hemicelulose ativa 1	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Hemi_ativa_1*
Hemicelulose ativa 2	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Hemi_ativa_2*
Hidroximetilfurfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	H-furfural*
Hidroxiacetaldeído	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	HAA
Levogluosano	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	DilacticAcid
Lignina	C <sub>10</sub> H <sub>11,6</sub> O <sub>3,9</sub>	LIGNIN*
Lignina ativa	C <sub>10</sub> H <sub>11,6</sub> O <sub>3,9</sub>	Lig_ativa*
Metano	CH <sub>4</sub>	Methane
Metanol	CH <sub>4</sub> O	Methanol
Metanotiol	CH <sub>4</sub> S	Metanotiol*
Metilacetileno	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	M-Acetylene
Metional	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OS	Methional*
Metionina	C <sub>2</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S	METHIONINE*
Monóxido de carbono	CO	CO
n-Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	n-Hexane
Propilonitrila	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	C <sub>3</sub> -Nitrile
p-Tolual	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	p-Tolual
Sacarose	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	Sucrose
Succinimida	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	SUCCINIMIDE*
Sulfato de cálcio	CaSO <sub>4</sub>	Calcium Suphate*

Continua...

Tabela 3 – Componentes Usados na Simulação da Pirólise de Biomassa Vegetal

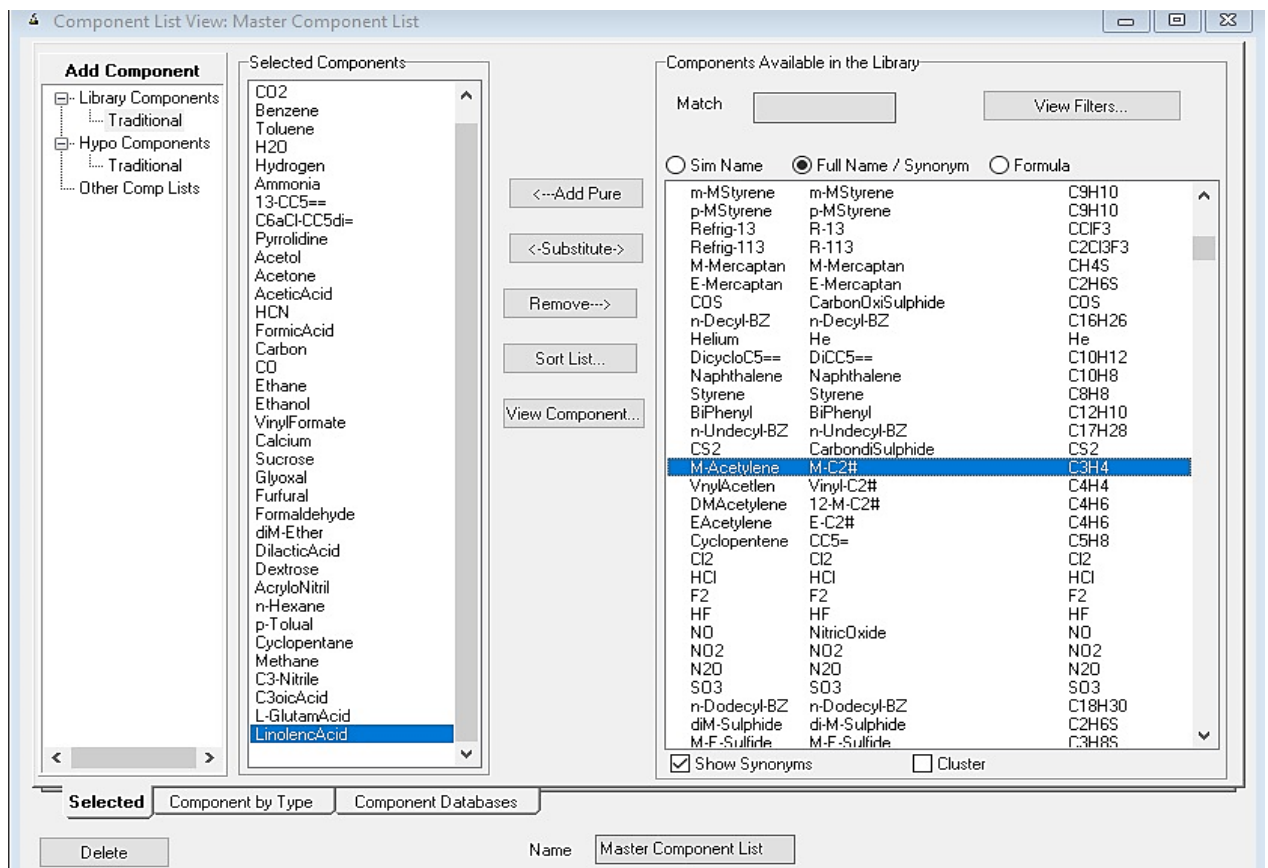
ESPÉCIE QUÍMICA	FÓRMULA MOLECULAR	ID SIMULAÇÃO
Sulfato de potássio	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	POTASSIUM-SULFATE*
SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	*terra
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Toluene
Vinil-formato	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	VinylFormate
Xilose	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	Xylose*

*Conclusão.*

**Fonte:** Adaptado de Tan et. al (2000) e Meng et. al (2013)

O Software UNISIM® não só possui um banco de dados com todos os componentes anteriormente listados, mas também de suas propriedades, permitindo adicionar inclusive compostos não existentes na sua livreria tal como é mostrado na Figura 2.

**Figura 2 - Lista de Componentes desta Simulação no UNISIM®**



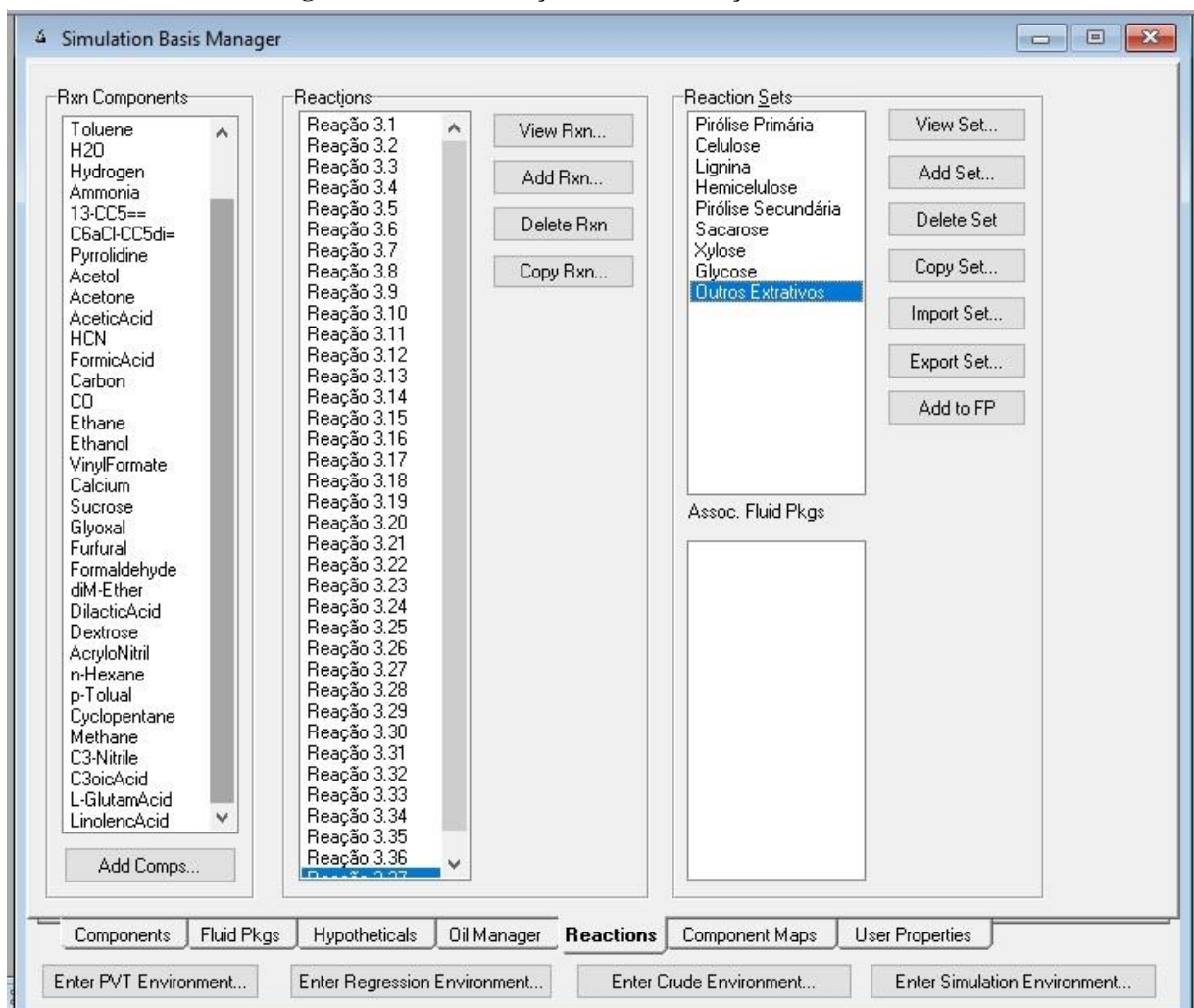
**Fonte:** Elaboração Própria no UNISIM®

### 3.2 Inserção das Reações e dos Parâmetros Cinéticos

Para simular reatores é necessário adicionar reações ao programa. Para isso é necessário o conhecimento da estequiometria e da cinética das reações. As reações foram separadas em dois grupos: pirólise primária e pirólise secundária, sendo a pirólise primária aquela na qual acontece a decomposição e formação inicial de alcatrão, carvão e gás, geralmente em temperaturas de 220 até 400 °C e a pirólise secundária corresponde à decomposição dos produtos gerados na pirólise primária, geralmente, a temperaturas superiores a 400 °C até temperaturas próximas a 600 °C (Ranzi et al, 2008).

As reações foram adicionadas no UNISIM®, como mostrado na Figura 3.

**Figura 3 - Lista de Reações desta Simulação no UNISIM®**



Fonte: Elaboração Própria no UNISIM®

### 3.2.1 Reações da Pirólise Primária

Com base na análise teórica descrita na seção 2.4 deste trabalho, sobre a decomposição térmica de diversos componentes, foram definidas as reações necessárias para identificar os possíveis produtos gerados durante a pirólise de biomassa vegetal. As reações propostas por Ranzi et al (2008) para a pirólise primária da celulose, hemicelulose e lignina em biomassas vegetais foram adaptadas na Tabela 4, destacando que alguns caminhos de reação foram assumidos de acordo com o sugerido por Zhang et al (2014) e por Huang et al (2010).

**Tabela 4 - Reações Usadas Durante a Pirólise Primária**

<b>Reações Pirólise Primária</b>	<b>Equação</b>
<i>Celulose</i> → <i>Celulose Ativa</i>	(1) °
<i>Celulose</i> → 6C + 5 H <sub>2</sub> O	(2) °
<i>Celulose Ativa</i> → 0,42 CO <sub>2</sub> + 0,26 CO + 1,04H <sub>2</sub> O + 0,3CH <sub>3</sub> CHO + 0,3HMF + 0,04CH <sub>3</sub> + 0,4 CH <sub>3</sub> (CO)CH <sub>3</sub> + 0,42 C + 0,7 HAA + 0,08 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(3) °
<i>Celulose</i> → <i>Levoglusano</i>	(4) °
<i>Hemicelulose</i> → 0.5 <i>Hemicelulose ativa 1</i> + 0.5 <i>Hemicelulose ativa 2</i>	(5) °
<i>Hemicelulose ativa 1</i> → 0,71 CO <sub>2</sub> + 0,4 CO + 0,5 CH <sub>2</sub> O + 0,6 CH <sub>4</sub> O + 0,4 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 0,68 H <sub>2</sub> O + 0,1 CH <sub>4</sub> + 0,05C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 1,71 C + 0,04 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	(6) °
<i>Hemicelulose ativa 2</i> → 0,353 CO <sub>2</sub> + 0,4 CO + 0,6 CH <sub>3</sub> OH + 0,5 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 0,525 H <sub>2</sub> O + 1,2 C + 0,1 H <sub>2</sub> + 0,7 CH <sub>2</sub> O + 0,5 CH <sub>4</sub> + 0,25 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 0,1C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	(7) °
<i>Hemicelulose ativa 1</i> → 0,6 <i>Xilose</i> + 0,1667 CH <sub>3</sub> COOH + 0,3322 <i>Furfural</i>	(8) °
<i>Lignina</i> → <i>Lignina ativa</i>	(9) °
<i>Lignina ativa</i> → 0,5 C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O + 1,6 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> + 0,2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	(10) °
<i>Lignina activa</i> → 0,05 H <sub>2</sub> + 1,84 H <sub>2</sub> O + 0,38CO <sub>2</sub> + 0,665 CH <sub>4</sub> + 0,09 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 0,1 CO + 6,825 C + 0,65 CH <sub>3</sub> CHO + 0,55 CH <sub>3</sub> OH	(11) °
<i>Sacarose</i> → 2,78 CO <sub>2</sub> + 5,0054 CO + 5,0054 H <sub>2</sub> + 2,78 CH <sub>4</sub> + 0,025 CH <sub>3</sub> COOH + 0,0643 <i>Hidroximetilfurfural</i> + 0,034 <i>Furfural</i> + 0,671 C + 0,0326 <i>Levoglusano</i> + 0,024 CH <sub>2</sub> O	(12) °
<i>Glicose</i> → <i>Ácido acético</i> + OCHCHO + CH <sub>3</sub> CHO + H <sub>2</sub> O	(13) *
<i>Glicose</i> → <i>Furfural</i> + CH <sub>2</sub> O + 3H <sub>2</sub> O	(14) *
<i>Glicose</i> → <i>Ácido acético</i> + CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + CO + H <sub>2</sub> O	(15) **
<i>Glicose</i> → 3,6 H <sub>2</sub> O + 1,2 <i>Hidroximetilfurfural</i>	(16) **

*Continua...*



Tabela 4 – Reações Usadas Durante a Pirólise Primária

Reações Pirólise Primária	Equação
$Glicose \rightarrow H_2O + Levoglucosano$	(17) **
$C_5H_9NO_4 \rightarrow C_4H_7NO + H_2O + CO_2$	(18) °
$C_4H_7NO_4 \rightarrow 0,85714 C_4H_5NO_2 + 1,14284 H_2O + 0,57144 CO_2 + 0,14286 NH_3$	(19) °
$C_5H_{11}NO_2S \rightarrow NH_3 + C_4H_8OS + CO$	(20) °
$C_{18}H_{32}O_2 \rightarrow 0,2214 C_6H_{14} + 1,35746 C_6H_6 + 0,55 C_5H_{10} + 0,201 CO_2 + 3,13 CH_4 + 0,2739 C_2H_4 + 1,598 CO + 0,22 H_2$	(21) °
$C_6H_6O_6 \rightarrow CO_2 + H_2O + C_5H_4O_3$	(22) °

Conclusão.

° Caminho de Reação Sugerido por Ranzi et al (2008)

\* Caminho de Reação Sugerido por Zhang et al (2014)

\*\* Caminho de Reação Sugerido por Huang et al (2010)

Fonte: Adaptado de Ranzi et al, Zhang et al, Huang et al

Os parâmetros cinéticos das reações apresentadas na Tabela 4 estão especificados a continuação na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros Cinéticos das Reações da Pirólise Primária

Reação	Parâmetros Cinéticos
$r = k * C_{reativo}^n$	$k_i = A_{o,i} * \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right); A_o = s^{-1}; E_a=[J/mol]$
Eq. (1)	$k_1 = 1.5949 * 10^{19} * \exp(-252300/RT)$
Eq. (2)	$k_2 = 8 * 10^7 * \exp(-133900/RT)$
Eq. (3)	$k_3 = 8 * 10^7 * \exp(-133900/RT)$
Eq. (4)	$k_4 = 4 * TEMP * \exp(-133900/RT)$
Eq. (5)	$k_5 = 1 * 10^{18} * \exp(-246500/RT)$
Eq. (6)	$k_6 = 2,6 * 10^{11} * \exp(-145700/RT)$
Eq. (7)	$k_7 = 1,0 * 10^{10} * \exp(-138100/RT)$
Eq. (8)	$k_8 = 3 * TEMP * \exp(-46000/RT)$
Eq. (9)	$k_9 = 9.6 * 10^8 * \exp(-107600/RT)$
Eq. (10)	$k_{10} = 1.5 * 10^9 * \exp(-143800/RT)$
Eq. (11)	$k_{11} = 3.5 * 10^{14} * \exp(-194000/RT)$
Eq. (12)	$k_{12} = 0.17 * \exp(-20200/RT)$
Eq. (13)	$k_{13} = 2.35 * 10^{15} * \exp(-348108,8/RT)$
Eq. (14)	$k_{14} = 1.49 * 10^{14} * \exp(-3637773,6/RT)$
Eq. (15)	$k_{15} = 1.773 * 10^{13} * \exp(-297600/RT)$
Eq. (16)	$k_{16} = 3.667 * 10^{13} * \exp(-284500/RT)$
Eq. (17)	$k_{17} = 5.97 * 10^{12} * \exp(-317700/RT)$
Eq. (18)	$k_{18} = 4.29 * 10^{11} * \exp(-151280/RT)$

Continua...

Tabela 5 – Parâmetros Cinéticos das Reações da Pirólise Primária

Reação	Parâmetros Cinéticos
Eq. (19)	$k_{19} = 4.29 * 10^{11} * \exp(-151280/RT)$
Eq. (20)	$k_{20} = 4.29 * 10^{11} * \exp(-151280/RT)$
Eq. (21)	$k_{21} = 1.7 * 10^4 * \exp(-92450/RT)$
Eq. (22)*	$k_{22} = 4.29 * 10^{11} * \exp(-151280/RT)$

Conclusão.

\*Parâmetro Cinético Assumido por Falta de Dados na Literatura, correlacionado com Eqs. (18), (19), (20).

Fonte: Adaptado de Ranzi et al (2008)

### 3.2.2 Reações da Pirólise Secundária

As reações de pirólise secundária propostas para a decomposição do alcatrão pirolítico a gases e outros componentes são apresentadas na Tabela 6. Neste trabalho se considera uma *cinética global* da pirólise secundária do alcatrão, como é sugerido por Boroson et al (1989).

Tabela 6 - Reações Usadas Durante a Pirólise Secundária

Reações Pirólise Secundária	Equação
$r = k * C_{reativo}^n$ $k_i = 1.0 * 10^{4.98} * \exp(-93300/RT)$ ; $A_o = s^{-1}$ ; $E_a = [J/mol]$ Boroson et al. (1989)	
$Xilose \rightarrow 2,6666 H_2O + 0,3333 CO + 1,3333 C + 0,3333 CH_3COCH_2OH +$ $0,3333 Furfural + 0,3333 CH_3COOH$	(23)
$Hidroximetilfurfural \rightarrow 0,45454 C_7H_8 + 1,81818 CO + 0,181817 H_2O$	(24)
$Furfural \rightarrow 2 CO + 0,5 C_3H_4 + 0,5 C_5H_2 + 0,25 C_2H_4$	(25)
$C_4H_7NO \rightarrow 0,4 HCN + 0,4 NH_3 + 0,1 C_3H_3N + 0,1 C_3H_5N + 0,1 H_2O$ $+ 0,7 CO + 0,1 CO_2 + 1,1 C_2H_4$	(26)
$C_4H_5NO_2 \rightarrow 0,5 CO_2 + 0,5 CO + 0,4 HNCO + 0,8 C_2H_4 + 0,4 HCN$ $+ 0,1 H_2O + 0,1 C_3H_5N + 0,1 C_3H_3N$	(27)
$C_3H_4 O_2 \rightarrow CO_2 + C_2H_4$	(28)
$C_8H_8O \rightarrow CO + 0,25 C_2H_4 + 0,5 C_6H_6 + 0,5 C_7H_8$	(29)
$\acute{A}cido ac\u00e9tico \rightarrow CO + H_2 + 0,25 CH_4 + 0,5 CH_2O_2 + 0,25 C$	(30)
$C_6H_5OH \rightarrow 0,125 CO_2 + 0,25 C_2H_4 + 0,875 C + 0,5 C_5H_6 + 0,75 CO +$ $0,5 C_2H_2 + 0,25 CH_4$	(31)

Continua...

Tabela 6 – Reações Usadas Durante a Pirólise Secundária

Reações Pirólise Secundária	Equação
$CH_3(CO)CH_3 \rightarrow CO + 0,25 C_2H_4 + 0,5 CH_4 + 0,5 C_2H_6$	(32)
$H_3COOH \rightarrow 0,5 CO + 0,25 C_2H_4 + 0,5 CO_2 + 0,5 H_2O + 0,5 CH_4$	(33)
$C_4H_8OS \rightarrow CH_3SH + C_2H_4 + CO$	(34)
$OCHCHO \rightarrow 1,5 CO + 0,5 H_2 + 0,5 CH_2O$	(35)
$C_2H_5OH \rightarrow 0,5 C_2H_4 + 0,5 H_2O + 0,125 CO_2 + 0,25 CO + 0,625 CH_4$	(36)
$CH_3OH \rightarrow 2 CO + 0,8 H_2 + 0,2 CH_3OCH_3 + 0,2 H_2O + 0,2 CH_4 + 0,2 CO_2$	(37)
$CH_3CHO \rightarrow 0,2 H_2 + CO + 0,5 CH_4 + 0,25 C_2H_4$	(38)
$Levoglucosano \rightarrow CO + 1,25 H_2O + 0,5 CH_3CHO + 0,125 C_2H_4 + 0,25 C +$ $0,25 C_3H_4O_2 + 0,25 HAA + 0,25 CH_3HCOCH_2OH +$ $0,25 Hidroximetilfurfural + 0,25 CH_2O$	(39)

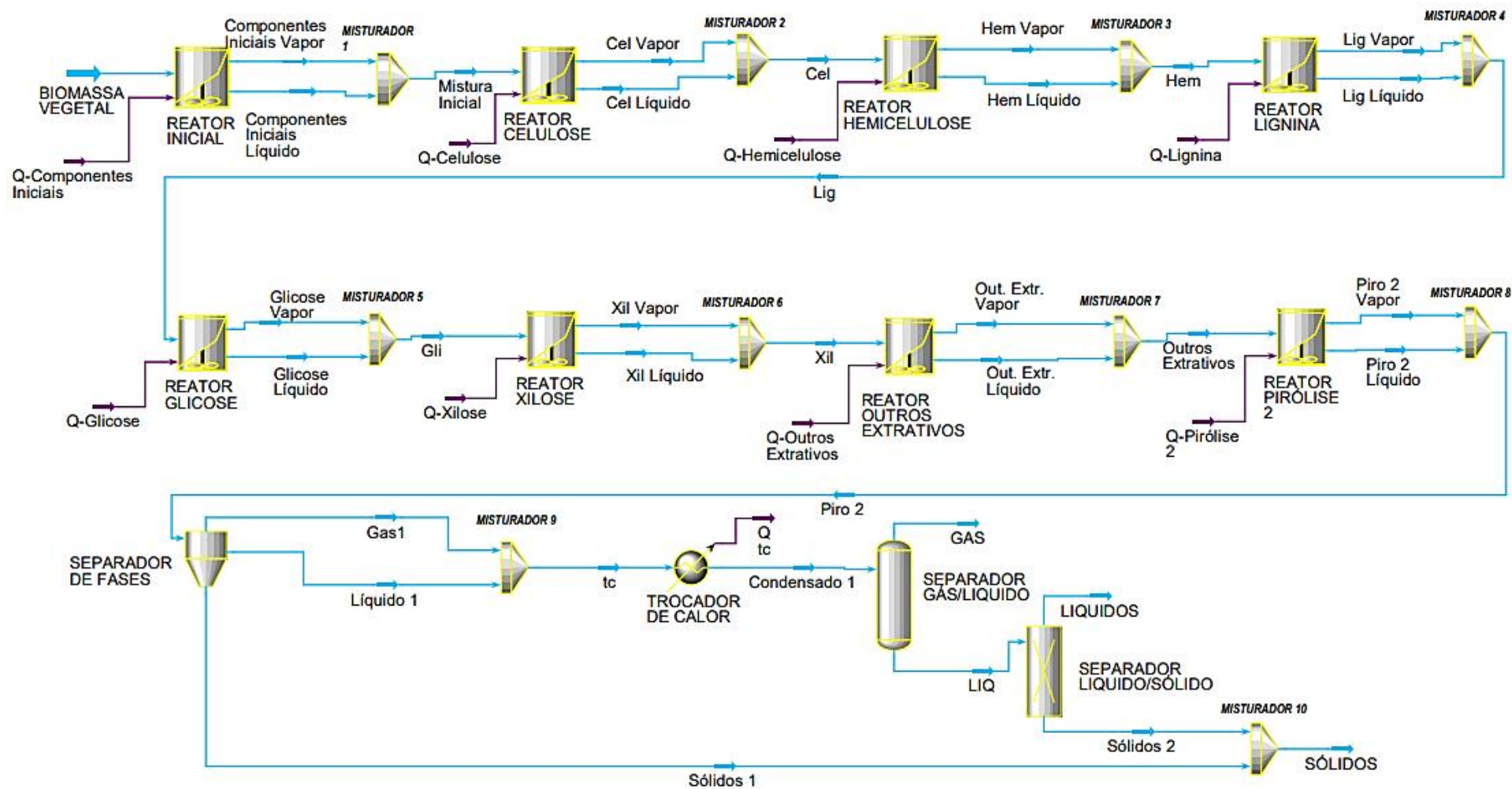
*Conclusão.*

Fonte: Adaptado de Ranzi et al (2008)

### 3.3 Desenvolvimento do Processo

No processo real de pirólise todas as reações ocorrem em um único reator. No entanto, na simulação do processo no UNISIM® (versão didática para fins educativos) não é possível programar todas as reações em um reator único devido ao grande número de equações, então se decidiu dividi-las em blocos de reações paralelas, cada bloco ocorrendo em um reator. Todos os reatores foram dimensionados com o mesmo volume reacional, para garantir o mesmo tempo de residência para todas as reações. Testes iniciais foram feitos com variação da quantidade de reatores, o que permitiu conferir que esta modificação não altera os resultados. Ao fim da série de reatores foi programado um sistema de separação. O fluxograma do processo está representado na Figura 4.

Figura 4 - Fluxograma Processo de Pirólise Rápida de Biomassa Vegetal no UNISIM ®



Fonte: Elaboração Própria no UNISIM ®

A sequência do processo representada no fluxograma da Figura 4 inicia com a alimentação do primeiro reator com a biomassa de tipo vegetal que se deseja simular. Os seguintes reatores representam a decomposição térmica dos componentes primários e secundários dessa biomassa, na ordem consecutiva de: celulose, hemicelulose, lignina, glicose, xilose, outros extrativos, e por último os componentes restantes correspondentes à pirólise secundária. Isto acontece de acordo com a ordem das reações que foram apresentadas nas Tabelas 4 e 6. Finalmente é representado o sistema de separação de gases, líquidos e sólidos, o que permitirá avaliar os rendimentos mássicos dessas fases no final do processo, prestando maior atenção ao rendimento da fase líquida, - pois o objetivo é analisar o processo de pirólise rápida para produção de bioóleos-.

O UNISIM® permite fazer simulações usando reatores CSTR. Para realizar a simulação é preciso definir o tempo reacional de cada reator, que neste caso é igual para todos os reatores envolvidos no processo. Balat et al. (2009) recomendam que o tempo reacional adequando para a temperatura de 500 °C é de 5 segundos. Utilizando estas informações e a densidade mássica calculada pelo simulador UNISIM® a partir da composição da corrente ( $\rho_{corrente}$ ), com a equação 40 é possível determinar o volume do reator para este tempo de reação, considerando uma vazão de biomassa vegetal de 2 kg/h para fins do presente trabalho.

$$(40) \quad VolumeReator = \frac{Q_{ent} * t_{reação}}{\rho_{corrente}}$$

Na simulação é possível definir quais reações ocorrem em cada reator. As reações foram divididas entre os reatores de forma que reações que possuem o mesmo reagente estivessem no mesmo reator, para garantir a competição entre essas reações, como explicado na Tabela 7.

**Tabela 7 - Reatores Utilizados Nesta Simulação**

<b>Grupo</b>	<b>Reações</b>	<b>Reator</b>
Celulose, Hemicelulose e Lignina	1, 2, 5 e 9	INICIAL
Celulose Ativa	2 a 4	CELULOSE
Hemicelulose Ativa	6 a 8	HEMICELULOSE

*Continua...*

Tabela 7 - Reatores Utilizados Nesta Simulação

<b>Grupo</b>	<b>Reações</b>	<b>Reator</b>
Lignina Ativa	10 e 11	LIGNINA
Glicose	12 a 17	GLICOSE
Xilose	23	XILOSE
Outros Extrativos	18 a 22	OUTROS EXTRATIVOS
Pirólise Secundária	24 a 39	PIRÓLISE 2

*Conclusão.*

**Fonte:** Adaptado da simulação no Unisim ® (2019)

Além dos reatores, na sequência é necessário o uso de alguns outros componentes tais como: Os misturadores - cuja função é mesclar duas ou mais correntes em uma só-, os separadores de fases - encarregados de dividir as fases gasosa, líquida e sólida-, e o trocador de calor, que neste caso foi utilizado para resfriar a corrente que segue para o separador gás/líquido.

Por outra parte, é válido esclarecer que o software UNISIM® possui um mecanismo de cálculo sequencial-modular, que permite realizar diversos balanços de massa e energia, usando modelos básicos de operações unitárias. As equações envolvidas no funcionamento interno do Software (sejam elas lineais ou diferenciais), correspondem principalmente a expressões devidas da termodinâmica, da transferência de calor e massa, da cinética química e dos métodos de cálculo numérico em níveis muito aprofundados, fugindo do escopo do presente trabalho para serem apresentadas com detalhe.

## CAPÍTULO IV

### 4. Resultados e Discussões

Neste capítulo são descritos os dados específicos que permitem realizar a simulação computacional do processo de pirólise rápida, tais como os componentes químicos da biomassa na corrente de entrada que terão grande influência sobre os rendimentos e sobre as composições das correntes de saída da planta a ser simulada, permitindo mostrar resultados uma vez realizadas diversas variações na temperatura operacional do processo e testado vários tipos de biomassas, o que leva a estabelecer comparações e fazer algumas análises.

#### 4.1 Composição da Corrente de Entrada (Palha de Milho)

A primeira informação necessária para a implementação do modelo de pirólise no simulador UNISIM® é o conhecimento da composição da biomassa na corrente de entrada da planta simulada. Sabe-se que a composição da biomassa terá grande influência sobre os rendimentos e sobre as composições das correntes de saída da planta. Além das frações de celulose, hemicelulose e lignina é importante conhecer as frações dos componentes em menor quantidade, como por exemplo, extrativos e cinzas.

Em um estudo realizado por Salazar et al. (2005) sobre a Palha de Milho, foi apresentada a análise composicional desta biomassa, a qual será utilizada para realizar a simulação inicial no presente trabalho. Na Tabela 8 são exibidos os valores a serem utilizados em porcentagem de massa do componente por massa total (%).

**Tabela 8 - Análise Composicional da Palha de Milho**

<b>COMPONENTE</b>	<b>(%)</b>
<b>Celulose</b>	41.18
<b>Hemicelulose</b>	57.49
<b>Lignina</b>	14.14
<b>Extrativos</b>	28.53
<b>Cinzas</b>	1.52
<b>Umidade</b>	12.96

**Fonte:** Adaptado de Salazar et al. (2005)

Alguns autores como Ranzi et al. (2008) sugerem que os componentes dos extrativos e cinzas representam menos de 10 % do total da biomassa, e que sendo assim, geralmente são ignorados na caracterização para modelagem ou simulações, porém, o presente trabalho levou em consideração estes valores com o fim de obter maior precisão nos resultados. Tais valores são apresentados nas Tabelas 9 e 10 a continuação.

**Tabela 9 - Análise Composicional dos Extrativos da Palha de Milho**

<b>COMPONENTE</b>	<b>(%)</b>
<b>Glucose</b>	42.1
<b>Xilose</b>	37.1
<b>Arabiose</b>	6.4
<b>Celobiose</b>	3.5
<b>Ácido Glucourômico</b>	1.4
<b>Ácido Acético</b>	4.9

**Fonte:** Adaptado de Salazar et al. (2005)

**Tabela 10 - Análise Composicional das Cinzas da Palha de Milho**

<b>COMPONENTE</b>	<b>(%)</b>
<b>Dióxido de Silício</b>	73.45
<b>Sulfato de Potássio</b>	3.59
<b>Sulfato de Cálcio</b>	1.75
<b>Cloreto de Potássio</b>	13.40

**Fonte:** Adaptado de Salazar et al. (2005)

#### **4.1.1 Simulação Inicial**

Inicialmente, uma simulação foi construída baseada na composição de entrada usando Palha de Milho como biomassa, levando em conta as cinéticas e os parâmetros de processo apresentados anteriormente no terceiro capítulo nas Tabelas 4, 5 e 6. Assim, o tempo de reação foi considerado 5 segundos, a vazão de entrada 2 kg/h, os volumes dos reatores 0.00078 m<sup>3</sup> e a temperatura de reação 500 °C.

Os rendimentos mássicos totais obtidos nesta simulação, nos estados sólido, líquido e gasoso são apresentados na Tabela 11 a seguir.



**Tabela 11 - Rendimentos Mássicos Totais da Palha de Milho**

FASE	(%)
Sólida	25.40
Líquida	53.70
Gasosa	20.90

**Fonte:** Adaptado da simulação no Unisim ® (2019)

Na Tabela 12 é mostrada a composição mássica da fase sólida obtida desta primeira simulação.

**Tabela 12 - Composição da Corrente de Saída Sólida Obtida Nesta Simulação**

COMPONENTE	FRAÇÃO MÁSSICA
Carbono	0.2876
Celulose	0.0016
Celulose Ativa	0.5214
Hemicelulose Ativa	0.0104
Hemicelulose	0.0043
Lignina Ativa	0.0019
Lignina	0.1213
Sulfato de Cálcio	0.0113
Sulfato de Potássio	0.0079
Cloreto de Potássio	0.0045
Dióxido de Silício	0.0278

**Fonte:** Adaptado da simulação no Unisim ® (2019)

Considerando as frações mássicas de saída na fase sólida desta simulação usando Palha de Milho como alimentação é possível verificar a saída de celulose, hemicelulose e lignina nas suas formas originais e ativas que não reagiram. Estes resultados indicam que o tempo reacional escolhido não permite que as reações ocorram em sua total extensão, o que era esperado uma vez que o objetivo da pirólise rápida é a conversão parcial dos componentes para maximizar a fração de óleo obtida.

Por outra parte, a composição mássica da fase líquida obtida nesta simulação é descrita na Tabela 13.

**Tabela 13 - Composição da Corrente de Saída Líquida Obtida Nesta Simulação**

<b>ESPÉCIE QUÍMICA</b>	<b>FRAÇÃO MÁSSICA</b>	<b>ESPÉCIE QUÍMICA</b>	<b>FRAÇÃO MÁSSICA</b>
2 Pirrolidona	0.0004	Ácido fórmico	0.0001
Acetaldeído	0.2286	Furfural	0.0006
Ácido Acético	0.0314	Glioxal	0.0001
Acetona	0.0004	Água	0.2231
Ácido Acrílico	0.0087	Ácido cianídrico	0.0002
Acrilonitrila	0.0001	Hidroximetilfurfural	0.0021
Amônia	0.0006	Ácido isocianídrico	0.0008
Benzeno	0.0079	Metano	0.0002
Propionitrila	0.0377	Metanol	0.0001
Dióxido De Carbono	0.0373	Metional	0.0012
Ciclopentano	0.1695	Anidrido itacônico	0.0531
Glicose	0.0015	N-hexano	0.0002
Levogluosano	0.0005	Fenol	0.0022
Dimetil Éter	0.0712	P-tolual	0.0016
Etanol	0.0042	Succinimida	0.0012
Formaldeído	0.0012	Tolueno	0.1122

**Fonte:** Adaptado da simulação no Unisim ® (2019)

É importante ressaltar que o resultado do teor de água obtido nesta corrente (22.31%) está dentro da especificação de óleos de pirólise para uso como combustível de acordo com a norma ASTM D7544-12 (*Standard Specification for Pyrolysis Liquid Biofuel*).

Por conseguinte, na Tabela 14, é descrita a composição mássica da fase gasosa desta simulação.

Tabela 14 - Composição da Corrente de Saída Gasosa Obtida Nesta Simulação

<b>ESPÉCIE QUÍMICA</b>	<b>FRAÇÃO MÁSSICA</b>	<b>ESPÉCIE QUÍMICA</b>	<b>FRAÇÃO MÁSSICA</b>
Acetaldeído	0.0004	Etileno	0.0019
Ácido acético	0.0006	Formaldeído	0.0003
Acetona	0.0001	Glioxal	0.0014
Amônia	0.0002	Ácido cianídrico	0.0329
Benzeno	0.0659	Gás hidrogênio	0.0059
Monóxido de carbono	0.2160	Ácido isocianídrico	0.0001
Dióxido de carbono	0.5004	Metano	0.1333
Ciclopentano	0.0232	Metanol	0.0053
Dimetil éter	0.0006	N-Hexano	0.0070
Etano	0.0240	Tolueno	0.0002
Etanol	0.0002		

**Fonte:** Adaptado da simulação no Unisim<sup>®</sup> (2019)

Verifica-se então a formação de altos teores de monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano. A formação de metano é valorizada pois aumenta o poder calorífico do gás obtido, enquanto que os outros dois reduzem este valor segundo (Nakano, 2009).

Na sequência, é feita a variação da temperatura de reação para esta simulação, mantendo então a composição química da Palha de Milho, o volume dos reatores, o tempo de reação e a vazão de entrada.

#### **4.1.2 Simulação com Modificação da Temperatura de Reação**

Com o fim de avaliar a influência da temperatura nos rendimentos do processo foram realizadas análises a 400, 450, 500, 550 e 600°C. Os rendimentos obtidos em cada simulação estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Variação dos Rendimentos do Processo com a Temperatura

TEMPERTURA	SÓLIDO (%)	LÍQUIDO (%)	GÁS (%)
400 °C	42.20	48.40	09.40
450 °C	32.00	52.30	15.70
500 °C	25.40	53.70	20.90
550 °C	22.70	46.40	30.90
600 °C	20.20	43.20	36.60

**Fonte:** Adaptado da simulação no Unisim ® (2019)

Conforme apresentado na Tabela 15, a distribuição dos rendimentos do processo de pirólise obtidos nas diferentes temperaturas indica que em todas as temperaturas estudadas o produto líquido se apresenta em maior rendimento a 500°C, o que sugere que esta é a temperatura mais adequada para a realização de um processo de pirólise rápida usando a Palha de Milho. No processo a 400°C o produto sólido é obtido em maior rendimento quando comparado às temperaturas mais altas. Observa-se também que o aumento da temperatura promove um aumento gradativo do rendimento do produto gasoso.

As frações mássicas da fase sólida obtidas nestas simulações com variação da temperatura estão descritas na Tabela 16.

Tabela 16 - Composições Mássicas da Fase Sólida Obtidas com Variação na Temperatura

ESPÉCIE	FRAÇÃO MÁSSICA				
	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
<b>QUÍMICA</b>					
Carbono	0.1360	0.2171	0.2876	0.4809	0.6208
Celulose Ativa	0.5523	0.5302	0.5214	0.3859	0.3622
Hemicelulose Ativa	0.0234	0.0131	0.0104	0.0093	0.0000
Hemicelulose	0.0896	0.0701	0.0043	0.0031	0.0000
Lignina Ativa	0.1105	0.1092	0.0019	0.0015	0.0111
Lignina	0.0699	0.0531	0.1213	0.0009	0.0001
Sulfato de Cálcio	0.0055	0.0011	0.0113	0.1007	0.0001
Sulfato de Potássio	0.0016	0.0031	0.0079	0.0005	0.0005
Cloreto de Potássio	0.0056	0.0037	0.0045	0.0113	0.0018
Dióxido de Silício	0.0063	0.0008	0.0278	0.0011	0.0017

**Fonte:** Adaptado da simulação no Unisim ® (2019)

Identifica-se uma tendência de aumento da fração de carvão com o aumento da temperatura de processo. Observa-se que com o aumento da temperatura há maior conversão dos componentes primários: celulose, hemicelulose e lignina originais e ativas. As frações mássicas da fase líquida obtidas nestes testes estão na Tabela 17.

**Tabela 17 - Composições Mássicas da Fase Líquida Obtidas com Variação na Temperatura**

ESPÉCIE QUÍMICA	FRAÇÃO MÁSSICA				
	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
Ácido acético	0.0015	0.0033	0.0314	0.0487	0.0015
Acetaldeído	0.1023	0.1143	0.2286	0.2362	0.2374
Acetona	0.1008	0.1018	0.0104	0.0052	0.0065
Acetol	0.0901	0.1011	0.2097	0.2167	0.2309
Ácido acrílico	0.1004	0.0003	0.0087	0.0004	0.0005
Benzeno	0.0098	0.0087	0.0079	0.0001	0.0001
Dióxido de Carbono	0.0301	0.0299	0.0373	0.0201	0.0001
Dimetil éter	0.0003	0.0000	0.0712	0.0001	0.0001
Levoglucosano	0.0666	0.0539	0.0005	0.0003	0.0001
Glicose	0.1002	0.0101	0.0015	0.0000	0.0000
Etanol	0.0013	0.0029	0.0042	0.0071	0.0092
Ácido fórmico	0.0000	0.0000	0.0001	0.0203	0.0004
Formaldeído	0.1025	0.0044	0.0012	0.0264	0.0267
Glioxal	0.0003	0.0003	0.0001	0.0012	0.1011
Água	0.1132	0.2087	0.2231	0.2368	0.2498
Hidroximetilfurfural	0.0013	0.0024	0.0021	0.0176	0.0085
Metanol	0.0000	0.0898	0.0909	0.1087	0.1099
Anidrido itacônico	0.0005	0.0003	0.0003	0.0004	0.0005
Metional	0.0000	0.0000	0.0012	0.0101	0.0401
P-Tolual	0.0002	0.0001	0.0016	0.0001	0.0000
Fenol	0.0202	0.0222	0.0102	0.0098	0.0017
2 pirrolidona	0.1014	0.1017	0.0034	0.0018	0.0018
Succinimida	0.0619	0.0414	0.0312	0.0215	0.0086
Tolueno	0.0000	0.0101	0.0103	0.0105	0.0108

**Fonte:** Adaptado da simulação no Unisim ® (2019)

Conforme mostrado na Tabela 17, verifica-se que com o aumento da temperatura as frações de água, de alguns álcoois como metanol e etanol, aldeídos como o acetaldeído e cetonas como o acetol tendem a crescer. No entanto, componentes como o levoglucosano, que a temperaturas maiores a 132 °C tem um comportamento de fase líquida segundo (Suuberg, 1998), apresenta uma diminuição paulatina com o incremento da temperatura de reação do processo.

A composição mássica da fase gasosa obtida nestas simulações é descrita na Tabela 18.

**Tabela 18 - Composições Mássicas da Fase Gasosa Obtidas com Variação na Temperatura**

ESPÉCIE QUÍMICA	FRAÇÃO MÁSSICA				
	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
Ácido acético	0.0000	0.0000	0.0006	0.0010	0.0010
Amônia	0.0040	0.0030	0.0002	0.0020	0.0010
Acetaldeído	0.0170	0.0230	0.0004	0.0310	0.0340
Acetona	0.0040	0.0060	0.0001	0.0110	0.0130
Dióxido de carbono	0.4780	0.5220	0.5004	0.4670	0.4350
Monóxido de carbono	0.3310	0.2790	0.2160	0.2460	0.2300
Dimetil éter	0.0000	0.0020	0.0006	0.0040	0.0060
Etanol	0.0000	0.0000	0.0002	0.0010	0.0010
Etileno	0.0330	0.0430	0.0019	0.0610	0.0630
Etano	0.0120	0.0220	0.0240	0.0230	0.0340
Formaldeído	0.0000	0.0000	0.0003	0.0010	0.0010
Glioxal	0.0000	0.0010	0.0014	0.0010	0.0020
Gás hidrogênio	0.0040	0.0040	0.0059	0.0060	0.0080
Metanol	0.0020	0.0020	0.0053	0.0030	0.0040
Metano	0.1100	0.1270	0.1133	0.1280	0.1290
Tolueno	0.0000	0.0000	0.0002	0.0010	0.0010

**Fonte:** Adaptado da simulação no Unisim ® (2019)

Verifica-se que o aumento da temperatura não possui grande impacto na composição da fração gasosa, apenas na sua quantidade, sendo ainda os produtos principais o dióxido de carbono, o monóxido de carbono e o metano.

## 4.2 Simulação com Modificação da Composição da Biomassa

O processo de pirólise rápida pode ser empregado para diversos tipos de biomassas vegetais. Com o objetivo de entender o efeito da alimentação nesse processo decidiu-se então realizar simulações para outros tipos de biomassas, cujas composições químicas que serão úteis para definir as correntes de entrada, estão expressadas em porcentagem de massa de componente por massa total (%) na Tabela 19.

Tabela 19 - Composições de Biomassas a Simular

<b>BIOMASSA</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Hemicelulose (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>	<b>Extrativos (%)</b>	<b>Referência</b>
<b>Palha de Milho</b>	41.18	57.49	14.14	1.52	28.53	(Salazar et al, 2005)
<b>Soja</b>	40.50	51.25	16.66	2.80	29.8	(Reis et al, 2009)
<b>Bagaço de Cana</b>	42.70	26.50	20.50	7	15.2	(Silva, 2008)
<b>Casca de Arroz</b>	31.30	24.30	17.50	18.1	7.7	(Souza et al,2005)
<b>Madeira</b>	39.70	24	24.70	9	10.70	(Menezes, 2013)
<b>Ramas de Algodão</b>	94.0	1.6	2.2	1.2	1.0	(Maluf et al, 2003)

**Fonte:** Adaptado das Referências Citadas (2019)

A alteração da composição da biomassa leva à alteração da densidade da corrente. Como a densidade é utilizada no cálculo do volume do reator é necessário refazer este cálculo para cada biomassa utilizada, para garantir o tempo de residência de 5 segundos. O volume pôde ser calculado de acordo com a Equação (40) da Seção 3.3 do terceiro capítulo, e os resultados estão na Tabela 20. Os processos foram simulados na condição de 500 °C de temperatura.

Tabela 20 - Volumes de Reatores Necessários a Cada Biomassa

BIOMASSA	DENSIDAD (Kg/m <sup>3</sup> )	VOLUME DO REATOR (m <sup>3</sup> )
Palha de Milho	3.563	$7.80 * 10^{-4}$
Soja	5.826	$4.77 * 10^{-4}$
Bagaço de Cana	3.913	$7.10 * 10^{-4}$
Casca de Arroz	7.332	$3.79 * 10^{-4}$
Madeira	3.627	$7.66 * 10^{-4}$
Ramas de Algodão	3.258	$8.53 * 10^{-4}$

Fonte: Adaptado de Unisim ® (2019)

Os rendimentos das frações de sólido, líquido e gás obtidas nessas simulações estão na Tabela 21.

Tabela 21 - Variação dos Rendimentos do Processo com Diferentes Biomassas

BIOMASSA	SÓLIDO (%)	LÍQUIDO (%)	GÁS (%)
Palha de Milho	25.40	53.70	20.90
Soja	22.30	49.80	27.90
Bagaço de Cana	18.50	57.60	23.90
Casca de Arroz	37.80	45.20	17.00
Madeira	28.40	57.90	13.70
Ramas de Algodão	55.00	44.50	00.50

Fonte: Adaptado de Unisim ® (2019)

Observa-se que a biomassa das ramas de algodão gerou grande quantidade de sólido e líquido e pouco gás. Esta biomassa possui grande quantidade de celulose, indicando que pode haver uma relação entre esses parâmetros.

Por outra parte, se evidencia que os maiores rendimentos de líquidos resultam do processo de pirólise rápida para Bagaço de Cana e Madeira, porém, estes tipos de biomassas têm outros usos de maior interesse na atualidade, seja para processos de combustão na indústria



ou para geração de combustíveis líquidos como etanol, produção de açúcar, entre outras aplicações.

Ardila (2015) realizou um trabalho de simulação computacional de pirólise rápida especificamente para o Bagaço de Cana, cujos rendimentos em frações mássicas foram: Sólidos (0.1930), Líquidos (0.4600), Gás (0.3200). Esses valores guardam uma relação próxima com os obtidos na simulação do presente trabalho conforme mostrados na Tabela 21, indicando assim a confiabilidade dos resultados.

Por outro lado, na Tabela 21 também pode se observar que a Palha de Milho, a Soja e a Casca de Arroz apresentam rendimentos líquidos favoráveis no processo, os quais não se distanciam muito dos valores pioneiros do Bagaço de Cana e da Madeira, denotando que resulta conveniente realizar processos de pirólise rápida para produção de bioóleos com este tipo de biomassas, o que poderia trazer grandes utilidades na indústria da região Oeste do Estado do Paraná, devido à grande quantidade de resíduos de Palha de Milho e Soja que são gerados na maior parte do ano e suas aplicações são reduzidas muitas vezes a ser usados simplesmente como adubo.

Na Tabela 22, são descritas as composições mássicas de sólidos dos diferentes tipos de biomassas que foram simulados.

**Tabela 22 - Composições Mássicas da Fase Sólida Obtidas com Variação de Biomassas**

ESPÉCIE QUÍMICA	FRAÇÃO MÁSSICA					
	Palha de Milho	Soja	Bagaço de Cana	Casca de Arroz	Madeira	Ramas de Algodão
<b>Carbono</b>	0.2876	0.2880	0.6320	0.2560	0.6600	0.7100
<b>Celulose Ativa</b>	0.5214	0.0540	0.1230	0.0160	0.7360	0.1150
<b>Hemicelulose Ativa</b>	0.0104	0.0020	0.1060	0.0080	0.5320	0.1000
<b>Hemicelulose</b>	0.0043	0.0060	0.0960	0.0070	0.5670	0.0970
<b>Lignina Ativa</b>	0.0019	0.0120	0.0870	0.0170	0.4560	0.0220
<b>Lignina</b>	0.1213	0.0160	0.0100	0.0150	0.4610	0.0180
<b>Sulfato de Cálcio</b>	0.0113	0.0090	0.0120	0.1670	0.0050	0.0030
<b>Sulfato de Potássio</b>	0.0079	0.1180	0.0150	0.2340	0.0070	0.0020
<b>Cloreto de Potássio</b>	0.0045	0.1030	0.0090	0.3320	0.0130	0.0120
<b>Dióxido de Silício</b>	0.0278	0.1070	0.0070	0.1340	0.0180	0.0060

**Fonte:** Adaptado de Unisim ® (2019)

Observa-se na Tabela 22 que biomassas como a Palha de Milho, a Soja e a Casca de Arroz apresentaram uma grande quantidade de substâncias inorgânicas e menor quantidade de carbono no produto sólido, isso ocorre devido a um maior teor de cinzas na composição de entrada dessas biomassas.

A continuação, na Tabela 23 são expostas as frações mássicas dos componentes da fase líquida obtidas nas simulações feitas para cada tipo de biomassa.

**Tabela 23 - Composições Mássicas da Fase Líquida Obtidas com Variação de Biomassas**

ESPÉCIE QUÍMICA	FRAÇÃO MÁSSICA					
	Palha de Milho	Soja	Bagaço de Cana	Casca de Arroz	Madeira	Ramas de Algodão
Ácido acético	0.0314	0.0660	0.0720	0.0630	0.0610	0.000
Acetaldeído	0.2286	0.0540	0.0610	0.0600	0.0670	0.000
Acetona	0.0104	0.0352	0.0350	0.0540	0.0320	0.0051
Acetol	0.2097	0.0002	0.0002	0.0010	0.0020	0.0001
Ácido acrílico	0.0087	0.0004	0.0004	0.0030	0.0050	0.0000
Benzeno	0.0079	0.0002	0.0010	0.0010	0.0010	0.0000
Dimetil éter	0.0712	0.0457	0.0010	0.0010	0.0010	0.0001
Levoglucozano	0.0005	0.2967	0.3940	0.3700	0.3620	0.0000
Glicose	0.0015	0.0001	0.0020	0.0010	0.0010	0.0000
Etanol	0.0042	0.0650	0.0640	0.0690	0.0550	0.0000
Ácido fórmico	0.0001	0.0001	0.0010	0.0001	0.0010	0.0000
Formaldeído	0.0012	0.0002	0.0560	0.0010	0.0510	0.0000
Glioxal	0.0001	0.0001	0.0007	0.0070	0.0060	0.0000
Água	0.2231	0.1890	0.1980	0.1620	0.1480	0.9910
Hidroximetilfurfural	0.0021	0.0510	0.0500	0.0460	0.0460	0.0000
Metanol	0.0909	0.1010	0.0840	0.0890	0.0830	0.0010
Anidrido itacônico	0.0003	0.0002	0.0004	0.0070	0.0090	0.0000
Metional	0.0012	0.0010	0.0001	0.0020	0.0030	0.0001
P-Tolual	0.0016	0.0018	0.0020	0.0010	0.0010	0.0000
Fenol	0.0102	0.0209	0.0035	0.0109	0.0010	0.0000

*Continua...*

Tabela 23 – Composições Mássicas da Fase Líquida Obtidas com Variação de Biomassas

ESPÉCIE QUÍMICA	FRAÇÃO MÁSSICA					
	Palha de Milho	Soja	Bagaço de Cana	Casca de Arroz	Madeira	Ramas de Algodão
2 pirrolidona	0.0034	0.0043	0.0016	0.0260	0.0320	0.0030
Succinimida	0.0312	0.0410	0.0078	0.0260	0.0320	0.0030
Tolueno	0.0103	0.0390	0.0109	0.0010	0.0001	0.0001

*Conclusão.*

Fonte: Adaptado de Unisim ® (2019)

Pode-se perceber na Tabela 23 que a composição da fase líquida difere pouco umas das outras com exceção da biomassa ramas de algodão, a qual apresentou um alto teor de água. Isso ocorre devido a sua composição ser muito diferente das demais biomassas e à grande presença de celulose, ocasionando uma reação significativa de conversão de celulose em carbono e água, desfavorecendo a conversão da celulose em celulose ativa que é a base de formação para uma série de substâncias presentes na fase líquida. Isto não ocorre nas outras biomassas onde a taxa de conversão da celulose em celulose ativa é muito maior do que a taxa de conversão da celulose em carbono e água

Por último, a Tabela 24 expõe as frações mássicas dos componentes da fase gasosa das diferentes biomassas que foram simuladas.

Tabela 24 - Composições Mássicas da Fase Gasosa Obtidas com Variação de Biomassas

ESPÉCIE QUÍMICA	FRAÇÃO MÁSSICA					
	Palha de Milho	Soja	Bagaço de Cana	Casca de Arroz	Madeira	Ramas de Algodão
Ácido acético	0.0006	0.0010	0.0010	0.0000	0.0010	0.0000
Amônia	0.0002	0.0030	0.0030	0.0020	0.0030	0.0000
Acetaldeído	0.0004	0.0290	0.0250	0.0250	0.0340	0.0000
Acetona	0.0001	0.0080	0.0070	0.0070	0.0070	0.0000

*Continua...*

Tabela 24 – Composições Mássicas da Fase Gasosa Obtidas com Variação de Biomassas

ESPÉCIE QUÍMICA	FRAÇÃO MÁSSICA					
	Palha de Milho	Soja	Bagaço de Cana	Casca de Arroz	Madeira	Ramas de Algodão
<b>Dióxido de carbono</b>	0.5004	0.5110	0.5170	0.5220	0.5070	0.6070
<b>Monóxido de carbono</b>	0.2160	0.2390	0.2390	0.2310	0.2280	0.2820
<b>Dimetil éter</b>	0.0006	0.0030	0.0020	0.0070	0.0030	0.0006
<b>Etanol</b>	0.0002	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0000
<b>Etileno</b>	0.0019	0.0550	0.0550	0.0570	0.0550	0.0060
<b>Etano</b>	0.0240	0.0190	0.0200	0.0220	0.0180	0.0000
<b>Formaldeído</b>	0.0003	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0000
<b>Glioxal</b>	0.0014	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0000
<b>Gás hidrogênio</b>	0.0059	0.0060	0.0070	0.0060	0.00700	0.0180
<b>Metanol</b>	0.0053	0.0060	0.0070	0.0060	0.0060	0.0000
<b>Metano</b>	0.1133	0.1170	0.1410	0.1160	0.1270	0.0860
<b>Tolueno</b>	0.0002	0.0002	0.0002	0.0001	0.0002	0.0001

*Conclusão.***Fonte:** Adaptado de Unisim ® (2019)

As composições mássicas da fase gasosa ou vapor obtidas nas simulações não revelam uma diferença significativa entre as biomassas estudadas sendo as substâncias presentes em maior quantidade o dióxido de carbono, o monóxido de carbono e o metano, resultado igual ao obtido nas simulações feitas anteriormente.

Assim, neste capítulo foi possível obter a temperatura ideal para realizar o processo de pirólise rápida usando Palha de Milho como biomassa, e foram obtidos os valores dos rendimentos do processo para diferentes tipos de biomassas nas fases líquida, sólida e gasosa, o que permite estabelecer conclusões que serão dadas a conhecer no capítulo 5.

## CAPÍTULO V

### 5. Conclusões e Sugestões para Futuros Trabalhos na Área

Este capítulo contém as conclusões finais sobre este trabalho e sugestões para futuras pesquisas na área de pirólise de biomassas vegetais para produção de bioóleos e simulações computacionais relacionadas a esse processo.

#### 5.1 Conclusões

Neste trabalho foi possível discutir sobre a simulação computacional do processo de pirólise rápida de biomassas vegetais no software UNISIM® com base nas equações cinéticas encontradas na literatura.

O estudo realizado para a Palha de Milho com a variação da temperatura demonstrou que a 500°C é obtido o maior rendimento do produto líquido. Como no processo de pirólise rápida se objetiva a obtenção de produtos na fase líquida, pode-se concluir então, que essa temperatura apresenta a melhor condição para o processo.

Por outra parte, o teor de água na fase líquida obtido para a Palha de Milho (22.31%) está dentro da especificação de óleos de pirólise para uso como combustível de acordo com a norma ASTM D7544-12 (*Standard Specification for Pyrolysis Liquid Biofuel*), o que indica um resultado satisfatório na simulação realizada.

Nos estudos realizados para diversos tipos de biomassas, se evidencia que os maiores rendimentos de líquidos resultam do processo de pirólise rápida para Bagaço de Cana e Madeira. Mesmo que estes tipos de biomassas tenham outros usos de maior interesse na atualidade, se poderia considerar a ideia de produzir bioóleos de alto rendimento mediante processos de pirólise rápida.

Na pesquisa de outros trabalhos da área, constatou-se a confiabilidade dos resultados da simulação computacional após fazer a comparação com os estudos feitos por Ardila (2015) especificamente para o Bagaço de Cana, cujos rendimentos em frações mássicas resultaram próximos aos obtidos na simulação do presente trabalho.

Adicionalmente, pode-se concluir que a Palha de Milho e a Soja apresentam rendimentos líquidos favoráveis no processo, indicando a conveniência de realizar pirólise rápida para produção de bioóleos com este tipo de biomassas que são abundantes na região Oeste do Estado do Paraná na maior parte do ano e cujas aplicações na atualidade são reduzidas maioritariamente a atuar como adubo. Também observou-se que tais biomassas apresentam uma grande quantidade de substâncias inorgânicas e menor quantidade de carbono no produto sólido devido a um maior teor de cinzas na sua composição.

Da mesma forma, foi possível concluir que biomassas com maior teor de celulose geram pouco produto gasoso e verificou-se em todas as simulações realizadas que as frações mássicas predominantes nesse estado correspondem ao monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano.

Finalmente, levando em consideração as informações obtidas no capítulo 4, concluiu-se que esse trabalho pode vir a contribuir e agregar valor aos estudos de simulação computacional de processos de pirólise rápida de biomassas vegetais, da mesma maneira que pode ser útil para o setor industrial, o qual pode fazer uso da pesquisa para aplicações práticas de geração de bioóleos aproveitando os recursos naturais da região, considerando que a simulação prévia de um processo geralmente facilita a avaliação dos custos de capital, além da possibilidade de determinação de matérias primas que possam obter altos rendimentos.

## **5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros**

Com a finalidade de continuar o trabalho realizado, alguns estudos podem ser feitos objetivando-se melhorias e aquisições de novos dados e informações, tais como:

- Realizar análises com variações do tempo de residência (tempo de pirólise) para avaliar os rendimentos dos produtos no final do processo;
- Desenvolver estudos de otimização da pirólise rápida, como o aproveitamento da corrente de gases para geração da energia necessária para alimentar o processo;

- Desenvolver estudos de viabilidade técnico-econômica da planta de pirólise rápida;
- Promover simulações com outros tipos de biomassas vegetais com o fim de descobrir maiores rendimentos de fase líquida.
- Realizar a validação dos dados obtidos neste trabalho mediante bancadas didáticas-experimentais para efeitos de comparação.

## Referências

ARDILA, Y. C. *Gaseificação da Biomassa para a Produção de Gás de Síntese e Posterior Fermentação para Bioetanol: Modelagem e Simulação do Processo*. Tese de Doutorado Unicamp, CAMPINAS (2015). 234 p.

ASTMD 75 44.12. *Standard Specification for Pyrolysis Liquid Biofuel*. Easton, MD: American Society for Testing and Materials. PENSILVÂNIA (2012).

BALAT, M., KIRTAY, E., BALAT, H. *Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems*. *Energy Conversion and Management*, TURKEY (2009), v. 50, n. 12, p. 3147-3157.

BOROSON, M. L., HOWARD, J. B., LONGWELL, J. P., PETERS, W. A. *Product yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars*. *AICHE Journal*, CAMBRIDGE (1989), v. 35, n. 1, p. 120-128.

CARDOSO, A. Z.; ARRUDA, L. D. P.; SILVA, R. N. A. DA. *Desenvolvimento de indicadores para uma planta de ciclohexano via simulação*. Universidade Federal Fluminense, NITERÓI (2014), 149 p.

CORTEZ, L. A. B.; GÓMEZ, E. O. *Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos*. *Energia no meio rural*. (2009). Disponível em: [http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022000000200022&script=sci\\_arttext](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022000000200022&script=sci_arttext) Acesso em: Maio 2018.

CZERNIK, S., BRIDGWATER, A. V. *Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil*. *Energy & Fuels*, EUA (2004), v. 18, n. 2, p. 590-598.

DA SILVA, R. V. S. *Pirólise da torta da mamona como uma opção de destino para este resíduo*. Universidade Federal Fluminense, RIO DE JANEIRO (2014).

DIEBOLD, J. P. *A unified, global model for the pyrolysis of cellulose*. *Biomass and Bioenergy*, OXFORD (1994), v. 7, n. 1-6, p. 75-85.



GANESH, A.; BANERJEE, R. *Biomass Pyrolysis for power generation, a potential technology*. EUA (2001), p. 9-14.

GOMES, M. S. *Produção de bio-óleo através do processo termoquímico de pirólise. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação)* - Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, ARAÇATUBA (2010).

GUEDES, C. *Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina*. SÃO PAULO (2010), v. 33, n. 4, p. 781-786.

HAYES, D. *The feasibility of low CO<sub>2</sub> concentration targets and the role of bio-energy with carbon capture and storage (BECCS)*, EUA (2009).

HONEYWELL. *UniSim® Design User Guide*. EUA (2018). Disponível em: <http://www.honeywell.com>. Último Acesso em: Junho 2019.

HUANG, J., LIU, C., WEI, S., HUANG, X., LI, H. *Density functional theory studies on pyrolysis mechanism of  $\beta$ -D-glucopyranose*. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, (2010), v. 958, n. 1-3, p. 64-70,

KAN, T.; STRESSOV, V.; EVANS, T. *Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters*. SIDNEY (2016), v. 57, p. 1126-1140.

KLASS; DONALD L. *Biomass for renewable energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, SAN DIEGO* (1998).

MALUF, E. e KOLBE, W. *Manual Dados Técnicos do Algodão para a Indústria*, SÃO PAULO (2003), 337 p.

MEIER, D.; ELIOTT, D.; PRETO F. *State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries*. RICHLAND (2013). p. 619-641

MENEZES, R. S., MARTINS, J. C., SAMPAIO, E. V., DOS SANTOS, A. F., & NAGAI, M. A. *Produtividade de biomassa em sistemas agroflorestais e tradicionais no Cariri Paraibano. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi*, JOÃO PESSOA (2013).

MENG, A., ZHOU, H., QIN, L., ZHANG, Y., LI, Q. *Quantitative and kinetic TG-FTIR investigation on three kinds of biomass pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, BEIJING (2013), v. 104, n. 0, p. 28-37.

MOHAN, D.; PITTMAN, C.; STEELE, P. *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. MISSISSIPPI* (2006), v. 3, p. 848-889

NAKANO, S., OKAMURA, A., SAKURAI, N., SUZUKI, M., TOJO, Y., & YAMANO, N. *The Measurement of CO<sub>2</sub> Embodiments in International Trade*. TOKIO (2009).

PARADELA, F. et al. *Study of the slow batch pyrolysis of mixtures of plastics, tyres and forestry biomass wastes. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, LISBOA (2009), v. 85, n 1-2, p. 392-398.

PEDROZA, M. M.; DE SOUSA, J. F.; PEDROZA, C M. *O Processo de Pirólise como Alternativa para o Aproveitamento do Potencial Energético de Lodo de Esgoto - Uma Revisão. Revista Liberato. NOVO HAMBURGO* (2011) v. 12, p. 01-20.

PISKORZ, J.; SCOTT, D. S.; RADLEIN, D. *Composition of oils obtained by fast pyrolysis of different woods. WASHINGTON* (1988). p. 167-178.

RANZI, E, et al. *Chemical kinetics of biomass pyrolysis. Energy & Fuels*, EUA (2008), v. 22, n 6, p. 4292-4300.

REIS, M.S.; VASCONCELOS, E.S.; SEDYIAMA, T., & CRUZ, C. D. *Qualidade fisiológica de sementes de cultivares e linhagens de soja no Estado de Minas Gerais. BELO HORIZONTE* (2009). p. 307-312.

ROCHA, J. D.; MESA PÉREZ, J. M. CORTEZ, LAB *Aspectos Teóricos e práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Alcool, SÃO PAULO* (2004), p. 12-16.

ROY, C. et al. *Multiphase structure of bio-oils*. *Energy & Fuels*, EUA (2006), v. 20, n 1, p. 364-375.

SALAZAR, R. F. S.; SILVA, G. L. P.; SILVA, M. L. C. P. *Estudo da composição da palha de milho para posterior utilização como suporte na preparação de compósitos*. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Unicamp, SÃO PAULO (2005).

SÁNCHEZ, C. *Apostila do curso de Tecnologia de Gaseificação de Biomassa – IM 338*. Curso de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Campinas, UNICAMP. (2003).

SHUANGNING, X; SHAHBAZI, A. *Bio-oil production and upgrading research: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, NORTH CAROLINA (2012), v. 16, n 7, p. 4406-4414.

SILVA, A. M.; BENTES, M. A.; MEDRADO, S. B.; CARVALHO JÚNIOR, J. A. *Estudo da utilização da biomassa em substituição parcial ao carvão mineral na fabricação do coque na coqueira da CSN*. *Revista Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, SÃO PAULO (2008), v. 5, n. 1, p. 40-45.

SOMESHWAR, A.V. *Wood and combination wood-fired boiler ash characterization*. *Journal of Environmental Quality*, EUA (1996), v. 25, n 5, p. 962-972.

SOUZA, R. C. R.; SEYE, O.; SANTOS, E. C. S.; MORAIS, M. R.; DINIZ, J. T. A.; BARROS, A. O.; BARROSO, L. N. *Estudo do aproveitamento de biomassa para produção de eletricidade no Estado de Roraima: relatório final*, MANAUS (2005). 43 p.

STANLEY, J. et al. *Methods and apparatuses for preparing upgraded pyrolysis oil*. Patent No 8,546,635, EUA (2013).

SUUBERG, E.; LEE, D.; LARSEN, J. *Temperature dependence of crosslinking processes in pyrolysing coals*. BETHLEHAM, (1985), v.64, p.1668-1671.

SUUBERG, E.; OJA, V. *Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation of d-Glucose, d-Xylose, Cellobiose, and Levoglucosan*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, EUA (1998), v. 44, n. 1, p. 26-29.

TAN, L. L. LI, C.-Z. *Formation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part I. Effects of reactor configuration on the determined yields of HCN and NH<sub>3</sub> during pyrolysis.* *Fuel*, AUSTRALIA (2000). v. 79, n. 15, p. 1883-1889.

ZHANG, Y., LIU, C.XIE, H. *Mechanism studies on  $\beta$ -d-glucopyranose pyrolysis by density functional theory methods.* *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, NANYANG (2014), v. 105, n. 0, p. 23-34.