



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

NAHIEH TOSCANO MIRANDA

INVESTIGAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA PRODUÇÃO DE BIO-
ÓLEO E BIOCHAR A PARTIR DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR MEIO DE
SIMULAÇÃO E APLICAÇÃO EM PLANTA PILOTO

INVESTIGATION ABOUT OPERATIONAL CONDITIONS FOR BIO-OIL AND
BIOCHAR PRODUCTION FROM SUGARCANE BAGASSE THROUGH SIMULATION
AND APPLICATION IN PILOT PLANT

CAMPINAS

2018

NAHIEH TOSCANO MIRANDA

INVESTIGAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA PRODUÇÃO DE BIO-
ÓLEO E BIOCHAR A PARTIR DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR MEIO DE
SIMULAÇÃO E APLICAÇÃO EM PLANTA PILOTO

INVESTIGATION ABOUT OPERATIONAL CONDITIONS FOR BIO-OIL AND
BIOCHAR PRODUCTION FROM SUGARCANE BAGASSE THROUGH SIMULATION
AND APPLICATION IN PILOT PLANT

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 School of Chemical Engineering of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Chemical Engineering.

Orientadora: PROF(A). DR(A). MARIA REGINA WOLF MACIEL

Co-orientador: PROF. DR. RUBENS MACIEL FILHO

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA NAHIEH
TOSCANO MIRANDA, E ORIENTADA PELA
PROF(A). DR(A). MARIA REGINA WOLF
MACIEL

CAMPINAS

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): FAPESP, 2016/18546-8
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2775-8079>

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

M672i Miranda, Nahieh Toscano, 1993-
Investigação das condições operacionais para produção de bio-óleo e biochar a partir de bagaço de cana-de-açúcar por meio de simulação e aplicação em planta piloto / Nahieh Toscano Miranda. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.

Coorientador: Rubens Maciel Filho.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Pirólise. 2. Bio-óleo. 3. Plantas piloto. 4. Simulação de processos. 5. Bagaço de cana. I. Maciel, Maria Regina Wolf, 1955-. II. Maciel Filho, Rubens, 1958-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Investigation about operational conditions for bio-oil and biochar production from sugarcane bagasse through simulation and application in pilot plant

Palavras-chave em inglês:

Pyrolysis

Bio-oil

Pilot plants

Process simulation

Sugarcane bagasse

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Maria Regina Wolf Maciel [Orientador]

Adriano Pinto Mariano

Eduardo Augusto Caldas Batista

Data de defesa: 31-07-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Nahieh Toscano Miranda e
aprovada em 31 de julho de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

PROFA. DRA. MARIA REGINA WOLF MACIEL
FEQ/UNICAMP

PROF. DR. ADRIANO PINTO MARIANO
FEQ/UNICAMP

PROF. DR. EDUARDO AUGUSTO CALDAS BATISTA
FEA/UNICAMP

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida
acadêmica da aluna.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha querida mãezinha Elaine Toscano Miranda, que está lutando contra um câncer durante o meu mestrado e, ainda assim, é a pessoa mais forte que eu poderia ter na minha vida. Por também já ter passado por tudo isso na pós-graduação, ela me incentivou a realizar meu sonho e a seguir esse caminho da pesquisa, mostrando que na vida temos desafios, mas eles podem ser superados se tivermos perseverança. Foi com a luta dela que eu aprendi que tudo é possível e que nunca devemos desistir de viver e de lutar.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus, porque sem Ele, eu não teria chego até aqui. Agradeço por toda proteção e oportunidade concedidas. A força que me proporcionou foi essencial para continuar nessa caminhada. Obrigada, meu Deus por ter me dados forças para lutar pelo meu mestrado ao mesmo tempo em que lutamos pela saúde da minha querida mãezinha!

Aos meus pais, Cláudio José Miranda e Elaine Toscano Miranda, muito obrigada por terem confiado no meu sonho, me dando todo apoio necessário, tanto emocional quanto financeiro. Se não fosse vocês me ajudando por 1 ano e 4 meses sem bolsa, hoje eu não estaria aqui conquistando mais esse título. Meus avós, Antônio Toscano e Laura, também merecem o meu agradecimento pela torcida durante essa jornada. Tios e primos que torceram por mim, também agradeço de coração. Tio Dé, tia Lela e meus queridos priminhos Francisco e José merecem um agradecimento especial por terem sido e serem minha base campineira, me dando apoio e alegria nessa caminhada. Amo vocês!

À minha mãe, em especial, eu agradeço, por ter sido e ser forte e que mesmo lutando contra um câncer durante o meu mestrado, ela consegue ser mais forte que eu, me incentivando a continuar e realizar meus sonhos. Se hoje estou seguindo esse caminho, eu devo tudo a ela pelo ótimo exemplo de Doutora que me passaste.

Aos meus irmãos, Víctor e Vinícius, por sempre me ensinarem o que é o amor verdadeiro entre irmãos, aquele que cuida, confia e conforta. Eu espero estar sendo um bom exemplo. Amo vocês, meus pequenos!

Ao meu namorado, Andrei, por toda paciência durante esse tempo todo, toda compreensão e companheirismo. Se não fosse você me ouvindo todos os dias e me acalmando com as suas compreensivas palavras, eu não chegaria até aqui. Ter você ao meu lado nessa caminhada foi essencial. Seus ensinamentos de Engenheiro Mecânico me ajudaram a concluir muitas teorias. Sua força abrindo válvulas e fechando o silo de alimentação também não devem ser ações esquecidas. Muito obrigada pela companhia nos finais de semana de trabalho. Muito obrigada! Eu te amo!

À minha orientadora, Profa. Dra. Maria Regina, muito obrigada por ter confiado em meu trabalho apesar de eu ter vindo de outra instituição e outro curso. Obrigada por ter confiado esse projeto em minhas mãos, envolvendo parte computacional e experimental. Não tenho palavras para agradecer sobre o quão essencial foi sua orientação para esta dissertação. Você é um exemplo de profissional dedicada e

persistente, que quero levar para sempre comigo. Espero poder ser digna de dar continuidade a todos os seus ensinamentos. A Engenharia Química tornou-se mais radiante para mim após eu ter tido o privilégio de aprender com a senhora. Muito obrigada por tudo!

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Rubens, muito obrigada por todos os ensinamentos, orientação e dedicação ao trabalho. Você é um exemplo de profissional e pessoa que não há igual. Levarei seu carisma e paciência para com a pesquisa para sempre comigo. Junto à Profa. Maria Regina, vocês são exemplos de profissionais e professores, que faz com que os alunos realizem os sonhos de forma tão eficiente.

Ao Prof. Dr. Jaiver Figueroa (UFMA), por toda ajuda com a planta piloto por meio de mensagens e ligações. Mesmo com toda essa distância, se dispôs a solucionar as minhas principais dúvidas que surgiram ao mexer com a planta. Muito obrigada por todas as conversas, foram enriquecedoras para o melhor entendimento de funcionamento dessa planta piloto de processos termoquímicos.

Às minhas queridas amigas que fiz no LOPCA e quero levar para a vida: MSc. Bárbara Ciocca, MSc. Bruna Veras e MSc. Emília Savioli. Vocês foram os meus pontos fortes quando tudo parecia desabar. Cada uma de vocês tem um lugar muito especial no meu coração. Muito obrigada por todo companheirismo, força e amizade!

À minha querida amiga, companheira de tema de projeto, MSc. Ingrid Motta, muito obrigada por todas as colaborações, sugestões e discussões na parte computacional. Muito obrigada por todos os trabalhos em conjunto!

Aos meus alunos de iniciação científica, Daniel Fernandes e Lucas Maciel, por todo apoio, ajuda, dedicação e comprometimento com o meu projeto de mestrado. Trabalhar com a planta piloto de pirólise sem vocês não seria a mesma coisa. Toda ajuda foi extremamente essencial. Muito obrigada por dividirem comigo todos os momentos de frustração e felicidade a cada passo que alcançávamos na planta piloto!

Ao MSc. Daniel Assumpção do LOPCA, e que agora está nos EUA, um profissional de referência, além de um grande amigo. Muito obrigada por todo auxílio e ensinamentos durante essa caminhada, principalmente, na parte de caracterização da biomassa. Muito obrigada também pelo auxílio na coleta de bagaço na usina e por ter aceitado ir comigo, mesmo sabendo que voltaríamos imundos de pó. Sua colaboração jamais será esquecida!

Ao Jean Leal do LOPCA, outro profissional de referência e muito amigo, que me auxiliou muito, dando sugestões na parte computacional (ele é referência em Aspen

Plus®) e compartilhando ideias para que tudo se tornasse mais simples. Até ideias para a planta piloto ele compartilhou! Muito obrigada!

Ao pós-doc do LOPCA, Dr. Pablo Ortiz, que me auxiliou muito nas etapas iniciais do meu trabalho computacional. Também sou grata pela nossa amizade que se iniciou por meio de uma grande amiga, MSc. Ana Maria Zetti, que deu um grande apoio emocional em toda essa trajetória do mestrado. Ana e Pablo: Muito obrigada por todo apoio e amizade!

Ao Dr. José Cuadros, outro pós-doc do LOPCA, por todas as conversas sobre cinética de pirólise de biomassa, que foram enriquecedoras.

A todos os amigos pesquisadores do LOPCA, muito obrigada pelo companheirismo diário e auxílio no que foi preciso: William, Nayara, Laís, Andressa, Gabriela, Carla, Júnia, Ercília, Fabrícia, Felipe, Larissa e outros que talvez nessa etapa eu não esteja lembrando. Me perdoem. Serei eternamente grata a cada um que me deu forças para continuar nessa caminhada.

Aos funcionários responsáveis pelos laboratórios LOPCA/LDPS/BIOEN/BIOFABRIS: Cristiano (computacional) – muito obrigada por todo auxílio na instalação dos softwares necessários e todo apoio computacional que foi necessário. Ingrid Rocha, André Jardim e Silvana (experimental) – muito obrigada por todo auxílio na instalação da infraestrutura necessária para que a planta piloto de pirólise pudesse ser religada no laboratório Rahoma/FEQ/UNICAMP. Agradeço a Ingrid Rocha, em especial, por todo apoio durante toda trajetória das instalações necessárias na planta piloto, por ser a responsável da parte financeira de todas as empresas que entrei em contato para realizar os procedimentos que eu necessitava.

Ao laboratório LRAC/UNICAMP pelas análises de caracterização da biomassa e dos produtos. Agradecimentos ao Adilson, Lucélia, Eliana, Celso, Hugo e Kelly pela disposição e ajuda com as análises.

À Central Analítica do Instituto de Química/UNICAMP pela caracterização elementar de bio-óleo.

À empresa Bioware (Campinas, SP) pelo auxílio na realização da moagem do bagaço de cana-de-açúcar. Em especial, agradeço o funcionário Robson, com quem tive contato e fez com que essa parceria fosse possível. Todas conversas sobre plantas pilotos de pirólise e sobre o processo em si foram enriquecedoras.

Ao pessoal do lab do Prof. Osvaldir da FEQ: Sidimara e Juliana, muito obrigada por permitir que eu utilizasse o equipamento de análise granulométrica.

Aos membros da Banca Examinadora dessa Dissertação: Titulares: Prof. Dr. Adriano Mariano (FEQ/UNICAMP) e Prof. Dr. Eduardo Batista (FEA/UNICAMP). Suplentes: Prof. Dr. Leonardo Fregolente (FEQ/UNICAMP) e Profa. Dra. Melina Lopes (UNIFAL-MG). Muito obrigada por toda contribuição e disponibilidade!

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)/CAPES – processo n° 2016/18546-8 – pelo apoio financeiro para que esse trabalho fosse realizado, com vigência de abril/2017 a julho/2018. Muito obrigada!

RESUMO

Há uma incessante busca por alternativas aos combustíveis fósseis associados aos impactos ambientais, que sejam seguras, renováveis e limpas. Dentre os vários processos que têm sido estudados e alguns já desenvolvidos em escala piloto, a pirólise da biomassa, visando à produção de combustíveis líquidos e sólidos, tem recebido especial atenção pela importância de mercado. Ressalta-se que o biochar possui ainda aplicações na área de compósitos e materiais. Dentro desse contexto, essa dissertação teve por objetivo investigar as condições operacionais para produção de bio-óleo e biochar, a partir de bagaço de cana-de-açúcar, por meio de simulações computacionais, comissionamento e estudos experimentais em planta piloto de processos termoquímicos. Para realizar todas essas etapas, o bagaço de cana-de-açúcar foi inicialmente caracterizado para identificação de seus componentes pelas análises elementar, imediata e bioquímica, além da análise termoquímica pela técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Esses dados e informações foram utilizados para realizar a simulação do processo pelo simulador comercial Aspen Plus® V8.6, para identificar as condições operacionais (temperatura, pressão e teor de água) e seus impactos nas conversões dos produtos desejados. Após a simulação do processo, foram realizados procedimentos de reinstalação e adaptação de uma planta piloto de gaseificação, contendo um reator de leito fluidizado, para possibilitar a ocorrência do processo de pirólise. A produção de bio-óleo foi comprovada pela análise elementar e FT-IR, e o teor de água foi determinado por Karl Fischer. O biochar, outro produto de grande importância, muito conhecido como negro de fumo, também foi caracterizado por meio de análise elementar, assim como MEV com EDS, DRX, e ASAP/BET, para avaliação do tipo de material formado, correlacionando-o com as condições operacionais. Portanto, a adaptação proposta nessa dissertação foi realizada de forma eficiente. A intenção desse trabalho foi contribuir com a área de busca por combustíveis alternativos e renováveis, principalmente fazendo uso da matéria-prima bagaço de cana-de-açúcar, que é importante para o Brasil, mas que não tem sido considerado em pesquisas internacionais com a necessária intensidade por não ser matéria-prima abundante em países do Bloco Europeu, Estados Unidos e Japão, países com tradição em pesquisa neste assunto. Esta pesquisa permitiu identificar as condições operacionais mais favoráveis para desenvolver o processo de produção de bio-óleo e biochar em escala piloto: 500 – 600 °C, 3,1 a 3,5 kg/h de alimentação de bagaço de cana-de-açúcar e 25 – 28 L/min de

vazão de ar para fluidização do leito. Já na simulação do processo de pirólise, conseguiu-se verificar que temperaturas mais amenas e pressões mais altas favorecem a produção de líquidos, e o contrário favorece a produção de gases. Como a planta piloto não dispõe de dispositivos para alterar a sua pressão, a temperatura foi considerada a variável mais significativa na distribuição dos produtos, além do tamanho de partículas da biomassa alimentada e seu teor de umidade, e a vazão de ar alimentado. Pesquisas como estas auxiliam no desenvolvimento de projetos de unidades com capacidades de produção maiores, com maiores produtividades e seletividade nos produtos desejados.

Palavras-Chave: Pirólise, bio-óleo, biochar, simulação, planta piloto, bagaço de cana-de-açúcar.

ABSTRACT

There is an incessant search for alternatives to fossil fuels associated with environmental impacts that have to be safe, renewable, and clean. Among the several processes that have been studied and some already developed in a pilot scale, pyrolysis of biomass, for the production of liquid and solid fuels, has received special attention due to market importance. Note that biochar still has applications in the area of composites and materials. In this context, this dissertation aimed at investigating the operating conditions for the production of bio-oil and biochar from sugarcane bagasse by computational simulations, commissioning and experimental studies in a thermochemical processes pilot plant. To perform all these steps, the sugarcane bagasse was initially characterized to identify its components by ultimate, proximate and biochemical analyses, as well as the thermochemical analysis by differential scanning calorimetry (DSC). These data were used to perform the simulation of the process by the commercial simulator Aspen Plus® V8.6, to identify the operating conditions (temperature, pressure, and moisture content) and their impacts on the conversions of the desired products. After the simulation of the process, procedures were performed for the reinstatement and adaptation of a gasification pilot plant, containing a fluidized bed reactor, to enable the pyrolysis process to occur. The production of bio-oil was proved by ultimate and FT-IR analysis, and the water content was determined by Karl Fischer. Biochar, another product of great importance, also known as carbon black, was also characterized by ultimate analysis, as well as SEM with EDS, XRD, and ASAP/BET, to evaluate the type of material formed, correlating it with the operational conditions. Therefore, the adaptation proposed in this dissertation was successfully performed. The intention of this work was to contribute to the search for alternative and renewable fuels, mainly by making use of the raw material sugarcane bagasse, which is important for Brazil, but which has not been considered in international research with the necessary intensity because this raw material is not abundant in countries of the European Bloc, United States and Japan, countries with a tradition in research in this subject. This research allowed to identify the most favorable operating conditions to develop the process of production of bio-oil and biochar in pilot scale: 500 – 600 °C, 3.1 to 3.5 kg/h of sugarcane bagasse feeding, and 25 – 28 L/min of air flow for bed fluidization. In the simulation of the pyrolysis process, it was possible to verify that milder temperatures and higher pressures favor the production of liquids, and the

opposite favors the production of gases. Since the pilot plant does not have devices to change its pressure, the temperature was considered the most significant variable in the products distribution, besides the biomass particle size and its moisture content, and the air flow. This research assists the development of unit projects with larger production capacities, with greater productivities and selectivity in the desired products.

Keywords: Pyrolysis, bio-oil, biochar, simulation, pilot plant, sugarcane bagasse.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DOS PRINCIPAIS TÓPICOS A SEREM ABORDADOS NESTA DISSERTAÇÃO.....	46
FIGURA 2 – PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR DOS 10 PAÍSES MAIS PRODUTORES EM 2016 (FAO, 2016) ...	52
FIGURA 3 – CINCO <i>COMMODITIES</i> MAIS PRODUZIDAS EM TODO O MUNDO DE 1961 A 2016 (FAO, 2016).....	61
FIGURA 4 – ANÁLISES NECESSÁRIAS PARA CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	95
FIGURA 5 – BAGAÇO EXPOSTO PARA SECAR DENTRO DO LABORATÓRIO	96
FIGURA 6 – BAGAÇO EXPOSTO AO AR LIVRE, COM INCIDÊNCIA SOLAR DIRETA PARA SECAGEM	97
FIGURA 7 – ANALISADOR DE UMIDADE POR INFRAVERMELHO, MODELO IV 2000 – GEHAKA.....	97
FIGURA 8 – AGITADOR ELETROMAGNÉTICO PARA GRANULOMETRIA – BERTEL.....	100
FIGURA 9 – PICNOMETRIA COM GÁS HÉLIO – DENSIDADE – LRAC	101
FIGURA 10 – ANALISADOR ELEMENTAR MODELO VARIO MACRO CUBE	106
FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO DO EXTRATOR <i>SOXHLET</i>	109
FIGURA 12 – CARTUCHO DE EXTRAÇÃO NO APARATO DE SOXHLET	111
FIGURA 13 – TUBOS DE ENSAIO COM BAGAÇO (SEM EXTRATIVOS) COM SOLUÇÃO ÁCIDA	112
FIGURA 14 – PAPEL FILTRO NO FUNIL NA ETAPA DE HIDRÓLISE DO BAGAÇO	113
FIGURA 15 – CADINHO CONTENDO PAPEL FILTRO COM SÓLIDOS RETIDOS	114
FIGURA 16 – EQUIPAMENTO DE DSC DISPONÍVEL NO LDPS ACOPLADO AO RESERVATÓRIO DE NITROGÊNIO LÍQUIDO PARA RESFRIAMENTO DO FORNO	123
FIGURA 17 – RESULTADOS DA ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO BAGAÇO BRUTO – DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULA	127
FIGURA 18 – RESULTADOS DA ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO BAGAÇO MOÍDO – DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULA	129
FIGURA 19 – ANÁLISE IMEDIATA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BASE SECA).....	131
FIGURA 20 – ANÁLISE ELEMENTAR DO BAGAÇO	132
FIGURA 21 – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O FURFURAL	134
FIGURA 22 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO 5-HMF	135
FIGURA 23 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO.....	136
FIGURA 24 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DA GLICOSE	137
FIGURA 25 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DA ARABINOSE.....	137
FIGURA 26 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DA XILOSE.....	138
FIGURA 27 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DA CELOBIOSE	138
FIGURA 28 – COMPOSIÇÃO BIOQUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	140
FIGURA 29 – ANÁLISE DE DSC DO BAGAÇO COM RAMPA DE AQUECIMENTO DE 2,5 °C/MIN.....	141
FIGURA 30 – ANÁLISE DE DSC DO BAGAÇO COM RAMPA DE AQUECIMENTO DE 5 °C/MIN.....	142
FIGURA 31 – ANÁLISE DE DSC DO BAGAÇO COM RAMPA DE AQUECIMENTO DE 10 °C/MIN.....	142
FIGURA 32 – ANÁLISE DE DSC DO BAGAÇO COM RAMPA DE AQUECIMENTO DE 15 °C/MIN.....	143
FIGURA 33 – ANÁLISE DE DSC DO BAGAÇO COM RAMPA DE AQUECIMENTO DE 20 °C/MIN.....	143
FIGURA 34 – CURVA DE CONVERSÃO PELA TEMPERATURA DO PRIMEIRO PICO NAS 5 TAXAS DE AQUECIMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	145

FIGURA 35 – CURVA DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO PELA CONVERSÃO DO PRIMEIRO PICO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	145
FIGURA 36 – CURVA DE CONVERSÃO POR TEMPO DO PRIMEIRO PICO DE DEGRADAÇÃO DO BAGAÇO EM 8 TEMPERATURAS	146
FIGURA 37 – CURVA DE TEMPO PELA TEMPERATURA DO PRIMEIRO PICO EM 3 CONVERSÕES DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	146
FIGURA 38 – CURVA DE CONVERSÃO PELA TEMPERATURA DO SEGUNDO PICO NAS 5 TAXAS DE AQUECIMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	147
FIGURA 39 – CURVA DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO PELA CONVERSÃO DO SEGUNDO PICO DE DEGRADAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	147
FIGURA 40 – CURVA DE CONVERSÃO POR TEMPO DO SEGUNDO PICO EM 6 TEMPERATURAS DE DEGRADAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	148
FIGURA 41 – CURVA DE TEMPO PELA TEMPERATURA DO SEGUNDO PICO EM 8 CONVERSÕES DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	148
FIGURA 42 – CURVA DE CONVERSÃO PELA TEMPERATURA DO TERCEIRO PICO NAS 5 TAXAS DE AQUECIMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	149
FIGURA 43 – CURVA DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO PELA CONVERSÃO DO TERCEIRO PICO DE DEGRADAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	150
FIGURA 44 – CURVA DE CONVERSÃO POR TEMPO DO TERCEIRO PICO EM 9 TEMPERATURAS DE DEGRADAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	150
FIGURA 45 – CURVA DE TEMPO PELA TEMPERATURA DO TERCEIRO PICO EM 7 CONVERSÕES DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	151
FIGURA 46 – CURVA DE CONVERSÃO PELA TEMPERATURA DO QUARTO PICO NAS 5 TAXAS DE AQUECIMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	152
FIGURA 47 – CURVA DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO PELA CONVERSÃO DO QUARTO PICO DE DEGRADAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	152
FIGURA 48 – CURVA DE CONVERSÃO POR TEMPO DO QUARTO PICO EM 7 TEMPERATURAS DE DEGRADAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	153
FIGURA 49 – CURVA DE TEMPO PELA TEMPERATURA DO QUARTO PICO EM 8 CONVERSÕES DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	154
FIGURA 50 – CURVA DE CONVERSÃO PELA TEMPERATURA DO QUINTO PICO NAS 5 TAXAS DE AQUECIMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	155
FIGURA 51 – CURVA DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO PELA CONVERSÃO DO QUINTO PICO DE DEGRADAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	156
FIGURA 52 – CURVA DE CONVERSÃO POR TEMPO DO QUINTO PICO EM 6 TEMPERATURAS DE DEGRADAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	156
FIGURA 53 – CURVA DE TEMPO PELA TEMPERATURA DO QUINTO PICO EM 7 CONVERSÕES DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	157
FIGURA 54 – MICROGRAFIAS OBTIDAS PARA O BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EXIBINDO SUA MORFOLOGIA CELULAR (A: VARIAÇÕES DE TAMANHOS DE PARTÍCULA E ESTRUTURAS HETEROGÊNEAS COM	

AMPLIAÇÃO DE 100 X; B: PARTE INTERNA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR MOSTRANDO ANÉIS PARCIALMENTE DANIFICADOS DA EXTREMIDADE DAS CÉLULAS COM AMPLIAÇÃO DE 500 X; C: ANÉIS DANIFICADOS COM AMPLIAÇÃO DE 1000 X; D E E: PARTE EXTERNA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR MOSTRANDO A PAREDE CELULAR DE PROTEÇÃO COM AMPLIAÇÃO DE 500 X E 1000 X, RESPECTIVAMENTE; F E G: PARTE EXTERNA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR MOSTRANDO A PAREDE CELULAR DE PROTEÇÃO PARCIALMENTE DANIFICADA COM AMPLIAÇÃO DE 500 X E 1000 X, RESPECTIVAMENTE; H E I: ESTRUTURA FIBRILAR COM AMPLIAÇÃO DE 500 X E 1000 X, RESPECTIVAMENTE; J E K: PAREDE CELULAR DE PROTEÇÃO DANIFICADA MOSTRANDO ESTRUTURA INTERNA, COM AMPLIAÇÃO DE 500 X E 1000 X, RESPECTIVAMENTE; L E M: PRESENÇA DE SÍLICA NO BAGAÇO, COM AMPLIAÇÃO DE 500 X E 1000 X, RESPECTIVAMENTE)	158
FIGURA 55 – ESPECTRO EDS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	161
FIGURA 56 – MICROGRAFIAS OBTIDAS PARA AS CINZAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (A: VARIEDADE DE ESTRUTURAS EM UMA AMPLIAÇÃO DE 100 X; B E C: GRANDE PRESENÇA DE SÍLICA, COM AMPLIAÇÃO DE 500 X E 1000 X, RESPECTIVAMENTE; C: D E F: OUTRAS FRAÇÕES DAS CINZAS COM FIBRAS, COM AMPLIAÇÃO DE 500 X; E E G: OUTRAS FRAÇÕES DAS CINZAS COM AMPLIAÇÃO DE 1000 X)	162
FIGURA 57 – ESPECTRO EDS DAS CINZAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	163
FIGURA 58 – INSERÇÃO DOS COMPONENTES A SEREM UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO	174
FIGURA 59 – ABA <i>NC Props</i> – MÉTODO DE PROPRIEDADES AVANÇADAS.....	174
FIGURA 60 – FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA DE SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE	178
FIGURA 61 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PIRÓLISE SIMULADO NO SIMULADOR ASPEN PLUS®	181
FIGURA 62 – BLOCO DE CÁLCULO (<i>CALCULATOR</i>) PARA REMOÇÃO DA UMIDADE PRESENTE NA BIOMASSA.....	181
FIGURA 63 – GRÁFICO DE PARETO – RENDIMENTO DE LÍQUIDOS.....	183
FIGURA 64 – GRÁFICO DE SUPERFÍCIE – RENDIMENTO DE LÍQUIDOS.....	184
FIGURA 65 – GRÁFICO DE PARETO – RENDIMENTO DE GASES.....	185
FIGURA 66 – GRÁFICO DE SUPERFÍCIE – RENDIMENTO DE GASES	186
FIGURA 67 – RENDIMENTOS DOS PRODUTOS EM RELAÇÃO À TEMPERATURA	187
FIGURA 68 – RENDIMENTO DOS GASES EM RELAÇÃO À TEMPERATURA	188
FIGURA 69 – RENDIMENTOS DOS PRODUTOS EM RELAÇÃO À PRESSÃO	188
FIGURA 70 – RENDIMENTO DOS GASES EM RELAÇÃO COM A PRESSÃO	189
FIGURA 71 – DETECÇÃO DE VAZAMENTOS NO REATOR DE REFORMA CATALÍTICA	194
FIGURA 72 – FLUXOGRAMA DA PLANTA PILOTO DE PIRÓLISE	196
FIGURA 73 – PAINEL DE CONTROLE DA PLANTA PILOTO DE PIRÓLISE (A: PAINEL DESLIGADO; B: PAINEL COM VISOR LIGADO; C: PAINEL ABERTO PARA ATIVAR OS DISJUNTORES; D: DISJUNTORES DO PAINEL QUE DEVEM SER ACIONADOS; E: <i>SETUP</i> DE TEMPERTURA NO VISOR DO PAINEL).....	199
FIGURA 74 – PARAFUSOS DESGASTADOS E ENFERRUJADOS.....	203
FIGURA 75 – RESISTÊNCIA ELÉTRICA UTILIZADA NA PLANTA PILOTO.....	203
FIGURA 76 – TUBULAÇÃO DE EXAUSTÃO DE GASES INTERNA (ESQUERDA) E EXTERNA (DIREITA).....	205
FIGURA 77 – ABRIGO DE GASES NA ÁREA EXTERNA DO LABORATÓRIO	210

FIGURA 78 – SILO DE ALIMENTAÇÃO AGITADO (TK-101) COM DEMARCAÇÃO DA ENTRADA DE ARGÔNIO	210
FIGURA 79 – MOTORREDUTOR DO MISTURADOR NO SILO DE ALIMENTAÇÃO (TK-101)	211
FIGURA 80 – ROSCA TRANSPORTADORA (E-101)	212
FIGURA 81 – MOTORREDUTOR DA ROSCA TRANSPORTADORA (E-101).....	212
FIGURA 82 – SISTEMA COMPLETO DE ALIMENTAÇÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	213
FIGURA 83 – COMPRESSOR DE AR ATMOSFÉRICO (C-201).....	214
FIGURA 84 – CENTRAL INTERNA DE GASES (ARGÔNIO E NITROGÊNIO)	214
FIGURA 85 – REATOR DE LEITO FLUIDIZADO (R-301) COM REVESTIMENTO TÉRMICO (REVESTIDO COM LÃ DE VIDRO).....	215
FIGURA 86 – RESERVATÓRIO DE BIOCHAR (V-301) ACOPLADO AO R-301	216
FIGURA 87 – CICLONE (S-401 E S-402 SÃO SIMILARES) SEM RESISTÊNCIAS E REVESTIMENTO TÉRMICO (ESQUERDA) E CICLONES COM REVESTIMENTO TÉRMICO (FIBRA DE VIDRO) (DIREITA)	217
FIGURA 88 – RESERVATÓRIO DE BIOCHAR (V-401 E V-402 SÃO SIMILARES).....	217
FIGURA 89 – SISTEMA COMPLETO DE SEPARAÇÃO DE SÓLIDOS (CICLONE E RESERVATÓRIO DE BIOCHAR) SEM RESISTÊNCIAS E ISOLAMENTO TÉRMICO (ESQUERDA) E COM RESISTÊNCIAS E ISOLAMENTO TÉRMICO (DIREITA) – VISTA DE TRÁS	218
FIGURA 90 – CHAMA (VERIFICAÇÃO DA PRODUÇÃO DE GASES) ACIMA DO CICLONE S-402.....	218
FIGURA 91 – EVAPORADOR DE ÁGUA (H-501) REVESTIDO COM FIBRA DE VIDRO (REVESTIMENTO TÉRMICO)	219
FIGURA 92 – BOMBA PERISTÁLTICA (P-501) PARA BOMBEAMENTO DE ÁGUA PARA O H-501	219
FIGURA 93 – REATOR DE REFORMA A VAPOR (R-501) SEMI REVESTIDO TERMICAMENTE COM FIBRA DE VIDRO (ESQUERDA) E COM ISOLAMENTO TÉRMICO (LÃ DE VIDRO) (DIREITA).....	220
FIGURA 94 – CONDENSADOR DE BIO-ÓLEO (E-601)	220
FIGURA 95 – FILTRO DE MANGAS (BF-801)	221
FIGURA 96 – COMBUSTOR CATALÍTICO (H-801) COM RESISTÊNCIAS E SEM ISOLAMENTO TÉRMICO (ESQUERDA) E COM ISOLAMENTO TÉRMICO (DIREITA)	222
FIGURA 97 – PLANTA PILOTO COMPLETA VISTA DE FRENTE.....	223
FIGURA 98 – PLANTA PILOTO COMPLETA (VISTA DE TRÁS) COM TODAS AS RESISTÊNCIAS E ISOLAMENTO TÉRMICO INSTALADOS	224
FIGURA 99 – PERFIS DE TEMPERATURA NA PLANTA PILOTO DE PIRÓLISE.....	226
FIGURA 100 – INSTALAÇÃO DAS MANGUEIRAS PARA TESTE DE FLUIDIZAÇÃO.....	240
FIGURA 101 – LOCAIS DE SAÍDA E ENTRADA DE AREIA	241
FIGURA 102 – TESTE DE FLUIDIZAÇÃO COM ALIMENTAÇÃO DE NITROGÊNIO.....	242
FIGURA 103 – TESTES DE FLUIDIZAÇÃO DO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO	242
FIGURA 104 – TESTE DE FLUIDIZAÇÃO – REPLICATA 1 – AUMENTANDO A VAZÃO – QUEDA DE PRESSÃO NO LEITO X VAZÃO DE GÁS.....	244
FIGURA 105 – TESTE DE FLUIDIZAÇÃO – REPLICATA 1 – AUMENTANDO A VAZÃO – QUEDA DE PRESSÃO NO LEITO X VELOCIDADE DO GÁS	244

FIGURA 106 – TESTE DE FLUIDIZAÇÃO – REPLICATA 2 – AUMENTANDO A VAZÃO – QUEDA DE PRESSÃO NO LEITO X VAZÃO DE GÁS.....	245
FIGURA 107 – TESTE DE FLUIDIZAÇÃO – REPLICATA 2 – AUMENTANDO A VAZÃO – QUEDA DE PRESSÃO NO LEITO X VELOCIDADE DO GÁS	245
FIGURA 108 – TESTE DE FLUIDIZAÇÃO – REPLICATA 1 – DIMINUINDO A VAZÃO – QUEDA DE PRESSÃO NO LEITO X VAZÃO DE GÁS.....	246
FIGURA 109 – TESTE DE FLUIDIZAÇÃO – REPLICATA 1 – DIMINUINDO A VAZÃO – QUEDA DE PRESSÃO NO LEITO X VELOCIDADE DO GÁS	246
FIGURA 110 – TESTE DE FLUIDIZAÇÃO – REPLICATA 2 – DIMINUINDO A VAZÃO – QUEDA DE PRESSÃO NO LEITO X VAZÃO DE GÁS.....	247
FIGURA 111 – TESTE DE FLUIDIZAÇÃO – REPLICATA 2 – DIMINUINDO A VAZÃO – QUEDA DE PRESSÃO NO LEITO X VELOCIDADE DO GÁS	247
FIGURA 112 – BIO-ÓLEO PRODUZIDO EM TUBULAÇÕES (A: TUBULAÇÃO DE ENTRADA DE AREIA; B, C E D: TUBULAÇÕES ENTRE CICLONE E REFORMADOR; E E F: TUBULAÇÃO DA EXAUSTÃO DE GASES).....	254
FIGURA 113 – CORRENTE ALTERNATIVA PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO	255
FIGURA 114 – FRASCO SCHOTT CONECTADO AO CONDENSADOR EM BANHO DE GELO, ETANOL E SAL	256
FIGURA 115 – BIOCHAR OBTIDO NO PRIMEIRO E SEGUNDO RESERVATÓRIO (IGUAL AO TERCEIRO RESERVATÓRIO).....	256
FIGURA 116 – GASES PRODUZIDOS ELIMINADOS NA ATMOSFERA PELO SISTEMA DE EXAUSTÃO.....	257
FIGURA 117 – ESPECTRO FT-IR DO BIO-ÓLEO (CORRIDA 8)	261
FIGURA 118 – ESPECTRO FT-IR DO BIO-ÓLEO (CORRIDA 10)	262
FIGURA 119 – MICROGRAFIAS OBTIDAS PARA O BIOCHAR PRODUZIDO NO PRIMEIRO RESERVATÓRIO DA PLANTA PILOTO (A E B: AMPLIAÇÕES DE 100 X, COM ESTRUTURAS E TAMANHOS DE PARTÍCULAS HETEROGÊNEOS; C E D: PAREDE CELULAR DO BIOCHAR SIMILAR À ENCONTRADA NO BAGAÇO, COM AMPLIAÇÕES DE 500 X E 1000 X, RESPECTIVAMENTE; E E F: ANÉIS DANIFICADOS NA EXTREMIDADE DAS CÉLULAS, COM AMPLIAÇÕES DE 500 X E 1000 X, RESPECTIVAMENTE; G E H: PRESENÇA DE SÍLICA NO BIOCHAR, COM AMPLIAÇÕES DE 500 X E 1000 X, RESPECTIVAMENTE).....	265
FIGURA 120 – ESPECTRO EDS DO BIOCHAR DO PRIMEIRO RESERVATÓRIO.....	266
FIGURA 121 – MICROGRAFIAS OBTIDAS PARA O BIOCHAR PRODUZIDO NO SEGUNDO RESERVATÓRIO DA PLANTA PILOTO (A: AMPLIAÇÃO DE 100 X, COM ESTRUTURAS E TAMANHOS DE PARTÍCULAS HETEROGÊNEOS; B: AMPLIAÇÃO DE 1000 X DE UMA ESTRUTURA FIBROSA TUBULAR; C E D: PAREDE CELULAR DO BIOCHAR SIMILAR À ENCONTRADA NO BAGAÇO, COM AMPLIAÇÕES DE 500 X E 1000 X, RESPECTIVAMENTE; E E F: ESTRUTURAS FIBROSAS COM POROS, COM AMPLIAÇÕES DE 500 X E 1000 X, RESPECTIVAMENTE; G E H: ANÉIS DANIFICADOS PRESENTES NAS FIBRAS, COM AMPLIAÇÕES DE 500 X E 1000 X, RESPECTIVAMENTE; I E J: PRESENÇA DE FIBRAS TUBULARES BEM DEFINIDAS COM AMPLIAÇÕES DE 500 X E 1000 X, RESPECTIVAMENTE)	268
FIGURA 122 – ESPECTRO EDS DO BIOCHAR DO SEGUNDO RESERVATÓRIO.....	270
FIGURA 123 – MICROGRAFIAS OBTIDAS PARA O BIOCHAR PRODUZIDO NO TERCEIRO RESERVATÓRIO DA PLANTA PILOTO (A: AMPLIAÇÃO DE 100 X, COM TAMANHOS DE PARTÍCULAS MENORES QUE 200 µM; B E C: REPRESENTAÇÃO DA HETEROGENEIDADE NOS TIPOS DE FIBRAS E PARTÍCULAS, SENDO MENORES	

QUE 20 μm EM MAIORIA, COM AMPLIAÇÃO DE 500 X E 1000 X, RESPECTIVAMENTE; D E E: AGREGADOS POROSOS REDONDOS E TUBULARES, COM AMPLIAÇÕES DE 500 X E 1000 X, RESPECTIVAMENTE).....	271
FIGURA 124 – ESPECTRO EDS DO BIOCHAR DO TERCEIRO RESERVATÓRIO	272
FIGURA 125 – DIFRATOGRAMA DRX DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	274
FIGURA 126 – DIFRATOGRAMA DRX DO BIOCHAR PRODUZIDO NO PRIMEIRO RESERVATÓRIO	274
FIGURA 127 – DIFRATOGRAMA DRX DO BIOCHAR PRODUZIDO NO SEGUNDO RESERVATÓRIO	274
FIGURA 128 – DIFRATOGRAMA DRX DO BIOCHAR PRODUZIDO NO TERCEIRO RESERVATÓRIO.....	275
FIGURA 129 – DIFRATOGRAMAS DO BIOCHAR PRODUZIDO E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR UTILIZADO NESSA DISSERTAÇÃO (AM_01: BIOCHAR 1; AM_02: BIOCHAR 2; AM_03: BIOCHAR 3; AM_04: BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR).....	276
FIGURA 130 – ESPECTRO FT-IR DO BIOCHAR DO PRIMEIRO RESERVATÓRIO	277
FIGURA 131 – ESPECTRO FT-IR DO BIOCHAR DO SEGUNDO RESERVATÓRIO	277
FIGURA 132 – ESPECTRO FT-IR DO BIOCHAR DO TERCEIRO RESERVATÓRIO	277

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PLANTAS DE PIRÓLISE EM GRANDES ESCALAS EM TODO O MUNDO.....	54
TABELA 2 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE DIVERSOS TIPOS DE BIOMASSA E CARVÃO	57
TABELA 3 – VARIAÇÕES TÍPICAS DA COMPOSIÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	62
TABELA 4 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR UTILIZADO EM PROCESSOS TERMOQUÍMICOS	64
TABELA 5 – PARÂMETROS OPERACIONAIS E RENDIMENTOS DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	74
TABELA 6 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIO-ÓLEO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	84
TABELA 7 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIOCHAR DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	88
TABELA 8 – PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÕES DE ALDEÍDOS	118
TABELA 9 – PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÕES DE ÁCIDO ACÉTICO.....	119
TABELA 10 – MASSA DE CARBOIDRATO UTILIZADA	120
TABELA 11 – PREPARO DOS PADRÕES DE CARBOIDRATOS.....	121
TABELA 12 – FATORES DE CONVERSÃO PARA O CÁLCULO DOS TEORES DE GLUCANOS E XILANOS	122
TABELA 13 – PARÂMETROS DAS CORRELAÇÕES PARA CÁLCULO DE PCS (MJ/KG).....	125
TABELA 14 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO BAGAÇO BRUTO SEM MOAGEM.....	126
TABELA 15 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO BAGAÇO PÓS-MOAGEM.....	128
TABELA 16 – RESULTADOS DA ANÁLISE DO TEOR DE VOLÁTEIS NO BAGAÇO	130
TABELA 17 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE CINZAS TOTAIS DO BAGAÇO.....	130
TABELA 18 – RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR (CHNS) DE BAGAÇO	132
TABELA 19 – ANÁLISE DO TEOR DE EXTRATIVOS NO BAGAÇO	133
TABELA 20 – RESULTADOS DA ANÁLISE PARA O TEOR DE LIGNINA INSOLÚVEL.....	134
TABELA 21 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE LIGNINA SOLÚVEL	135
TABELA 22 – CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS PARA OS CARBOIDRATOS E SUAS RESPECTIVAS ÁREAS OBTIDAS POR HPLC PARA CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	136
TABELA 23 – CONCENTRAÇÕES DOS COMPOSTOS OBTIDAS A PARTIR DAS ÁREAS NOS CROMATOGRAMAS	139
TABELA 24 – TEOR DE GLUCANOS E XILANOS NO BAGAÇO EM TRIPLICATA.....	139
TABELA 25 – COMPOSIÇÃO BIOQUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	140
TABELA 26 – RESULTADO DAS CORRELAÇÕES DO PODER CALORÍFICO (MJ/KG) PARA O BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	157
TABELA 27 – ELEMENTOS QUÍMICOS INORGÂNICOS PRESENTES NO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	161
TABELA 28 – ELEMENTOS QUÍMICOS INORGÂNICOS E ÓXIDOS PRESENTES NAS CINZAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	164
TABELA 29 – NÍVEIS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL REALIZADO	180
TABELA 30 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL REALIZADO PARA SIMULAÇÃO	180
TABELA 31 – DISJUNTORES DA PLANTA PILOTO E SUAS FUNÇÕES	200
TABELA 32 – BOTÕES NA PARTE EXTERNA DO PAINEL E SUAS FUNÇÕES	200
TABELA 33 – PRINCIPAIS EQUIPAMENTOS PRESENTES NA PLANTA PILOTO DE PIRÓLISE SEPARADOS POR ÁREA E TIPO DE OPERAÇÃO	206

TABELA 34 – LISTAGEM COMPLETA DE EQUIPAMENTOS PRESENTES NA PLANTA E SUAS RESPECTIVAS QUANTIDADES	207
TABELA 35 – LISTAGEM COMPLETA DOS EQUIPAMENTOS PRESENTES NA PLANTA PILOTO DE PIRÓLISE, COM SUAS RESPECTIVAS SIGLAS, E DIVIDIDOS POR ÁREAS DE OPERAÇÃO	208
TABELA 36 – DEFINIÇÃO DAS SIGLAS ESTABELECIDAS PARA CADA EQUIPAMENTO PRESENTE NA PLANTA	209
TABELA 37 – EQUIPAMENTOS PRESENTES NA ÁREA 100 DA PLANTA PILOTO DE PIRÓLISE	209
TABELA 38 – ESPECIFICAÇÕES GERAIS DO CILINDRO DE ARGÔNIO (V-101).....	210
TABELA 39 – ESPECIFICAÇÕES GERAIS DO SILO DE ALIMENTAÇÃO AGITADO (TK-101)	211
TABELA 40 – ESPECIFICAÇÕES GERAIS DO MOTORREDUTOR (P-101)	211
TABELA 41 – ESPECIFICAÇÕES GERAIS DA ROSCA TRANSPORTADORA (E-101)	212
TABELA 42 – ESPECIFICAÇÕES GERAIS DO MOTOR (P-102)	212
TABELA 43 – EQUIPAMENTOS PRESENTES NA ÁREA 200 DA PLANTA PILOTO DE PIRÓLISE	213
TABELA 44 – ESPECIFICAÇÕES GERAIS DO COMPRESSOR DE AR ATMOSFÉRICO (C-201).....	213
TABELA 45 – ESPECIFICAÇÕES GERAIS DO CILINDRO DE NITROGÊNIO (V-201).....	214
TABELA 46 – EQUIPAMENTOS PRESENTES NA ÁREA 300 DA PLANTA PILOTO DE PIRÓLISE	214
TABELA 47 – ESPECIFICAÇÕES GERAIS DO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO (R-301)	215
TABELA 48 – ESPECIFICAÇÕES GERAIS DO FREEBOARD E PLENUM DO R-301	215
TABELA 49 – ESPECIFICAÇÕES GERAIS DOS ESTÁGIOS DE AQUECIMENTO DO R-301	215
TABELA 50 – EQUIPAMENTOS PRESENTES NA ÁREA 400 DA PLANTA PILOTO DE PIRÓLISE	216
TABELA 51 – ESPECIFICAÇÕES GERAIS DO PRIMEIRO CICLONE (S-401).....	216
TABELA 52 – ESPECIFICAÇÕES GERAIS DO SEGUNDO CICLONE (S-402).....	217
TABELA 53 – EQUIPAMENTOS PRESENTES NA ÁREA 500 DA PLANTA PILOTO DE PIRÓLISE	218
TABELA 54 – ESPECIFICAÇÕES GERAIS DO REATOR DE REFORMA CATALÍTICA (R-501)	219
TABELA 55 – EQUIPAMENTOS PRESENTES NA ÁREA 600 DA PLANTA PILOTO DE PIRÓLISE	220
TABELA 56 – EQUIPAMENTO PRESENTE NA ÁREA 700 DA PLANTA PILOTO DE PIRÓLISE.....	221
TABELA 57 – EQUIPAMENTOS PRESENTES NA ÁREA 800 DA PLANTA PILOTO DE PIRÓLISE	221
TABELA 58 – <i>SET-POINTS</i> DE TEMPERATURAS PARA O TESTE DE PERFIL DE TEMPERATURA	225
TABELA 59 – DADOS PARA OS CÁLCULOS DOS COEFICIENTES DA FÓRMULA MOLECULAR MÍNIMA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	234
TABELA 60 – VAZÃO VOLUMÉTRICA (L/MIN) DO GÁS DE FLUIDIZAÇÃO BASEADA NAS COMBINAÇÕES DE RELAÇÃO DE AR E VAZÃO DE BAGAÇO	249
TABELA 61 – CONDIÇÕES OPERACIONAIS E RESULTADOS OBTIDOS NA PLANTA PILOTO DE PIRÓLISE RÁPIDA	251
TABELA 62 – ANÁLISE ELEMENTAR DO BIO-ÓLEO OBTIDO NA CORRIDA 8.....	260
TABELA 63 – PODER CALORÍFICO DO BIO-ÓLEO (MJ/KG)	263
TABELA 64 – ANÁLISE ELEMENTAR DO BIOCHAR DOS 03 RESERVATÓRIOS DA PLANTA PILOTO	264
TABELA 65 – ELEMENTOS QUÍMICOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS PRESENTES NO BIOCHAR DO PRIMEIRO RESERVATÓRIO	267
TABELA 66 – ELEMENTOS QUÍMICOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS PRESENTES NO BIOCHAR DO SEGUNDO RESERVATÓRIO	270

TABELA 67 – ELEMENTOS QUÍMICOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS PRESENTES NO BIOCHAR DO TERCEIRO RESERVATÓRIO	272
TABELA 68 – RESULTADOS OBTIDOS DA ANÁLISE ASAP/BET PARA BIOCHAR	278
TABELA 69 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS.....	279
TABELA 70 – PODER CALORÍFICO DO BIOCHAR DOS 3 RESERVATÓRIOS.....	280
TABELA 71 – TEOR DE CINZAS DO BIOCHAR DOS 03 RESERVATÓRIOS	280
TABELA 72 – TEOR DE VOLÁTEIS DO BIOCHAR DOS 3 RESERVATÓRIOS.....	280

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LOCAIS

CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
LDPS	Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação
LOPCA	Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado
LRAC	Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory</i> Laboratório Nacional de Energias Renováveis
UNICA	União da Indústria de Cana-de-açúcar
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas

PROCESSO

ASAP/BET	Adsorção Física – Área Superficial <i>Physical Adsorption</i>
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DRX	Difração de Raios X <i>X-ray Diffraction</i>
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X <i>X-ray Energy Dispersion Spectroscopy</i>
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>

HTL	Liquefação Hidrotérmica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura <i>Scanning Electron Microscopy (SEM)</i>
MS	Mastersizer, distribuição de tamanho de partícula
P	Pressão
PC	Poder Calorífico
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
<i>Syngas</i>	Gás de síntese (CO e H ₂)
T	Temperatura
TGA	Análise Termogravimétrica

PLANTA PILOTO

Área 100 Alimentação de Bagaço de cana-de-açúcar

V-101	Cilindro de Argônio
P-101	Motor com redutor que aciona o misturador no TK-101
TK-101	Silo de alimentação
P-102	Motor com redutor que aciona a rosca de alimentação (E-101)
E-101	Trocador de calor na Rosca de alimentação – Transportador helicoidal

Área 200 Alimentação de Gás

C-201	Compressor de Ar Atmosférico
V-201	Cilindro de Nitrogênio

Área 300 Processo Termoquímico – Pirólise

R-301	Reator de Leito Fluidizado – Processo de Pirólise
V-301	Reservatório de Biochar acoplado ao R-301

Área 400 Separação de Sólidos

S-401 Ciclone

V-401 Reservatório de Biochar

S-402 Ciclone

V-402 Reservatório de Biochar

F-401 Chama

Área 500 Reforma Catalítica (a vapor)

H-501 Aquecedor/Evaporador de Água

P-501 Bomba peristáltica para bombear água

V-501 Reservatório de Água

R-501 Reator de Reforma Catalítica

Área 600 Recuperação de Bio-óleo

E-601 Condensador de Bio-óleo

V-601 Reservatório de Bio-óleo

Área 700 Limpeza dos Gases

BF-701 Filtro de Mangas dos Gases

Área 800 Área de Combustão dos Gases

H-801 Combustor Catalítico dos Gases

E-801 Condensador dos Gases (trocador de calor de casco e tubo)

SIMULADOR ASPEN PLUS®

CI Solid Sólidos convencionais

CSTR Reator perfeitamente agitado
Continuous stirred-tank reactor

DCOALIGT Densidade do carvão por IGT

Density of Coal from IGT

DGFORM Energia livre de Gibbs de formação

DHFORM Energia padrão de formação

DHSFRM Calor padrão de formação de sólidos

FC Carbono Fixo

Fixed Carbon

HCOALGEN Modelo de cálculo da entalpia de carvão

General Coal Enthalpy model

HCOMB Calor de combustão

Heat of Combustion

IGT Instituto de Tecnologia de Gás

Institute of Gas Technology

MIXED Mistura

MIXNCPSD Mistura de compostos não convencionais que contém distribuição do tamanho de partículas

NC Solid Sólidos não convencionais

PDS Distribuição de tamanho de partícula

Particle Size Distributions

PR-BM Equação de estado cúbica Peng-Robinson com função alfa de Boston Mathias

PROXA Análise Imediata / Proximate Analysis

PROXANAL Análise Imediata / Proximate Analysis

REQUIL Reator de Equilíbrio

Equilibrium reactor

RGibbs Reator da minimização da energia livre de Gibbs

Equilibrium reactor Gibbs energy minimization

RStoic Reator Estequiométrico

Stoichiometric reactor

RPLUG Reator tubular

Plug Flow reactor

RYield Reator de rendimento

Yield reactor

SEP Separador de componentes

ULT Análise Elementar

Ultimate Analysis

ULTANAL Análise Elementar

Ultimate Analysis

VM Material volátil

Volatile Matter

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Coeficiente para cálculo da constante 1 e 2 no cálculo de Reynolds no ponto de mínima fluidização
A	Massa do cadinho calcinado
Acetilas%	Teor de acetilas em percentagem (%)
$A_{inibidores}$	Absorbância dos inibidores
a_{ni}	Número do parâmetro (n) e tipo da correlação (i)
Ar	Número de Archimedes
A_t	Área da seção transversal do leito (m ²)
A_{total}	Absorbância de lignina com inibidores
b	Coeficiente para cálculo da constante 1 e 2 no cálculo de Reynolds no ponto de mínima fluidização
B	Massa do cadinho com bagaço antes do aquecimento
C	Massa do cadinho com bagaço pós aquecimento
C_1	Constante 1 para cálculo de Reynolds no ponto de mínima fluidização
C_2	Constante 2 para cálculo de Reynolds no ponto de mínima fluidização
$C_aH_bO_cN_dS_e$	Fórmula molecular geral do bagaço, bio-óleo e biochar
C_{AA}	Concentração de ácido acético em g/L
$C_{arabinose}$	Concentração de arabinose em g/L
$C_{carboidratos}$	concentração de carboidratos em g/L
%Carbono Fixo	Teor de carbono fixo do bagaço de cana-de-açúcar em percentagem (%)
$C_{celobiose}$	Concentração de celobiose em g/L

$C_{furfural}$	Concentração do furfural em g/L
$C_{glicose}$	Concentração de glicose em g/L
C_{5-HMF}	Concentração do 5-HMF (5-Hidroximetilfurfural) em g/L
%Cinzas totais	Teor de cinzas totais do bagaço de cana-de-açúcar em percentagem (%)
$C_{lignina}$	Concentração de lignina em g/L
$C_{lig}(g/L)$	Concentração de lignina solúvel em g/L
CO ₂	Símbolo do gás carbônico
$C_{solução\ mãe}$	Concentração da solução mãe em g/L para cada carboidrato
$C_{solução\ mãe\ furfural}$	Concentração da solução mãe de furfural em g/L
$C_{solução\ mãe\ 5-HMF}$	Concentração da solução mãe de 5-HMF em g/L
C_{xilose}	Concentração de xilose em g/L
DP	Desvio padrão
d_p	Diâmetro médio das partículas sólidas do leite (m)
ER	Relação de ar alimentado no reator por ar teórico estequiométrico para a combustão completa
%Extrativos	Teor de extrativos do bagaço de cana-de-açúcar em percentagem (%)
ε	Porosidade do leite (frações vazias) (adimensional)
$\varepsilon_{furfural}$	Absortividade do furfural (146,85 L/g.cm)
ε_{5-HMF}	Absortividade do 5-HMF (114,00 L/g.cm)
FC	Fator de conversão
$FC_{arabinose}$	Fator de conversão da arabinose
$FC_{celobiose}$	Fator de conversão da celobiose
$FC_{furfural}$	Fator de conversão do furfural

$FC_{glicose}$	Fator de conversão da glicose
FC_{5-HMF}	Fator de conversão do 5-HMF
FC_{xilose}	Fator de conversão da xilose
FD	Fator de diluição
FE	Fator de evaporação na autoclave
g	Aceleração da gravidade (m/s^2)
Glucanos %	teor de glucanos em percentagem (%)
H_2O	Símbolo da água
L_f	Altura do leito (m)
Lignina Insolúvel %	Teor de lignina insolúvel em percentagem (%)
Lignina solúvel (%) (com correção de extrativos)	Teor de lignina solúvel em percentagem (%) com correção de extrativos
Lignina solúvel % (sem extrativos)	Teor de lignina solúvel em percentagem (%) sem a correção de extrativos
m_A	Massa de bagaço antes da extração, já corrigida para base seca
m_a	Massa de bagaço colocada para caracterização, em base seca
$m_{bagaço+cadinho}$	massa do cadinho contendo bagaço antes de ser submetido ao aquecimento
$m_{bagaço seco}$	Massa de bagaço de cana-de-açúcar utilizada para a análise do teor de lignina insolúvel
$massa_{biomassa seca (10\% H_2O)}$	massa da biomassa seca com 10 % de umidade
m_C	Massa do cartucho seco

m_c	Massa do cadinho calcinado
m_{c+c}	Massa do cadinho com cinzas após o processo da mufla
$m_{cadinho}$	Massa do cadinho tarado e calcinado
$Massa_{carboidrato\ impuro}$	Massa de carboidrato impuro
$Massa_{carboidrato\ puro}$	Massa de carboidrato puro
$m_{cinzas+cadinho}$	Massa em gramas do cadinho contendo cinzas após submeter o cadinho com bagaço ao aquecimento na mufla
m_p	Massa do cartucho contendo bagaço pós-extração e secagem a 105 °C
m_p	Massa do papel filtro seco em estufa
$massa_{produtos}$	Massa dos produtos obtidos no processo de pirólise
m_{p+s}	Massa do papel filtro com sólidos retidos após secagem
n	Número de replicatas
n_c	Número de mols de gás no porta-amostra
n_E	Número de mols de gás no volume de expansão
NO	Óxido de nitrogênio
O ₂	Símbolo do gás oxigênio
P	Pressão (Equação 4)
P ₁	Pressão elevada realizada sob o volume do porta-amostra da análise de Picnometria de Gás Hélio
P ₂	Pressão intermediária
P _{1g}	Pressão manométrica relacionada à P ₁
P _{2g}	Pressão manométrica relacionada à P ₂
P_{base}	Pressão na base do reator

PCS	Poder calorífico superior
P_{topo}	Pressão no topo do reator
Pureza %	Pureza do carboidrato em %
R	Constante dos gases
Re_{mf}	Número de Reynolds no ponto de mínima fluidização
SO_2	Dióxido de enxofre
T	Temperatura ambiente (Equação 3)
U e %U	Teor de umidade do bagaço de cana-de-açúcar em percentagem (%)
U	Velocidade superficial do fluido (gás) (m/s) – vazão volumétrica (m ³ /s) dividida pela área da seção transversal (m ²) (Q/A)
% Voláteis	Teor de voláteis do bagaço de cana-de-açúcar em percentagem (%)
$V_{amostra}$	Volume de amostra
$V_{expansão}$	Volume de expansão
$V_{filtrado}$	Volume do filtrado que deu início às análises
$V_{porta-amostra}$	Volume do porta-amostra
$V_{solução\ mãe}$	Volume da solução mãe utilizado (μL)
$V_{solução\ mãe\ furfural}$	Volume da solução mãe de furfural em g/L
$V_{solução\ mãe\ 5-HMF}$	Volume da solução mãe de 5-HMF em g/L
$V_{solvente}$	Volume de solvente utilizado para o padrão em μL
x_i	Resultado do cálculo do teor de cinzas de cada replicata
Xilanos %	teor de xilanos em percentagem (%)
x_m	Média desses valores
$w_{A,i}^d$	Teor de cinzas em base seca (%)

$w_{C,i}^d$	Teor de carbono em base seca (%)
$w_{CF,i}^d$	Teor de carbono fixo em base seca (%)
$w_{H,i}^d$	Teor de hidrogênio em base seca (%)
$w_{MV,i}^d$	Teor de material volátil em base seca (%)
$w_{N,i}^d$	Teor de nitrogênio em base seca (%)
$w_{O,i}^d$	Teor de oxigênio em base seca (%)
$w_{S,i}^d$	Teor de enxofre em base seca (%)
ρ_f	Densidade do fluido (kg/m^3)
ρ_g	Densidade do gás de fluidização (kg/m^3)
ρ_p	Densidade aparente do sólido (kg/m^3)
U_{mf}	Velocidade no ponto de mínima fluidização
μ	Viscosidade dinâmica do fluido (gás) ($\text{kg/m}^2\text{s}$)
ΔP	Queda de pressão no leito (medido entre a base e o topo do leito – positivo para fluxo ascendente)
ϕ	Esfericidade das partículas sólidas do leito (adimensional) – (área de superfície de uma esfera de diâmetro d_p dividida pela área de superfície real da partícula)

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	39
INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E CONTRIBUIÇÕES	39
1 INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA	40
1.1 Processo Termoquímico – Pirólise	41
1.2 Produção de bio-óleo e biochar	42
1.3 OBJETIVOS	43
1.3.1 Objetivo Geral	43
1.3.2 Objetivos Específicos	44
1.4 Estrutura da Dissertação	44
1.5 Contribuições da Dissertação.....	47
CAPÍTULO 2	49
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	49
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	50
2.1 Introdução	50
2.2 Tipos de Biomassas	55
2.2.1 Conceitos Gerais	55
2.2.2 Biomassa Lignocelulósica.....	59
2.2.3 Bagaço de cana-de-açúcar	60
2.3 Pirólise	66
2.3.1 Definição	66
2.3.2 Análises térmicas.....	68
2.4 Tipos de Pirolisadores.....	70
2.5 Estudos de Pirólise de Bagaço de Cana-de-açúcar	72
2.6 Efeito das propriedades da biomassa	76
2.6.1 Teor de umidade.....	76
2.6.2 Tamanho de Partícula.....	77
2.7 Efeito das condições operacionais	78
2.7.1 Temperatura	78
2.7.2 Tempo de residência.....	79
2.7.3 Taxa de aquecimento.....	80
2.7.4 Gás de arraste	81

2.7.5	Sistema de condensação	81
2.8	Propriedades dos Produtos Pirolíticos	82
2.8.1	Bio-óleo	82
2.8.2	Biochar	87
2.8.3	Gases	90
2.9	Conclusões	91
CAPÍTULO 3		93
CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR		93
3	CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	94
3.1	Metodologias	95
3.1.1	Amostragem – Matéria-prima	96
3.1.2	Teor de Umidade e Sólidos Totais e Dissolvidos	97
3.1.3	Utilização de bagaço de cana-de-açúcar seco e úmido – Teor de Umidade	98
3.1.4	Análise Granulométrica.....	99
3.1.5	Densidade	101
3.1.6	Análise Imediata.....	103
3.1.7	Análise Elementar	106
3.1.8	Caracterização Bioquímica	107
3.1.9	Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	122
3.1.10	Poder Calorífico	123
3.1.11	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X do bagaço de cana-de-açúcar e cinzas	125
3.2	Resultados e Discussão	126
3.2.1	Análise Granulométrica.....	126
3.2.2	Densidade	129
3.2.3	Análise Imediata.....	129
3.2.4	Análise Elementar	132
3.2.5	Caracterização Bioquímica	133
3.2.6	Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	141
3.2.7	Poder Calorífico	157
3.2.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) do bagaço de cana-de-açúcar e cinzas	158
3.3	Conclusões	164
CAPÍTULO 4		166

SIMULAÇÃO DA PIRÓLISE DA BIOMASSA	166
4 SIMULAÇÃO DA PIRÓLISE DA BIOMASSA	167
4.1 Estudo termodinâmico da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar	167
4.2 Simulações do processo – Aspen Plus® V8.6	167
4.3 Tipos de reatores para simular pirólise	168
4.3.1 Modelo de rendimento (<i>RYield</i>)	168
4.3.2 Modelo de Equilíbrio	169
4.3.3 Modelos Cinéticos	170
4.3.4 Outros tipos de reatores	170
4.3.5 Aplicações de blocos de reatores no simulador Aspen Plus®	170
4.4 Metodologia de simulação baseada nas caracterizações elementar e imediata 172	
4.4.1 Inserção dos componentes	173
4.4.2 Escolha do modelo termodinâmico	174
4.4.3 Simulação (Simulation tab)	176
4.5 Simulação do Processo baseada nas caracterizações elementar e imediata... 178	
4.5.1 Resultados e Discussão	182
4.6 Conclusões	189
CAPÍTULO 5	191
PLANTA PILOTO DE PROCESSOS TERMOQUÍMICOS.....	191
5 PLANTA PILOTO DE PROCESSOS TERMOQUÍMICOS	192
5.1 Remontagem da Planta Piloto	192
5.2 Treinamento na Planta Piloto	193
5.3 Planta Piloto de Pirólise	194
5.4 Reinstalação da planta piloto	197
5.4.1 Parte Hidráulica	198
5.4.2 Parte Elétrica	198
5.4.3 Linha de Gases	201
5.4.4 Abrigo de Gases	201
5.4.5 Cilindro de Gás Nitrogênio	202
5.4.6 Flanges desparafusados	202
5.4.7 Resistências Elétricas	203
5.4.8 Isolamento Térmico	204
5.4.9 Exaustão de Gases	204

5.4.10	Construção de uma nova tubulação.....	205
5.5	Áreas de operação da planta piloto	206
5.5.1	Definição de nomenclatura dos Equipamentos	207
5.5.1.1	Área 100 – Alimentação de Bagaço de cana-de-açúcar	209
5.5.1.2	Área 200 – Alimentação de Gás.....	213
5.5.1.3	Área 300 – Área de Processo Termoquímico – Pirólise	214
5.5.1.4	Área 400 – Separação de Sólidos	216
5.5.1.5	Área 500 – Reforma Catalítica (a vapor).....	218
5.5.1.6	Área 600 – Recuperação de Bio-óleo.....	220
5.5.1.7	Área 700 – Limpeza dos gases	221
5.5.1.8	Área 800 – Combustão dos Gases.....	221
5.6	Comportamento das resistências elétricas	224
5.7	Adaptação da planta piloto	230
5.7.1	Otimização do Reator de Leito Fluidizado	231
5.7.2	Otimização do Reator de Reforma Catalítica.....	232
5.8	Procedimento Experimental.....	233
5.8.1	Determinação das vazões de alimentação de ar e bagaço	233
5.8.2	Determinação da velocidade mínima de fluidização.....	236
5.8.3	Condições experimentais de pirólise.....	248
5.9	Conclusões	257
CAPÍTULO 6.....		259
CARACTERIZAÇÃO DOS BIOPRODUTOS DA PIRÓLISE.....		259
6	Caracterização dos bioprodutos da pirólise	260
6.1	Bio-óleo	260
6.1.1	Análise Elementar	260
6.1.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	261
6.1.3	Poder Calorífico	263
6.2	Biochar.....	263
6.2.1	Análise Elementar	263
6.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS)	264
6.2.3	Difração de Raios X (DRX)	273
6.2.4	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	276
6.2.5	Adsorção Física (ASAP/BET)	278

6.2.6	Distribuição do tamanho de partículas	279
6.2.7	Poder Calorífico	279
6.2.8	Teor de Cinzas e Voláteis.....	280
6.3	Conclusão.....	281
CAPÍTULO 7		282
CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....		282
7	Conclusão e sugestões para trabalhos futuros.....	283
7.1	Conclusões	283
7.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	284
REFERÊNCIAS		285

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E CONTRIBUIÇÕES

1 INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA

A incessante busca por alternativas aos combustíveis associados aos impactos ambientais (combustíveis fósseis) tem demonstrado uma gama diversificada de maneiras de alcançar esse feito pela vasta disponibilidade de matérias-primas a serem processadas e transformadas em biocombustíveis/energia. Dentre as matérias-primas disponíveis, a biomassa gerada pelas usinas de açúcar e álcool – bagaço de cana-de-açúcar – tem um merecido destaque, uma vez que o Brasil é o maior produtor (38 milhões de toneladas na safra 2017/2018) e exportador (27 milhões de toneladas – safra 2017/2018) de açúcar do mundo (“UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar”, 2018), e o maior produtor e consumidor de etanol (27 milhões de m³) produzido de cana-de-açúcar do mundo (“UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar”, 2018); (BENTIVOGLIO; FINCO; BACCHI, 2016), levando à geração de uma enorme quantidade de bagaço; aproximadamente 173 milhões de toneladas de bagaço foram produzidas na safra 2017/2018 (“UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar”, 2018).

Além de ter uma alta geração de bagaço, dentre os resíduos do setor sucroalcooleiro, o bagaço também é o de maior interesse e tem um dos maiores destaques devido ao seu potencial em ser reutilizado como combustível em caldeiras (ROWELL; KEANY, 1991); (SUN et al., 2003). Embora o principal destino do bagaço seja como combustível para caldeiras, a bioeletricidade é ainda muito pouco utilizada, pois nem todo bagaço é utilizado para este fim. Sendo assim, a quantidade que resta desse bagaço gera um difícil controle desse resíduo (ISLAM; PARVEEN; HANIU, 2010b). Diante desse contexto, surge a necessidade de novas tecnologias de transformação do bagaço em energia e/ou biocombustíveis que sejam mais eficientes e alternativas para o uso desse subproduto. Dentre tantas formas, a pirólise da biomassa tem sido uma das mais estudadas, depois da década de 1980, apesar do termo “pirólise” ser conhecido por séculos (BRIDGWATER; GRASSI, 1991); (GARCÍA-PÈREZ; CHAALA; ROY, 2002a); (ISLAM; PARVEEN; HANIU, 2010b).

Dentre os biocombustíveis que vêm sendo estudados, o bio-óleo e o biochar têm tido seu merecido destaque por poderem ser produzidos por meio da pirólise do bagaço, o qual é um resíduo renovável reutilizado amenizando as emissões de poluentes e aumentando a diversidade da matriz energética global. Outra vantagem muito destacada da utilização de biomassa para produção de biocombustíveis de segunda geração é o

aumento da sustentabilidade, reduzindo a competição com os alimentos (RABELO et al., 2011).

Vários trabalhos têm enfatizado a utilização da pirólise de diversos tipos de biomassa para produção de bio-óleo desde a década de 1980 (FIGUEROA et al., 2013); (BEN HASSEN-TRABELSI et al., 2014); (HENKEL et al., 2016); (MASCHIO; KOUFOPANOS; LUCCHESI, 1992); (QUAN; GAO; SONG, 2016), os quais são detalhados na revisão bibliográfica no Capítulo 2.

1.1 Processo Termoquímico – Pirólise

Nas últimas décadas, diversas maneiras de produzir biocombustíveis por meio da utilização da biomassa têm sido estudadas, podendo ser processos termoquímicos (gaseificação, combustão, liquefação e pirólise), biológicos (fermentação e digestão anaeróbica), químicos (hidrólise) ou até mesmo físicos (destilação). Dentre essas rotas de produção de biocombustíveis utilizando biomassa, a pirólise é um dos métodos mais eficientes de conversão devido à sua capacidade de produzir altas proporções de combustíveis, que podem ser utilizados para alimentação de vários motores (DEMIRBAS, 2002a); (NAIK et al., 2010); (PAPARI; HAWBOLDT, 2015).

A pirólise é um dos processos termoquímicos conhecidos de conversão da biomassa que vem ganhando um grande destaque, por ser uma rota aceitável para o destino dos resíduos de biomassa. A pirólise decompõe a matéria orgânica utilizando temperatura, na ausência de ar (oxigênio) ou uma quantidade que não permita que a combustão completa ocorra, podendo produzir ao mesmo tempo produtos na forma líquida (alcatrão – bio-óleo), sólida (carvão – biochar) e gasosa (BALAT et al., 2009); (GOLLAKOTA et al., 2016); (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008); (NAIK et al., 2010). A decomposição térmica ocorre de maneira muito rápida, em fração de segundos, por ser a reação química elementar impreterivelmente necessária antecedente aos processos de combustão e gaseificação (GOLLAKOTA et al., 2016).

Segundo (ASADULLAH et al., 2007) e (NAIK et al., 2010), além da produção de bio-óleo (líquido), a pirólise também é capaz de produzir biochar – carvão (sólido), gases combustíveis, como metano, hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, etano, eteno, propano, propeno, entre outros.

O grau de decomposição e a taxa de reação dependem dos parâmetros do processo e condições de operação, como temperaturas de reação, pressão, configuração do reator e matéria-prima a ser utilizada, interferindo nos produtos a serem formados e em suas proporções (GOLLAKOTA et al., 2016); (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008).

Dependendo das condições de operação do processo – temperatura em que ocorre a pirólise, taxa de aquecimento, tamanho da partícula e tempo de permanência do sólido no reator de pirólise – o processo de pirólise é subdividido em três subclasses: pirólise convencional (pirólise lenta), pirólise rápida e pirólise *flash* (super-rápida) (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008); (NAIK et al., 2010). A pirólise rápida é a que obtém um maior rendimento do produto líquido (bio-óleo – produto de interesse), envolvendo altas taxas de aquecimento da biomassa (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008); (LUO et al., 2004); (MASCHIO; KOUFOPANOS; LUCCHESI, 1992).

A pirólise pode ser realizada em diversos tipos de reatores, e muitos destes têm sido testados experimentalmente para avaliar a suas respectivas eficiência e eficácia. Esses reatores são chamados de pirolisadores, nos quais convertem sólidos em frações gasosas, líquidas (bio-óleo) e sólidas (biochar).

Neste trabalho, foi utilizado o reator de leito fluidizado, por ser um dos principais métodos de realizar a pirólise rápida e obter bio-óleo (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999b); (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004); (HENKEL et al., 2016); (MASCHIO; KOUFOPANOS; LUCCHESI, 1992); (OASMAA et al., 2016). Trabalhos apresentados por (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999b), (FIGUEROA et al., 2012), (GÓMEZ-BAREA; LECKNER, 2010), (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008), (KIM, 2015) e (NIKOO; MAHINPEY, 2008) recomendam o uso deste tipo de reator devido à sua facilidade de operação e ampliação, além de fornecer a capacidade de realizar altas taxas de aquecimento, com controle e coleta do produto de forma facilitada, sendo de baixo custo, dentre outras vantagens, obtendo altos rendimentos de líquido. Trabalhos recentes, como (GUO et al., 2010), (HENKEL et al., 2016), (KIM, 2015), (KIM, 2016) e (MONTROYA et al., 2015a), foram realizados na área de pirólise de biomassa, utilizando reator de leito fluidizado, destacando as suas vantagens.

1.2 Produção de bio-óleo e biochar

Em virtude da pirólise ser considerada como um dos métodos mais comuns de conversão da biomassa em biocombustíveis, o bio-óleo ou óleo de pirólise – principal produto desse processo termoquímico (pirólise rápida ou *flash*) – tem seu merecido destaque devido ter a possibilidade de ser utilizado de diversas maneiras como combustível em caldeiras, em turbinas a gás, motores diesel, fornos e em motores estacionários, além de poder ser utilizado como matéria-prima para produção de outros produtos químicos com maior valor agregado (BALAT et al., 2009); (DEMIRBAS,

2004a); (NAIK et al., 2010). Os subprodutos da planta de pirólise são gases combustíveis e biochar. Estes subprodutos podem ser reaproveitados ao serem queimados para auxiliar no aquecimento do reator de pirólise, minimizando os custos do sistema de aquecimento (ABNISA et al., 2013); (ASADULLAH et al., 2007); (HORNE; WILLIAMS, 1994).

Biochar, também conhecido como carvão vegetal, é produzido durante a degradação térmica da biomassa (pirólise) em temperaturas entre 300 e 1000 °C. É comumente conhecido como “condicionador de solos” ou “carvão para aplicação nos solos”, devido aos seus componentes de carbono serem altamente recalcitrantes, e é esperado que ao ser aplicado em determinados solos, ocorra uma melhora em suas funções, devido ao sequestro de carbono (VERHEIJEN et al., 2010).

Diante do cenário supracitado, esta pesquisa visou a produção destes dois componentes, primeiramente por meio de simulação computacional para verificar sua possível aplicação em escalas maiores. A simulação do processo possibilita: avaliar as condições operacionais ótimas, sendo viáveis para produção dos produtos de interesse, podendo ter uma melhor compreensão de como as reações termoquímicas ocorrem; alcançar resultados que não possam ser alcançados experimentalmente, além de serem custosos (MABROUKI et al., 2015); (VASCELLARI et al., 2013); e realizar testes de diversas variáveis, demonstrando a possibilidade ou não de se aplicar em plantas maiores, os quais já foram testados por alguns autores, como (ARDILA et al., 2014), (KABIR; CHOWDHURY; RASUL, 2015), (NIKOO; MAHINPEY, 2008) e (RAMZAN et al., 2011). Para avaliar a possibilidade de se aplicar em plantas maiores após a realização da simulação computacional, utilizam-se geralmente plantas pilotos (contendo os reatores adequados) ou reatores em escalas laboratoriais, como é realizado em alguns trabalhos como (AHMED; GUPTA, 2010), (FIGUEROA et al., 2013), (GUO et al., 2010), (KIM, 2015), (MONTROYA et al., 2015a) e (YIN et al., 2013).

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Esta Dissertação tem como objetivo geral desenvolver simulações computacionais para identificar e avaliar as condições operacionais para produção de bio-óleo e biochar a partir de bagaço de cana-de-açúcar por meio do processo de pirólise, fazendo uso do simulador comercial Aspen Plus®; e reinstalar e adaptar uma planta piloto de gaseificação para realizar o processo de pirólise, por meio de alterações nas condições operacionais do processo. Com esta investigação, identificar as condições operacionais

mais adequadas para obtenção dos produtos desejados e propostas políticas operacionais que levem à produção de bio-óleo e biochar a partir do bagaço de cana-de-açúcar.

1.3.2 Objetivos Específicos

Objetivo Específico 01:

- Revisão bibliográfica sobre rotas de produção de bio-óleo e biochar;
→ Revisão bibliográfica sobre a utilização do bagaço de cana-de-açúcar seco e úmido para produção de bio-óleo visando avaliar a possibilidade de retirar a etapa de secagem do bagaço no processo;

Objetivo Específico 02:

- Análise termoquímica da biomassa utilizando DSC à pressão atmosférica;

Objetivo Específico 03:

- Estudo termodinâmico do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar;

Objetivo Específico 04:

- Simulação do processo de produção de bio-óleo a partir do bagaço de cana-de-açúcar;

Objetivo Específico 05:

- Realizar ensaios experimentais de pirólise para produção de bio-óleo e biochar em planta piloto de pirólise e gaseificação.

1.4 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação está dividida em capítulos. As descrições dos assuntos que cada capítulo aborda estão mencionadas abaixo.

Capítulo 1: Introdução ao tema dessa dissertação de mestrado, englobando a justificativa e motivação. Além disso, o objetivo geral também é apresentado nesse capítulo, bem como todos os objetivos específicos e as contribuições dessa dissertação de mestrado.

Capítulo 2: Revisão bibliográfica sobre o processo de pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar.

Capítulo 3: Metodologia e resultados da caracterização do bagaço de cana-de-açúcar.

Capítulo 4: Metodologia e resultados da simulação do processo de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar.

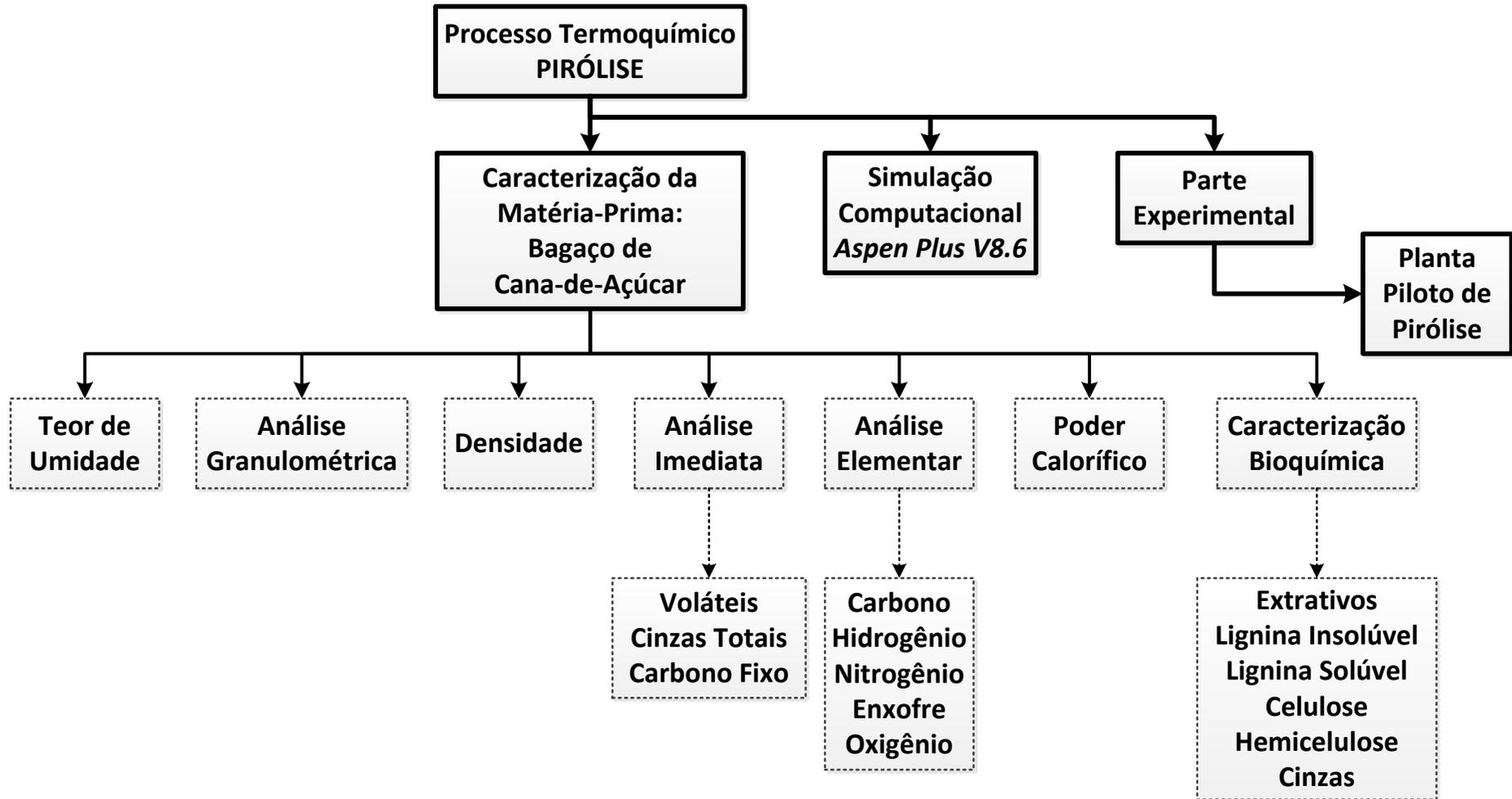
Capítulo 5: Etapas de comissionamento, operacional e resultados da planta piloto de processos termoquímicos.

Capítulo 6: Caracterização dos produtos formados na planta piloto de processos termoquímicos.

Capítulo 7: Conclusões Gerais e sugestões para trabalhos futuros.

As principais etapas realizadas nessa dissertação estão apresentadas na Figura 1 de forma resumida.

Figura 1 – Fluxograma dos principais tópicos a serem abordados nessa dissertação



1.5 Contribuições da Dissertação

➤ Resumos publicados em anais de congressos:

MIRANDA, N. T.; MOTTA, I. L.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. Investigation of sugarcane bagasse fast pyrolysis conditions for bio-oil production via Aspen PlusTM. In: 39th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, 2017, San Francisco, California.

MOTTA, I. L.; MIRANDA, N. T.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. Modeling and analysis of operating conditions effects of sugarcane bagasse gasification in a circulating fluidized bed using Aspen PlusTM. In: 40th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, 2018, Clearwater Beach.

MOTTA, I. L.; MIRANDA, N. T.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. Simulation of syngas production from sugarcane bagasse gasification in a steam-blown bubbling fluidized bed using Aspen PlusTM. In: BBEST 2017 - Brazilian Bioenergy Science and Technology Conference, 2017, Campos do Jordão.

➤ Trabalhos completos aceitos para publicação em anais de congressos:

MIRANDA, N. T.; MOTTA, I. L.; FERNANDES, D. S.; DIANIN, L. M.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. Adaptação de uma planta piloto de gaseificação para o processo de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar. In: XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Setembro 2018, São Paulo.

MOTTA, I. L.; MIRANDA, N. T.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. Influência do material do leito e de parâmetros na gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em leito fluidizado circulante com vapor e oxigênio como agentes gaseificantes. In: XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Setembro 2018, São Paulo.

➤ Artigos publicados

MOTTA, I. L.; MIRANDA, N. T.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. Biomass gasification in fluidized beds: a review of biomass moisture content and operating pressure effects. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 94, 998–1023, 2018.

MOTTA, I. L.; MIRANDA, N. T.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. Sugarcane bagasse gasification: thermodynamic modeling and analysis of operating effects in a steam-oxygen-blown fluidized bed using Aspen PlusTM. *Chemical Engineering Transactions*, v. 65, p. 169–174, 2018.

➤ **Artigo de revisão em análise:**

MIRANDA, N. T.; MOTTA, I. L.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. Sugarcane bagasse pyrolysis: A review of operating conditions and bioproducts properties.

➤ **Artigo em análise:**

MOTTA, I. L.; MIRANDA, N. T.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. Sugarcane bagasse gasification: simulation and analysis of different operating parameters, fluidizing media and gasifier types to produce FTS-suitable syngas.

➤ **Contribuições técnicas:**

- Caracterização da biomassa (análise elementar, imediata e poder calorífico)
- Simulação da pirólise – caracterização elementar e imediata
- Avaliação do impacto das condições de operação para produção de bio-óleo e biochar
- Avaliação de ampliação de escala do processo de pirólise – planta piloto

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esse capítulo engloba o objetivo específico 01. Ao realizar a revisão bibliográfica, observou-se a dificuldade de utilizar o bagaço de cana-de-açúcar úmido para produção de bio-óleo. A incapacidade da planta piloto de trabalhar com alto teor de umidade também fez com que essa parte fosse modificada, necessitando realizar o processo de secagem do bagaço de cana-de-açúcar.

2.1 Introdução

A busca persistente de alternativas aos combustíveis fósseis traz uma ampla gama de tecnologias possíveis para alcançar esse objetivo, visando mitigar as preocupações com a mudança climática global. Neste contexto, os biocombustíveis – nomeadamente os combustíveis derivados da biomassa – são uma forma de energia ambientalmente correta para garantir o fornecimento energético global, sendo uma alternativa interessante aos combustíveis fósseis. Os biocombustíveis apresentam muitas vantagens, como o aumento da diversidade da matriz energética global, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis; redução de emissões de poluentes; possibilidade de encontrar-se em formas sólidas, líquidas e gasosas (DEMIRBAŞ, 2001); (RABELO et al., 2011); e disponibilidade extensiva de matérias-primas renováveis, principalmente fontes de biomassa, que podem ser processadas e convertidas em tais combustíveis.

As fontes de biomassa constituem uma opção interessante para a produção de biocombustíveis, uma vez que grandes quantidades desses resíduos são geradas por atividades humanas. Assim, a adição de processos de conversão de biomassa a plantas industriais que produzam resíduos lignocelulósicos é uma opção promissora não apenas para o manuseio de resíduos, mas também para a produção de biocombustíveis (GONÇALVES et al., 2017a). Biomassa pode ser definida como material biológico orgânico (DEMIRBAŞ, 2001); (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008); (MCKENDRY, 2002); geralmente classificados em materiais naturais ou derivados de outros produtos. As fontes de biomassa podem ser caracterizadas como resíduos, produtos florestais e culturas energéticas. Resíduos orgânicos urbanos e resíduos agrícolas são definidos como resíduos. Os produtos florestais incluem espécies de madeira nas formas de serragem, casca, lascas, caroços e pelotas. Bagaço de cana-de-açúcar, gramíneas e oleaginosas são exemplos de culturas energéticas (DEMIRBAŞ, 2001); (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008).

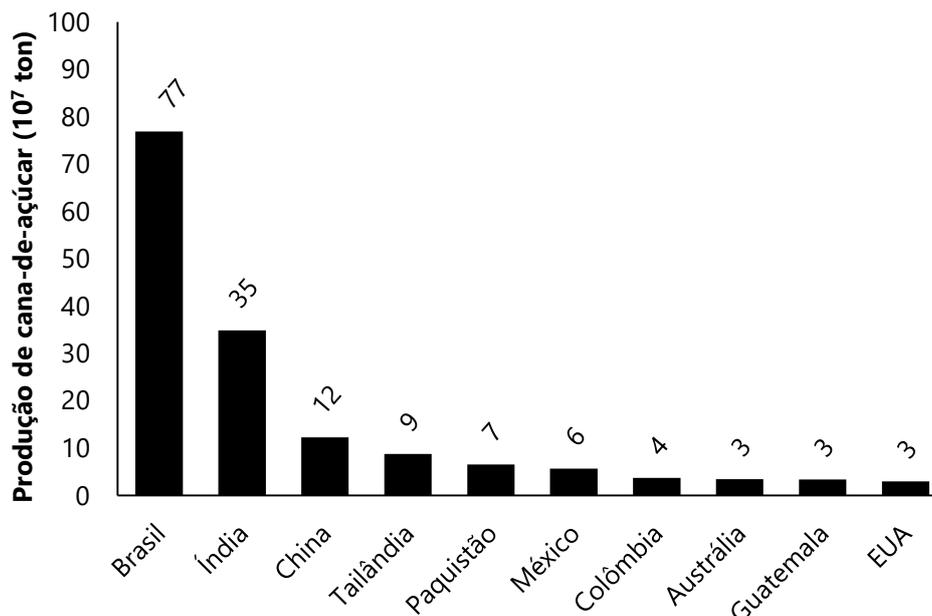
Para escolher uma cultura energética ideal para converter em biocombustíveis, algumas características atraentes são cruciais para projetar um processo sustentável e

econômico: acessibilidade, baixa necessidade de nutrientes, capacidade de atingir altos rendimentos e ser o mais puro possível (livre de contaminantes). Além disso, questões locais/regionais também devem ser consideradas ao selecionar o tipo mais adequado de biomassa a ser convertida em biocombustíveis: condições do solo do país ou região, clima local, sistema de economia local predominante e, se aplicável, características e disponibilidade de resíduos de biomassa.

Entre as matérias-primas promissoras para a produção de biocombustíveis, os resíduos gerados pela indústria sucroalcooleira – principalmente bagaço de cana-de-açúcar – têm um destaque merecido devido à sua abundância e propriedades. O bagaço é um resíduo fibroso produzido pelo processo de moagem da cana-de-açúcar para a extração do caldo para a produção de etanol. A Figura 2 demonstra o potencial da produção de cana dos 10 maiores países produtores em 2016. O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (768 milhões de toneladas em 2016), representando cerca de 41 % da produção mundial, e também ocupou a primeira posição em açúcar (35 milhões de toneladas) (“UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar”, 2018) e etanol de cana-de-açúcar (28 milhões de m³) (“UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar”, 2018) na produção mundial em 2014 (BENTIVOGLIO; FINCO; BACCHI, 2016). Atrás do Brasil, países como Índia (348 milhões de toneladas), China (122 milhões de toneladas), Tailândia (87 milhões de toneladas) e Paquistão (65 milhões de toneladas) vêm como importantes países produtores de cana-de-açúcar (FAO, 2016).

Considerando que cada tonelada de cana-de-açúcar gera cerca de 270 quilos de bagaço (DRUMMOND; DRUMMOND, 1996), a safra mundial de 2016 produziu cerca de 510 milhões de toneladas de bagaço, demonstrando a necessidade de aplicação dessa matéria-prima. Além disso, o bagaço de cana-de-açúcar possui propriedades físico-químicas atraentes. Em primeiro lugar, contém altos teores de celulose (GUEDES; LUNA; TORRES, 2018) e material volátil (ASADULLAH et al., 2007); (SOHAIB; MUHAMMAD; YOUNAS, 2017), que indicam o alto potencial de geração de combustíveis líquidos. Em segundo lugar, apresenta baixos teores de cinzas e enxofre, constituintes indesejáveis que causam problemas no processo e ambientais (CARPENTER et al., 2014).

Figura 2 – Produção de cana-de-açúcar dos 10 países mais produtores em 2016 (FAO, 2016)



Atualmente, esse resíduo agrícola é queimado em caldeiras para geração de energia (SUN et al., 2003). No entanto, embora a geração de bioeletricidade seja uma opção válida para o controle do bagaço, essa tecnologia não processa atualmente todo o bagaço produzido, resultando em problemas de armazenamento. Além disso, a combustão direta do bagaço de cana leva a baixos rendimentos e produção de cinzas, o que pode causar problemas de saúde e operacionais (ISLAM et al., 2010).

Considerando o que foi exposto, a necessidade de tecnologias mais eficientes de processamento de bagaço (por exemplo, fermentação, combustão, liquefação, gaseificação, pirólise, etc.) surge para produzir energia e/ou biocombustíveis alternativos. Dentre as diversas opções de processos de conversão de biomassa, a pirólise tem sido um dos métodos mais estudados, ganhando relevância após as duas crises do petróleo nos anos 80 (ISLAM et al., 2010); (GARCÍA-PÈREZ; CHAALA; ROY, 2002a).

A pirólise pode ser definida como a decomposição da matéria orgânica por meio da temperatura (SABER; NAKHSHINIEV; YOSHIKAWA, 2016), geralmente na ausência de ar, mas pode ser utilizada em condições abaixo das estequiométricas, evitando a combustão. A pirólise tem muitas vantagens em comparação a outros processos de conversão de biomassa: a capacidade de aplicação de diferentes fontes de biomassa (REED; DAS, 1988), especialmente resíduos agrícolas, reduzindo a competição entre alimentos e combustíveis (RABELO et al., 2011); um dos métodos mais eficientes de conversão de biomassa devido à sua capacidade de produzir altos

rendimentos de diferentes combustíveis (DEMIRBAS, 2002b); (PAPARI; HAWBOLDT, 2015); e suas grandes eficiências de recuperação de energia (ABNISA; MOHD; WAN, 2014).

Os principais produtos de pirólise são líquidos, conhecidos como alcatrão ou bio-óleo – compostos de longas cadeias de hidrocarbonetos condensáveis (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016). Bio-óleo é um combustível interessante que pode ser aplicado em turbinas, motores, processos de co-queima, e caldeiras, bem como em processos de *upgrading*, conversão e separação para a produção de produtos químicos de maior valor agregado (NAIK et al., 2010); (DEMIRBAS, 2004a). A pirólise também produz frações menores de sólidos (biochar) e gases (gases não condensáveis) (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008); (REED; DAS, 1988); (NAIK et al., 2010); (BALAT et al., 2009); (GOLLAKOTA et al., 2016). Biochar pode ser usado para melhorar as funções do solo (VERHEIJEN et al., 2010), enquanto os gases podem ser queimados para fornecimento de calor no pirolisador (ASADULLAH et al., 2007); (ABNISA et al., 2013).

Vários autores já investigaram a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar desde o final da década de 80 (VARHEGYI et al., 1989), mas apenas em pequenas escalas. Plantas de pirólise em grandes escalas são encontradas apenas para outras matérias-primas, conforme apresentado na Tabela 1 (OASMAA et al., 2015).

Tabela 1 – Plantas de pirólise em grandes escalas em todo o mundo

Proprietários de plantas de pirólise em grande escala	País	Matéria-prima	Capacidade de processamento (kg/h)	Ref.
Fortum	Finlândia	Matérias-primas à base de madeira (resíduos florestais, lascas de madeira, serragem)	10.000	(“Fortum”, [s.d.])
Ensyn Technologies	Canadá	Madeiras duras e madeiras macias/moles, com ou sem casca, moinho e resíduos florestais; resíduos agrícolas, incluindo resíduos celulósicos da produção de óleo de palma e operações de açúcar e cana energia	2.500	(“Ensyn”, 2018)
Valmet	Finlândia	Biomassas à base de madeira	300	(“Valmet - Forward”, [s.d.])
BTG	Holanda	Resíduos de madeira	200	(“BTG - BTL - Biomass to Liquid”, [s.d.])
USDA-ARS-ERRC	EUA	Gramíneas, troncos de alfafa, palha de milho, espigas de milho, palha de cevada, casca de cevada, palha de soja, guaiúle, serragem de frango, madeira e vários outros	83	(“United States Department of Agriculture - Agricultural Research Service - Eastern Regional Research Center”, [s.d.])
Envergent/UOP	EUA	Resíduos florestais e agrícolas, material de lignina proveniente da indústria de papel e celulose, materiais de construção e demolição pós-consumo, à base de madeira, culturas energéticas sustentáveis (Miscanthus e Switchgrass)	53	(“Envergent Technologies”, 2018)
RTI International	EUA	Pinho de Loblolly, álamo híbrido, palha de milho, peletes de madeira	42	(“RTI International”, [s.d.])
VTT Technical Research Centre of Finland	Finlândia	Pinho, palha e resíduo florestal	20	(“VTT”, [s.d.])
Iowa State University	EUA	Resíduo da colheita (palha de milho)	10	(“Iowa State University - Bioeconomy Institute”, [s.d.])

Considerando o potencial e a abundância do bagaço de cana-de-açúcar, a aplicação desse insumo em escalas maiores é uma opção interessante para lidar com essa contingência de resíduos e produzir biocombustíveis importantes. No entanto, para isso, também é necessário verificar como a composição do bagaço de cana-de-açúcar e os parâmetros operacionais afetam as propriedades dos bioprodutos da pirólise nas escalas menores já testadas, para que possam ser, então, aplicadas em escalas maiores. Assim, essa dissertação traz como um dos objetivos revisar os principais conceitos de pirólise utilizando o bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima, com ênfase nos efeitos das condições operacionais e nas propriedades dos bioprodutos da pirólise. Além disso, aspectos importantes relacionados a configurações de reatores para pirólise também são identificados, com a intenção de fornecer um panorama abrangente desse processo termoquímico de biomassa.

2.2 Tipos de Biomassas

2.2.1 Conceitos Gerais

A biomassa é a fonte bioenergética mais importante nos dias de hoje, e é definida como qualquer material orgânico proveniente de plantas e matéria animal. A energia da biomassa pode vir de várias fontes, como resíduos florestais (casca de eucalipto, serragem e madeira de carvalho, madeira de oliveira, casca de pinheiro, lascas, poda e serragem, entre outros); resíduos herbáceos (*Miscanthus*, *Sorghastrum*, sorgo doce, *switchgrass*, entre outros); resíduos agrícolas (cascas de coco; cascas de café; cascas de oliveiras; fibras de palma – cascas e grãos; casca de arroz; bagaço de cana-de-açúcar; cascas de girassol; milho; aveia; arroz e palhas de trigo, entre outros); frações orgânicas de resíduos sólidos industriais e municipais (lodo de esgoto, lixo hospitalar, lodo de polpa de papel, paletes e caixas de madeira, entre outros); fluidos produzidos na decomposição de matéria orgânica biodegradável; e resíduos gerados por algas e plantas aquáticas (DEMIRBAŞ, 2001); (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008); (DEMIRBAS, 2009); (VASSILEV et al., 2010).

A biomassa apresenta três fases principais: matéria orgânica, matéria inorgânica e matéria fluida. A matéria orgânica é sólida e pode ser não-cristalina (celulose, hemicelulose, lignina e extrativos) e cristalina (oxalatos minerais). A matéria inorgânica também é sólida e pode ser cristalina, semi-cristalina e amorfa. Por fim, a matéria fluida pode ser em formas líquidas ou gasosas (VASSILEV et al., 2010).

A composição da biomassa pode apresentar grande variabilidade devido a diversos fatores envolvidos com sua produção: condições agronômicas locais, práticas

de colheita (tipo de equipamento, processo, estação, luz solar, tempo de colheita, fertilizantes e clima), condições de armazenamento, idade da planta, questões ambientais e processos de pré-tratamento. Por exemplo, as condições de colheita podem afetar os teores de cinzas, carboidratos e umidade na biomassa (KENNEY et al., 2013). Alguns desses fatores, como condições de armazenamento e processos de pré-tratamento, podem ser controlados por meio de métodos padrões. Entretanto, quando a variabilidade da composição da biomassa está relacionada às condições ambientais, seu controle torna-se difícil, pois pode estar associado a variações climáticas, disponibilidade hídrica, período sazonal, temperatura e variações do solo, que incluem principalmente a presença de areia e variação de pH (VASSILEV et al., 2010); (EMERSON et al., 2014). Assim, conforme exposto, a variabilidade da composição da biomassa tem que ser monitorada de perto para evitar variações na qualidade do produto (WILLIAMS et al., 2016). A Tabela 2 traz faixas típicas de propriedades físico-químicas de vários tipos de biomassa e carvão.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas de diversos tipos de biomassa e carvão

Tipo de biomassa	Análise imediata (base seca, %)			Análise Elementar (base seca, %)						
	Umidade	Material Volátil	Cinzas	Carbono Fixo	C	H	O	N	S	Cl
Madeira	4,7–62,9 ^{1, 2, 3}	69,5–86,3 ^{1, 3}	0,1–16,5 ^{2, 3}	12,3–26,3 ^{1, 3}	48,7–57,0 ^{1, 4, 5}	5,4–10,2 ^{1, 3, 6, 7, 8, 9}	32,0–45,3 ^{1, 4, 5}	0,1–0,7 ^{1, 2, 3, 6, 7, 10}	0,01–0,42 ^{2, 3, 11}	0,01–0,05 ^{1, 2, 3, 6, 10, 12, 13}
Gramíneas	4,5–42,0 ³	73,4–81,6 ^{2, 3, 14}	0,9–9,8 ^{3, 14}	13,7–18,1 ^{2, 3}	46,1–52,0 ^{3, 14}	5,1–6,5 ^{3, 14}	42,5–44,5 ^{2, 3, 14}	0,3–2,6 ³	0,04–0,27 ^{3, 14}	0,04–0,83 ³
Palha	7,4–16,8 ^{3, 15}	64,3–80,5 ^{3, 4, 5, 16, 17}	4,7–20,1 ^{3, 15, 16, 17}	13,6–19,5 ^{3, 4, 5}	48,5–50,6 ^{3, 15}	5,6–6,4 ^{10, 15, 18}	40,1–44,6 ^{3, 4, 5}	0,5–2,8 ^{3, 4, 5, 15}	0,08–0,28 ^{3, 4, 5, 15}	0,03–0,64 ¹⁵
Resíduos Agrícolas	4,4–47,9 ^{3, 19}	59,3–85,5 ^{3, 13}	1,4–18,0 ^{3, 20}	12,4–37,9 ^{3, 13}	42,2–58,4 ¹⁵	3,2–9,2 ¹⁹	34,2–49,0 ¹⁵	0,1–3,4 ¹⁹	0,01–0,60 ¹⁹	0,01–0,21 ^{3, 15, 19, 21}
Algas ^{22, 23}	10,7	50,5	23,6	25,9	43,2	6,2	45,8	2,2	2,60	3,34
Coal ^{24, 25}	0,4–20,2	12,4–51,8	5,7–52,0	20,0–71,8	62,9–86,9	3,5–6,3	4,4–29,9	0,5–2,9	0,2–9,8	0,005–0,11

¹ (BRYERS, 1996)² (MOILANEN, 2006)³ (MILES et al., 1995)⁴ (THEIS et al., 2006a)⁵ (THEIS et al., 2006b)⁶ (ZEVENHOVEN-ONDERWATER et al., 2000)⁷ (ZEVENHOVEN-ONDERWATER et al., 2001)⁸ (VAMVUKA; ZOGRAFOS, 2004)⁹ (VAMVUKA; ZOGRAFOS; ALEVIZOS, 2008)¹⁰ (WEI; SCHNELL; HEIN, 2005)¹¹ (LAPUERTA et al., 2008)¹² (DEMIRBAS, 2005)¹³ (DEMIRBAS, 2004c)¹⁴ (SCURLOCK; DAYTON; HAMES, 2000)¹⁵ (TORTOSA MASÍA et al., 2007)¹⁶ (THY; LESHER; JENKINS, 2000)¹⁷ (THY et al., 2006)¹⁸ (WIECK-HANSEN; OVERGAARD; LARSEN, 2000)¹⁹ (WERTHER et al., 2000)²⁰ (MADHIYANON; SATHITRUANGSAK; SOPONRONNARIT, 2009)²¹ (SRIKANTH et al., 2004)²² (TITE et al., 2006)²³ (ROSS et al., 2008)²⁴ (VASSILEV; VASSILEVA, 2009)²⁵ (VASSILEV; ESKENAZY; VASSILEVA, 2000)

Todos os tipos de matéria-prima (Tabela 2) apresentam uma grande variação em quase todas as propriedades físico-químicas. Além disso, a composição de todas as fontes de biomassa difere fortemente do carvão.

Quando se trata de umidade, a biomassa lenhosa apresenta a maior faixa de concentração (4,7 a 62,9 %), enquanto o carvão (0,4 – 20,2 %) e as palhas (7,4 – 16,8 %) apresentam as menores faixas.

Resíduos de madeira, gramíneas, palhas e agrícolas apresentam teores semelhantes de material volátil. Entre esses tipos de biomassa, os resíduos agrícolas apresentam a maior variabilidade (59,3 – 85,5 %). Em contraste, as algas contêm valores de material volátil muito mais baixos (50,5 %). Todas as fontes de biomassa apresentam teores de material volátil muito mais elevados que o carvão.

No caso dos valores de cinzas, todas as fontes de biomassa apresentam conteúdos semelhantes, compreendendo um intervalo de 0,1 a 23,6 %. Por outro lado, o carvão pode apresentar teores de cinzas muito mais elevados, atingindo até 52,0 %.

No caso do teor de carbono fixo, as biomassas também possuem uma faixa similar (12,3 – 37,9 %), enquanto o carvão alcança 71,8 %. Na análise elementar para a detecção de carbono (C), o mesmo padrão é observado: as fontes de biomassa apresentam teores intermediários de carbono (42,2 – 58,4 %), enquanto o carvão apresenta teores muito mais elevados (62,9 – 86,9 %).

Os teores de hidrogênio, nitrogênio e cloro mostram uma grande similaridade entre todos os tipos de matéria-prima. A diferença surge para o teor de oxigênio e enxofre. A faixa total do teor de oxigênio para todas as biomassas é 32,0 – 49,0 %, enquanto o carvão apresenta um intervalo muito mais baixo (4,4 – 29,9 %). Vale ressaltar que a maioria das fontes renováveis de biomassa apresenta altos níveis de compostos oxigenados, o que aumenta seu teor de oxigênio. Todas as fontes de biomassa apresentam uma faixa do teor de enxofre muito menor (0,01 – 2,6 %), diferentemente do carvão, que pode conter até 9,8 %. Esses baixos teores de enxofre na biomassa são altamente vantajosos, uma vez que a combustão de combustíveis com altos níveis de enxofre pode levar a impactos ambientais negativos, devido à liberação de compostos de enxofre na atmosfera. A única fonte de biomassa que pode trazer preocupações quando se trata de teor de enxofre é as algas, que apresentam 2,60 %.

Entre as fontes de biomassa acima apresentadas, os resíduos agrícolas e florestais são exemplos de fontes de biomassa lignocelulósica. Tais materiais são

amplamente utilizados em biorrefinarias devido a seus baixos custos e abundância (MONLAU et al., 2013) e são abordados em detalhes na próxima seção.

2.2.2 Biomassa Lignocelulósica

Biomassas lignocelulósicas consistem na fonte de carbono mais barata e abundante existente nos dias de hoje. Portanto, este material pode ser eficientemente usado para produzir energia, combustíveis de transporte e produtos de base biológica (bioprodutos). Exemplos de matérias-primas lignocelulósicas incluem resíduos agrícolas (subprodutos não alimentares); madeira; lavouras energéticas herbáceas (bagaço de cana e vários tipos de gramíneas); e recursos florestais.

A biomassa lignocelulósica apresenta três polímeros principais (90 % da matéria seca) (NANDA et al., 2014): celulose, hemicelulose e lignina. Extrativos e cinzas também estão presentes (WILLIAMS et al., 2016). A composição de tais constituintes pode variar dependendo da espécie.

A celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ (NANDA et al., 2014), o componente mais abundante e principal da parede celular da biomassa, é um polissacarídeo cristalino macromolecular linear de monômeros de glicose, especialmente β -(1,4)-glucano. A celulose sustenta a estrutura da biomassa e é resistente à hidrólise (WILLIAMS et al., 2016); (BAJPAI, 2016). A celulose pode ter de 20 a 300 cadeias, formando microfibrilas paralelas ligadas por pontes de hidrogênio e forças de van der Waals, e recobertas por hemicelulose e unidades de lignina (BAJPAI, 2016); (LAUREANO-PEREZ et al., 2005). As fontes de biomassa lignocelulósica que contêm os maiores teores de celulose são madeiras nobres (madeiras duras) (BAJPAI, 2016).

Hemicelulose $(C_5H_8O_4)_m$ (NANDA et al., 2014), um heteropolímero amorfo, contém vários monômeros de carboidratos: pentoses (xilose, ramnose e arabinose), hexoses (glicose, manose e galactose), bem como ácidos urônicos. Sua estrutura química é levemente ramificada, menor em comprimento e menos cristalina que a celulose, tornando-a menos resistente à hidrólise (WILLIAMS et al., 2016); (BAJPAI, 2016); (FENGEL; WEGENER, 1984); (SAHA, 2003). A composição da hemicelulose pode variar de acordo com o tipo de biomassa: a biomassa agrícola tem xilana como seu principal constituinte, enquanto a glucomanana está mais presente na biomassa de madeira macia (leve). A hemicelulose é mais abundante em palha e folhas de trigo (BAJPAI, 2016).

A lignina $[C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0,9-1,7}]_x$, um polímero de fenilpropano, (NANDA et al., 2014) é o componente químico da biomassa lignocelulósica que fornece rigidez,

devido à sua cadeia complexa de álcoois aromáticos (monômeros fenólicos) – álcool coniferílico (guaiacil propanol), álcool cumarílico (p-hidroxifenil propanol) e álcool sinapílico (álcool siringílico) (WILLIAMS et al., 2016); (BAJPAI, 2016). Sua degradação pode produzir compostos de furano (NANDA et al., 2014). Entre os três principais componentes da biomassa, a lignina apresenta os maiores conteúdos energéticos. Os maiores teores de lignina podem ser encontrados em biomassas lenhosas (pinho, que é uma madeira mole e híbrido álamo, que é uma madeira dura), enquanto os menores teores de lignina podem ser encontrados em biomassas herbáceas (WILLIAMS et al., 2016); (BAJPAI, 2016); (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

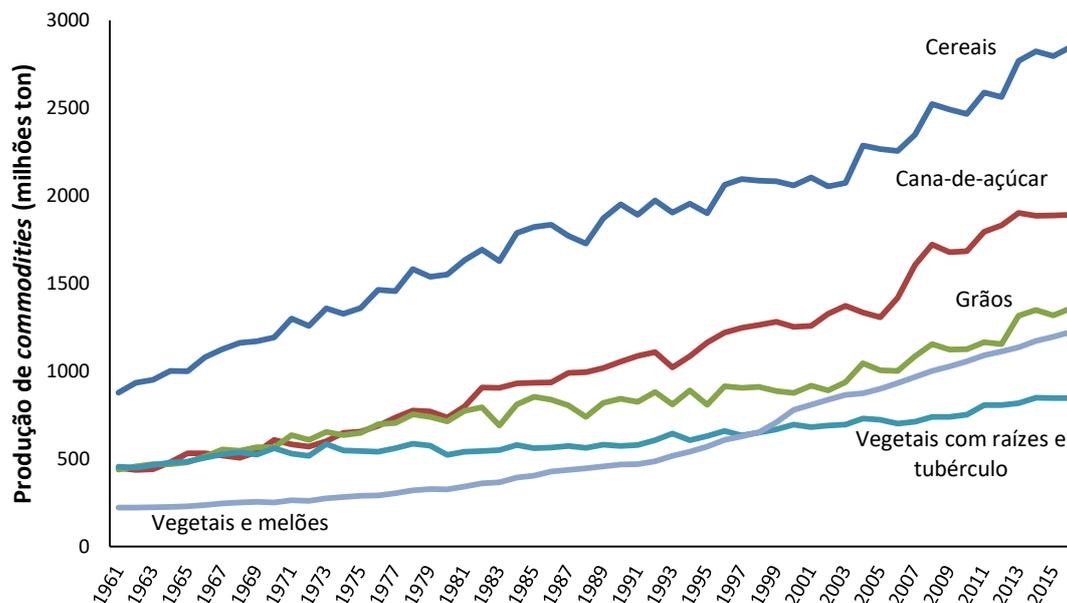
Os extrativos, componentes não-estruturais da biomassa, são compostos de biopolímeros solúveis em água – açúcares e proteínas – e em etanol – clorofila e ceras (WILLIAMS et al., 2016).

Finalmente, as cinzas, as quais representam a parte inorgânica da biomassa, fornecem íons cálcio e potássio, entre outros, sendo importante para a estrutura da biomassa (WILLIAMS et al., 2016); (JENKINS et al., 1998).

2.2.3 Bagaço de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é usada desde o século VI a.C. no Oceano Pacífico. Depois disso, a cana-de-açúcar foi disseminada em todo o mundo devido às suas aplicações nutricionais e de construção. Esta cultura chegou ao Brasil somente no século XVI (1532), sendo introduzida pelos portugueses (“UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar”, 2018). Inicialmente, no início dos anos 1900, o principal objetivo da cultura da cana-de-açúcar era a produção de açúcar e etanol, como combustível ou como aditivo da gasolina. Esta produção agrícola teve uma rápida expansão por volta de 1975, após a implantação do Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL), uma iniciativa para promover a produção de veículos movidos a álcool em resposta à crise do petróleo de 1973 (“UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar”, 2018). Devido aos incentivos do programa PROALCOOL, a cana-de-açúcar tem sido a segunda *commodity* mais produzida mundialmente desde 1977, passando de 734 milhões de toneladas para 1,89 bilhão de toneladas em 2016 (FAO, 2016), conforme demonstrado na Figura 3.

Figura 3 – Cinco *commodities* mais produzidas em todo o mundo de 1961 a 2016 (FAO, 2016)



Atualmente, 50,3 % da produção mundial de cana-de-açúcar é atribuída às Américas, seguida pela Ásia (40,7 %), África (6,3 %) e Oceania (2,6 %) (FAO, 2016).

No início do programa PROALCOOL, os resíduos de cana-de-açúcar não eram utilizados para a produção de energia, pois acreditava-se que tal prática demandaria muita energia (térmica, mecânica e elétrica) e, portanto, não seria rentável. No entanto, essa percepção foi abolida em 1987, quando o bagaço de cana passou a ser queimado em caldeiras (“UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar”, 2018). No entanto, apesar da geração de bioeletricidade ser uma opção válida para o controle da quantidade de bagaço e para a integração térmica das biorrefinarias, algumas desvantagens advêm dessa prática. Em primeiro lugar, apenas uma parte do bagaço é usada para este propósito, resultando em um difícil controle deste resíduo e em problemas de armazenamento. Em segundo lugar, a queima do bagaço por combustão direta proporciona rendimentos muito baixos (em torno de 26 %), resultando na produção de cinzas, que podem poluir as áreas vizinhas, trazendo sérios riscos à saúde das regiões povoadas e apresentando problemas operacionais, como corrosão de equipamentos e entupimento (ISLAM; PARVEEN; HANIU, 2010b).

A composição do bagaço de cana (Tabela 3) tem sido relatada por diversos trabalhos, consistindo basicamente de polissacarídeos (celulose e hemicelulose), lignina, cinzas e extrativos.

Tabela 3 – Variações típicas da composição do bagaço de cana-de-açúcar

Ref.	Componentes (% base seca)						
	Polissacarídeos	Celulose ^c	Hemicelulose ^c	Lignina	Outros	Cinzas	Extrativos
(RABELO et al., 2011)	65,02	40,51	24,51	26,40	7,00 ^b	1,60	–
(MONTROYA et al., 2015a)	76,54	43,55	32,99	21,76	–	–	–
(GARCÍA-PÉREZ; CHAALA; ROY, 2002a)	78,9	43,1	35,8	21,1	–	–	–
(ROCHA et al., 2017)	63,67	37,66	26,01	19,25	–	2,08	15,0
(JAIN; WEI; TIETJE, 2016)	56,16 ± 0,80	41,34 ± 0,49	13,21 ± 0,17	20,66 ± 0,51	17,88 ± 0,81	6,76 ± 0,47	11,12 ± 0,34
(RAMOS et al., 2015)	58,04 ± 0,33	37,74 ± 0,26	20,30 ± 0,07	20,57 ± 0,44	10,60 ± 0,25	6,53 ± 0,20	4,07 ± 0,05
(FIGUEROA et al., 2014)	66,44 ± 1,57	40,99 ± 0,72	25,45 ± 0,85	19,73 ± 0,49	10,08 ± 1,77	5,22 ± 0,68	4,86 ± 1,09
(DE CARVALHO A.; GARCÍA, J.C.; COLODETTE, J.L.; LÓPEZ, F.; DÍAZ, M.J., 2014)	66,60 ± 1,14	41,80 ± 0,91	24,80 ± 0,23	21,40 ± 0,08	17,31 ± 0,30	2,31 ± 0,02	15,00 ± 0,28
(MARYANA et al., 2014)	62,00	42,50	19,50	24,10	4,90	4,90	–
(CHANDEL et al., 2013)	61,16	41,96	19,20	27,53	4,40	1,50	2,90
(WANG et al., 2012)	55,40 ± 0,80	35,30 ± 0,50	20,10 ± 0,30	24,20 ± 0,00 ^a	–	–	–
(CANILHA et al., 2012)	70,80	45,00	25,80	19,10	10,10	1,00	9,10
(ROCHA et al., 2011)	72,50 ± 1,90	45,50 ± 1,10	27,00 ± 0,80	21,10 ± 0,90	4,60 ± 0,30	–	4,60 ± 0,30
(SILVA et al., 2011)	74,70	46,00	28,70	22,60	4,84	2,80	2,04
(MENDES et al., 2016)	57,0	36,3	20,7	22,9	2,7	6,5	10,8
(KUAN et al., 2013)	79,00	50,0	29,0	13,00	–	–	7,0
(DAVID et al., 2017)	65,53	43,39	22,14	–	–	1,02	3,10
(LIN; CHEN, 2015)	78,21	49,85	28,36	14,92	6,88	–	–
(VARMA; MONDAL, 2017)	86,6	47,6	39,0	11,2	–	–	2,2
(DAS; GANESH; WANGIKAR, 2004)	54,3	31,0	23,3	21,8	–	–	25,8
(ZANATTA et al., 2016)	70,4	42,8	27,6	26,4	–	–	–
(GUIMARÃES et al., 2009)	71,39 ± 1,09	54,87 ± 0,53	16,52 ± 0,56	23,33 ± 0,02	–	2,75 ± 0,19	–
(GONÇALVES et al., 2017a)(GONÇALVES et al., 2017b)	67,99	39,41	28,58	16,40	–	4,23	11,38

^a Esta percentagem refere-se a lignina e cinzas insolúveis em ácido.

^b Neste artigo, “outros” não incluem cinzas e extrativos.

^c Em alguns artigos, a celulose pode vir como glucana e hemicelulose como xilana.

De acordo com a Tabela 3, o bagaço de cana-de-açúcar pode conter entre 54 e 86 gramas de polissacarídeos por 100 gramas de biomassa seca, principalmente celulose (31 – 54 g/100 g de biomassa seca) e hemicelulose (16 – 39 g/100 g de biomassa seca). Por outro lado, o bagaço pode conter entre 11 e 27 gramas de lignina por 100 gramas de biomassa seca, que pode ser composta de ácido gálico, ácido vanílico, vanilina, ácido ferúlico, ácido protocatecuico, ácido p-hidroxibenzóico, ácido p-hidroxibenzaldeído, ácido siríngico, siringaldeído e ácido p-cumárico, com uma variedade de carbonos entre C7 – C10. Além disso, o bagaço de cana-de-açúcar tem cinzas (1 – 6 g/100 g de

biomassa seca) e extrativos (2 – 25 g/100 g de biomassa seca) como seus constituintes menores.

Cada componente do bagaço de cana-de-açúcar pode ter um impacto diferente nos produtos de pirólise. A celulose favorece o aumento da produção de bio-óleo, pois é mais volátil que a hemicelulose (GUEDES; LUNA; TORRES, 2018). Teores elevados de lignina contribuem para maior produção de bio-óleo e biochar, uma vez que a decomposição da lignina gera esses bioprodutos (LIU et al., 2014); (NUNN et al., 1985). Por outro lado, as cinzas, uma parte inorgânica da biomassa, podem diminuir a produção de bio-óleo e ter um impacto sobre suas características devido ao aumento da produção de biochar e incrustação do reator (WILLIAMS et al., 2016); (JENKINS et al., 1998); (MESA-PÉREZ et al., 2013).

Análises imediata e elementar, poder calorífico e densidade são outras propriedades físico-químicas do bagaço de cana-de-açúcar, mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas do bagaço de cana-de-açúcar utilizado em processos termoquímicos

Ref.	Propriedades Físico-Químicas											
	Análise imediata (base seca, %)				Análise Elementar (base seca, %)						Poder Calórico Superior (MJ/kg)	Densidade (g/cm ³)
	Umidade	Material Volátil	Cinzas	Carbono Fixo	C	H	O	N	S	Cl		
(RABELO et al., 2011)	–	82,1	1,6	16,3	49,6	6,0	43,8	0,5	< 0,1	–	–	–
(GONÇALVES et al., 2017a)	9,02	76,88	3,86	10,24	38,84	6,85	53,90	0,02	0,39	–	17,27	–
(GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008)	15,41 ± 0,04	–	3,12 ± 0,02	–	50,2	5,6	40,0	1,1	–	–	18,5	–
(ASADULLAH et al., 2007)	4	68 – 70	1,26	28,7 – 30,7	48,58	5,97	38,94	0,20	0,05	0,05	19,2	0,12
(MONTROYA et al., 2015a)	5,25	82,55	3,90	8,30	46,6	5,92	43,35	0,14	0,09	–	16,90	0,0549
(SOHAIB; MUHAMMAD; YOUNAS, 2017)	6,21	82,38	2,94	8,47	45,39	7,92	46,67	0,15	–	–	–	–
(ISLAM; PARVEEN; HANIU, 2010a)	–	75,85	4,14	20,01	48,67	6,70	44,10	0,45	0,08	–	16,81	–
(MENDES et al., 2016)	8	–	6,5	–	42,3	6,3	44,6	< 0,3	–	–	–	–
(LIN; CHEN, 2015)	1,34	85,45	1,89	11,32	39,78	5,32	50,98	0,37	–	–	–	–
(VARMA; MONDAL, 2017)	5,4	80,2	3,1	11,3	44,86	5,87	48,97	0,24	0,06	–	18,0	–
(DAS; GANESH; WANGIKAR, 2004)	–	84,83	1,89	13,28	56,32	7,82	27,54	0,89	–	–	–	–
(ZANATTA et al., 2016)	7,23	82,50	0,93	9,34	35,73	7,05	56,81	0,41	–	–	–	–
(TSAI; LEE; CHANG, 2006)	16,07	79,59	4,34	–	58,14	6,05	34,57	0,69	0,19	0,36	18,61	–
(DARMSTADT et al., 2001)	5,7	81,9	1,9	16,2	–	–	–	–	–	–	–	–
(GARCA-PÈREZ et al., 2001)	–	82,1	1,6	16,3	49,6	6,0	43,9	0,5	–	–	–	–
(CARRIER et al., 2012)	8,8	82,5	3,1 – 3,5	11,5	45,8 – 52,7	5,1 – 5,8	37,0 – 45,0	1,0	–	–	–	–
(XU et al., 2011)	6,0	78,0	7,1	8,9	43,75	5,68	44,76	0,78	0	–	–	–
(SANTOS et al., 2012)	7,21 – 8,97	–	1,43 – 8,34	–	45,78 – 47,32	5,72 – 5,98	46,39 – 48,06	0,38 – 0,45	–	–	–	1,141 – 1,335
(CUNHA et al., 2011)	–	–	–	–	43,89	7,05	48,74	0,32	–	–	–	–
(ISLAM; ISLAM; ISLAM, 2003)	9,51	74,98	1,94	13,57	43,77	6,83	47,46	–	–	–	–	–
(PARTHASARATHY; NARAYANAN, 2015)	3,10	81,50	4,80	10,60	44,05	6,21	49,49	0,25	0,00	–	15,89	–
(YI et al., 2016)	8,64	73,28	1,71	16,37	41,67	6,21	41,33	0,37	0,07	–	–	–
(YI et al., 2016)	4,99	73,5	2,41	19,1	41,98	6,04	48,87	0,53	0,24	–	17,44	0,173
(OSORIO; CHEJNE, 2017)	–	–	4,25	–	50,77	6,45	38,37	0,15	–	–	–	–

A análise imediata apresenta os teores de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo.

Como todas as composições da Tabela 4 se referem ao bagaço de cana-de-açúcar utilizado em processos termoquímicos, o teor máximo de umidade relatado foi de 16,07 %. Teores elevados de umidade não são recomendados para processos de pirólise por reduzirem as taxas de aquecimento, diminuírem a temperatura do pirolisador e levam à produção de carvão. Além disso, altos teores de umidade adicionam água ao bio-óleo, aumentando os custos de transporte e levando a problemas de armazenamento.

O bagaço de cana-de-açúcar possui alto conteúdo de compostos voláteis, oriundos da decomposição da celulose e hemicelulose (ASADULLAH et al., 2007); (LIU et al., 2014); variando de 68 a 85,45 %. Os altos teores de material volátil são vantajosos para os processos de pirólise, pois indicam um alto potencial de produção de combustível líquido (bio-óleo) (ASADULLAH et al., 2007); (SOHAIB; MUHAMMAD; YOUNAS, 2017) e maior densidade energética (WILLIAMS et al., 2016). No entanto, altos níveis de material volátil podem também aumentar a acidez do bio-óleo, afetar a estabilidade a longo e curto prazo e afetar os processos de *upgrading* (CARPENTER et al., 2014); (WILLIAMS et al., 2016).

O bagaço apresenta baixo teor de cinzas (0,93 – 7,1 %) por ser um material orgânico. Quanto menos cinzas presentes na biomassa, menos carvão produzido. Além disso, altos teores de cinzas no bio-óleo podem afetar sua qualidade devido às variações de acidez. Assim, o bagaço de cana-de-açúcar tem maior potencial para produzir líquidos do que carvão, com baixo teor de cinzas (CARPENTER et al., 2014).

O carbono fixo, derivado da lignina, aparece na Tabela 4 em uma ampla faixa, variando entre 8,3 e 30,7 %. O carbono fixo é convertido em biochar porque não vaporiza a temperaturas usuais da pirólise (ASADULLAH et al., 2007).

A análise elementar do bagaço de cana-de-açúcar detecta carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (por diferença). Alguns equipamentos também são capazes de fornecer teor de enxofre e cloro.

Os elementos mais abundantes no bagaço de cana-de-açúcar são carbono (35,73 – 58,14 %) e oxigênio (27,54 – 56,81 %), o que concorda com o alto teor de compostos oxigenados e hidrocarbonetos em produtos líquidos. Teores elevados de carbono e hidrogênio também podem aumentar o poder calorífico (CARPENTER et al., 2014). Hidrogênio (5,1 – 7,92 %) e nitrogênio (0,02 – 1,1 %) são os elementos menos presentes. Quando detectados, o enxofre (0,0 – 0,39 %) e o cloro (0,05 – 0,36 %)

também apresentam níveis muito baixos, sendo inferiores a 1,0 %. Os baixos teores de enxofre no bagaço fazem dele uma matéria-prima promissora para combustíveis renováveis, uma vez que altos níveis de enxofre podem causar diversos problemas ambientais, além de problemas operacionais como corrosão e envenenamento por catalisadores (CARPENTER et al., 2014).

O poder calorífico superior do bagaço de cana-de-açúcar é em torno de 15,89 e 19,2 MJ/kg, e sua densidade está entre 0,0549 e 1,335 g/cm³. Dependendo do seu valor de densidade, pode causar problemas no desempenho da alimentação, aumentando os custos de transporte e armazenamento (CARPENTER et al., 2014).

2.3 Pirólise

2.3.1 Definição

Nas últimas décadas, diferentes formas de produzir biocombustíveis têm sido estudadas por meio do uso da biomassa, que inclui processos termoquímicos (gaseificação, combustão, liquefação e pirólise), químicos (hidrólise), biológicos (digestão anaeróbica e fermentação), ou mesmo processos físicos (destilação) (DEMIRBAS, 2002b); (PAPARI; HAWBOLDT, 2015).

A pirólise é um processo conhecido há mais de século, cuja denominação deriva das palavras gregas “*pyro*”, que significa fogo, e “*lise*”, que significa decomposição ou quebra em partes. Assim, a pirólise é um processo termoquímico que consiste na decomposição da matéria orgânica pela temperatura – entre 350 e 700 °C (SABER; NAKHSHINIEV; YOSHIKAWA, 2016) – na ausência de ar (oxigênio) ou em uma dose que não permita a combustão completa dentro de reatores conhecidos como pirolisadores (REED; DAS, 1988); (VERHEIJEN et al., 2010). A pirólise aumenta a densidade energética da biomassa, já que parte do teor de oxigênio da biomassa é removida na produção de água e voláteis (WILLIAMS et al., 2016).

A pirólise produz produtos líquidos (alcatrão, bio-óleo), sólidos (carvão – biochar) e gás (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008); (ASADULLAH et al., 2007); (REED; DAS, 1988); (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016); (NAIK et al., 2010); (DEMIRBAS, 2004a); (BALAT et al., 2009); (GOLLAKOTA et al., 2016); (metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono (KRUTOF; HAWBOLDT, 2016), hidrogênio, etano, etileno, propano, propileno e outros gases combustíveis).

A decomposição térmica da biomassa por pirólise inicia-se a 200 °C (473 K) e ocorre muito rapidamente, em frações de segundos. Sabe-se que as reações químicas elementares da pirólise são os precursores dos processos de combustão e gaseificação

(GOLLAKOTA et al., 2016). A pirólise é um dos métodos mais eficientes de conversão de biomassa devido à sua capacidade de produzir altos rendimentos de combustíveis que podem ser usados para alimentar vários motores (DEMIRBAS, 2002b); (PAPARI; HAWBOLDT, 2015) e devido à sua eficiência de recuperação energética ser maior do que outros processos termoquímicos (ABNISA; MOHD; WAN, 2014).

Dependendo das condições operacionais do processo – temperatura de pirólise, taxa de aquecimento, tamanho de partícula e tempo de residência do sólido – a pirólise é subdividida em três tipos de processos: pirólise convencional (pirólise lenta), pirólise rápida e pirólise *flash* (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008); (SABER; NAKHSHINIEV; YOSHIKAWA, 2016); (NAIK et al., 2010). Entre os três tipos de pirólise, a pirólise lenta atinge maiores rendimentos de produtos sólidos; a pirólise rápida atinge os maiores rendimentos de produtos líquidos (bio-óleo); e, finalmente, a pirólise *flash* obtém os maiores rendimentos de produtos gasosos (*syngas*) (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008); (MASCHIO; KOUFOPANOS; LUCCHESI, 1992). Nessa dissertação, o objetivo é realizar o processo de pirólise rápida.

A pirólise rápida geralmente ocorre em uma faixa de temperatura de 450 a 700 °C, com tempos de residência curtos (cerca de 20 segundos) e taxas de aquecimento mais altas do que a pirólise lenta, variando de 1 a 200 ° C/s. Seu principal produto é o bio-óleo, podendo atingir até 75 % de rendimento (MARCILLA et al., 2013); (PAN et al., 2010); (BRIDGWATER, 2007). Recomenda-se que o tamanho de partícula da biomassa seja menor que 1 mm para o processo de pirólise rápida (MASCHIO; KOUFOPANOS; LUCCHESI, 1992).

O bio-óleo é produzido primeiramente em forma de vapor na temperatura em que a pirólise rápida é realizada, e só é convertido em líquidos quando o processo de condensação ocorre (REED; DAS, 1988). Bio-óleo pode ser aplicado em turbinas, motores e caldeiras, e também pode passar pelos processos de *upgrading* para obtenção de produtos químicos e combustíveis de maior valor agregado por meio de processos catalíticos e de separação (NAIK et al., 2010); (DEMIRBAS, 2004a).

Os subprodutos da pirólise são os gases combustíveis e o biochar. Estes biocombustíveis pode ser queimados para o fornecimento de calor no reator de pirólise, minimizando os custos operacionais e facilitando a integração energética (ASADULLAH et al., 2007); (ABNISA et al., 2013). Biochar, também denominado como carvão ou char, é geralmente conhecido como “condicionador de solos” ou “carvão para aplicação nos solos” devido a seus componentes de carbono serem

altamente recalcitrantes. Por conseguinte, uma melhoria das funções do solo pode ser esperado por meio da implementação de biochar ou derivados de biochar (VERHEIJEN et al., 2010). Por fim, os produtos gasosos são geralmente queimados para gerar calor e energia para o próprio pirolisador e/ou outro equipamento em biorrefinarias (ASADULLAH et al., 2007); (ABNISA et al., 2013).

2.3.2 Análises térmicas

A pirólise da biomassa é um processo complexo que envolve muitas reações endotérmicas e exotérmicas. Para estudar qualitativa e quantitativamente tais fenômenos, técnicas térmicas devem ser realizadas. A análise termogravimétrica (TGA) é importante para investigar como os constituintes da biomassa são termicamente degradados, enquanto análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) são cruciais para obter parâmetros relacionados à entalpia (REED; DAS, 1988). Ambas as técnicas se assemelham ao processo de pirólise realizado em pirolisadores: a biomassa é depositada no porta-amostra, através das quais os gases transportadores, como o nitrogênio ou o argônio, fluem para manter uma atmosfera inerte. Assim, tais técnicas podem ser aplicadas para analisar a decomposição da biomassa e a estabilidade térmica; determinar a composição da biomassa lignocelulósica (análise imediata) (ASADULLAH et al., 2007); (CARRIER et al., 2011); (CARRIER et al., 2012); (DHYANI; BHASKAR, 2017); definir faixas de parâmetros operacionais importantes, como temperatura, taxa de aquecimento e faixa de vazão de gás; e realizar estudos cinéticos, como a cinética da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar obtida via TGA por diversos autores (VARHEGYI et al., 1989); (CARRIER et al., 2011); (EL-SAYED; MOSTAFA, 2014); (SILVA et al., 2015).

A maioria dos trabalhos de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar, usando análises térmicas, tem como foco a investigação do comportamento térmico da matéria-prima, como os trabalhos de (GUIMARÃES et al., 2009); (GONÇALVES et al., 2017b); (CUNHA et al., 2011); (SILVA et al., 2015); (JAGUARIBE et al., 2003); (MALIGER et al., 2011); (GHORBANNEZHAD et al., 2018); e (KANDASAMY et al., 2018).

O primeiro fenômeno que a biomassa sofre na presença de uma fonte de calor é a remoção de umidade. A secagem da biomassa ocorre até 150 °C e é um processo endotérmico. Após a remoção da umidade da biomassa, os principais componentes da biomassa começam a se decompor.

A decomposição da hemicelulose ocorre a 220 – 315 °C, apresentando dois picos característicos e gerando cerca de 20 % de resíduos sólidos a 900 °C. A hemicelulose sofre despolimerização, formando oligossacarídeos e outros produtos, resultando posteriormente em 1,4-anidro-D-xilopiranosose e furfural (SHEN; GU; BRIDGWATER, 2010).

Então, a celulose começa a se decompor a 315 °C, gerando um pico endotérmico em torno de 355 °C e continuando até 400 °C. A celulose é o componente que produz o menor número de resíduos sólidos (6,5 %). A decomposição da celulose também consiste em reações de despolimerização, formando oligossacarídeos cujas ligações glicosídicas geram D-glucopiranosose (1,6 anidro-glicose) e, finalmente, levoglucosan. Deste último, outros compostos de pequena massa molecular podem ser produzidos juntamente com os voláteis (GUIMARÃES et al., 2009); (LI et al., 2001); (ZHANG; YANG; BLASIAK, 2012).

Finalmente, a lignina tem o processo de decomposição mais lento e mais difícil, que é atribuído à sua estrutura extremamente complexa. Sua decomposição ocorre desde a temperatura ambiente até 900 °C e apresenta um pico exotérmico a 365 °C. A decomposição da lignina produz a maior quantidade de resíduos sólidos (45,7 %) (YANG et al., 2007), e produtos comuns, como compostos fenólicos, que podem incluir: guaiacol, fenol e siringol (MA et al., 2016).

Por fim, vários autores aplicaram análises de TGA e DSC para determinar a cinética da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.

(VARHEGYI et al., 1989) determinaram a cinética de decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar por meio de experimentos termogravimétricos não-isotérmicos. Os autores utilizaram Avicel celulose, 4-metil-D-glucorono-D-xilana e bagaço de cana-de-açúcar, com ou sem catalisadores (sais inorgânicos – NaCl 0,36 %, FeSO₄ 0,94 % e ZnCl₂ 0,84 %), de 200 a 400 °C. com taxas de aquecimento de 10 °C/min. Posteriormente, os autores aplicaram os seguintes modelos cinéticos: reação única, reações paralelas independentes, reações competitivas, reações sucessivas e modelos combinados (reações independentes e sucessivas). Os autores observaram dois picos relacionados à decomposição da hemicelulose e um último associado à decomposição da celulose na faixa de 200 – 400 °C. O trabalho não relatou picos de degradação de lignina porque sua decomposição era lenta e um pico bem definido seria visto apenas em temperaturas mais altas. A avaliação cinética do bagaço demonstrou que, sem qualquer catalisador, a energia de ativação do primeiro e segundo pico de

hemicelulose foi de 187 e 111 kJ/mol, respectivamente, enquanto que a energia de ativação da celulose foi de 213 kJ/mol. Com a adição de catalisadores, todos os valores de energia de ativação diminuíram, exceto pelo segundo pico de hemicelulose quando $ZnCl_2$ foi utilizado, cuja energia de ativação foi de 123 kJ/mol.

(BONELLI; BUONOMO; CUKIERMAN, 2007) caracterizaram a cinética da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar por meio de TGA, demonstrando uma grande perda de massa em uma faixa de temperatura entre 200 e 380 °C. Além da cinética da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, os autores estudaram a co-pirólise de misturas de bagaço de cana-de-açúcar e carvão sub-betuminoso. As energias de ativação para a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar foram em torno de 49 – 52 kJ/mol e, para o carvão, 61 – 73 kJ/mol. Quando uma mistura foi preparada, a energia de ativação alcançou valores entre 50 – 53 kJ/mol.

Outros autores também aplicaram técnicas de TGA para obter dados cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, como (SANTOS et al., 2012); (EL-SAYED; MOSTAFA, 2014); (ISLAM et al., 2010); (OUNAS et al., 2011) e (DA SILVA et al., 2018).

No aquecimento convencional, um gás de arraste é necessário não apenas para transportar as espécies produzidas na pirólise, mas para transferir calor para o processo. O gás de arraste é geralmente um gás inerte, como o nitrogênio, ou ar atmosférico em condições abaixo da estequiométrica.

2.4 Tipos de Pirolisadores

O processo de pirólise pode ser realizado em diferentes tipos de reatores. A seleção da configuração do pirolisador é muito importante, uma vez que o projeto do reator afeta fortemente as taxas de transferência de calor e massa, bem como os aspectos econômicos (GONÇALVES et al., 2017a); (REED; DAS, 1988). Ao escolher o design do pirolisador, várias características devem ser consideradas, como os materiais do reator, despesas de construção e manutenção, alimentação, armazenamento e descarte de subprodutos, como cinzas. Além disso, os pirolisadores devem ser completamente selados para evitar a entrada de ar, podendo permitir um processo de combustão ou gaseificação e, portanto, afetaria as distribuições desejadas do produto (REED; DAS, 1988).

O tipo de reator mais simples é o pirolisador de leito fixo. Por sua simplicidade, esse tipo é preferido para operações de pequena escala. Este reator consiste de um leito de partículas sólidas, através do qual passa uma corrente de gás de arraste. Os

pirolisadores de leito fixo podem ser classificados em reatores de fluxo descendente ou ascendente. Os reatores de fluxo descendente geram menores rendimentos líquidos, o que possibilita seu uso para geração de energia, enquanto os reatores de corrente ascendente tendem a produzir mais líquidos, sendo impraticável para os motores (REED; DAS, 1988).

Os reatores de leito fluidizado são os mais escolhidos, pois proporcionam maior produção de bio-óleo, especialmente na pirólise rápida (MASCHIO; KOUFOPANOS; LUCCHESI, 1992); (HENKEL et al., 2016); (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999a); (OASMAA et al., 2016). Além disso, esse tipo de reator apresenta uma grande tolerância para tamanhos de partículas de biomassa (2 a 6 mm) (NANDA et al., 2014). O agente de fluidização neste tipo de reator sobe para o reator, levitando as partículas. A recirculação do gás proporciona altas taxas de transferência de calor e massa durante o processo, promovendo um melhor contato entre o fluxo de gás e as partículas de biomassa (REED; DAS, 1988). Além disso, esse tipo de reator é recomendado devido à facilidade de operação e possibilidade de ampliação, altas taxas de aquecimento, controle e coleta de produtos de maneira facilitada, acessibilidade e possibilidade de obtenção de altos rendimentos líquidos (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008); (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999a); (FIGUEROA et al., 2012); (NIKOO; MAHINPEY, 2008). Leitos fluidizados podem ser classificados como borbulhante e circulante (BRIDGWATER, 2012). Essa dissertação utilizou leito fluidizado borbulhante.

Os leitos fluidizados borbulhantes geralmente oferecem simplicidade na construção e operação, além de apresentar um bom controle de temperatura (temperaturas uniformes do leito) e eficiente transferência de calor. Geralmente, seu tempo de residência varia entre 0,5 a 2,0 segundos (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006), chegando a atingir de 70 a 75 % de produção de bio-óleo. Nos leitos fluidizados borbulhantes, o gás de arraste é alimentado no fundo do reator para fluidizar o leito. Partículas de biomassa também são alimentadas na região mais baixa do reator, impedindo que a biomassa saia do reator sem ser completamente pirolisada. As partículas de biomassa devem ter tamanhos pequenos (2 a 3 mm) para atingir taxas de aquecimento mais altas e densidades mais baixas do que o leito de fluidização, de modo que sua remoção se torne possível. Durante o processo de pirólise, o biochar é produzido e carregado para fora do reator com os vapores e gases produzidos. Após o reator de leito fluidizado, um ciclone é necessário para a separação do biochar, e este

último é armazenado em um reservatório. Em seguida, um condensador (trocador de calor) é colocado para recuperação de bio-óleo, que é armazenado em outro reservatório. Os gases produzidos são então enviados de volta para o fundo do leito para fluidizar o reator, passando por um aquecedor de gás de reciclo (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006).

Os leitos fluidizados circulantes têm características semelhantes às dos leitos fluidizados borbulhantes. Entretanto, os tamanhos das partículas de biomassa devem ser menores (1 – 2 mm) que os usados nos reatores borbulhantes, e os leitos circulantes possuem velocidades superficiais acima da mínima fluidização, de três a cinco vezes maiores que os leitos fluidizados borbulhantes. Consequentemente, o tempo de permanência do carvão é o mesmo para vapores e gases (0,5 a 1,0 segundo), e ambas as partículas de carvão e do leito deixam o reator. Assim, um segundo ciclone é necessário para redirecionar as partículas do leito e de carvão de volta ao reator, fechando a alça do leito fluidizado circulante. As próximas operações da unidade seguem o mesmo padrão do reator de leito fluidizado borbulhante. Algumas das grandes aplicações desse tipo de leito são Ensyn Technologies (Processamento Térmico Rápido – RTP), CRES (Grécia) e ENEL (Itália) (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006).

Diversos trabalhos confirmaram as vantagens dos reatores de leito fluidizado em processos de pirólise de biomassa (MONTROYA et al., 2015a); (KIM, 2015); (KIM, 2016). Como exemplo, (GUO et al., 2010) produziram bio-óleo em um reator de pirólise *flash* de leito fluidizado em escala de bancada. Os autores usaram serragem de pinheiro da Mongólia como matéria-prima, com temperaturas variando entre 450 – 550 °C e curtos tempos de residência do gás (menos de um segundo). O bio-óleo foi fracionado em frações leves, médias e pesadas. As frações leves continham principalmente água (70 %) e ácidos, com baixas temperaturas de ebulição. As frações média e pesada continham fenóis, provenientes da pirólise derivada da lignina. O processo alcançou um rendimento de 25 – 30 % de resíduos de carvão e 49,98 % de rendimento de bio-óleo a 510 – 520 °C.

Além de reatores de leito fixo e fluidizado, outros projetos como vórtice, leito de transporte e reatores de cone rotativo podem ser usados para pirólise de biomassa (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006).

2.5 Estudos de Pirólise de Bagaço de Cana-de-açúcar

A Tabela 5 traz uma coleção de trabalhos de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar em escalas pequenas e médias, incluindo detalhes sobre tipos de pirólise e reatores, taxa

de alimentação e tamanho das partículas da matéria-prima, parâmetros operacionais (temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento e vazão de gás de arraste) e rendimentos de carvão, bio-óleo e gases.

Nesta seção, os estudos de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar da Tabela 5 são detalhados em uma revisão do impacto das propriedades físicas do bagaço e dos parâmetros operacionais no desempenho da pirólise e na distribuição de produtos.

Tabela 5 – Parâmetros operacionais e rendimentos dos produtos de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar

Ref.	Tipo de Pirólise	Tipo de Reator	Alimentação de matéria-prima	Tamanho de matéria-prima (µm)	Parâmetros Operacionais				Rendimentos (%)		
					Temperatura (°C)	Tempo de Residência	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Vazão de Gás de Fluidização (L/min)	Biochar	Bio-óleo	Gás
(GONÇALVES et al., 2017a)	Rápida	Reator de leito fixo	47 g	500 – 1000	400 – 700	1,5 h	10	N ₂ 0,2	23 – 38	35 – 54	18 – 26
(ASADULLAH et al., 2007)	Rápida	Reator de leito fixo de escala de laboratório	200 g	500 – 1000	300 – 500	1 h	50	N ₂ 0,2	22,86 – 77,0	3,33 – 58,66	4,34 – 17,82
(SOHAIB; MUHAMMAD; YOUNAS, 2017)	Rápida	Reator semi-descontínuo em escala de bancada	30 g	100 – 500	400 – 800	20 s	–	–	34,7 – 47,2	25,2 – 60,4	~10,0 – 58,2
(GARCÍA-PÉREZ; CHAALA; ROY, 2002a)	À Vácuo (8 – 12 kPa)	Bancada (reator de aço inoxidável cilíndrico) e escala piloto (reator cilíndrico horizontal de 3 m de comprimento)	80 g e 20 kg	–	500 – 530	–	12	–	19,4 – 25,6	51,3 – 62	17,6 – 22,0
(KUAN et al., 2013)	Catalítica	Reator de microondas	3 – 5 g	250	496 – 532	8 – 30 min	62,9 – 128	N ₂ 0,05	13 – 18	20 – 35	50 – 65
(LIN; CHEN, 2015)	Convencional e microondas	Tubo de quartzo e reator de microondas	13 – 20 g	120 – 450	400 – 550	–	–	CO ₂ 0,075	22,5 – 31,5	51,6 – 53,3	15,7 – 25,9
(VARMA; MONDAL, 2017)	Rápida	Reator semi-batelada	15 g	< 250 – 1700	350 – 650	10 min	10 and 50	N ₂ 0,05 – 0,2	61,9 – 83,2	14,4 – 22,0	2,4 – 16,1
(DAS; GANESH; WANGIKAR, 2004)	À Vácuo (5 kPa)	Reator de leito empacotado	–	< 250	500	–	–	–	22 – 50	30 – 45	20 – 35
(TSAI; LEE; CHANG, 2006)	Rápida	Reator de leito fixo	10 g	< 500	400 – 800	1 – 8 min	100 – 500	N ₂ 1	22,7	55,0	22,3
(XU et al., 2011)	Flash	Planta piloto de leito fluidizado borbulhante	200 g	210 – 850	300 – 600	2 s	–	–	20 – 65	25 – 45	–
(ISLAM; ISLAM; ISLAM, 2003)	Rápida	Reator de leito fixo	–	300 – 600	400 – 500	–	–	N ₂ 4	17,3 – 37,8	41,9 – 58,1	9,7 – 40,5
(YI et al., 2016)	Co-pirólise	Reator de leito fixo	10 g	< 355	510	30 min	10	–	35 – 50	40 – 50	10 – 35
(CARRIER et al., 2011)	À Vácuo (8 kPa)	Tubo de quartzo	40 g	425 – 850	436 – 502	2 s	7,1 – 21,9	–	41 – 51	9,1 – 13,0	21,0 – 22,5
(CARRIER et al., 2011)	Lenta	Tubo de quartzo	40 g	425 – 850	420	2,8 min	21,3	N ₂ 1	16,2 – 23,0	27,1 – 37,2	–
(ISLAM et al., 2010)	Rápida	Reator de leito fluidizado	–	420 – 600	400 – 500	–	100 ± 5	N ₂ 30	32,6	43,0	–
(GARCÍA-PÉREZ; CHAALA; ROY, 2002b)	Co-pirólise	Reator à vácuo (8 kPa)	100 g	450 – 2000	500	–	12	–	30 – 50	40 – 50	10 – 30
									10 – 30	42 – 85	3 – 18

(DEWANGAN; PRADHAN; SINGH, 2016)	Co-pirólise	Reator semi-descontínuo em escala de laboratório	–	500 – 85	350 – 600	50 – 120 min	20	–	10 – 35	38 – 50	30 – 40
(PATTIYA; SUTTIBAK, 2012)	Rápida	Reator de queda livre em escala de laboratório	–	250 – 450	350 – 550	–	–	N ₂ 3	15 – 32	35 – 53	20 – 48
(MONTROYA et al., 2015b)	Rápida	Reator de leito fluidizado borbulhante	2,0 – 5,3 kg/h	200 – 512,5	500 – 550	–	–	N ₂ 20 – 60	18 – 22	64 – 72	4 – 18
(PARIHAR et al., 2007)	Rápida	Reator de leito fixo	–	1180 – 2360	400 – 550	–	25	N ₂ 0,05 – 0,2	21,59 – 36,1	21,27 – 44,89	13,76 – 24,4
(ZANDERSONS et al., 1999)	Rápida	Termoreator de leito fixo de laboratório	1,2 kg	> 250 – < 10000	200 – 520	1 – 2 min	8,3 – 25	–	20,2 – 43,8	15,76 – 29,42	15,6 – 21,6

2.6 Efeito das propriedades da biomassa

Antes do processo de pirólise, o bagaço de cana geralmente passa por técnicas de secagem e moagem para reduzir o teor de umidade e evitar as interferências de tamanho, além de facilitar as taxas de transferência de calor (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006).

Os tópicos a seguir abordam os principais efeitos do teor de umidade da biomassa e do tamanho das partículas na distribuição e desempenho dos produtos de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.

2.6.1 Teor de umidade

Teores elevados de umidade de biomassa não são vantajosos para processos de pirólise. Primeiramente, altos teores de umidade diminuem a temperatura de reação e reduzem as taxas de aquecimento, já que parte do calor do processo é utilizado para vaporização da umidade, ao invés de reações de pirólise (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006). Em segundo lugar, como o teor de água da biomassa recondensa no final do processo, ele vai para a fração do bio-óleo, afetando sua estabilidade, viscosidade e pH, e reduzindo a taxa de aquecimento do processo (CARPENTER et al., 2014); (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999a).

Pelas razões acima mencionadas, é geralmente recomendado que a biomassa seja seca até atingir no máximo 10 % de teor de água (GONÇALVES et al., 2017a); (ASADULLAH et al., 2007); (SOHAIB; MUHAMMAD; YOUNAS, 2017); (WILLIAMS et al., 2016); (KUAN et al., 2013); (LIN; CHEN, 2015).

A secagem da biomassa pode ser realizada usando luz solar (ASADULLAH et al., 2007); (MONTROYA et al., 2015a); (TSAI; LEE; CHANG, 2006); (CARRIER et al., 2011), fornos e mufla (SOHAIB; MUHAMMAD; YOUNAS, 2017); (LIN; CHEN, 2015), ou uma combinação de ambos. Como exemplos de secagem de bagaço de cana-de-açúcar, os trabalhos de (GONÇALVES et al., 2017a), (SOHAIB; MUHAMMAD; YOUNAS, 2017) e (DEWANGAN; PRADHAN; SINGH, 2016) podem ser mencionados. (GONÇALVES et al., 2017a) secaram o bagaço ao sol, reduzindo o teor de umidade de 50 % para 24 %. Posteriormente, um forno com circulação de ar a 65 °C por 24 horas foi usado para atingir 9 %. (SOHAIB; MUHAMMAD; YOUNAS, 2017) também combinaram os dois métodos de secagem: os autores secaram inicialmente o bagaço em atmosfera ambiente por 5 dias e, antes de cada experimento, secaram o bagaço em uma mufla a 105 °C por 1 hora. (DEWANGAN; PRADHAN; SINGH, 2016) secaram bagaço usando estufa de ar quente a 40 °C por 24 horas.

Embora o processo de secagem seja importante para obter uma única fase homogênea, as demandas de energia para secar bagaço devem ser consideradas. Por exemplo, para secar um bagaço de 50 % de umidade até atingir 9 %, se gasta 2,253 MJ/kg (entalpia de vaporização da água), representando 8 % do teor energético da biomassa seca (GONÇALVES et al., 2017a).

2.6.2 Tamanho de Partícula

Tamanhos de partículas menores são altamente recomendados para processos de pirólise. Primeiramente, tamanhos menores de partículas aumentam a área de superfície da biomassa, o que aumenta as taxas de transferência de calor e massa (ASADULLAH et al., 2007). Esse aumento também é benéfico porque o biochar apresenta propriedades isolantes que dificultam a transferência de calor (VARMA; MONDAL, 2017); (DEMIRBAS, 2004b), que pode ser compensado por tamanhos menores de partículas. Além disso, pequenos tamanhos de partícula também facilitam a alimentação da biomassa (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006), prevenindo o entupimento, fornecendo uma alimentação estável para o pirolisador e aumentando o poder calorífico do biochar (SOHAIB; MUHAMMAD; YOUNAS, 2017).

Assim, a moagem é também uma técnica essencial de processamento de biomassa para a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. O bagaço de cana-de-açúcar é usualmente moído e peneirado, atingindo partículas de 0,075 mm a 1,68 mm (GONÇALVES et al., 2017a); (ASADULLAH et al., 2007); (MONTROYA et al., 2015a); (MESA-PÉREZ et al., 2013); (CARRIER et al., 2011); (DEWANGAN; PRADHAN; SINGH, 2016); (GONÇALVES; PEREIRA; VEIT, 2016). Embora, a secagem e moagem da biomassa sejam benéficas para o desempenho da pirólise, essas operações unitárias também apresentam gastos energéticos: moagem – 50 kWh/t de biomassa seca (0,18 MJ/kg) e um consumo de 1,4 MJ/kg de biomassa seca quando ocorre pirólise a 500 °C (GONÇALVES et al., 2017a).

Diversos autores estudaram o efeito do tamanho das partículas de bagaço de cana no desempenho do processo de pirólise (SOHAIB; MUHAMMAD; YOUNAS, 2017); (MONTROYA et al., 2015a). (SOHAIB; MUHAMMAD; YOUNAS, 2017) usaram um reator de pirólise semi-batelada em escala de bancada para estudar, entre vários parâmetros, o impacto do tamanho de partículas de biomassa no desempenho da pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar. Os autores realizaram experimentos de 20 segundos de duração a uma faixa de temperaturas de 400 – 800 °C, com tamanhos de partículas de bagaço de 0,1 a 0,5 mm. Os autores detectaram que o aumento do tamanho

do bagaço reduziu a produção de bio-óleo e o poder calorífico superior e promoveu maior rendimento de biochar. Temperaturas intermediárias (500 °C) combinadas com tamanhos pequenos de partículas de bagaço promoveram maior produção de líquidos. Finalmente, tamanhos menores de partícula de bagaço e temperaturas mais altas (> 500 °C) favoreceram a produção de produtos gasosos.

O tamanho de partícula de biomassa também é influenciado pelo teor de umidade. Teores elevados de umidade reduzem as taxas de aquecimento do processo, o que aumenta o tamanho das partículas de biomassa e favorece altos rendimentos de biochar (DEMIRBAS, 2004b).

2.7 Efeito das condições operacionais

O grau de decomposição da biomassa, as taxas de reação e a distribuição dos produtos dependem dos parâmetros do processo e condições operacionais, como temperaturas de reação e taxas de aquecimento, pressão, configurações do reator, matéria-prima selecionada, gás de arraste, tempo de residência, catalisadores e leito, e sistema de condensação (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008); (GOLLAKOTA et al., 2016). Os principais efeitos de tais parâmetros são abordados nas seções a seguir.

2.7.1 Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros mais importantes em um processo de pirólise, uma vez que afeta diretamente as extensões de decomposição da biomassa e, portanto, a distribuição de produtos e o valor de aquecimento. Os efeitos da temperatura podem ser observados por meio de experimentos em pirolisadores de pequena escala ou equipamentos TGA e DSC.

À medida que as temperaturas de pirólise aumentam, os constituintes da biomassa são decompostos em moléculas progressivamente menores por meio das vias descritas na seção 2.3.2. Tal padrão justifica o rendimento da pirólise em diferentes temperaturas.

Os rendimentos de biochar tendem a diminuir com o aumento da temperatura (GONÇALVES et al., 2017a); (ISLAM; PARVEEN; HANIU, 2010a); (VARMA; MONDAL, 2017); (GONÇALVES et al., 2017b); (TSAI; LEE; CHANG, 2006); (XU et al., 2011); (ISLAM; ISLAM; ISLAM, 2003); (ISLAM et al., 2010); (PARIHAR et al., 2007); (DRUMMOND; DRUMMOND, 1996); (PENG; WU, 2011). Isso significa que baixas temperaturas (cerca de 400 °C) são benéficas para maiores rendimentos de biochar (SOHAIB; MUHAMMAD; YOUNAS, 2017). No entanto, conforme a temperatura aumenta, o poder calorífico do biochar aumenta ligeiramente, como demonstrado por (GONÇALVES et al., 2017a). Temperaturas mais altas podem

aumentar o teor de carbono e reduzir o conteúdo de oxigênio no biochar (GONÇALVES et al., 2017a).

No caso do bio-óleo, temperaturas intermediárias (500 °C) são necessárias para obter maiores rendimentos, enquanto altas temperaturas são necessárias para obter maiores valores de poder calorífico. (SOHAIB; MUHAMMAD; YOUNAS, 2017) também estudaram o efeito da temperatura na pirólise rápida do bagaço de cana entre 400 e 800 °C. O maior rendimento de bio-óleo (60,4 %) foi alcançado a 500 °C, enquanto o maior poder calorífico (24,7 MJ/kg) foi alcançado a 600 °C. Tanto o biochar como os gases alcançaram quase 20 % de rendimento a 500 °C. (ASADULLAH et al., 2007) produziram bio-óleo a partir da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar utilizando um reator de leito fixo em escala laboratorial, variando de 300 a 600 °C. Assim como (SOHAIB; MUHAMMAD; YOUNAS, 2017), a temperatura ótima para a produção de líquidos foi 500 °C, alcançando um rendimento de 66 % de bio-óleo após um tempo de retenção de uma hora. (GONÇALVES et al., 2017a) realizaram estudos de DSC para definir a faixa ótima de temperatura que a pirólise deveria ser realizada para aumentar a produção de bio-óleo. A 600 °C, os autores alcançaram um rendimento de bio-óleo de 53,8 %. Este valor de temperatura foi escolhido porque parte da lignina não se decompõe a temperaturas mais baixas. As altas temperaturas aumentam o poder calorífico dos produtos sólidos, líquidos e gasosos. Além disso, temperaturas mais altas podem aumentar a desoxigenação do bio-óleo.

Finalmente, os gases são produzidos principalmente em temperaturas mais altas, acima de 600 °C. Isso ocorre porque tais níveis de temperatura intensificam as reações de gaseificação (GONÇALVES et al., 2017a). Quanto à composição da fase gasosa, temperaturas mais altas geram maior produção de H₂ e CH₄, enquanto temperaturas mais baixas proporcionam maiores rendimentos de CO₂ e CO (PENG; WU, 2011). O poder calorífico superior do *syngas* também aumenta com o aumento da temperatura (GONÇALVES et al., 2017a).

2.7.2 Tempo de residência

O tempo de residência é um parâmetro operacional geralmente associado à temperatura e dependente do projeto do reator. Em geral, quanto maior o tempo de residência, mais a biomassa é decomposta em espécies menos complexas.

Se o biochar é o principal objetivo de um processo de pirólise, devem ser empregados tempos de residência baixos e temperaturas baixas, remetendo-se à um processo de pirólise lenta. À medida que o tempo de residência aumenta ligeiramente, a

produção de biochar tende a diminuir, conforme visto em estudos de pirólise rápida de bagaço de cana-de-açúcar e outras matérias-primas (TSAI; LEE; CHANG, 2006).

Por outro lado, se os líquidos são os produtos de interesse de um processo de pirólise, altas temperaturas combinadas com tempos curtos de residência devem ser selecionadas (TSAI; LEE; CHANG, 2006).

Finalmente, a produção de gases não condensáveis por meio da degradação do bio-óleo pode ocorrer com altas temperaturas e altos tempos de residência do vapor (XU et al., 2011).

2.7.3 Taxa de aquecimento

Similarmente à temperatura, os efeitos da taxa de aquecimento na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar podem ser observados via análise termogravimétrica com espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR) e pirolisadores equipados com cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Py-GC/MS) (MA et al., 2016); (KIM et al., 2014); (WANG et al., 2017).

Baixas taxas de aquecimento são benéficas se estudos de pirólise forem conduzidos em equipamentos TG para entender os fenômenos de pirólise ou realizar estudos cinéticos sobre este processo. Os trabalhos de (VARMA; MONDAL, 2017) e (CARVALHO et al., 2015) são exemplos do uso de baixas taxas de aquecimento em experimentos de pirólise com bagaço de cana-de-açúcar em equipamentos TGA.

(TSAI; LEE; CHANG, 2006) realizaram pirólise rápida de palha de arroz, bagaço de cana e casca de coco em reator de leito fixo com aquecimento por indução para verificar os efeitos da temperatura, taxa de aquecimento e tempo de retenção na distribuição dos produtos. As matérias-primas foram secas ao sol e moídas, obtendo partículas menores que 0,50 mm. Os experimentos foram realizados com apenas 10 g de matéria seca, vazão de nitrogênio de 1000 mL/min, faixas de temperatura de 400 – 800 °C, taxas de aquecimento de 100 – 500 ° C/min e tempos de retenção entre 1 e 8 min. Os autores descobriram que altas taxas de aquecimento favoreciam a produção de sólidos, mas tempos de retenção mais longos reduziram seus rendimentos devido aos processos de gaseificação e craqueamento. (GONÇALVES et al., 2017b) e (SILVA et al., 2015) também obtiveram resultados semelhantes em estudos de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar realizados via TGA, concluindo que o aumento das taxas de aquecimento promoveu maiores rendimentos de sólidos.

2.7.4 Gás de arraste

Os gases de arraste são obrigatórios em reatores de leito fluidizado, que exigem o uso de gases em determinadas vazões para transportar partículas de biomassa; fluidizar o leito, melhorando as taxas de transferência de calor e massa; e carregar as espécies produzidas. A vazão do gás de arraste em um leito fluidizado deve estar acima da velocidade mínima de fluidização, que depende das propriedades físicas do leito e das partículas de biomassa, bem como do próprio gás de arraste.

Um gás inerte, como nitrogênio, hélio e dióxido de carbono, é comumente usado para evitar interferências com o meio de reação, proporcionando uma atmosfera anaeróbica. O nitrogênio tem sido o gás de arraste mais utilizado na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar (ASADULLAH et al., 2007); (MONTROYA et al., 2015a); (KUAN et al., 2013); (GONÇALVES et al., 2017b); (TSAI; LEE; CHANG, 2006); (CARRIER et al., 2011); (GONÇALVES; PEREIRA; VEIT, 2016). As vazões de nitrogênio utilizadas na pirólise do bagaço de cana variam entre 50 mL/min para pirolisar 3 – 5 g de bagaço em aquecimento por microondas (KUAN et al., 2013) e 20 a 60 L/min para 2 – 5,3 kg/h de bagaço em pirolisadores (MONTROYA et al., 2015a). O hélio também tem sido usado como gás de arraste. Como exemplo, um reator de pirólise combinado com CG/EM (cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas), utilizando 300 – 600 µg de bagaço de cana-de-açúcar aplicou hélio como gás de arraste a uma vazão de 1 mL/min (DAVID et al., 2017). Além disso, a atmosfera de dióxido de carbono (CO₂) também pode ser utilizada como gás de arraste. (LIN; CHEN, 2015) testaram 75 mL/min de CO₂ como gás de arraste para processar 20 g de bagaço em um aquecimento convencional e assistido por microondas.

Vazões de gás de arraste mais altas promovem maior formação de sólidos (biochar), como observado em estudos de pirólise em um pirolisador de leito fluidizado de (MONTROYA et al., 2015a), em leito fixo de (GONÇALVES et al., 2017b), e em um analisador TGA de (SILVA et al., 2015).

2.7.5 Sistema de condensação

Após o pirolisador, um sistema de condensação deve ser alocado para resfriar e recuperar vapores e aerossóis de pirólise (GONÇALVES et al., 2017a). Os sistemas de condensação de pirólise podem ser compostos por pelo menos um condensador ou trocador de calor. Alternativamente, dois ou mais condensadores podem ser acoplados para separar as diferentes frações de bio-óleo.

(ASADULLAH et al., 2007) usaram dois condensadores no sistema de pirólise. O primeiro condensador foi um trocador de calor mantido a 60 °C, utilizando água como corrente fria, enquanto o segundo condensador foi ajustado a -5 °C, utilizando água com gelo e cloreto de sódio como corrente de arrefecimento. Ambos os condensadores foram equipados com tanques de armazenamento de bio-óleo. (CARRIER et al., 2011) também utilizaram um trem de condensação com cinco condensadores após pirólise a vácuo e pirólise lenta do bagaço. Para a pirólise a vácuo, o primeiro condensador foi mantido à temperatura ambiente; o segundo e o terceiro a -10 °C; e o quarto e quinto a -78 °C. Por outro lado, para a pirólise lenta, todos os condensadores foram mantidos a -10 °C.

2.8 Propriedades dos Produtos Pirolíticos

Os tópicos a seguir abrangem as principais propriedades, aplicações e técnicas de caracterização dos produtos líquidos (bio-óleo), sólidos (biochar) e gasosos da pirólise.

2.8.1 Bio-óleo

Bio-óleo, também conhecido como óleo de pirólise, líquido de pirólise, óleo pirolítico, madeira líquida e fumaça líquida (KRUTOF; HAWBOLDT, 2016); (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004); (BRIDGWATER, 2004), é um líquido marrom escuro, caracterizado por seu odor de fumaça, alta viscosidade, instabilidade térmica e corrosividade (SABER; NAKHSHINIEV; YOSHIKAWA, 2016); (XIU; SHAHBAZI, 2012); (JACOBSON; MAHERIA; KUMAR DALAI, 2013).

O bio-óleo apresenta algumas semelhanças com os derivados do petróleo, sendo considerado uma alternativa aos combustíveis fósseis e reduzindo as emissões de gases de efeito estufa (KRUTOF; HAWBOLDT, 2016); (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004); (JACOBSON; MAHERIA; KUMAR DALAI, 2013). Por exemplo, o bio-óleo pode ser usado em muitas aplicações, como combustível em turbinas, motores, co-combustão e caldeiras para geração de eletricidade e calor; e como matéria-prima a ser convertida em combustíveis de transporte ou produtos químicos de maior valor agregado por meio de processos de separação e *upgrading*, como hidrodessoxigenação com catalisadores; *upgrading* zeolítico; emulsificação com combustível diesel; ou mesmo reforma a vapor (NAIK et al., 2010); (DEMIRBAS, 2004a).

O bio-óleo consiste em uma mistura complexa de compostos aromáticos e alifáticos oxigenados, que contém duas frações principais: uma fase orgânica (fase oleosa) e uma aquosa (fase ácida). As frações aquosas podem apresentar ácido acético, metanol, água e acetona, enquanto a fase oleosa é composta por compostos fenólicos e

carbonílicos (NANDA et al., 2014). O bio-óleo pode ser composto por mais de 200 compostos orgânicos, incluindo ácidos orgânicos, aldeídos, cetonas, ésteres, álcoois, fenóis, alcenos, compostos nitrogenados, furanos, guaiacóis, açúcares, siringóis, oxigenados diversos e metais inorgânicos (NANDA et al., 2014); (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

O bio-óleo pode ser produzido principalmente pelo processo de pirólise rápida ou *flash*, co-pirólise e liquefação hidrotérmica (HTL), e é um produto da reação de despolimerização da celulose, hemicelulose e lignina. O bio-óleo pode apresentar grande variabilidade de propriedades e composições, altamente dependente da composição físico-química da biomassa (teores de celulose, hemicelulose e lignina, material volátil, umidade, cinzas e granulometria), além de condições de pirólise (tipo de reator, temperatura, tempo de residência e taxas de aquecimento, por exemplo) (GONÇALVES et al., 2017a); (NANDA et al., 2014); (KRUTOF; HAWBOLDT, 2016); (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004); (JACOBSON; MAHERIA; KUMAR DALAI, 2013); (DEMIRBAS, 2007); (ONAY, 2007).

A Tabela 6 resume as propriedades das misturas de bio-óleo obtidas da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 6 – Propriedades físico-químicas do bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar

Ref.	Propriedades Físico-Químicas (base seca)											
	Análise Elementar (wt. %)					pH	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade	Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	Teor de Umidade (%)	Cinzas (%)	
	C	H	O	N	S							
(ASADULLAH et al., 2007)	Óleo-1	–	–	–	–	–	3,50	1,13	3,45 cSt ^c (20 °C)	17,25	15,00	0,03
	Óleo-2	–	–	–	–	–	4,50	1,05	2,14 cSt ^c (20 °C)	19,91	11,00	0,02
(SOHAIB; MUHAMMAD; YOUNAS, 2017)		55,09	7,73	36,73	0,54	–	3,31	1,162	20,67 cSt (25 °C) 14,08 cSt (50 °C) 9,21 cSt (75 °C)	20 – 24	–	–
(ISLAM; PARVEEN; HANIU, 2010a)		52,62	7,40	39,10	0,75	< 0,07	3,85	1,150	21,50 cSt	23,50	11,60	0,06
(GARCÍA-PÉREZ; CHAALA; ROY, 2002a)		54,60	6,45	38,07	0,73	< 0,10	2,7	1,211 (20 °C) 1,195 (40 °C) 1,180 (60 °C) 1,160 (80 °C)	116,5 cSt (20 °C) 26,7 cSt (40 °C) 16,4 cSt (50 °C) 11,2 cSt (60 °C) 8,2 cSt (70 °C) 5,4 cSt (80 °C) 4,1 cSt (90 °C)	22,4	13,8	0,05
	Aquecimento Convencional	27,83	8,78	63,02	0,38	–	–	–	–	–	–	–
	Aquecimento assistido de microondas	20,43	8,79	70,38	0,41	–	–	–	–	–	–	–
	(VARMA; MONDAL, 2017)	65,64	6,97	26,67	0,69	0,03	2,17	1,039 (15 °C)	14,20 cSt (40 °C)	27,75	–	4,43 ^d
	(DAS; GANESH; WANGIKAR, 2004)	–	–	–	–	–	2,6	–	–	23,3	12,0	–
(TSAI; LEE; CHANG, 2006)	10,36	7,68	46,19	0,18	–	2,24	–	–	5,12	20 – 40	–	
(DEWANGAN; PRADHAN; SINGH, 2016)	SCB ^a	66,62	6,9	26,2	0,25	0,03	–	1,083	6,654 cSt ^c	35	23,33	6,5 ^d
	(SCB:LDPE ^b)1:1	75,43	9,3	15,07	0,19	0,01	–	0,861	5,642 cSt ^c	40	10,18	2,00 ^d
(TREEDET; SUNTIVARAKORN, 2017)		45,24	7,47	46,94	0,36	–	2,00	1,259	24,54 cSt	18,389	28,26	2,73

^a Bagaço de cana^b Polietileno de baixa densidade^c cP (centiPoise) dividido pela densidade^d Resíduo de carbono (%)

As propriedades físicas mais importantes do bio-óleo compreendem sua composição elementar, pH, densidade, viscosidade, poder calorífico, teor de água e teor de cinzas.

O teor de carbono das misturas de bio-óleo pode variar numa ampla gama (20,43 a 66,62 %) e é geralmente advindo da matéria-prima utilizada.

Os teores de oxigênio no bio-óleo também apresentam ampla faixa de variabilidade, assumindo valores entre 15,07 e 70,38 % (LIN; CHEN, 2015); (DEWANGAN; PRADHAN; SINGH, 2016). Tais teores elevados de oxigênio coincidem com os altos teores de compostos oxigenados no bio-óleo, que trazem várias desvantagens para o uso de misturas de bio-óleo. Entre esses inconvenientes, mencionam-se menores poderes caloríficos e eficiências de combustão; problemas de corrosão; instabilidade térmica (LU; LI; ZHU, 2009); e dificuldades de miscibilidade (JACOBSON; MAHERIA; KUMAR DALAI, 2013).

O teor de hidrogênio no bio-óleo varia em uma faixa mais estreita, em torno de 6,45 e 9,3 %, de acordo com a Tabela 6. Os teores de nitrogênio (0,18 – 0,75 %) e de enxofre (0,01 – 0,10 %) são os elementos menos abundantes na composição de bio-óleo.

Misturas de bio-óleo são misturas ácidas (pH = 2 – 4,5) (ASADULLAH et al., 2007); (KRUTOFF; HAWBOLDT, 2016); (TREEDET; SUNTIVARAKORN, 2017); (ELLIOTT et al., 2009); (ELLIOTT et al., 2012), devido à presença de ácidos fórmicos, ácidos acéticos e aldeídos. Esta característica torna o bio-óleo corrosivo se usado diretamente em motores. Além disso, essa alta concentração de ácidos torna o bio-óleo mais suscetível à evaporação e, conseqüentemente, mais instável em aplicações de combustão (JACOBSON; MAHERIA; KUMAR DALAI, 2013).

O bio-óleo tem uma densidade mais alta do que a água, assumindo valores entre 1,05 e 1,259 g/cm³, conforme a Tabela 6. A viscosidade geralmente varia entre 14,20 e 26,7 cSt a 40 °C. Outro parâmetro importante para a qualidade do bio-óleo é seu poder calorífico, pois indica o desempenho energético do combustível e a viabilidade técnica (GONÇALVES et al., 2017a). De acordo com a Tabela 6, o bio-óleo pode apresentar poder calorífico entre 5,12 e 40 MJ/kg, que demonstra a forte dependência do teor energético do bio-óleo na sua composição elementar e química.

O teor de água pode variar entre 11,0 e 40,0 % e tais níveis de água consideráveis podem vir tanto do teor de umidade da biomassa quanto de reações de desidratação que ocorrem no processo de pirólise. Esse alto teor de água pode ser uma

vantagem ou uma desvantagem. Por um lado, o bio-óleo contendo alto teor de água apresenta menor viscosidade, o que permitiria menos oscilações de temperatura no processo de combustão, mitigaria as emissões de NO_x e aumentaria a fluidez. Por outro lado, teores mais elevados de água geram poder calorífico mais baixo e menor estabilidade de armazenamento. Além disso, os elevados teores de água produzem atrasos de ignição e, conseqüentemente, baixas taxas de combustão (JACOBSON; MAHERIA; KUMAR DALAI, 2013).

Finalmente, o conteúdo de cinzas de bio-óleo varia entre 0,02 e 6,5 % e também dependem da composição da biomassa e das condições de pirólise. Valores elevados de cinzas não são benéficos para aplicações de bio-óleo, já que a presença de cinzas pode causar incrustações, entupimento e tempo de inatividade do equipamento.

As propriedades físico-químicas do bio-óleo podem ser determinadas por várias técnicas de caracterização (DEMIRBAS, 2007); (GARCIA-PEREZ et al., 2007); (ZHANG et al., 2007): bomba calorimétrica para determinação do poder calorífico; espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) para identificação de grupos funcionais; análise elementar (C, H, O, N, S); ressonância magnética nuclear de prótons (RMN de ¹H) para determinação de ligações químicas; cromatografia gasosa (GC), cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) e cromatografia de permeação em gel (GPC) para identificação e quantificação de compostos químicos; Karl Fischer para determinação do teor de umidade (JACOBSON; MAHERIA; KUMAR DALAI, 2013); análise termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica acoplada à espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR) para análise do comportamento térmico do bio-óleo (KRUTOFF; HAWBOLDT, 2016); (GUO et al., 2010); (DEMIRBAS, 2007), entre outros.

Uma vez que o bio-óleo pode apresentar algumas propriedades indesejáveis, ele geralmente passa por tratamentos químicos antes de seu uso como combustível (OASMAA; MEIER, 2002). Os métodos de melhoramento de bio-óleo podem ser categorizados de acordo com a propriedade que precisa ser tratada. Teores elevados de água podem ser removidos via destilação convencional ou molecular, desidratação, retificação reativa e separação físico-química (ROUT et al., 2009); (ZHANG et al., 2013). Os conteúdos de compostos oxigenados elevados podem ser reduzidos via hidrogenação e hidroxidação (HDO) (ABNISA; MOHD; WAN, 2014).

Finalmente, outros métodos também foram estudados para melhorar as propriedades do bio-óleo, como o hidrocessamento catalítico (ELLIOTT et al.,

2009), craqueamento catalítico, filtração, adição de solvente, emulsificação, esterificação e gaseificação (BRIDGWATER, 2012); (ZHANG et al., 2013).

2.8.2 Biochar

Biochar, também denominado como char ou carvão vegetal, é outro produto de interesse da pirólise da biomassa (MENDES et al., 2016); (DHYANI; BHASKAR, 2017). A pirólise lenta produz os maiores rendimentos de biochar, enquanto a pirólise rápida fornece rendimentos menores (KWAPINSKI et al., 2010). O biochar possui alto teor de carbono (65 – 90 %), sendo também composto de oxigênio e compostos aromáticos (GHANI et al., 2013), que impedem a degradação biológica (MCBEATH et al., 2014). Biochar apresenta diversas aplicações: pode ser utilizado como fertilizante natural (aditivo do solo) (CARRIER et al., 2012); (DHYANI; BHASKAR, 2017); (AHMAD et al., 2012); (MULLEN et al., 2010), como um combustível sólido de baixa qualidade (ANGIN, 2013); (APAYDIN-VAROL; PÜTÜN, 2012), para geração de calor para vários processos, incluindo pirólise (GARCÍA-PÈREZ; CHAALA; ROY, 2002a); (MENDES et al., 2016); (DHYANI; BHASKAR, 2017), como carvão ativado (GARCÍA-PÈREZ; CHAALA; ROY, 2002a); (GONÇALVES; PEREIRA; VEIT, 2016); (MULLEN et al., 2010); (SUROSHE; PRAMANIK, 2015); (LUCIA, 2008), como adsorvente para aplicações em fase gasosa e em fase líquida (GONÇALVES et al., 2017b); (GONÇALVES; PEREIRA; VEIT, 2016), e para aplicações em indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias devido a algumas de suas propriedades, como baixo teor de enxofre e fósforo (XU et al., 2011); (ENCINAR et al., 1997).

A produção de biochar ocorre principalmente em torno de 250 e 600 °C (MORAIS et al., 2017). A formação de carvão envolve processos exotérmicos e endotérmicos, que incluem desidratação de biomassa, quebra de moléculas de açúcar a baixas temperaturas, remoção de material volátil de biomassa (volatilização) e oxidação de carvão (DHYANI; BHASKAR, 2017); (EL-SAYED; MOSTAFA, 2014); (SILVA et al., 2015). Fontes de biomassa com altos teores de carbono fixo e cinzas tendem a produzir mais biochar (ISLAM; PARVEEN; HANIU, 2010a) e diferentes propriedades físico-químicas da biomassa influenciam características do biochar.

A Tabela 7 traz as propriedades físico-químicas do biochar derivado dos processos de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 7 – Propriedades físico-químicas do biochar de bagaço de cana-de-açúcar

Ref.	Propriedades Físico-Químicas (base seca, %)									
	Análise Elementar					Análise Imediata				
	C	H	O	N	S	Material Volátil	Carbono Fixo	Cinzas	Umidade	PCS (MJ/kg)
(SOHAIB; MUHAMMAD; YOUNAS, 2017)	66,38	4,62	28,52	0,48	–	15,26 – 26,51	63,12 – 73,80	7,13 – 8,13	2,81 – 3,24	23 – 29
(GARCÍA-PÉREZ; CHAALA; ROY, 2002a)	81,5 – 85,6	2,9 – 3,1	10,2 – 14,6 ^a	0,8 – 1,3	< 0,1	15,4 – 18,9	74,4 – 79,1	5,5 – 6,7	–	–
(DARMSTADT et al., 2001)	–	–	–	–	–	18,9	74,4	6,7	3,2	–
(CARRIER et al., 2012)	60,4 – 65,3	1,5 – 2,2	15,1 – 25,4 ^b	0,8 – 1,0	–	57,3	36,2	11,9 – 16,4	7,7	–
(PARTHASARATHY; NARAYANAN, 2015)	77,30	0,45	21,66	0,54	0,05	34,65	54,46	8,91	1,98	–
(OSORIO; CHEJNE, 2017)	58,01	3,53	14,77 ^c	0,95	–	–	–	22,73	–	–
(BONELLI; BUONOMO; CUKIERMAN, 2007)	77,2 – 79,5	0,7 – 2,2	19,3 – 19,9 ^c	0,5 – 0,7	–	2,4 – 16,1	73,3 – 85,5	10,6 – 12,1	–	22,2 – 23,1
(PARIHAR et al., 2007)	73,0 – 78,0	3,9 – 4,4	18,1 – 22,6	–	–	–	–	3,6	–	–
(PENG; WU, 2011)	40,48 – 51,47	2,25 – 3,76	45,55 – 57,10	0,004 – 0,009	0,0535 – 0,0895	26,46 – 37,04	16,52 – 22,98	18,50 – 22,96	–	–
(DOUMER et al., 2015)	65,02 ± 0,93	4,19 ± 0,08	24,72 ± 0,88 ^c	0,55 ± 0,01	–	44,05 ± 0,30	50,44 ± 0,16	5,50 ± 0,13	–	24,35 ± 0,45

^a O + cinzas (por diferença)

^b O + S (por diferença)

^c Por diferença

Na análise imediata, o biochar apresenta menor teor de hidrogênio (0,45 – 4,62 %) do que o bagaço (5,1 – 7,92 %), pois as temperaturas de pirólise quebram as ligações mais fracas do bagaço (AL-WABEL et al., 2013). Um padrão é encontrado para o teor de oxigênio: o biochar apresenta teores de oxigênio na faixa de 10,2 – 57,10 %, enquanto o bagaço contém teores de oxigênio na faixa de 27,54 – 56,81 %. Por outro lado, o biochar apresenta teores mais elevados de carbono (40,48 – 85,6 %) que o bagaço de cana-de-açúcar (35,73 – 58,14 %). Os altos teores de carbono podem estar relacionados a grandes quantidades de coque catalítico (GHORBANNEZHAD et al., 2018); (PAASIKALLIO et al., 2017), e amostras de biochar com alto teor de carbono (aproximadamente acima de 75 %) são consideradas de boa qualidade (CARRIER et al., 2011). Biochar também apresenta maiores teores de nitrogênio (0,0040 – 0,95 %) que o próprio bagaço (0 – 0,39 %). Esses altos teores de carbono e nitrogênio no biochar apresentam grandes efeitos sobre os solos: o biochar pode ser utilizado como nutriente, aumentando a produtividade das culturas durante múltiplas colheitas (DHYANI;

BHASKAR, 2017); (SANNA et al., 2011), e também pode melhorar a capacidade do solo de reter a água (MOLLINEDO; SCHUMACHER; CHINTALA, 2015).

Os dados da análise imediata indicam que conforme a biomassa se decompõe, os teores de material volátil tendem a diminuir, enquanto os teores de carbono fixo e cinzas tendem a aumentar para formar biochar (PENG; WU, 2011). Biochar tem 16,52 – 85,5 % de carbono fixo, em comparação com os 35,73 – 58,14 % do bagaço. Essas tendências mais altas de carbono fixo no biochar do que no bagaço coincidem com os teores mais altos de carbono do biochar. Biochar também apresenta maiores teores de cinzas (3,6 – 22,96 %) do que o bagaço de cana-de-açúcar (0,93 – 7,1 %), devido ao material mineral remanescente após a carbonização (DOUMER et al., 2015). Finalmente, biochar apresenta menores teores de material volátil (2,4 – 44,05 %) do que o bagaço (68 – 85,45 %).

Os valores de poder calorífico superior relatados para biochar de bagaço de cana-de-açúcar são de 22,2 – 36 MJ/kg (GARCÍA-PÉREZ; CHAALA; ROY, 2002a); (TSAI; LEE; CHANG, 2006); (BONELLI; BUONOMO; CUKIERMAN, 2007); (DOUMER et al., 2015), sendo superior aos valores de poder calorífico superior do bagaço (15,89 – 19,2 MJ/kg) e do bio-óleo (22,66 MJ/kg) (DOUMER et al., 2015). Biochar tem altos valores de poder calorífico devido ao seu alto teor de carbono fixo (DOUMER et al., 2015).

A caracterização do biochar pode incluir as seguintes análises: determinação do poder calorífico superior (PCS) utilizando bomba calorimétrica; determinação da composição elementar (C, H, O, N, S) pelas análises de EDX (espectrometria de dispersão de energia de raios X) e XRF (fluorescência de raios X); fisissorção de nitrogênio com o uso da equação de BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) para determinar a área de superfície; microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou FESEM (microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo) para obter uma visão detalhada das superfícies sólidas; análises de DRX (difratometria de raios X) para identificar e quantificar estruturas de diferentes fases cristalinas; espectroscopia DRIFT (espectroscopia de refletância difusa por transformada de Fourier no infravermelho) ou FT-IR (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier) para identificar ligações químicas presentes no biochar, tais como vibrações de curvatura C-H (630 e 850 cm^{-1}), características de átomos de hidrogênio aromáticos (ANGIN, 2013); (ÖZÇIMEN; ERSOY-MERICBOYU, 2010), e C=C e C=N ligações típicas de lignina e proteínas não decompostas (1602 cm^{-1}); (AHMAD et al., 2012); (APAYDIN-VAROL;

PÜTÜN, 2012); (AL-WABEL et al., 2013), espectroscopia EPR (espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica) para determinar a concentração de radicais livres; RMN de CP/MAS13C (ressonância magnética nuclear de carbono-13 de fiação de polarização cruzada no estado sólido) para identificar espécies aromáticas; e ^1H RMN (espectroscopia de ressonância magnética nuclear) (VARMA; MONDAL, 2017); (MONTROYA et al., 2017a); (PENG; WU, 2011); (DOUMER et al., 2015); (MONTROYA et al., 2017b).

Por fim, outras propriedades físico-químicas também podem ser quantificadas, como pH, capacidade de troca de cátions, acidez e alcalinidade, nutrientes solúveis em água, condutividade elétrica e nutrientes extraídos de ácido cítrico (CARRIER et al., 2012).

2.8.3 Gases

Além do bio-óleo e do biochar, os gases também podem ser produzidos no processo de pirólise. Os gases correspondem aos menores rendimentos de pirólise e consistem em espécies não condensáveis, que são componentes que não podem ser condensados em bio-óleo. Assim, os gases produzidos podem ser reciclados de volta ao reator para fornecer suporte de fluidização ou calor para o processo por meio de sua combustão (GONÇALVES et al., 2017a); (ISLAM; PARVEEN; HANIU, 2010a); (XU et al., 2011); (DHYANI; BHASKAR, 2017); (ISLAM et al., 2010); (PARIHAR et al., 2007), ou ser armazenados em *bags* para posterior aplicação (GARCÍA-PÈREZ; CHAALA; ROY, 2002a); (XU et al., 2011); (ISLAM; ISLAM; ISLAM, 2003); (PARTHASARATHY; NARAYANAN, 2015).

Os gases compreendem uma ampla gama de espécies, sendo principalmente compostos de hidrogênio, metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, alguns orgânicos (hidrocarbonetos C1-C5), incluindo etano (C_2H_6), eteno (C_2H_4), acetileno (C_2H_2), propano (C_3H_8), propileno (C_3H_6), butano (C_4H_{10}) e pentano (C_5H_{10}) (ASADULLAH et al., 2007); (ISLAM; PARVEEN; HANIU, 2010a); (GARCÍA-PÈREZ; CHAALA; ROY, 2002a); (MENDES et al., 2016); (VARMA; MONDAL, 2017); (GONÇALVES et al., 2017b); (XU et al., 2011); (CUNHA et al., 2011); (PARTHASARATHY; NARAYANAN, 2015); (DHYANI; BHASKAR, 2017); (PENG; WU, 2011); (BOATENG et al., 2009); (AL ARNI; BOSIO; ARATO, 2010), com poder calorífico superior entre 6,4 e 9,8 MJ/kg (GARCÍA-PÈREZ; CHAALA; ROY, 2002a).

Os gases são produzidos principalmente em pirólise secundária quando hidrocarbonetos oxigenados são convertidos em espécies menores em reações de reforma a vapor (GONÇALVES et al., 2017b); (DHYANI; BHASKAR, 2017). Os constituintes dos gases estão diretamente relacionados aos constituintes da biomassa e suas reações de decomposição.

O CO_2 é o principal constituinte da fase gasosa dos produtos da pirólise (GONÇALVES et al., 2017a), devido ao elevado teor de carboxila (DHYANI; BHASKAR, 2017) e oxigênio (GARCÍA-PÈREZ; CHAALA; ROY, 2002a) do bagaço de cana-de-açúcar. As moléculas de CO_2 são geradas durante as reações de descarboxilação dos grupos acetil da hemicelulose e anéis de piranose da celulose (DHYANI; BHASKAR, 2017).

As espécies de CO são produzidas no craqueamento térmico da carbonila e carboxila da celulose e lignina (MONTROYA et al., 2017a), que podem ocorrer durante a pirólise primária e secundária (GONÇALVES et al., 2017a).

H_2 e CH_4 são formados na decomposição de anéis aromáticos e grupos funcionais metoxílicos presentes na lignina (MONTROYA et al., 2017a), ocorrendo principalmente na pirólise secundária (GONÇALVES et al., 2017a).

A produção de H_2 e CO pode aumentar se ocorrer gaseificação *in situ* e reforma a vapor de produtos intermediários de pirólise (GONÇALVES et al., 2017a).

Os gases podem ser analisados pela cromatografia gasosa (geralmente equipada com um detector de condutividade térmica – TCD), espectrometria de massas, e também podem ser monitorados online (GONÇALVES et al., 2017a); (MONTROYA et al., 2015a); (MENDES et al., 2016); (VARMA; MONDAL, 2017); (TSAI; LEE; CHANG, 2006); (XU et al., 2011); (CUNHA et al., 2011); (PARTHASARATHY; NARAYANAN, 2015); (OSORIO; CHEJNE, 2017); (MONTROYA et al., 2017a).

2.9 Conclusões

Esse capítulo da dissertação objetivou revisar os principais conceitos, efeitos operacionais e propriedades dos produtos da pirólise utilizando o bagaço de cana-de-açúcar, considerando as vantagens desse subproduto em relação às propriedades e abundância. Esta revisão da literatura demonstrou que o bagaço de cana-de-açúcar é uma matéria-prima que ganhou importância em todo o mundo, sendo produzido por países como Brasil, Índia, China, entre outros. Além disso, a pirólise do bagaço pode levar a uma ampla gama de produtos (bio-óleo, biocarvão e *syngas*) que podem ser usados e melhorados em combustíveis e produtos químicos, cujos rendimentos,

composições e valores de aquecimento podem ser definidos pelo ajuste das propriedades da biomassa e condições operacionais do processo.

Mais pesquisas ainda devem ser feitas neste campo da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. Tais oportunidades compreendem as áreas de desempenho de biocombustíveis em motores de combustão, métodos de *upgrading*, estratégias de transporte seguras, estudos computacionais, ampliação de processos e, especialmente, viabilidade econômica.

Embora ainda seja necessária uma investigação adicional para tornar os bioproductos de pirólise competitivos em termos de custos para combustíveis fósseis e outros biocombustíveis, esta revisão demonstrou que a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar é uma alternativa promissora, mostrando um grande potencial para reduzir as emissões de poluentes, diversificar a matriz energética mundial e contribuir para o desenvolvimento do conceito de biorrefinaria.

O processo de pirólise já é um tema bem consolidado na literatura, porém utilizando bagaço em escalas maiores que as de bancada ainda não há muitos trabalhos, necessitando trazer informações sobre o tipo de matéria-prima a ser utilizado, uma vez que se tem o conhecimento de que o tipo de matéria-prima é uma das variáveis que apresentam grande influência na qualidade do produto final.

Sendo assim, esse capítulo traz uma contribuição sobre o processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, enfatizando os melhores tipos de reatores a serem utilizados para obtenção de maiores rendimentos de bio-óleo. Além disso, essa revisão da literatura traz também os processos comumente utilizados para produzir bio-óleo e possíveis tipos de biomassa além do bagaço de cana-de-açúcar, técnicas de caracterização de matérias-primas e produtos de pirólise, e aplicações do bio-óleo.

Portanto, este capítulo discute como todos esses aspectos interagem e como os estudos sobre a pirólise, seja por meio de simulação computacional ou experimental, devem ser conduzidos para proporcionar rendimentos elevados dos produtos, resultando em menor gasto de energia.

CAPÍTULO 3

CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE- AÇÚCAR

3 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Este capítulo detalha as metodologias utilizadas e os resultados obtidos das análises de caracterização do bagaço de cana-de-açúcar que foram realizadas, contemplando o Objetivo Específico 02.

Realizar a caracterização do bagaço de cana-de-açúcar é essencial para as simulações do processo de pirólise, uma vez que os resultados serão mais próximos do real, por fornecer as informações reais da matéria-prima que foi utilizada.

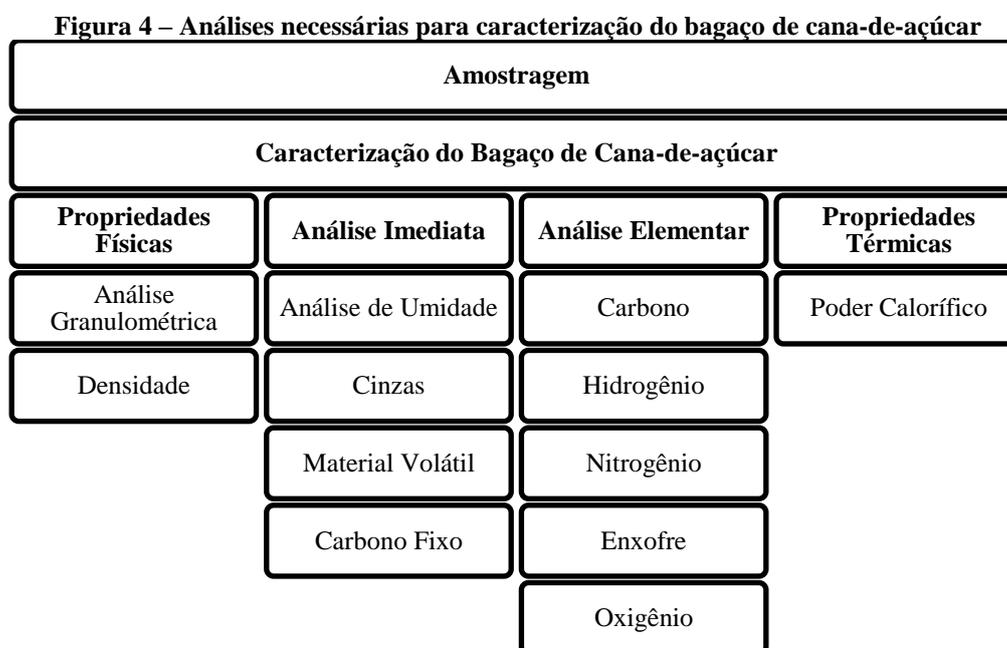
A caracterização do bagaço consiste na verificação da composição percentual dos compostos que nele contém, além dos elementos químicos e bioquímicos que esta matéria orgânica apresenta. Esta etapa é imprescindível para o conhecimento da matéria-prima estudada, pois suas características físico-químicas altamente influenciam no processo termoquímico, podendo apresentar uma grande variação no tipo de produto a ser formado, de forma qualitativa e quantitativa. Desse modo, todas as caracterizações realizadas foram avaliadas de forma a verificar o potencial dessa matéria-prima em realizar o processo de pirólise.

É importante ressaltar que a caracterização da matéria-prima é uma etapa primordial para testes experimentais, levando em consideração tanto a questão de segurança de operação como também a adequada avaliação dos produtos finais obtidos do processo realizado experimentalmente. Além disso, também se torna indispensável para simulações computacionais, pois ao inserir as características reais da matéria-prima, o simulador fornece resultados mais confiáveis e próximos da realidade, uma vez que toda a análise do processo se inicia com a inserção do tipo de material a ser estudado. Todo balanço de massa e energia inicia com o elemento de entrada no processo.

Diversos tipos de biomassas têm apresentado um grande potencial para serem utilizadas e transformadas em outros produtos de valores agregados maiores em um conceito de sistema denominado “biorrefinaria”, fazendo com que surgissem muitas metodologias de caracterização, e suas respectivas padronizações internacionais, para que os processos pudessem ser estudados e comparados, sem divergências no âmbito científico. Neste trabalho, as metodologias de caracterização do bagaço foram baseadas em duas metodologias padrões, conhecidas internacionalmente: NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) e ASTM (*American Society for Testing and Materials*).

Assim sendo, para melhor conhecimento da matéria-prima utilizada para determinado processo, faz-se necessário realizar sua caracterização. Neste trabalho de

mestrado, o bagaço de cana-de-açúcar, como já foi mencionado anteriormente, foi empregado para realizar o processo de pirólise, no qual exige alguns tipos de análises de caracterização da matéria-prima, tais como: análise imediata e análise elementar, além de análises das propriedades físicas e térmicas. Essas análises estão melhores detalhadas na Figura 4.



As seções a seguir detalham cada análise mencionada na Figura 4. Além dessas análises, a análise bioquímica do bagaço de cana-de-açúcar também foi realizada. A análise bioquímica compreende a análise do teor de extrativos, lignina insolúvel, lignina solúvel, celulose e hemicelulose.

Portanto, a caracterização do bagaço de cana-de-açúcar torna-se imprescindível para possibilitar um estudo completo de um processo termoquímico. As metodologias e respectivos resultados das análises demonstradas na Figura 4 e a análise bioquímica são demonstradas neste Capítulo.

3.1 Metodologias

Inicialmente, o bagaço foi preparado e processado de acordo com a norma ASTM E1757-01 (*Standard Practice for Preparation of Biomass for Compositional Analysis*). Após a análise de extrativos, foi preparado de acordo com o método ASTM E1690-08 (*Standard Test Method for Determination of Ethanol Extractives in Biomass*).

A biomassa pré-tratada é aquela que tenha sido alterada quimicamente ou termicamente, possivelmente mudando a estrutura composicional. A lama (*slurry*) é a combinação do material líquido e sólido resultante do pré-tratamento da biomassa, que é

representado mais adiante nas análises bioquímicas; enquanto que o licor (*liquor*) representa a fração líquida da biomassa em forma de lama.

3.1.1 Amostragem – Matéria-prima

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado nessa dissertação de mestrado é oriundo de uma doação de uma usina sucroalcooleira. O bagaço foi coletado *in situ* no pátio da usina em junho/2017, recebendo, portanto, bagaço da safra 2016/2017. O bagaço recebido é um coproduto do processo de produção de açúcar na usina, na etapa de extração do caldo, ao submeter à cana-de-açúcar no processo de moagem.

Foram coletados em torno de 138 kg de bagaço de cana-de-açúcar, no qual apresentava uma umidade de aproximadamente 50 %. Devido às limitações da planta piloto para processar bagaço úmido, este teve a necessidade de ser seco. Primeiramente, como pode ser visto pela Figura 5, houve a necessidade de expor o bagaço com uma superfície de contato maior em um local fechado, dentro do laboratório, local onde a planta piloto que foi utilizada nessa dissertação está instalada, devido às chuvas e ao tempo úmido, evitando, assim, que houvesse uma proliferação de microrganismos devido à umidade.

Figura 5 – Bagaço exposto para secar dentro do laboratório



Fonte: Arquivo pessoal

Posteriormente, houve a possibilidade de secar o bagaço ao sol (Figura 6), e o mesmo ficou exposto ao sol durante 10 dias para secar ao ar livre, não havendo inicialmente nenhuma intervenção com altas temperaturas para retirar essa umidade presente.

Figura 6 – Bagaço exposto ao ar livre, com incidência solar direta para secagem



Fonte: Arquivo pessoal

3.1.2 Teor de Umidade e Sólidos Totais e Dissolvidos

A verificação do teor de umidade, sólidos totais e sólidos dissolvidos de bagaço de cana-de-açúcar foi realizada em um analisador automático de umidade aquecimento por infravermelho, modelo *IV 2000*, da marca *Gehaka* (Figura 7), com carga máxima da balança térmica de 210 g, resolução de 01 mg, um controle de temperatura de 50 a 200 °C, e sua faixa de medida varia de 0 a 100 %, com uma redibilidade de $\pm 0,1$ %.

Figura 7 – Analisador de Umidade por Infravermelho, modelo IV 2000 – Gehaka



Fonte: Arquivo pessoal

O teor de sólidos totais e sólidos dissolvidos (*Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples – NREL/TP-510-42621*) é realizado em conjunto com a análise do teor de umidade por estarem relacionadas e fazerem uso do mesmo equipamento.

A massa seca (sólidos totais) representa a massa de biomassa sólida restante, na qual é matematicamente corrigida para o teor de umidade presente na amostra no momento da pesagem após aquecimento da biomassa a 105 °C até massa constante. Um erro inerente deste procedimento está relacionado às substâncias voláteis, que não seja água, que são removidas da amostra durante a secagem. Porém, as substâncias voláteis são quantificadas em outra análise, utilizando forno mufla (seção 3.1.6.1). Já os sólidos

dissolvidos totais representam o teor de resíduos restantes de uma amostra de licor filtrada a 0,2 μm após aquecimento da amostra a 105 °C até atingir massa constante.

Este procedimento é adequado para amostras de biomassa previamente preparadas como biomassa livre de extrativos; não sendo adequado para materiais com densidade aparente menor que 0,1 g/cm^3 . A amostra deve ser espalhada em uma camada fina e uniforme que cubra completamente a parte inferior do cadinho. Assim que as amostras foram secas até peso constante, como determinado pelos parâmetros de análise programados, as análises são automaticamente finalizadas e a percentagem de umidade é verificada.

Os resultados podem ser reportados como percentagem dos sólidos totais ou percentagem de umidade (3.1.8.4 – metodologia ou 3.2.5.3 – resultados).

As etapas de operação desse equipamento foram as seguintes:

1. Ao ligar o equipamento, definiu-se a temperatura de secagem (105 °C), e aguardou o alarme sonoro emitido quando este atingiu a temperatura desejada.
2. Geralmente, aguardava-se em torno de 10 minutos para que a temperatura se estabilizasse.
3. A amostra de bagaço sempre estava em um béquer e coberta por papel alumínio, para evitar que a umidade fosse alterada no momento da análise.
4. O prato de alumínio, também coberto de papel alumínio, foi tarado sem amostra dentro do analisador de umidade.
5. Normalmente, pesava-se em torno de 1 a 5 gramas de bagaço no prato de alumínio em balança analítica externa à balança térmica.
6. Após estes procedimentos, a capota do equipamento era fechada e, então, iniciava-se a análise.
7. Ao finalizar a medição, o equipamento emitia novamente um alarme sonoro.
8. Anotava-se o resultado final, e realizava a análise em triplicata para cada amostra.

A umidade do bagaço foi aferida diariamente durante os 10 dias que este ficou exposto, para verificar em qual período atingiria umidade igual ou inferior a 10 %. Uma quantidade pequena de biomassa (em torno de 1 g) foi analisada diariamente.

3.1.3 Utilização de bagaço de cana-de-açúcar seco e úmido – Teor de Umidade

Amostras de biomassa podem conter grandes e variáveis quantidades de umidade. Portanto, para que as análises químicas da biomassa sejam significativas, recomenda-se que a biomassa esteja em base de massa seca, de acordo com os documentos do NREL (HAMES et al., 2008). A umidade é um componente variável de qualquer amostra de

biomassa, e não é considerada um componente estrutural, podendo mudar com armazenamento e manuseio das amostras. Dessa maneira, é importante ressaltar que a utilização de bagaço de cana-de-açúcar úmido pode acarretar problemas na parte experimental, e devido a isso, o título dessa seção mereceu uma análise mais delicada, pois para realizar testes na planta piloto com bagaço com umidade elevada tornou-se incabível pelos problemas que isto poderia proporcionar. Conseqüentemente, na parte experimental, apenas bagaço de cana-de-açúcar com teor de umidade menor que 10 % foi utilizado.

Apesar disso, torna-se pertinente esclarecer que a verificação da possibilidade de utilização de bagaço de cana-de-açúcar úmido foi realizada por meio de simulações computacionais, apesar de ter o conhecimento de que a umidade pode interferir no rendimento dos produtos finais (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999b). A motivação de estudar essa condição originou-se do trabalho de (AL ARNI; BOSIO; ARATO, 2010), no qual estes autores afirmam que o teor de água apenas interfere na obtenção de altos rendimentos de gases e sólidos (biochar), porém para produtos líquidos (bio-óleo), o teor de umidade pode fazer com que o rendimento aumente. Assim, as simulações do processo com diferentes teores de umidade foram realizadas e estão demonstradas no Capítulo 4.

Sendo assim, o bagaço de cana-de-açúcar teve sua umidade verificada periodicamente da maneira como foi demonstrada na seção 3.1.2, para que as outras análises de caracterização fossem realizadas, de forma a evitar que a umidade interferisse nos resultados finais. Essa etapa foi primordial por consistir no preparo da matéria-prima. Além da etapa de secagem e verificação de umidade, a moagem do bagaço de cana-de-açúcar também foi necessária. Devido à grande quantidade de bagaço, em torno de 70 kg (após a secagem), houve dificuldade de se encontrar moinhos de facas que fossem eficientes para moer essa quantidade. Contudo, um moinho pequeno (IKA A11 Basic), de bancada, foi utilizado inicialmente para diminuir as partículas de bagaço, preparando as amostras para as análises de caracterização. Para a parte experimental, o bagaço foi moído pela empresa Bioware (Campinas, SP). Após a moagem, ainda foi necessário realizar a separação granulométrica (por peneiramento), utilizando peneiras da série de Tyler de *mesh* menor que 850 μm .

3.1.4 Análise Granulométrica

Para evitar problemas de entupimento no reator, a verificação da granulometria da matéria-prima utilizada foi imprescindível. Portanto, por meio da análise

granulométrica, verificou-se a distribuição do tamanho de partícula e diâmetro médio do bagaço de cana-de-açúcar antes e depois de ser moído, para demonstrar a necessidade de realizar a moagem do bagaço bruto recebido da usina pós extração do caldo de cana-de-açúcar.

Para esse fim, foram utilizadas peneiras da série de Tyler de 3/8", 3,5, 6, 8, 9, 12, 14, 20, 24, 28, 32, 35, 48, 60, 80, 115 *Mesh* (número de abertura por polegada linear) e fundo (bandeja inferior) para poder realizar a separação granulométrica do bagaço. Antes de realizar essa análise, foi necessário que o bagaço de cana-de-açúcar estivesse seco. Portanto, essa análise foi realizada após a secagem do bagaço em estufa a 105 °C por 24 horas.

As peneiras da série de Tyler (GRANUTEST e BERTEL) e a bandeja inferior (fundo), citadas acima, foram previamente pesadas e empilhadas, iniciando de baixo para cima, tendo-se, assim, a bandeja inferior por baixo e a peneira de menor *mesh* em sequência e o maior *mesh* por cima. A última peneira é tampada. Assim, pesou-se aproximadamente 20 g de bagaço de cana-de-açúcar, e colocou-se a quantidade de bagaço pesada sobre a primeira peneira da série de Tyler (maior peneira). Todas as peneiras foram prensadas em um agitador eletromagnético de peneiras (Figura 8). O agitador tem capacidade para até seis peneiras de cada vez. Portanto, com esse conjunto de peneiras, foi necessário realizar 03 etapas para conseguir abranger as 16 peneiras. A base vibratória foi acionada por 20 minutos. Essa análise foi feita antes e depois de ter moído o bagaço para comprovar a necessidade de sua moagem.

Figura 8 – Agitador eletromagnético para granulometria – BERTEL



Fonte: Arquivo pessoal

Após esse período, é interessante esperar 5 minutos para que haja o completo estabelecimento do pó nas peneiras inferiores, evitando assim, erros por perda de massa

na separação das peneiras. As peneiras foram pesadas para determinar a fração de bagaço retida em cada peneira para análise estatística.

A percentagem de massa retida em cada peneira pode ser calculada de acordo com a Equação 1.

$$\begin{aligned} & \textit{Percentagem de massa retida na peneira} \\ &= \frac{\textit{Massa retida na peneira}}{\textit{Massa total de bagaço usado}} \times 100 \end{aligned} \quad \text{Equação 1}$$

Para calcular o diâmetro médio (mm) do bagaço, utiliza-se a Equação 2.

$$\begin{aligned} & \textit{Diâmetro médio de partícula} \\ &= \frac{\sum (\textit{Diâmetro médio na peneira } i \times \textit{Massa de Bagaço na peneira } i)}{\textit{Massa total de bagaço usado}} \end{aligned} \quad \text{Equação 2}$$

Assim, obtém-se a distribuição do tamanho de partículas do bagaço, e a sua granulometria é conhecida.

O bagaço bruto e o bagaço pós-moagem foram submetidos a essa análise, a fim de comprovar a necessidade de sua moagem. Este bagaço pós-moagem foi utilizado para testes experimentais.

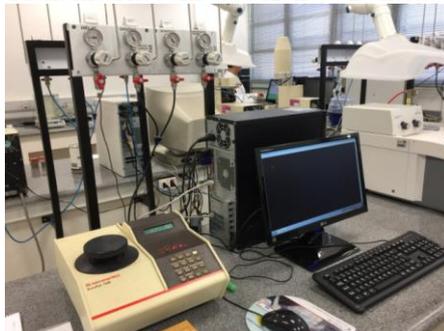
3.1.5 Densidade

A determinação da densidade do bagaço de cana-de-açúcar é outra análise que se faz necessária.

Para essa análise, utilizou-se a técnica de picnometria de gás Hélio, na qual foi realizada no LRAC (Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração), FEQ/UNICAMP, Campinas.

O equipamento utilizado foi o *AccuPyc 1330 v2.02*, modelo 2399 (Figura 9). A massa de amostra utilizada foi em torno de 1,35 g. Foram realizadas 20 purgas. O volume de amostra utilizado foi em torno de 0,77 cm³, no qual foi colocado no porta-amostra de 9,17 cm³.

Figura 9 – Picnometria com Gás Hélio – Densidade – LRAC



Fonte: Arquivo pessoal

Este equipamento mede o volume de objetos sólidos de formas regulares ou irregulares, seja em formato de pó ou em pedaços. Nesta técnica, assume-se que ambos os volumes de porta-amostra e de expansão estão a pressões e temperaturas ambientes, e a válvula existente entre eles é, então, fechada. O volume do porta-amostra é colocado a uma pressão elevada (P_1). A equação de balanço de massa no porta-amostra pode ser visualizada na Equação 3.

$$P_1(V_{porta-amostra} - V_{amostra}) = n_c RT \quad \text{Equação 3}$$

Na qual, n_c é o número de mols de gás no porta-amostra, R é a constante dos gases, e T é a temperatura ambiente.

A equação de massa para o volume de expansão é dado pela Equação 4.

$$PV_{expansão} = n_E RT \quad \text{Equação 4}$$

Na qual, n_E é o número de mols de gás no volume de expansão.

Quando a válvula é aberta, a pressão cai para um valor intermediário (P_2), e o balanço de massa torna-se como descrito na Equação 5.

$$P_2(V_{porta-amostra} - V_{amostra} + V_{expansão}) = n_c RT \quad \text{Equação 5}$$

Substituindo a Equação 3 e a Equação 4 na Equação 5, obtém-se a Equação 6.

$$\begin{aligned} P_2(V_{porta-amostra} - V_{amostra} + V_{expansão}) & \quad \text{Equação 6} \\ & = P_1(V_{porta-amostra} - V_{amostra}) + PV_{expansão} \end{aligned}$$

Ou também, pode-se obter a Equação 7.

$$(P_2 - P_1)(V_{porta-amostra} - V_{amostra}) = (P - P_2)V_{expansão} \quad \text{Equação 7}$$

A partir da Equação 6 e Equação 7, obtém-se a Equação 8.

$$V_{porta-amostra} - V_{amostra} = \frac{P - P_2}{P_2 - P_1} V_{expansão} \quad \text{Equação 8}$$

Adicionando e subtraindo P no denominador e rearranjando, obtém-se a Equação 9.

$$-V_{amostra} = -V_{porta-amostra} + \frac{(P - P_2)V_{expansão}}{(P_2 - P) - (P_1 - P)} \quad \text{Equação 9}$$

Dividindo por $(P - P_2)$ no numerador e denominador, obtém-se a Equação 10.

$$V_{amostra} = V_{porta-amostra} - \frac{V_{expansão}}{-1 - \frac{P_1 - P}{P - P_2}} \quad \text{Equação 10}$$

Ou então, obtém-se a Equação 11.

$$V_{amostra} = V_{porta-amostra} - \frac{V_{expansão}}{\frac{P_1 - P}{P_2 - P} - 1} \quad \text{Equação 11}$$

Uma vez que P_1 , P_2 e P são expressas nas Equações 3 a 11 como pressões absolutas e a equação 11 é arranjada para que P seja subtraída de P_1 e P_2 antes de serem usadas, novas pressões P_{1g} e P_{2g} podem ser redefinidas como pressões manométricas (do inglês, *gauge pressures*). A Equação 12 e a Equação 13 demonstram essas correlações.

$$P_{1g} = P_1 - P \quad \text{Equação 12}$$

$$P_{2g} = P_2 - P \quad \text{Equação 13}$$

Reescrevendo a equação Equação 11, tem-se a Equação 14.

$$V_{amostra} = V_{porta-amostra} - \frac{V_{expansão}}{\frac{P_{1g}}{P_{2g}} - 1} \quad \text{Equação 14}$$

A Equação 14, então, torna-se a equação de trabalho para o picnômetro, e a densidade do bagaço é verificada. Os procedimentos de calibração são fornecidos para determinar os volumes do porta-amostra e de expansão, e as pressões são medidas por um transdutor de pressão manométrica.

3.1.6 Análise Imediata

A análise imediata compreende a verificação dos teores de umidade, voláteis, cinzas totais e carbono fixo da matéria-prima. Para esse fim, a técnica convencional foi aplicada, utilizando forno mufla.

3.1.6.1 Voláteis

Para essa análise, baseou-se na norma ASTM D3175-17. Essa metodologia determina o teor de produtos gasosos, materiais voláteis nas amostras. O teor de voláteis é determinado ao estabelecer a perda de massa resultante de um aquecimento do material sob condições controladas. A perda de massa, corrigida com a umidade da amostra estabelece o teor de materiais voláteis na amostra de bagaço de cana-de-açúcar.

Este procedimento consiste na determinação do teor de material que volatiliza ao

submeter a amostra de bagaço de cana-de-açúcar a altas temperaturas.

Para essa análise, utilizam-se cadinhos de porcelana de 50 mL, e o número de cadinhos a serem utilizados correspondem ao total de replicatas que deseja-se realizar. Nesse trabalho, foram utilizados 6 cadinhos. Um forno mufla é necessário para realizar o aquecimento da amostra. Primeiramente, deve-se colocar os cadinhos dentro de um forno mufla utilizando pinças metálicas e definir a temperatura de operação. A fim de realizar a calcinação e eliminar qualquer umidade que pudesse estar atrelada aos cadinhos, esses foram submetidos a um aquecimento de 800 °C por um período de 2 horas, antes de serem utilizados para a análise do teor de voláteis.

Após esse período, utilizando luvas térmicas e pinça metálica, os cadinhos são removidos da mufla e colocados em um dessecador sob vácuo por aproximadamente 30 minutos. Todos os cadinhos devem ter suas massas aferidas, para que assim estejam prontos para serem utilizados para essa análise.

Assim, com o auxílio de uma balança analítica, em torno de 1 grama de bagaço é colocado nos cadinhos. Posteriormente, os 6 cadinhos são colocados novamente no forno mufla e são submetidos à 950 °C por 7 minutos.

Ao final, o cálculo para verificar a percentagem de voláteis pode ser visto na Equação 15.

$$\%Voláteis = \left[\left(\frac{B - C}{B - A} \right) \times 100 \right] - \%U \quad \text{Equação 15}$$

No qual, A é massa do cadinho calcinado, B é a massa do cadinho com bagaço antes do aquecimento, C representa a massa do cadinho com bagaço pós aquecimento, e, por fim, U indica a umidade.

Sendo assim, o teor de voláteis (%) do bagaço de cana-de-açúcar é verificado.

3.1.6.2 Cinzas Totais

O teor de material inorgânico na biomassa, estrutural ou extrativo, deve ser medido como parte da composição total. Cinzas estruturais pertencem ao material inorgânico presente na estrutura física da biomassa, enquanto que as cinzas extrativas são materiais inorgânicos que podem ser removidos por lavagem ou extração do material. Esta última pode ser resultante da terra e areia que restaram no bagaço.

Esta análise foi baseada nas normas ASTM E1755-01 (*Standard Test Method for Ash in Biomass*) e no LAP (*Laboratory Analytical Procedure*) do NREL/TP-510-42622 (*Determination of Ash in Biomass*) (SLUITER et al., 2005a).

Estes métodos determinam as cinzas, como sendo a percentagem de massa do resíduo inorgânico restante após a oxidação do bagaço a 575 °C (SLUITER et al., 2005a).

O teor de cinzas é uma medida aproximada do teor de minerais e outros compostos inorgânicos que possam conter no bagaço. Esta análise foi realizada em conjunto com outras análises para determinar a composição total da biomassa.

Novamente, para essa análise, são utilizados cadinhos de 50 mL, e estes são calcinados novamente, da mesma maneira como foi mencionado no item 3.1.6.1, utilizando forno mufla (*Quimis*) e balança analítica. O dessecador é utilizado com o auxílio de uma bomba de vácuo para resfriar a amostra submetida a aquecimento, evitando assim que a mesma adquira umidade do ambiente, eliminando possíveis erros que possam ocorrer nessa análise. Luvas térmicas e pinças metálicas são equipamentos de segurança imprescindíveis para realizar essa metodologia, por manusear produtos que sofreram aquecimento.

Após calcinação dos cadinhos, estes são inicialmente aquecidos da temperatura ambiente (25 – 28 °C) a 105 °C, sendo mantidos nessa temperatura por 12 minutos. Essa primeira fase de aquecimento é imprescindível para eliminação de quaisquer resquícios de umidade que possa estar agregada ao bagaço.

Em seguida, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/minuto, eleva-se a temperatura para 250 °C, mantendo-se por 30 minutos.

Por fim, os cadinhos são submetidos à uma rampa de 20 °C/minuto, atingindo 575 °C, e mantendo nessa temperatura por 180 minutos.

Ao final desse procedimento, é necessário resfriar os cadinhos a 105 °C, e manter nessa temperatura, para que assim, sejam removidos da mufla e colocados em um dessecador sob vácuo por 30 minutos para resfriarem por completo. Muito cuidado é necessário ao manipular os cadinhos, uma vez que a transferência da mufla para o dessecador pode fazer com que haja perda de material.

Ao final, o cálculo para verificar a percentagem de cinzas totais pode ser visto na Equação 16.

$$\%Cinzas\ totais = \left(\frac{m_{cinzas+cadinho} - m_{cadinho}}{m_{bagaço+cadinho} - m_{cadinho}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 16}$$

No qual, $m_{cinzas+cadinho}$ é a massa em gramas do cadinho contendo cinzas após submeter o cadinho com bagaço ao aquecimento na mufla, $m_{cadinho}$ representa a massa

do cadinho tarado e calcinado, e por fim, $m_{\text{bagaço+cadinho}}$ é a massa do cadinho contendo bagaço antes de ser submetido ao aquecimento.

3.1.6.3 Carbono Fixo

O teor de carbono fixo é calculado no final das análises realizadas anteriormente. Esse valor é resultado da diferença da composição total obtida pela análise imediata, como é sugerido pela metodologia do NREL (TP-510-42622) citada anteriormente, mencionando que essas análises de verificação dos teores de voláteis e cinzas totais devem ser realizadas em conjunto com outras análises para determinar a composição total da biomassa, quando referente à análise imediata. Portanto, a Equação 17 pode ser utilizada para verificação do teor de carbono fixo no bagaço de cana-de-açúcar. Os valores utilizados para encontrar o teor de carbono fixo foram todos teores médios de voláteis, cinzas totais e umidade.

$$\% \text{Carbono Fixo} = 100 - \%U - \% \text{Voláteis} - \% \text{Cinzas totais} \quad \text{Equação 17}$$

Assim, conhecendo o teor de carbono fixo, a análise imediata é finalizada.

3.1.7 Análise Elementar

A análise elementar é outra análise fundamental para o melhor conhecimento da matéria-prima trabalhada. Como a própria denominação da análise traz, esta proporciona o conhecimento da quantidade em porcentagem em peso dos elementos químicos que constituem o bagaço de cana-de-açúcar. Esta análise também foi realizada no laboratório LRAC/UNICAMP.

O analisador elementar, modelo *VARIO MACRO CUBE* (Figura 10), para análises simultâneas de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S), foi utilizado para determinar os teores de CHNS. O teor de oxigênio foi determinado pela diferença desses outros elementos. Esse equipamento utiliza um detector de condutividade térmica tipo TCD de alta precisão, com excelente reprodutibilidade e efetiva combustão com separação exata dos elementos.

Figura 10 – Analisador elementar modelo VARIO MACRO CUBE



Fonte: Arquivo pessoal

Os teores de CHNS são reportados em percentagem. A umidade das amostras submetidas a essa análise era de 8,30 %.

3.1.8 Caracterização Bioquímica

A caracterização bioquímica engloba as análises do teor de extrativos, lignina total (insolúvel e solúvel), celulose e hemicelulose.

3.1.8.1 Extrativos

Determinar o teor de extrativos presentes em uma matéria-prima é uma etapa fundamental, quando se refere à caracterização química de materiais lignocelulósicos *in natura*, como o bagaço de cana-de-açúcar. Em trabalhos que realizam pré-tratamentos de biomassa, essa etapa deve ser primordialmente realizada antes das análises que exijam o tratamento com ácido, para evitar que componentes presentes nos extrativos possam interferir em algumas análises posteriores, como na determinação de lignina insolúvel, por exemplo, pois pode gerar resultados superestimados.

Além disso, é relevante mencionar que este procedimento para quantificar o teor de extrativos também é considerado como etapa de preparação da matéria-prima para análises de quantificação de celulose, hemicelulose e lignina.

Antes de iniciar esse procedimento, teve como base o LAP “*Preparation of Biomass for compositional analysis*” (NREL/TP-510-42620) (HAMES et al., 2008), para o correto preparo da amostra de bagaço de cana-de-açúcar. Outro cuidado que foi tomado antes de iniciar este procedimento foi a verificação se a amostra escolhida para a análise era representativa. Para isso, é imprescindível a mistura de todo bagaço obtido e a coleta de amostras de diversas partes do armazenamento.

Devido ao que foi mencionado previamente, para esse procedimento foi necessário que a amostra tivesse passado pelas etapas de secagem, determinação do teor de umidade, moagem e análise granulométrica. Portanto, o bagaço utilizado nesta análise passou pelo processo de moagem utilizando o moinho de bancada (IKA A11 Basic), localizado no LOPCA/FEQ/UNICAMP.

Para verificação do teor de extrativos, o Procedimento Analítico Laboratorial (*Laboratory Analytical Procedure – LAP*) NREL/TP-510-42619 (*Determination of Extractives in Biomass*) (SLUITER et al., 2005b) e a norma ASTM E1690-08 (*Standard Test Method for Determination of Ethanol Extractives in Biomass*) foram utilizados como base para essa quantificação.

A remoção de material não estrutural da biomassa antes da análise foi necessária para prevenir que houvesse interferência com etapas analíticas posteriores. Esse

procedimento utilizou um processo de extração realizado em duas etapas: para remoção de material solúvel em água e em etanol.

Materiais solúveis em água podem incluir material inorgânico, açúcares não estruturais, material nitrogenado, entre outros. Material inorgânico em material solúvel em água pode vir tanto da biomassa como de qualquer material solúvel que esteja associado com a biomassa, como, por exemplo, solo ou fertilizante. Nenhuma análise é realizada para distinguir a fonte do material inorgânico. Algumas substâncias solúveis em etanol podem incluir clorofila, ceras, ou outros componentes minoritários. Algumas biomassas podem requerer ambas as etapas de extração, enquanto outras biomassas podem apenas requerer extração de etanol exaustiva (SLUITER et al., 2005b).

Este procedimento incluiu a determinação de substâncias não estruturais solúveis em amostra de bagaço de cana-de-açúcar. Os resultados são reportados em base seca, como percentagem mássica da biomassa. Os percentuais de extrativos são medidos e usados para converter composições de uma base livre de extrativos para uma base como a biomassa foi recebida. Determinando o teor de umidade, a sacarose extraível também é contemplada. Para determinar qual tipo de extração deve ser realizado (uma ou duas etapas), o tipo de biomassa deve ser levado em consideração.

A extração de duas etapas deve ser realizada apenas em amostras de biomassa que contenham uma quantidade significativa de água. O bagaço utilizado nessa dissertação é um material que apresenta grandes quantidades de umidade, porém só foi submetido a essa etapa após secagem. Portanto, apenas a extração de etanol exaustiva (uma etapa) seria suficiente e adequada. Apesar disso, considerou-se válido realizar ambas as etapas de extração. Para essas análises, o bagaço foi seco em estufa a 105 °C por 24 horas, obtendo um teor de umidade de no máximo 10 %.

Os compostos denominados “extrativos” são substâncias que estão presentes em uma amostra de biomassa que seja solúvel em ambos, água ou etanol, durante extração exaustiva. Extrativos incluem componentes não estruturais das amostras de biomassa que poderiam potencialmente interferir nas análises posteriores das amostras de biomassa. Por outro lado, componentes não estruturais são componentes da biomassa que não estão ligados quimicamente, os quais incluem sacarose, nitratos/nitritos, proteína, cinzas, clorofila e ceras, mas não se limitam apenas a esses (SLUITER et al., 2005b). Após a realização desses dois procedimentos de extração (água e etanol), obteve-se uma biomassa livre de extrativos.

Para esse procedimento, foi necessária a utilização do equipamento denominado extrator *Soxhlet* (um ciclo *soxhlet* denomina-se como sendo o tempo do ponto que inicia um sifão até o começo do próximo sifão do extrator), balança analítica e estufa com capacidade de estabelecer $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ para secagem das vidrarias e até mesmo do bagaço. Além disso, tubos de extração *Soxhlet* de vidro de tamanho adequado (capacidade de 85 mL), mantas de aquecimento adequadas para balões de 500 mL, condensadores com encaixes adequados para tubos *Soxhlet*, uma fonte de água resfriada (banho termostático com recirculação – Marconi), cartuchos de extração (papel filtro de celulose, com porosidade média), evaporador rotativo de vidro de 250 mL, balões de fundo redondo, com capacidade de 500 mL, com respectivas ligações (igual ao número de extrações desejadas), funil de *Buchner*, para colocar o papel de extração, barras de agitação são outros itens essenciais. Além de todos estes itens, balões volumétricos de 200 mL são necessários apenas para determinação de sacarose e dessecador contendo dessecante para acomodar as vidrarias de forma apropriada. O aparato para análise de extrativos pode ser visualizado na Figura 11.

Figura 11 – Representação do extrator *Soxhlet*



Fonte: Arquivo pessoal

Em relação aos reagentes utilizados: apenas água destilada e etanol (Ecibra) com grau HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*).

A extração exaustiva é finalizada quando a maioria ou todas as substâncias extraíveis com água tenham sido extraídas da biomassa. Isso é perceptível também pela cor que o líquido apresenta. Para o método *Soxhlet* com água, isso dura geralmente em torno de 6 a 24 horas. Uma extração de etanol exaustiva é finalizada em torno de 24 horas, também fazendo uso do método *Soxhlet* (SLUITER et al., 2005b). Ambas as extrações foram realizadas em 24 horas.

Para esse procedimento, o bagaço de cana-de-açúcar deve estar em base seca, na qual sua massa é matematicamente corrigida para o teor de umidade presente na

amostra no momento de pesagem, a qual foi seca a $105 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ na estufa até massa constante.

Esse procedimento deve ser realizado em conjunto com outros procedimentos, os quais são demonstrados nas seções seguintes. Por exemplo, um deles a ser seguido é o LAP “*Summative Mass Closure for Biomass Samples*” (NREL/TP-510-48087) (SLUITER; SLUITER, 2010), para poder verificar a composição química total da biomassa.

A remoção de extrativos antes das análises de carboidratos e lignina melhora a precisão desses métodos. Se houver falhas na remoção dos materiais extraíveis, o erro na determinação dos valores de açúcares tende a aumentar. Além disso, extrativos hidrofóbicos inibem a penetração do ácido sulfúrico na amostra, resultando em uma hidrólise incompleta. Ainda, é necessário enfatizar que essa falha na remoção dos extrativos pode gerar altos teores errôneos de lignina devido à condensação entre os carboidratos não hidrolisados com a lignina insolúvel ácida. Portanto, por todos esses motivos, a análise do teor de extrativos foi a primeira análise a ser realizada antes da determinação dos outros compostos bioquímicos do bagaço de cana-de-açúcar.

A amostra de teste consistiu em torno de 20 gramas de amostra moída, garantindo que a amostra representasse o lote por completo do material. Para essa análise, NREL recomenda um mínimo de 08 gramas para poder realizar uma análise composicional completa.

O teor de umidade da amostra de biomassa pode mudar rapidamente quando exposta ao ar. Portanto, as amostras para a determinação dos sólidos totais (LAP – “*Determination of Total Solids and Moisture in Biomass*” – NREL/TP-510-42621) (SLUITER et al., 2008) foram pesadas ao mesmo tempo em que as amostras para determinação de extrativos, para evitar erros devido as mudanças na umidade.

A preparação do aparato *Soxhlet* consiste nas seguintes etapas:

1. Os balões e outras vidrarias relevantes (coletores e evaporadores) são colocados em estufa a $105 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por no mínimo 12 horas para secagem completa. Posteriormente, as vidrarias são removidas e deixadas em um dessecador para esfriar até temperatura ambiente. Pedras de ebulição são adicionadas nos balões, identificando claramente e a massa seca é registrada.
2. Em torno de 04 gramas de amostra são adicionados a um cartucho de extração previamente tarado. A massa do cartucho com bagaço foi aferida. É importante verificar se a altura do bagaço no cartucho de extração não excedeu a altura do tubo

sifão do *Soxhlet* (Figura 12). Se a altura da biomassa exceder a altura do sifão, pode ocorrer uma extração incompleta. As bordas dos cartuchos são identificadas com lapiseira, não podendo utilizar caneta para não haver interferência no momento de extração.

Figura 12 – Cartucho de extração no aparato de Soxhlet



Fonte: Arquivo pessoal

O aparato *Soxhlet* é montado: um coletor de 250 mL é adicionado entre o frasco receptor e o tubo *Soxhlet* para controlar a espuma, caso fosse necessário. Então, o cartucho é inserido no tubo *Soxhlet*.

Para este procedimento, a umidade do bagaço era de 5,10 % (verificada segundo a metodologia mencionada na seção 3.1.2). Torna-se fundamental destacar que o teor de extrativos foi avaliado como um todo, não separando extrativos de água e de etanol. O resultado final é resultante das duas etapas de extração. A substituição de etanol por água somente foi realizada quando se constatou que o fluido no extrator estava incolor. A etapa de extração com água vem após a extração com etanol para remover quaisquer resquícios de etanol que possa ter incorporado no bagaço e remover o restante dos extrativos. Este experimento foi realizado em 04 replicatas.

Ao final, todos os cartuchos são submetidos à secagem em estufa a 105 °C, para posterior verificação e aferição da massa do cartucho seco. Finalmente, o teor de extrativos pode ser verificado pela Equação 18.

$$\%Extrativos = \left[\frac{(m_A - m_P + m_C)}{m_A} \right] \times 100 \quad \text{Equação 18}$$

Na qual, m_A é a massa de bagaço antes da extração, já corrigida para base seca, m_P é a massa do cartucho contendo bagaço pós-extração e secagem a 105 °C e, por fim, m_C é a massa do cartucho seco.

Finalmente, finalizada a primeira análise bioquímica, pode dar continuidade às outras análises necessárias.

3.1.8.2 Hidrólise Ácida do Sólido

Para realizar a determinação de lignina insolúvel e solúvel, celulose e hemicelulose, faz-se necessário realizar a hidrólise ácida do sólido resultante da etapa de análise do teor de extrativos. Esse procedimento foi baseado nas normas ASTM E1758-01 e NREL TP-510-42618 (SLUITER et al., 2012), dando sequência às outras análises. Portanto, primeiramente, deve-se verificar a umidade do bagaço sem extrativos (após o pré-tratamento). Esse processo também exige que a biomassa tenha umidade menor que 10 %. Assim, aproximadamente 10 g de bagaço seco foi submetido a um moinho de facas (IKA A11 Basic) de bancada (como já foi mencionado), e posteriormente, foi peneirado com uma peneira granulométrica de Tyler de 150 *Mesh*, de aço inox. Essas amostras foram, então, armazenadas em béqueres.

As etapas posteriores foram realizadas conforme descrito abaixo:

1. Dos 10 g de bagaço que foram selecionados, em torno de 0,3 g de bagaço moído foram colocados em tubos de ensaio e estes colocados em *erlenmeyers* para suporte, ambos previamente tarados em balança analítica. Esse valor é utilizado posteriormente para os cálculos de cinzas, carboidratos e lignina total. Repetiu esse procedimento por 03 replicatas (03 tubos de ensaio e 03 *erlenmeyers*).
2. Os tubos de ensaio foram dispostos em uma grade.
3. Foram adicionados 3 mL (medidos com pipeta graduada) de solução de H₂SO₄ de concentração 72 % m/m nos 03 tubos de ensaio.
4. Um bastão de vidro para cada tubo de ensaio é necessário para agitação após adição da solução ácida.
5. A grade com os tubos de ensaio é levada para incubação em um banho termostático (utilizando água destilada como fluido de aquecimento), previamente ligado a uma temperatura de 30 °C (conforme Figura 13).

Figura 13 – Tubos de ensaio com bagaço (sem extrativos) com solução ácida



Fonte: Arquivo pessoal

6. As amostras são mantidas no banho termostático por 1 hora, tendo agitação de cada tubo em um intervalo de tempo de 10 minutos.

7. Após 1 hora de reação, todos os tubos de ensaio são retirados do banho e colocados em um recipiente contendo gelo reciclável e água para interromper a reação.
8. Em torno de 84 mL de água destilada é colocada em uma proveta de 100 mL, acertando esse volume com pipeta de *Pasteur*.
9. Vagarosamente, a água destilada é adicionada nos tubos de ensaio, sendo necessário misturar com bastão de vidro a solução, alterando, assim, o título do ácido sulfúrico para 4 % em base mássica.
10. O conteúdo de cada tubo de ensaio é transferido para frascos *Schott Duran* de 250 mL, e uma lavagem rigorosa com o restante de água destilada é recomendada para evitar que fiquem resquícios de amostras nos tubos.
11. Para completar a etapa de hidrólise, os frascos *Schott* são tampados e levados para autoclave a 121 °C, e antes disso a massa deles é aferida.
12. A autoclave é, então, ligada e verifica-se se a resistência que nela contém está completamente coberta com água destilada.
13. Os frascos são colocados na autoclave. Fecha-se a autoclave e verifica-se se a válvula do manômetro está aliviada. Observa-se por um tempo de 15 minutos para verificar se o fluxo de vapor está constante e abundante. Após esse período, a válvula do manômetro é fechada.
14. Ao atingir 121 °C, os frascos são deixados por 1 hora. Assim que se completou o tempo, a pressão deve cair até 0,2 kgf/cm². Um frasco de cada vez é retirado e colocado em água corrente para resfriar.
15. Funis são colocados em balões volumétricos de 100 mL. O papel filtro é dobrado e colocado nos funis (conforme Figura 14).

Figura 14 – Papel filtro no funil na etapa de hidrólise do bagaço



Fonte: Arquivo pessoal

16. Vagarosamente, as soluções dos frascos *Schott* (hidrolisados ácidos) são adicionadas dentro do papel filtro, para iniciar o processo de filtração.

17. Lavagem rigorosa do papel filtro para neutralizar o pH do ácido residual. Esta etapa é realizada para evitar que o ácido consuma o papel ao ser submetido ao aquecimento.
18. Os papéis filtro com a fase sólida são, então, submetidos ao aquecimento na estufa a 105 °C durante 48 horas para análise de lignina insolúvel. A partir da fase líquida, determina-se o teor de lignina solúvel e de carboidratos.

Ao final da etapa da autoclave foi verificado se havia evaporado uma quantidade substancial de água, mas foi constatado que não houve perda significativa.

Essa etapa do processo foi necessária para o preparo da amostra para analisar lignina insolúvel e solúvel, as quais são demonstradas nas seções a seguir.

3.1.8.3 Lignina Insolúvel

Para a verificação do teor de lignina insolúvel baseou-se nas metodologias ASTM E1758-01 e NREL TP-510-42618 (SLUITER et al., 2012). Para isso, a etapa de preparo do material para análise do teor de lignina insolúvel foi realizada na seção anterior (3.1.8.2), a qual demonstrou o processo de hidrólise ácida do bagaço.

Após a etapa de secagem dos papéis filtro mencionada na seção anterior, estes são colocados em um dessecador sob vácuo durante 30 minutos para resfriar. Assim, a massa dos papéis filtro é aferida em uma balança analítica. Antes de verificar o teor de lignina insolúvel no bagaço, é necessário realizar outra etapa, na qual consiste na medição das cinzas dos sólidos retidos.

Cinzas dos sólidos retidos

Essa etapa é bem similar à análise do teor de cinzas totais, mencionada na seção 3.1.6.2, utilizando forno mufla. A única diferença é que nessa etapa deve-se colocar o papel filtro pós-secagem em estufa diretamente nos cadinhos de porcelana de 50 mL (Figura 15). No final, a massa dos cadinhos é aferida com o resíduo de cinzas.

Figura 15 – Cadinho contendo papel filtro com sólidos retidos



Fonte: Arquivo pessoal

Por fim, o cálculo para o teor de lignina insolúvel e cinzas contidas nos sólidos retidos pode ser visualizado na Equação 19.

$$\text{Lignina Insolúvel \%} = \frac{(m_{p+s} - m_p) - (m_{c+c} - m_c)}{m_a} \quad \text{Equação 19}$$

Na qual, m_{p+s} representa a massa do papel filtro com sólidos retidos após secagem, m_p traz a massa do papel filtro seco em estufa, m_{c+c} é a massa do cadinho com cinzas após o processo da mufla, m_c é apenas a massa do cadinho calcinado e, por fim, m_a representa a massa de bagaço colocada para caracterização, em base seca. É importante ressaltar que a lignina insolúvel também pode ser denominada Lignina de *Klason*.

3.1.8.4 Lignina Solúvel, Celulose e Hemicelulose

Para a verificação da lignina solúvel do bagaço de cana-de-açúcar baseou-se nas normas NREL TP-510-42618 (SLUITER et al., 2012) e ASTM E1758-01 (“*Standard Method for the Determination of Carbohydrates by HPLC*”). Para essa análise, também não se deve utilizar amostras com extrativos.

Esse procedimento engloba duas etapas de hidrólise ácida para fracionar a biomassa em formas que sejam mais fáceis de serem quantificadas. A lignina solúvel em ácido é medida pela espectroscopia de UV-Vis (Ultravioleta visível). Durante a hidrólise, os carboidratos poliméricos são hidrolisados e transformados em formas monoméricas, que se tornam solúveis em líquidos hidrolisados. Estes, então, são medidos por HPLC.

Espectrofotometria de UV-Vis

Para este procedimento, coletou-se 1 mL da fração líquida obtida da hidrólise ácida da biomassa, e esse volume foi transferido para balões volumétricos de 25 mL. Em um segundo momento, adicionou-se 0,5 mL de solução de NaOH 6,5 N à solução coletada. Os balões foram preenchidos, então, com água destilada. Isto foi realizado para todas as amostras. Para este procedimento, o pH deveria estar entre 12 e 13, e caso não estivesse, dever-se-ia corrigir com ácido ou base. Não foi necessário a correção de pH.

Após a realização dessas etapas mencionadas anteriormente, realizou-se a análise no espectrofotômetro. Para isso, o branco é preparado medindo 3 mL de solução de H₂SO₄ 72 % m/m em um balão de 100 mL. Para este procedimento, colocou-se um volume pequeno de água destilada antes de adicionar o ácido, e depois de ter o ácido adicionado, completou-se com água destilada. Essa solução foi, então, transferida para um béquer e uma alíquota de 1 mL da solução foi transferida para um balão de 25 mL.

Junto dessa solução, adicionou-se 0,5 mL da solução de NaOH 6,5 N. O volume foi completado com água destilada.

Para a leitura no espectrofotômetro, utilizou-se um comprimento de onda de 280 nm. Os valores para absorvância de lignina e inibidores foram obtidos a partir do espectrofotômetro de UV-Vis.

Portanto, para realizar a análise completa de lignina solúvel, duas etapas foram rigorosamente seguidas (Espectrofotometria de UV-Vis e análises cromatográficas por HPLC). Para o cálculo da concentração de lignina solúvel fez uso da Equação 20, o qual considera a Lei de *Beer-Lambert*.

$$C_{lig}(g/L) = 4,187 \cdot 10^2 \times (A_{total} - A_{inibidores}) - 3,279 \cdot 10^4 \quad \text{Equação 20}$$

No qual, A_{total} faz menção à absorvância de lignina com inibidores, e $A_{inibidores}$ significa apenas a absorvância dos inibidores, e para esse cálculo utiliza-se a Equação 21.

$$A_{inibidores} = (C_{furfural} \times \varepsilon_{furfural}) + (C_{5-HMF} \times \varepsilon_{5-HMF}) \quad \text{Equação 21}$$

No qual, $C_{furfural}$ representa a concentração (g/L) do furfural, e $\varepsilon_{furfural}$ é a absorvância do furfural (146,85 L/g.cm). Já C_{5-HMF} faz menção à concentração (g/L) do 5-HMF (5-Hidroximetilfurfural), e o outro termo refere-se à absorvância do 5-HMF (114,00 L/g.cm). Furfural e 5-HMF são os produtos de decomposição. Nota-se que após a análise pelo espectrofotômetro, para encontrar o teor de lignina solúvel, a etapa de análises cromatográficas é exigida.

Cromatografia Líquida (HPLC)

Para análise do teor de lignina solúvel fez uso da concentração de furfural e 5-HMF; e para análise do teor de celulose (glucanos) fez uso da concentração de glicose, celobiose e 5-HMF. Já para análise do teor de hemicelulose faz menção à concentração de xilose, arabinose e furfural. As acetilas fazem uso da concentração do ácido acético em g/L. Portanto, para verificação das concentrações desses compostos no bagaço foi necessário realizar o preparo de soluções padrões para realizar análises cromatográficas para obtenção das áreas dos picos de cada composto e, assim, realização de curvas de calibração. É importante ressaltar que os resultados são demonstrados de acordo com o teor de glucanos – celulose (glicose, celobiose e 5-HMF), teor de xilanos – hemicelulose (xilose, arabinose e furfural) e teor de acetilas (ácido acético).

Preparo de soluções padrões e curva de calibração

Para análise por HPLC, foi necessário o preparo de padrões para calibração do cromatógrafo. Além disso, é necessário enfatizar que para a análise de ácidos orgânicos e carboidratos no HPLC, a coluna HPX 87H foi utilizada e esta exige que uma fase móvel seja preparada. Por outro lado, a coluna C-18 é utilizada para análises cromatográficas de aldeídos (inibidores) e uma fase móvel também é exigida.

Para o preparo da fase móvel para a coluna C-18, deve-se adicionar 1 L de água deionizada em um balão volumétrico de 2 L. Para essa solução, utiliza-se ácido acético (20 mL) e acetonitrila (220 mL). O volume do balão é, então, completado com água deionizada e agitado adequadamente. A solução é, posteriormente, filtrada em um kitassato, com o auxílio de uma bomba à vácuo, e colocada em um frasco *Schott*. Então, a solução é mantida por 40 minutos em um equipamento de ultrassom. Esta solução é a fase móvel utilizada para análise cromatográfica.

Uma curva de calibração para cada componente (açúcares monoméricos, ácidos orgânicos e inibidores) foi realizada. Portanto, uma solução mãe de carboidratos, ácido acético e aldeídos foram preparadas.

Solução mãe de aldeídos (inibidores)

Para a solução mãe de aldeídos (inibidores), as concentrações dos padrões furfural e 5-HMF devem ser 1 g/L. A concentração da solução mãe de furfural é 0,1 g/L, e a de 5-HMF é 0,01 g/L. Diante disso, o volume utilizado para o padrão de furfural foi de 1 mL (balão volumétrico de 10 mL) e de 5-HMF foi de 0,1 mL. A Tabela 8 traz como foi realizado o preparo das soluções padrões de aldeídos (inibidores).

Tabela 8 – Preparo das soluções padrões de aldeídos

Tag Padrão	Furfural (g/L)	5-HMF (g/L)	Volume da solução mãe Furfural (μL)	Volume da solução mãe 5-HMF (μL)	Volume de água (μL)
A1	0,005	0,0005	50	50	900
A2	0,010	0,0010	100	100	800
A3	0,020	0,0020	200	200	600
A4	0,030	0,0030	300	300	400
A5	0,040	0,0040	400	400	200
A6	0,050	0,0050	500	500	0
A7	0,000	0,0060	0	600	400
A8	0,000	0,0070	0	700	300
A9	0,000	0,0080	0	800	200
A10	0,000	0,0090	0	900	100
A11	0,000	0,0100	0	1000	0
A12	0,060	0,0000	600	0	400
A13	0,070	0,0000	700	0	300
A14	0,080	0,0000	800	0	200
A15	0,090	0,0000	900	0	100
A16	0,100	0,0000	1000	0	0

As concentrações de furfural (Equação 22) e 5-HMF (Equação 23) puderam ser, posteriormente, quantificadas.

$$C_{furfural} = \left(\frac{C_{solução\ mãe\ furfural} \times V_{solução\ mãe\ furfural}}{V_{solução\ mãe\ furfural} + V_{solução\ mãe\ 5-HMF} + V_{solvente}} \right) \quad \text{Equação 22}$$

$$C_{5-HMF} = \left(\frac{C_{solução\ mãe\ 5-HMF} \times V_{solução\ mãe\ 5-HMF}}{V_{solução\ mãe\ furfural} + V_{solução\ mãe\ 5-HMF} + V_{solvente}} \right) \quad \text{Equação 23}$$

Ao obter as concentrações dos inibidores e as áreas obtidas dos mesmos no HPLC, as curvas de calibração para o furfural e para o 5-HMF foram criadas, demonstradas na seção de resultados.

Para a quantificação de inibidores presentes no bagaço de cana-de-açúcar, utilizou-se o licor obtido na hidrólise ácida. Com seringas de 10 mL e filtros para substâncias aquosas (PVDF de 0,22 μm), transferiu-se em torno de 3 mL da solução do sobrenadante para um *vial* de 1,5 mL. Assim, essas amostras em *vials* constituem os analitos analisados em HPLC. Com isso, o teor de lignina solúvel (sem correção de extrativos) foi realizada e pôde ser calculado de acordo com a Equação 24. Já o teor de lignina solúvel com correção de extrativos foi encontrado baseando-se na Equação 25.

Lignina solúvel % (sem extrativos)

$$= C_{lignina} \times V_{filtrado} \times FD \times FE \times m_{bagaço\ seco}$$

Equação 24

No qual, C_{lignina} é a concentração de lignina em g/L; V_{filtrado} representa o volume do filtrado que foi de 0,087 L; FD representa o fator de diluição (25); FE faz menção ao fator de evaporação na autoclave; e, $m_{\text{bagaço seco}}$ é a massa de bagaço de cana-de-açúcar utilizada para a análise do teor de lignina insolúvel.

$$\begin{aligned} \text{Lignina solúvel \% (com correção de extrativos)} \\ = \text{Lignina solúvel \% (sem extrativos)} \times (1 - \text{Extrativos \%}) \end{aligned} \quad \text{Equação 25}$$

Logo, a análise do teor de lignina solúvel é encerrada.

Posteriormente, para a completa análise bioquímica do bagaço, exige-se que os ácidos orgânicos e carboidratos sejam analisados. Para isso, também foi feito uso de análises cromatográficas. Por outro lado, essas análises requerem outro tipo de coluna a ser utilizada, na qual é denominada HPX 87H. Por consequência, outro tipo de fase móvel é requisitado.

Portanto, para o preparo da fase móvel para a coluna HPX 87H, utilizou-se um balão volumétrico de 2 L, e adicionou-se em torno de 1 L de água deionizada e 0,534 mL de ácido sulfúrico de 98 % de pureza, com auxílio de micropipeta e realizado em capela. Feito isso, completou-se o volume do balão com água deionizada e a solução foi agitada. As etapas posteriores seguem a mesma metodologia do preparo da fase móvel para a coluna C-18.

Solução mãe de ácido acético

Para análise de ácidos orgânicos, foi necessário o preparo de solução mãe de ácido acético. O volume do balão volumétrico utilizado foi de 50 mL. A massa de ácido puro deveria ser de 0,1 g, mas devido a pureza de 99,7 % e massa específica de 1,049 g/mL, o volume de ácido impuro utilizado foi de 0,0956 mL (micropipeta). A Tabela 9 demonstra como o preparo dos padrões foi realizado. A concentração da solução mãe de ácido acético foi de 2 g/L.

Tabela 9 – Preparo das soluções padrões de ácido acético

Tag Padrão	Concentrações dos Padrões (g/L)	Volume da solução mãe (μL)	Volume de solvente para o padrão (μL)
AA1	0,100	75	1425
AA2	0,290	218	1283
AA3	0,480	360	1140
AA4	0,670	503	998
AA5	0,860	645	855
AA6	1,050	788	713
AA7	1,240	930	570
AA8	1,430	1073	428
AA9	1,620	1215	285
AA10	1,810	1358	143
AA11	2,000	1500	0

Assim, ao se obter as concentrações dos padrões e as áreas desses compostos nos cromatogramas, a curva de calibração do ácido acético é desenvolvida.

Primeiramente, para a verificação do teor de acetilas (Equação 26) no bagaço de cana-de-açúcar necessita-se da verificação da concentração de ácido acético, a qual é calculada pela equação linear da curva de calibração obtida.

$$Acetilas \% = C_{AA} \times FC \times V_{filtrado} \times FD \times FE \times \frac{(1 - Extrativos \%)}{m_{bagaço\ seco}} \quad \text{Equação 26}$$

Na qual, C_{AA} é a concentração de ácido acético em g/L; FC é o fator de conversão (0,72); $V_{filtrado}$ representa o volume do filtrado que deu início a essas análises; FD menciona o fator de diluição; FE representa o fator de evaporação na etapa de submissão à autoclave; $m_{bagaço\ seco}$ é a massa de bagaço seco que foi utilizada no início das análises bioquímicas.

Solução mãe de carboidratos

Finalmente, para análise de carboidratos, uma solução mãe teve de ser preparada, e a Tabela 10 traz os carboidratos considerados e as respectivas massas de carboidratos que foram utilizadas para o preparo dos padrões.

Tabela 10 – Massa de carboidrato utilizada

Carboidrato	Pureza	Massa de carboidrato impuro (g)	Massa de carboidrato puro (g)	Concentração Real – Solução Mãe (g/L)
D-Glicose	99,5 %	0,2014	0,2004	2,004
DL-Arabinose	99,0 %	0,2052	0,2031	2,031
D-Xilose	99,0 %	0,2684	0,2657	2,657
Celobiose	98,0 %	0,2091	0,2049	2,049

O volume final do padrão é de 1,5 mL, a concentração da solução mãe de 2 g/L, tendo 0,1 g/L como menor concentração do padrão. Para este caso, 11 pontos foram preparados para análise cromatográfica. Para a solução mãe, utilizou-se um balão de 100 mL, e a massa de carboidrato puro foi de 0,2 g/L. Dessa forma, para verificar a massa de carboidrato impuro que deveria ser utilizada, utilizou-se a Equação 27.

$$Massa_{carboidrato\ impuro} = \frac{Massa_{carboidrato\ puro}}{Pureza \%} \quad \text{Equação 27}$$

Sendo assim, o preparo dos padrões foi realizado de acordo com os dados da Tabela 11.

Tabela 11 – Preparo dos padrões de carboidratos

TAG Padrão	Concentrações dos Padrões (g/L)	Volume da solução mãe (μL)	Volume de solvente para o padrão (μL)
1C	0,1	75	1425
2C	0,29	218	1283
3C	0,48	360	1140
4C	0,67	503	998
5C	0,86	645	855
6C	1,05	788	713
7C	1,24	930	570
8C	1,43	1073	428
9C	1,62	1215	285
10C	1,81	1358	143
11C	2	1500	0

As concentrações de glicose, arabinose, xilose e celobiose foram calculadas segundo a Equação 28.

$$C_{\text{carboidratos}} = \left(\frac{C_{\text{solução mãe}} \times V_{\text{solução mãe}}}{V_{\text{solução mãe}} + V_{\text{solvente}}} \right) \quad \text{Equação 28}$$

No qual, $C_{\text{solução mãe}}$ representa a concentração da solução mãe em g/L para cada carboidrato; $V_{\text{solução mãe}}$ representa o volume da solução mãe utilizado (μL); e por fim, V_{solvente} é o volume de solvente para o padrão, também em μL.

Sendo assim, as concentrações de carboidratos são encontradas a partir das áreas obtidas pelo HPLC.

Assim, após todos esses procedimentos, encontra-se a percentagem de glucanos (celulose – Equação 29) e xilanos (hemicelulose – Equação 30).

$$\begin{aligned} & \text{Glucanos \%} \\ & = (C_{\text{glicose}} \times FC_{\text{glicose}}) + (C_{\text{celobiose}} \times FC_{\text{celobiose}}) \\ & + (C_{5\text{-HMF}} \times FC_{5\text{-HMF}}) \times V_{\text{filtrado}} \times FD \times FE \times \frac{(1 - \text{Extrativos \%})}{m_{\text{bagaço seco}}} \end{aligned} \quad \text{Equação 29}$$

Nas quais, C é a concentração de glicose, celobiose e 5-HMF em g/L; FC é o fator de conversão para cada um dos carboidratos; V_{filtrado} representa o volume do filtrado que deu início à essas análises; FD menciona o fator de diluição (1); FE representa o fator de evaporação na etapa de submissão à autoclave; $m_{\text{bagaço seco}}$ é a massa de bagaço seco que foi utilizada no início das análises bioquímicas.

Xilanos %

$$= (C_{xilose} \times FC_{xilose}) + (C_{arabinose} \times FC_{arabinose}) + (C_{furfural} \times FC_{furfural}) \times V_{filtrado} \times FD \times FE \times \frac{(1 - Extrativos \%)}{m_{bagaço\ seco}}$$

Equação 30

Nas quais, C é a concentração de xilose, arabinose e furfural em g/L; FC é o fator de conversão para cada um dos carboidratos; $V_{filtrado}$ representa o volume do filtrado que deu início à essas análises; FD menciona o fator de diluição (1); FE representa o fator de evaporação na etapa de submissão à autoclave; $m_{bagaço\ seco}$ é a massa de bagaço seco que foi utilizada no início das análises bioquímicas.

Os fatores de conversão utilizados para o cálculo dos resultados podem ser visualizados na Tabela 12.

Tabela 12 – Fatores de conversão para o cálculo dos teores de glucanos e xilanos

	Compostos	Fator de conversão
Glucano	Glicose	0,90
	Celobiose	0,95
	5-HMF	1,29
Xilano	Xilose	0,88
	Arabinose	0,88
	Furfural	1,37

Dessa forma, finalizam-se as análises bioquímicas da biomassa, representando a composição total do bagaço de cana-de-açúcar, incluindo teor de umidade, sólidos totais, sólidos solúveis e insolúveis.

3.1.9 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O bagaço de cana-de-açúcar foi submetido à análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), equipamento da marca *Mettler Toledo*, modelo 823^e, disponível para uso no LDPS/FEQ/UNICAMP, seguindo o Objetivo Específico 02 (análise térmica da biomassa).

Sendo assim, o equipamento DSC 823^e (Figura 16) foi utilizado para analisar o bagaço de cana-de-açúcar adquirido para esta dissertação. Para utilização desse equipamento, exige-se que haja um reservatório de Nitrogênio líquido acoplado a ele para realizar o resfriamento do forno de aquecimento a cada análise realizada.

Figura 16 – Equipamento de DSC disponível no LDPS acoplado ao reservatório de Nitrogênio líquido para resfriamento do forno



Fonte: Arquivo pessoal

Para esses testes, o bagaço foi submetido a uma variação de temperatura de 25 a 600 °C, fazendo uso de 05 rampas de aquecimento, no qual é recomendado pelo *International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)* desde 2011 (VYAZOVKIN et al., 2011), que para averiguar o comportamento de degradação do material deve-se utilizar pelo menos 3 rampas de aquecimento menores que 20 °C/min.

Para a etapa de avaliação e interpretação dos dados obtidos a partir da análise de DSC, as normas ASTM D4419-90, D3176-15 e D-7582-15 foram utilizadas como base de referência. Toda parte de metodologia de preparo da amostra baseou-se na norma ASTM D7582-15. A partir dessa análise, foi possível definir a energia de ativação da decomposição do bagaço de cana-de-açúcar em seus principais elementos constituintes e a conversão dos mesmos.

3.1.10 Poder Calorífico

A análise do poder calorífico do bagaço foi verificada e predita a partir dos dados da análise elementar e da análise imediata. Optou-se por determinar o poder calorífico dessa forma, em virtude desta característica do bagaço não apresentar grande variação na literatura. Essa característica do bagaço não se comporta como todas as outras análises necessárias para sua caracterização, pois, por sua vez, esta não varia de acordo com a safra, condições ambientais e formas de manuseio. O poder calorífico do bagaço é sempre reportado em seu valor médio, em torno de 18,2 (GABRA et al., 2001) a 19,1 MJ/kg (ASADULLAH et al., 2004), sendo uma característica do bagaço que não apresenta variação significativa. Com os dados de análises elementar e imediata, pode-se estimar com boa precisão o poder calorífico das amostras.

A determinação do poder calorífico superior do bagaço de cana-de-açúcar seguiu 06 modelos representativos da literatura para carvão, os quais o simulador Aspen Plus® (ASPEN TECHNOLOGY INC, 2000); (IGT, 1976) faz uso:

Correlações de Boie:

$$PCS = [a_{1i}w_{C,i}^d + a_{2i}w_{H,i}^d + a_{3i}w_{S,i}^d + a_{4i}w_{O,i}^d + a_{5i}w_{N,i}^d]10^2 + a_{6i} \quad \text{Equação 31}$$

Correlações de Dulong:

$$PCS = [a_{1i}w_{C,i}^d + a_{2i}w_{H,i}^d + a_{3i}w_{S,i}^d + a_{4i}w_{O,i}^d + a_{5i}w_{N,i}^d]10^2 + a_{5i} \quad \text{Equação 32}$$

Correlações de Grummel e Davis:

$$PCS = \frac{(a_{5i} + a_{2i}w_{H,i}^d)}{(1 - w_{A,i}^d)} (a_{1i}w_{C,i}^d + a_{2i}w_{H,i}^d + a_{3i}w_{S,i}^d + a_{4i}w_{O,i}^d)10^2 + a_{6i} \quad \text{Equação 33}$$

Correlações de Mott e Spooner:

$$PCS = \left[a_{1i}w_{C,i}^d + a_{2i}w_{H,i}^d + a_{3i}w_{S,i}^d - \left(a_{6i} - \frac{a_{5i}w_{O,i}^d}{1 - w_{A,i}^d} \right) w_{O,i}^d \right] 10^2 + a_{7i} \quad \text{Equação 34}$$

Correlações de IGT:

$$PCS = [a_{1i}w_{C,i}^d + a_{2i}w_{H,i}^d + a_{3i}w_{S,i}^d + a_{4i}w_{A,i}^d]10^2 + a_{5i} \quad \text{Equação 35}$$

Correlações de IGT revisado:

$$PCS = [a_{1i}w_{C,i}^d + a_{2i}w_{H,i}^d + a_{3i}w_{S,i}^d + a_{4i}w_{A,i}^d + a_{5i}(w_{O,i}^d + w_{N,i}^d)]10^2 \quad \text{Equação 36}$$

Além desses, também calculou-se, baseado no trabalho de (ARDILA, 2015), o qual desenvolveu uma correlação após uma revisão da literatura de cálculos de PCS para biomassas, por meio de regressão linear, fazendo uso de análises elementar (Equação 37) e imediata (Equação 38).

$$PCS = a_{1i}w_{C,i}^d + a_{5i}w_{O,i}^d \quad \text{Equação 37}$$

$$PCS = a_{2i}w_{CF,i}^d + a_{3i}w_{MV,i}^d + a_{5i}w_{A,i}^d \quad \text{Equação 38}$$

Os quais,

$PCS = \text{Poder calorífico superior (MJ/kg)}$;

i = tipo da correlação;

a_n = número do parâmetro;

w_C^d = teor de carbono em base seca (%);

w_H^d = teor de hidrogênio em base seca (%);

w_S^d = teor de enxofre em base seca (%);

w_O^d = teor de oxigênio em base seca (%);

w_N^d = teor de nitrogênio em base seca (%);

w_{CF}^d = teor de carbono fixo em base seca (%);

w_{MV}^d = teor de material volátil em base seca (%);

w_A^d = teor de cinzas em base seca (%)

Os parâmetros das correlações utilizadas estão descritos na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros das correlações para cálculo de PCS (MJ/kg)

Parâmetros	Boie	Dulong	Grummel and Davis	Mott and Spooner	IGT	IGT REVISADO	(ARDILA, 2015)
a1	0,3517	0,3383	0,0008	0,3362	0,4143	0,3409	0,3447
a2	1,1625	1,4428	1,5219	1,4193	1,4428	1,3230	0,2947
a3	0,1047	0,0942	0,0003	0,0937	0,1882	0,0684	0,1695
a4	-0,1110	-0,1804	0,0003	0,1453	0,1046	-0,0153	0,0528
a5	0,0628	-0,0372	0,9877	0,0720	– 11,9859	-0,1199	0,0643
a6	-0,4396	–	-0,0047	0,1532	–	–	–
a7	–	–	–	-0,1093	–	–	–

Os outros dados utilizados nesses cálculos são os resultados obtidos para análise elementar do bagaço de cana-de-açúcar (Figura 20).

3.1.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X do bagaço de cana-de-açúcar e cinzas

O bagaço de cana-de-açúcar e as cinzas foram submetidos à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), utilizando equipamentos *MEV Leo 440i* e *EDS 6070* (Marca MEV/EDS: *LEO ElectronMicroscopy/Oxford* – Cambridge, Inglaterra). O MEV foi utilizado para análise morfológica da superfície da biomassa utilizada e o EDS auxiliou na microanálise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos presentes no bagaço de cana-de-açúcar. Para essas análises, as amostras são colocadas em suportes apropriados para MEV, os quais exigem o processo de recobrimento metálico, revestindo as amostras com um filme de ouro (Au) em atmosfera de argônio (Ar) (*sputtering*). Esse procedimento prévio utiliza o equipamento *Sputter Coater EMITECH* (Modelo *K450* – Kent, Reino Unido), e a espessura da camada de Au foi de 200 Å.

As micrografias foram realizadas com ampliações de 100, 500 e 1000 x. O detector utilizado foi o SE (elétrons secundários). Para os espectros de raios X, utilizou-se tensão de aceleração de 20 kV e corrente do feixe igual a 600 pA. No MEV, a corrente do feixe foi de 50 pA.

3.2 Resultados e Discussão

3.2.1 Análise Granulométrica

Após ter conhecimento da percentagem de massa retida em cada peneira do bagaço bruto, que veio direto da usina, sem passar por etapas de moagem, a distribuição granulométrica do bagaço foi possível de ser determinada. Assim, a Tabela 14 traz os resultados obtidos a partir dessa análise. O cálculo para determinar o diâmetro médio é realizado de acordo com a Equação 2.

Tabela 14 – Análise Granulométrica do Bagaço bruto sem moagem

Tyler	Abertura (mm)	Diâmetro médio da peneira (mm)	Bagaço (g)	Frequência (%)	Diâmetro médio da peneira (mm) x Bagaço (g)
3/8"	9,50	–	2,51	12,18	0,00
3,5	5,60	7,55	1,91	9,27	14,42
6	3,35	4,48	3,36	16,31	15,04
8	2,36	2,86	2,34	11,36	6,68
9	2,00	2,18	0,89	4,32	1,94
12	1,40	1,70	1,71	8,30	2,91
14	1,18	1,29	0,6	2,91	0,77
20	0,85	1,02	2,04	9,90	2,07
24	0,71	0,78	0,87	4,22	0,68
28	0,60	0,66	1,31	6,36	0,86
32	0,50	0,55	1,34	6,50	0,74
35	0,43	0,46	0,25	1,21	0,12
48	0,30	0,36	0,74	3,59	0,27
60	0,25	0,28	0,33	1,60	0,09
80	0,18	0,22	0,18	0,87	0,04
115	0,13	0,15	0,13	0,63	0,02
fundos	–	–	0,09	0,44	0,00

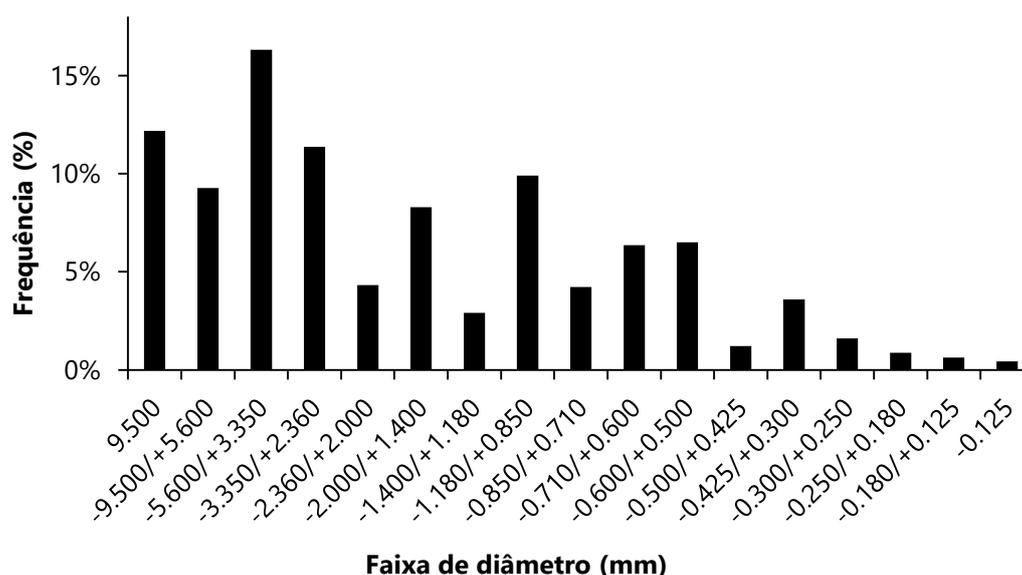
Na Tabela 14 é possível observar todas as peneiras da série de Tyler utilizadas e suas respectivas aberturas em milímetros. O cálculo do diâmetro médio das peneiras pode ser feito pela média entre a peneira anterior e a peneira que está sendo considerada, levando em consideração os valores de abertura em milímetros reportados na segunda coluna da Tabela 14.

A massa de bagaço retida em cada peneira também pode ser visualizada, e esta é utilizada para calcular a frequência (percentagem) de bagaço retida em cada peneira.

Para isso, utilizou-se a Equação 1, reportada na seção de metodologia (3.1.4). A massa total de bagaço foi em torno de 20 g.

Analisando os resultados da frequência, pode-se verificar que a maior frequência encontra-se para diâmetro médio de 4,48 mm. Porém, pela Equação 2 (seção 3.1.4), identifica-se que o diâmetro médio para essa análise foi de 2,59 mm. A Figura 17 apresenta um gráfico de barras para uma melhor visualização da granulometria do bagaço, demonstrando a frequência com que cada faixa de diâmetro ocorre para o bagaço de cana-de-açúcar.

Figura 17 – Resultados da Análise Granulométrica do Bagaço Bruto – Diâmetro médio de partícula



Ao visualizar a fração de massa retida, nota-se claramente que não há uma distribuição uniforme de tamanho de partículas. Isso ocorre porque o bagaço foi submetido a essa análise sem ter sido moído previamente, a fim de comprovação da necessidade da etapa de moagem do bagaço, uma vez que ele é adquirido na forma bruta após o processo de moagem de cana e apresenta uma grande variação no tamanho de suas partículas. Analisando o gráfico da Figura 17, observa-se que mais de 15 % das partículas apresentam um diâmetro médio entre 5,60 e 3,35 mm. Entretanto, para correta utilização na planta piloto, sem danificar a rosca de alimentação, o bagaço precisa estar na forma pulverizada, com diâmetro em torno de 250 a 850 μm . Para isso, foi realizada a etapa de moagem de todo bagaço e a análise granulométrica do bagaço pós-moagem pode ser verificada na Tabela 15.

Tabela 15 – Análise Granulométrica do Bagaço pós-moagem

Tyler	Abertura (mm)	Diâmetro médio da peneira (mm)	Bagaço moído (g)	Frequência (%)	Diâmetro médio da peneira (mm) x Bagaço (g)
3,5	5,60	–	0,00	0,00	0,00
7	2,80	4,20	0,07	0,16	0,29
8	2,36	2,58	0,15	0,33	0,39
9	2,00	2,18	0,12	0,27	0,26
12	1,40	1,70	0,11	0,24	0,19
14	1,18	1,29	0,23	0,51	0,30
20	0,85	1,02	0,61	1,35	0,62
24	0,71	0,78	1,04	2,31	0,81
28	0,60	0,66	2,54	5,64	1,66
32	0,50	0,55	2,90	6,44	1,59
35	0,43	0,46	4,12	9,14	1,91
48	0,30	0,36	8,38	18,60	3,04
60	0,25	0,28	4,39	9,74	1,21
80	0,18	0,22	5,22	11,58	1,12
115	0,13	0,15	4,20	9,32	0,64
150	0,11	0,12	1,82	4,04	0,21
200	0,08	0,09	1,91	4,24	0,17
500	0,03	0,05	3,32	7,37	0,17
fundo	–	–	3,93	8,72	0,00

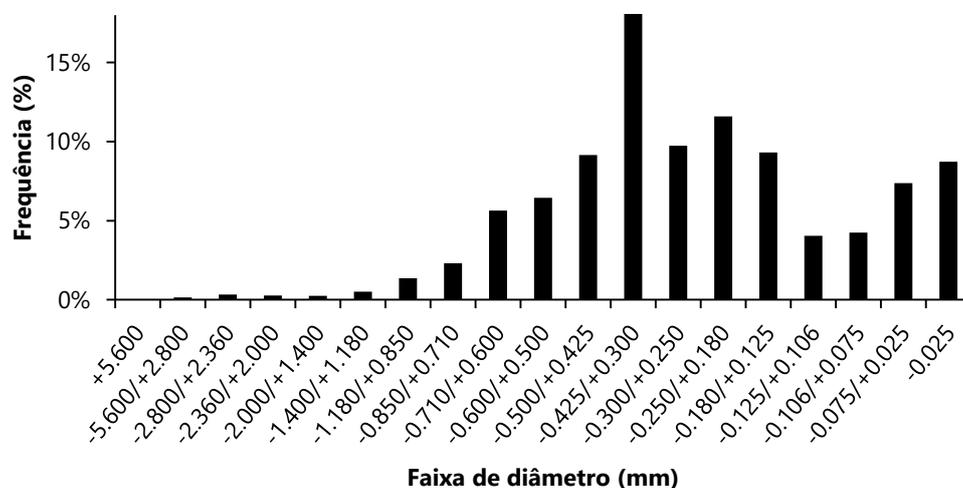
Na Tabela 15 é possível observar todas as peneiras da série de Tyler utilizadas e suas respectivas aberturas em milímetros. O cálculo do diâmetro médio das peneiras pode ser feito pela média entre a peneira anterior e a peneira que está sendo considerada, levando em consideração os valores de abertura em milímetros reportados na segunda coluna da Tabela 15.

A massa de bagaço retida em cada peneira também pode ser visualizada, e esta é utilizada para calcular a frequência (percentagem) de bagaço retida em cada peneira. Para isso, utilizou-se a Equação 1, reportada na seção de metodologia (3.1.4). A massa total de bagaço foi em torno de 40 g.

Analisando os resultados da frequência do bagaço moído, pode-se verificar uma diferença no resultado obtido em relação ao bagaço sem ter passado pelo processo de moagem, pois a maior frequência encontrada para diâmetro médio foi de 0,36 mm, coincidindo com o resultado da Equação 2 (seção 3.1.4), obtendo um diâmetro médio de 0,35 mm. A Figura 18 apresenta um gráfico de barras para uma melhor visualização da granulometria do bagaço, demonstrando a frequência com que cada faixa de diâmetro

ocorre para o bagaço de cana-de-açúcar após a moagem. É possível verificar uma melhor uniformização dos tamanhos de partícula após a moagem.

Figura 18 – Resultados da Análise Granulométrica do Bagaço Moído – Diâmetro médio de partícula



Ao visualizar a fração de massa retida, nota-se uma melhor distribuição do tamanho de partículas, obtendo 98,49 % (Tabela 15) do bagaço com tamanhos de partícula menores que 1,18 mm, enquanto que para o bagaço sem ser moído, apenas 35,3 % (Tabela 14) representava tamanhos de partícula menor que 1,18 mm, comprovando a necessidade da etapa de moagem do bagaço, uma vez que a planta piloto utilizada nessa dissertação requer tamanhos de partículas menores que 1 mm. Analisando o gráfico da Figura 18, observa-se que apenas 1,51 % das partículas apresentam um diâmetro médio entre 1,18 e 5,6 mm, demonstrando a eficiência do processo de moagem.

3.2.2 Densidade

A análise de densidade do bagaço de cana-de-açúcar foi realizada em triplicata (cada uma tem 10 corridas) no equipamento *AccuPyc 1330 v2.02*, modelo 2399.

O resultado obtido foi de $1,76 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$. De acordo com literatura, o valor médio é $1,49 \text{ g/cm}^3$ (FIGUEROA, 2015). Essa diferença pode ter ocorrido devido às impurezas no bagaço obtido.

3.2.3 Análise Imediata

A análise imediata foi realizada utilizando a metodologia convencional, fazendo uso do forno mufla, no qual é um equipamento de fácil acesso por estar disponível no LOPCA/FEQ/UNICAMP. Essa análise traz os resultados para o teor de voláteis (seção 3.2.3.1), cinzas totais (seção 3.2.3.2) e carbono fixo (seção 3.2.3.3).

3.2.3.1 Voláteis

A Tabela 16 demonstra todos os resultados obtidos a partir dessa análise.

Tabela 16 – Resultados da análise do teor de voláteis no bagaço

Cadinho	Bagaço bruto (g)	Cadinho (A) (g)	Cadinho + Bagaço (B) (g)	Cadinho + Resto (C) (g)	Voláteis (base seca) %
1	1,02	38,88	39,90	38,94	88,89
2	1,00	39,00	40,00	39,05	89,22
3	1,01	38,88	39,88	38,94	87,68
4	1,00	39,32	40,32	39,37	88,35
5	1,01	39,45	40,46	39,50	88,67
6	1,00	37,16	38,16	37,20	90,38

Como resultado dessa análise, obteve-se um teor médio de voláteis de 88,87 % \pm 0,83. O desvio padrão foi calculado de acordo com a Equação 39. A umidade considerada nessa análise foi de 6 %. É importante ressaltar que para essa análise, o bagaço teve de ser moído por um moinho de bancada (IKA A11 Basic) para ser utilizado de forma pulverizada, assim como a norma ASTM D3175-17 sugere.

$$DP = \sigma = \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - x_m)^2}{n}} \quad \text{Equação 39}$$

No qual, x_i representa o resultado do cálculo do teor de cinzas de cada replicata, x_m é a média desses valores, e por fim, n representa o número de replicatas.

De acordo com a literatura, o teor de voláteis pode variar entre 65 % (ANDREA JORDAN; AKAY, 2012) e 89 % (FIGUEROA et al., 2013). Portanto, considera-se que essa análise demonstrou resultados coerentes.

3.2.3.2 Cinzas Totais

A Tabela 17 traz todos os resultados obtidos nesta análise.

Tabela 17 – Resultados da análise de cinzas totais do bagaço

Cadinho	Bagaço bruto (g)	Cadinho (m _{cadinho}) (g)	Cadinho + Bagaço (m _{bagaço+cadinho}) (g)	Cadinho + Cinzas (m _{cinzas+cadinho}) (g)	Cinzas totais (base seca) %
1	1,01	38,88	39,90	38,94	5,97
2	1,01	37,16	38,17	37,23	7,35
3	1,02	39,45	40,47	39,56	11,78
4	1,00	39,32	40,32	39,42	10,67
5	1,01	39,00	40,01	39,10	10,81
6	1,00	38,88	39,88	39,01	13,40

Analisando a Tabela 17, observa-se que como resultado da análise, obteve-se um teor de cinzas totais médio de 10,00 % \pm 2,55. O desvio padrão foi calculado de acordo

com a Equação 39 (seção 3.2.3.1). A umidade considerada nessa análise foi 6 %. É importante ressaltar que para essa análise, o bagaço também teve de ser moído por um moinho de bancada (IKA A11 Basic) para ser utilizado de forma pulverizada, assim como a norma ASTM E1755-01 sugere.

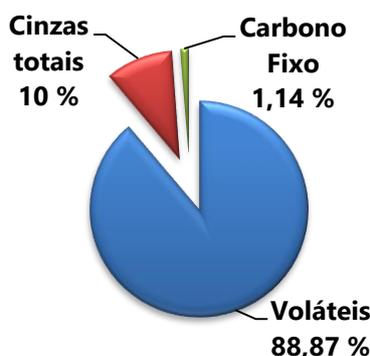
Segundo dados apresentados na literatura, o teor de cinzas totais pode variar entre 0,93 % (ZANATTA et al., 2016) e 11,27 % (AHMED; GUPTA, 2012), verificando que o resultado obtido está coerente.

3.2.3.3 Carbono Fixo

A partir da metodologia citada na seção 3.1.6.3, o teor de carbono fixo encontrado para o bagaço foi 1,14 %.

O gráfico apresentado na Figura 19 demonstra a composição total da análise imediata.

Figura 19 – Análise imediata do bagaço de cana-de-açúcar (base seca)



Fonte: Elaborado pela autora

É importante ressaltar que depois dessa análise, finaliza-se a composição do bagaço pela análise imediata. Como já foi mencionada, a análise foi realizada utilizando a metodologia convencional, a qual usa um forno mufla para prever resultados da composição do bagaço em relação à análise imediata.

Essa análise também pode ser realizada utilizando termogravimetria (TGA), mas por não conter esse equipamento no laboratório onde foi desenvolvida essa pesquisa, e por ser uma análise de alto custo financeiro, por demandar várias horas para sua análise, optou-se por realizar essa análise pela metodologia convencional, que também é muito bem aceita no campo acadêmico, como pode ser comprovado pelas duas normas padrões (NREL e ASTM) existentes e que foram utilizadas como referências para realização dessa análise.

No entanto, também se optou por realizar uma análise adicional a fim de comprovação do comportamento da degradação do bagaço quando submetido a altas

temperaturas. Essa análise adicional corresponde à submissão de amostras de bagaço à outra técnica de análise térmica de compostos, denominada DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial). Essa análise está detalhada na seção 3.1.9.

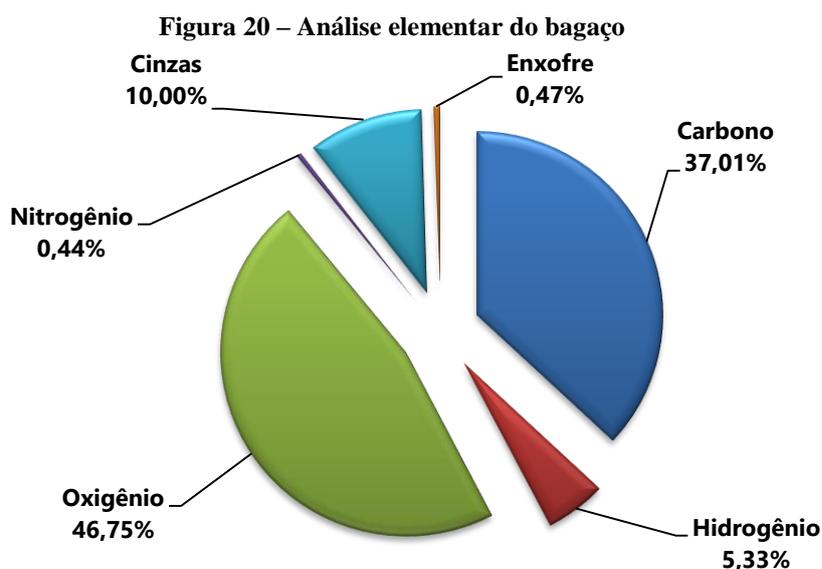
Para carbono fixo, os valores podem variar entre 3,43 % (FIGUEROA et al., 2013) e 30,7 % (ASADULLAH et al., 2007). Pode-se verificar que a variação é bem significativa, não podendo deixar de considerar o valor obtido para esse bagaço. Esse resultado pode ser uma característica do bagaço adquirido em relação à região de plantio, condições de nutrientes do solo, entre outros fatores, como já foi demonstrado nessa dissertação.

3.2.4 Análise Elementar

Para verificação do teor dos elementos constituintes do bagaço, considerou-se que a umidade das amostras analisadas era de 8,30 %. A Tabela 18 traz os resultados obtidos para esta análise, em triplicata.

	% N	% C	% H	% S	% TOTAL
Replicata 1	0,38	35,69	5,04	0,89	42,00
Replicata 2	0,49	35,93	5,14	0,32	41,88
Replicata 3	0,46	39,41	5,79	0,21	45,88
Teor (Média e Desvio padrão)	0,44 ± 0,06	37,01 ± 2,08	5,32 ± 0,41	0,47 ± 0,37	43,25 ± 2,28

Como pode ser visualizado na Tabela 18, esta análise não traz os valores obtidos para oxigênio, os quais são obtidos por diferença. Portanto, para uma melhor visualização da composição elementar total do bagaço, um gráfico de pizza foi criado (Figura 20). Os valores utilizados foram valores médios.



Os teores médios com seus respectivos desvios padrões para CHNS são: 37,01 % \pm 2,08; 5,33 % \pm 0,41; 0,44 % \pm 0,06; 0,47 % \pm 0,37, respectivamente. Para oxigênio, o teor médio foi de 46,75 % \pm 2,28.

Na literatura, os teores desses elementos podem variar de forma muito significativa (conforme Tabela 4): C – 35,73 (ZANATTA et al., 2016) a 58,14 % (TSAI; LEE; CHANG, 2006); H – 5,1 (CARRIER et al., 2012) a 7,82 % (DAS; GANESH; WANGIKAR, 2004); N – 0,02 (GONÇALVES et al., 2017a) a 1,10 % (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008); S – 0,0 (PARTHASARATHY; NARAYANAN, 2015); (XU et al., 2011) a 0,39 % (GONÇALVES et al., 2017a). Consequentemente, pode-se afirmar que o bagaço analisado está dentro da faixa dos valores para os elementos CHNS reportados pela literatura.

3.2.5 Caracterização Bioquímica

3.2.5.1 Extrativos

Assim, após a realização de ambas as extrações, a Tabela 19 traz, portanto, todos os resultados obtidos para essa análise.

Tabela 19 – Análise do teor de extrativos no bagaço

Replicata	Cartucho seco (g)	Bagaço antes da extração (g)	Cartucho + bagaço pós-extração e secagem a 105 °C (g)	Bagaço antes da extração (<i>base seca</i>) (g)	Bagaço pós-extração e secagem a 105 °C (g)	Extrativos (<i>base seca</i>)
1	1,37	4,20	5,27	3,99	3,90	2,26 %
2	1,39	4,21	5,28	3,99	3,89	2,57 %
3	1,38	4,21	5,28	3,99	3,90	2,32 %
4	1,38	4,20	5,28	3,99	3,90	2,27 %

Ao avaliar a Tabela 19, verifica-se que o teor médio de extrativos é de 2,35 % \pm 0,001. Comparando este resultado com a literatura (em torno de 5 %) (FIGUEROA, 2015), observa-se que o teor deu um pouco menor. Isso deve ocorrer provavelmente devido aos resíduos que podem estar presentes no bagaço, uma vez que o mesmo foi adquirido no pátio da usina, o qual está exposto ao ar, solo e poeira, além da safra também influenciar bastante na caracterização do bagaço.

Ao finalizar essa etapa, o material seco é guardado para as etapas posteriores, uma vez que esse procedimento também correspondeu ao preparo da amostra de bagaço para outras análises de caracterização bioquímica.

3.2.5.2 Lignina Insolúvel

A Tabela 20 traz os resultados obtidos para lignina insolúvel no bagaço.

Tabela 20 – Resultados da análise para o teor de Lignina Insolúvel

Replicata	Papel Filtro seco (g)	Cadinho (g)	Papel Filtro + Lignina secos (g)	Cadinho + Cinzas (g)	% Lignina Insolúvel (sem correção de extrativos)	% Lignina Insolúvel (com correção de extrativos) (<i>base seca</i>)
1	1,33	39,31	1,40	39,33	19,36	18,90
2	1,31	38,88	1,38	38,90	15,46	15,09
3	1,32	39,45	1,39	39,46	20,32	19,85

Fazendo uso da Equação 19, calcula-se o teor de lignina insolúvel, e a partir da triplicata, o teor médio de lignina insolúvel, com correção de extrativos é 17,95 %.

3.2.5.3 Lignina Solúvel, Celulose e Hemicelulose

Lignina Solúvel

Curva de calibração – Inibidores

Após o preparo das soluções padrões, estas são submetidas a análises cromatográficas, e assim, obtêm-se as concentrações dos inibidores e as áreas obtidas dos mesmos no HPLC. Então, as curvas de calibração para o furfural (Figura 21) e para o 5-HMF (Figura 22) são criadas.

Figura 21 – Curva de calibração para o furfural

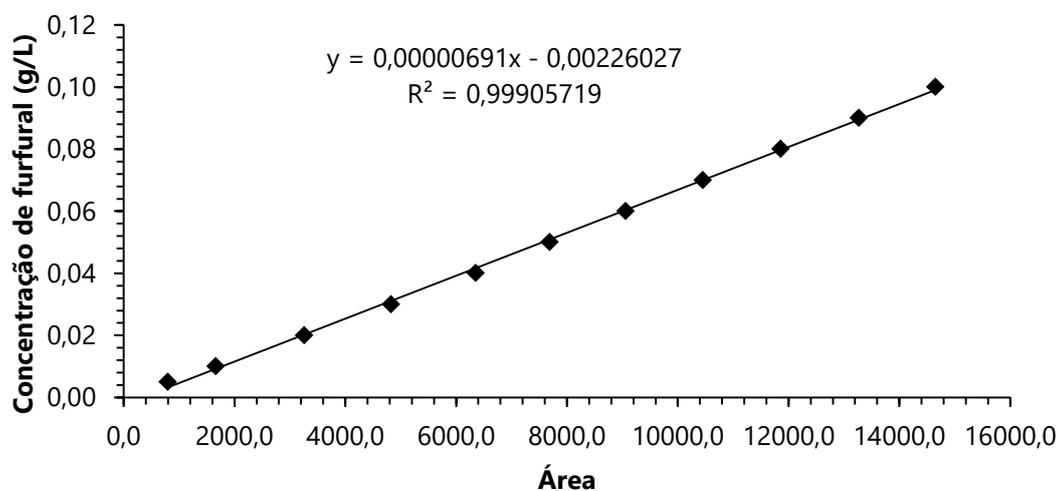
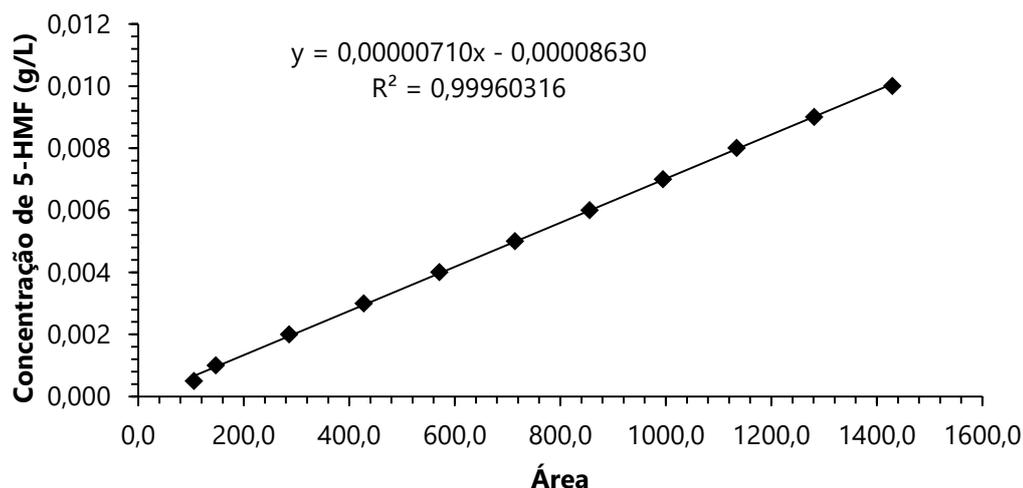


Figura 22 – Curva de calibração do 5-HMF



Constata-se que as curvas de calibração demonstraram resultados satisfatórios, obtendo uma linha de tendência muito próxima de ser linear ($R^2 = 0,999$ para ambos inibidores).

Com a curva de calibração realizada e sua aplicabilidade comprovada ($R^2 = 0,999$), é possível verificar o teor de lignina solúvel a partir das concentrações encontradas para os inibidores, além da absorbância verificada dos mesmos por meio da análise de espectrofotometria de UV/Vis. Os resultados para essa análise são demonstrados na Tabela 21. O fator de diluição utilizado foi de 25.

Tabela 21 – Resultados da análise de lignina solúvel

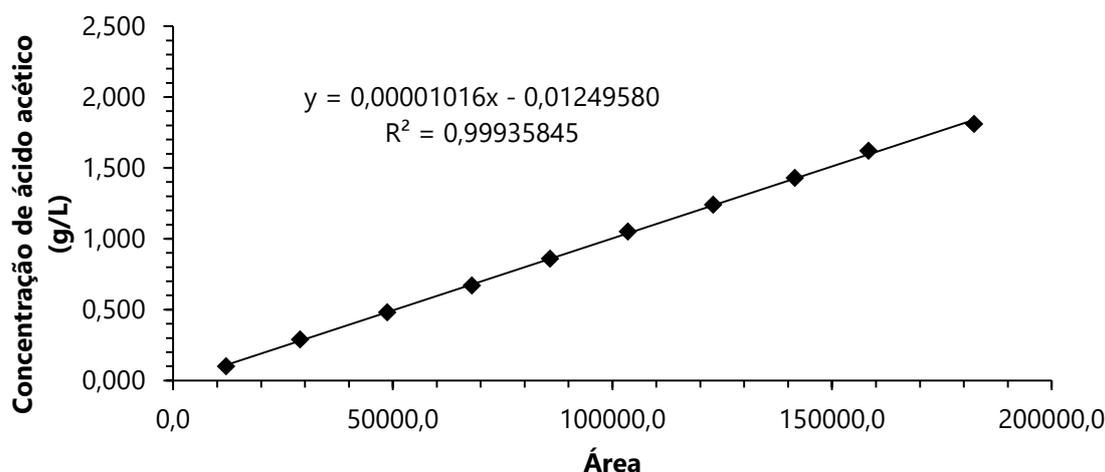
Replicata	Absorbância (Lignina + Inibidores)	Furfural (g/L)	5-HMF (g/L)	Absorbância (Inibidores)	Lignina (g/L)	% Lignina Solúvel (sem correção de extrativos)	% Lignina Solúvel (com correção de extrativos)
1	0,5491	0,0024	0,0004	0,4009	0,0059	0,0420	0,0410
2	0,5452	0,0024	0,0004	0,4003	0,0057	0,0411	0,0401
3	0,5283	0,0022	0,0004	0,3731	0,0062	0,0438	0,0428

Acetilas

Curva de calibração – Ácido Acético

Com o preparo das soluções padrões de ácido acético, estas são submetidas a análises cromatográficas, e assim, obtém-se as concentrações de ácido acético a partir das áreas obtidas do mesmo no HPLC. Assim, ao obter as concentrações do padrão e as áreas desse composto nos cromatogramas, a curva de calibração do ácido acético (Figura 23) é desenvolvida.

Figura 23 – Curva de calibração de ácido acético



Assim como para os inibidores, a curva de calibração para o ácido acético também não apresentou problemas para seguir a linearidade, resultando em uma curva satisfatória, podendo ser utilizada para prever o teor de ácidos orgânicos no bagaço de cana-de-açúcar.

A concentração média obtida para o ácido acético presente no bagaço foi 0,0966 g/L. Portanto, o teor de acetilas encontrado foi de $1,94 \pm 0,2$ %.

Celulose e Hemicelulose

Curva de Calibração – Carboidratos

Ao preparar as soluções padrões de carboidratos (glicose, arabinose, xilose e celobiose), estas são submetidas a análises cromatográficas e obtém-se as concentrações desses carboidratos individualmente a partir das áreas obtidas dos mesmos no HPLC. Sendo assim, as concentrações encontradas e as áreas obtidas pelo HPLC são reportadas na Tabela 22.

Tabela 22 – Concentrações encontradas para os carboidratos e suas respectivas áreas obtidas por HPLC para curva de calibração

Glicose (g/L)	Arabinose (g/L)	Xilose (g/L)	Celobiose (g/L)	Área glicose	Área arabinose	Área xilose	Área celobiose
0,100	0,102	0,133	0,102	18006	17337	24892	22594
0,291	0,295	0,385	0,297	69135	74467	91956	83877
0,481	0,488	0,638	0,492	88515	97702	123228	100007
0,671	0,681	0,890	0,686	115045	118716	159881	139700
0,862	0,874	1,143	0,881	157885	153061	218297	189694
1,052	1,067	1,395	1,076	189872	190793	267572	223553
1,242	1,260	1,647	1,270	217750	219016	305652	261025
1,433	1,453	1,900	1,465	255758	256514	357889	306212
1,623	1,645	2,152	1,660	295495	286797	410454	347889
1,814	1,838	2,405	1,855	335835	320875	465678	390383
2,004	2,031	2,657	2,049	367187	356408	520869	420180

Portanto, as próximas figuras representam as curvas de calibração para glicose (Figura 24), arabinose (Figura 25), xilose (Figura 26) e celobiose (Figura 27), respectivamente.

Figura 24 – Curva de calibração da glicose

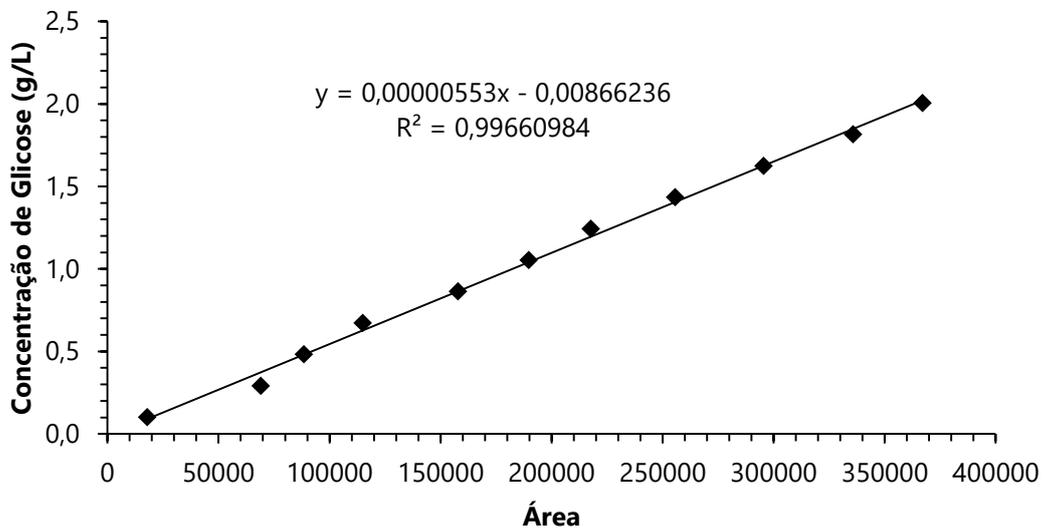


Figura 25 – Curva de calibração da arabinose

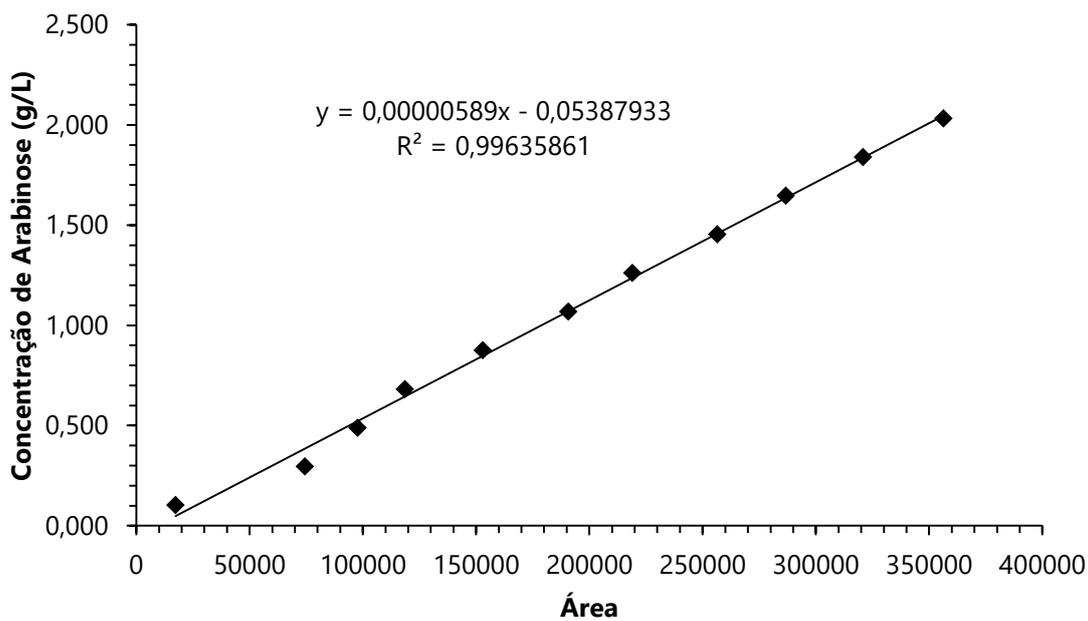


Figura 26 – Curva de calibração da xilose

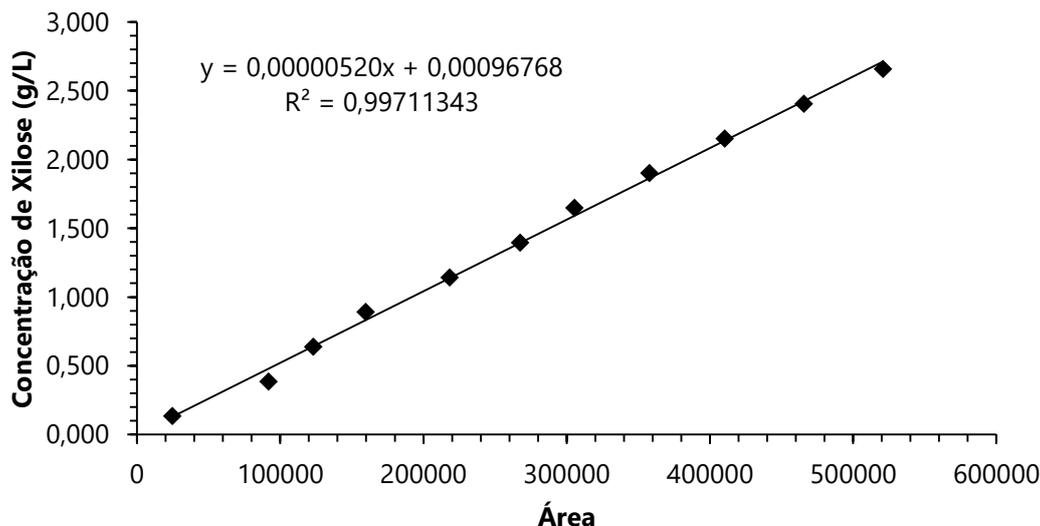
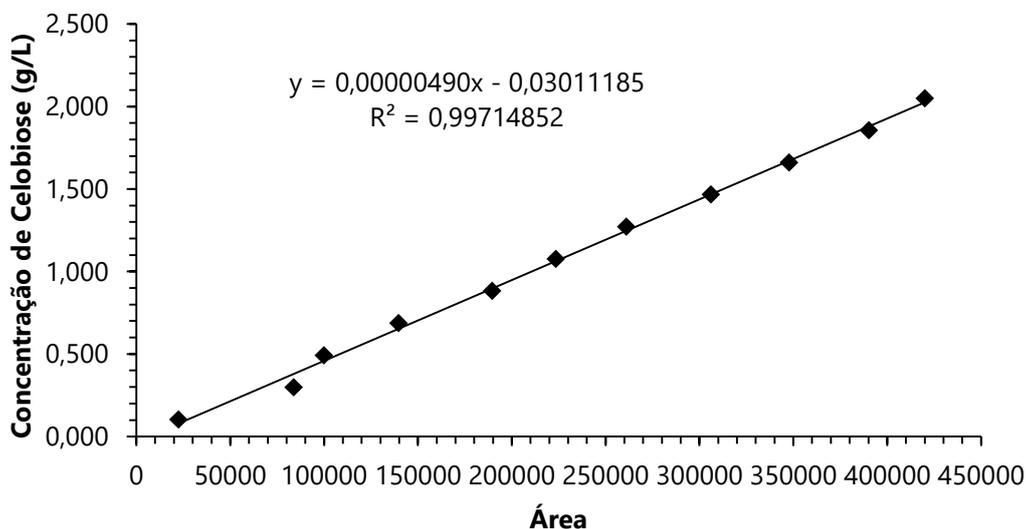


Figura 27 – Curva de calibração da celobiose



A partir dos resultados apresentados na Figura 24 a Figura 27, nota-se que as curvas de calibração podem ser utilizadas com um alto nível de confiança por terem fornecido R^2 muito próximos de 1, indicando uma boa aproximação de comportamento linear dos pontos.

Conseqüentemente, os resultados obtidos da análise cromatográfica do bagaço de cana-de-açúcar, após as curvas de calibração, são reportados na Tabela 23. As concentrações dos compostos foram baseadas nas áreas resultantes dos picos apresentados nos cromatogramas.

Tabela 23 – Concentrações dos compostos obtidas a partir das áreas nos cromatogramas

Glicose (g/L)	Celobiose (g/L)	Xilose (g/L)	Arabinose (g/L)	Furfural (g/L)	5-HMF (g/L)
1,4000	-0,03011185	0,5908	0,0179	0,0535	0,0118
1,4086	-0,03011185	0,6669	0,0237	0,0619	0,0091
1,5135	-0,03011185	0,6795	0,0058	0,0695	0,0107
1,5987	-0,03011185	0,7544	0,0395	0,0571	0,0107
1,5926	-0,03011185	0,7380	0,0115	0,0503	0,0104
1,4677	-0,03011185	0,6861	0,0093	0,0684	0,0096
1,4992	-0,03011185	0,6804	0,0094	0,0639	0,0097
1,5263	-0,03011185	0,6961	0,0263	0,0486	0,0106
1,4064	-0,03011185	0,6539	0,0038	0,0641	0,0094
1,5483	-0,03011185	0,7293	0,0351	0,0604	0,0101
1,5757	-0,03011185	0,7424	0,0279	0,0599	0,0107
1,5398	-0,03011185	0,7320	0,0322	0,0556	0,01023

Nota-se que não houve aparência de celobiose nas amostras analisadas, e por isso sua concentração aparece como negativa, pois sua área no cromatograma foi zero. Isso demonstra que a etapa de hidrólise ácida foi realizada de forma eficiente, pois caso houvesse a detecção de celobiose em concentrações superiores a 3 mg/mL, a etapa de hidrólise deveria ser repetida, representando que a reação ocorreu de forma incompleta.

Assim, após todos esses procedimentos, a Tabela 24 demonstra a percentagem de glucanos (celulose) e xilanos (hemicelulose).

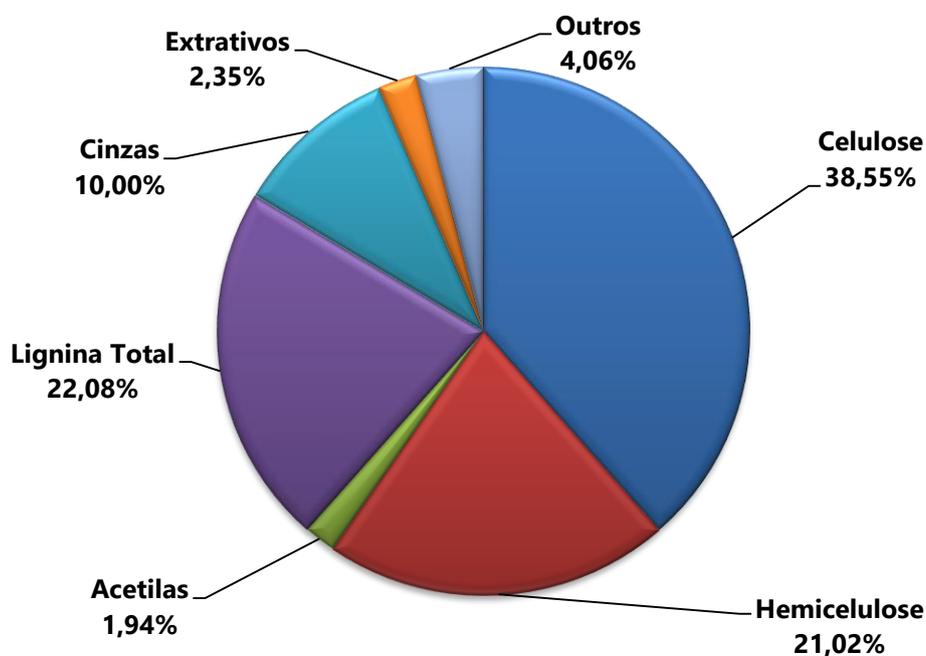
Tabela 24 – Teor de glucanos e xilanos no bagaço em triplicata

% Glucanos	% Xilanos
38,44 %	21,07 %
39,22 %	21,24 %
38,01 %	20,76 %

Ao verificar o teor dos carboidratos presentes no bagaço de cana-de-açúcar, finalizam-se as análises bioquímicas da biomassa, representando a composição total do bagaço de cana-de-açúcar na Tabela 25, incluindo teor de umidade, sólidos totais, sólidos solúveis e insolúveis, e a Figura 28 facilita a visualização de toda caracterização.

Tabela 25 – **Composição bioquímica do bagaço de cana-de-açúcar**

Compostos	Teor
Umidade (MC)	5,10 %
Sólidos Totais	94,90 %
Sólidos Solúveis	2,40 %
Sólidos Insolúveis	92,50 %
Celulose	38,55 ± 0,7 %
Hemicelulose	21,02 ± 0,3 %
Acetilas	1,94 ± 0,2 %
Lignina Total	22,08 ± 3 %
Lignina solúvel	4,13 ± 0,001 %
Lignina insolúvel	17,95 ± 0,03 %
Cinzas	10,00 ± 2,79 %
Extrativos	2,35 ± 0,15 %
Outros	4,06 %

Figura 28 – **Composição bioquímica do bagaço de cana-de-açúcar**

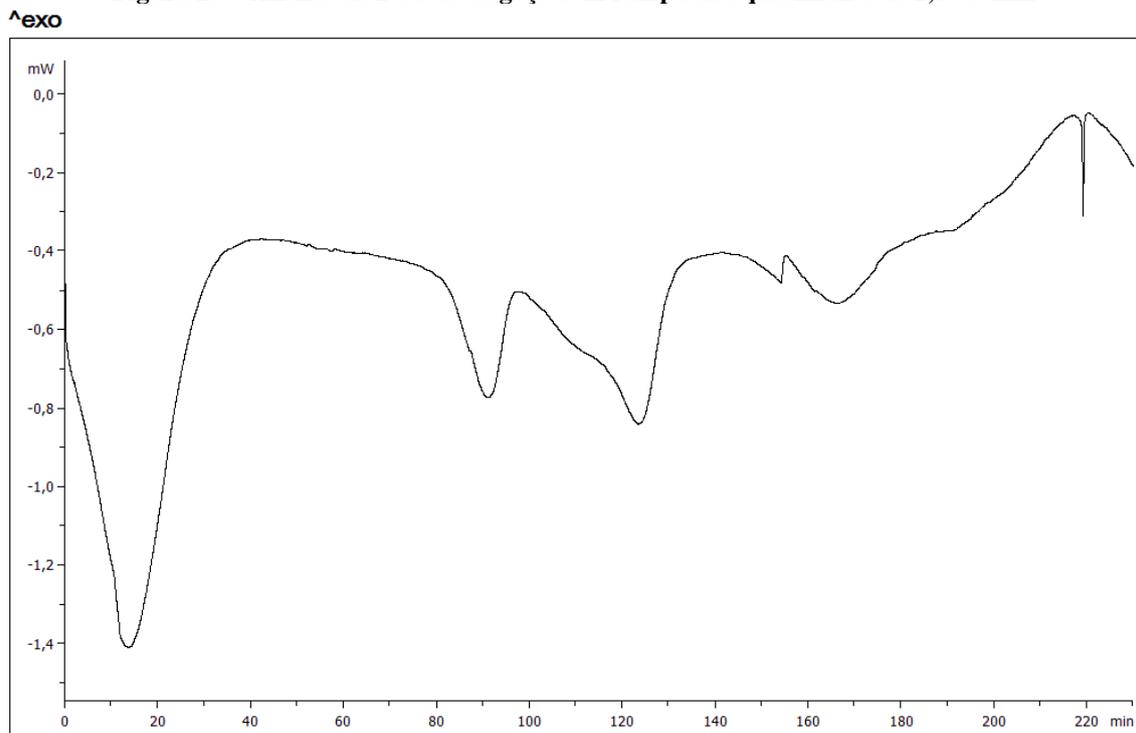
Fonte: Elaborado pela autora

É importante ressaltar que como muitas análises são realizadas nessa etapa, há uma certa dificuldade em fazer com que o balanço feche. Geralmente, uma parte da matéria-prima não é caracterizada, sendo necessário representar o restante que não foi analisado por “outros”. Isso provavelmente ocorre devido à matéria-prima ser degradada em vários compostos e estes apresentarem concentrações muito pequenas, dificultando a quantificação. Os resultados obtidos apresentam coerência com a literatura (dados reportados pelo NREL).

3.2.6 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O bagaço de cana-de-açúcar foi submetido a análises de DSC, utilizando 05 rampas de aquecimento: 2,5 (Figura 29); 5 (Figura 30); 10 (Figura 31); 15 (Figura 32); e 20 °C/min (Figura 33). Todas as análises foram realizadas em triplicata. A cada rampa selecionada, o branco era analisado.

Figura 29 – Análise de DSC do bagaço com rampa de aquecimento de 2,5 °C/min

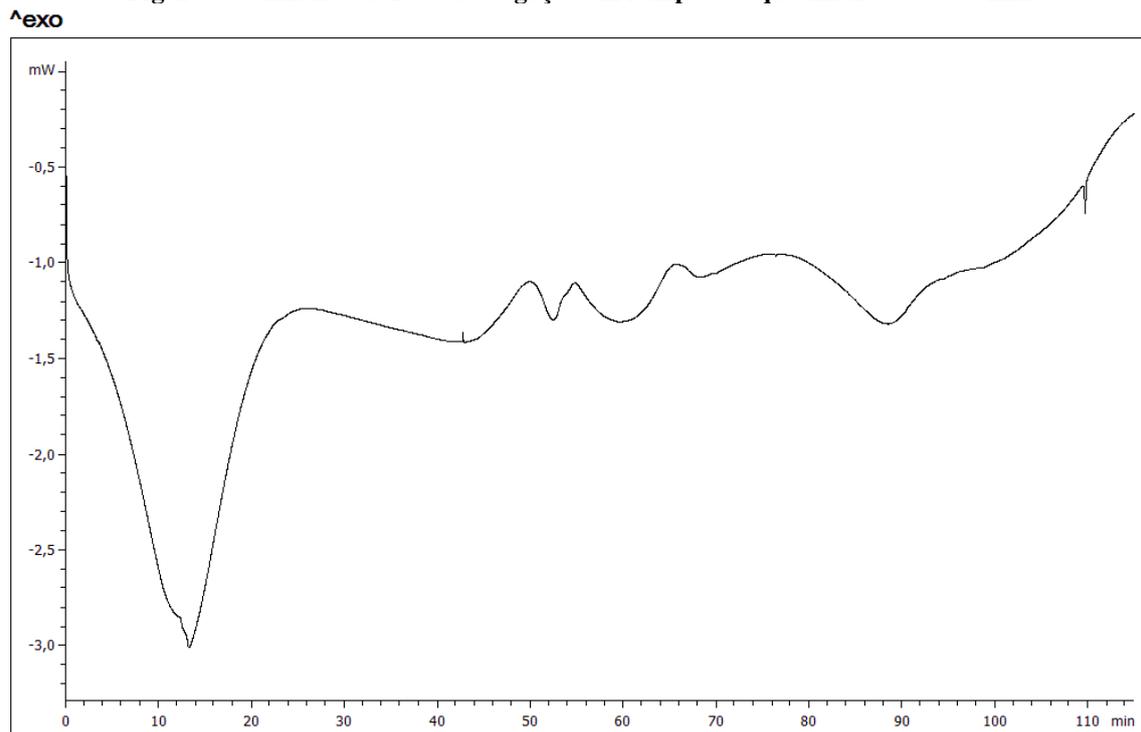


Lab: METTLER

Fonte: Arquivo pessoal

STAR^e SW 11.00

Figura 30 – Análise de DSC do bagaço com rampa de aquecimento de 5 °C/min

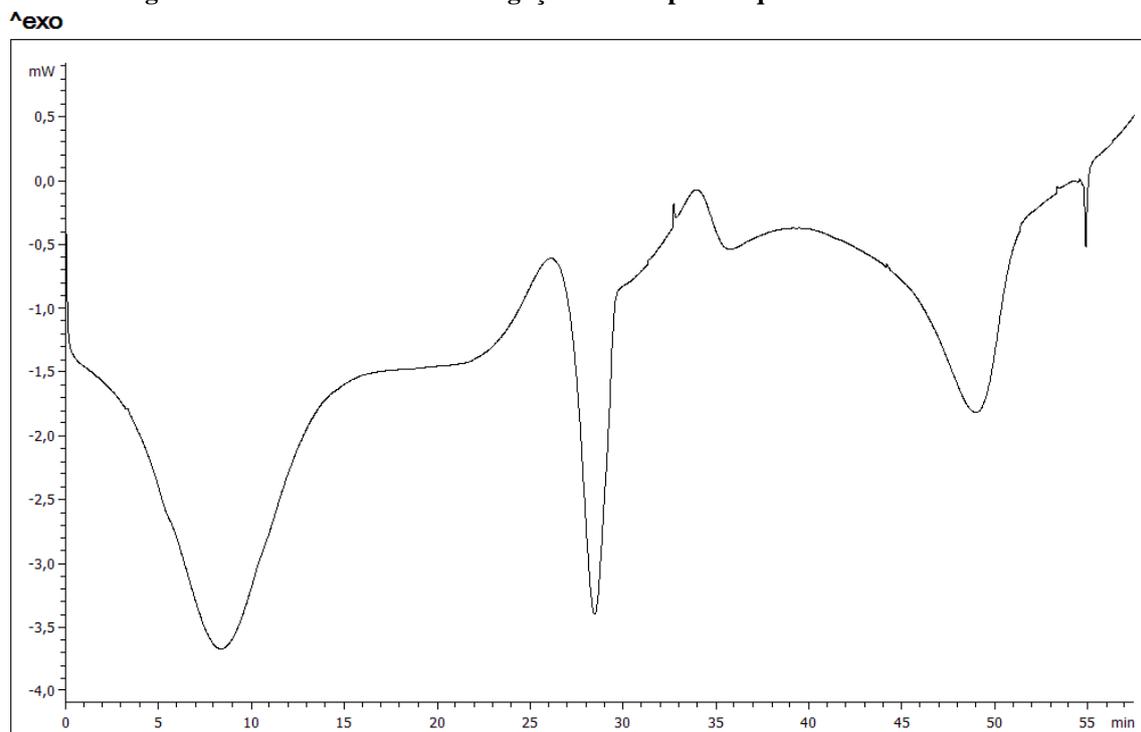


Lab: METTLER

STAR^e SW 11.00

Fonte: Arquivo pessoal

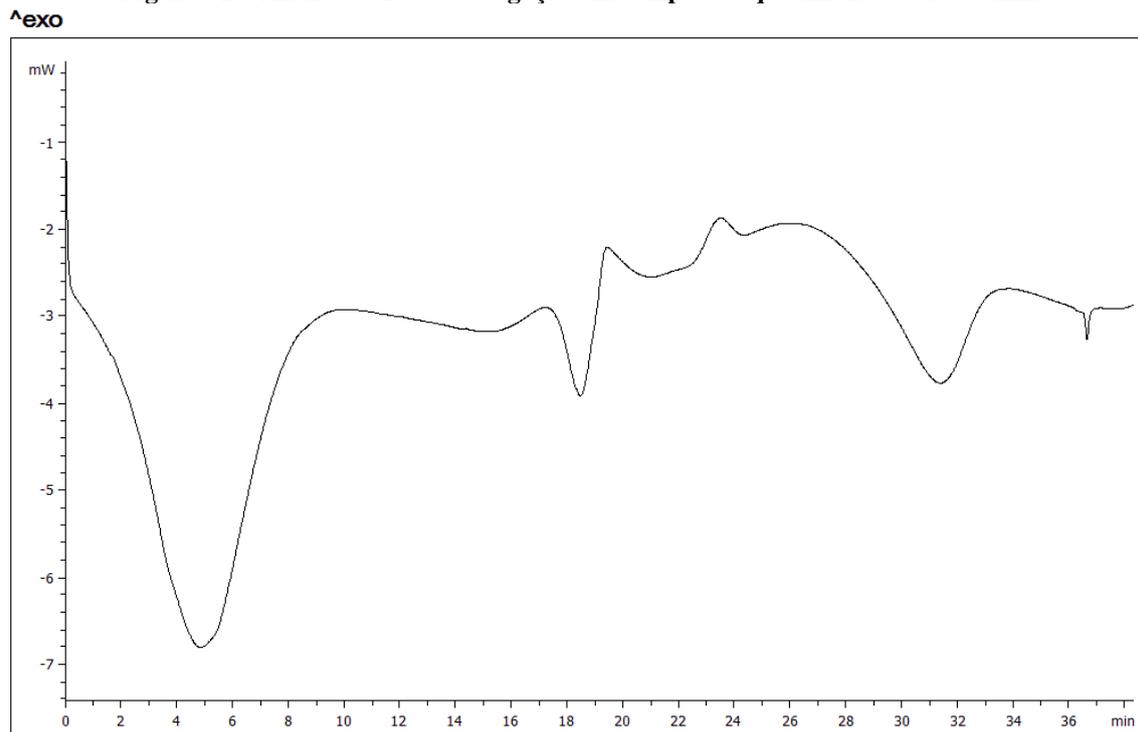
Figura 31 – Análise de DSC do bagaço com rampa de aquecimento de 10 °C/min



Lab: METTLER

STAR^e SW 11.00

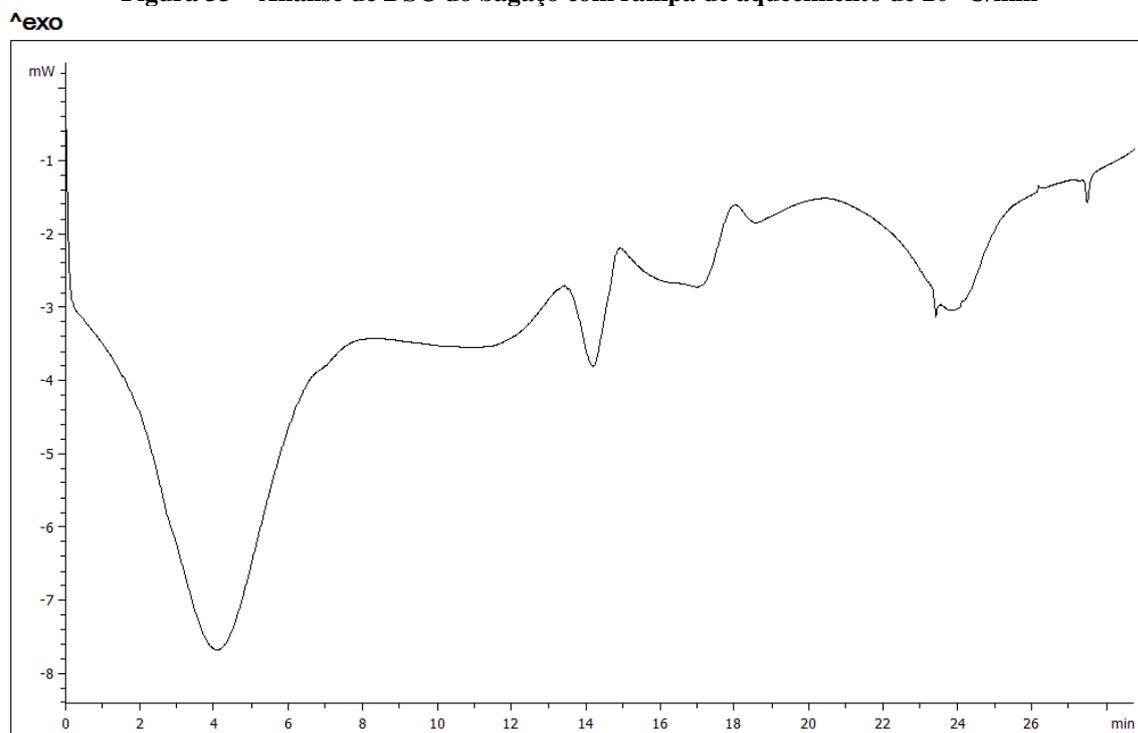
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 32 – Análise de DSC do bagaço com rampa de aquecimento de 15 °C/min

Lab: METTLER

STAR^e SW 11.00

Fonte: Arquivo pessoal

Figura 33 – Análise de DSC do bagaço com rampa de aquecimento de 20 °C/min

Lab: METTLER

STAR^e SW 11.00

Fonte: Arquivo pessoal

Ao avaliar as figuras demonstradas anteriormente para as 05 rampas de aquecimento, foi possível constatar que na faixa de trabalho utilizada (25 a 600 °C), o

bagaço de cana-de-açúcar apresenta 5 pontos de degradação térmica. Foi possível verificar que há uma mistura de reações endotérmicas (picos voltados para baixo) e exotérmicas (picos voltados para cima) ocorrendo nas etapas de degradação.

De acordo com a literatura, pode-se afirmar que o primeiro pico de degradação representa a perda de água do bagaço de cana-de-açúcar, referente aos 10 % de umidade do bagaço. O segundo pico provavelmente remete-se à decomposição inicial da hemicelulose, ocorrendo em torno de 219 a 271 °C, no qual também dá início à decomposição inicial da celulose e lignina. No entanto, a celulose tem sua decomposição principal em torno de 274 e 362 °C, provavelmente sendo representado pelo terceiro pico que aparece nas figuras demonstradas anteriormente.

Essa técnica foi importante para avaliação de como ocorre toda a degradação do bagaço quando submetido à temperatura em atmosfera inerte, como se fosse uma simulação do processo de pirólise ocorrendo dentro do forno do equipamento DSC.

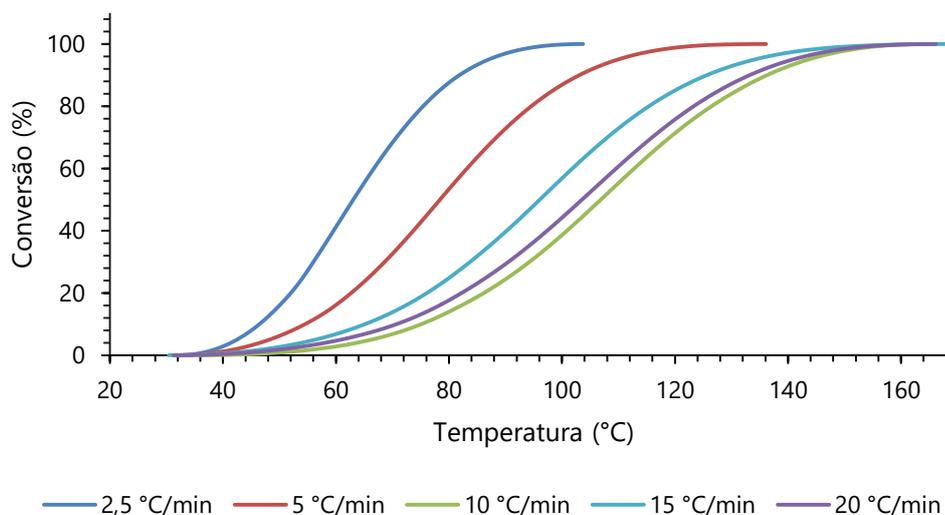
Consequentemente, outro motivo importante para que essa análise tenha sido escolhida é a submissão do bagaço de cana-de-açúcar a temperaturas similares as que foram utilizadas na planta piloto, além de também ocorrer em atmosfera inerte, uma vez que há possibilidade de utilização de gás Nitrogênio; para esta análise utilizou-se uma vazão de 50 mL de nitrogênio gasoso por minuto.

Além de ter como objetivo a verificação e confirmação de como transcorre o processo de degradação do bagaço quando submetido a temperaturas maiores que a ambiente, esta análise também foi escolhida pela possibilidade de encontrar os dados cinéticos do processo de degradação do material. Esta técnica permite a obtenção de dados cinéticos, como energia de ativação, ordem de reação, tipos de reação (endotérmica ou exotérmica), conversão, entre outros.

Para exemplificar os dados obtidos, as próximas figuras fornecem os resultados da degradação do bagaço de cana-de-açúcar por DSC. Além de gráficos de conversão para todas as rampas e todos os picos, a energia de ativação também é determinada para todas as rampas e picos. Outros dados cinéticos também foram obtidos.

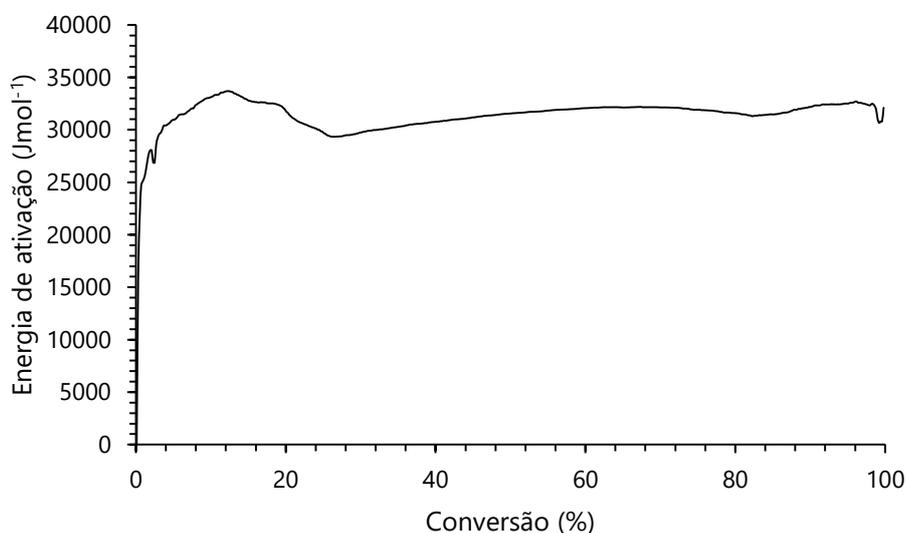
A Figura 34 a Figura 37 representam os dados cinéticos obtidos para o primeiro pico de degradação do bagaço de cana-de-açúcar, referente à perda de umidade.

Figura 34 – Curva de conversão pela temperatura do primeiro pico nas 5 taxas de aquecimento do bagaço de cana-de-açúcar



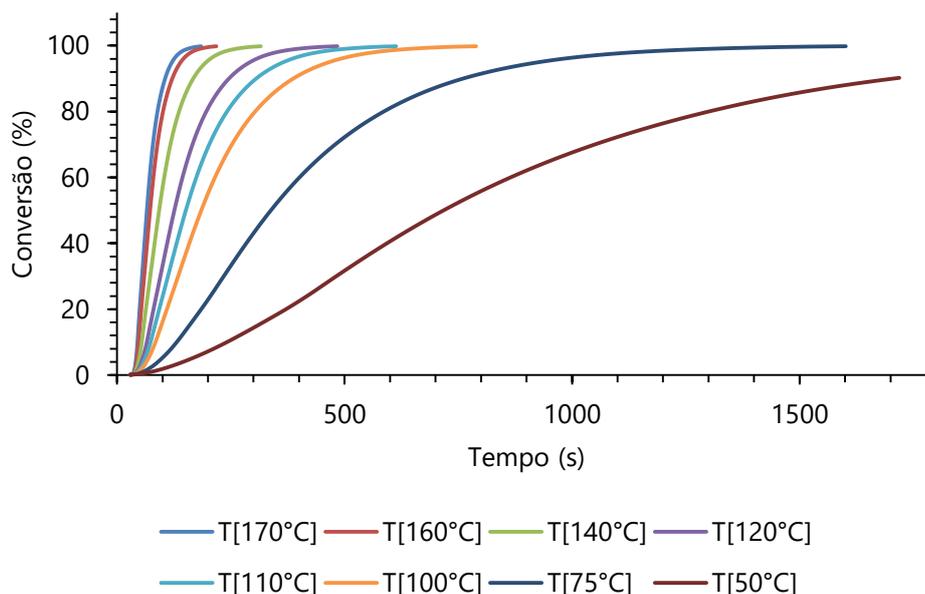
Observando a Figura 34, nota-se que a menor taxa de aquecimento apresentou uma conversão total a uma menor temperatura (100 °C) que as outras taxas. As maiores taxas de aquecimento (10, 15 e 20 °C/min) alcançaram 100 % de conversão a temperaturas mais elevadas (140 – 160 °C).

Figura 35 – Curva de energia de ativação pela conversão do primeiro pico do bagaço de cana-de-açúcar



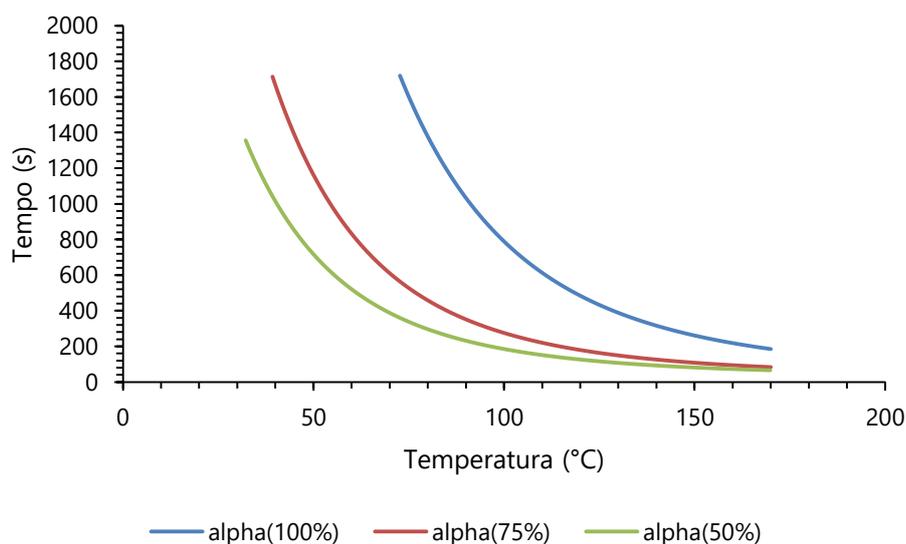
A Figura 35 demonstra a variação da energia de ativação (J/mol) em relação à conversão do primeiro pico de degradação do bagaço de cana-de-açúcar. Para a conversão de 100 %, a energia de ativação é em torno de 30 kJ/mol.

Figura 36 – Curva de conversão por tempo do primeiro pico de degradação do bagaço em 8 temperaturas



A Figura 36 mostra o tempo gasto para atingir 100 % de conversão em 8 temperaturas diferentes. Nota-se que de todas as temperaturas, a única que não atinge 100 % é a de 50 °C, mesmo considerando um tempo elevado (25 min), e isso é devido essa degradação estar relacionada à perda de água do bagaço. A perda de água mais rápida ocorre a 170 °C.

Figura 37 – Curva de tempo pela temperatura do primeiro pico em 3 conversões do bagaço de cana-de-açúcar

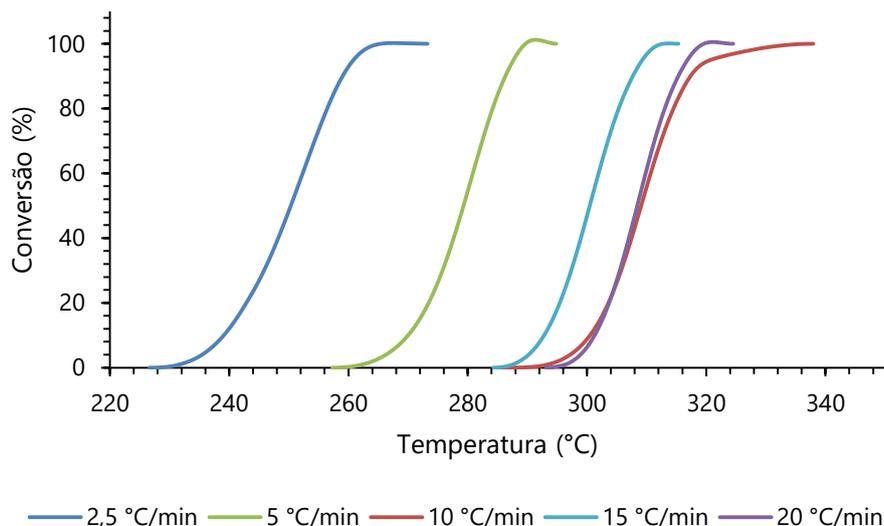


A Figura 37 demonstra o tempo e temperatura que as conversões de 50, 75 e 100 % são atingidas. A conversão de 50 % inicia-se a 32 °C, mas leva 23 minutos para isso ocorrer. A 40 °C e após 29 minutos, a degradação desse pico atinge 75 %. A 73 °C, a

conversão de 100 % inicia-se após 28 minutos. Além disso, a retirada de 100 % da água pode ocorrer entre 73 e 168 °C levando em torno de 28 e 3 minutos, respectivamente. A 100 °C, a água é 100 % retirada após 14 minutos.

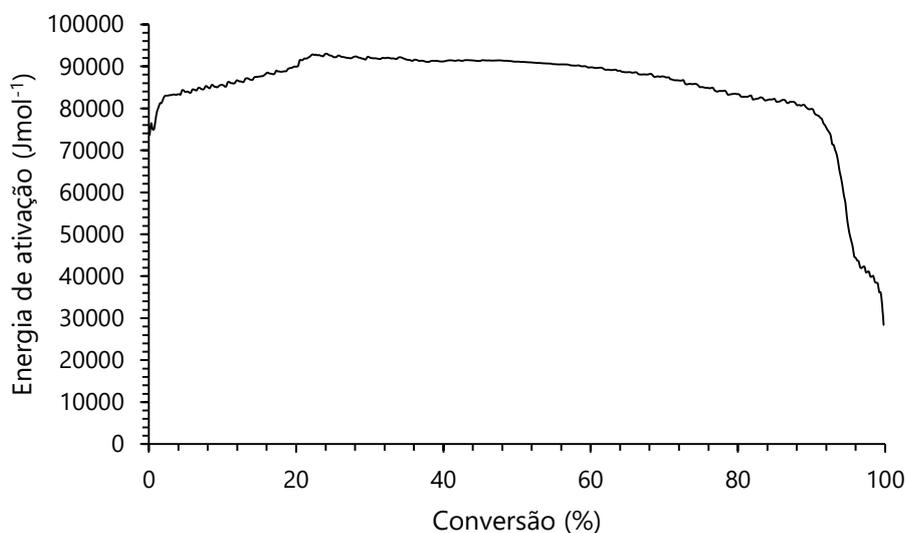
A Figura 38 a Figura 41 representam os dados cinéticos obtidos para o segundo pico de degradação do bagaço de cana-de-açúcar, referente ao início da degradação da hemicelulose.

Figura 38 – Curva de conversão pela temperatura do segundo pico nas 5 taxas de aquecimento do bagaço de cana-de-açúcar



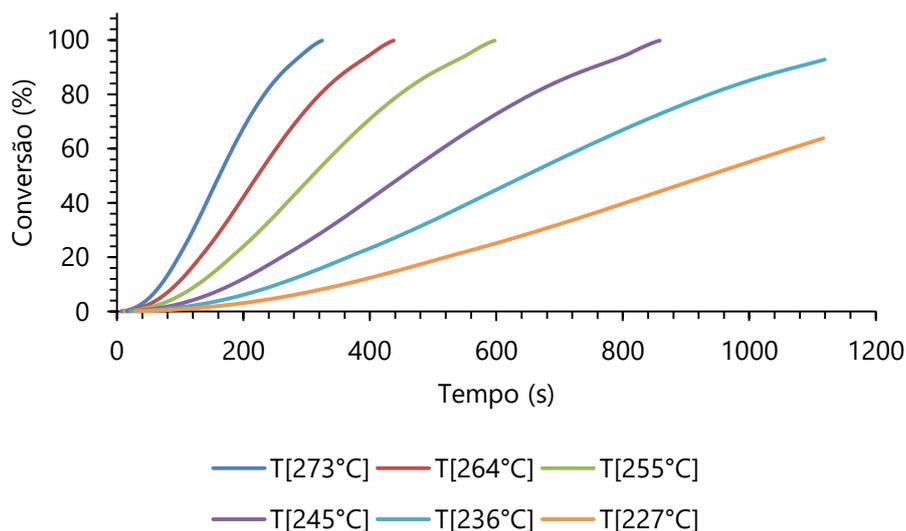
Observando a Figura 38, nota-se que assim como no primeiro pico, a menor taxa de aquecimento novamente apresentou uma conversão total a uma menor temperatura (270 °C) que as outras taxas. A taxa de aquecimento de 10 °C/min é a taxa que alcançou 100 % de conversão à temperatura mais elevada (335 °C).

Figura 39 – Curva de energia de ativação pela conversão do segundo pico de degradação do bagaço de cana-de-açúcar



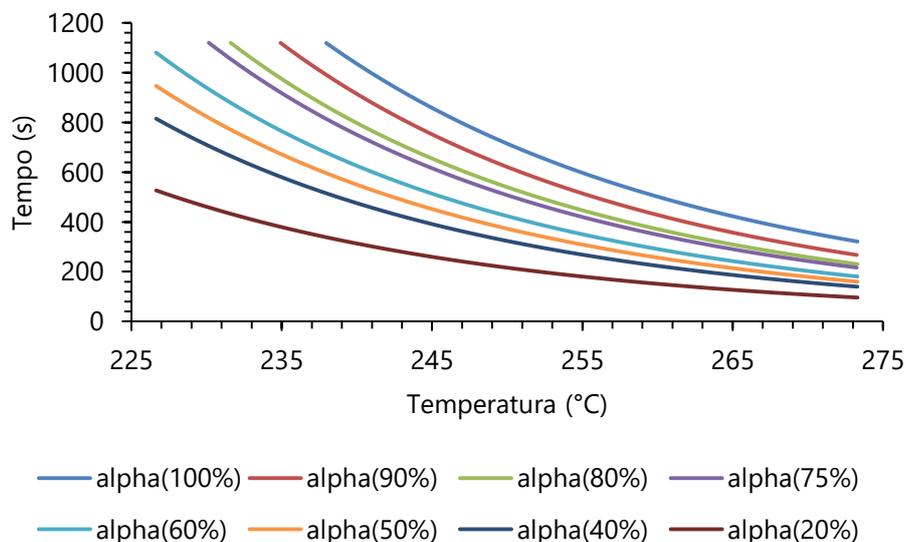
A Figura 39 demonstra a variação da energia de ativação (J/mol) em relação à conversão do pico de degradação da hemicelulose. Para a conversão de 100 % desse pico, a energia de ativação é em torno de 33 kJ/mol, mas uma degradação de 50 % desse composto, a energia de ativação torna-se 91 kJ/mol.

Figura 40 – Curva de conversão por tempo do segundo pico em 6 temperaturas de degradação do bagaço de cana-de-açúcar



A Figura 40 mostra o tempo gasto para atingir 100 % de conversão em 6 temperaturas diferentes. Nota-se que a 227 e 236 °C, os picos não atingem 100 %, mesmo após 18 minutos, devido a degradação da hemicelulose ocorrer entre 226 e 336 °C. Nessas temperaturas que não atingem 100 % de conversão é o início da degradação desse material. A degradação mais rápida ocorre a 273 °C.

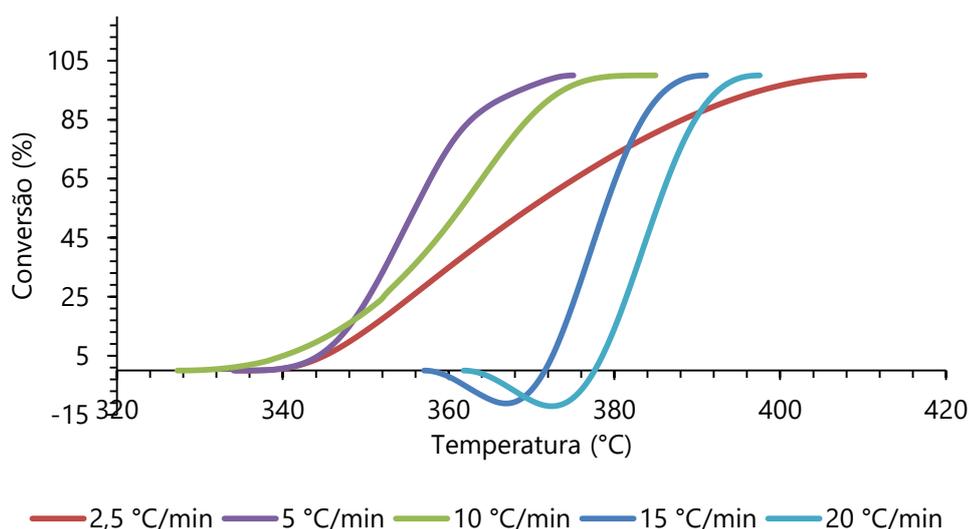
Figura 41 – Curva de tempo pela temperatura do segundo pico em 8 conversões do bagaço de cana-de-açúcar



A Figura 41 demonstra o tempo e temperatura que as conversões de 20, 40, 50, 60, 75, 80, 90 e 100 % são atingidas. A conversão de 20 % inicia-se a 226 °C, mas leva 9 minutos para isso ocorrer. Nessa mesma temperatura após 4 minutos, a degradação desse pico atinge 40 %, e a após 2 minutos de ter atingido essa conversão, a hemicelulose está 50 % degradada. A hemicelulose é 100 % degradada a 238 °C, levando 19 minutos. Além disso, a degradação de 100 % da celulose pode ocorrer entre 237 e 273 °C levando em torno de 19 e 5 minutos, respectivamente.

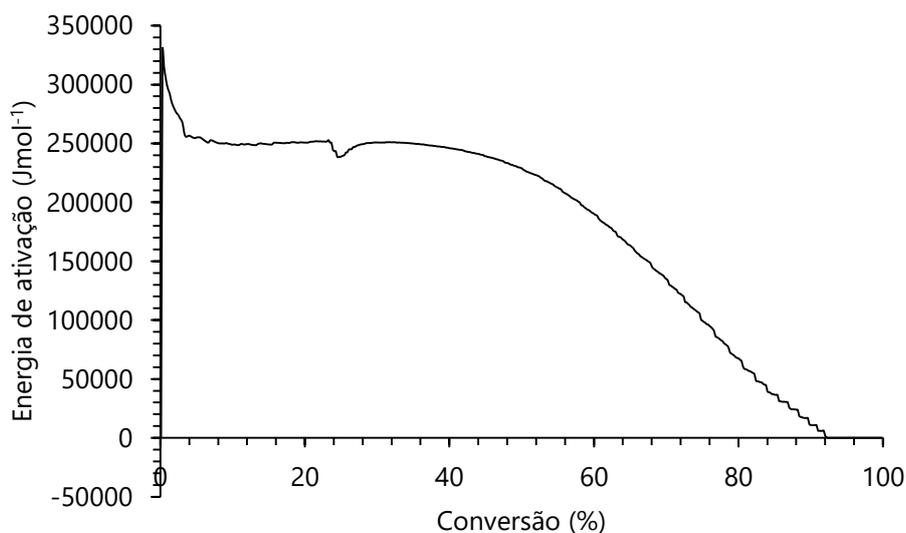
A Figura 42 a Figura 45 representam os dados cinéticos obtidos para o terceiro pico de degradação do bagaço de cana-de-açúcar, provavelmente referente a degradação da celulose.

Figura 42 – Curva de conversão pela temperatura do terceiro pico nas 5 taxas de aquecimento do bagaço de cana-de-açúcar



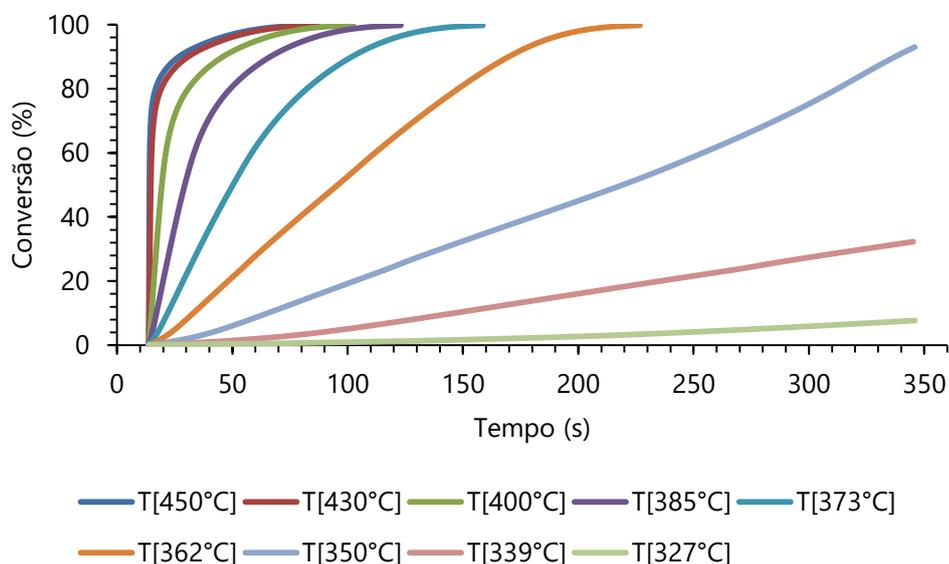
Observando a Figura 42, nota-se que a taxa de aquecimento de 5 °C/min, diferentemente dos dois primeiros picos, apresentou uma conversão total a uma menor temperatura (375 °C) que as outras taxas. Outro comportamento diferente foi verificado na taxa de aquecimento de 2,5 °C/min, que desta vez, é a taxa que alcançou 100 % de conversão à temperatura mais elevada (409 °C). As taxas de aquecimento de 15 e 20 °C/min tiveram comportamentos similares, apenas com deslocamento da temperatura a 100 %, sendo 390 e 396 °C, respectivamente.

Figura 43 – Curva de energia de ativação pela conversão do terceiro pico de degradação do bagaço de cana-de-açúcar



A Figura 43 demonstra a variação da energia de ativação (J/mol) em relação à conversão do pico de degradação da celulose. Para a conversão de 100 % desse pico, a energia de ativação é em torno de 1 J/mol, mas uma degradação de 50 % desse composto, a energia de ativação torna-se 231 kJ/mol.

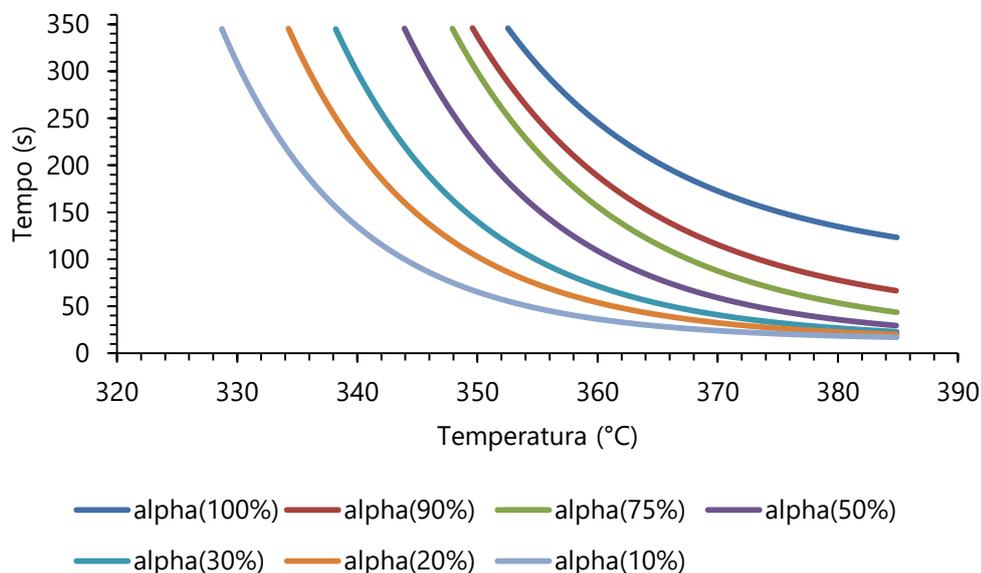
Figura 44 – Curva de conversão por tempo do terceiro pico em 9 temperaturas de degradação do bagaço de cana-de-açúcar



A Figura 44 mostra o tempo gasto para atingir 100 % de conversão em 9 temperaturas diferentes. Nota-se que a 327, 339 e 350 °C, os picos não atingem 100 %, devido a degradação da celulose ocorrer entre 327 e 409 °C. Nessas temperaturas que não atingem 100 % de conversão é o início da degradação desse material. A degradação

mais rápida ocorre a 450 °C. Nas temperaturas que atingem 100 % de degradação, a temperatura que leva mais tempo é a de 362 °C.

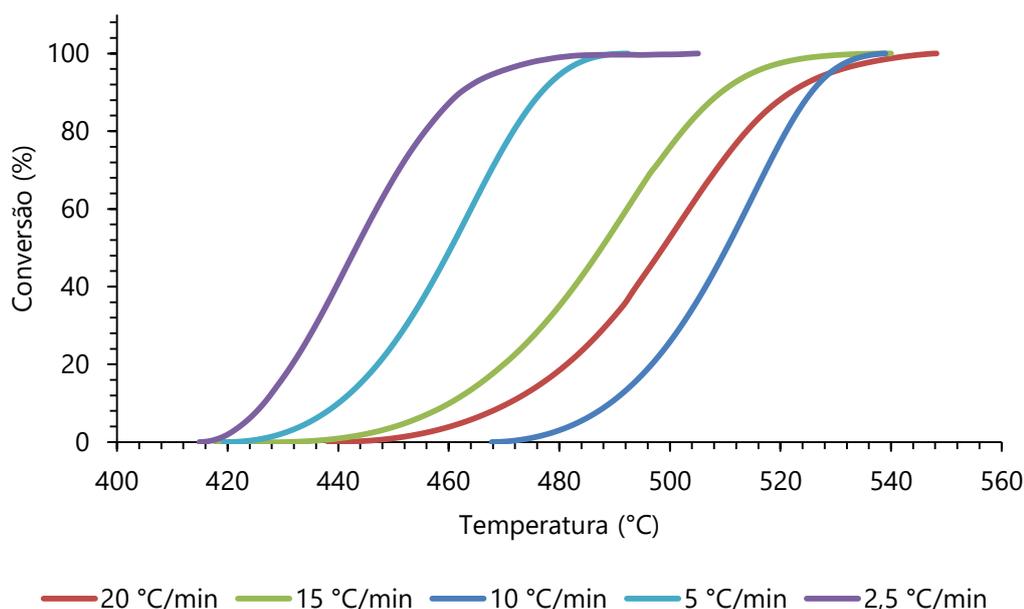
Figura 45 – Curva de tempo pela temperatura do terceiro pico em 7 conversões do bagaço de cana-de-açúcar



A Figura 45 demonstra o tempo e temperatura que as conversões de 10, 20, 30, 50, 75, 90 e 100 % são atingidas. A conversão de 10 % inicia-se a 328 °C, mas leva 5 minutos para isso ocorrer. Nesse mesmo tempo, a 344 °C a degradação desse pico atinge 50 %, e a 352 °C, a celulose está totalmente degradada. Além disso, a degradação de 100 % da celulose pode ocorrer entre 352 e 384 °C levando em torno de 5 e 2 minutos, respectivamente, bem mais rápida que os outros materiais.

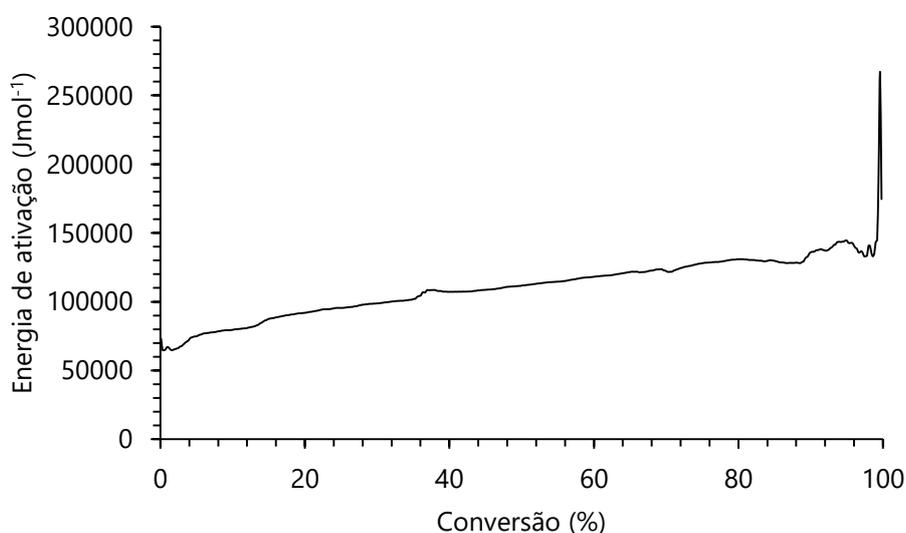
A Figura 46 a Figura 49 representam os dados cinéticos obtidos para o quarto pico de degradação do bagaço de cana-de-açúcar, provavelmente referente a degradação da lignina.

Figura 46 – Curva de conversão pela temperatura do quarto pico nas 5 taxas de aquecimento do bagaço de cana-de-açúcar



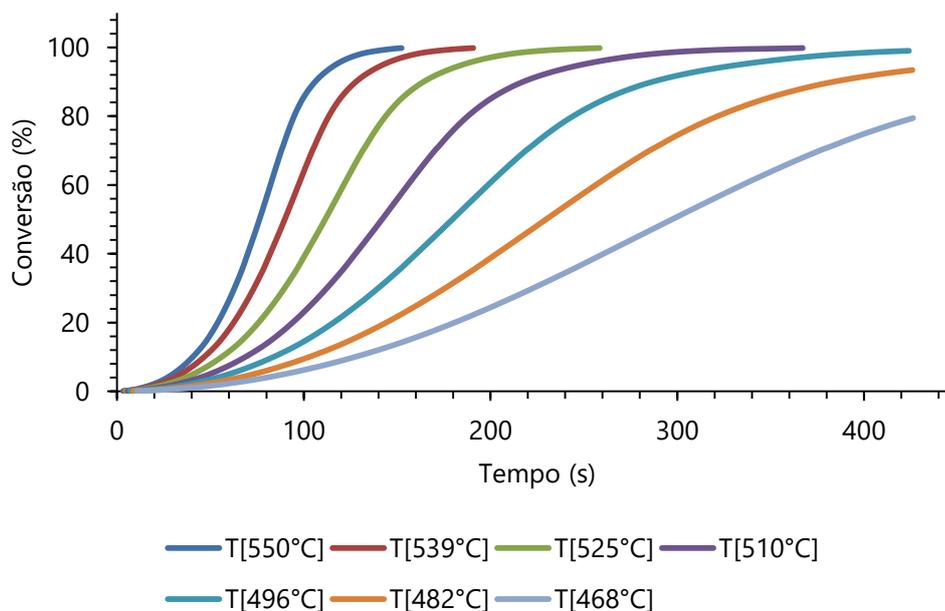
Observando a Figura 46, nota-se que a taxa de aquecimento de 2,5 °C/min, similar aos dois primeiros picos, apresentou uma conversão total a uma menor temperatura (481 °C) que as outras taxas. A taxa de 5 °C/min apresentou comportamento similar a de 2,5 °C/min, atingindo 100 % a 489 °C. A taxa de aquecimento de 20 °C/min foi a que atingiu degradação total à maior temperatura (547 °C). As taxas de 10 e 15 °C/min obtiveram comportamentos similares, atingindo 100 % em torno de 540 °C, mas tiveram início de degradação em temperaturas diferentes, 416 e 468 °C, respectivamente.

Figura 47 – Curva de energia de ativação pela conversão do quarto pico de degradação do bagaço de cana-de-açúcar



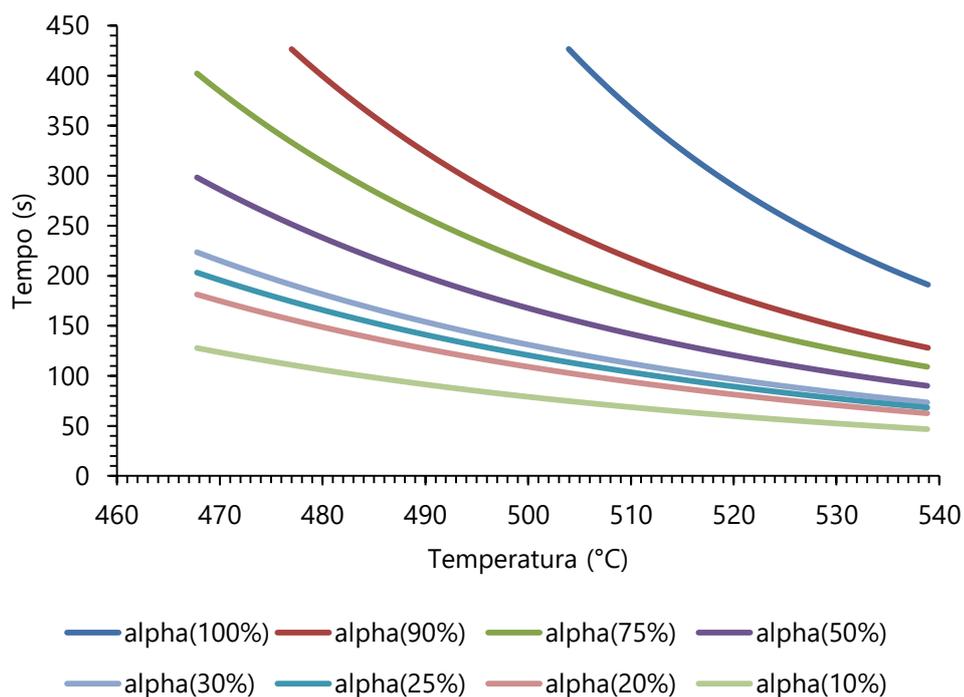
A Figura 47 demonstra a variação da energia de ativação (J/mol) em relação à conversão do pico de degradação da lignina. Para a conversão de 100 % desse pico, a energia de ativação varia em torno de 140 a 194 kJ/mol, mas uma degradação de 50 % desse composto, a energia de ativação torna-se 112 kJ/mol.

Figura 48 – Curva de conversão por tempo do quarto pico em 7 temperaturas de degradação do bagaço de cana-de-açúcar



A Figura 48 mostra o tempo gasto para atingir 100 % de conversão em 7 temperaturas diferentes. Nota-se que a 468 e 482 °C, os picos não atingem 100 %, devido a degradação da celulose ocorrer entre 415 e 547 °C. Nessas temperaturas, o máximo de conversão atingido é 79 e 93 %. A degradação mais rápida ocorre a 550 °C. Nas temperaturas que atingem 100 % de degradação, a temperatura que leva mais tempo é a de 496 °C.

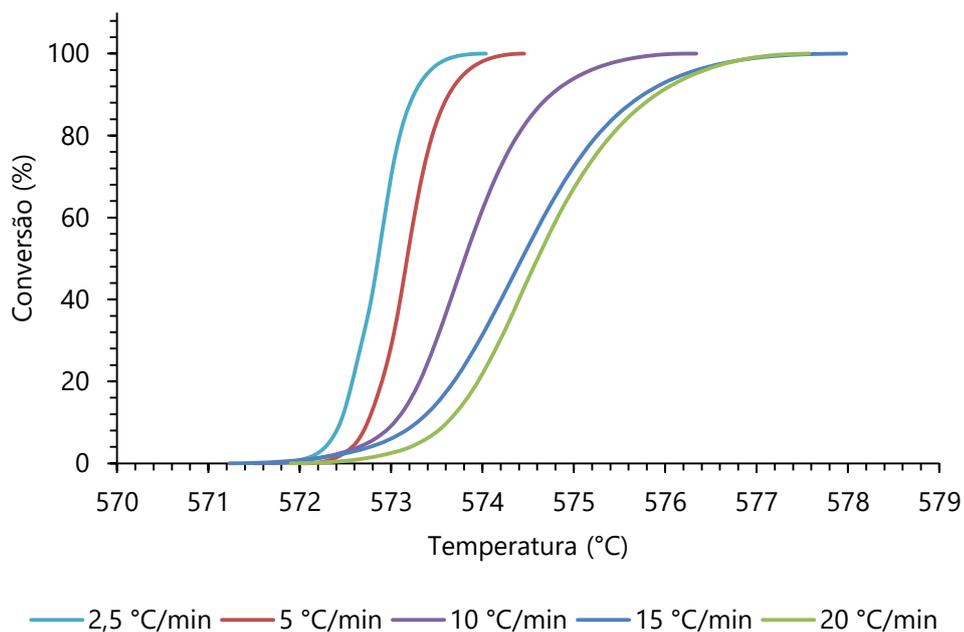
Figura 49 – Curva de tempo pela temperatura do quarto pico em 8 conversões do bagaço de cana-de-açúcar



A Figura 49 demonstra o tempo e temperatura que as conversões de 10, 20, 25, 30, 50, 75, 90 e 100 % são atingidas. A conversão de 10 % inicia-se a 469 °C, levando 2 minutos para isso ocorrer. Nessa mesma temperatura após 1 minuto, a degradação desse pico atinge 20 %, e a após 23 segundos de ter atingido essa conversão, a lignina está 25 % degradada. Após 19 segundos, atinge 30 %. Após 5 minutos de degradação, nessa mesma temperatura, a lignina está 50 % degradada. A lignina é 100 % degradada a 504 °C, após 7 minutos. Além disso, a degradação de 100 % da celulose pode ocorrer entre 504 e 538 °C levando em torno de 7 e 3 minutos, respectivamente.

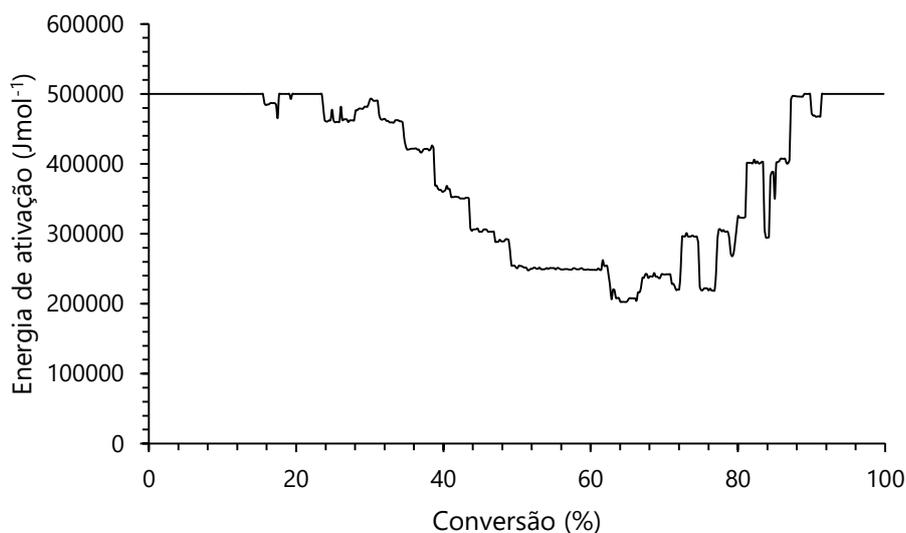
A Figura 50 a Figura 53 representam os dados cinéticos obtidos para o quinto pico de degradação do bagaço de cana-de-açúcar, provavelmente referente a continuação da degradação da lignina e outros compostos presentes no bagaço de cana-de-açúcar.

Figura 50 – Curva de conversão pela temperatura do quinto pico nas 5 taxas de aquecimento do bagaço de cana-de-açúcar



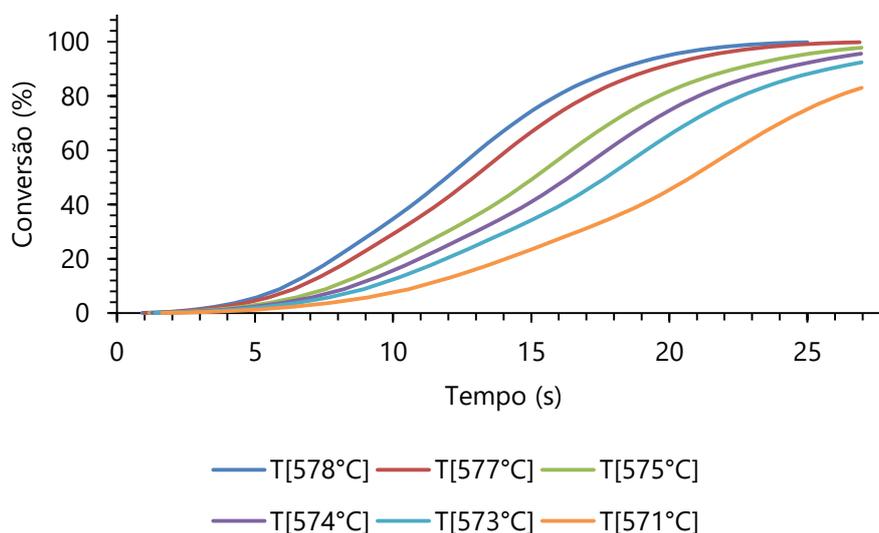
Observando a Figura 50, nota-se que a taxa de aquecimento de 2,5 °C/min, similar aos dois primeiros e quarto picos, apresentou uma conversão total a uma menor temperatura (574 °C) que as outras taxas. A taxa de 5 °C/min apresentou comportamento similar a de 2,5 °C/min, atingindo 100 % a 574,3 °C. A taxa de aquecimento de 15 °C/min foi a que atingiu degradação total à maior temperatura (578 °C). A taxa de 20 °C/min obteve comportamento similar à de 15 °C/min, atingindo 100 % em torno de 577 °C, e também tiveram início de degradação em temperaturas similares, 471,5 e 571,7 °C, respectivamente. Pode-se observar que esse pico foi o que apresentou uma faixa de temperatura mais estreita.

Figura 51 – Curva de energia de ativação pela conversão do quinto pico de degradação do bagaço de cana-de-açúcar



A Figura 51 demonstra a variação da energia de ativação (J/mol) em relação à conversão do último pico de degradação do bagaço. Para a conversão de 100 % desse pico, a energia de ativação varia em torno de 500 kJ/mol , mas uma degradação de 50 % desse composto, a energia de ativação torna-se 250 kJ/mol . Esse pico demonstrou a maior variação da energia de ativação.

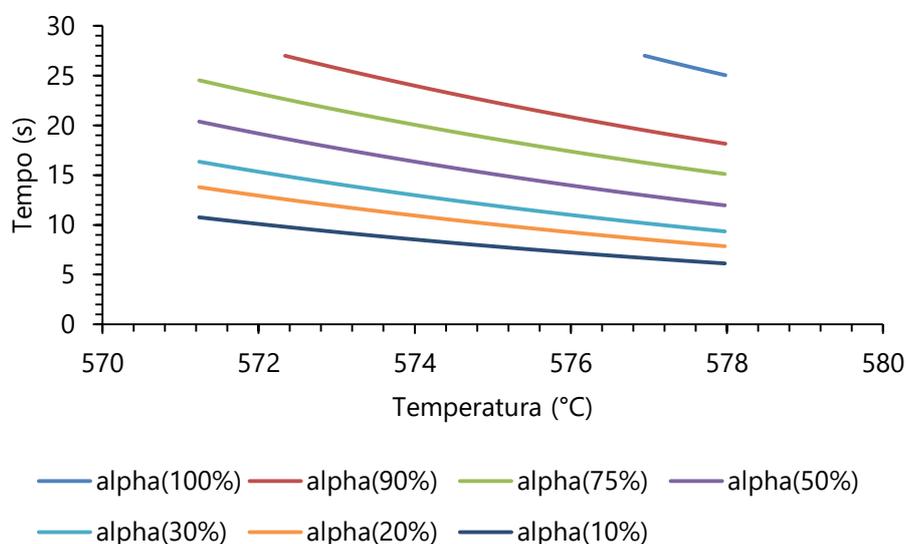
Figura 52 – Curva de conversão por tempo do quinto pico em 6 temperaturas de degradação do bagaço de cana-de-açúcar



A Figura 52 mostra o tempo gasto para atingir 100 % de conversão em 6 temperaturas diferentes. Nota-se que a 571, 572, 573, 574 e 575 °C, os picos não atingem 100 %, apesar da degradação desse pico ocorrer entre 571 e 578 °C. Nessas temperaturas, o máximo de conversão atingido é 82 e 98 %. A degradação mais rápida

ocorre a 578 °C. Nas temperaturas que atingem 100 % de degradação, a temperatura que leva mais tempo é a de 577 °C.

Figura 53 – Curva de tempo pela temperatura do quinto pico em 7 conversões do bagaço de cana-de-açúcar



A Figura 53 demonstra o tempo e temperatura que as conversões de 10, 20, 30, 50, 75, 90 e 100 % são atingidas. A conversão de 10 % inicia-se a 571,3 °C, levando 11 segundos para isso ocorrer. Nessa mesma temperatura após 2 segundos, a degradação desse pico atinge 20 %, e a após 3 segundos de ter atingido essa conversão, esse pico atinge 30 % de conversão. Após 4 segundos, atinge 50 %. Esse pico é 100 % convertido a 576,9 °C, após 27 segundos. Além disso, a degradação de 100 % desse pico pode ocorrer entre 576,9 e 577,9 °C levando em torno de 27 e 25 segundos, respectivamente. Essa foi a degradação mais rápida do bagaço de cana-de-açúcar.

Após a compilação de todos esses dados, é possível descrever as equações cinéticas da degradação do bagaço de cana-de-açúcar via DSC. Essa técnica mostrou-se bem efetiva para um estudo aprofundado de como esse processo de degradação térmica ocorre.

3.2.7 Poder Calorífico

A Tabela 26 traz os resultados do poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar calculados com base nas equações da seção 3.1.10.

Tabela 26 – Resultado das correlações do poder calorífico (MJ/kg) para o bagaço de cana-de-açúcar

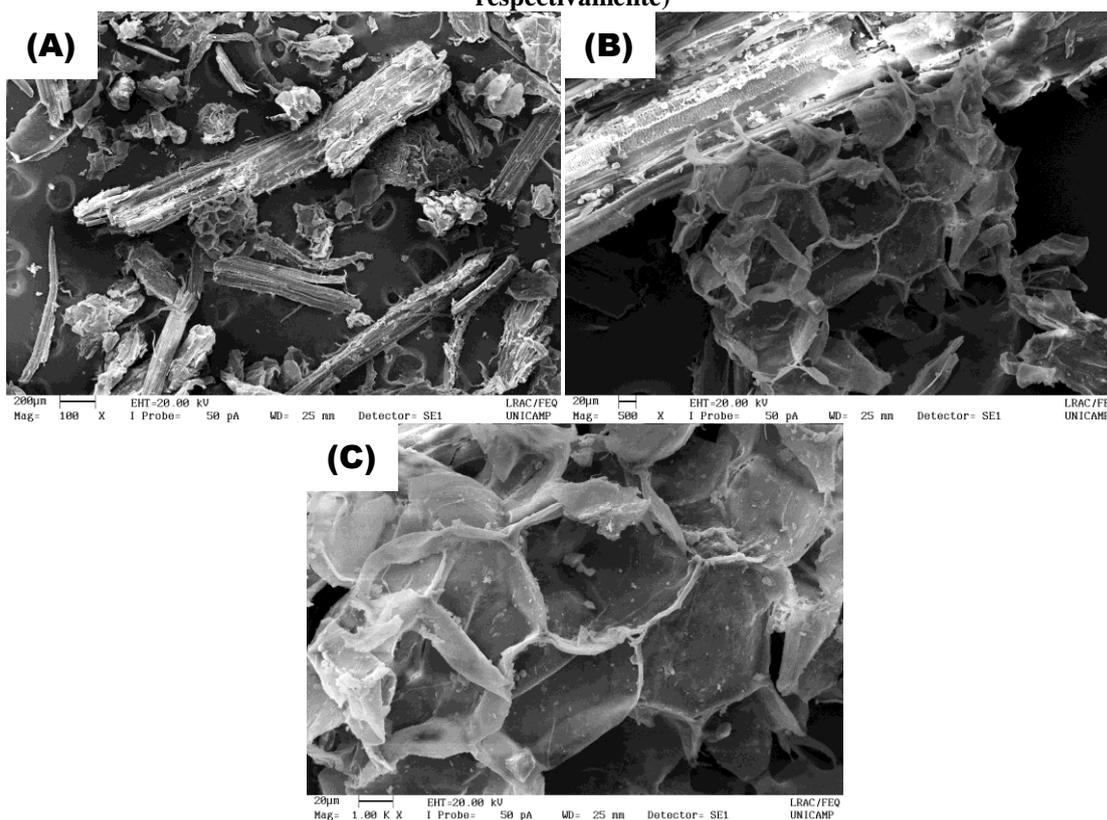
Material	Boie	Dulong	Grummel and Davis	Mott and Spooner	IGT	IGT REVISADO	(ARDILA, 2015)
BAGAÇO	13,6623	11,7692	9,6787	14,5274	12,1711	13,8928	15,2257

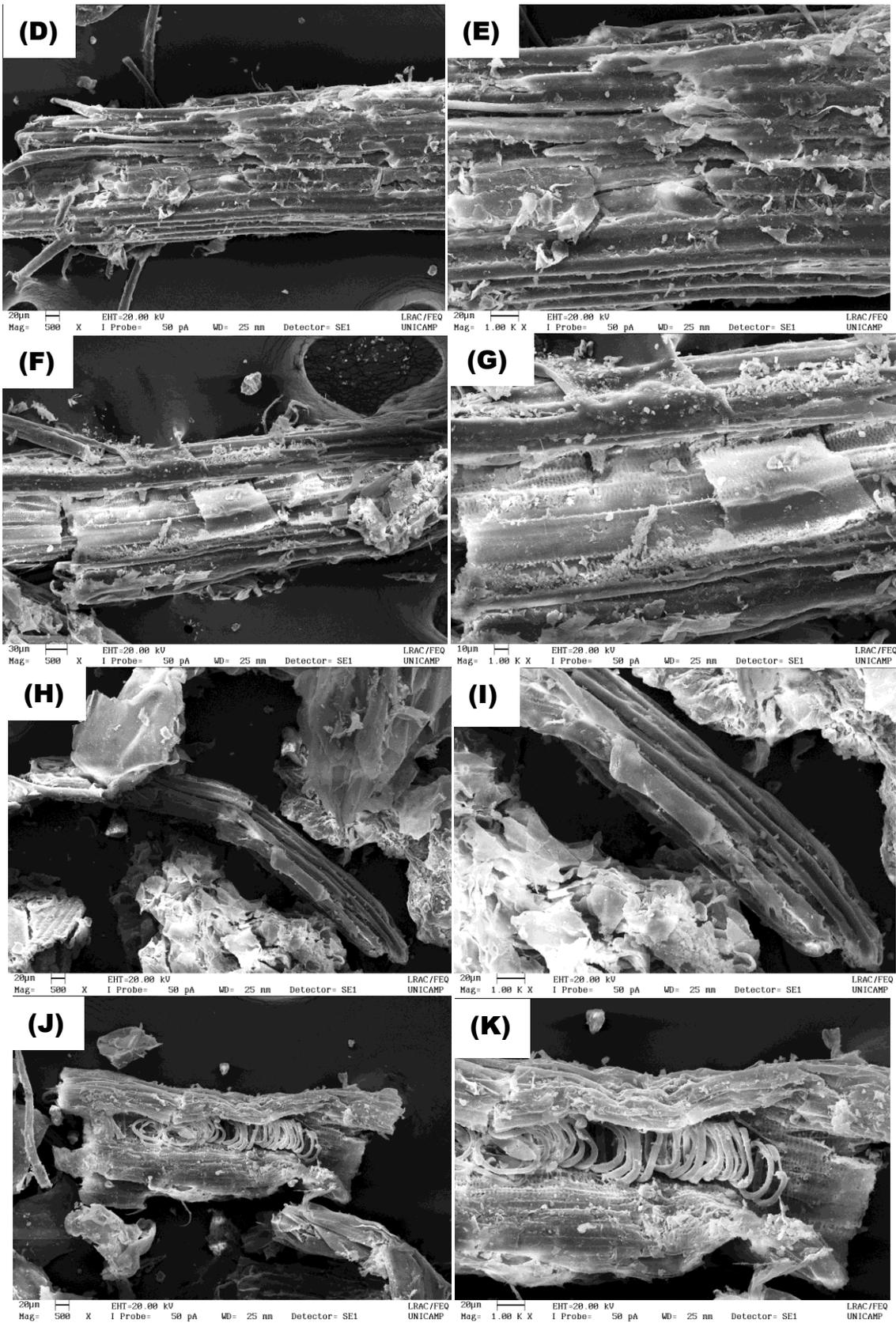
O poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar pode variar entre 15,89 e 19,2 MJ/kg (PARTHASARATHY; NARAYANAN, 2015); (ASADULLAH et al., 2007), demonstrando que as correlações utilizadas preveem de forma satisfatória o poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar.

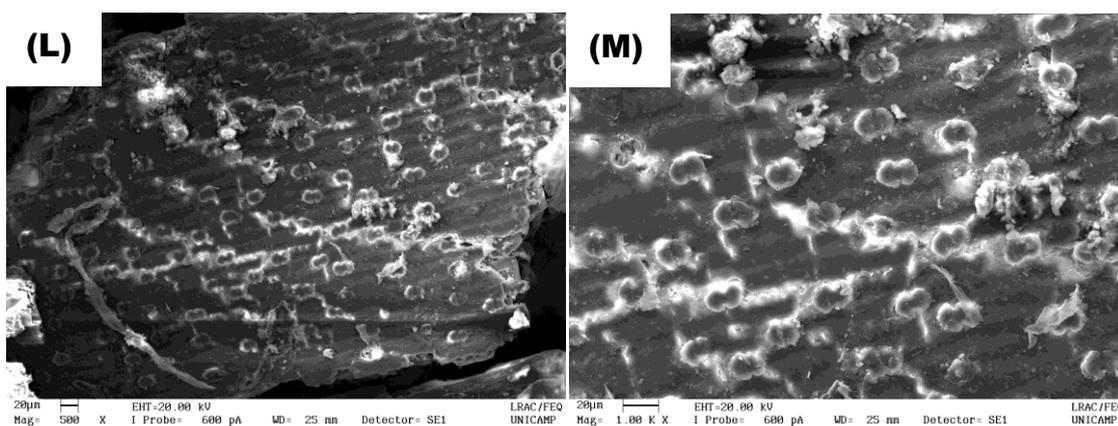
3.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) do bagaço de cana-de-açúcar e cinzas

A Figura 54 demonstra as micrografias obtidas para o bagaço de cana-de-açúcar e a Figura 56 demonstra as micrografias para as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.

Figura 54 – Micrografias obtidas para o bagaço de cana-de-açúcar exibindo sua morfologia celular (A: variações de tamanhos de partícula e estruturas heterogêneas com ampliação de 100 x; B: Parte interna do bagaço de cana-de-açúcar mostrando anéis parcialmente danificados da extremidade das células com ampliação de 500 x; C: Anéis danificados com ampliação de 1000 x; D e E: Parte externa do bagaço de cana-de-açúcar mostrando a parede celular de proteção com ampliação de 500 x e 1000 x, respectivamente; F e G: Parte externa do bagaço de cana-de-açúcar mostrando a parede celular de proteção parcialmente danificada com ampliação de 500 x e 1000 x, respectivamente; H e I: Estrutura fibrilar com ampliação de 500 x e 1000 x, respectivamente; J e K: Parede celular de proteção danificada mostrando estrutura interna, com ampliação de 500 x e 1000 x, respectivamente; L e M: Presença de sílica no bagaço, com ampliação de 500 x e 1000 x, respectivamente)



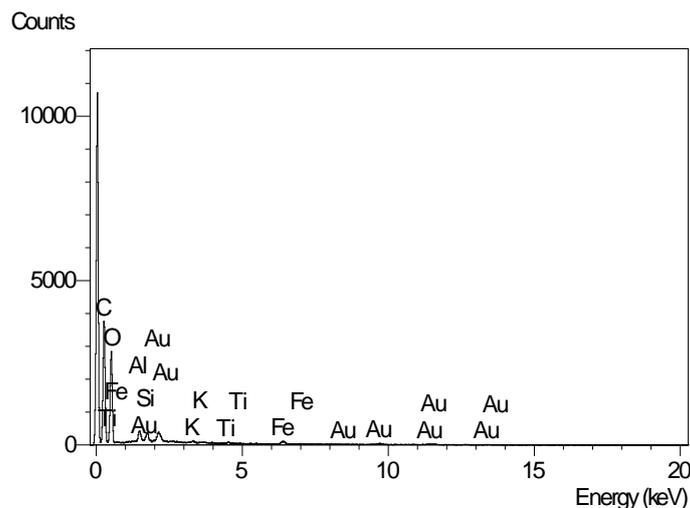




A Figura 54 descreve a morfologia de superfície do bagaço de cana-de-açúcar pela micrografia do MEV, com ampliação de 100 x, 500 x e 1000 x. A micrografia (A) com ampliação de 100 x do bagaço de cana-de-açúcar revela que tem vários poros e estruturas heterogêneas, além de variações nos tamanhos de partícula. Isso ocorreu por analisar o bagaço após sua moagem, não mantendo um tamanho de partículas uniforme, como pôde ser visto na Figura 18 (análise granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar pós-moagem), que mesmo sendo uma pequena variação, há uma diferença no tamanho das partículas. As micrografias (B) e (C) demonstram a parte interna do bagaço de cana-de-açúcar com anéis na extremidade das células parcialmente danificados, devido provavelmente pela moagem do bagaço (COSTA et al., 2015). As micrografias (D) e (E) demonstram uma ampliação da parte externa da superfície da fibra do bagaço de cana-de-açúcar, mostrando a parede celular de proteção (COSTA et al., 2015); (CORRALES et al., 2012); (GUILHERME et al., 2015). Já as micrografias (F) e (G) mostram que a parte externa do bagaço de cana-de-açúcar está com a parede celular de proteção parcialmente danificada, podendo até verificar estruturas similares às que aparecem nas micrografias (B) e (C), mas com tamanhos menores. As micrografias (H) e (I) trazem a estrutura fibrilar do bagaço de cana-de-açúcar. (J) e (K) também mostram a parede celular de proteção, assim como às micrografias (D) e (E), mas as suas rupturas permitem verificar a estrutura interna da fibra. Por fim, as micrografias (L) e (M) servem para demonstrar a presença de sílica no bagaço, comprovada pelas análises de EDS, mencionadas a seguir. Considerando que o bagaço obtido foi retirado do pátio da usina, é inevitável que ele apresente estruturas como essas.

A Figura 55 e a Tabela 27 traz os resultados obtidos para a análise de EDS do bagaço de cana-de-açúcar.

Figura 55 – Espectro EDS do bagaço de cana-de-açúcar



A Figura 55 demonstra o espectro EDS do bagaço de cana-de-açúcar, o qual demonstra a presença dos elementos carbono, oxigênio, alumínio, silício, potássio, titânio e ferro. Os elementos carbono e oxigênio não foram quantificados por essa análise apesar de terem sido detectados, por não serem quantificados adequadamente pelo detector EDS, mas a quantificação desses elementos pode ser vista na seção 3.2.4 (análise elementar). Esses elementos são quantificados por essa técnica apenas quando eles não forem analisados por outra técnica mais confiável para detecção de orgânicos. Nota-se também a presença do elemento ouro (Au), mas ele aparece no espectro por ser utilizado no preparo da amostra.

Tabela 27 – Elementos químicos inorgânicos presentes no bagaço de cana-de-açúcar

Elemento Químico	Teor de Inorgânicos (%)	Teor nas cinzas^a (%)
Alumínio (Al)	29,83 ± 1,21	2,98 ± 0,12
Silício (Si)	33,36 ± 2,65	3,34 ± 0,27
Potássio (K)	9,10 ± 1,92	0,91 ± 0,19
Titânio (Ti)	5,31 ± 0,62	0,53 ± 0,31
Ferro (Fe)	24,17 ± 3,04	2,42 ± 0,30

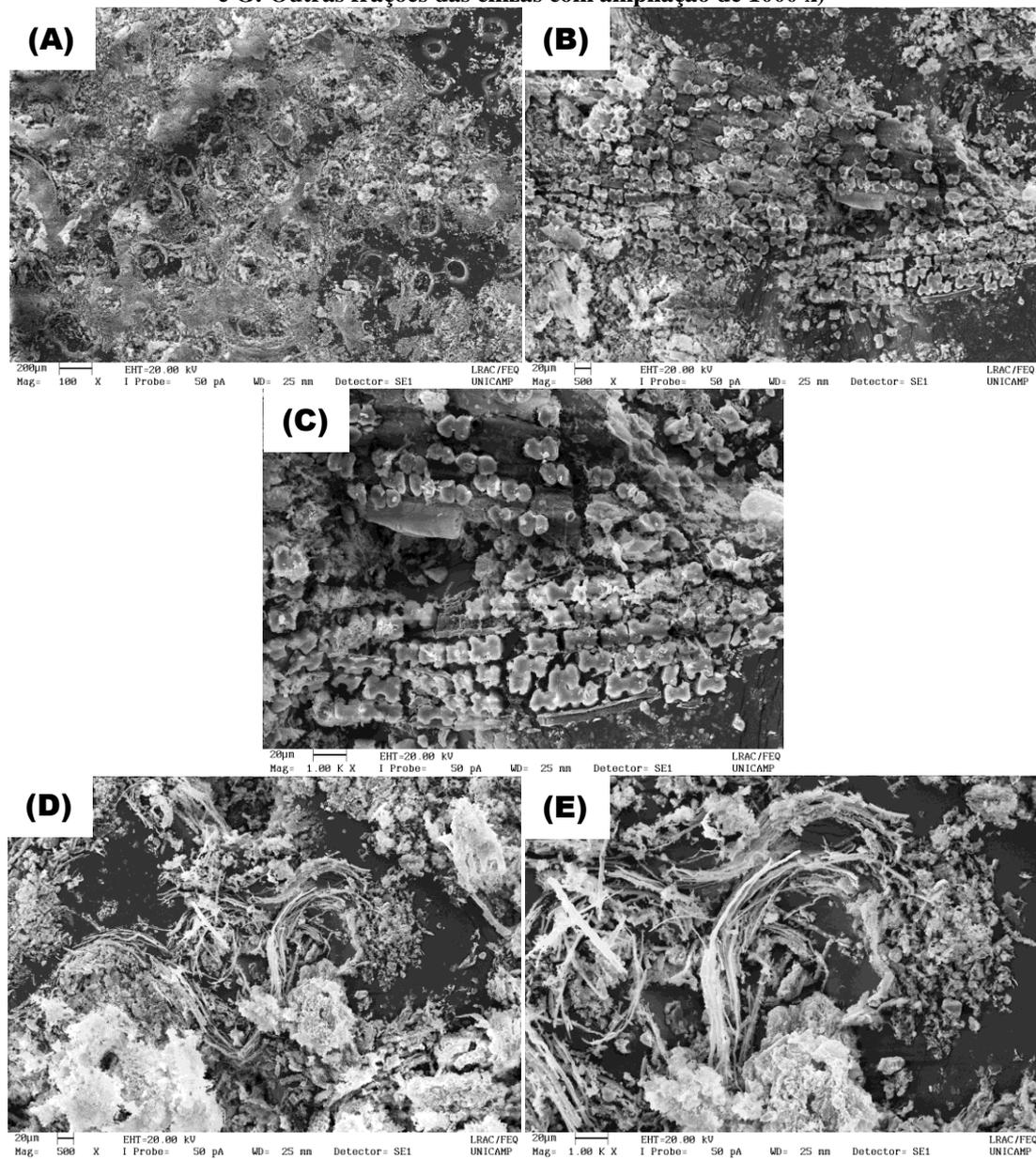
^a Baseado no teor de cinzas calculado na seção 3.2.3.2 – 10 % de cinzas.

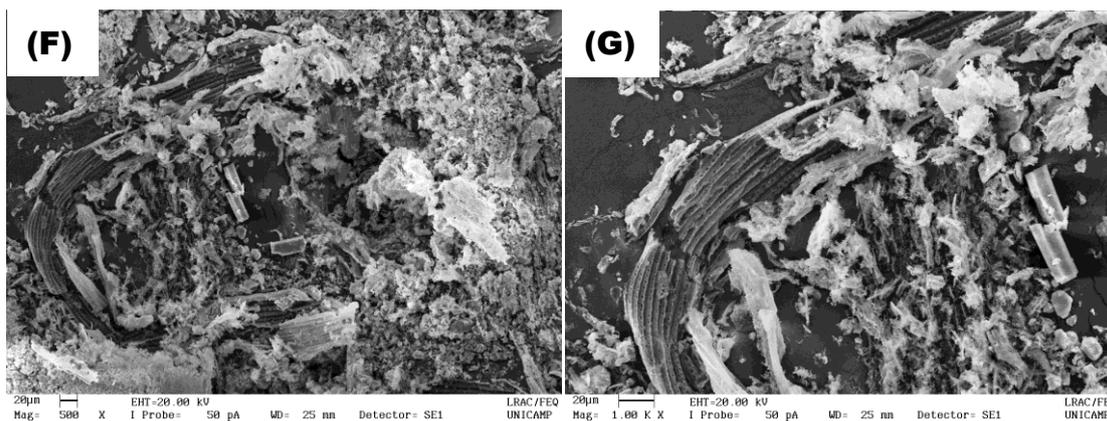
A Tabela 27 demonstra que o elemento de maior concentração é o silício (Si). Isso pode ser explicado pela exposição do bagaço às intempéries do ambiente, por ficar armazenado no pátio da usina ao ar livre. Visualmente também foi possível a detecção de areia no bagaço obtido. Os outros elementos significantes são alumínio (Al) e ferro (Fe), devido a presença de óxidos de alumínio e ferro na parte inorgânica do bagaço de cana-de-açúcar.

Ao submeter o bagaço de cana-de-açúcar a altas temperaturas, conforme descrito na seção 3.1.6.2, obteve-se o teor de cinzas. Assim, esse material obtido foi analisado

pelo MEV/EDS para verificar a morfologia da superfície desse material resultante. A Figura 56 demonstra as micrografias obtidas pelo MEV para as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.

Figura 56 – Micrografias obtidas para as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (A: Variedade de estruturas em uma ampliação de 100 x; B e C: Grande presença de sílica, com ampliação de 500 x e 1000 x, respectivamente; C: D e F: Outras frações das cinzas com fibras, com ampliação de 500 x; E e G: Outras frações das cinzas com ampliação de 1000 x)

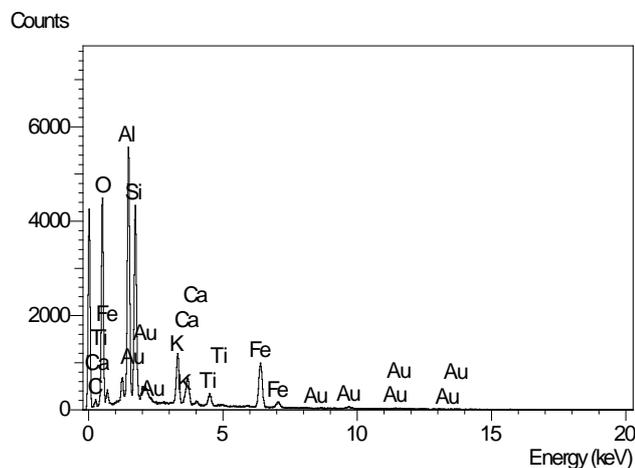




A morfologia das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar pode ser visualizada na Figura 56, a micrografia (A) demonstra a dificuldade de visualizar os tipos de estruturas presentes nas cinzas do bagaço de cana-de-açúcar, por ter partículas menores que as do bagaço. As micrografias (B) e (C) demonstram a grande presença de sílica nas cinzas, sendo muito comum. As micrografias (D) a (G) apresentam algumas formas agregadas arredondadas e tubulares, formados provavelmente por sílica, alumina e óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, presentes nas cinzas (BORLINI et al., 2008).

A Figura 57 e a Tabela 28 traz os resultados obtidos para a análise de EDS das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.

Figura 57 – Espectro EDS das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar



A Figura 57 demonstra o espectro EDS das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar, o qual demonstra a presença dos elementos carbono, oxigênio, alumínio, silício, potássio, cálcio, titânio e ferro. O elemento carbono não foi quantificado por essa análise, mas o oxigênio foi quantificado pela possibilidade de identificar os óxidos mais comuns a serem formados. O elemento ouro (Au) aparece novamente por ser utilizado no preparo da amostra.

Tabela 28 – Elementos químicos inorgânicos e óxidos presentes nas cinzas do bagaço de cana-de-açúcar

Elemento Químico	Teor (%)	Teor nas cinzas (%)	Possíveis óxidos	Teor de óxidos (%)	Teor de óxidos nas cinzas (%)
Alumínio (Al)	18,26 ± 0,35	1,83 ± 0,04	Al ₂ O ₃	34,49 ± 0,66	3,45 ± 0,07
Silício (Si)	15,16 ± 1,06	1,52 ± 0,11	SiO ₂	32,42 ± 2,25	3,24 ± 0,22
Potássio (K)	4,89 ± 0,31	0,49 ± 0,03	K ₂ O	4,59 ± 2,27	0,59 ± 0,04
Cálcio (Ca)	2,26 ± 0,86	0,23 ± 0,09	CaO	3,17 ± 1,21	0,32 ± 0,12
Titânio (Ti)	2,28 ± 0,64	0,23 ± 0,06	TiO ₂	4,28 ± 0,95	0,43 ± 0,10
Ferro (Fe)	17,30 ± 1,92	1,73 ± 0,19	Fe ₂ O ₃	24,74 ± 2,75	2,47 ± 0,28
Oxigênio (O)	43,19 ± 0,35	4,32 ± 0,04			

A Tabela 28 demonstra que o elemento inorgânico de maior concentração nas cinzas passou a ser o alumínio (Al), quando antes no bagaço era o silício (Si). Isso ocorre pela concentração dos elementos inorgânicos nas cinzas. Dentre os possíveis óxidos formados, o Al₂O₃, SiO₂ e Fe₂O₃ são os óxidos mais representativos das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar. A presença de ferro (Fe) nas cinzas faz com que o material obtido seja de cor alaranjada.

O uso da microscopia eletrônica de varredura como uma técnica de caracterização, juntamente com EDS, provou ser de grande importância e versatilidade para estudar a estrutura e caracterização de elementos inorgânicos da biomassa utilizada e das cinzas formadas, além de possibilitar a comparação com os sólidos formados na planta piloto utilizada nessa dissertação, mencionados no Capítulo 6.

3.3 Conclusões

A caracterização do bagaço de cana-de-açúcar como um todo requer muitas técnicas analíticas. Todos os procedimentos e resultados apresentados nesse capítulo é de suma importância para adquirir um conhecimento sobre a matéria-prima utilizada. Como previamente mencionado no Capítulo 2, algumas características da matéria-prima influenciam significativamente na distribuição dos produtos do processo estudado nessa dissertação, exemplificando a importância de conhecer o material utilizado.

A partir desse capítulo, foi possível detectar que o bagaço de cana-de-açúcar bruto apresenta um alto teor de umidade, necessitando do processo de secagem para ser utilizado em qualquer processo. Além disso, possui um alto teor de voláteis, a qual é uma vantagem para o processo de pirólise quando o objetivo é produzir líquidos.

A presença de celulose, hemicelulose e lignina traz uma característica importante para o bagaço, pois suas degradações térmicas têm a capacidade de produzir diversos tipos de compostos, os quais apresentam maior valor agregado que o bagaço.

As caracterizações realizadas nesse capítulo foram essenciais para algumas etapas demonstradas no próximos capítulos, principalmente na simulação (Capítulo 4) e no cálculo de vazão de gás de fluidização e vazão de entrada de bagaço na planta piloto (Capítulo 5).

Esse capítulo cumpriu o que foi exposto no objetivo específico 02 dessa dissertação, além de ter contemplado caracterizações adicionais.

Alguns trabalhos relacionados a esse capítulo já estão previstos:

- Determinação da cinética de degradação térmica do bagaço de cana-de-açúcar via DSC.
- Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar e seu potencial para utilização em processos termoquímicos.

Algumas caracterizações aqui mencionadas serão utilizadas em conjunto com outros tópicos abordados nos próximos capítulos dessa dissertação para a realização de outros trabalhos.

CAPÍTULO 4

SIMULAÇÃO DA PIRÓLISE DA BIOMASSA

4 SIMULAÇÃO DA PIRÓLISE DA BIOMASSA

Esse capítulo engloba as simulações da pirólise da biomassa e o estudo termodinâmico do processo, consistindo nos objetivos específicos 03 e 04. Além disso, os modelos que foram considerados no simulador Aspen Plus® V8.6 na análise e avaliação do processo de pirólise desta dissertação são apresentados no decorrer deste capítulo. Para realizar a simulação do processo de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar, é indispensável caracterizar qualitativamente e quantitativamente o material a ser processado e também seus produtos. As análises imprescindíveis para as simulações são: análise elementar, análise imediata, análise bioquímica e análise granulométrica, as quais já foram mencionadas no capítulo anterior.

Apesar das condições operacionais influenciarem bastante no processo de pirólise, o tipo de biomassa também pode influenciar significativamente, principalmente quando está relacionada ao teor de umidade. Caso a biomassa a ser processada apresente um alto teor de umidade, alguns problemas podem surgir: a rosca de alimentação pode ficar comprometida, podendo ter um travamento da alimentação; a temperatura interna do pirolisador diminui, pois necessita de mais energia para evaporar a quantidade de água presente; além disso, obtém-se um bio-óleo com alto teor de umidade ao final do processo. Portanto, considerar a etapa de retirada da umidade no processo é essencial.

Por meio de simulações em Aspen Plus®, fazendo uso das caracterizações elementar e imediata do bagaço de cana-de-açúcar, simulou-se o processo de pirólise para um reator de leito fixo (LF).

4.1 Estudo termodinâmico da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar

Esta etapa engloba todo balanço de energia e massa de todo o processo, para verificação das possíveis alternativas no que tange a busca por um processo mais viável. Além disso, também há uma avaliação do modelo termodinâmico mais adequado para a simulação desse processo.

4.2 Simulações do processo – Aspen Plus® V8.6

É nesta etapa que se tem uma melhor visualização de como o processo ocorre, o que pode ser feito para melhorá-lo em relação à obtenção dos produtos desejados. A simulação busca as melhores condições operacionais, visando obter maiores e melhores rendimentos dos produtos de interesse. É essencial fazer um estudo do processo por meio de simulação para que os testes experimentais sejam realizados de forma mais concreta, uma vez que os primeiros testes na planta piloto foram derivados dos

melhores resultados da simulação do processo. Isso faz com que se tenham menores gastos para realizar os testes experimentais, uma vez que a simulação fornece as melhores condições a serem testadas. Essa combinação de simulação computacional com parte experimental é muito valiosa, pois faz com que se tenha um grande ganho econômico e de tempo.

As simulações realizadas fazem uso das análises elementar e imediata do bagaço de cana-de-açúcar, considerando a abordagem do modelo de equilíbrio termodinâmico.

4.3 Tipos de reatores para simular pirólise

Para realizar a simulação de qualquer processo, é essencial que haja um estudo mais aprofundado dos tipos de simulações que possam ser abordadas de acordo com o processo que se pretende estudar. Portanto, esta seção apresenta o estudo sobre os possíveis blocos de reatores presentes na plataforma Aspen Plus® que possam ser utilizados para simular o processo de pirólise.

À vista disso, as principais etapas do processo de pirólise podem ser modeladas por diferentes estratégias, como, por exemplo, fazendo uso do rendimento dos produtos, equilíbrio químico ou também utilizando informações cinéticas. Cada abordagem pode ser realizada em diferentes blocos de reatores presentes no simulador Aspen Plus®, que são abordados em detalhes nas seções a seguir.

O simulador faz uso de características dos componentes previamente inseridas para representar componentes não convencionais em termos de um grupo de componentes que são necessários para calcular as propriedades físicas.

4.3.1 Modelo de rendimento (*RYield*)

Uma das abordagens de modelagem de reator mais simples e mais utilizada para a pirólise corresponde ao uso de considerações de rendimento. Torna-se muito útil quando a cinética da reação ou a estequiometria são desconhecidas, mas dados ou correlações dos principais rendimentos dos componentes estão disponíveis (NIKOO; MAHINPEY, 2008). Na plataforma Aspen Plus®, o modelo de reator de rendimento, bloco *RYIELD*, pode ser usado para modelar os rendimentos de pirólise em reatores de uma, duas e três fases. Neste bloco, condições de operação e especificações de rendimento são necessárias. As especificações de rendimento podem ser inseridas como rendimentos de reação específicos em uma base molar ou em massa, ou por meio de uma sub-rotina de rendimento em Fortran ou um bloco de cálculo com equações de rendimento apropriadas (ASPEN TECHNOLOGY INC, 2000).

Uma das simulações realizadas considerou o reator de rendimento (*RYield*) para realizar a separação dos principais elementos constituintes do bagaço de cana-de-açúcar. Para isso, é necessário prever os rendimentos de cada elemento presente na biomassa e indicar na aba que insere todas as informações sobre o reator *RYield*. Para esta etapa, também é possível colocar informação sobre a distribuição do tamanho de partículas. Portanto, a distribuição do tamanho de partículas também foi inserida. Além disso, nessa etapa é inserida também a quantidade de cinzas que pode ser formada no processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, na aba de características adicionais dos componentes (*Component Attributes*), baseada nas caracterizações realizadas.

4.3.2 Modelo de Equilíbrio

Os modelos de equilíbrio utilizam conceitos de termodinâmica química para prever a espontaneidade dos reagentes para se transformarem em produtos, bem como a composição da mistura alcançada em equilíbrio (AHMED et al., 2015). Uma vez que os modelos de equilíbrio químico exigem mais informações sobre o processo, é mais preditivo do que os modelos de rendimento (NIKOO; MAHINPEY, 2008). No entanto, eles não consideram as taxas de reação, que limitam a qualidade dos dados derivados desses modelos (AHMED et al., 2015). Entre os modelos de equilíbrio existentes, a minimização de energia livre de Gibbs pode ser usada para modelar o equilíbrio químico de fase monofásica e simultânea (NIKOO; MAHINPEY, 2008). No Aspen Plus®, o modelo de reator de Gibbs, bloco *RGIBBS*, calcula equilíbrio químico monofásico, equilíbrio de fases sem reações químicas, equilíbrio químico e equilíbrio de fases simultâneos, ou aplica considerações de equilíbrio restrito para sistemas que não atingem o equilíbrio completo. Neste bloco, não é necessário especificar a estequiometria de reação, e as condições operacionais devem ser inseridas, bem como informações sobre as fases presentes no reator e identificação de produtos e gases inertes (ASPEN TECHNOLOGY INC, 2000). Na simulação realizada, esse reator foi utilizado para realizar a queima dos produtos derivados do *RYield* e dos ciclones.

REQUIL é outro módulo de reator de equilíbrio químico. Este bloco é adequado para reatores de uma ou duas fases, quando a estequiometria de reação é conhecida ou quando algumas ou todas as reações atingem o equilíbrio químico. Ao invés de utilizar a técnica de minimização de energia livre de Gibbs, *REQUIL* calcula as constantes de equilíbrio da energia de Gibbs a partir da concentração molar das reações especificadas ou a partir de uma abordagem de temperatura para atingir o equilíbrio químico (ASPEN TECHNOLOGY INC, 2000).

4.3.3 Modelos Cinéticos

Entre todos os tipos de modelos de reator, os modelos cinéticos são certamente a abordagem de modelagem mais preditiva porque podem prever a rapidez com que os reagentes são consumidos e os produtos são formados, a rapidez com que o equilíbrio químico é alcançado, a influência de um catalisador e os mecanismos importantes de acordo com quais reações ocorrem (AHMED et al., 2015). Apesar de ser mais preditivo, a dificuldade em encontrar dados confiáveis e suficientes para a cinética das reações de pirólise de biomassa dificulta a aplicação generalizada de tais modelos. Assim, os modelos cinéticos são mais comumente usados para outros processos termoquímicos, como a gaseificação, nos quais já contém esses dados por ser um processo mais consolidado.

Os modelos cinéticos requerem dados de cinética química, como taxas de reação e constantes de taxa (NIKOO; MAHINPEY, 2008). No simulador, os blocos de reator mais apropriados para modelagem de pirólise seriam o modelo de reator de tanque agitado contínuo, bloco *RCSTR* e o modelo de reator tubular do tipo pistão, bloco *RPLUG*. Ambos os módulos podem modelar reatores de uma, duas ou três fases, considerar a influência de catalisadores e dimensionamento, além de aplicar sub-rotinas em Fortran para inserir equações cinéticas para reações específicas.

O *RCSTR* assume uma mistura perfeita no reator (ASPEN TECHNOLOGY INC, 2000), e é adequado para a modelagem de leitos de reatores (AHMED et al., 2015), enquanto o *RPLUG* assume uma mistura perfeita na direção radial e sem mistura na direção axial (ASPEN TECHNOLOGY INC, 2000).

4.3.4 Outros tipos de reatores

Além dos blocos de reator acima mencionados, outros módulos de reator também podem ser utilizados para a simulação de certos fenômenos do processo de pirólise, como o modelo de reator estequiométrico – *RSTOIC*. Além disso, blocos definidos pelo usuário também podem ser configurados, em que uma sub-rotina Fortran pode ser escrita para calcular os valores das correntes de saída com base nos fluxos de entrada e em parâmetros especificados (ASPEN TECHNOLOGY INC, 2000).

4.3.5 Aplicações de blocos de reatores no simulador Aspen Plus®

As simulações de pirólise geralmente combinam dois ou mais blocos de reator para modelar as diferentes etapas do processo. Considerando a escassez de simulações de pirólise e por ser um precursor da gaseificação (aplica uma maior variedade de blocos de reator), foram escolhidos dois exemplos de simulações em sistemas de

gaseificação para demonstrar, de maneira mais breve, as aplicações de todos os blocos de reator acima mencionados. A apresentação destes trabalhos nesta seção é essencial para demonstrar como as simulações do processo de pirólise estão sendo estudadas.

(DAMARTZIS; MICHAÏLOS; ZABANIOTOU, 2012) realizaram um estudo de um pequeno sistema combinado de gaseificação de biomassa de calor e energia (CHP), que consistiu em um gaseificador de leito fluidizado, um sistema de limpeza de gás e um motor de combustão interna. O trabalho combinou diferentes blocos de processo no Aspen Plus® para modelar com precisão as etapas do processo. No diagrama de fluxo do simulador, a secagem de biomassa foi realizada em um reator *RSTOIC*. Em relação às reações de pirólise, foi feita uma suposição de desvolatilização instantânea, o que implicava que a cinética da pirólise poderia ser negligenciada. Assim, a pirólise foi realizada em um bloco *RYIELD*, assumindo uma conversão de 20 % m/m da biomassa original em bio-óleo, composta por 60 %, 20 % e 20 % de benzeno, tolueno e naftaleno, respectivamente. A formação de voláteis foi realizada num bloco de reator *RGIBBS*, assumindo que tais reações seguiram o equilíbrio químico. Um *RCSTR* foi utilizado para simular o comportamento do leito fluidizado, assumindo que existia uma mistura perfeita de gás no reator. Finalmente, a gaseificação de carvão foi simulada em um bloco de reator *RGIBBS*, no qual os parâmetros hidrodinâmicos, como a velocidade superficial e os espaços vazios do leito, bem como parâmetros cinéticos foram considerados constantes e não foram incluídos no modelo. O modelo de simulação foi validado em dados experimentais que foram obtidos em um gaseificador de leito fluidizado borbulhante em escala piloto, no qual foram atingidos desvios entre 2,1 % e 8,0 %. Uma análise de sensibilidade também foi feita para investigar a influência da temperatura e da relação equivalente de ar, no qual os rendimentos máximos foram alcançados a 750 °C e a relação de equivalência (ER) foi igual a 0,2.

(ABDELOUAHED et al., 2012) desenvolveram um modelo de gaseificação de biomassa em um reator de leito fluidizado duplo (DFB) acoplado as sub-rotinas de Fortran no Aspen Plus®. Os autores dividiram os fenômenos de gaseificação em pirólise de biomassa, reações secundárias e combustão de carvão, e validaram os resultados da simulação com dados experimentais para duas tecnologias DFB. A etapa de secagem de biomassa foi simulada em um bloco de trocador de calor, no qual o teor de umidade da biomassa seca foi estabelecido por um cálculo em Fortran. Na etapa de pirólise, foi utilizado um bloco *RYIELD*, no qual correlações simplificadas de rendimento mássico, em função da temperatura do reator foram implementadas por

meio de um arquivo externo em Fortran. Para as reações secundárias, um mecanismo cinético semi detalhado foi implementado em um *RPLUG* adiabático para modelar os fenômenos apropriados. Finalmente, assumiu-se que a combustão de carvão resultou em C, O₂ e H₂. Os rendimentos dessas espécies foram calculados por uma sub-rotina em Fortran a partir da análise elementar, que foi implementada em um bloco definido pelo usuário. Os modelos desenvolvidos foram validados com sucesso, demonstrando a adequação das correlações de pirólise e os dados cinéticos semi detalhados. A única preocupação do autor foi que as frações molares de CO, CO₂ e H₂ eram sensíveis à cinética da reação de *water-gas shift* (*WGSR*), o que indica a necessidade de investigações mais detalhadas das correlações cinéticas da reação *WGSR*.

Dado os exemplos de simulação acima descritos, a seleção do bloco de reator depende principalmente da informação disponível para a simulação de pirólise. Por esse motivo, todos os resultados de caracterização devem ser inseridos, aproximando-se mais da realidade.

4.4 Metodologia de simulação baseada nas caracterizações elementar e imediata

As simulações das operações unitárias envolvidas na produção de bio-óleo e biochar foram realizadas por meio do simulador Aspen Plus® V8.6, a qual é uma ferramenta computacional que tem sido muito utilizada na indústria de processos químicos. Esta ferramenta permite prever o comportamento de um processo a partir dos balanços de massa e energia, e também a partir das relações de equilíbrio e reações químicas.

O estudo termodinâmico, um dos objetivos específicos desta dissertação de mestrado, engloba a parte de escolha do melhor modelo termodinâmico para simular o processo desejado. Portanto, é de fundamental importância que o modelo termodinâmico seja escolhido com muita cautela para que não haja previsões errôneas de resultados. Dessa forma, a partir da simulação estudada, da literatura e também das recomendações do simulador para processos termoquímicos, encontrou-se que o melhor modelo termodinâmico para prever o processo de pirólise é a equação cúbica de estado de Peng-Robinson com a função alfa Boston-Mathias (PR-BM), e este foi utilizado para estimar todas as propriedades físicas dos componentes convencionais no processo de pirólise (RAMZAN et al., 2011). As propriedades termodinâmicas estudadas englobam entalpia e energia livre de Gibbs.

O estado de referência escolhido na determinação das propriedades termodinâmicas é a temperatura ambiente (25 °C) e 1 atm de pressão. O software Aspen Plus® faz uso

da energia padrão de formação (*DHFORM*) e da energia livre de Gibbs de formação (*DGFORM*) para calcular entalpias e energia livre de Gibbs. Como nesse processo utilizam-se sólidos (biomassa), o calor padrão de formação de sólidos (*DHSFRM*) e a energia livre de Gibbs para sólidos (*DGSFRM*) são os dados utilizados.

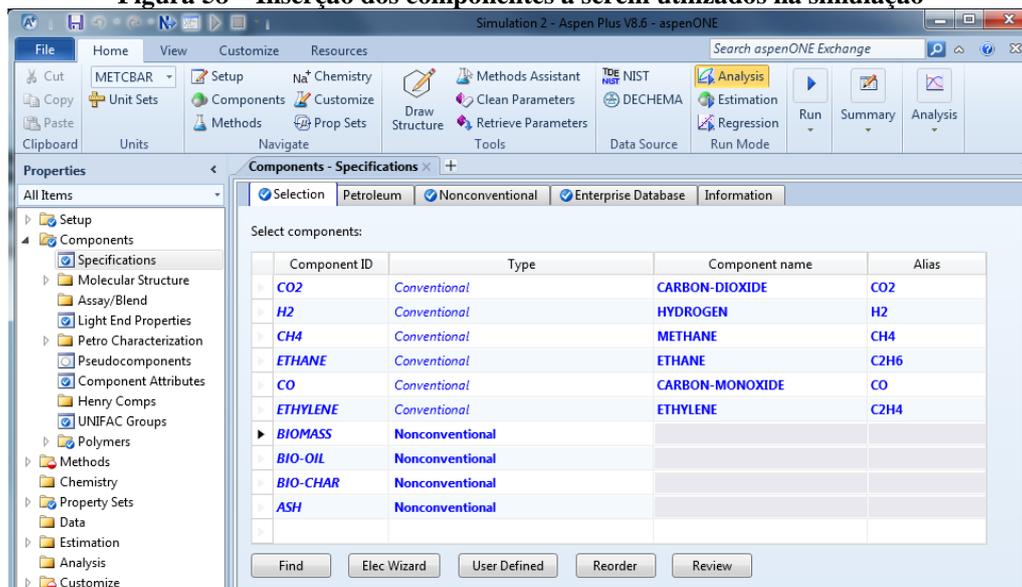
Em primeiro lugar, definir o modelo certo a ser usado na simulação é um requisito essencial. Para este tipo de processo que está usando sólidos como fonte de matéria-prima, é recomendável que a categoria de “*Sólidos*” seja escolhida. Neste caso, existem duas opções para trabalhar com o modelo de Sólidos: “Sólidos com Unidades em Inglês” ou “Sólidos com Unidades Métricas”. O modelo “Sólidos com unidades métricas” foi escolhido para esta simulação do processo de pirólise.

Algumas considerações e suposições tiveram que ser realizadas nas simulações. A simulação inclui etapas de secagem e pirólise de bagaço de cana-de-açúcar, no qual o reator opera em estado estacionário e é isotérmico. As cinzas foram consideradas inertes. A perda de calor do pirolisador foi negligenciada. As simulações foram baseadas em várias simulações encontradas na literatura.

4.4.1 Inserção dos componentes

No simulador Aspen Plus®, para iniciar a simulação do processo de pirólise, os componentes convencionais e não convencionais (fonte de biomassa, bio-óleo, biochar e cinzas) (Figura 58) e suas propriedades devem ser inseridos na aba de Propriedades (*Properties tab*). Os componentes convencionais (*conventional*) constam na base de dados do simulador, as quais tem suas propriedades conhecidas, já os não convencionais são os componentes que não constam na base de dados do simulador Aspen Plus®, necessitando informar todas as suas propriedades, por meio das caracterizações realizadas.

Figura 58 – Inserção dos componentes a serem utilizados na simulação



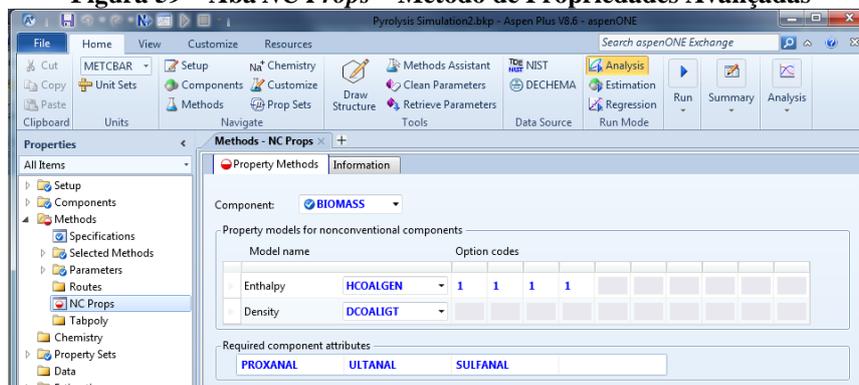
Fonte: Elaborado pela autora

Vale ressaltar que para fazer a inserção dessa maneira, deve-se primeiramente ter realizado as caracterizações da matéria-prima e dos produtos obtidos de alguma forma, seja experimentalmente ou pela literatura.

4.4.2 Escolha do modelo termodinâmico

Em um segundo momento, o próximo passo é a seleção do método termodinâmico na aba de Métodos (*Methods tab*), para executar a simulação. Devido à presença de componentes não convencionais (sólidos heterogêneos) na simulação, o cálculo das propriedades da biomassa deve ser realizado pelo método de propriedades avançadas (denominado “*NC Props*”, Figura 59). Portanto, nesta parte da simulação, a aba *NC Props* requer o tipo de modelo apropriado para cálculos das propriedades físicas entalpia e densidade dos componentes não convencionais, que não entrem em equilíbrio químico ou de fase. O Aspen Plus® faz uso das características dos componentes para representar componentes não convencionais e calcular suas propriedades físicas.

Figura 59 – Aba *NC Props* – Método de Propriedades Avançadas



Fonte: Elaborado pela autora

Dependendo do tipo de método escolhido, o simulador pode exigir dados da análise imediata (PROXANAL), análise elementar (ULTANAL) e análise de enxofre (SULFANAL) para cálculos de entalpia (Figura 59). Na mesma aba existe uma caixa de texto, na qual os "códigos de opção" podem ser inseridos. Esta opção serve para definir como o método escolhido calcula alguns parâmetros (calor de combustão, calor padrão de formação, capacidade calorífica e entalpia) para os componentes não convencionais.

4.4.2.1 Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar

Dessa forma, para esta simulação, foi escolhido o método *HCOALGEN* (*General Coal Enthalpy model*), que é o modelo geral para calcular entalpia de matéria-prima, como o carvão. Como não há nenhum modelo específico para biomassa, este é o que mais se aproxima. Esse modelo inclui várias correlações para determinar calor de combustão, calor de formação e capacidade calorífica.

O calor de combustão de carvão no modelo *HCOALGEN* é um valor de poder calorífico superior, o qual é expresso em Btu/lb de carvão em uma base seca, livre de minerais. A norma ASTM D5865-07a define condições padrões para medir o poder calorífico superior (anteriormente a norma ASTM D-2015 usava as mesmas condições). A pressão inicial de oxigênio é de 20 a 40 atmosferas. Os produtos estão na forma de cinzas; água líquida; e CO_2 , SO_2 e NO_2 gasosos. Para calcular o poder calorífico inferior, faz-se uma dedução do calor latente de vaporização da água. Os valores de calor de combustão são convertidos de volta a uma base seca, contendo material mineral, com uma correção para o calor de combustão da pirita.

As correlações do calor de combustão foram avaliadas pelo Instituto de Tecnologia de Gás (IGT) (IGT, 1976).

Para esse modelo, há 07 opções sobre como o calor de combustão deve ser calculado. Os possíveis métodos de cálculo são os seguintes: Correlação de Boie (1); Correlação de Dulong (2); Correlação de Grummel e Davis (3); Correlação de Mott e Spooner (4); Correlação IGT (5); Valor inserido pelo usuário (6); Correlação IGT revisada (7). Dependendo do método de cálculo escolhido, coloca-se o número do método desejado na aba dos códigos de opção, já mencionado anteriormente. O campo de ajuda (*HELP*) do Aspen Plus® contém todas as correlações e valores dos parâmetros para serem utilizados. Para este método, optou-se por utilizar o método 6, inserindo o próprio valor conhecido do calor de combustão do bagaço, definido pelo simulador como *HCOMB* (*Heat of Combustion*).

Para o calor de formação padrão há 02 opções de métodos de cálculo: Correlação baseada no calor de combustão (1); e Correlação direta (*HFC*) (2). A opção 01 foi escolhida.

A opção 01 é baseada na suposição de que a combustão resulta na oxidação completa de todos os elementos, exceto o enxofre sulfático e as cinzas, que são considerados inertes. Os coeficientes numéricos são combinações de coeficientes estequiométricos e calor de formação para CO_2 , H_2O , HCl e NO_2 a 298,15 K.

Para a capacidade calorífica também existem duas correlações: Correlação de Kirov (1); e Equação cúbica de temperatura (2). A primeira opção foi escolhida.

A correlação de Kirov (1965) (KIROV, 1965) considera o carvão uma mistura de umidade, cinzas, carbono fixo e material volátil primário e secundário. Material volátil secundário é qualquer material volátil até 10 % em uma base seca, sem cinzas; sendo primário o material volátil restante. A correlação desenvolvida por Kirov trata a capacidade calorífica como uma soma ponderada das capacidades caloríficas dos constituintes. Essa correlação calcula a capacidade calorífica em $\text{cal/g}^\circ\text{C}$.

Por fim, para cálculo da entalpia, a opção 01 foi a escolhida: elementos nos estados padrões a 298,15 K e 1 atm.

Ainda nesta etapa, para o cálculo da densidade do bagaço, utiliza-se o método *DCOALIGT*, o qual fornece a densidade real em base seca. Para isto, faz uso das análises imediata e de enxofre. Esse modelo é baseado nas equações de IGT (*Institute of Gas Technology*, 1976) (IGT, 1976).

A equação para o HODM é satisfatória para uma ampla gama de teores de hidrogênio. O desvio padrão dessa correlação para um conjunto de 190 pontos coletados pela IGT da literatura foi de $12 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$. Os pontos são essencialmente uniformes em todo o intervalo. Isto é equivalente a um desvio padrão de cerca de 1,6 % para um carvão com um teor de hidrogênio de 5 % (IGT, 1976).

4.4.3 Simulação (Simulation tab)

Depois de preencher todos os parâmetros necessários na aba de propriedades, o próximo passo é o ambiente de simulação (*Simulation tab*). É importante certificar-se de iniciar a plataforma de simulação usando o modelo pré-definido de sólidos com unidades inglesas, uma vez que o processo de pirólise funciona como uma matéria-prima sólida nesse caso.

Na aba de simulação, depois de projetar o processo, o simulador solicita as especificações de fluxo de entrada. É possível escolher qual tipo de classe de fluxo a

simulação deve considerar. Normalmente, a classe de fluxo padrão corresponde a um único subconjunto *MIXED*. No entanto, como componentes convencionais e não convencionais, que apresentam distribuição de tamanho de partícula (*PSD – Particle Size Distribution*), estão presentes, optou-se por utilizar uma classe de fluxo denominada “*MIXNCPSD*”. Essa classe de fluxo permite que haja três subcorrentes: *MIXED* (mistura de componentes convencionais que atingem equilíbrio de fase), *CI Solid* (sólidos convencionais que não participam no equilíbrio de fase), e *NC Solid* (sólidos não convencionais – não participam do equilíbrio de fase).

A temperatura, pressão e o fluxo de massa da corrente de biomassa são configurados na aba *NC Solid*.

Essas simulações tiveram como base os dados de caracterização do bagaço de cana-de-açúcar reportados no Capítulo 3. O bagaço de cana-de-açúcar foi inserido no simulador na aba *NC Solid* com base nas análises imediata (Figura 19) e elementar (Figura 20). Além disso, como esta simulação contém sólidos, há um espaço para preencher com o *PSD* (Tabela 15) da matéria-prima sólida também na aba *NC Solid*. Todas essas informações são definidas na aba de fluxo de entrada de biomassa. Na mesma aba *NC Solid* existe também a possibilidade de inserir as características dos componentes, que no caso faz menção aos resultados de suas análises imediata (*PROXANAL*), elementar (*ULTANAL*) e de enxofre (*SULFANAL*). Em primeiro lugar, a aba de *PROXANAL* (Figura 19) solicita a inclusão dos valores (% base seca) de umidade, carbono fixo, material volátil e cinzas.

Posteriormente, a análise elementar (*ULTANAL*) (Figura 20) estabelece os valores de cinzas, carbono, hidrogênio, nitrogênio, cloro, enxofre e oxigênio da matéria-prima. Por fim, *SULFANAL* (Figura 20) preenche os espaços para valores de enxofre pirítico, sulfático e orgânico. Nessa dissertação, considerou-se apenas como enxofre geral.

Dessa forma, o bagaço de cana-de-açúcar tem suas características inseridas e é inserido no simulador como um componente do tipo não convencional, no qual exige todas essas informações mencionadas anteriormente. Além do bagaço, as cinzas, o bio-óleo e o biochar também tiveram de ser inseridos como componentes não convencionais.

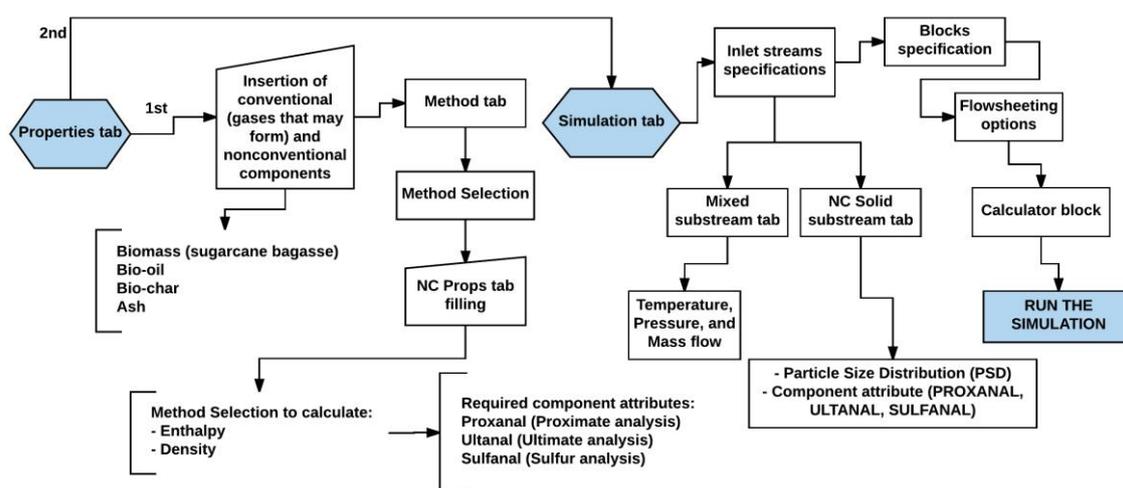
No caso dos produtos, as caracterizações são inseridas nas configurações do reator, na aba de *Component Attributes*.

O próximo passo é a especificação dos blocos de operação a serem utilizados, que podem conter operações de secagem, reatores e outras operações unitárias. Os blocos de reator, os módulos mais importantes nessa simulação, são descritos na seção 4.3.

O último item que deve ser considerado ao realizar a simulação de um processo de pirólise neste simulador é a utilização de um bloco de cálculo para controlar os parâmetros que podem variar ao longo da simulação. A este respeito, algoritmos em linguagem Fortran são necessários para introduzir as correlações dos parâmetros a serem variados para obter melhores rendimentos dos produtos desejados. Para a eliminação de água da biomassa e a sua decomposição foram utilizados esses blocos de cálculo.

Assim, a Figura 60 ilustra as etapas que foram descritas nesta seção.

Figura 60 – Fluxograma da metodologia de simulação do processo de pirólise



Fonte: Elaborado pela autora

4.5 Simulação do Processo baseada nas caracterizações elementar e imediata

Neste contexto previamente demonstrado, este trabalho tem como objetivo investigar o efeito de algumas condições operacionais na produção de bio-óleo por meio do processo de pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar, por simulação computacional na plataforma Aspen Plus®. Um planejamento fatorial de 2^3 (análises de sensibilidade) foi aplicado para identificar fatores estatisticamente significativos, avaliar a magnitude dos efeitos e as possíveis interações entre os parâmetros de entrada, avaliando a influência da temperatura, pressão e teor de umidade nas produções, conversões e composições dos produtos finais.

Para essa simulação, fez uso da abordagem do método de equilíbrio termodinâmico.

A abordagem do método de equilíbrio termodinâmico foi utilizada devido ao fato deste método ser capaz de executar o processo quando não há muitos dados conhecidos sobre o processo, mas consegue simular, mesmo que haja algumas simplificações. Esta abordagem pode prever satisfatoriamente como os gases são produzidos. No entanto, para o rendimento de líquidos, não prevê com alta precisão, uma vez que as reações de produção de líquidos não seguem rigorosamente o equilíbrio químico. Apesar disso, a simulação obtida é importante para demonstrar a influência geral de temperatura, pressão e o teor de umidade no processo de pirólise.

As condições de operação foram 500 ° C e 1 atm, as quais foram definidas como padrão para iniciar a simulação, uma vez que a pirólise rápida ocorre a esta temperatura.

O método termodinâmico utilizado foi a equação cúbica de estado de Peng-Robinson com função alfa Boston Mathias (PR-BM), como já foi mencionado. Este método foi escolhido porque é o método mais recomendado e utilizado na literatura para prever melhores resultados quando se trata de processos termoquímicos.

Para a simulação desse processo considerou-se que o reator utilizado era isotérmico. Sendo assim, o teor de umidade presente na biomassa não afeta a temperatura do reator. Consequentemente, há uma pequena variação nos rendimentos dos produtos.

O biochar, produto sólido obtido no processo de pirólise, foi definido como cinzas e carbono fixo, de acordo com a análise imediata da biomassa. Todo conteúdo de cinzas e carbono fixo presentes no bagaço de cana-de-açúcar foi convertido em biochar.

As etapas de secagem e decomposição da biomassa foram feitas por meio de blocos de cálculo, com códigos em Fortran. A biomassa foi seca até atingir 10 % (m/m) de umidade.

O processo de decomposição é a conversão de um componente não convencional no simulador (bagaço de cana-de-açúcar) em componentes convencionais, levando em consideração todos os dados da análise imediata, elementar e de enxofre (Figura 19 e Figura 20).

Este processo de decomposição é necessário uma vez que os blocos do reator não podem realizar cálculos de equilíbrio de fase e equilíbrio químico com componentes não convencionais.

As análises de caracterização realizadas para o bagaço de cana-de-açúcar, adquirido para essa dissertação, foram utilizadas nas simulações.

Para essa simulação, baseada nas caracterizações elementar e imediata, um planejamento fatorial de 2^3 (análise de sensibilidade) foi realizado para avaliar a influência da temperatura (T), pressão (P) e teor de umidade (MC – *moisture content*) no rendimento, conversão e composições do produto final. Os níveis (mínimo, -1 e máximo, 1) que foram considerados nas análises de sensibilidade são especificados na Tabela 29.

Tabela 29 – Níveis do planejamento experimental realizado

VARIÁVEL	Níveis	
	-1	+1
T (°C)	250	500
P (atm)	1	5
MC (%)	10	25

Nas análises de sensibilidade, para avaliar o efeito individual de um parâmetro, este fator é variado ao longo do intervalo dado na Tabela 29, enquanto os outros permanecem constantes de acordo com o caso base. Sendo assim, as simulações foram avaliadas de acordo com o planejamento experimental exposto na Tabela 30.

Tabela 30 – Planejamento experimental realizado para simulação

T	P	MC
250	1	10
500	1	10
250	5	10
500	5	10
250	1	25
500	1	25
250	5	25
500	5	25

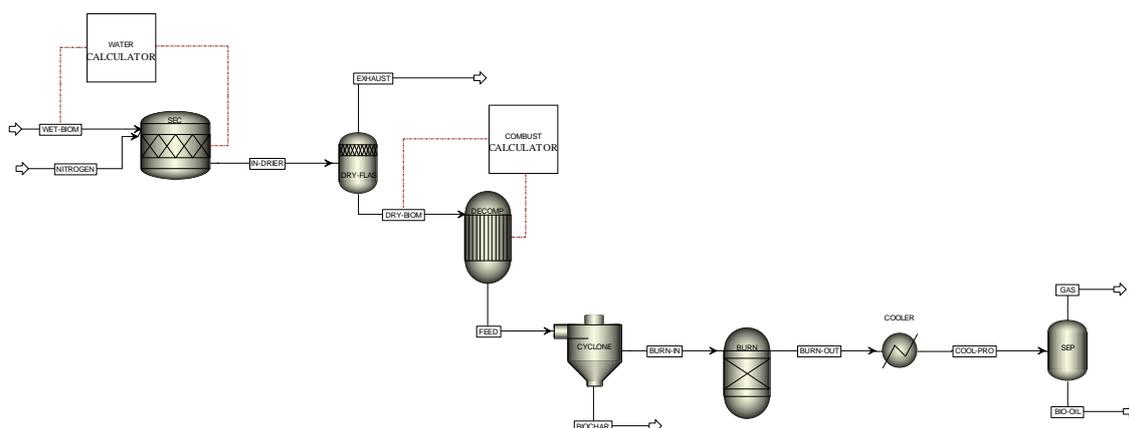
O planejamento fatorial 2^3 consistiu em 08 execuções dos níveis mostrados na Tabela 30. As análises estatísticas foram realizadas no software *Statistica 7.0*, com nível de confiança de 95,0 %.

O rendimento dos produtos foi calculado de acordo com a Equação 40.

$$Rendimento \% = \frac{massa_{produtos}(kg)}{massa_{biomassa\ seca\ (10\% H_2O)}(kg)} \quad \text{Equação 40}$$

Os principais parâmetros de saída foram *syngas* (H₂ e CO), CO₂, H₂O, benzeno, tolueno e naftaleno (componentes modelo para representar o bio-óleo) em % mássica em base seca. A Figura 61 traz o fluxograma do simulador para essa simulação.

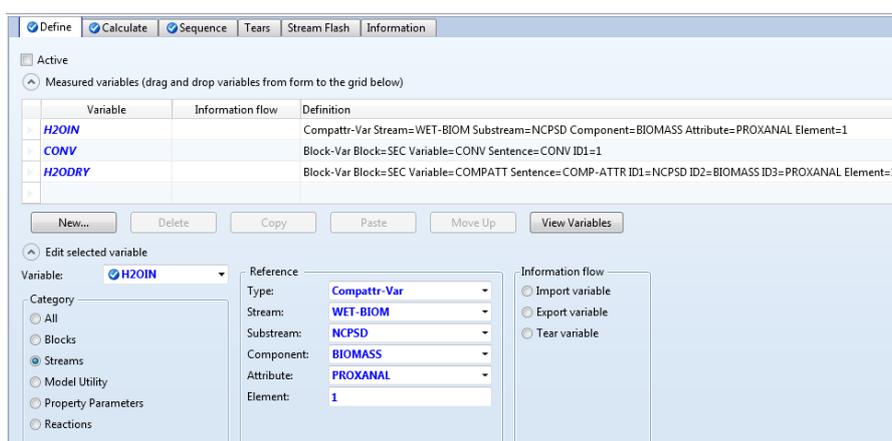
Figura 61 – Fluxograma do processo de pirólise simulado no simulador Aspen Plus®



Fonte: Elaborado pela autora no simulador Aspen Plus® V8.6

A etapa de secagem do bagaço de cana-de-açúcar inclui os blocos SEC (RStoic) e DRY-FLAS (FLASH2). O SEC é um bloco RStoic para simular a conversão de parte da biomassa em água pelo contato da biomassa com uma corrente de nitrogênio, representada pela corrente NITROGEN. O DRY-FLAS é um bloco do tipo FLASH2, que tem a função de realizar a separação da corrente IN-DRIER, entre a biomassa seca (DRY-BIOM) e a mistura que contém o teor de umidade removido e nitrogênio (EXHAUST). A vazão da corrente WET-BIOM é de 2 kg/h e a NITROGEN é de 10 kg/h. O bloco SEC necessita de um bloco de cálculo (*Calculator*) para remoção da umidade presente no bagaço. Para isso, definir as variáveis no bloco de cálculo WATER, como pode ser visto na Figura 62.

Figura 62 – Bloco de cálculo (*Calculator*) para remoção da umidade presente na biomassa



Fonte: Elaborado pela autora no simulador Aspen Plus® V8.6

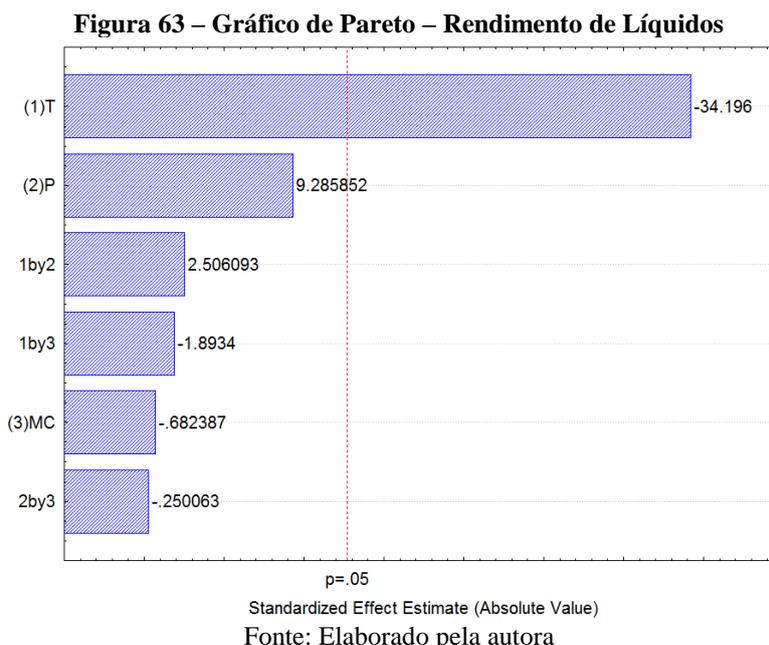
Na segunda aba (*Calculate*) (Figura 62) é o local onde se descrevem as equações em linguagem Fortran. A terceira aba (*Sequence*) define quando esse bloco de cálculo deve ser executado.

A etapa de pirólise inclui os blocos DECOMP, CYCLONE e BURN. O DECOMP é um bloco RYield para converter a corrente não convencional DRY-BIOM em componentes convencionais (FEED). Os rendimentos do bloco DECOMP são configurados por um bloco de cálculo COMBUST, o qual utiliza os resultados da caracterização elementar do bagaço de cana-de-açúcar (Figura 20). O bloco seguinte, CYCLONE, separa o biochar dos gases. O bloco BURN é um bloco RGibbs que realiza a pirólise da corrente BURN-IN. O bloco BURN produz o fluxo BURN-OUT, que deve entrar na etapa de resfriamento da corrente por um COOLER, para que assim os líquidos sejam produzidos pelo processo de condensação. Após o resfriamento, o bloco SEP (FLASH2) realiza a separação entre líquidos (bio-óleo) e gases.

4.5.1 Resultados e Discussão

A partir da simulação realizada (Figura 61), criou-se um gráfico de Pareto (Figura 63), no qual pôde-se avaliar que somente a temperatura (T) é significativa para o intervalo de confiança de 95 %. A Figura 63 também demonstra que a pressão e a combinação entre temperatura e pressão têm um efeito positivo na produção de líquidos, enquanto que a temperatura, o teor de umidade, a combinação entre temperatura e umidade, e a combinação entre pressão e umidade têm um efeito negativo.

Pela temperatura ter um efeito negativo sobre o rendimento dos produtos líquidos, demonstra-se que quanto maior for a temperatura, menor será o rendimento obtido de produtos líquidos. Isso é decorrente, provavelmente, devido às reações que são afetadas pela temperatura, uma vez que segundo (UZUN; PÜTÜN; PÜTÜN, 2006), o rendimento máximo de bio-óleo pode ser alcançado em uma faixa de temperatura entre 400 e 550 °C. Altas temperaturas promovem reações secundárias de decomposição, fazendo com que o rendimento dos gases aumente, reduzindo, conseqüentemente, o rendimento de bio-óleo e biochar (AKHTAR; SAIDINA AMIN, 2012).



A pressão (P) não é uma variável significativa para o intervalo de confiança de 95 %, mas apresenta efeito positivo, quando avaliada individualmente e o objetivo é a obtenção de produtos líquidos. No entanto, pôde-se verificar que, entre todos os fatores, a pressão é o segundo fator mais significativo.

O teor de umidade (MC) não demonstrou ser significativo para o intervalo de confiança de 95 %, e tem um efeito negativo sobre os rendimentos líquidos, uma vez que um maior teor de umidade tende a diminuir a temperatura do reator. Porém, uma vez que o reator é isotérmico, o teor de umidade não foi um fator significativo na simulação. (AKHTAR; SAIDINA AMIN, 2012) verificaram que altos teores de umidade diminuem os rendimentos de bio-óleo, pois essa característica faz com que os reatores exijam mais energia para manter a temperatura, além de fazer com que reduza as taxas de aquecimento do reator. Porém, é importante enfatizar que a biomassa precisa conter certa quantidade de umidade, pois a água age como reagente para alguns compostos da biomassa, além de agir como meio de transferência de calor, facilitando o processo de pirólise.

A combinação de temperatura e pressão elevadas pode facilitar a obtenção de altos rendimentos líquidos, tendo um efeito positivo sobre o processo. Entretanto, a combinação de utilização de altas temperaturas e altos teores de umidade pode causar a diminuição dos rendimentos líquidos, apresentando um efeito negativo para o processo.

Além disso, a combinação de pressões e teores de umidade elevados também pode causar a diminuição dos rendimentos líquidos, apresentando um efeito negativo.

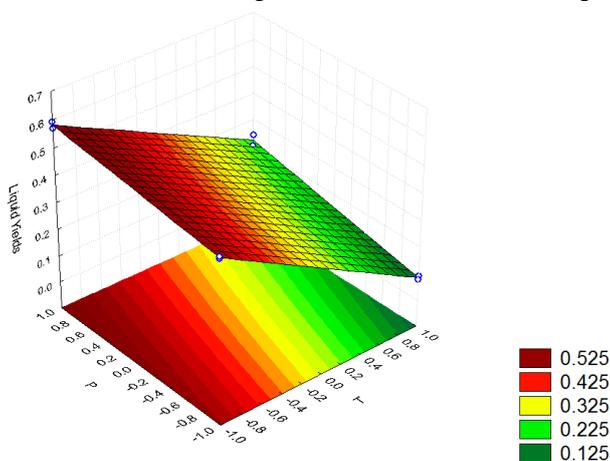
No entanto, essa combinação de condições operacionais apresenta um efeito negativo menor em comparação ao uso de altas temperaturas e teores de umidade.

Diante da visualização do gráfico de Pareto, também pode-se concluir que os efeitos positivos para o processo estão relacionados ao uso de altas pressões, e a combinação de altas temperaturas com altas pressões.

Por outro lado, efeitos negativos são observados quando utiliza-se: altas temperaturas, combinação de altas temperaturas e altos teores de umidade, altos teores de umidade, e a combinação de altas pressões e altos teores de umidade.

Para uma melhor avaliação e visualização das conclusões encontradas, um gráfico de superfície (Figura 64) foi criado.

Figura 64 – Gráfico de superfície – Rendimento de Líquidos



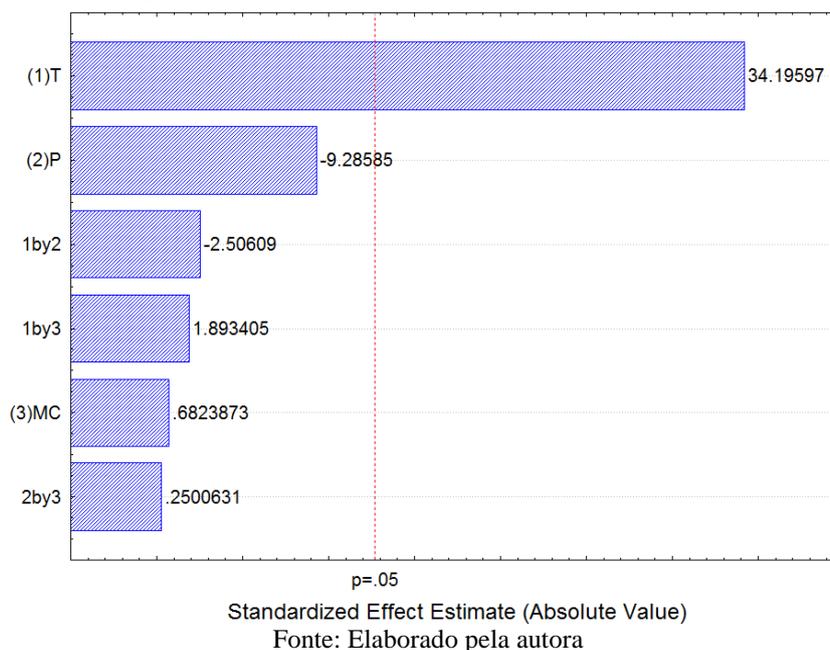
Fonte: Elaborado pela autora

Este gráfico de superfície (Figura 64) mostra qual combinação traz as melhores condições operacionais que podem fazer com que o rendimento dos produtos líquidos aumente.

À vista disso, pode-se afirmar que moderadas temperaturas combinadas com altas pressões promove maiores rendimentos de produtos líquidos.

Em relação aos produtos gasosos, também foi possível avaliar quais condições operacionais e suas combinações trariam efeitos positivos ou negativos para o processo, determinando as variáveis de influência no rendimento de gases (Figura 65).

Figura 65 – Gráfico de Pareto – Rendimento de Gases



Consequentemente, pôde-se observar que assim como foi apresentado para os produtos líquidos, somente a temperatura (T) apresentou ser significativa para o intervalo de confiança de 95 %. Porém, ao contrário do que foi apresentado para os líquidos, a temperatura demonstrou ter um efeito positivo sobre os rendimentos dos gases, demonstrando que quanto maior temperatura, maior rendimento dos gases. Isso provavelmente ocorre devido às reações no processo de pirólise serem altamente afetadas pela temperatura, sendo considerada a variável que tem maior influência no processo de pirólise, fazendo com que altas temperaturas promovam a formação de gases (AKHTAR; SAIDINA AMIN, 2012).

Assim como nos líquidos, a pressão (P) também não apresentou ser significativa para o intervalo de confiança de 95 %. Embora não ter apresentado ser significativa para um nível de confiança de 95 %, pode-se avaliar que, novamente, entre todos os fatores, a pressão apresentou ser o segundo fator mais significativo, com um efeito negativo sobre os rendimentos de gases, revelando um efeito ao contrário do que pôde ser observado para os líquidos. Um efeito similar foi observado por (BROIDO; NELSON, 1975), revelando também que altas pressões também podem promover a formação de sólidos.

O teor de umidade (MC) também não foi significativo para o intervalo de confiança de 95 %. Porém, esta variável demonstrou ter um efeito positivo sobre os rendimentos de gases. No entanto, o teor de umidade não foi um parâmetro significativo na análise porque o reator foi mantido isotérmico. (DOHERTY; REYNOLDS;

KENNEDY, 2009) também observaram que para teor de umidade de até 30 %, os principais gases não demonstraram variação significativa, apesar de apresentarem um leve aumento no rendimento.

A partir dos resultados obtidos, também foi possível comparar que a combinação de altas temperaturas e pressões pode causar a diminuição dos rendimentos de gases, apresentando efeito negativo para o processo.

A combinação de altas temperaturas e altos teores de umidade pode facilitar a obtenção de altos rendimentos de gases, também tendo um efeito positivo.

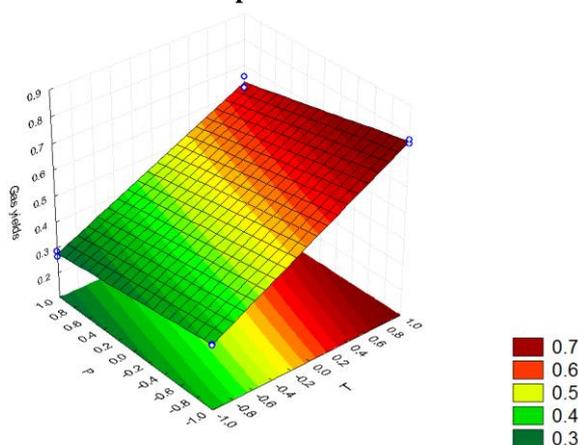
Outrossim, a utilização de altas pressões e teores de umidade elevados também pode facilitar a obtenção de altos rendimentos de gases (efeito positivo). No entanto, eles manifestam um efeito menor que a utilização de altas temperaturas e teores de umidade elevados.

Portanto, os efeitos positivos encontrados foram os seguintes: altas temperaturas, combinação de altas temperaturas com teores de umidade elevados, teores de umidade elevados considerados individualmente, e combinação de altas pressões com altos teores de umidade.

Já os efeitos negativos foram avaliados para as configurações: altas pressões, e a combinação de altas temperaturas e pressões.

Assim como foi avaliado para a obtenção de líquidos, um gráfico de superfície (Figura 66) também foi criado para avaliação da obtenção de gases.

Figura 66 – Gráfico de superfície – Rendimento de Gases

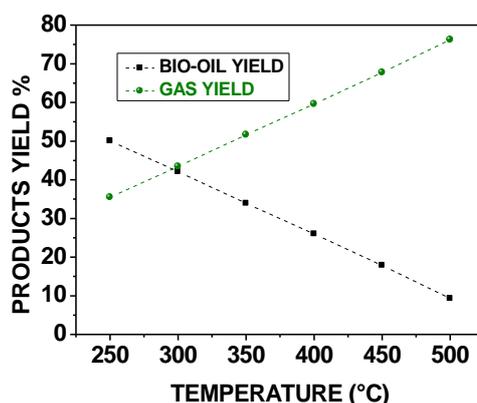


Fonte: Elaborado pela autora

Este gráfico de superfície (Figura 66) mostra as melhores configurações que aumentam o rendimento dos gases. Conseqüentemente, é visível que a utilização de altas temperaturas combinadas com baixos valores de pressão promove maiores rendimentos de gases.

Além destes resultados para avaliação dos efeitos que influenciam positivamente ou negativamente o processo de pirólise, também foi avaliado em forma de gráficos como os rendimentos dos produtos comportam-se em relação à temperatura (Figura 67) e pressão. Similarmente, verificou-se o comportamento dos 03 gases (CO, CO₂ e H₂) de maior proporção no processo de pirólise.

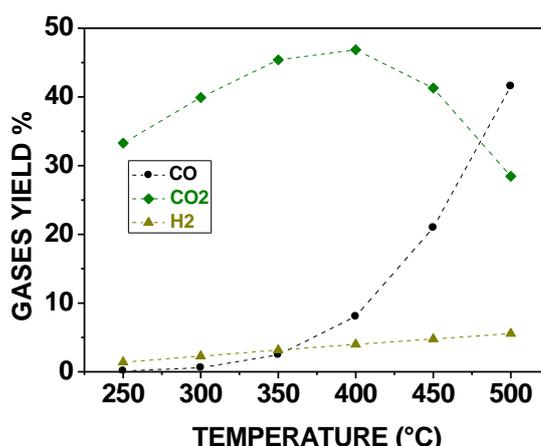
Figura 67 – Rendimentos dos produtos em relação à temperatura



Ao avaliar o gráfico de temperatura (Figura 67), pode-se verificar que a 500 °C os gases apresentaram rendimento de mais de 70 % (m/m). Por outro lado, para o rendimento dos líquidos (bio-óleo), a melhor opção neste caso foi a temperatura a 250 °C, com mais de 50 % de rendimento de líquidos (bio-óleo). Esse efeito é comprovado por diversos autores, como (LI et al., 2007), (DOHERTY; REYNOLDS; KENNEDY, 2009), (AKHTAR; SAIDINA AMIN, 2012), (KAN; STREZOV; EVANS, 2016), entre outros, afirmando que altas temperaturas promovem a diminuição do rendimento de bio-óleo, uma vez que as reações secundárias de craqueamento são iniciadas, promovendo a formação de gases.

Além disso, como os rendimentos dos principais gases comportam-se em relação à temperatura foi verificado por meio da Figura 68.

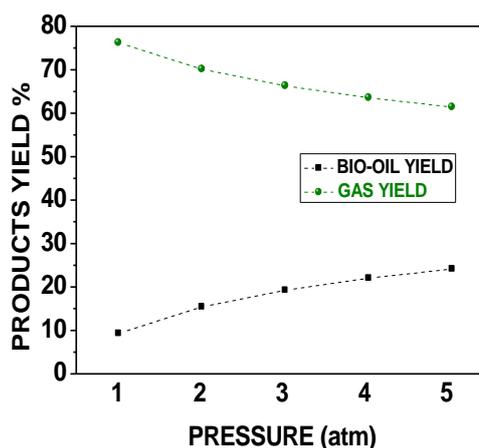
Figura 68 – Rendimento dos gases em relação à temperatura



Para os gases (Figura 68), pôde-se avaliar que houve um aumento de produção de CO, e o rendimento de CO₂ aumenta até 400 °C. Porém, após esse momento, ocorre sua diminuição. Para o hidrogênio, o rendimento aumenta, mas atinge rendimento de menos de 10 % (m/m), não apresentando grande relevância e modificações nas condições operacionais estudadas. Observações similares em relação ao comportamento dos gases com o aumento da temperatura foram verificadas por (DOHERTY; REYNOLDS; KENNEDY, 2009).

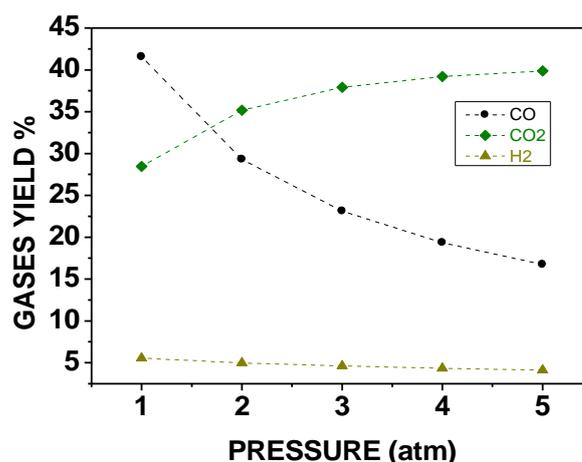
A influência da pressão também foi verificada para os produtos (Figura 69) e para os principais gases (Figura 70).

Figura 69 – Rendimentos dos produtos em relação à pressão



Nos gráficos de pressão para os produtos (Figura 69), observa-se que a 1 atm, quase 80 % (m/m) representa a produção de gases, e para pressões maiores, o rendimento diminui para 65 %. Em relação aos líquidos (bio-óleo): a melhor opção neste caso foi a utilização de pressões a 5 atm, demonstrando mais de 25 % (m/m) de rendimento de líquidos (bio-óleo).

Figura 70 – Rendimento dos gases em relação com a pressão



No caso dos principais gases (Figura 70), há diminuição do rendimento de CO e um aumento do rendimento de CO₂. Novamente, as pressões utilizadas não apresentaram grandes efeitos para o hidrogênio, diminuindo seu rendimento, atingindo menos de 5 % (m/m). Na literatura, os efeitos de pressão têm sido mais observados para avaliação do rendimento de sólidos (biochar).

4.6 Conclusões

A abordagem do método de equilíbrio termodinâmico pode prever os rendimentos dos gases de forma mais eficiente do que os rendimentos para os líquidos. Esta abordagem tem algumas simplificações, o que pode afetar a precisão do processo de pirólise rápida, com o objetivo de obter maiores rendimentos de líquidos.

Embora as simplificações feitas na abordagem do método de equilíbrio termodinâmico, ainda é uma análise interessante para investigar os comportamentos de temperatura e pressão no processo de pirólise rápida, quer era o objetivo desse capítulo, auxiliar os testes experimentais.

Além disso, este capítulo apresentou a metodologia para a simulação de processos de pirólise usando o simulador Aspen Plus®, trazendo informações relevantes para o aprimoramento do processo. É importante enfatizar o potencial das fontes de biomassa – especialmente o bagaço de cana-de-açúcar – para a produção de biocombustíveis, sendo um recurso confiável de energia renovável. Os biocombustíveis derivados de biomassa são, sem dúvida, mais acessíveis do que a energia derivada de combustíveis fósseis e, nesse contexto, existe a perspectiva de que a pirólise de biomassa se tornou competitiva em relação a outros métodos de produção de biocombustíveis.

Os resultados das simulações mostram o impacto das variáveis, bem como a interação entre eles e permitem a identificação de possíveis políticas operacionais que levem o processo a ter altas conversões e rendimentos no produto desejado.

Após uma investigação aprofundada sobre todo o processo, incluindo o discernimento das variáveis do processo que podem afetar a eficiência da produção, a pirólise da biomassa tem uma ótima oportunidade para se tornar uma alternativa vantajosa para alcançar um futuro sustentável por meio da produção de biocombustíveis.

Esse capítulo aborda os objetivos específicos 03 e 04 dessa dissertação.

Artigo previsto para esse capítulo:

- Simulação do processo de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar em Aspen Plus®, baseada nas análises elementar e imediata, utilizando o modelo de equilíbrio termodinâmico.

CAPÍTULO 5

PLANTA PILOTO DE PROCESOS TERMOQUÍMICOS

5 PLANTA PILOTO DE PROCESSOS TERMOQUÍMICOS

Esse capítulo aborda o que foi previsto para o objetivo específico 05, com algumas etapas adicionais (reinstalação e comissionamento da planta piloto de processos termoquímicos).

A planta piloto de processos termoquímicos que foi utilizada nessa dissertação de mestrado localiza-se no laboratório RAHOMA na FEQ/UNICAMP. Essa planta foi projetada pela empresa TERMOQUIP LTDA para processamento de bagaço de cana-de-açúcar, e a mesma já foi previamente utilizada para realização da tese de doutorado de (FIGUEROA, 2015), sob orientação da Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel. Porém, o enfoque foi a realização do processo de gaseificação (anteriormente denominada “Planta Piloto de Gaseificação”), com o objetivo de produzir gases (*syngas*) e não líquidos e sólidos. O foco da pesquisa realizada por (FIGUEROA, 2015) foi o processo de gaseificação em leito fluidizado em uma escala maior que a escala de laboratório (bancada), permitindo uma maior proximidade às escalas industriais, com o objetivo de produzir gases, principalmente o *syngas* (CO e H₂).

5.1 Remontagem da Planta Piloto

Para esta dissertação de mestrado, o objetivo foi adaptar essa planta de gaseificação (Figura 72 – seção 5.2) para também poder realizar pirólise rápida, visando à produção de bio-óleo (líquido) e biochar (sólido). Portanto, para que essa adaptação fosse possível, foi necessário verificar o estado em que a planta se encontrava. A planta estava em perfeito estado de funcionamento ao ser utilizada por (FIGUEROA, 2015), mas por motivos institucionais, a planta necessitou ser transferida para outro laboratório, onde houvesse uma melhor adequação para a mesma, além de saída de emergência, uma vez que trata-se de uma planta de porte médio (3 metros de comprimento x 3 metros de largura e 5 metros de altura) e que trabalha a altas temperaturas e pressões moderadas, e considerando que ela é operada dentro de um laboratório. A desmontagem e transporte da planta foram realizados por equipe contratada pela FEQ/UNICAMP. Após o acompanhamento da desmontagem e transferência para o outro laboratório, deu-se início na parte de remontagem.

Sendo assim, é importante destacar que ao ser transferida, a planta teve algumas de suas partes desconectadas e desinstaladas. Além disso, o novo laboratório não continha a infraestrutura necessária e, portanto, algumas instalações foram realizadas para que a planta piloto voltasse a funcionar, e estes itens são listados a seguir: a) parte hidráulica, que alimenta os 3 trocadores de calor que nela contém; b) parte elétrica, que

fornece energia externa para alguns equipamentos e acessórios: o painel de controle para controlar todas as temperaturas, as resistências que fornecem temperatura, os termopares para verificação das temperaturas pelo painel de controle, os motores/bombas para agitar o silo e para a rosca de alimentação e bombear água do reservatório para o vaporizador, e o compressor de ar para fornecer ar atmosférico para a planta, além de iluminação do novo laboratório; c) linha de gases, que conecta os cilindros de gases, que permanecem fora do prédio, até a central de gases, que deve permanecer ao lado da planta para alimentá-la com os gases necessários; d) abrigo de gases, que estava do lado externo do antigo laboratório, foi necessário realocá-lo; e) aquisição do cilindro de gás nitrogênio, que antes não era utilizado; f) flanges estavam desparafusados; g) resistências elétricas foram realocadas e reinstaladas, as quais são em formato de cabos encapados e encontram-se envoltas nas tubulações da planta por baixo da lã de vidro (fibra cerâmica) para isolamento térmico, e haviam sido removidas de 90 % da planta para que a planta fosse transportada sem danificá-las; h) isolamento térmico foi recolocado por ter sido removido para facilitar o transporte, uma vez que é feito de lã de vidro e causa incômodo ao entrar em contato devido a micro perfurações na pele; i) exaustão de gases foi transferida do antigo laboratório, na qual consiste em tubulações para enviar os gases produzidos no combustor catalítico para a atmosfera, e por fim j) construção de uma nova tubulação para conectar a tubulação de exaustão de gases à planta, devido à nova configuração e posição que a planta foi instalada no novo laboratório. Além desses itens, também foi necessário realizar uma limpeza na planta, pois havia bastante bagaço no silo de alimentação e resíduos nas tubulações (por exemplo: bio-óleo na forma pastosa grudado no reservatório de bio-óleo por ter sido deixado por um tempo na planta).

Baseado no que foi exposto acima, a planta piloto teve de ser comissionada do zero para que toda a sua montagem fosse realizada de forma correta. O novo laboratório que a recebeu não continha nenhuma dessas instalações que já constavam no antigo laboratório. À vista disso, foi necessária uma adequação do local, realizando todas as instalações necessárias, de todas as partes mencionadas acima para que a planta pudesse voltar a funcionar. A explicação detalhada de todas as partes, que foram necessárias a serem instaladas, consta na seção 5.4 desta dissertação.

5.2 Treinamento na Planta Piloto

O “treinamento” na planta piloto consistiu no comissionamento da mesma, pois ao realizar todas as etapas de preparo da planta, foi adquirido um conhecimento extenso

do processo em si. Conhecer todos os detalhes da planta e o que ela necessita para estar em perfeito funcionamento foi essencial para poder operá-la. No início, a planta exigiu alguns procedimentos primordiais: testes com injeção de ar e gases inertes para avaliação dos possíveis vazamentos e problemas operacionais que poderiam vir a acontecer (exemplo de vazamento no reator de reforma catalítica – Figura 71). Mistura de água com sabão foi utilizada para detecção desse vazamento. Essa etapa anterior aos testes experimentais foi necessária para que a planta pudesse ser ligada e ter todos os seus equipamentos funcionando de forma correta. Ao testar a ligação da planta pela primeira vez, foram notados problemas com 03 termopares dos 10 que ela contém. Sendo assim, houve a necessidade de solicitar a fabricação desses 03 termopares para que a planta pudesse ser testada novamente, uma vez que o controle de temperatura de todos os equipamentos é imprescindível para verificação de como a planta se comporta ao alimentá-la com bagaço. Ao receber os termopares, estes foram instalados e a planta pôde iniciar a operar com bagaço de cana-de-açúcar, após a conclusão de todos os testes de segurança.

Todas as etapas necessárias para deixar a planta pronta para funcionamento, juntamente com detalhes de todos os equipamentos que ela contém são demonstrados na seção 5.4.

Figura 71 – Detecção de vazamentos no reator de reforma catalítica



Fonte: Arquivo pessoal

5.3 Planta Piloto de Pirólise

Essa seção engloba todas as etapas de preparo da planta piloto, incluindo etapas de reinstalação e comissionamento da mesma. Além disso, constam todas as informações necessárias para o entendimento dessa planta piloto, com todo detalhamento dos equipamentos, além das formas de como ela foi operada e manuseada, garantindo o seu bom funcionamento.

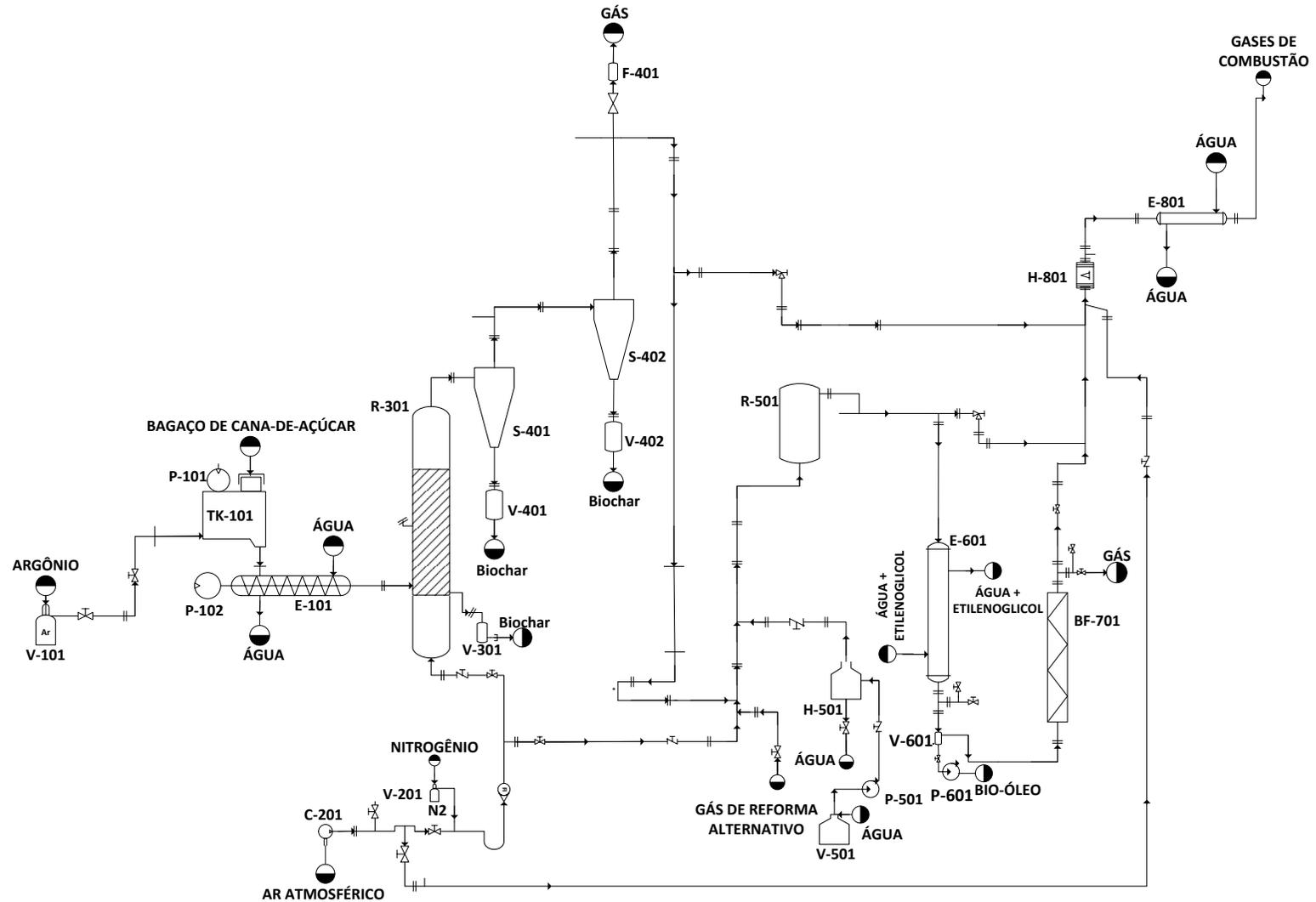
A planta piloto que foi projetada para realizar gaseificação também pode ser utilizada para realizar outros processos termoquímicos, como o processo de pirólise e a

combustão, por exemplo. Isso é possível de ser realizado uma vez que esses processos termoquímicos apresentam similaridade e versatilidade nos tipos de reatores que podem ser utilizados, além do processo de pirólise estar presente no início do processo de gaseificação, sendo as primeiras reações que ocorrem quando o material é submetido a temperaturas elevadas.

Levando isso em consideração, realizando algumas adaptações nessa planta piloto de “gaseificação” (Figura 72), torna-se possível realizar o processo de pirólise rápida. As diferenças entre esses dois processos estão relacionadas principalmente à temperatura trabalhada, tempo de residência, e o tipo de gás de fluidização utilizado no reator de leito fluidizado. Portanto, a primeira adaptação deu início nessa etapa. Outra diferença importante está relacionada ao reator de reforma catalítica, no qual foi utilizado por (FIGUEROA, 2015), com o objetivo de alcançar uma maior proporção e rendimento de gases. Porém, como isso seria inviável para o processo de pirólise, uma vez que haveria uma perda de rendimento de líquidos, outra adaptação proposta tem sido a alteração das condições operacionais desse reator, a qual está descrita na seção 5.7, para verificar a possibilidade de alcançar um aumento nos rendimentos de bio-óleo.

As duas adaptações mencionadas foram realizadas em parceria com dois alunos de iniciação científica: Lucas Maciel Dianin (bolsista PIBIC/CNPq), com enfoque no reator de leito fluidizado, e Daniel Santos Fernandes (Processo FAPESP nº 2017/18401-2), com enfoque no reator de reforma catalítica.

Figura 72 – Fluxograma da Planta Piloto de Pirólise



Fonte: Adaptado de (MIRANDA et al., 2018).

A legenda dessa figura consta na Tabela

A Figura 72 demonstra todos os equipamentos da planta piloto modificada para operar pirólise. Na seção 100, há a alimentação de bagaço de cana-de-açúcar no silo de alimentação (TK-101), equipado com um motor/bomba (P-101) para movimentar a pá interior e manter a agitação do bagaço. O silo é selado com gás Argônio (V-101) para evitar que os gases produzidos na seção 300 (reator – R-301) voltem para o silo. Abaixo do silo, há uma rosca de alimentação do tipo sem-fim, acoplada com um condensador (E-101) e um motor/bomba (P-102) para ativação, para alimentar o bagaço no reator de leito fluidizado (R-301). O condensador dessa rosca era alimentado com água de torneira. A seção 200 engloba a alimentação de gases: ar atmosférico pelo compressor (C-201) e nitrogênio vindo do cilindro (V-201). A seção 300 pode ser considerada a seção mais importante da planta piloto, pois é o local onde o processo ocorre – reator de leito fluidizado (R-301). Logo abaixo do reator, há o primeiro reservatório de biochar (V-301). Os gases e vapores produzidos no reator são enviados para dois ciclones: S-401 e S-402. Os sólidos carregados junto aos gases e vapores são coletados nos reservatórios V-401 (2º reservatório) e V-402 (3º reservatório), que se localizam abaixo dos ciclones. Acima do segundo ciclone, há um local para produzir uma chama (F-401) para testar a produção de gases, mas sempre foi mantido fechado para evitar acidentes. Após esse segundo ciclone, há mais duas correntes alternativas: 1ª) enviar os gases diretamente para combustão (H-801); 2ª) enviar para a descida, reformador e condensador de bio-óleo. Como o objetivo era a continuação do processo de pirólise, a segunda alternativa foi sempre escolhida. Sendo assim, a corrente passa pelo reformador catalítico (R-501), o qual tem a alternativa de receber vapor d'água do vaporizador (H-501), vindo do reservatório de água (V-501) e uma bomba (P-501). A próxima seção, 600, considera o processo de condensação de bio-óleo contendo um condensador (E-601) acoplado à um banho ultratermostatizado com alimentação de água e etilenoglicol. O reservatório V-601 mantém o bio-óleo armazenado, que ao abrir a válvula era bombeado para outro reservatório por uma bomba peristáltica (P-601). Em seguida, há um filtro de mangas (BF-701) para limpeza dos gases e novamente o combustor (H-801) para realizar a combustão dos gases não recuperados. Para serem eliminados na atmosfera, passam por um condensador (E-801) para resfriá-los.

5.4 Reinstalação da planta piloto

Como a planta piloto de processos termoquímicos (Figura 72) foi transferida para outro laboratório, como foi mencionado anteriormente, foi necessário acompanhar a desmontagem e transporte da mesma, e todo procedimento de *start-up* da planta foi

inevitável. A familiarização com a planta piloto incluiu toda a parte de ligação elétrica, desde o conhecimento de todas as tubulações, conexões, válvulas, entradas e saídas. Como ela foi remontada em outro laboratório, toda infraestrutura necessária para que ela funcionasse foi investigada, orçada e realizada. Sendo assim, é importante destacar que ao ser transferida, a planta teve algumas de suas partes desconectadas e desinstaladas, como previamente mencionado. Todas essas etapas de reinstalação da planta foi responsabilidade da aluna autora dessa dissertação. A infraestrutura previamente mencionada na seção 5.1 engloba os itens das seções seguintes.

5.4.1 Parte Hidráulica

Foi necessário fazer orçamentos e realizar a instalação de uma tubulação de água com saída para 03 torneiras, fazendo ligações com os 03 trocadores de calor existentes na planta piloto, por meio de mangueiras de borracha apropriadas para transportar água. Os 03 trocadores de calor estão localizados em 03 diferentes pontos da planta:

- Na rosca de alimentação, na qual esse trocador de calor serve para amenizar a temperatura que pode ser elevada pelo atrito que ocorre entre a rosca de alimentação e o bagaço que está sendo alimentado.
- No condensador de bio-óleo, no qual este trocador de calor é o responsável pela obtenção de bio-óleo, local onde ocorre a transformação do bio-óleo em vapor para líquido. Nesta parte, constatou-se a necessidade de utilizar um banho termostático ao invés de utilizar água de torneira, com controle de temperatura, uma vez que é essencial que a troca térmica seja eficiente para a condensação do bio-óleo. O banho foi programado para permanecer em torno de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando uma mistura de água (20 %) e etilenoglicol (80 %).
- No trocador de calor na saída de gases para a atmosfera. Este trocador é essencial para o resfriamento dos gases que são eliminados na atmosfera.

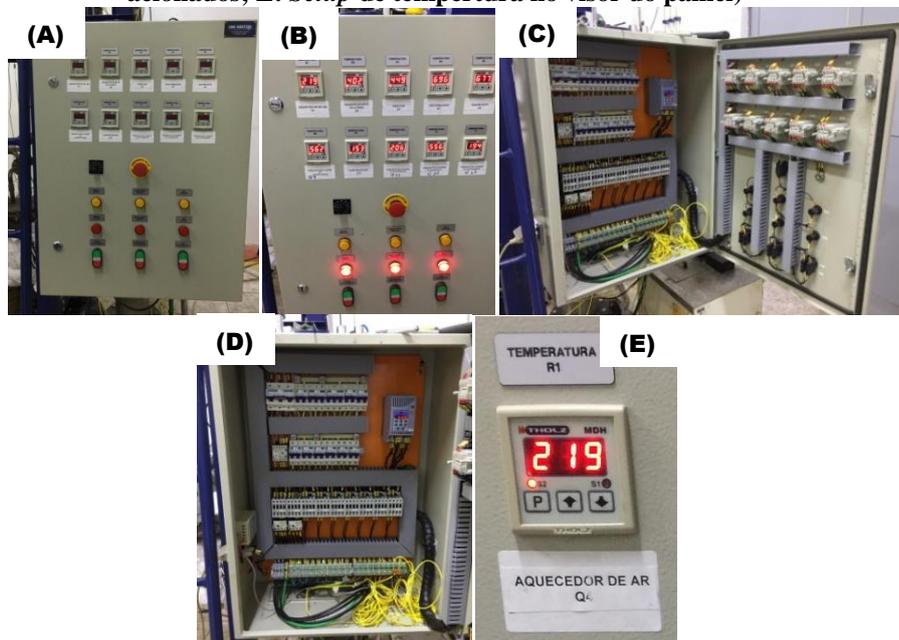
5.4.2 Parte Elétrica

Primeiramente, havia verificado a possibilidade de instalação de um quadro elétrico, com disjuntores trifásicos, 220 Volts, e 80A, para que a planta pudesse ser ligada, porém levando em consideração o alto custo para essa operação, optou-se por realizar uma ligação do quadro elétrico existente no laboratório próximo, utilizando cabos elétricos que chegassem até a planta para alimentá-la.

Esse quadro elétrico externo ao laboratório tem como finalidade fornecer energia para ligação do painel da planta. O painel de controle (Figura 73) é o equipamento que

alimenta todo restante da planta, incluindo todos os equipamentos e acessórios que exigem energia elétrica externa.

Figura 73 – Painel de controle da planta piloto de pirólise (A: Painel desligado; B: Painel com visor ligado; C: Painel aberto para ativar os disjuntores; D: Disjuntores do painel que devem ser acionados; E: Setup de temperatura no visor do painel)



Fonte: Arquivo pessoal

Esse painel de controle tem como objetivo controlar todas as resistências que fornecem calor, os termopares para verificação das temperaturas pelo painel de controle, os motores/bombas para agitar o silo, para a rosca de alimentação e para bombear água do reservatório de água para o vaporizador, além de ser a fonte de energia para o compressor de ar, no qual fornece ar atmosférico para a planta. Cada parte da planta é acionada por um disjuntor diferente, os quais são representados por códigos. A Tabela 31 demonstra os códigos utilizados e a funcionalidade de cada disjuntor da parte interna do painel de controle, e para ativar a função deles, todos devem estar no modo *ON*. Ao desligar a planta piloto, recomenda-se colocar todos no modo *OFF*, além de garantir que o disjuntor geral esteja em modo *OFF*.

Tabela 31 – Disjuntores da planta piloto e suas funções

Disjuntores/Símbolo na Planta Piloto	Função/Ativação
Q0	Chave geral – liga/desliga todas as operações
Q1	Rosca de Alimentação
Q2	Compressor de Ar Atmosférico
Q3	Agitador do silo de alimentação
Q4	Resistência/Temperatura do Aquecedor de Ar
Q5	Resistência/Temperatura do Pirolisador (Reator de Leito Fluidizado) e Ciclones
Q6	Resistência/Temperatura da Tubulação entre ciclones e reformador
Q7	Resistência/Temperatura do Reformador Catalítico
Q8	Resistência/Temperatura do Combustor Catalítico
Q9	Sem função
Q10	Resistência/Temperatura do Vaporizador
QC1	Painel – liga/desliga os visores da parte externa

Os botões na parte externa do painel têm suas funções indicadas na Tabela 32.

Tabela 32 – Botões na parte externa do painel e suas funções

Botões externos do painel de controle	Função
Q4	Resistência/Temperatura do Aquecedor de Ar
Q5	Resistência/Temperatura do Reator de Leito Fluidizado (Pirolisador) e Ciclones
Q6	Resistência/Temperatura da tubulação entre ciclones e reformador
Q7	Resistência/Temperatura do Reformador Catalítico
Q8	Resistência/Temperatura do Combustor Catalítico
Q9	Temperatura interna do Reator de Leito Fluidizado (Pirolisador)
Q10	Temperatura interna do Vaporizador
Q11	Temperatura interna do Reformador Catalítico
Q12	Temperatura interna do Combustor Catalítico
Q13	Temperatura interna do Vaporizador

Ao analisar a Tabela 32, verifica-se que os códigos Q4 a Q8 representam a ativação das resistências presentes em cada operação unitária existente na planta piloto. Sendo assim, cada um deles permite fazer o *setup* da temperatura desejada no visor do painel de controle. Ao clicar a função “P” define-se a temperatura desejada, utilizando as setas com indicação para cima e para baixo (Figura 73E). Após o *setup* das temperaturas, consegue-se acompanhar a variação da temperatura pelo visor do painel. Os termopares que indicam essas temperaturas são colocados na parede das tubulações/operações unitárias indicadas na Tabela 32. Já os códigos Q9 a Q12 representam as temperaturas internas das operações unitárias, os quais os termopares são inseridos no interior e

fechados na ponta com uma porca para evitar vazamentos. Não é possível fazer *setup* de temperatura nesses últimos códigos, pois eles apenas verificam e indicam a temperatura interna. Todos os termopares foram nomeados com o código de onde eles pertencem, caso sejam removidos da planta novamente e precisem ser realocados.

Por fim, a instalação de novas lâmpadas para iluminação do novo laboratório também foi necessária.

5.4.3 Linha de Gases

Neste novo laboratório também não existia linha de gases para utilização de gases na planta. Portanto, houve a necessidade de realizar orçamentos para instalação de uma nova linha de gases, com 02 postos de consumo (Nitrogênio e Argônio) e 02 centrais de gases, juntamente com o abrigo de gases que devem permanecer do lado externo ao prédio que o laboratório se encontra, porém em um local próximo para evitar gastos adicionais com o tamanho da linha de gases necessária para conectar os cilindros de gases às centrais internas de gases. Como os postos de consumo interno, as centrais de gases e o abrigo de gases já existiam no antigo laboratório, apenas foi necessária a transferência desses itens para o novo laboratório. Todos esses procedimentos foram acompanhados pela aluna responsável por essa dissertação. Seguindo as normas de segurança, os cilindros de gases permanecem fora do prédio, dentro do abrigo de gases. Estes cilindros são conectados até a central de gases interna, que deve permanecer ao lado da planta para alimentá-la com os gases necessários, por meio da linha de gases instalada. A central de gases instalada ao lado da planta consiste em 03 tipos de gases: argônio, nitrogênio e oxigênio. Este último apenas seria utilizado em casos de necessidade de alimentar mais oxigênio no combustor catalítico. O argônio é utilizado para selar o silo de alimentação com uma vazão baixa por alguns minutos antes de ativar a rosca de alimentação, evitando assim que gases produzidos no reator voltem para o silo. O nitrogênio foi utilizado para verificar a possibilidade de fluidizar a planta piloto com um gás inerte.

5.4.4 Abrigo de Gases

Como já foi mencionado no item anterior, o abrigo de gases é imprescindível para manter os cilindros de gases do lado externo do laboratório. Para este item, não foi necessária a compra de um novo abrigo, uma vez que havia um ao lado externo do antigo laboratório, e este foi apenas realocado. Este abrigo de gases comporta 03 cilindros de gases: argônio, nitrogênio e oxigênio.

5.4.5 Cilindro de Gás Nitrogênio

Como já foi descrito anteriormente, esta planta piloto era utilizada para realizar o processo de gaseificação, e como consequência disso, a planta não exigia a existência de outros gases para alimentá-la, visto que a planta podia operar com ar atmosférico como sendo o gás de fluidização. Portanto, como antes não era utilizado, o cilindro de gás nitrogênio foi adquirido para verificar a possibilidade de uso como sendo o novo gás de fluidização, utilizando um gás inerte para alimentar a planta. Porém, como já descrito previamente na seção 5.4.3, não foi possível dar continuidade nos testes de pirólise com alimentação de nitrogênio, e apenas o primeiro teste foi realizado fazendo uso desse gás. Os outros dois gases já mencionados previamente já existiam e estavam sem uso. Então, estes cilindros dos outros gases também foram transferidos para o novo local de abrigo de gases.

5.4.6 Flanges desparafusados

Ao transportar a planta piloto de um laboratório para o outro, esta teve grande parte de seus equipamentos desconectados. Em decorrência disso, muitos flanges de conexão de suas tubulações foram desparafusados. Desse modo, houve a necessidade de verificação de todos os flanges que a planta contém para poder apertar os parafusos em cruz, evitando vazamentos. Ao avaliar os flanges e os parafusos que sempre necessitavam ser removidos e reconectados, alguns parafusos foram substituídos por material aço inox, pela facilidade no manuseio, além de serem mais resistentes à temperaturas e corrosões. Altas temperaturas utilizadas nessa planta piloto fazem com que os parafusos que não sejam de aço inox se desgastem mais facilmente (Figura 74), dificultando a retirada e recolocação dos mesmos. As ferramentas mais utilizadas nessa planta piloto são: chave fixa com duas bocas (tamanhos 14, 15 e 19), utilizada para apertar e afrouxar porcas e parafusos de perfil sextavado; chave soquete, que auxilia a chave fixa e até mesmo auxilia alcançar parafusos e porcas em pontos onde as outras chaves não alcançam – essa chave tem a versatilidade de ser acoplada a catracas, manivelas e juntas universais, dependendo do uso; chave de fenda Phillips e chave de fenda com sextavado, muito utilizada para apertar e afrouxar parafusos pequenos, que foram utilizados para segurar algumas borrachas conectadas na planta; chave de boca ajustável foi muito utilizada para auxiliar apertar e afrouxar os parafusos que sempre necessitavam serem removidos, sendo a ferramenta que segurava um dos lados (porca ou parafuso), enquanto a chave fixa apertava ou afrouxava o outro lado; alicate universal para apertar ou cortar alguns pontos da resistência que estivessem danificados;

e, martelo, para auxiliar ao abrir e fechar as manivelas do silo de alimentação, que deve ser fechado com força para evitar vazamentos.

Figura 74 – Parafusos desgastados e enferrujados



Fonte: Arquivo pessoal

5.4.7 Resistências Elétricas

Para garantir o aquecimento da planta piloto nos equipamentos que exigem temperaturas maiores que a ambiente, utilizam-se resistências elétricas (Figura 75), as quais são em formato de cabos encapados e devem ser colocadas em torno das tubulações da planta. Os equipamentos/operações unitárias que contêm resistências elétricas devem ser envolvidos por lã de vidro para isolamento térmico, evitando, assim, uma perda de calor significativa devido à troca térmica com o ambiente.

Figura 75 – Resistência elétrica utilizada na planta piloto



Fonte: Arquivo pessoal

Ao transferirem a planta piloto de um laboratório para o outro foram removidas cerca de 90 % das resistências, para que a planta fosse transportada sem danificá-las. Consequentemente, houve a necessidade de um estudo para verificar o local e maneira de reinstalar todas as resistências corretamente. Assim sendo, a tese de doutorado de (FIGUEROA, 2015) serviu como base, mas o conhecimento que estava sendo adquirido a respeito da planta e do painel de controle, por realizar todos esses procedimentos aqui listados, por parte da aluna responsável por essa dissertação, foi essencial para a correta indicação dos locais pertinentes a instalar as resistências elétricas.

Logo, os equipamentos que exigem aquecimento e exigiram instalação das resistências elétricas são os seguintes: aquecedor de ar; gaseificador e ciclones; descida; reformador catalítico; queimador (combustor catalítico), e vaporizador.

Além disso, destaca-se a necessidade da recolocação dos termopares presentes na planta nos devidos lugares, que também foram todos removidos dos locais corretos.

Sendo assim, a recolocação dos termopares foi realizada nos seguintes equipamentos: aquecedor de ar; pirolisador e ciclones; tubulação entre ciclones e reformador catalítico; reformador catalítico; combustor catalítico, e vaporizador. Estes 06 termopares fecham uma malha de controle com as resistências elétricas mencionadas anteriormente. Além desses 06 termopares, a planta piloto contém mais 04 termopares, os quais verificam as temperaturas internas dos seguintes equipamentos: pirolisador (reator de leito fluidizado); reformador catalítico; queimador (combustor catalítico); e, vaporizador. Torna-se importante mencionar que quando todas as etapas de reinstalação da planta foram finalizadas, todos os termopares foram testados para que, então, os testes da planta fossem iniciados. Foi então que surgiram alguns problemas: 03 termopares estavam com defeito. Conseqüentemente, houve a necessidade de solicitação de novos termopares para dar continuidade aos testes. Não se recomenda realizar testes na planta sem ter a correta verificação da temperatura em todos os equipamentos, como medida de prevenção e segurança.

5.4.8 Isolamento Térmico

Como foi indicado no item anterior, juntamente com as resistências elétricas, o isolamento térmico também foi removido para facilitar o transporte, uma vez que é feito de lã de vidro (fibra cerâmica) e causa incômodo ao entrar em contato devido às microperfurações ocasionadas na pele. A reinstalação da lã de vidro também foi realizada com o apoio dos alunos de iniciação científica. Para esta etapa, máscaras e óculos de proteção, além de jaleco e luvas especiais, foram essenciais para evitar irritação ao manusear a lã de vidro. O isolamento térmico foi reinstalado em todos os equipamentos mencionados no item anterior que exigem aquecimento via resistências elétricas.

5.4.9 Exaustão de Gases

A planta produz 03 tipos de produtos: líquidos, sólidos e gases. Dentre os gases, há a presença de gases não desejáveis, que devem, portanto, serem eliminados da planta de alguma maneira. Para isso, a planta conta com um combustor catalítico, no qual realiza a combustão completa dos gases que são enviados para esse equipamento. Sendo assim, exige-se que haja uma saída segura para estes gases produzidos no combustor, e para isso, há tubulações para enviar os gases produzidos no combustor catalítico para a atmosfera. Essa parte da planta havia sido mantida no antigo laboratório, pois a sua instalação estava em um local de difícil acesso, devido à altura. De acordo com as normas de segurança, exige-se que quando há eliminação de gases para atmosfera, esta

seja feita acima da altura do prédio (Figura 76), onde há a instalação do equipamento. Ressalta-se que os gases são queimados no combustor antes de serem liberados na atmosfera.

Figura 76 – Tubulação de exaustão de gases interna (esquerda) e externa (direita)



Fonte: Arquivo pessoal

Levando isso em consideração, foi imprescindível a solicitação de orçamentos para transferir a tubulação de exaustão de gases do laboratório antigo para o novo, uma vez que se trata de um procedimento em altura, houve a dificuldade de encontrar empresas aptas para isso. Porém, foi possível realizar esse procedimento, e esta etapa foi uma das últimas a serem conseguidas. Estes procedimentos sempre tiveram o acompanhamento da aluna responsável por essa dissertação, por ela ter adquirido o conhecimento da maneira que os equipamentos deveriam estar dispostos.

5.4.10 Construção de uma nova tubulação

Ao transferir a planta, esta foi disposta no outro laboratório de forma diferente da que ela era previamente mantida. Consequentemente, pelas tubulações existentes anteriormente seria impossível realizar a conexão da planta à tubulação de exaustão de gases à planta, devido à nova configuração e posição que a planta foi instalada no novo laboratório. Portanto, uma nova tubulação teve de ser solicitada para realizar as devidas conexões. A usinagem da nova tubulação foi, então, realizada, e esta tubulação foi instalada (Figura 76 – área demarcada) entre o trocador de calor dos gases (após o combustor catalítico) e a tubulação de exaustão de gases que também foi instalada, mencionada no item anterior.

Além desses itens, também foi necessário realizar uma limpeza na planta, pois havia bastante bagaço no silo de alimentação e resíduos nas tubulações (por exemplo: bio-óleo na forma pastosa grudado no reservatório de bio-óleo por ter sido deixado por um tempo na planta).

Ter realizado todos esses procedimentos foi imprescindível para o entendimento de como essa planta piloto de processos termoquímicos opera como um todo.

5.5 Áreas de operação da planta piloto

Essa etapa demonstra todas as áreas de operação da planta piloto. Para o melhor entendimento de como operar a planta e o conhecimento de todos seus equipamentos, essa seção serve como um manual da planta piloto, com todo detalhamento dos equipamentos que nela contém.

Devido ao fato da planta piloto de pirólise ser composta de diversos equipamentos, a planta foi dividida por áreas de operação para facilitar a compreensão do local e operação de cada equipamento. Portanto, primeiramente, os principais equipamentos presentes na planta piloto de pirólise estão expostos na Tabela 33, a fim de demonstrar como foi a definição das áreas de operação, a qual foi guiada por (TURTON et al., 2012).

Tabela 33 – Principais equipamentos presentes na planta piloto de pirólise separados por área e tipo de operação

Equipamento	Área	Operação
Silo de Alimentação	100	Alimentação de bagaço de cana-de-açúcar
Compressor	200	Inserção de ar
Reator de Leito Fluidizado	300	Pirólise
Ciclone	400	Separação de Sólidos
Reator de Reforma à Vapor	500	Craqueamento dos gases
Condensador	600	Recuperação de Bio-óleo
Filtro de Mangas	700	Limpeza dos gases
Combustor Catalítico	800	Combustão dos gases

Como pode ser observado na Tabela 33, apenas os principais equipamentos presentes na planta piloto foram demonstrados, os quais foram divididos em 08 áreas diferentes, evidenciando as operações que ocorrem dentro dessa planta. É importante ressaltar que cada área apresenta, na maioria das vezes, mais de um equipamento, e os que foram demonstrados na Tabela 33 são os equipamentos que melhor representam como as áreas foram definidas, de acordo com as operações majoritárias. A Tabela 34, por sua vez, traz a listagem completa, sem detalhamento de área, de todos os equipamentos e suas devidas quantidades presentes na planta.

Tabela 34 – Listagem completa de equipamentos presentes na planta e suas respectivas quantidades

Quantidade	Equipamento
2	Cilindro de gases
2	Bombas/motores
1	Silo de Alimentação
1	Compressor
1	Reator de Leito Fluidizado
2	Ciclone
1	Reator de Reforma à Vapor
3	Condensador/Trocador de Calor
1	Filtro de Mangas
1	Combustor Catalítico
3	Reservatório de Biochar
1	Chama
1	Aquecedor/Evaporador de água
2	Bomba peristáltica
1	Reservatório de água
1	Reservatório de bio-óleo

5.5.1 Definição de nomenclatura dos Equipamentos

Ao ter o conhecimento de como as áreas foram definidas (Figura 72), as siglas para cada equipamento também tiveram de ser estabelecidas. Sendo assim, os equipamentos divididos em suas respectivas áreas de operação e com suas respectivas siglas estão especificados na Tabela 35. Além disso, ressalta-se que (TURTON et al., 2012) também foi referência para a definição das siglas dos equipamentos.

Tabela 35 – Listagem completa dos equipamentos presentes na planta piloto de pirólise, com suas respectivas siglas, e divididos por áreas de operação

Área 100 – Alimentação de Bagaço de cana-de-açúcar	
V-101	Cilindro de Argônio
P-101	Motor com redutor para acionar o misturador no TK-101
TK-101	Silo de alimentação
P-102	Motor e redutor para acionar o transportador (E-101)
E-101	Trocador de calor/Rosca de alimentação – Transportador helicoidal
Área 200 – Alimentação de Gás	
C-201	Compressor de Ar Atmosférico
V-201	Cilindro de Nitrogênio
Área 300 – Processo Termoquímico – Pirólise	
R-301	Reator de Leito Fluidizado – Processo de Pirólise
V-301	Reservatório de Biochar acoplado ao R-301
Área 400 – Separação de Sólidos	
S-401	Ciclone
V-401	Reservatório de Biochar
S-402	Ciclone
V-402	Reservatório de Biochar
F-401	Chama
Área 500 – Reforma Catalítica (a vapor)	
H-501	Aquecedor/Evaporador de Água
P-501	Bomba peristáltica para bombear água
V-501	Reservatório de Água
R-501	Reator de Reforma Catalítica
Área 600 – Recuperação de Bio-óleo	
E-601	Condensador de Bio-óleo
V-601	Reservatório de Bio-óleo
Área 700 – Limpeza dos Gases	
BF-701	Filtro de Mangas dos Gases
Área 800 – Área de Combustão dos Gases	
H-801	Combustor Catalítico dos Gases
E-801	Condensador dos Gases (trocador de calor de casco e tubo)

Dado que uma referência internacional foi utilizada para definir as siglas dos equipamentos, a Tabela 36, por sua vez, exemplifica o motivo da escolha de cada letra para os equipamentos.

Tabela 36 – Definição das siglas estabelecidas para cada equipamento presente na planta

Sigla	Definição (Inglês)	Equipamento
V-101		
V-201		
V-301		
V-401	<i>Vessel</i>	Reservatório/Cilindro
V-402		
V-501		
V-601		
P-101		
P-102	<i>Pump</i>	Bomba/Motor
P-501		
TK-101	<i>Storage Tank</i>	Tanque de armazenamento/Silo de alimentação
E-101		
E-601	<i>Heat Exchanger</i>	Trocador de Calor/Condensador
E-801		
C-201	<i>Compressor</i>	Compressor de ar atmosférico
R-301		
R-501	<i>Reactor</i>	Reator
S-401		
S-402	<i>Separator</i>	Ciclone
F-401	<i>Flame</i>	Chama
H-501		Vaporizador
H-801	<i>Fired Heater</i>	Combustor
BF-701	<i>Baghouse Filter</i>	Filtro de Mangas

Nota: V-101: Vessel (Reservatório/Cilindro)

V-101: Área 100 da planta piloto

V-101: Quantidade de equipamentos com a mesma sigla na mesma área

Esse padrão segue para todas as outras siglas.

5.5.1.1 Área 100 – Alimentação de Bagaço de cana-de-açúcar

A Área 100 teve esta denominação (início em 100) por ser a primeira área de operação presente na planta piloto que está sendo trabalhada. Essa área delimita-se à alimentação de bagaço de cana-de-açúcar, englobando todos os equipamentos (operações unitárias) necessários para esse tipo de operação (Tabela 37).

Tabela 37 – Equipamentos presentes na Área 100 da Planta Piloto de Pirólise
Área 100 – Alimentação de Bagaço de cana-de-açúcar

V-101	Cilindro de Argônio
P-101	Motorredutor e inversor de frequência para o misturador no TK-101
TK-101	Silo de alimentação
P-102	Motor e inversor de frequência para o transportador (E-101)
E-101	Trocador de calor/Rosca de alimentação – Transportador helicoidal

O cilindro de Argônio (V-101), localizado no abrigo de gases, na área externa do laboratório (Figura 77), é conectado na central de gases (também no abrigo), e esta é ligada por uma linha de gases até a central de controle da vazão dos gases, dentro do laboratório, ao lado da planta piloto. É importante ressaltar que enquanto a planta não está em funcionamento, as válvulas de controle de vazão do cilindro (em ambas centrais de gases – dentro e fora do laboratório) devem permanecer fechadas.

Figura 77 – Abrigo de gases na área externa do laboratório



Fonte: Arquivo pessoal

As informações do cilindro constam na Tabela 38.

Tabela 38 – Especificações gerais do cilindro de Argônio (V-101)

Cilindro de Argônio (V-101)	
Tipo de equipamento	Cilindro de gás
Gás	Argônio
Volume (m³)	10,0
Pressão (kgf/cm²)	200
Localização	Abrigo de gases – área externa do laboratório
Conexão	Tubulação e mangueira

O silo de alimentação (TK-101, Figura 78, Tabela 39) é o local de recebimento da matéria-prima (neste caso, bagaço de cana-de-açúcar) a ser utilizada na planta piloto. Para inserir a matéria-prima no TK-101, é necessário acessar a parte superior da planta, pela escada de acesso existente ao lado do painel de controle, e abrir a tampa do silo. É imprescindível fechar a tampa do silo com certa força, fazendo sua correta vedação, para evitar que qualquer ar entre, ou até mesmo qualquer gás que esteja sendo produzido no reator consiga ser eliminado por falta de vedação.

Figura 78 – Silo de Alimentação Agitado (TK-101) com demarcação da entrada de Argônio



Fonte: Arquivo pessoal

É necessário injetar uma baixa vazão de argônio (Figura 78, área demarcada) no TK-101, para evitar que os gases que são produzidos no reator de leito fluidizado não voltem para o silo. A vazão de Argônio é controlada pela central interna de gases, a qual

é conectada por uma mangueira e esta é ligada a uma tubulação da planta, que também consiste de uma válvula para controlar a entrada ou bloqueio do gás. As tabelas seguintes, Tabela 39 a Tabela 45, demonstram as especificações de todos os equipamentos presentes nessa área da planta.

Tabela 39 – Especificações gerais do silo de alimentação agitado (TK-101)

Silo de Alimentação Agitado (TK-101)	
Tipo de equipamento	Tanque de alimentação
Corrente de entrada 1	Bagaço de cana-de-açúcar
Corrente de entrada 2	Argônio*
Tanque cilíndrico	L/D = 2
Volume	0,08 m ³ (80 L)
Altura	750 mm
Diâmetro	375 mm
Localização	Parte superior da planta
Material	Aço carbono SAE 1010
Misturador	Eixo vertical
Rotação variável	5 – 30 RPM
Componentes adicionais	Motorreductor e Inversor de frequência (P-101)
Corrente de saída	Bagaço de cana-de-açúcar

*Evitar fluxo de gases do reator para o alimentador durante a alimentação.

O silo é agitado pelo motorreductor (P-101, Figura 79, Tabela 40) presente na sua parte superior, o qual a rotação é controlada pelo painel de controle.

Tabela 40 – Especificações gerais do motorreductor (P-101)

Motorreductor (P-101)	
Tipo de equipamento	Motor de indução com redutor
Localização	Acima do TK-101
Função	Acionar o misturador no TK-101
Marca	WEQ
Tipo	W22
Voltagem	220/380
RPM	1680
Rendimento (%)	67
Potência do eixo (kW)	0,37 (0,5 HP-cv)

Figura 79 – Motorreductor do misturador no silo de alimentação (TK-101)

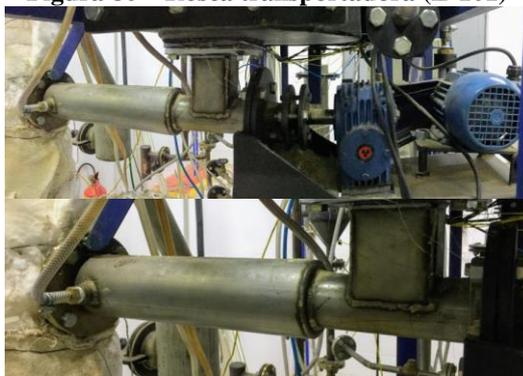


Fonte: Arquivo pessoal

A rosca transportadora (E-101, Figura 80, Tabela 41), localizada abaixo do silo, é acionada por outro motor, mencionado logo a seguir.

Tabela 41 – Especificações gerais da rosca transportadora (E-101)

Rosca transportadora (E-101)	
Tipo de equipamento	Trocador de calor/Rosca Transportadora
Corrente de entrada 1	Bagaço de cana-de-açúcar
Corrente de entrada 2	Água
Refrigeração	Água
Material	Aço inoxidável 316L
Diâmetro	2" <i>Schedule</i> 10S
Tipo	Trocador de calor de casco e tubo
Motivo	Alimentar o reator com bagaço
Comprimento	500 mm
Corrente de saída 1	Bagaço de cana-de-açúcar
Corrente de saída 2	Água

Figura 80 – Rosca transportadora (E-101)

Fonte: Arquivo pessoal

O motor (P-102, Figura 81, Tabela 42) que aciona a rosca de alimentação apresenta um redutor, e este localiza-se logo à direita da rosca. Essa rosca transportadora contém um inversor de frequência para controlar a velocidade com que o bagaço é alimentado no reator, no qual seu controle é realizado pelo painel de controle.

Tabela 42 – Especificações gerais do motor (P-102)

Motor (P-102)	
Tipo de equipamento	Motor de indução com redutor
Localização	Na frente do E-101
Função	Acionar o transportador helicoidal no E-101
Marca	WEQ
Tipo	W22
Rendimento (%)	67
Voltagem	220/380
Potência (kW)	0,25 (0,33 HP-cv)
RPM	1710

Figura 81 – Motorredutor da rosca transportadora (E-101)

Fonte: Arquivo pessoal

A Figura 82 demonstra o sistema completo de alimentação de bagaço de cana-de-açúcar, incluindo todos os itens reportados na Tabela 37, referentes a todos os equipamentos presentes na Área 100 de operação da planta.

Figura 82 – Sistema completo de alimentação de bagaço de cana-de-açúcar



Fonte: Arquivo pessoal

5.5.1.2 Área 200 – Alimentação de Gás

A área 200 da planta refere-se à alimentação de gases na planta. Os dois gases a serem injetados nessa área da planta serão: ar atmosférico para combustão dos gases na área 800, e nitrogênio para fluidização do leito do reator na área 300. Todos os equipamentos presentes nessa área constam na Tabela 43.

Tabela 43 – Equipamentos presentes na Área 200 da Planta Piloto de Pirólise

Área 200 – Alimentação de Gás	
C-201	Compressor de Ar Atmosférico
V-201	Cilindro de Nitrogênio

Para a alimentação de ar atmosférico na planta, utiliza-se de um compressor (C-201, Tabela 44, Figura 83), localizado na parte inferior da planta, à esquerda.

Tabela 44 – Especificações gerais do compressor de ar atmosférico (C-201)

Compressor de Ar Atmosférico (C-201)	
Tipo de equipamento	Compressor de ar
Função	Captar o ar para enviar para o queimador (H-901)
Vazão de entrada	Controlada por um rotâmetro
Temperatura	Ambiente
Pressão	1 atm
Tipo de operação	Inserção de ar atmosférico na planta

Figura 83 – Compressor de Ar Atmosférico (C-201)



Fonte: Arquivo pessoal

Para a alimentação de Nitrogênio na planta, utiliza-se do cilindro de Nitrogênio (V-201, Tabela 45), localizado na parte exterior do laboratório, no abrigo de gases, juntamente com o cilindro de Argônio, sendo conectado da mesma forma como foi mencionado na Área 100, porém, antes da injeção na planta não há nenhuma tubulação entre a mesma e a central interna de gases. Portanto, sua conexão com a planta é feita por mangueira para gás. A Figura 84 representa a central interna de gases.

Tabela 45 – Especificações gerais do cilindro de Nitrogênio (V-201)

Cilindro de Nitrogênio (V-201)	
Tipo de equipamento	Cilindro de gás
Gás	Nitrogênio
Volume (m³)	9,0
Pressão (kgf/cm²)	200
Localização	Abrigo de gases – área externa do laboratório
Conexão	Mangueira

Figura 84 – Central interna de gases (Argônio e Nitrogênio)



Fonte: Arquivo pessoal

5.5.1.3 Área 300 – Área de Processo Termoquímico – Pirólise

A área 300 (Tabela 46) compreende a terceira área de operação da planta, a qual consiste no principal processo dessa planta piloto – processo termoquímico, pirólise – o qual abrange majoritariamente o reator de leito fluidizado (R-301, Tabela 47, Figura 85), este utilizado para produção de bio-óleo, biochar e gases.

Tabela 46 – Equipamentos presentes na Área 300 da Planta Piloto de Pirólise

Área 300 – Processo Termoquímico – Pirólise	
R-301	Reator de Leito Fluidizado – Processo de Pirólise
V-301	Reservatório de Biochar acoplado ao R-301

Além da Tabela 47 estar especificando o R-301, a Tabela 48 e Tabela 49 complementam as características dos componentes presentes no R-301.

Tabela 47 – Especificações gerais do reator de leito fluidizado (R-301)

Reator de Leito Fluidizado (R-301)	
Corrente de entrada 1 – lateral	Bagaço de cana-de-açúcar
Corrente de entrada 2 – pelo fundo	Ar previamente aquecido*
Controle vazão de ar alimentado	Rotâmetro (FM-201)
Corrente de ar	350 – 400 °C (Resistência TT1)
Leito	Areia
Aquecimento – parede metálica	Resistências elétricas (TT1 e TT2) externas
Produção Específica	1 Gcal/hm ²
Diâmetro das partículas	< 2 mm
Temperatura	750 °C
Pressão	Manômetro será colocado para verificação
Capacidade	3,8 kg/h
Umidade (máx.)	10 %
Vazão de gás de fluidização (máx.)	70 L/min – 25 °C
Velocidade superficial do gás de fluidização (máx.)	0,65 m/s – 750 °C
Diâmetro	Tubo 2” <i>Schedule</i> 10S
Comprimento	600 mm
Material	Aço inox 316L
Isolamento	Manta de fibra cerâmica
Distribuidor sanduíche entre duas placas perfuradas	Fibra cerâmica
Corrente de saída 1	Biochar – Reservatório de biochar (V-301)
Corrente de saída 2	Gases e partículas – Ciclone (S-401)

*Aquecimento de até 70 L/min de ar (25 – 800 °C) – compressor (C-201)

Tabela 48 – Especificações gerais do freeboard e plenum do R-301

Características	Freeboard	Plenum
Diâmetro	Tubo 4” <i>Schedule</i> 10S	Tubo 3” <i>Schedule</i> 10S
Comprimento	600 mm	400 mm

Tabela 49 – Especificações gerais dos estágios de aquecimento do R-301

Estágios de aquecimento	
Primário	Resistência elétrica – Parede do <i>Plenum</i>
	Potência: 1 kW
	Temperatura interna
Secundário	Resistência elétrica – <i>Plenum</i>
	Potência: 2 kW
	Temperatura externa

Figura 85 – Reator de Leito Fluidizado (R-301) com revestimento térmico (revestido com lã de vidro)



Fonte: Arquivo pessoal

Além disso, acoplado ao R-301 há um primeiro reservatório de armazenamento (V-301, Figura 86) para o biochar produzido.

Nesta etapa do processo, os seguintes pontos serão verificados de forma diferente da gaseificação: a temperatura do reator entre 350 e 700 °C, os tipos de gás e a vazão do gás de fluidização serão testados de forma a tender a produzir mais líquido.

Figura 86 – Reservatório de Biochar (V-301) acoplado ao R-301



Fonte: Arquivo pessoal

5.5.1.4 Área 400 – Separação de Sólidos

A área 400 (Tabela 50) complementa a área 300, pois após a produção dos gases no R-301, todos os gases são encaminhados para a próxima operação unitária presente na planta, que é o primeiro ciclone (S-401, Tabela 50, Figura 87), no qual realiza toda a separação de sólidos ainda restantes na corrente de gases.

Tabela 50 – Equipamentos presentes na Área 400 da Planta Piloto de Pirólise

Área 400 – Separação de Sólidos	
S-401	Ciclone
V-401	Reservatório de Biochar
S-402	Ciclone
V-402	Reservatório de Biochar
F-401	Chama

A Tabela 51 traz as especificações gerais desse primeiro ciclone.

Tabela 51 – Especificações gerais do primeiro ciclone (S-401)

Ciclone (S-401)	
Corrente de entrada	Gases e partículas – R-301
Tipo	<i>Lapple</i>
Velocidade de entrada	17 m/s
Tubo tangencial	½" <i>Schedule</i> 10S
Dc	Tubo 2" <i>Schedule</i> 10S
Lc/Zc	94 mm
Material	Aço inoxidável 316L
Isolamento	Manta de fibra cerâmica
	Resistência elétrica
Aquecimento	300 – 400 °C
	Potência: 1 kW
Corrente de saída 1	Biochar – Reservatório de biochar (V-401)
Corrente de saída 2	Gases e partículas – Ciclone (S-402)

Figura 87 – Ciclone (S-401 e S-402 são similares) sem resistências e revestimento térmico (esquerda) e ciclones com revestimento térmico (fibra de vidro) (direita)



Fonte: Arquivo pessoal

Acoplado ao S-401 há o segundo reservatório de sólidos (V-401, Figura 88) para armazenar o biochar produzido.

Figura 88 – Reservatório de Biochar (V-401 e V-402 são similares)



Fonte: Arquivo pessoal

A Tabela 52 demonstra as especificações do segundo ciclone que se encontra logo na sequência do primeiro ciclone presente na planta.

Tabela 52 – Especificações gerais do segundo ciclone (S-402)

Ciclone (S-402)	
Corrente de entrada	Gases e partículas – Ciclone (S-401)
Tipo	<i>Lapple</i>
Velocidade de entrada	25 m/s
Tubo tangencial	3/8" <i>Schedule 10S</i>
Dc	Tubo 1 1/2" <i>Schedule 10S</i>
Lc/Zc	80 mm
Material	Aço inoxidável 316L
Isolamento	Manta de fibra cerâmica
Aquecimento	Resistência elétrica 300 – 400 °C Potência: 1 kW
Corrente de saída 1	Biochar – Reservatório de biochar (V-402)
Corrente de saída 2	Gases – R-601

Seguindo o mesmo raciocínio do primeiro ciclone, este também apresenta um reservatório de biochar (V-402, Figura 88) logo abaixo. O sistema completo de separação de sólidos pode ser visto na Figura 89.

Figura 89 – Sistema completo de separação de sólidos (ciclone e reservatório de biochar) sem resistências e isolamento térmico (esquerda) e com resistências e isolamento térmico (direita) – vista de trás



Fonte: Arquivo pessoal

Logo acima dos ciclones, há uma tubulação, na qual na sua extremidade há uma chama (F-401, Figura 90). Esta chama é destinada para a queima de gases apenas para fins de verificação sobre quais gases estão sendo formados nessa etapa da planta.

Figura 90 – Chama (verificação da produção de gases) acima do ciclone S-402



Fonte: Arquivo pessoal

5.5.1.5 Área 500 – Reforma Catalítica (a vapor)

A área 500 apresenta o segundo ponto que deve ser modificado nessa planta piloto para que a mesma seja apta a produzir mais líquidos do que gases, como mencionado na introdução dessa planta piloto. Todos os equipamentos presentes nessa área constam na Tabela 53.

Tabela 53 – Equipamentos presentes na Área 500 da Planta Piloto de Pirólise

Área 500 – Reforma Catalítica (a vapor)	
H-501	Aquecedor/Evaporador de Água
P-501	Bomba peristáltica para bombear água
V-501	Reservatório de Água
R-501	Reator de Reforma Catalítica

A primeira operação unitária dessa área é o aquecedor (evaporador de água) (H-501, Figura 91), no qual é utilizado para transformar a água alimentada em vapor d'água para esta ser injetada em forma de vapor no reator de reforma catalítica.

Figura 91 – Evaporador de água (H-501) revestido com fibra de vidro (revestimento térmico)



Fonte: Arquivo pessoal

Para injetar a água do reservatório de armazenamento de água destilada (V-501) que se encontra na parte superior da planta, é utilizada uma bomba peristáltica (P-501, Figura 92).

Figura 92 – Bomba peristáltica (P-501) para bombeamento de água para o H-501



Fonte: Arquivo pessoal

Este aquecedor (H-501) contém resistência em sua volta e também isolamento térmico de lã de vidro para mantê-lo na temperatura desejada de vaporização da água.

Por fim, o reator de reforma catalítica (R-501, Figura 93) se faz presente, sendo a última operação unitária dessa área. Suas especificações estão descritas na Tabela 54.

Tabela 54 – Especificações gerais do reator de reforma catalítica (R-501)

Reator de Reforma Catalítica (R-501)	
Corrente de entrada 1	Gases – Ciclone (S-402)
Corrente de entrada 2	Vapor d'água – Reservatório de água (V-501)
Tempo de residência (mín.)	1 s
Volume	0,0074 m ³ (7,4 L)
Diâmetro	6" Schedule 10S
Comprimento	360 mm
Material	Aço inox 316L
L/D	2,2
Isolamento	Manta de fibra cerâmica
Leito fixo	Helicóides de catalisador de Níquel
Diâmetro	10 mm
Comprimento	360 mm
Aquecimento	Parede externa
	Resistência elétrica – 2 kW
Temperatura (máx.)	800 °C
Corrente de saída	Gases – Condensador (E-601)

As modificações a serem realizadas constam na alteração da temperatura do reator, temperatura e a vazão do vapor com que este será injetado no R-501.

Figura 93 – Reator de reforma a vapor (R-501) semi revestido termicamente com fibra de vidro (esquerda) e com isolamento térmico (lã de vidro) (direita)



Fonte: Arquivo pessoal

5.5.1.6 Área 600 – Recuperação de Bio-óleo

A área 600 é uma das áreas de maior importância para o processo de pirólise, pois é nesta etapa que se consegue extrair o produto de maior interesse, que foi formado no reator de leito fluidizado. O bio-óleo produzido está, primeiramente, em forma de vapor, e ao entrar no condensador (E-601, Figura 94), ocorre sua condensação, e, portanto, transformação para sua forma líquida. O bio-óleo é, então, armazenado no seu reservatório (V-601), que se encontra logo abaixo do condensador. Todos os equipamentos presentes nessa área constam na Tabela 55.

Tabela 55 – Equipamentos presentes na Área 600 da Planta Piloto de Pirólise

<u>Área 600 – Recuperação de Bio-óleo</u>	
E-601	Condensador de Bio-óleo
V-601	Reservatório de Bio-óleo

Figura 94 – Condensador de bio-óleo (E-601)



Fonte: Arquivo pessoal

5.5.1.7 Área 700 – Limpeza dos gases

A área 700 consiste em apenas uma operação unitária, que é a etapa de filtração dos gases produzidos e que se mantiveram na corrente, porém não são de interesse. Estes gases passam por um filtro de mangas (BF-701, Figura 95) (manga de poliéster) para realização de uma certa limpeza dos gases que estão sendo enviados para o combustor catalítico, para que então sejam eliminados na atmosfera. Antes e depois do BF-801, existem 02 pontos de amostragem de gás. O equipamento presente nessa área consta na Tabela 56.

Tabela 56 – Equipamento presente na Área 700 da Planta Piloto de Pirólise

Área 700 – Limpeza dos Gases	
BF-701	Filtro de Mangas dos Gases

Figura 95 – Filtro de mangas (BF-801)



Fonte: Arquivo pessoal

5.5.1.8 Área 800 – Combustão dos Gases

A área 800 é a última seção dessa planta piloto, e nesta etapa encontra-se dois equipamentos: combustor catalítico dos gases (H-801, Figura 96) e, posteriormente, um condensador (E-801, Figura 76), para o resfriamento dos gases que serão eliminados na atmosfera. O H-801 é alimentado pela corrente que vem da área 700, do filtro dos gases e também pela corrente de ar atmosférico da área 200, do compressor de ar (C-201), para garantir que ocorra a combustão completa dos gases submetidos a esse processo. Os dois equipamentos presentes nessa área constam na Tabela 57.

Tabela 57 – Equipamentos presentes na Área 800 da Planta Piloto de Pirólise

Área 800 – Área de Combustão dos Gases	
H-801	Combustor Catalítico dos Gases
E-801	Condensador dos Gases (trocador de calor de casco e tubo)

Figura 96 – Combustor Catalítico (H-801) com resistências e sem isolamento térmico (esquerda) e com isolamento térmico (direita)



Fonte: Arquivo pessoal

Por fim, para uma melhor visualização da planta piloto como um todo, a Figura 97 (visão de frente) e Figura 98 (visão de trás) traz a real demonstração da planta piloto, contendo todos seus equipamentos.

Figura 97 – Planta Piloto completa vista de frente



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 98 – Planta Piloto completa (vista de trás) com todas as resistências e isolamento térmico instalados



Fonte: Arquivo pessoal

Ao finalizar essas etapas, mencionadas anteriormente, sobre preparo da planta piloto, os testes experimentais utilizando bagaço foram realizados. Portanto, o procedimento experimental e os resultados obtidos podem ser verificados na seção a seguir.

5.6 Comportamento das resistências elétricas

Após todo o comissionamento da planta piloto, é imprescindível estabelecer uma metodologia de *start-up* da planta piloto. Para isso, foram estudados os perfis de aquecimento de todos os equipamentos da planta, na ausência e presença de ar (40 L/min), para averiguar o tempo exigido para estabelecer as temperaturas desejadas de trabalho. Todas as resistências, controladas por termopares, foram acionadas e foi feito o *setup* em uma temperatura desejada de trabalho (500 °C). Além das temperaturas

externas, controlou-se também os termopares que indicavam as temperaturas internas dos equipamentos. Como esses testes foram iniciais e antes de toda operação da planta, a vazão de ar nesse teste foi baseada nos resultados obtidos por (FIGUEROA, 2015), garantindo que o sistema estivesse em fluidização.

Para esse teste, acionam-se todas as resistências e determinam-se as temperaturas a serem trabalhadas. Em um primeiro momento, foram testados os perfis na ausência de um fluxo de ar. Posteriormente, testou-se o comportamento da temperatura na presença de ar, acionando o compressor da planta piloto.

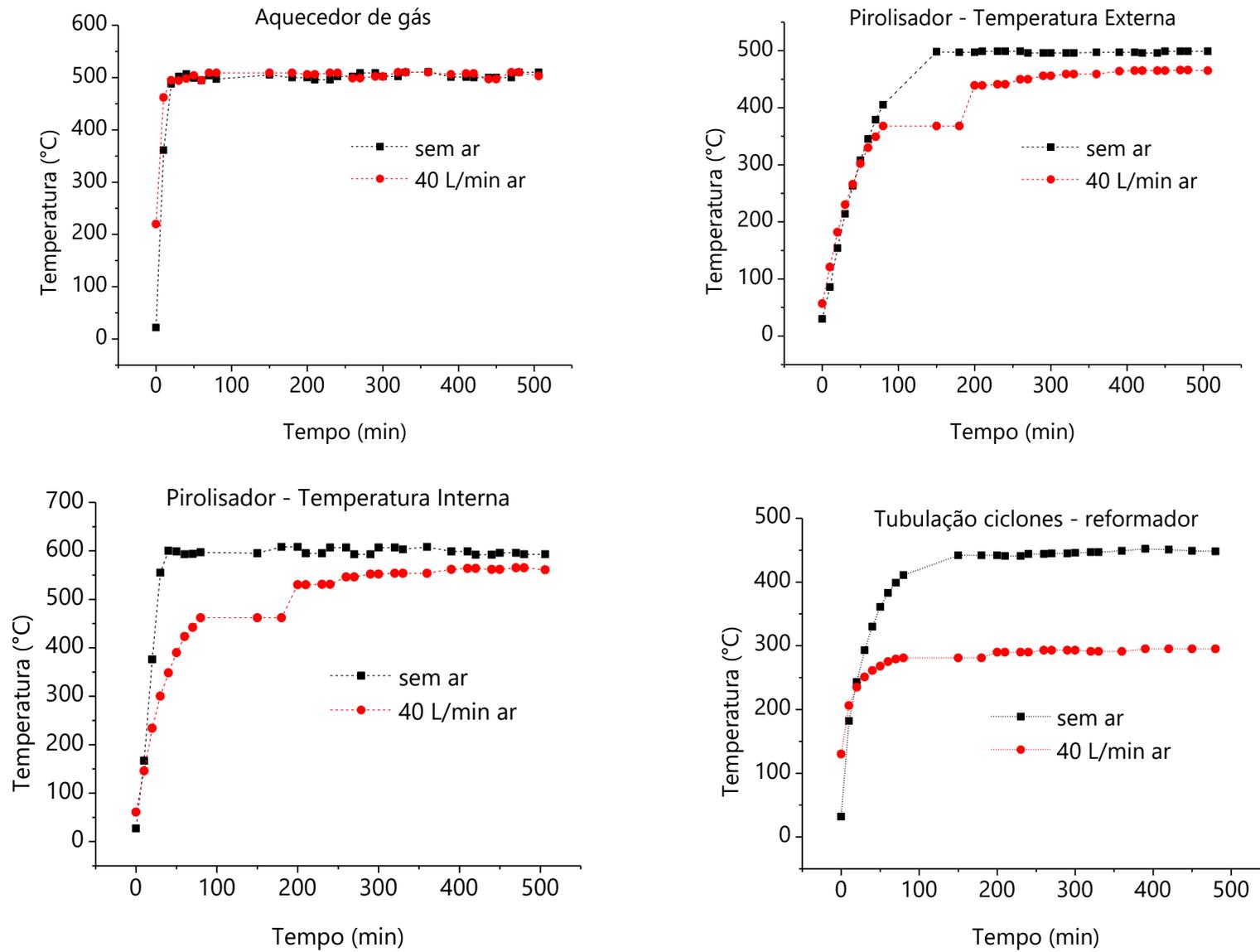
As temperaturas que foram determinadas como *set-points* de cada equipamento para esses testes estão descritas na Tabela 58.

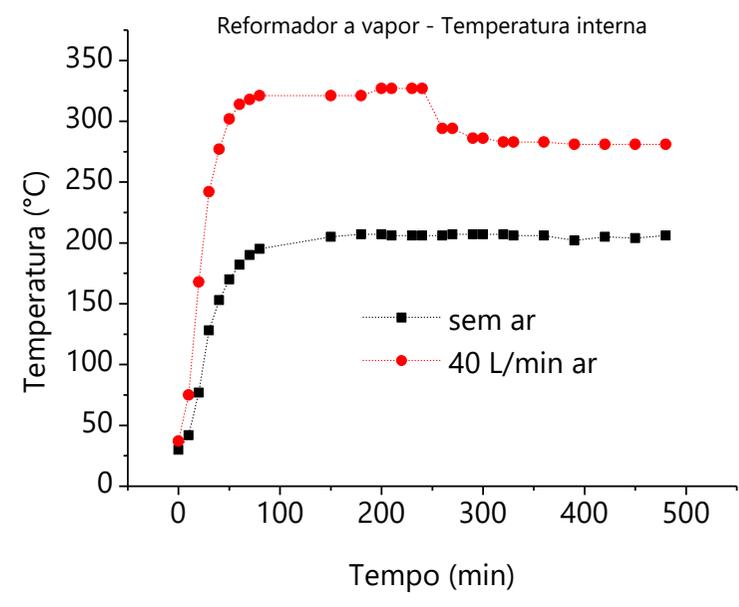
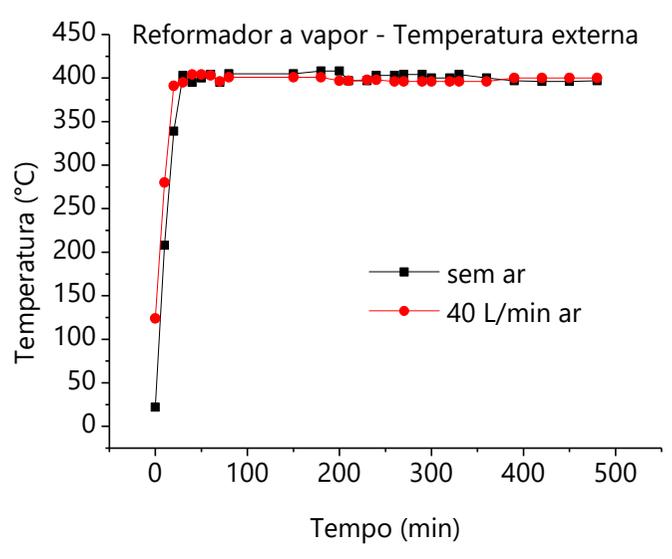
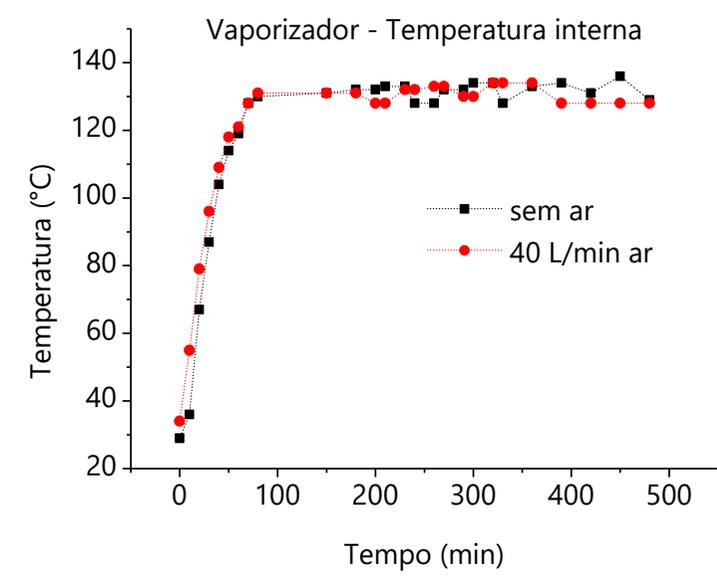
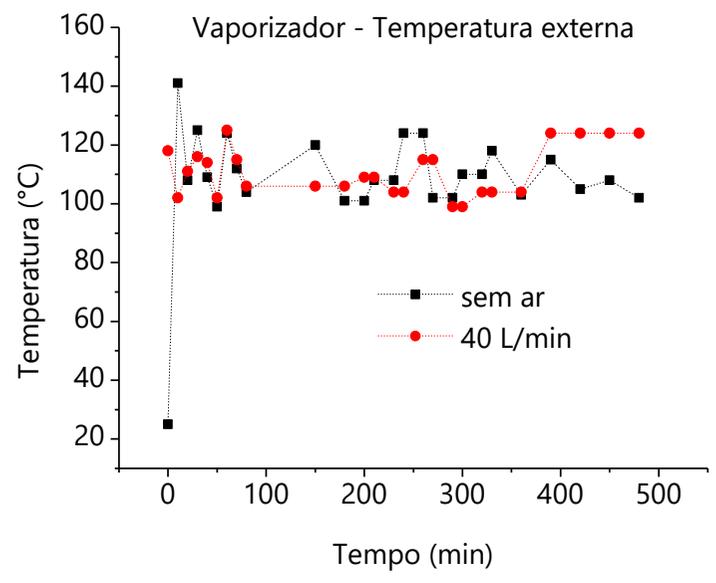
Tabela 58 – *Set-points* de temperaturas para o teste de perfil de temperatura

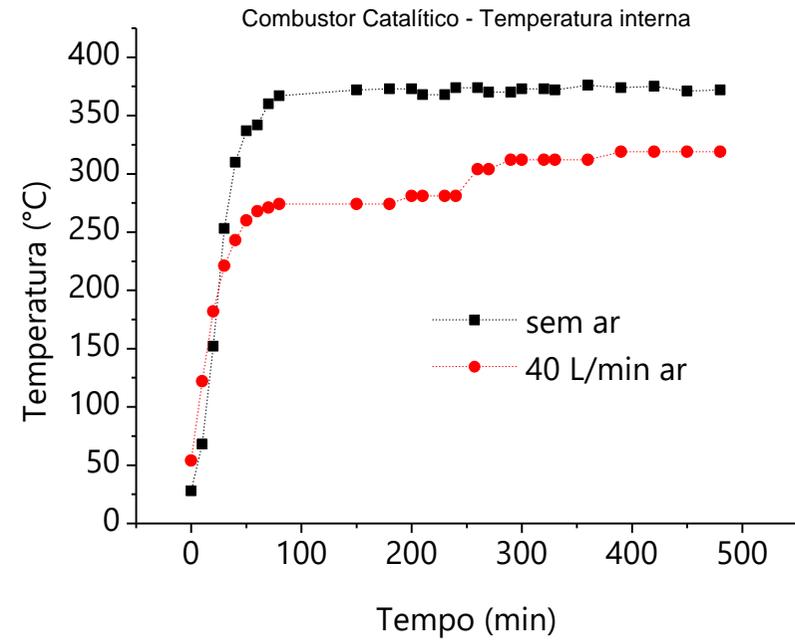
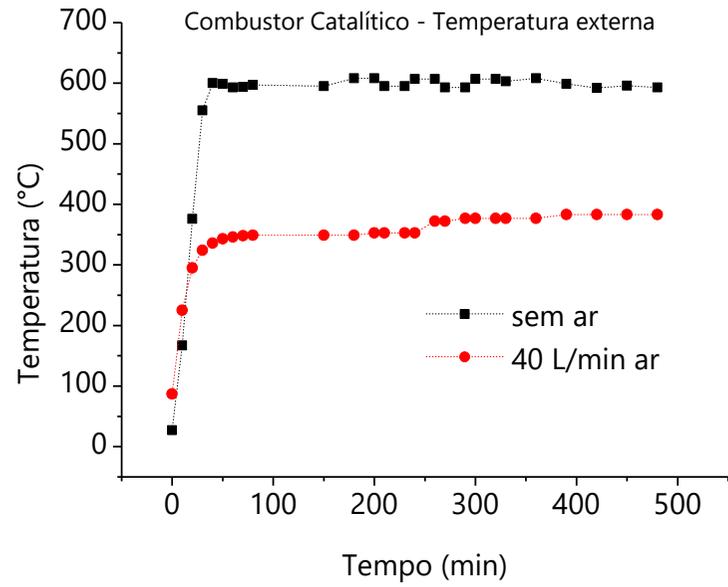
Equipamento	<i>Set-point</i> de temperatura (°C)
Aquecedor de gás	500
Pirolisador – temperatura externa	500
Tubulação ciclones – reformador	500
Reformador – temperatura externa	400
Combustor catalítico – temperatura externa	600
Vaporizador – temperatura externa	100

Todos os perfis de temperatura na planta piloto de pirólise estão na Figura 99.

Figura 99 – Perfis de temperatura na planta piloto de pirólise







Ao avaliar a Figura 99, nota-se que ao ter a entrada de ar na planta, a maior parte dos equipamentos tem uma queda na temperatura. Isso ocorre pela entrada de ar à temperatura ambiente. Deve-se notar que a temperatura não consegue ser mantida e, em alguns casos, não atinge a temperatura que foi determinada, e o tempo necessário para o aquecimento total de cada uma das seções do processo é maior quando há uma corrente de ar circulando, o qual também pode ser explicado pelos modos de transferência de calor (condução, convecção e radiação) durante o processo.

A transferência de calor dada pela condução é resultado da interação microscópica entre os sólidos envolvidos (INCROPERA et al., 2007), ou seja, tem-se uma transferência de calor por condução em ambos casos entre as resistências alocadas em cada um dos equipamentos e o próprio equipamento, provinda de um gradiente de temperatura (para o caso, temos que a temperatura da parede do equipamento está menor ao ser comparada com a temperatura imposta pela resistência).

A convecção está relacionada com o movimento molecular aleatório e global (macroscópico) de um fluido que se desloca em contato com uma superfície devido a um gradiente de temperatura (INCROPERA et al., 2007). Ou seja, para o caso em que há uma vazão de ar no processo (escoamento forçado), observa-se mais um fenômeno de transferência de calor por meio do movimento global da matéria que compõe o ar passante, diferente do caso em que não se tem qualquer fluido passante. Tal efeito implica no aumento de tempo do aquecimento, já que o fluido absorve parte da energia fornecida pelos termopares.

Pode-se observar, também, no caso do reator, uma transferência de calor provinda de outro fenômeno, a radiação, a qual é resultado de uma emissão de energia térmica da parede do reator sobre a areia presente para fluidização (INCROPERA et al., 2007).

Ao verificar esse comportamento, os *set-points* das temperaturas desses equipamentos devem ser mais elevados para que na presença de ar, elas estejam nas temperaturas desejadas.

Os perfis de temperatura mais estáveis, com a ausência ou presença de ar, são: aquecedor de gás, pirolisador (temperatura externa e interna), vaporizador (temperatura externa e interna), reformador (temperatura externa).

O aquecedor de ar é a parte da planta que atinge a temperatura desejada mais rapidamente. Em menos de 50 minutos, esse equipamento atinge o estado estacionário.

Por outro lado, o pirolisador (temperatura interna e externa) é o equipamento que leva mais tempo (cerca de 200 minutos) para estabilizar na temperatura desejada.

Portanto, deve-se salientar que antes de qualquer teste experimental, a planta piloto deve ter todas as suas resistências ligadas e seu compressor acionado. O tempo de espera para poder iniciar os experimentos é em torno de 2 horas e meia – 3 horas.

Em relação ao banho ultratermostatizado: Inicialmente, utilizava-se água destilada na temperatura ambiente, e a mínima temperatura que o banho atingia era em torno de 5 °C. Porém, para otimizar a recuperação de bio-óleo, exige-se temperaturas mais amenas. Portanto, adquiriu-se etilenoglicol PA e fez uma mistura etilenoglicol:água destilada 80:20 (4:1), na tentativa de manter temperaturas abaixo de zero. Esses testes permitiram avaliar quais temperaturas deveriam ser escolhidas, para que em um procedimento experimental garantisse que as temperaturas desejadas fossem alcançadas.

5.7 Adaptação da planta piloto

Após verificação dos itens mencionados na seção anterior, algumas modificações foram realizadas para que a planta piloto de gaseificação fosse capaz de realizar o processo de pirólise, mas não perdesse a possibilidade de realizar gaseificação, buscando a versatilidade dessa planta piloto de processos termoquímicos. Para que isso fosse possível, algumas alterações no reator de leito fluidizado e no reator de reforma catalítica foram realizadas para verificar a possibilidade de uma maior produção de líquidos, quando comparado ao processo de gaseificação, que tem o objetivo de produzir gases. Ressalta-se que nenhum equipamento foi modificado ou removido da planta piloto; as modificações ficaram restritas às condições operacionais em relação ao processo que já foi feito nessa planta por (FIGUEROA, 2015). Destaca-se que essa planta piloto ainda não havia sido utilizada para investigação das condições operacionais para o processo de pirólise de biomassa.

Uma das primeiras alterações realizadas compreenderam: bloqueio da entrada de ar atmosférico no reator de leito fluidizado, utilizado no processo de gaseificação: O projeto inicial da planta para realização do processo de gaseificação utilizava uma corrente de ar (vazão controlada por um rotâmetro) proveniente de um compressor, para fluidização do reator, que contém areia. Para realização do processo de pirólise, a fluidização do leito com ar atmosférico não é indicada, pois pode ocorrer a combustão da matéria-prima (pirólise oxidativa), mas uma corrente de gás é indispensável para ter um reator de leito fluidizado. Portanto, a adaptação da planta piloto de gaseificação para

realizar pirólise deu início na alteração dessa primeira operação unitária, a qual é discutida no próximo tópico 5.7.1, incluindo a otimização desse reator.

Como mencionado anteriormente, a planta piloto foi construída com o objetivo de realizar o processo de gaseificação. Porém, considerando que o processo de pirólise também pode ser realizado em reator de leito fluidizado, foi proposto nessa dissertação que houvesse algumas alterações em relação às condições operacionais, para verificar a possibilidade, a versatilidade e a capacidade da planta piloto em realizar outro processo termoquímico, no caso a pirólise, sem haver alterações bruscas em seus equipamentos ou até mesmo sem a retirada dos mesmos.

5.7.1 Otimização do Reator de Leito Fluidizado

Essa etapa engloba as adaptações da planta relacionadas ao reator de leito fluidizado, que foi realizada em parceria com um aluno de iniciação científica, Lucas Maciel Dianin (bolsista PIBIC/CNPq).

Ao analisar e entender o funcionamento da planta piloto de pirólise, a otimização do reator de leito fluidizado pode ser realizada, e para isso algumas modificações foram estudadas, tais como tipo de gás e variação na vazão de ar na entrada do reator, para que haja fluidização do leito.

A intenção inicial era utilizar Nitrogênio para fluidizar o leito com um gás inerte, mas a partir de testes de fluidização, verificou-se que a estrutura existente não permite que esse gás seja alimentado na planta com uma pressão suficiente para fluidizar o leito (Figura 102).

Com essa alteração, houve a necessidade de estudar e verificar, por meio de cálculos, quais condições seriam indicadas para aplicar na planta piloto, na tentativa de evitar que ocorresse combustão. A relação de ar deve ser trabalhada com valores muito próximos de zero, para que ocorra pirólise, e não gaseificação.

O ar a ser injetado no reator deve ser pré-aquecido até a temperatura que será utilizada no reator para que ao entrar em contato com a biomassa, a reação inicie. A vazão de ar também deve ser superior à velocidade mínima de fluidização da areia (o que compõe o leito do reator). Um estudo foi realizado para que a temperatura do reator também fosse variada, focando nas faixas de temperatura que ocorrem pirólise rápida (500 – 600 °C) (SABER; NAKHSHINIEV; YOSHIKAWA, 2016), sempre com a tendência de tentar produzir mais líquidos.

5.7.2 Otimização do Reator de Reforma Catalítica

Essa parte da planta que consiste no reator de reforma catalítica foi estudada em parceria com um aluno de iniciação científica, Daniel Santos Fernandes, processo FAPESP n° 2017/18401-2.

A otimização do reator de reforma catalítica – também conhecido como reator de reforma a vapor – foi realizada como parte de uma adaptação nessa planta piloto, como mencionado anteriormente, para que a mesma produza mais líquidos do que gases. Considera-se que essa adaptação seja necessária, uma vez que a planta foi projetada e construída para realizar gaseificação da biomassa. Sendo assim, esse reator vem como uma operação unitária para melhorar a produção de gases no processo, tendo reações de reforma dos gases condensáveis pesados (bio-óleo), transformando-os em gases não condensáveis leves, como CO e H₂ (*syngas*) (FIGUEROA, 2015), visando um maior rendimento dos mesmos, por serem os gases de maior interesse, quando se considera o processo termoquímico de gaseificação.

No entanto, como o objetivo dessa dissertação foi realizar o processo de pirólise, a presença de um reator de reforma era dispensada, uma vez que não é desejável que os gases condensáveis pesados sejam transformados em gases leves, pois isso reduziria a produção de líquidos (produto de maior interesse da pirólise rápida).

Para obter um maior rendimento de líquidos, a utilização de mais condensadores seria ideal, uma vez que a planta piloto já conta com um trocador de calor de casco e tubo, porém a substituição desse reator de reforma por um condensador tornou-se inviável pelo custo financeiro.

À vista disso, um estudo foi realizado para avaliar quais condições operacionais seriam mais eficientes a serem utilizadas nesse reator, para minimizar as reações de reforma, e ainda assim ter uma considerável produção de líquidos. Dessa forma, as condições operacionais que foram estudadas para serem modificadas referem-se à temperatura que esse reator deveria trabalhar e também a temperatura e vazão da corrente de vapor d'água, que é requerida para esse determinado processo, ou a não utilização dessa corrente.

As temperaturas testadas foram mais amenas, menores que a temperatura utilizada no reator de leito fluidizado, para garantir que não ocorram reações de reforma, mas também que o bio-óleo não condense dentro do reator de reforma. Em relação ao vapor d'água, variações na temperatura e na vazão deste vapor também foram estudadas para verificar a possibilidade de promover o pré-resfriamento dos gases condensáveis,

visando manter a proporção de bio-óleo produzido no reator de leito fluidizado, e não o transformando em outros gases, como é visado no processo de gaseificação. Porém, verificou-se que essa corrente de vapor não apresentou diferenças significativas na obtenção dos produtos, mantendo apenas a temperatura como fator significativo. O reator de reforma foi utilizado, portanto, como um preparo dessa corrente de gases, antes da entrada no condensador.

5.8 Procedimento Experimental

5.8.1 Determinação das vazões de alimentação de ar e bagaço

Tendo determinado que o gás de fluidização do reator seria ar atmosférico, fez-se necessário o cálculo da variável ER (*equivalence ratio* – relação de ar utilizada), a qual depende da vazão de bagaço (kg/h) e vazão de ar (L/min).

Para realizar o cálculo de ER, primeiramente é necessário determinar a fórmula molecular do bagaço utilizado. Para isso, fez-se uso da análise elementar do bagaço de cana-de-açúcar adquirido. Tendo conhecimento do teor, em porcentagem, de cada elemento presente no bagaço, é possível determinar a fórmula molecular mínima. A fórmula molecular geral desse bagaço é considerada como exposto na Equação 41:



Para realizar o cálculo dos valores dos subíndices da Equação 41, utilizam-se os dados da análise elementar reportados na Figura 20. Para iniciar o cálculo, considera-se uma massa de 100 g da amostra de bagaço. Então, os teores (%) de cada elemento químico passam a ser reportados em gramas, como demonstrado na Equação 42, como exemplo para o elemento Carbono (C).

$$37,01 \% C \times 100 g = 37,01 g \quad \text{Equação 42}$$

Aplica-se a Equação 42 para todos os elementos reportados na Figura 20. Posteriormente, necessita-se realizar a divisão da massa de cada elemento pela respectiva massa molar (Equação 43).

$$\text{Elemento (mol)} = \frac{\text{Resultado Equação 42 (g)}}{\text{Massa Molar } \left(\frac{g}{\text{mol}}\right) \text{ do Elemento}} \quad \text{Equação 43}$$

Com isso, obtêm-se valores não inteiros. Dessa forma, todos os valores são divididos pelo menor deles (Equação 44), mantendo a proporção existente entre eles.

$$\text{Coeficiente} = \frac{\text{Resultado Equação 43 (mol)}}{\text{Menor resultado Equação 43 (mol)}} \quad \text{Equação 44}$$

Ao final, obtêm-se valores inteiros, mas ainda assim para alguns elementos há valores com até 03 dígitos. Para obtenção da fórmula molecular mínima, todos os valores dos elementos são divididos pelo valor obtido para o Carbono (C) (Equação 45), obtendo-se assim, os valores dos subíndices da Equação 41.

$$\text{Coeficiente} = \frac{\text{Resultado Equação 44 do elemento } x}{\text{Resultado Equação 44 do elemento Carbono}} \quad \text{Equação 45}$$

A Tabela 59 demonstra todos os cálculos desse procedimento.

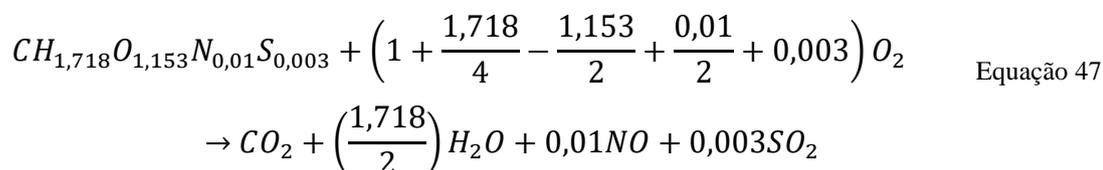
Tabela 59 – Dados para os cálculos dos coeficientes da fórmula molecular mínima do bagaço de cana-de-açúcar

Elementos presentes no bagaço	Resultado Equação 42 (gramas)	Massa molar (g/mol)	Resultado Equação 43 (mol)	Resultado Equação 44	Coeficientes
C	37,01	12,011	3,08	308	1,000
H	5,33	1,008	5,29	529	1,718
O	56,75	15,999	3,55	355	1,153
N	0,44	14,007	0,03	3	0,010
S	0,47	32,065	0,01	1	0,003

Portanto, a partir da Tabela 59, consegue-se definir a fórmula molecular mínima do bagaço de cana-de-açúcar (Equação 46) utilizado nessa dissertação.



Após ter definido a fórmula molecular do bagaço de cana-de-açúcar, determina-se a quantidade de oxigênio necessária para ocorrência de combustão completa, a fim de evitar que isso ocorra. Com esse valor, consegue-se determinar a relação ER. Esse cálculo é imprescindível para as etapas de definição de duas condições operacionais da planta piloto: vazão de bagaço alimentada e vazão de ar para fluidização do leito. A reação de combustão completa para o bagaço é definida pela Equação 47.



Nos quais:

$CH_{1,718}O_{1,153}N_{0,01}S_{0,003}$: fórmula molecular do bagaço;

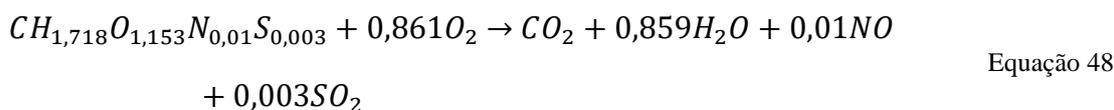
$\left(1 + \frac{1,718}{4} - \frac{1,153}{2} + \frac{0,01}{2} + 0,003\right) O_2$: balanço estequiométrico dos elementos que reagirão com oxigênio na seguinte sequência: carbono, hidrogênio, oxigênio (é negativo para não ser contabilizado duas vezes), nitrogênio e enxofre;

$\left(\frac{1,718}{2}\right) H_2O$: balanço estequiométrico contabilizando o hidrogênio dos reagentes;

$0,01NO$: balanço estequiométrico contabilizando o nitrogênio dos reagentes;

$0,003SO_2$: balanço estequiométrico contabilizando o enxofre dos reagentes;

Resolvendo a Equação 47, encontra-se a quantidade de oxigênio necessária para combustão completa (Equação 48) do bagaço de cana-de-açúcar obtido.



Assim, consegue-se avaliar por meio da Tabela 60, as vazões permitidas para serem utilizadas nos testes experimentais para realizar pirólise em uma planta piloto de gaseificação. A relação de ar (ER) pode ser visualizada na Equação 49.

$$ER = \frac{\frac{\text{Ar alimentado ao reator (dm}^3\text{)}}{\text{Quantidade de bagaço (kg)}}}{\frac{\text{Ar teórico estequiométrico para combustão completa (dm}^3\text{)}}{\text{Quantidade de bagaço (kg)}}}$$

Equação 49

Baseando-se na Equação 48, e considerando a porcentagem molar de oxigênio no ar como 21 %, resulta-se que 3419 litros de ar são necessários para cada kg de bagaço para ocorrer a combustão completa do bagaço obtido.

A relação ER para pirólise deve ter valores bem baixos, para evitar gaseificação e combustão. Assim, primeiramente, decidiu-se estudar a possibilidade de realizar uma faixa de ER entre 0,01 e 0,18. Acima de 0,18, inicia-se tendência à gaseificação. A alimentação de bagaço pode ser variada entre 0,5 a 3,5 kg/h. A seção 5.8.3 traz os resultados obtidos para a vazão volumétrica do gás de fluidização baseada nas combinações de relação de ar e vazão de bagaço. Para encontrar esses valores, baseia-se na Equação 50.

$$\text{Vazão de ar} \left(\frac{L}{\text{min}}\right) = \frac{ER \cdot O_2 \cdot \text{Vazão de bagaço}}{60}$$

Equação 50

Esses resultados são demonstrados posteriormente, pela necessidade de verificação da fluidização do leito previamente (seção 5.8.3).

Com testes preliminares, foi possível perceber que o compressor permitia uma vazão máxima de 90 L/min de ar. Porém, sob altas temperaturas, a vazão máxima caiu para ≈ 50 L/min, estando de acordo com os testes realizados por (FIGUEROA, 2015). A vazão mínima é de 5 L/min. Deve-se ressaltar que a vazão de ar deve ser superior à velocidade mínima de fluidização da areia que contém no leito. (FIGUEROA, 2015) determinou o diâmetro médio de Sauter e a densidade da areia utilizada no leito desse reator. Portanto, para os cálculos de fluidização, utilizaram-se esses dados.

5.8.2 Determinação da velocidade mínima de fluidização

A força de contato de partícula para partícula desaparece se as outras forças se equilibram entre si. Quando ocorre esse balanço, a tensão tangencial no leito desaparece, atingindo um ponto de mudança de fase: de fase sólida (leito fixo) para fase líquida (leito fluidizado). Este ponto de transição é chamado de condição de “mínima fluidização”. Para determinar esse ponto experimentalmente, a velocidade do gás deve ser reduzida, pois ao aumentá-la na condição de um leito fixo, o leito não estaria em fluidização na velocidade mínima de fluidização devido à formação estrutural inerente do leito. A uma velocidade maior que a velocidade mínima de fluidização, a estrutura do leito é quebrada e todo leito é fluidizado (BASU, 2015); (SCALA, 2013).

Quando as partículas são fluidizadas, a força de contato partícula-partícula muda de uma força de contato estática (força de compressão) para uma força dinâmica (força de colisão). Leitos fluidizados têm pouca fricção interna (BASU, 2015); (SCALA, 2013).

No ponto de mínima fluidização, a pressão da partícula se aproxima de zero. Abaixo da fluidização mínima, a pressão da partícula aumenta com a diminuição da velocidade do gás devido à força de contato estática provocada pela crescente influência da gravidade, à medida que o efeito antigravitacional da força de arraste diminui. Por outro lado, acima da mínima fluidização, a pressão das partículas aumenta com a velocidade do gás devido ao aumento simultâneo da energia cinética das partículas e, conseqüentemente, a sua força de colisão aumenta (BASU, 2015); (SCALA, 2013).

Para sistemas em que apenas a gravidade e a força de arraste vertical estão a atuar nas partículas, o leito é fluidizado primeiro e o fornecimento de fluido é reduzido para determinar o ponto mínimo de fluidização. A velocidade mínima de fluidização é a velocidade superficial do fluido, na qual a força de arraste do fluido equilibra a gravidade que age no leito. O balanço de força no ponto de mínima fluidização é dado por (BASU, 2015); (SCALA, 2013):

$$\begin{aligned}
& \text{[massa das partículas sólidas]} \\
& - \text{[fluidização atuando nas partículas]} \\
& = \text{[queda de pressão do fluido através do leito]} \times \\
& \quad \text{[área da seção transversal do leito]}
\end{aligned}
\tag{Equação 51}$$

Esse balanço pode ser expressado como:

$$(1 - \varepsilon)(\rho_p - \rho_f)gL_f A_t = \Delta P A_t \tag{Equação 52}$$

Nos quais,

A_t = área da seção transversal do leito (m^2)

g = aceleração da gravidade (m/s^2)

L_f = altura do leito (m)

ΔP = queda de pressão no leito (medido entre a base e o topo do leito – positivo para fluxo ascendente)

ρ_f = densidade do fluido (kg/m^3)

ρ_p = densidade aparente do sólido (kg/m^3)

ε = porosidade (adimensional)

À medida que o gás flui através dos sólidos presentes no reator, ele exerce uma força de arraste nas partículas, causando uma queda de pressão no leito. Essa queda de pressão através da altura do leito fixo de partículas de tamanho uniforme ($\Delta P/L$) pode ser correlacionada pela Equação de Ergun (1952) (Equação 53) (BASU, 2015); (SCALA, 2013). Quando ocorre o aumento da vazão do gás de fluidização que passa pelo leito, a queda de pressão começa a aumentar.

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu U}{(\phi d_p)^2} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon) \rho_g U^2}{\varepsilon^3 \phi d_p} \tag{Equação 53}$$

Nos quais,

U = velocidade superficial do fluido (gás) (m/s) – vazão volumétrica (m^3/s) dividida pela área da seção transversal (m^2) (Q/A);

ε = porosidade do leito (frações vazias) (adimensional);

d_p = diâmetro médio das partículas sólidas do leito (m);

ϕ = esfericidade das partículas sólidas do leito (adimensional) – (área de superfície de uma esfera de diâmetro d_p dividida pela área de superfície real da partícula);

μ = viscosidade dinâmica do fluido (gás) (kg/m^2s);

ρ_g = densidade do gás de fluidização (kg/m^3);

Portanto, ao invés de resolver a Equação 53 e encontrar a queda de pressão no leito (ΔP) teórica, testes de fluidização foram realizados com alimentação de ar a 25 °C e temperatura interna do pirolisador a 450 °C, demonstrados na Figura 103.

(FIGUEROA, 2015) realizou os cálculos de velocidade mínima de fluidização ($U = 0,1591$ m/s) para 700 °C. Como neste trabalho a temperatura variou entre 500 e 600 °C, optou por fazer os cálculos para 25 °C (temperatura que o gás entra) e 450 °C, considerando que todas as reações sempre superam essa temperatura, mantendo a validade da velocidade mínima de fluidização encontrada.

A diferença da pressão estática entre a base e o topo do leito é a soma da queda de pressão e a diferença de pressão em uma condição estática, ou seja,

$$P_{base} - P_{topo} = \rho_f g L_f + \Delta P \quad \text{Equação 54}$$

Na maioria dos casos, a direção do fluxo é de baixo para cima, onde, sem o fluxo, as partículas do leito assentam na placa distribuidora.

Substituindo a Equação 53 na Equação 52 e resolvendo-o para U , obtém-se a conhecida correlação de Wen-Yu (1966) para a velocidade mínima de fluidização (velocidade superficial do fluido na condição de mínima fluidização) a partir de:

$$Re_{mf} = [C_1^2 + C_2 Ar]^{0,5} - C_1 \quad \text{Equação 55}$$

O número de Reynolds no ponto de mínima fluidização é descrito pela Equação 56.

$$Re_{mf} \equiv \frac{d_p U_{mf} \rho_f}{\mu} \quad \text{Equação 56}$$

$$Ar \equiv \frac{d_p^3 \rho_f (\rho_p - \rho_f) g}{\mu} \quad \text{Equação 57}$$

$$C_1 = \frac{42,857b}{a} \cong 33,7 \quad \left[a \equiv \frac{1}{\phi^2 \varepsilon_{mf}^3} \cong 14, b \equiv \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\phi^2 \varepsilon_{mf}^3} \cong 11 \right] \quad \text{Equação 58}$$

$$C_2 = \frac{0,571}{a} \cong 0,0408 \quad \text{Equação 59}$$

A Equação 58 e a Equação 59 são referentes ao ajuste experimental de Wen-Yu para a Equação 56. Os valores aproximados para a e b fornecem duas relações funcionais semelhantes entre ϕ e ε_{mf} . Há outras correlações, como as seguintes:

Dependendo do valor de Ar , a Equação 56 pode ser reduzida à (BASU, 2015); (SCALA, 2013):

$$Re_{mf} = \frac{Ar}{1650} \quad (Ar < 1,9 \times 10^4) \quad \text{Equação 60}$$

$$Re_{mf} = 0,202Ar^{0,5} \quad (2,45 \times 10^7 < Ar) \quad \text{Equação 61}$$

Considera-se que as partículas de areia, adicionadas no leito por (FIGUEROA, 2015), são esféricas e mono-dispersas, isto é, com diâmetro igual, dp . A parte inferior do reator é ocupada pela “região densa”, a qual é imprensada por duas zonas de transição, na parte superior e inferior. A zona de transição inferior é a placa distribuidora, na qual o gás é introduzido, existindo algumas zonas mortas. A zona de transição superior é a “zona de superfície do leito”, na qual a fração de volume de partículas diminui com a altura até atingir o nível da região superior diluída (BASU, 2015); (SCALA, 2013).

Uma vez que o comportamento fluido das partículas fluidizadas é criado pelo cancelamento do efeito de compressão do leito da força gravitacional para baixo pelo arraste do fluido ascendente, existe, a qualquer ponto, uma diferença de velocidade entre as partículas fluidizadas e o fluido de fluidização.

A preparação do leito do reator foi realizado previamente no trabalho de (FIGUEROA, 2015). Dentro do reator há uma massa de 682 g de areia (altura: 7,5 cm). Esse procedimento foi realizado cautelosamente para evitar que a massa de areia não interrompesse a alimentação de bagaço ao reator.

A areia age como um meio de facilitar a fluidização da biomassa, auxiliando na transferência de calor durante as reações. Isso é possível pelo motivo da areia apresentar condutividade térmica maior que a do bagaço. (FIGUEROA, 2015) definiu a quantidade de areia a ser adicionada pela velocidade mássica espacial horária, definida pela vazão mássica de bagaço alimentada por massa de inerte adicionado ao leito (areia).

Para a verificação da queda de pressão utiliza-se tubos em U, com água a temperatura ambiente como fluido. A conexão das mangueiras desse tubo em U nas regiões adequadas da planta piloto consta na Figura 100.

Figura 100 – Instalação das mangueiras para teste de fluidização

Fonte: Arquivo pessoal

Ao realizar essas conexões, a parte de baixo (entrada do leito) merece um cuidado maior, devido a areia estar armazenada neste ponto. Quando se retira a bucha para conexão da mangueira, nota-se uma pequena saída de areia. Como isso não pode ocorrer, deve-se repor areia pela parte indicada na Figura 101.

Figura 101 – Locais de saída e entrada de areia



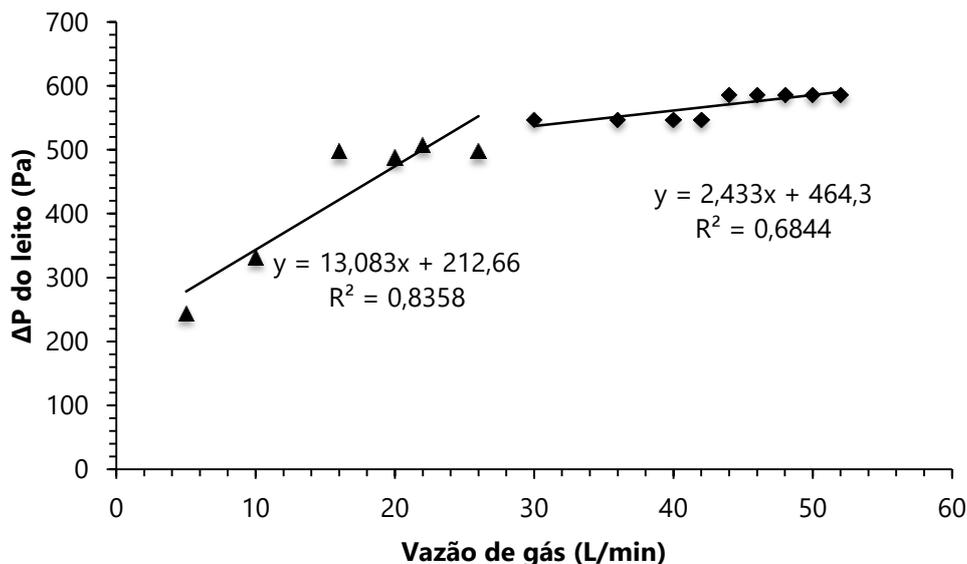
Fonte: Arquivo pessoal

(BASU, 2015) e (SCALA, 2013) recomendam que o teste seja iniciado na vazão máxima e diminua gradativamente. Realizaram-se ambos os testes (aumentando e diminuindo a vazão) para verificar o comportamento do leito e confirmar sua fluidização.

A temperatura interna do reator de leito fluidizado nesse teste foi mantida em 450 °C, uma vez que todos os testes experimentais foram realizados com temperaturas acima desta, garantindo que o sistema estará em fluidização.

Inicialmente, a intenção era fluidizar o leito com nitrogênio, mas o teste de fluidização (Figura 102) demonstrou que seria difícil confirmar a fluidização do leito.

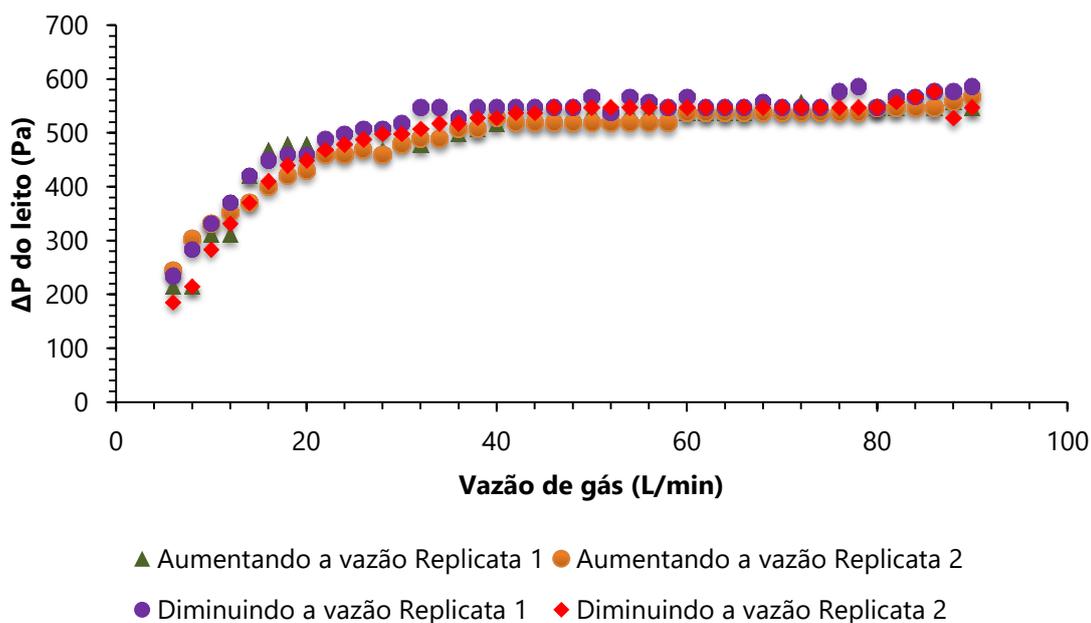
Figura 102 – Teste de fluidização com alimentação de nitrogênio



Avaliando-se a Figura 102, determina-se que a mínima velocidade de fluidização está em torno de 30 L/min, e também verifica-se uma instabilidade nos pontos obtidos. A máxima vazão possível foi de 52 L/min. Devido a isso, optou-se por realizar a fluidização da planta piloto com ar atmosférico, mas em quantidades estequiométricas que não permitissem a ocorrência de combustão do material alimentado.

A Figura 103 demonstra os testes de fluidização do reator de leito fluidizado com alimentação de ar atmosférico.

Figura 103 – Testes de fluidização do reator de leito fluidizado



Os testes de fluidização foram realizados aumentando e diminuindo a vazão para verificar o comportamento do leito. Nota-se que ambos os experimentos demonstraram comportamentos semelhantes. O comportamento crescente demonstra o reator em leito fixo. Quando sua tendência forma quase horizontal, permite dizer que o leito está fluidizado. Para verificar melhor os pontos de fluidização, as figuras seguintes demonstram os testes separadamente. A Figura 104 e a Figura 105 demonstram o teste de fluidização da replicata 1, aumentando a vazão gradativamente, fornecendo a queda de pressão no leito pela vazão de gás no rotâmetro e pela velocidade do gás, respectivamente. A Figura 106 e a Figura 107 são replicatas da Figura 104 e Figura 105, respectivamente. Já a Figura 108 e a Figura 109 trazem outro teste de fluidização, no qual inicia-se o teste com a vazão máxima de ar no rotâmetro e diminui gradativamente, mostrando a variação de queda de pressão no leito com a variação de vazão e velocidade do gás, respectivamente. A Figura 110 e a Figura 111 são replicatas da Figura 108 e Figura 109, respectivamente.

Figura 104 – Teste de fluidização – Replicata 1 – Aumentando a vazão – Queda de pressão no leito x vazão de gás

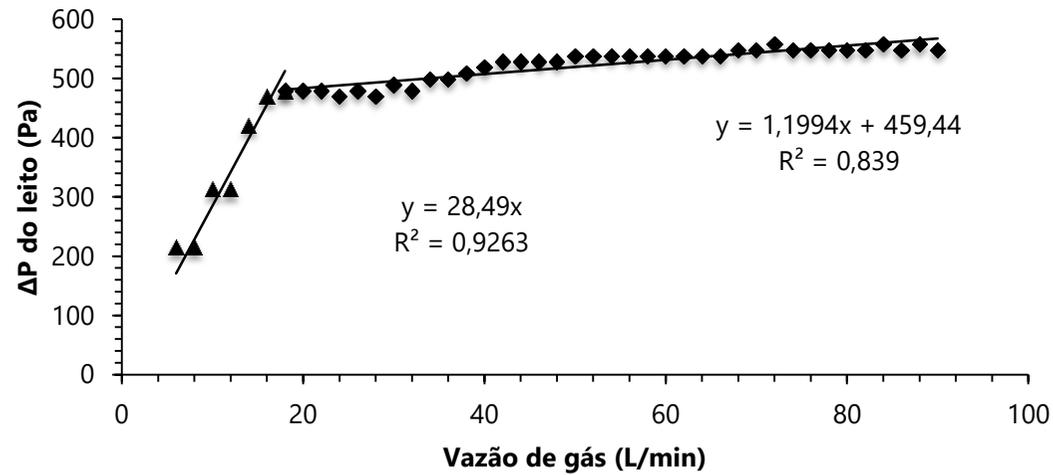


Figura 105 – Teste de fluidização – Replicata 1 – Aumentando a vazão – Queda de pressão no leito x velocidade do gás

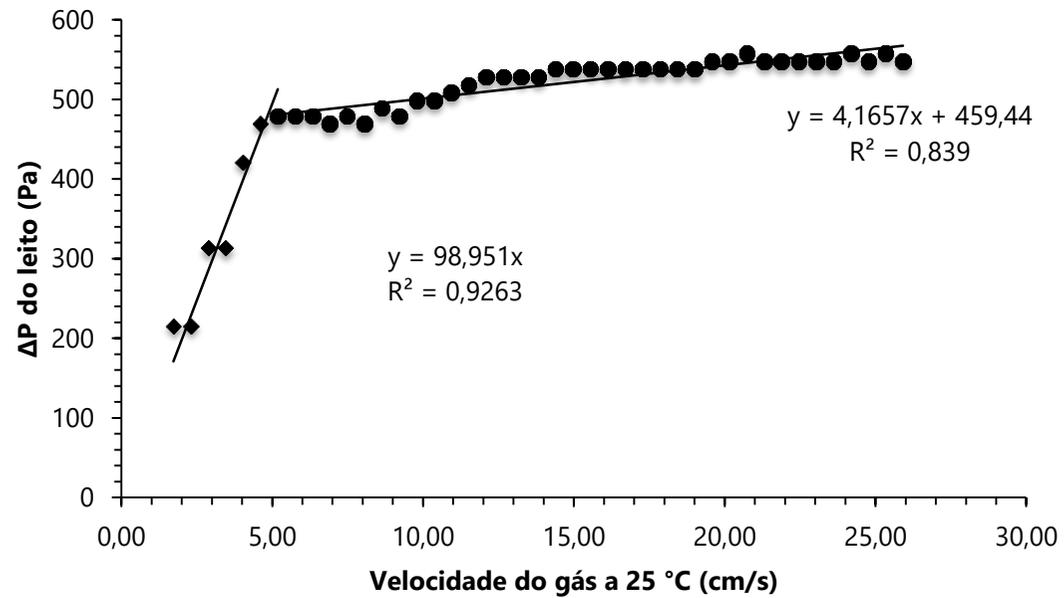


Figura 106 – Teste de fluidização – Replicata 2 – Aumentando a vazão – Queda de pressão no leito x vazão de gás

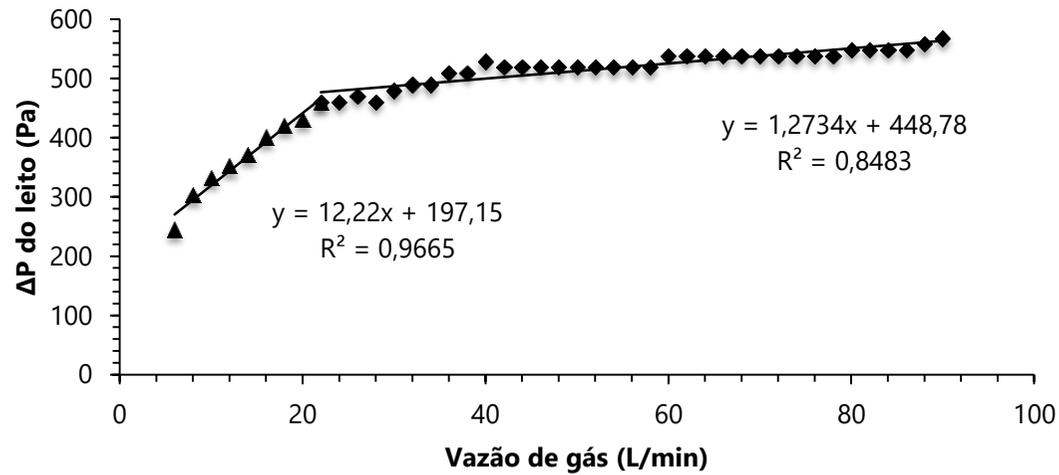


Figura 107 – Teste de fluidização – Replicata 2 – Aumentando a vazão – Queda de pressão no leito x velocidade do gás

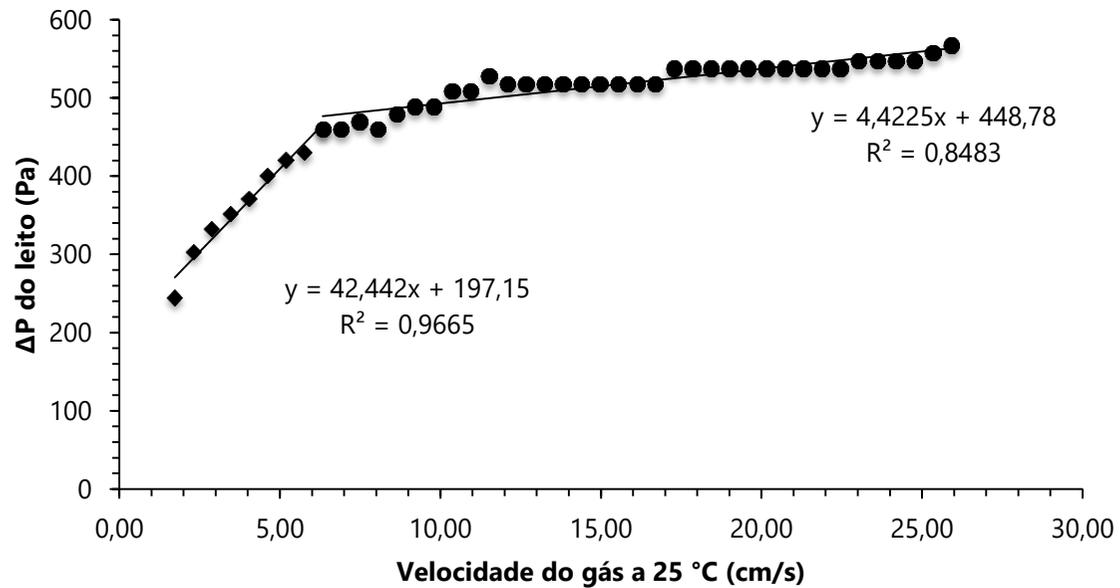


Figura 108 – Teste de fluidização – Replicata 1 – Diminuindo a vazão – Queda de pressão no leito x vazão de gás

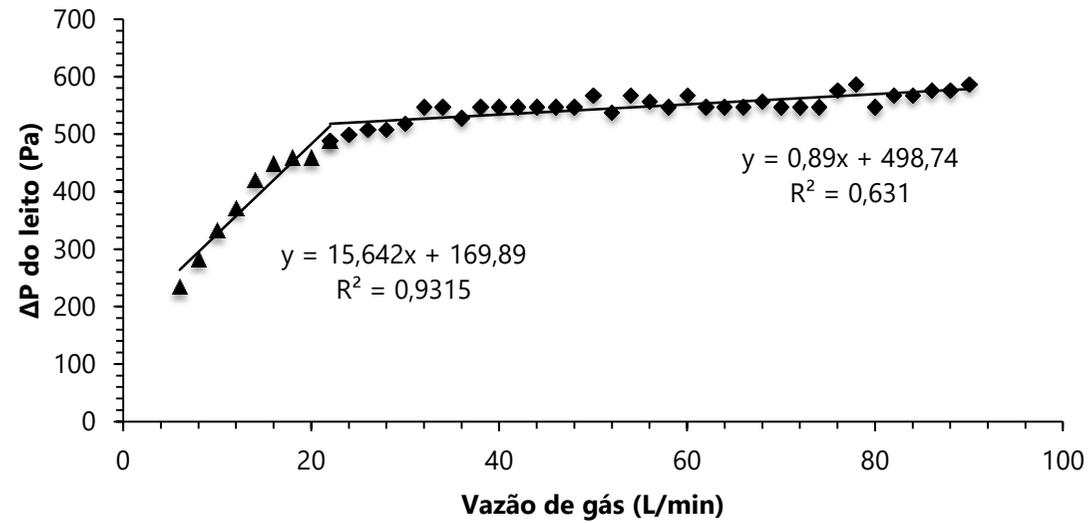


Figura 109 – Teste de fluidização – Replicata 1 – Diminuindo a vazão – Queda de pressão no leito x velocidade do gás

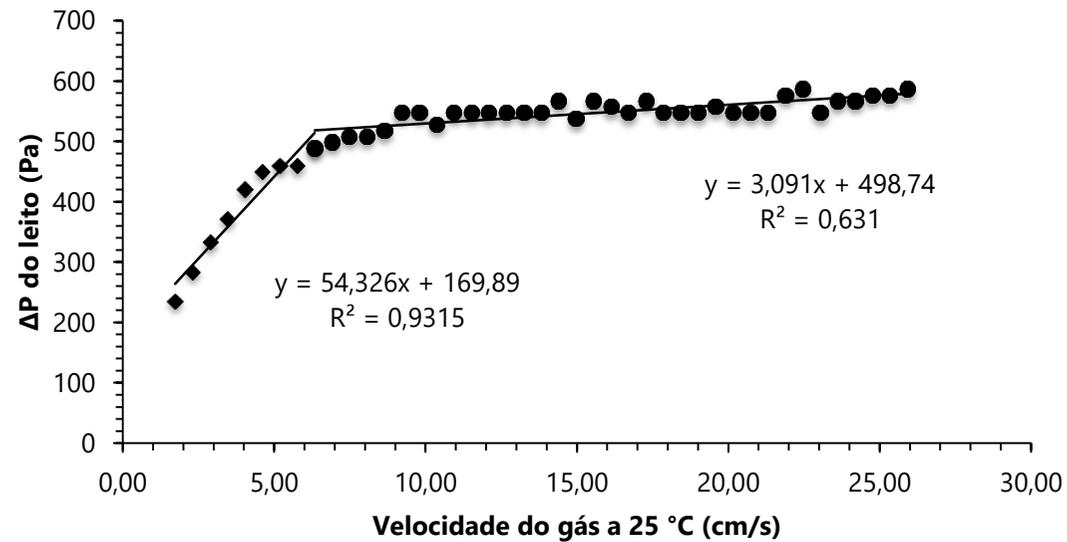


Figura 110 – Teste de fluidização – Replicata 2 – Diminuindo a vazão – Queda de pressão no leito x vazão de gás

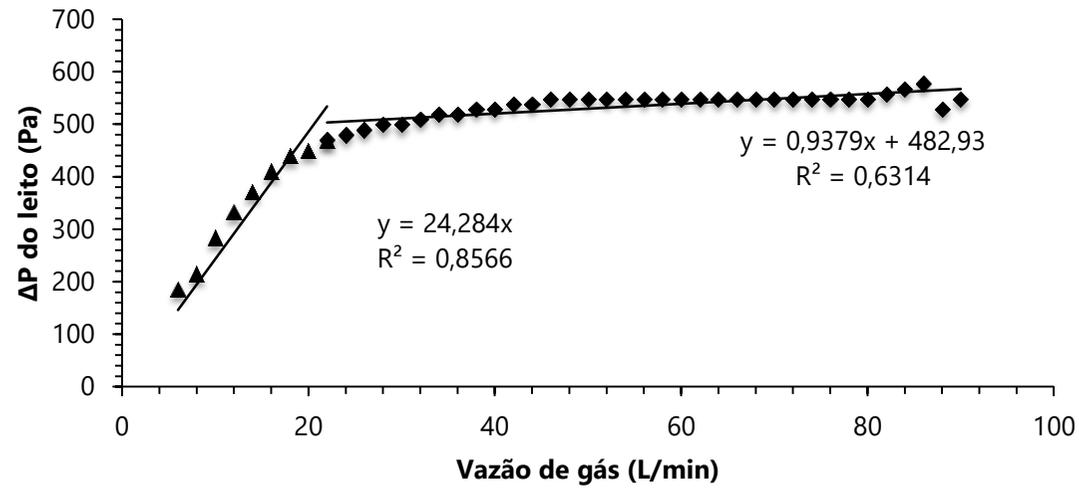
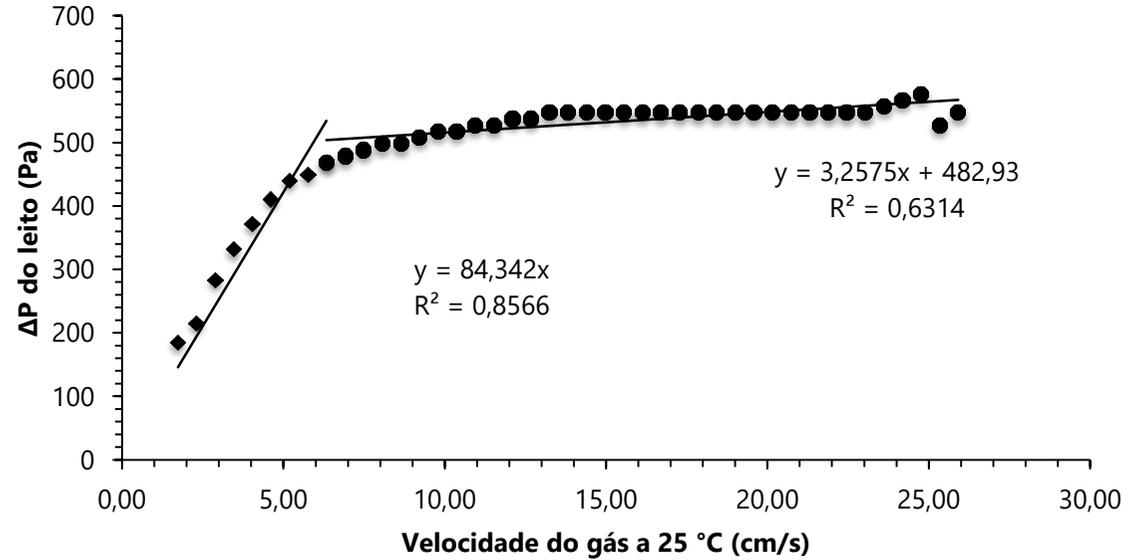


Figura 111 – Teste de fluidização – Replicata 2 – Diminuindo a vazão – Queda de pressão no leito x velocidade do gás



Os resultados dos testes de fluidização forneceram que a vazão mínima de fluidização para esse leito é em torno de 22 L/min e a velocidade mínima do gás nessas condições é em torno de 6,3 cm/s. Assim, acima desse valor, as partículas estão em estado fluidizado.

Os testes de fluidização do leito demonstraram uma altura manométrica em torno de 0,019 a 0,06 m, equivalente a uma diferença de pressão de 0,002 a 0,006 atm (185,7 a 586,6 Pa), não oferecendo perigo na operação da planta.

Outra preocupação com plantas piloto de pirólise está relacionada com o estudo do aumento de escala, envolvendo a transferência dos dados obtidos para leitos fluidizados maiores. O tamanho da partícula é um dos parâmetros mais importantes na determinação da hidrodinâmica dos leitos fluidizados. Além disso, o aumento do diâmetro do reator afeta significativamente o comportamento das bolhas em leitos fluidizados borbulhantes e pode diminuir o rendimento do processo. Aumentando a velocidade do gás de fluidização, ocorre uma transição de leito fluidizado borbulhante para turbulento, resultando em taxas mais altas de transferência de calor e de massa. Por esse motivo, o método de aquecimento também deve ser verificado com cautela ao aumentar a escala. Portanto, nessa planta piloto, três parâmetros podem ser avaliados para aumento de escala: aumento do tamanho de partícula, da vazão de alimentação de bagaço e da vazão do gás de fluidização. Com certas adaptações, como aumento da rosca de alimentação, possibilitando o aumento da vazão de alimentação de bagaço e adicionar um novo rotâmetro, com um compressor de maior pressão, seria possível aumentar a escala dessa planta piloto ainda mais, tendo a possibilidade de obter dados mais próximos de uma planta real.

5.8.3 Condições experimentais de pirólise

Depois de todas essas determinações, determinaram-se as possíveis condições operacionais de pirólise. Determinou-se a vazão de ar (Tabela 60) a partir da combinação da vazão de bagaço e relação de ar. Essa última etapa depende dos cálculos de determinação de oxigênio estequiométrico e vazão mínima de fluidização.

Tabela 60 – Vazão volumétrica (L/min) do gás de fluidização baseada nas combinações de relação de ar e vazão de bagaço

Relação de ar (ER)																		
Vazão de bagaço (kg/h)	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1	0,11	0,12	0,13	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18
0,5	0,28	0,57	0,85	1,14	1,42	1,71	1,99	2,28	2,56	2,85	3,13	3,42	3,70	3,99	4,27	4,56	4,84	5,13
0,6	0,34	0,68	1,03	1,37	1,71	2,05	2,39	2,74	3,08	3,42	3,76	4,10	4,44	4,79	5,13	5,47	5,81	6,15
0,7	0,40	0,80	1,20	1,60	1,99	2,39	2,79	3,19	3,59	3,99	4,39	4,79	5,19	5,58	5,98	6,38	6,78	7,18
0,8	0,46	0,91	1,37	1,82	2,28	2,74	3,19	3,65	4,10	4,56	5,01	5,47	5,93	6,38	6,84	7,29	7,75	8,21
0,9	0,51	1,03	1,54	2,05	2,56	3,08	3,59	4,10	4,62	5,13	5,64	6,15	6,67	7,18	7,69	8,21	8,72	9,23
1	0,57	1,14	1,71	2,28	2,85	3,42	3,99	4,56	5,13	5,70	6,27	6,84	7,41	7,98	8,55	9,12	9,69	10,26
1,5	0,85	1,71	2,56	3,42	4,27	5,13	5,98	6,84	7,69	8,55	9,40	10,26	11,11	11,97	12,82	13,68	14,53	15,39
2	1,14	2,28	3,42	4,56	5,70	6,84	7,98	9,12	10,26	11,40	12,54	13,68	14,82	15,96	17,10	18,23	19,37	20,51
2,5	1,42	2,85	4,27	5,70	7,12	8,55	9,97	11,40	12,82	14,25	15,67	17,10	18,52	19,94	21,37	22,79	24,22	25,64
2,6	1,48	2,96	4,44	5,93	7,41	8,89	10,37	11,85	13,33	14,82	16,30	17,78	19,26	20,74	22,22	23,71	25,19	26,67
2,7	1,54	3,08	4,62	6,15	7,69	9,23	10,77	12,31	13,85	15,39	16,92	18,46	20,00	21,54	23,08	24,62	26,16	27,69
2,8	1,60	3,19	4,79	6,38	7,98	9,57	11,17	12,76	14,36	15,96	17,55	19,15	20,74	22,34	23,93	25,53	27,12	28,72
2,9	1,65	3,31	4,96	6,61	8,26	9,92	11,57	13,22	14,87	16,53	18,18	19,83	21,48	23,14	24,79	26,44	28,09	29,75
3	1,71	3,42	5,13	6,84	8,55	10,26	11,97	13,68	15,39	17,10	18,80	20,51	22,22	23,93	25,64	27,35	29,06	30,77
3,1	1,77	3,53	5,30	7,07	8,83	10,60	12,37	14,13	15,90	17,66	19,43	21,20	22,96	24,73	26,50	28,26	30,03	31,80
3,2	1,82	3,65	5,47	7,29	9,12	10,94	12,76	14,59	16,41	18,23	20,06	21,88	23,71	25,53	27,35	29,18	31,00	32,82
3,3	1,88	3,76	5,64	7,52	9,40	11,28	13,16	15,04	16,92	18,80	20,68	22,57	24,45	26,33	28,21	30,09	31,97	33,85
3,4	1,94	3,87	5,81	7,75	9,69	11,62	13,56	15,50	17,44	19,37	21,31	23,25	25,19	27,12	29,06	31,00	32,94	34,87
3,5	1,99	3,99	5,98	7,98	9,97	11,97	13,96	15,96	17,95	19,94	21,94	23,93	25,93	27,92	29,92	31,91	33,91	35,90

A Tabela 60 demonstrou que dentro de uma grande faixa de trabalho, apenas os destacados em amarelo têm a possibilidade de serem testados nessa planta piloto, por estarem dentro da faixa permitida e que garante a fluidização.

As condições operacionais utilizadas e os resultados obtidos nessa planta piloto são descritos na Tabela 61.

Tabela 61 – Condições operacionais e resultados obtidos na planta piloto de pirólise rápida

Exp.	AGENTE FLUIDIZANTE	Temperatura (°C)	VAZÃO BAGAÇO (kg/h)	VAZÃO AR (L/min)	RENDIMENTO BIO-ÓLEO (% m/m)	RENDIMENTO BIOCHAR 03 reservatórios (% m/m)		Tempo de reação (min)
1	NITROGÊNIO	500	1,16	40	1,00	1	1,66	20
						2	1,41	
						3	0,28	
						TOTAL	3,35	
2	AR	500	2	40	–	1	11,71	20
						2	7,77	
						3	0,19	
						TOTAL	19,67	
3	AR	500	2	40	0,27	1	10,55	20
						2	9,60	
						3	0,68	
						TOTAL	20,83	
4	AR	600	2	70	3,64	1	3,35	20
						2	11,34	
						3	0,34	
						TOTAL	15,03	
5	AR	560	2	40	4,15	1	2,96	20
						2	7,45	
						3	0,50	
						TOTAL	10,91	
6	AR	600	2	40	0,09	1	4,18	20
						2	5,65	
						3	0,46	
						TOTAL	10,29	
7	AR	600	2,7	26,16	–	1	5,93	20
						2	3,30	
						3	0,01	

							TOTAL	9,24	
							1	22,54	
							2	12,62	
8	AR	540 - 600	3,1	28,26	7,07		3	0,71	11
							TOTAL	35,87	
							1	16,53	
							2	13,15	
9	AR	500	3,5	29,92	4,05		3	0,45	20
							TOTAL	30,13	
							1	8,07	
							2	10,59	
10	AR	500	3,5	25,93	7,43		3	0,85	15
							TOTAL	19,51	
							1	14,39	
							2	11,00	
11	AR	520	3,5	33,91	5,24		3	1,70	20
							TOTAL	27,09	
							1	9,14	
							2	3,66	
12	AR	600	2	20	–		3	0,62	20
							TOTAL	13,42	

Nota-se que alguns testes foram realizados com vazão de ar maior que a recomendada, para demonstrar que a planta é bem versátil, e mesmo alterando essas condições operacionais, a recuperação de óleo foi abaixo do esperado, comprovando o problema no processo de condensação da planta piloto.

Ao avaliar a Tabela 61, nota-se que o balanço de massa não fecha ao considerar o bagaço de cana-de-açúcar que entrou e os produtos que saíram (bio-óleo e biochar). Teoricamente, os gases da pirólise seriam considerados como o restante dos produtos que saem do processo, mas isso não pode ser afirmado pela ocorrência de dois fatos: a) alguns gases pesados condensáveis não foram condensados pela ineficiência do trocador de calor; e b) há bio-óleo retido nas tubulações. Esses dois fatos fazem com que haja dificuldade para fechar o balanço de massa do processo.

No Capítulo 4 da simulação da biomassa, não considera essas perdas, devido aos compostos utilizados para representar o bio-óleo serem considerados “modelos”, ou seja, não representa o produto complexo real que foi obtido nessa planta piloto. Sendo assim, na simulação, o balanço de massa fecha sem apresentar esses problemas encontrados na planta piloto.

O tempo de residência dos vapores dentro do reator foi em torno de 7 segundos, de acordo com a Equação 62. Os dados para esse cálculo encontram-se na Tabela 47.

$$\text{Tempo de residência do vapor} = \frac{\text{volume vazio do reator}}{\text{vazão do gás de fluidização}} \quad \text{Equação 62}$$

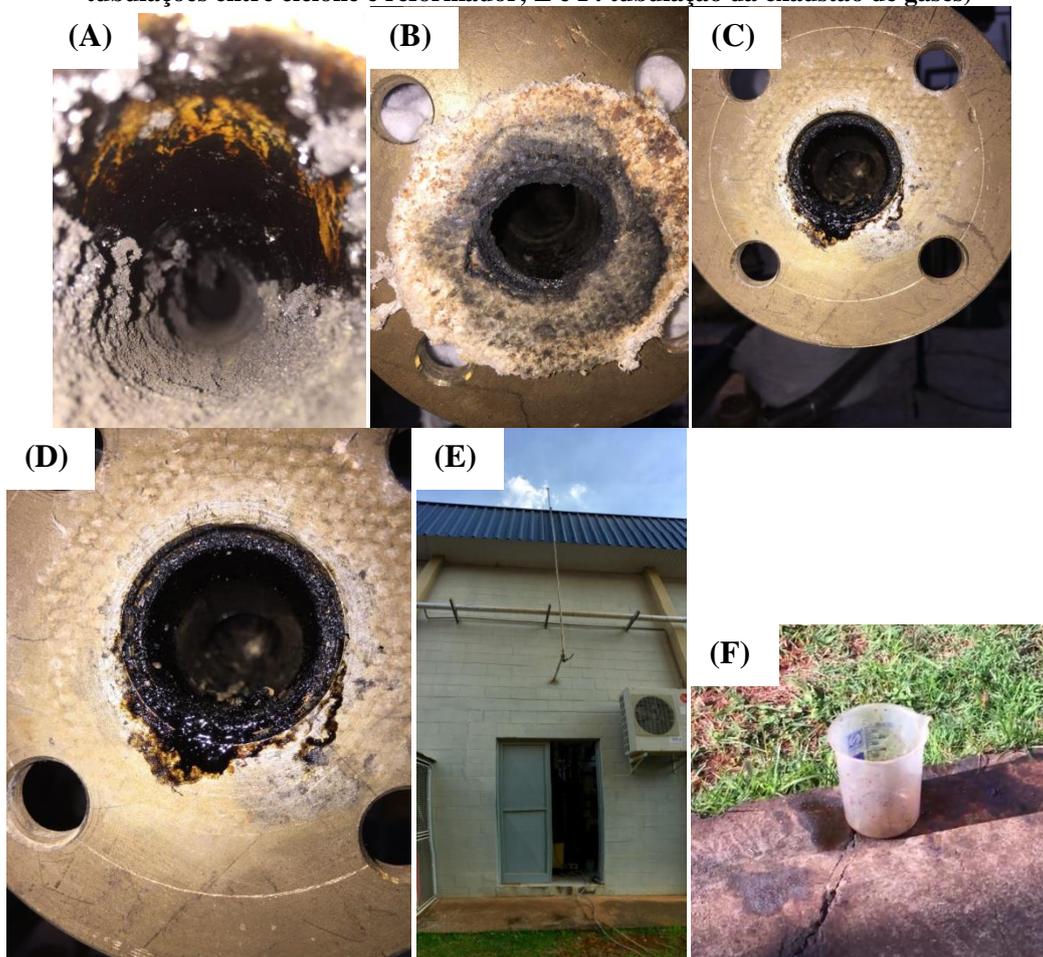
Isso demonstrou ser um resultado coerente com a literatura para o processo de pirólise rápida.

Os baixos rendimentos de bio-óleo são resultados de uma troca de calor ineficiente por parte do trocador de calor presente no sistema da planta piloto, que dificultou a condensação dos compostos pesados da corrente gasosa. Detectar esse problema foi um resultado importante na planta piloto que foi adaptada de um gaseificador para realizar pirólise. Entretanto, apesar do baixo rendimento, é notável que a corrida 08 apresentou o melhor resultado, uma vez que as condições impostas no sistema promoveram a formação de 35,88 % de biochar e 7,07 % de bio-óleo.

Conforme os resultados foram sendo obtidos, algumas tubulações foram abertas para verificar se o bio-óleo estava sendo retido em outras partes da planta. Portanto, para comprovar que o problema está relacionado ao processo de condensação da planta

piloto, a Figura 112 traz algumas ilustrações de produção de bio-óleo ao longo da planta piloto.

Figura 112 – Bio-óleo produzido em tubulações (A: tubulação de entrada de areia; B, C e D: tubulações entre ciclone e reformador; E e F: tubulação da exaustão de gases)



Fonte: Arquivo pessoal

Essas imagens ilustram que não deve se afirmar que a planta piloto de pirólise produziu pouco bio-óleo. Pelo contrário, sua produção ocorreu em locais onde houve um choque maior entre as partículas do gás pesado. O condensador de casco e tubo simples não é suficiente para promover uma área de contato e atrito que favoreça a condensação dos gases pesados condensáveis (bio-óleo).

Ao verificar a produção de bio-óleo nas tubulações entre ciclone e reformador, houve uma tentativa de criar uma corrente externa conectada por mangueiras, com saída do reformador e entrada na tubulação que passa pelo condensador. Essa mangueira de saída do reformador é conectada à um recipiente Schott, o qual permanece em um recipiente com gelo, etanol e sal. Essa mistura consegue manter o reservatório com temperatura em torno de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante o processo de pirólise. A Figura 113 ilustra esse procedimento alternativo.

Figura 113 – Corrente alternativa para produção de bio-óleo

Fonte: Arquivo pessoal

Ao realizar esse procedimento, notou-se que a recuperação de bio-óleo foi maior. Além do choque entre as paredes das tubulações e dos reatores, as curvas presentes na tubulação auxiliam a condensação do bio-óleo de forma melhor que o condensador. Como isso foi comprovado, também colocava-se o frasco Schott de reserva do bio-óleo que sai do condensador dentro de um reservatório com água, etanol e sal (Figura 114).

Figura 114 – Frasco Schott conectado ao condensador em banho de gelo, etanol e sal



Fonte: Arquivo pessoal

O biochar foi produzido em 03 reservatórios. A produção pode ser visualizada na Figura 115. O primeiro reservatório tem um acesso mais facilitado para retirada, pois é prensado por uma manivela. Já o segundo e terceiro reservatórios necessitam ser desparafusados a cada corrida realizada.

Figura 115 – Biochar obtido no primeiro e segundo reservatório (igual ao terceiro reservatório)



Fonte: Arquivo pessoal

Por fim, os gases produzidos são eliminados na atmosfera (Figura 116) após passarem pelo combustor catalítico, restando principalmente CO₂ e vapor de água. Como pôde ser visto na Figura 112E e F, também obteve-se a produção de bio-óleo nesse ponto da planta. Isso provavelmente ocorre pela entrada de ar frio, fazendo com que esse choque térmico faça com que frações do bio-óleo condensem nessa seção da planta piloto.

Figura 116 – Gases produzidos eliminados na atmosfera pelo sistema de exaustão



Fonte: Arquivo pessoal

5.9 Conclusões

Os resultados obtidos mostram que a planta piloto que foi adaptada para processar pirólise, foi capaz de produzir bio-óleo, biochar e gases.

Os rendimentos de bio-óleo obtidos referem-se à ineficiência do processo de resfriamento da corrente gasosa, a qual é atribuída à baixa capacidade de refrigeração do condensador, indicando que o condensador está recuperando apenas a parte mais leve do bio-óleo. Por esse motivo, sugere-se que a produção de bio-óleo esteja ocorrendo, mas sua condensação não é eficiente, fazendo com que a estimativa da produção de líquidos seja subestimada. Apesar disso, a planta mostra-se versátil para operar com condições operacionais variadas, podendo operar dois tipos de processos termoquímicos, sendo um resultado importante que foi obtido. Em relação ao biochar, a produção mostrou-se coerente com os dados da literatura.

Para obtenção de altos rendimentos de bio-óleo, modificações importantes devem ser feitas na planta piloto de pirólise, a qual foi originada de um gaseificador. Já o rendimento de biochar, na maior parte das corridas, corresponde aos valores encontrados na literatura para pirólise rápida. Portanto, conclui-se que as condições operacionais utilizadas foram satisfatórias e mostrou que a metodologia de realizar pirólise rápida em uma planta piloto que antes realizava gaseificação foi de importância tecnológica para a área de processos termoquímicos para obtenção de bioprodutos. Além disso, concluiu-se que seria recomendável substituir o trocador de calor casco e tubo simples por um trocador de calor com maior superfície de troca de calor.

Esse capítulo cumpriu o que foi proposto no objetivo específico 05 e também etapas adicionais foram realizadas para que o que foi proposto previamente tivesse possibilidade de ser realizado.

Um trabalho completo sobre esse capítulo foi aceito para ser apresentado no COBEQ 2018:

MIRANDA, N. T.; MOTTA, I. L.; FERNANDES, D. S.; DIANIN, L. M.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. Adaptação de uma planta piloto de gaseificação para o processo de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar. In: XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Setembro 2018, São Paulo.

Artigos previstos para esse capítulo:

- Investigação e otimização do processo de condensação de uma planta piloto de pirólise para produção de bio-óleo.
- Investigação das condições operacionais de uma planta piloto de pirólise para produção de biochar de bagaço de cana-de-açúcar.

CAPÍTULO 6

CARACTERIZAÇÃO DOS BIOPRODUTOS DA PIRÓLISE

6 Caracterização dos bioprodutos da pirólise

Esse capítulo é um complemento ao Capítulo 5, podendo avaliar os bioprodutos obtidos no processo de pirólise realizado na planta piloto de processos termoquímicos.

6.1 Bio-óleo

O bio-óleo obtido no processo de pirólise dessa dissertação foi caracterizado por duas técnicas analíticas: análise elementar e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). O poder calorífico também foi determinado.

O teor de água, determinado por Karl Fischer, foi em torno de $35,45 \% \pm 0,30$.

6.1.1 Análise Elementar

Uma das amostras de bio-óleo obtido (corrida 8) foi analisada pela análise elementar CHN. Nessa análise, a amostra foi oxidada em atmosfera de oxigênio e os produtos produzidos na zona de combustão (CO_2 , vapor de água e nitrogênio) foram detectados em função da sua condutividade térmica e convertidos em porcentagens de C, H e N na amostra. O equipamento utilizado foi o Analisador Elementar CHN Perkin Elmer 2400 II. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 62.

Tabela 62 – Análise elementar do bio-óleo obtido na corrida 8

Elemento Químico	Teor no bio-óleo (%)
Carbono (C)	$28,50 \pm 0,80$
Hidrogênio (H)	$8,00 \pm 2,00$
Nitrogênio (N)	$0,39 \pm 0,09$
Oxigênio (O)	$63,11^a$

^a Obtido por diferença

As faixas de valores encontradas na literatura para teor de carbono no bio-óleo está entre 10,36 e 75,43 % (TSAI; LEE; CHANG, 2006); (DEWANGAN; PRADHAN; SINGH, 2016). Para o teor de hidrogênio, encontra-se 6,45 a 9,3 % (GARCÍA-PÈREZ; CHAALA; ROY, 2002a); (DEWANGAN; PRADHAN; SINGH, 2016). O teor de nitrogênio permanece baixo entre 0,18 a 0,75 % (TSAI; LEE; CHANG, 2006); (ISLAM; PARVEEN; HANIU, 2010a). Por fim, o teor de oxigênio é o que apresenta a maior faixa de concentração, variando desde 15,07 a 70,38 % (DEWANGAN; PRADHAN; SINGH, 2016); (LIN; CHEN, 2015). Sendo assim, nota-se que a análise elementar do bio-óleo obtido está coerente com a literatura. O alto teor de oxigenados no bio-óleo, referenciado no Capítulo 2, foi comprovado por essa técnica analítica.

Essa análise foi realizada na Central Analítica, no Instituto de Química (IQ)/UNICAMP, Campinas.

Baseada na metodologia da seção 5.8.1, encontrou-se que a estrutura química do bio-óleo é $\text{CH}_{3,361}\text{O}_{1,655}\text{N}_{0,012}$.

6.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

O bio-óleo de duas corridas experimentais foram submetidos à análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, fazendo uso do equipamento Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), da marca *Thermo Scientific*, modelo *Nicolet Continuum* (Madison/USA). As medidas foram feitas no modo ATR (cristal de Germânio) utilizando o microscópio FT-IR IMAGING MICROSCOPE, com leituras na faixa de 4000 a 675 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , SCAN de 64. A Figura 117 demonstra o espectro FT-IR obtido para o bio-óleo da corrida experimental 8. Já a Figura 118 demonstra o espectro do bio-óleo pertencente à corrida 10.

Figura 117 – Espectro FT-IR do bio-óleo (corrida 8)

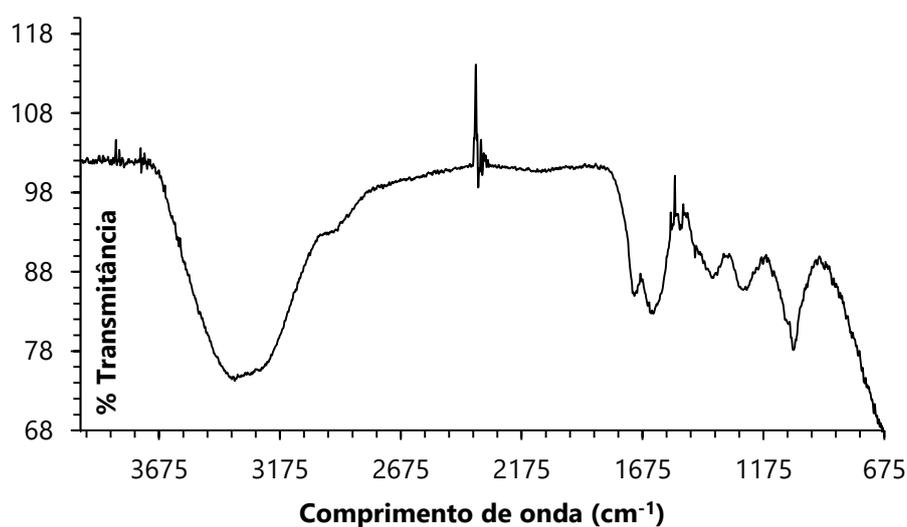
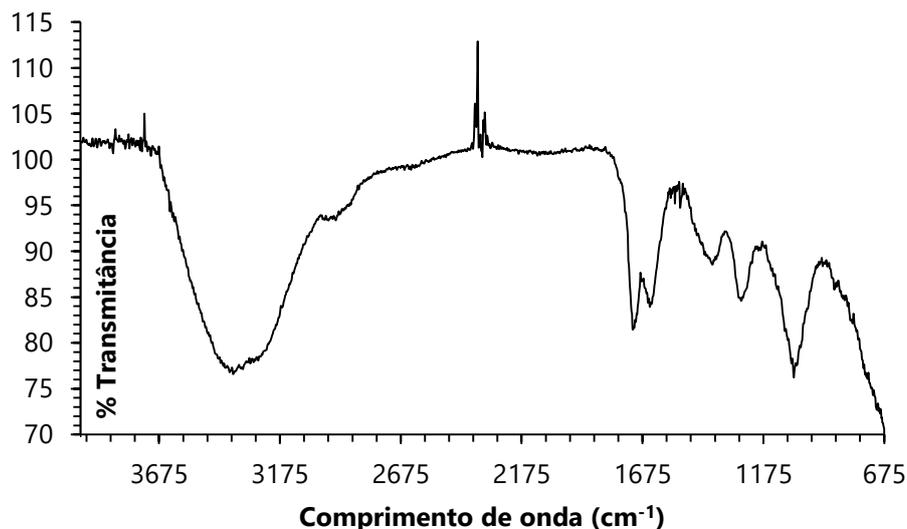


Figura 118 – Espectro FT-IR do bio-óleo (corrida 10)



Avaliando a Figura 117 e Figura 118, nota-se uma semelhança nas ligações químicas presentes em ambos os bio-óleos obtidos de duas corridas diferentes, com condições operacionais diferentes. Essas figuras demonstram a presença de vários grupos funcionais e ligações químicas no bio-óleo. Existem vários picos com fraca, média e forte intensidades, correspondendo a diferentes ligações presentes no bio-óleo.

O pico mais proeminente em torno de 3360 cm^{-1} está relacionado às vibrações de alongamento O-H, indicando a presença de álcoois e fenóis (CHEN et al., 2016), além de água, enquanto que picos de baixa intensidade em torno de 2940 cm^{-1} surgem pela presença de vibrações C-H, demonstrando a presença de alcanos (NURUL ISLAM; ZAILANI; NASIR ANI, 1999). Picos com alta intensidade em torno de 1700 cm^{-1} , surgem devido à vibração de estiramento de CO, que pode representar a existência de cetonas, ácidos carboxílicos ou aldeídos (LEE et al., 2010). Picos em torno de 1600 e 1500 cm^{-1} estão relacionados às ligações C-C, podendo indicar a presença de aromáticos no bio-óleo (TSAI; LEE; CHANG, 2006). Picos em torno de 1400 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} referem-se à grupos funcionais C-H (alcanos) (TSAI; LEE; CHANG, 2006). Os picos restantes provavelmente demonstram a presença de ligações C-O vibração de deformação do OH, que mostram a existência de álcoois, ácidos carboxílicos, éteres, ésteres e fenóis (Islam et al., 1999; Lee et al., 2010). O bio-óleo tem uma tendência em formar anéis aromáticos, com a presença de oxigenados. Os resultados acima do FTIR do bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar demonstraram semelhança com os resultados obtidos por (TSAI; LEE; CHANG, 2006); (LEE et al., 2010); (VARMA; MONDAL, 2017).

Essa análise foi realizada no LRAC (Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração), FEQ/UNICAMP, Campinas.

6.1.3 Poder Calorífico

O poder calorífico do bio-óleo foi calculado baseado na Equação 31 a Equação 37 da seção 3.1.10. A Tabela 63 traz os resultados obtidos. Para calcular esse parâmetro, fez uso da análise elementar do bio-óleo obtido (Tabela 62).

Tabela 63 – Poder calorífico do bio-óleo (MJ/kg)

Material	Boie	Dulong	Grummel and Davis	Mott and Spooner	IGT	IGT REVISADO	ARDILA (2015)
BIO-ÓLEO	11,9057	9,7494	15,0534	14,3431	11,3639	12,6898	13,1562

O poder calorífico de bio-óleos previamente obtidos de bagaço de cana-de-açúcar e misturas têm valores de PCS em torno de 5,12 a 40 MJ/kg (TSAI; LEE; CHANG, 2006); (DEWANGAN; PRADHAN; SINGH, 2016). Portanto, pelos resultados obtidos, confere-se que o poder calorífico do bio-óleo proveniente da pirólise rápida utilizada nessa dissertação demonstra estar dentro da faixa já alcançada na literatura. Apesar de não fornecer um alto poder calorífico, o bio-óleo obtido forneceu um resultado satisfatório para essa propriedade.

6.2 Biochar

O biochar obtido no processo de pirólise dessa dissertação foi caracterizado pelas seguintes técnicas analíticas: análise elementar, microscopia eletrônica de varredura (MEV)/espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), adsorção física (ASAP/BET) e distribuição do tamanho de partículas. O poder calorífico também foi determinado.

6.2.1 Análise Elementar

O biochar, obtido nos 03 reservatórios, foi submetido à análise elementar, fazendo uso do equipamento Analisador Elementar de Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Enxofre, da marca *Elementar*, modelo *Vario MACRO Cube* (Hanau, Alemanha). Além disso, também é necessário fazer uso de uma balança microanalítica (marca *Mettler Toledo*, modelo *MX5* – Zürich, Suíça). A temperatura do tubo de combustão foi de 1150 °C. Os resultados obtidos nessa análise podem ser verificados na Tabela 64.

Tabela 64 – Análise elementar do biochar dos 03 reservatórios da planta piloto

Elemento Químico	Teor no Biochar 1 (%)	Teor no Biochar 2 (%)	Teor no Biochar 3 (%)
C	11,62 ± 2,13	32,86 ± 4,95	13,39 ± 0,16
H	0,43 ± 0,03	1,23 ± 0,14	0,81 ± 0,02
N	0,15 ± 0,05	0,51 ± 0,11	0,49 ± 0,05
S	0,08 ± 0,06	0,12 ± 0,06	0,10 ± 0,03
O ^a	87,72 ± 2,11	65,29 ± 5,20	85,21 ± 0,22

^a Obtido por diferença.

Essa análise apresentou divergência em relação à análise de EDS. Apesar de a análise de EDS ser pontual, os resultados das composições dos elementos orgânicos foram mais coerentes. Provavelmente, a parte escolhida para a análise elementar não foi tão representativa, apresentando essa divergência.

Essa análise foi realizada no LRAC (Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração), FEQ/UNICAMP, Campinas.

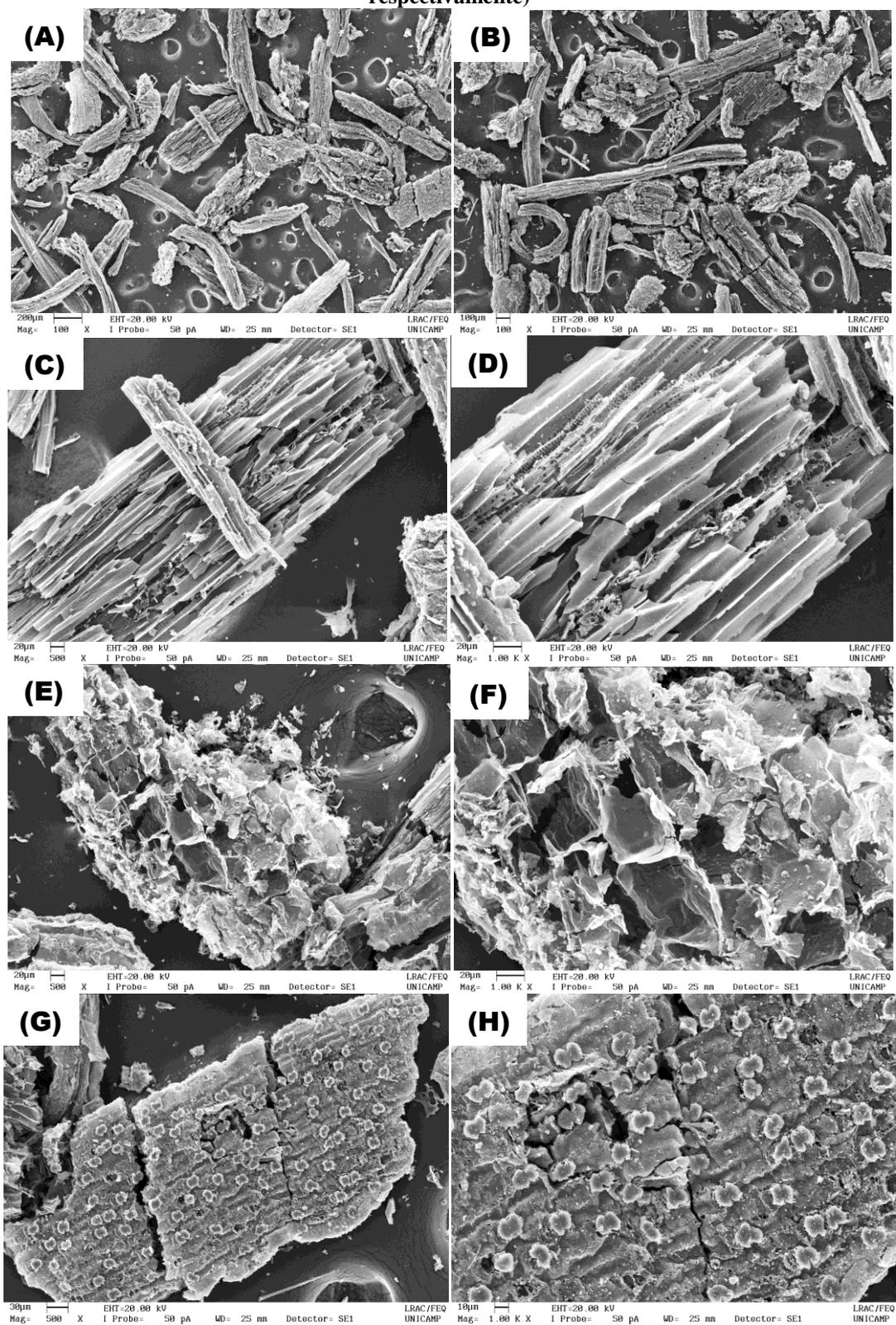
Baseada na metodologia da seção 5.8.1, encontrou-se que a estrutura química do biochar do primeiro reservatório é $\text{CH}_{0,444}\text{O}_{5,662}\text{N}_{0,011}\text{S}_{0,003}$. O biochar do segundo reservatório apresenta estrutura química como $\text{CH}_{0,449}\text{O}_{1,49}\text{N}_{0,013}\text{S}_{0,001}$. Já o biochar do terceiro reservatório apresentou a fórmula $\text{CH}_{0,726}\text{O}_{4,773}\text{N}_{0,031}\text{S}_{0,003}$.

6.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS)

As amostras de biochar, obtidas da pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar, dos 3 reservatórios que contém na planta piloto, foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 119; Figura 121; Figura 123) com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), utilizando equipamentos *MEV Leo 440i* e *EDS 6070* (Marca MEV/EDS: *LEO ElectronMicroscopy/Oxford* – Cambridge, Inglaterra). O MEV foi utilizado para análise morfológica da superfície do produto sólido obtido e o EDS auxiliou na microanálise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos presentes no biochar. Para essas análises, as amostras são colocadas em suportes apropriados para MEV, os quais exigem o processo de recobrimento metálico, revestindo as amostras com um filme de ouro (Au) em atmosfera de argônio (Ar) (*sputtering*). Esse procedimento prévio utiliza o equipamento *Sputter Coater EMITECH* (Modelo *K450* – Kent, Reino Unido), e a espessura da camada de Au foi de 200 Å.

As micrografias foram realizadas com ampliações de 100, 500 e 1000 x. O detector utilizado foi o SE (elétrons secundários). Para os espectros de raios X, utilizou-se tensão de aceleração de 20 kV e corrente do feixe igual a 600 pA. No MEV, a corrente do feixe foi de 50 pA.

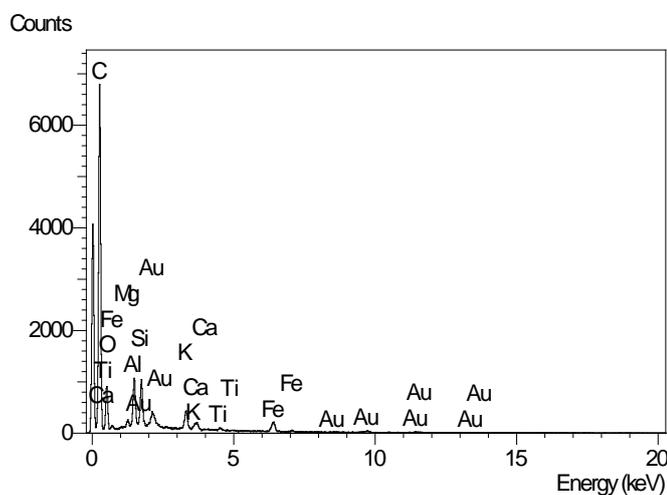
Figura 119 – Micrografias obtidas para o biochar produzido no primeiro reservatório da planta piloto (A e B: Ampliações de 100 x, com estruturas e tamanhos de partículas heterogêneos; C e D: Parede celular do biochar similar à encontrada no bagaço, com ampliações de 500 x e 1000 x, respectivamente; E e F: Anéis danificados na extremidade das células, com ampliações de 500 x e 1000 x, respectivamente; G e H: presença de sílica no biochar, com ampliações de 500 x e 1000 x, respectivamente)



As micrografias (A) e (B) demonstram que o biochar formado no primeiro reservatório apresentam estruturas e tamanhos de partículas heterogêneos (entre 100 e 200 μm). Já as micrografias (C) e (D) demonstram que a parede celular do biochar é similar à encontrada no bagaço, mas com a estrutura levemente danificada. Os mesmos anéis danificados na extremidade das células aparecem nas micrografias (E) e (F). Novamente, a sílica demonstra estar presente no biochar, por ser um elemento que é arrastado com os sólidos formados (micrografias G e H).

A Figura 120 e a Tabela 65 trazem os resultados obtidos para a análise de EDS do biochar obtido no primeiro reservatório.

Figura 120 – Espectro EDS do biochar do primeiro reservatório



A Figura 120 demonstra o espectro EDS do biochar do primeiro reservatório, o qual demonstra a presença dos elementos carbono, oxigênio, magnésio, alumínio, silício, potássio, cálcio, titânio e ferro. O elemento ouro (Au) aparece novamente por ser utilizado no preparo da amostra. A Tabela 65 traz os teores desses elementos no biochar, demonstrando o teor de carbono e oxigênio e também sem considerar os orgânicos.

Tabela 65 – Elementos químicos orgânicos e inorgânicos presentes no biochar do primeiro reservatório

Elemento Químico	Teor (%)	Teor (%)^a
Carbono (C)	67,23 ± 3,38	–
Oxigênio (O)	25,66 ± 1,10	–
Magnésio (Mg)	0,33 ± 0,07	3,23 ± 0,47
Alumínio (Al)	1,66 ± 0,75	22,44 ± 2,73
Silício (Si)	1,87 ± 0,96	34,03 ± 6,63
Potássio (K)	1,19 ± 0,40	12,31 ± 2,88
Cálcio (Ca)	0,55 ± 0,14	7,68 ± 2,49
Titânio (Ti)	0,20 ± 0,08	2,25 ± 0,57
Ferro (Fe)	1,38 ± 0,72	18,07 ± 2,47

^a Sem considerar orgânicos (C e O).

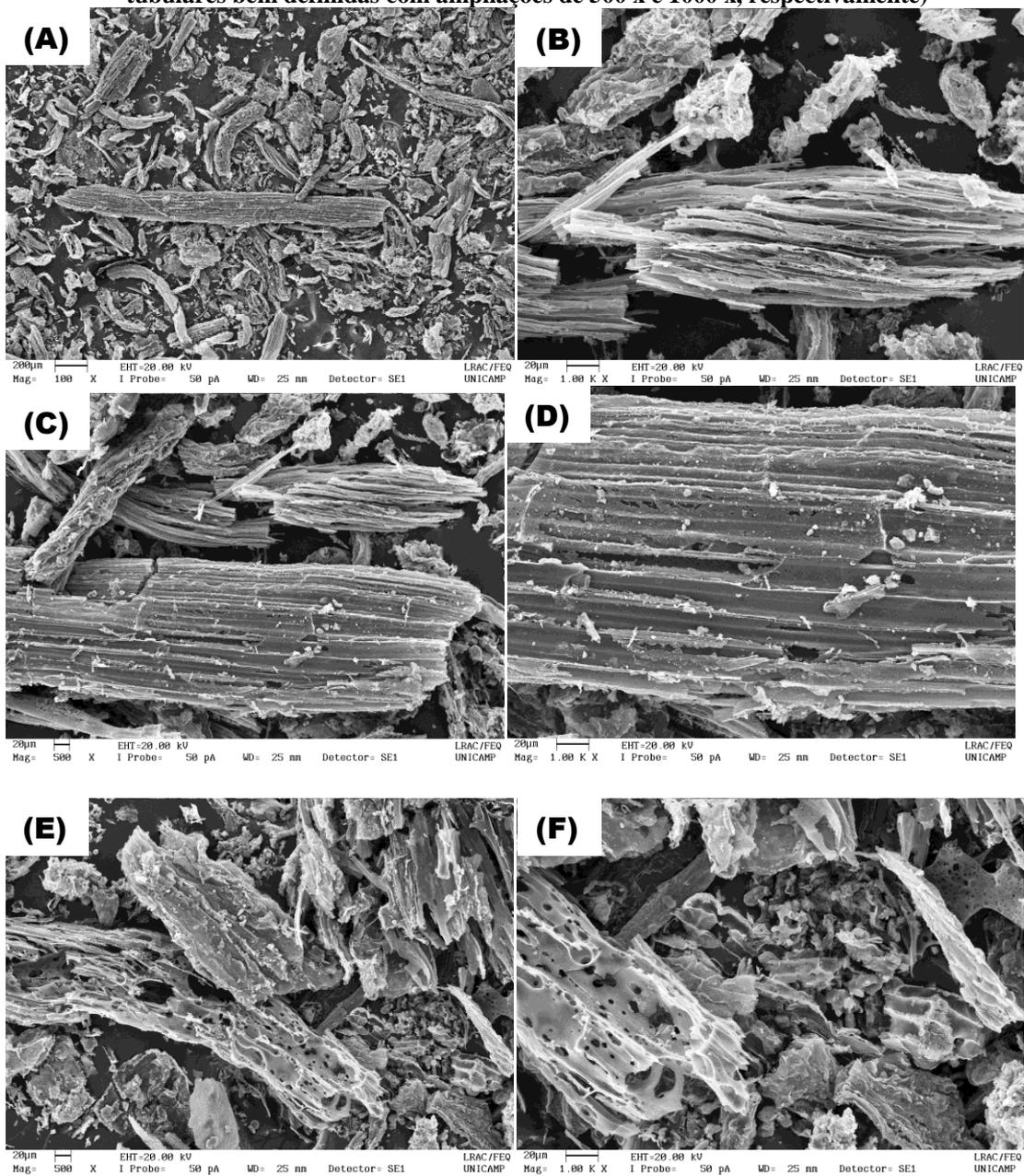
A Tabela 65 demonstra que o elemento inorgânico de maior concentração no biochar do primeiro reservatório é o silício (Si). Portanto, considera-se que esse elemento é carregado do bagaço de cana-de-açúcar. Ao realizar a queima do biochar para análise de cinzas, o material resultante é de cor alaranjada pela presença de ferro (Fe).

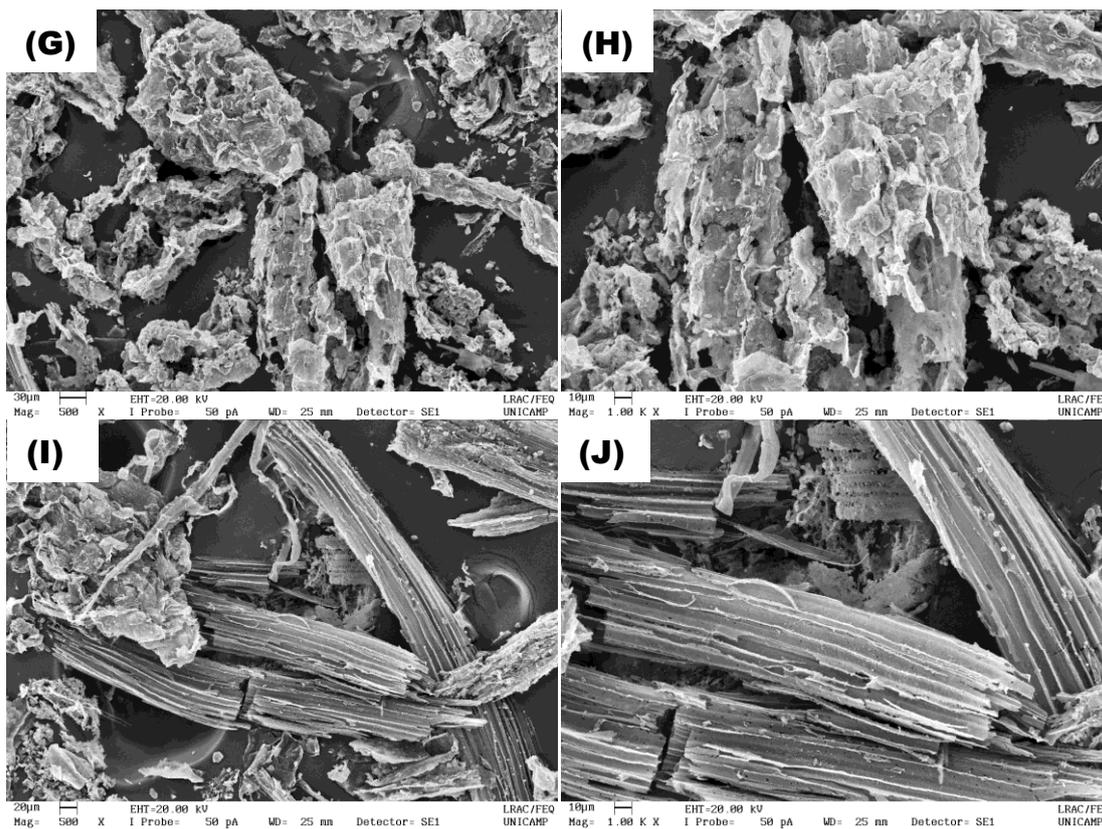
Outra informação relevante está relacionada ao teor de orgânicos desta análise. Apesar de ela ser uma análise pontual, 5 pontos diferentes da amostra foram analisados e detectou-se que o teor de orgânicos estão diferentes dos reportados na Tabela 64, analisados pela técnica de análise elementar. Considera-se que essa análise demonstrou um teor de carbono mais coerente com a literatura, por se tratar de carvão, apresentando um teor alto de carbono. Em relação ao oxigênio, também nota-se que o teor reportado nessa técnica apresenta uma melhor coerência.

O uso da microscopia eletrônica de varredura como uma técnica de caracterização, juntamente com EDS, provou ser de grande importância e versatilidade para estudar a estrutura e caracterização de elementos inorgânicos do biochar formado.

A Figura 121 traz as micrografias obtidas no MEV do biochar obtido no primeiro reservatório.

Figura 121 – Micrografias obtidas para o biochar produzido no segundo reservatório da planta piloto (A: Ampliação de 100 x, com estruturas e tamanhos de partículas heterogêneos; B: Ampliação de 1000 x de uma estrutura fibrosa tubular; C e D: Parede celular do biochar similar à encontrada no bagaço, com ampliações de 500 x e 1000 x, respectivamente; E e F: Estruturas fibrosas com poros, com ampliações de 500 x e 1000 x, respectivamente; G e H: Anéis danificados presentes nas fibras, com ampliações de 500 x e 1000 x, respectivamente; I e J: presença de fibras tubulares bem definidas com ampliações de 500 x e 1000 x, respectivamente)

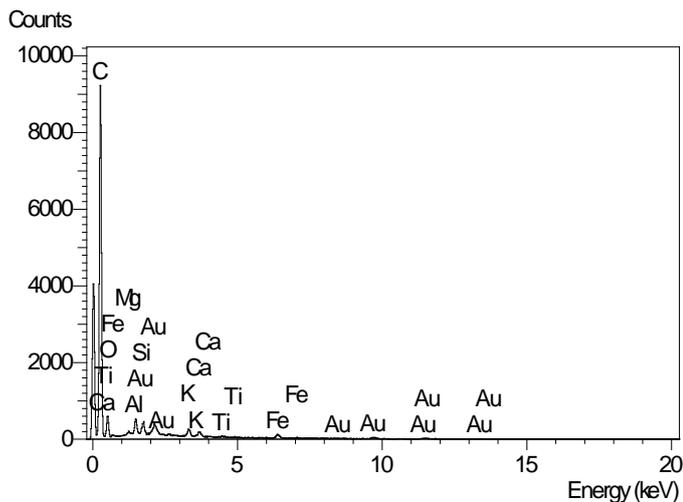




As micrografias (A) e (B) demonstram que o biochar formado no segundo reservatório também apresentam estruturas e tamanhos de partículas heterogêneas, mas uma diferença maior em relação ao primeiro reservatório, por apresentar tamanhos de partículas entre 20 e 200 μm . As micrografias (C) e (D) demonstram a parede celular do biochar, a qual também foi similar à encontrada no bagaço, mas em relação ao primeiro reservatório (Figura 119 C e D), essa estrutura está com uma melhor conservação. As micrografias (E) e (F) mostram estruturas porosas com tamanhos de partículas bem menores que o primeiro reservatório (20 μm). Os mesmos anéis danificados na extremidade das células que aparecem no bagaço e no biochar do primeiro reservatório também aparecem nas micrografias (G) e (H). Nota-se que a presença de sílica não foi visualizada no MEV, mas seu teor é demonstrado na Tabela 66. Por fim, as micrografias (I) e (J) demonstram estruturas tubulares bem definidas, similares às micrografias (C) e (D).

A Figura 122 e a Tabela 66 trazem os resultados obtidos para a análise de EDS do biochar obtido no segundo reservatório.

Figura 122 – Espectro EDS do biochar do segundo reservatório



A Figura 122 demonstra o espectro EDS do biochar do segundo reservatório, o qual demonstra a presença dos elementos carbono, oxigênio, magnésio, alumínio, silício, potássio, cálcio, titânio e ferro. O elemento ouro (Au) aparece novamente por ser utilizado no preparo da amostra. A Tabela 66 traz os teores desses elementos no biochar, demonstrando o teor de carbono e oxigênio e também sem considerar os orgânicos.

Tabela 66 – Elementos químicos orgânicos e inorgânicos presentes no biochar do segundo reservatório

Elemento Químico	Teor (%)	Teor (%) ^a
Carbono (C)	70,90 ± 4,72	–
Oxigênio (O)	22,99 ± 3,16	–
Magnésio (Mg)	0,30 ± 0,08	4,56 ± 0,46
Alumínio (Al)	1,28 ± 0,50	20,33 ± 2,64
Silício (Si)	1,34 ± 0,79	24,77 ± 7,59
Potássio (K)	1,06 ± 0,28	17,49 ± 5,04
Cálcio (Ca)	0,44 ± 0,13	7,69 ± 3,03
Titânio (Ti)	0,15 ± 0,06	2,22 ± 0,09
Ferro (Fe)	1,47 ± 0,21	21,29 ± 3,22

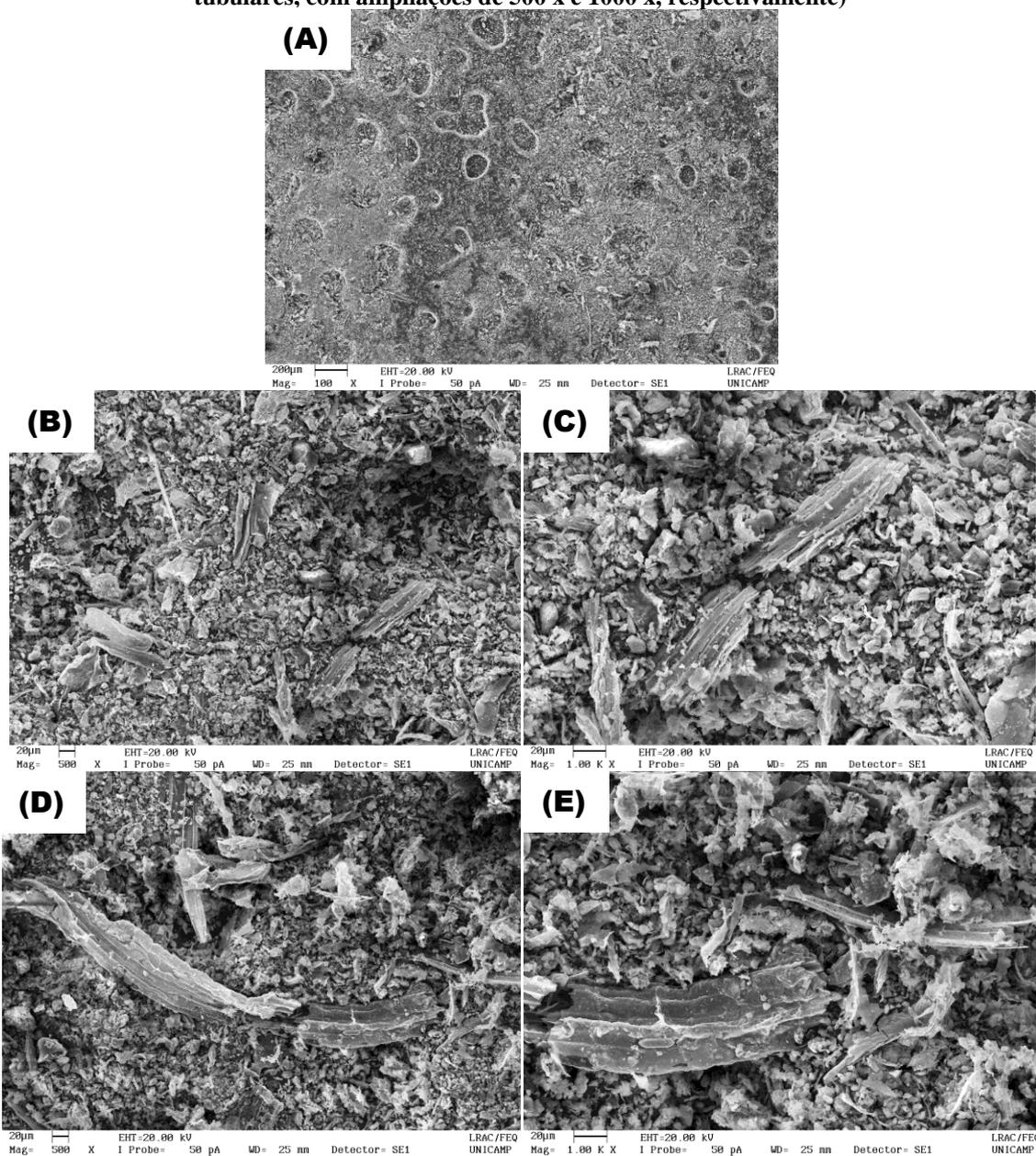
^a Sem considerar orgânicos (C e O).

A Tabela 66 demonstra que o elemento inorgânico de maior concentração no biochar desse segundo reservatório é o ferro (Fe), o que faz com que o material obtido da análise de cinzas do biochar seja de cor alaranjada. Nota-se que o teor de silício foi menor que no primeiro reservatório.

O teor de orgânicos desta análise também demonstrou-se diferente em relação à análise elementar (Tabela 64).

A Figura 123 traz as micrografias obtidas no MEV do biochar obtido no terceiro reservatório.

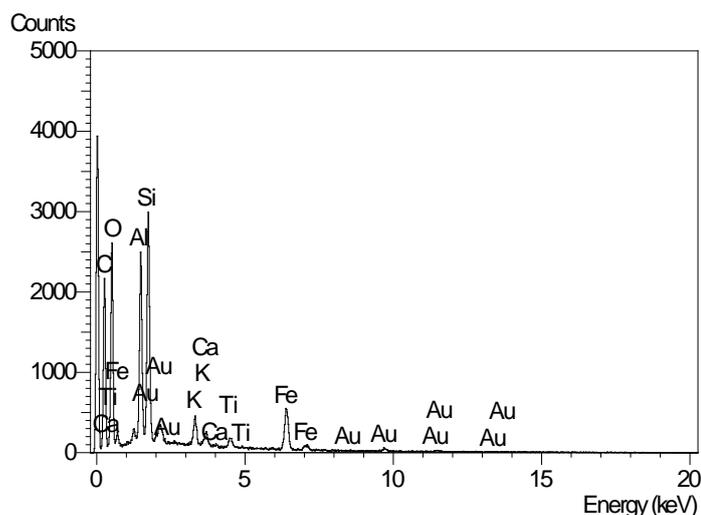
Figura 123 – Micrografias obtidas para o biochar produzido no terceiro reservatório da planta piloto (A: Ampliação de 100 x, com tamanhos de partículas menores que 200 μm ; B e C: Representação da heterogeneidade nos tipos de fibras e partículas, sendo menores que 20 μm em maioria, com ampliação de 500 x e 1000 x, respectivamente; D e E: Agregados porosos redondos e tubulares, com ampliações de 500 x e 1000 x, respectivamente)



A micrografia (A) demonstra que o biochar formado no terceiro reservatório apresenta tamanhos de partículas bem menores que os outros reservatórios, e isso pode ser verificado que a estrutura dessas partículas é dificultada na ampliação de 100 x. As micrografias (B) e (D) demonstram a heterogeneidade das partículas nos tipos de fibras, mas praticamente tamanhos uniformes em torno de 20 μm . As micrografias (C) e (E) mostram agregados porosos redondos e estruturas tubulares similares às encontradas no bagaço e nos outros dois reservatórios de biochar, mas em menores quantidades.

A Figura 124 e a Tabela 67 trazem os resultados obtidos para a análise de EDS do biochar obtido no terceiro reservatório.

Figura 124 – Espectro EDS do biochar do terceiro reservatório



A Figura 124 demonstra o espectro EDS do biochar do terceiro reservatório, o qual demonstra a presença dos elementos carbono, oxigênio, alumínio, silício, potássio, cálcio, titânio e ferro. O magnésio (Mg) foi o único elemento que não foi detectado nessa amostra, diferindo dos outros dois reservatórios de biochar. O elemento ouro (Au) aparece novamente por ser utilizado no preparo da amostra. A Tabela 67 traz os teores desses elementos no biochar, demonstrando o teor de carbono e oxigênio e também sem considerar os orgânicos.

Tabela 67 – Elementos químicos orgânicos e inorgânicos presentes no biochar do terceiro reservatório

Elemento Químico	Teor (%)	Teor (%) ^a
Carbono (C)	36,01 ± 0,91	–
Oxigênio (O)	42,52 ± 1,27	–
Alumínio (Al)	6,34 ± 0,82	27,19 ± 0,95
Silício (Si)	6,90 ± 0,25	34,94 ± 3,29
Potássio (K)	1,44 ± 0,35	7,61 ± 0,62
Cálcio (Ca)	0,65 ± 0,08	3,21 ± 0,07
Titânio (Ti)	0,75 ± 0,17	3,63 ± 0,44
Ferro (Fe)	5,36 ± 0,61	23,16 ± 1,57

^a Sem considerar orgânicos (C e O).

A Tabela 67 demonstra que o elemento inorgânico de maior concentração no biochar desse reservatório é o silício (Si).

O teor de orgânicos desta análise também demonstrou-se diferente em relação à análise elementar (Tabela 64).

Avaliando o biochar produzido nos 03 reservatórios, nota-se que os dois primeiros reservatórios armazenam biochar com algumas estruturas semelhantes ao bagaço, apesar

de já terem passado pelo processo de queima do material. O terceiro reservatório demonstra a presença de partículas heterogêneas e porosas, mas sua grande maioria são partículas menores que 20 μm .

Essa análise foi realizada no LRAC (Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração), FEQ/UNICAMP, Campinas.

O uso da microscopia eletrônica de varredura como uma técnica de caracterização, juntamente com EDS, provou ser de grande importância e versatilidade para estudar a estrutura e caracterização de elementos inorgânicos do biochar formado.

6.2.3 Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX permite identificar fases cristalinas, estrutura cristalina, índice de cristalinidade, e avaliar o tamanho médio de cristalito, entre outras. Nessa análise, foi possível verificar a cristalinidade do material.

O bagaço de cana-de-açúcar e o biochar produzido nos 03 reservatórios da planta piloto foram submetidos à análise de difração de raios X – DRX, no equipamento da marca *Philips Analytical X Ray*, modelo *X'Pert-MPD*, com radiação $K\alpha$ do cobre ($K\alpha\text{Cu}$) com $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ (Almelo, Netherlands). As propriedades do banco de dados PDF-2 são as seguintes: número da versão do banco de dados PANalytical: 2.1002; tipo de base de dados: PDF2 RDB; número da versão do banco de dados ICDD: 2.1002; nome do banco de dados: PDF-2/Release 2010 RDB; e, número total de padrões de referência: 230346.

O método de análise utilizou uma faixa 2θ de 5 a 90 $^\circ$, com um passo de 0,05 $^\circ$, tempo por passo de 3 s/passos, velocidade de 0,0167 $^\circ/\text{s}$, corrente de 30 mA, com voltagem de 40 kV.

A Figura 125 a Figura 128 representam os difratogramas obtidos para o bagaço de cana-de-açúcar e o biochar produzido nos 03 reservatórios existentes na planta piloto.

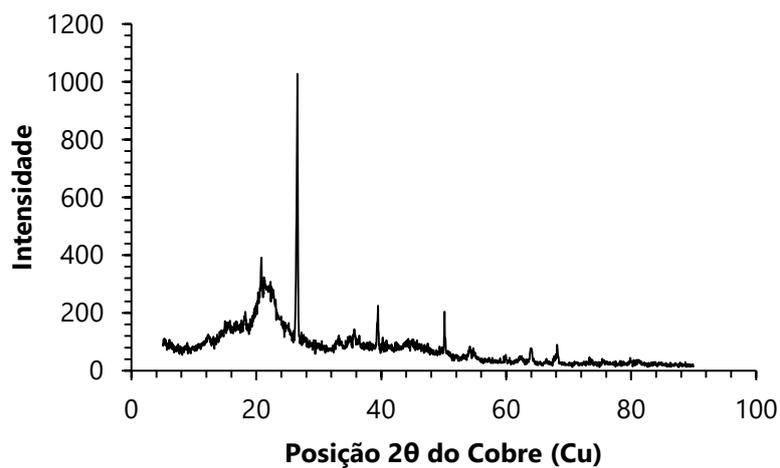
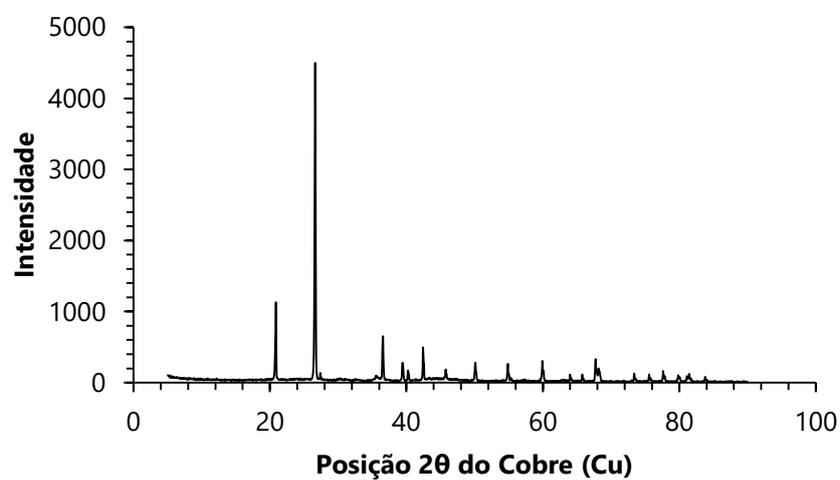
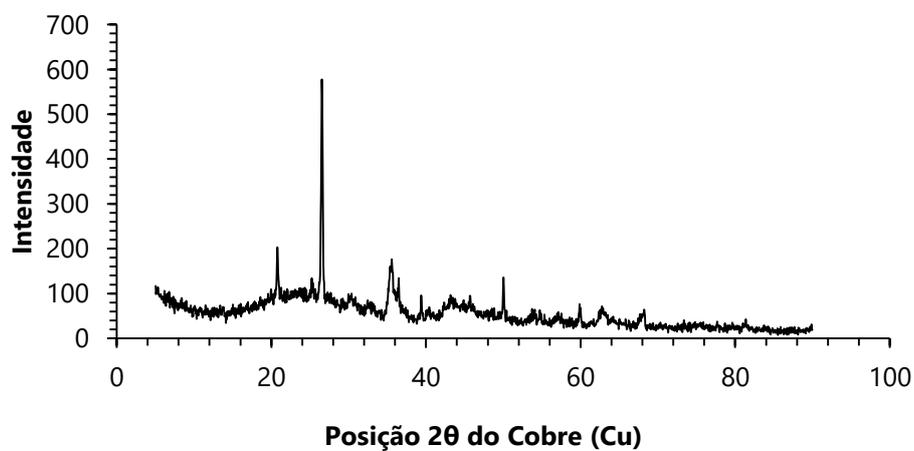
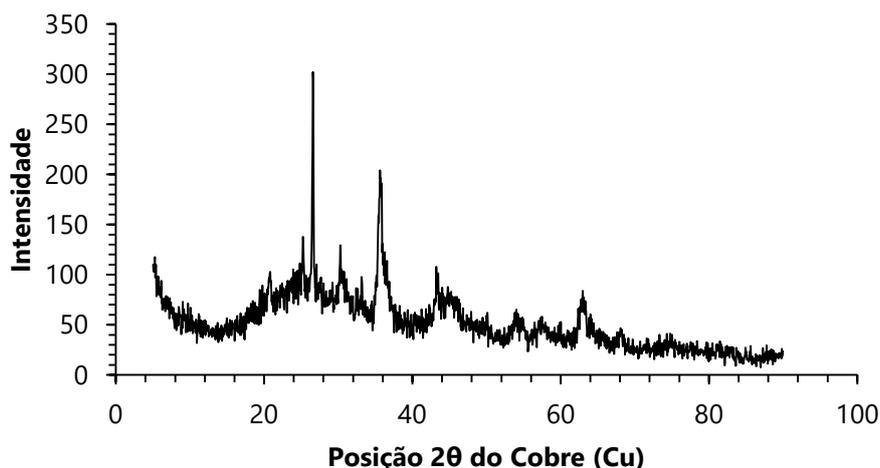
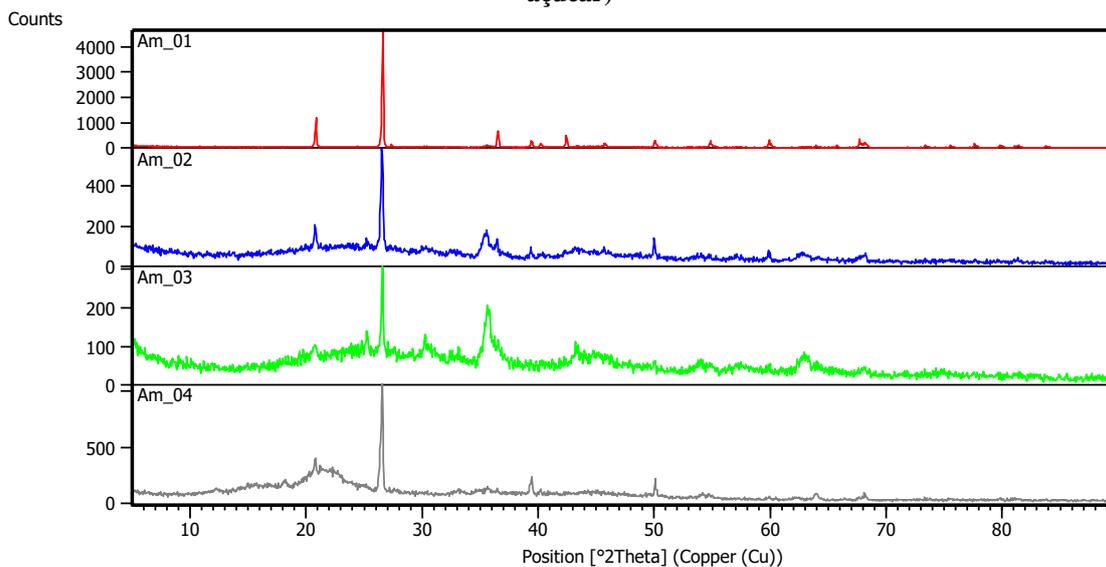
Figura 125 – Difratoograma DRX do bagaço de cana-de-açúcar**Figura 126 – Difratoograma DRX do biochar produzido no primeiro reservatório****Figura 127 – Difratoograma DRX do biochar produzido no segundo reservatório**

Figura 128 – Difratoograma DRX do biochar produzido no terceiro reservatório



Nas 4 figuras anteriores, nota-se que o único pico mais significativo na posição 2θ do cobre é detectado ao redor de $26,5^\circ$ tanto para o bagaço de cana-de-açúcar como para o biochar produzido, o qual indica a região cristalina da celulose presente (YANG et al., 2007). A hemicelulose e lignina não aparecem por serem de natureza amorfa. Após a pirólise do bagaço, o biochar produzido deve perder parcialmente essa estrutura cristalina da celulose, de modo que o pico de cristalinidade da celulose também deveria diminuir, o que indicaria a degradação da celulose durante o processo de pirólise (VARMA; MONDAL, 2017). Ao avaliar a Figura 125 do bagaço e as outras 03 figuras de biochar, nota-se que a Figura 126 apresentou um comportamento inesperado, pois a intensidade da cristalinidade aumentou em relação ao bagaço. O motivo disso pode-se tender ao fato de que o primeiro reservatório é o reservatório que fica acoplado ao reator de leito fluidizado, fazendo com que parte do bagaço que não foi queimado totalmente já seja diretamente armazenado sem sofrer as quebras completas das estruturas, podendo apresentar ainda a estrutura da celulose por não ter tido sua transformação total em biochar. A Figura 127 e a Figura 128 representam uma diminuição da cristalinidade do material obtido, por terem sido mantidos mais tempo no reator e também passar por 1 ciclone (biochar 2) e por 2 ciclones (biochar 3), sofrendo as quebras das estruturas de forma mais completa que o primeiro biochar, produzido no primeiro reservatório. A Figura 129 representa os 04 difratogramas juntos para apresentar a similaridade entre os produtos obtidos e a diferença de intensidade na cristalinidade em relação ao bagaço de cana-de-açúcar.

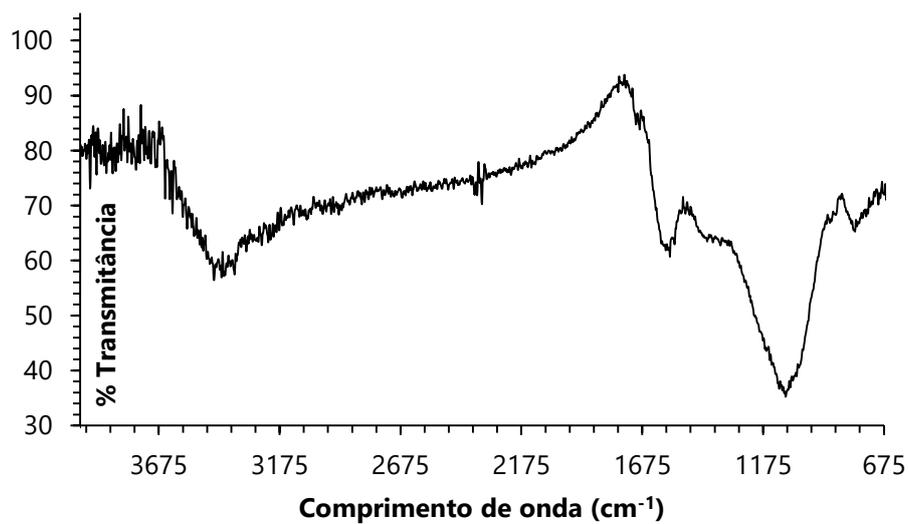
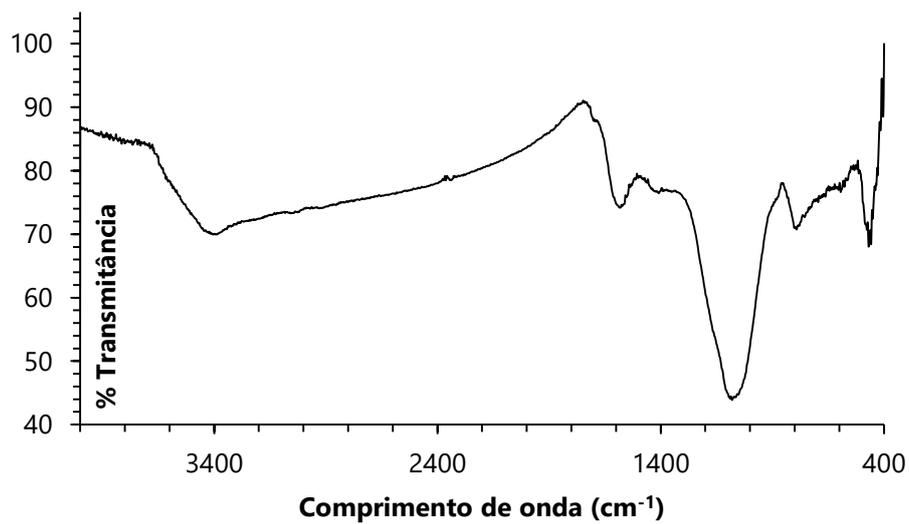
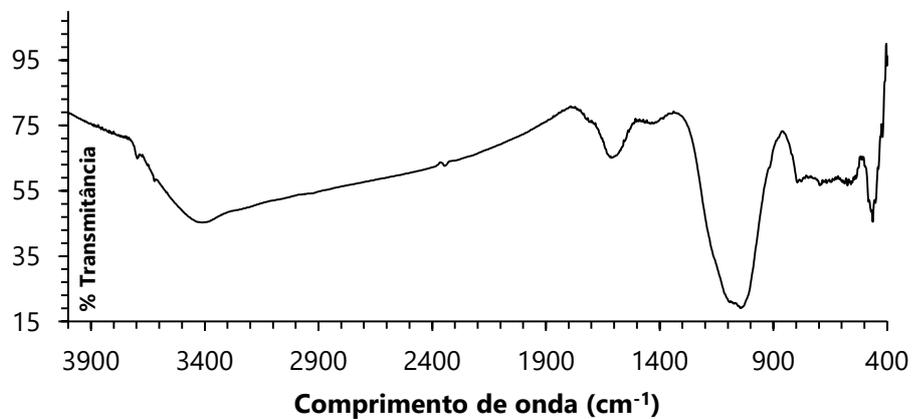
Figura 129 – Difratogramas do biochar produzido e do bagaço de cana-de-açúcar utilizado nessa dissertação (Am_01: biochar 1; Am_02: biochar 2; Am_03: biochar 3; Am_04: bagaço de cana-de-açúcar)



Essa análise foi realizada no LRAC (Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração), FEQ/UNICAMP, Campinas.

6.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

O biochar dos 03 reservatórios foram submetidos à análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (Figura 130; Figura 131; Figura 132), fazendo uso do equipamento Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), da marca *Thermo Scientific*, modelo *Nicolet 6700* (Madison/USA). As medidas foram feitas no modo transmitância, utilizando o acessório SNAP-IN BASEPLATE (método KBr), com leituras na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , SCAN de 32.

Figura 130 – Espectro FT-IR do biochar do primeiro reservatório**Figura 131 – Espectro FT-IR do biochar do segundo reservatório****Figura 132 – Espectro FT-IR do biochar do terceiro reservatório**

Os espectros de FT-IR do biochar exibem picos com baixa, média e alta intensidade, que indicam a natureza complexa do biochar. O pico mais proeminente a 3407 cm^{-1} é originado devido às vibrações de alongamento O-H (YANG et al., 2007). O pico em torno de 1580 cm^{-1} atribui a vibração de estiramento C-C, o que significa a presença de aromáticos e alcenos no biochar. O pico a 1400 cm^{-1} representa a presença de aromáticos, devido aos grupos funcionais C-C e C-O (MORALI; ŞENSÖZ, 2015). Picos de baixa intensidade entre 700 e 900 cm^{-1} são atribuídos a vibrações de estiramento C-H dos compostos aromáticos, o que significa a existência de hidrogênios aromáticos adjacentes em biochar (YAKKALA et al., 2013). Conclui-se que o biochar apresenta um caráter aromático (VARMA; MONDAL, 2017).

Essa análise foi realizada no LRAC (Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração), FEQ/UNICAMP, Campinas.

6.2.5 Adsorção Física (ASAP/BET)

O biochar também foi submetido à análise de adsorção física, a qual faz uso do analisador de área superficial e metálica por adsorção de gases (Analisador de área superficial por Adsorção Química (AQ) e Física (AF) – ASAP), da marca *Micromeritics*, modelo *ASAP 2010* (Austin, EUA) e balança analítica (Bell, Umark 210A). Essa análise determina a área superficial do biochar; além de fornecer distribuição, tamanho e volume de poros; e isotermas de adsorção.

As amostras foram condicionadas em estufa a 105 °C por pelo menos 24 horas. Após equilíbrio com a temperatura ambiente, foram pesadas ($\sim 0,2 - 0,6\text{ g}$) e levadas ao equipamento para tratamento até 300 °C até atingir pressão constante ($\sim 0,02\text{ }\mu\text{mHg}$, com duração em torno de 8 h). Após o tratamento das amostras, as amostras foram analisadas com o método padrão para análise completa, obtendo-se as pressões parciais em 65 pontos.

Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 68.

Tabela 68 – Resultados obtidos da análise ASAP/BET para biochar

Material	Área de superfície BET (m^2/g)	Área de superfície Langmuir (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Tamanho do poro (Å)
Biochar 1	17,2407	23,3956	0,027790	64,4751
Biochar 2	79,9687	108,1399	0,085610	42,8220
Biochar 3	34,9827	48,7958	0,093259	106,6346

Pela Tabela 68, nota-se que o biochar do segundo reservatório apresentou a maior área de superfície BET e Langmuir. O maior volume de poros foi obtido no biochar 3, com um maior tamanho de poros também. A área de superfície das 03 amostras de biochar obtidas foi em torno de 34 a $79\text{ m}^2/\text{g}$. O volume de poros variou

entre 0,03 a 0,09 cm³/g e tamanho de poros entre 4,28 a 10,6 nm. As duas últimas características demonstram resultados similares aos encontrados por (VARMA; MONDAL, 2017), que também realizou pirólise de bagaço de cana-de-açúcar. A área de superfície foi maior que as encontradas por esses autores, e isso provavelmente atribui-se ao teor de areia que foi encontrado no bagaço utilizado.

Essa análise foi realizada no LRAC (Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração), FEQ/UNICAMP, Campinas.

6.2.6 Distribuição do tamanho de partículas

Por fim, o biochar foi submetido à análise de distribuição do tamanho de partículas, utilizando um analisador de tamanho de partículas por difração a laser (MASTERSIZER-S), da marca *MALVERN INSTRUMENTS*, modelo *Long Bench-MAM 5005* (Worcestershire, U.K.). A análise foi realizada no modo Via Úmida – Sample Suspension Unit, com água destilada e de 4 a 6 gotas de Extran, como meio dispersante, agitação de 50% (100% = 4000 rpm) e bombeamento de 50 % (100% = 4000 rpm). O modelo matemático de Mie considera que as partículas são esféricas e que não são opacas. Desta forma, leva em conta a difração e difusão da luz na partícula e no meio. A Tabela 69 traz os resultados do tamanho de partículas médio de cada reservatório de biochar.

Tabela 69 – Resultados da análise de distribuição do tamanho de partículas

Amostra	Tamanho de partículas (µm)
Biochar 1	284,7 ± 4,44
Biochar 2	171,264 ± 2,243
Biochar 3	39,792 ± 1,577

O bagaço utilizado tinha tamanho de partículas entre 850 e 250 µm. Pode-se observar que o biochar produzido teve tamanhos entre 39,792 a 284,7 µm. Os tamanhos de partículas do biochar do segundo e terceiro reservatórios produzidos diminuíram o tamanho por serem os sólidos resultantes da pirólise, que são arrastados e passam por 1 e 2 ciclones, respectivamente.

Essa análise também foi realizada no LRAC/FEQ/UNICAMP.

6.2.7 Poder Calorífico

O poder calorífico do biochar foi calculado baseado na Equação 37 da seção 3.1.10. A Tabela 70 traz os resultados obtidos. Para calcular esse parâmetro, utilizou-se a análise elementar do biochar obtido (Tabela 64).

Tabela 70 – Poder calorífico do biochar dos 3 reservatórios

Material	ARDILA (2015)
BIOCHAR 1	8,6382
BIOCHAR 2	14,7739
BIOCHAR 3	9,1146

O poder calorífico do biochar não foi determinado pelas outras equações, como para o bagaço e bio-óleo, por apresentar resultados incoerentes. Na literatura, os valores médios para PCS de biochar são entre 22 e 29 MJ/kg (BONELLI; BUONOMO; CUKIERMAN, 2007); (SOHAIB; MUHAMMAD; YOUNAS, 2017). Provavelmente, o biochar obtido apresentou um poder calorífico menor pela qualidade do bagaço utilizado. A quantidade de areia influencia bastante nesse quesito. O biochar armazenado no segundo reservatório, que passa por 01 ciclone, foi o material sólido produzido de maior poder calorífico.

6.2.8 Teor de Cinzas e Voláteis

O teor de cinzas do biochar foi analisado de acordo com a metodologia apresentada na seção 3.1.6.2. A Tabela 71 demonstra os resultados obtidos para o teor de cinzas do biochar.

Tabela 71 – Teor de cinzas do biochar dos 03 reservatórios

Material	Teor de cinzas (% m/m)
Biochar 1	51,95 ± 6,82
Biochar 2	45,91 ± 2,49
Biochar 3	52,18 ± 5,51

Nota-se que o teor de cinzas dos 03 reservatórios de biochar foram significativas, maiores que as reportadas na literatura. Isso provavelmente pode ser explicado devido ao teor de cinzas do bagaço obtido, que também foi maior que o apresentado na literatura.

A Tabela 72 traz os resultados para o teor de voláteis do biochar produzido nos 3 reservatórios.

Tabela 72 – Teor de voláteis do biochar dos 3 reseratórios

Material	Teor de voláteis (%)
Biochar 1	45,05 ± 6,82
Biochar 2	51,09 ± 2,49
Biochar 3	44,82 ± 5,51

Na literatura, (CARRIER et al., 2012) e (DOUMER et al., 2015) já relataram teor de voláteis em torno de 57 e 44 %, respectivamente.

6.3 Conclusão

Esse capítulo como etapa adicional à essa dissertação demonstrou-se de extrema importância pela possibilidade de verificar os produtos obtidos do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.

A caracterização dos produtos possibilitou compreender suas composições e estruturas, confirmando que houve a formação desses bioprodutos a partir de uma planta piloto de pirólise rápida, a qual foi adaptada e antes realizava gaseificação. Esse capítulo foi também essencial para demonstrar que a adaptação proposta realizada nessa dissertação foi efetiva, apesar de um dos produtos não ter alcançado rendimentos maiores do que os que foram obtidos.

Artigos previstos para esse capítulo:

- Caracterização dos bioprodutos (bio-óleo e biochar) produzidos em uma planta piloto de pirólise rápida de bagaço de cana-de-açúcar.
- Análise morfológica e estrutural de biochar de bagaço de cana-de-açúcar produzido em uma planta piloto de pirólise rápida.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7 Conclusão e sugestões para trabalhos futuros

7.1 Conclusões

Essa dissertação trouxe uma revisão da literatura de vários trabalhos sobre pirólise de bagaço de cana-de-açúcar, mas cada tipo de reator ou tamanho de escala demonstra um comportamento específico. Por isso, há a necessidade de estudar processos termoquímicos em escala de planta piloto. Os resultados obtidos em escalas maiores que as escalas de bancada são vantajosos para essa área científica de processos termoquímicos.

Essa dissertação apresenta também técnicas de caracterização do bagaço de cana-de-açúcar, as quais são utilizadas como base das simulações e também para alguns cálculos experimentais. As caracterizações do bagaço de cana-de-açúcar demonstram seu potencial para ser reaproveitado em processos termoquímicos e deixar de ser considerado um resíduo. Concluiu-se que dar um reaproveitamento para um material considerado resíduo foi de grande importância pelos produtos gerados de fonte renovável. Além disso, conhecer o material trabalhado foi de suma importância para averiguar o comportamento desse material quando submetido à testes na planta piloto. O comportamento de algumas propriedades do bagaço no processo de pirólise é crucial para o entendimento de como o processo se comporta e de como a distribuição dos produtos é realizada.

As simulações servem para auxiliar e demonstrar como os testes experimentais irão se comportar. Além disso, quando se trabalha com materiais desconhecidos pelo Aspen Plus®, é de suma importância que haja uma caracterização prévia para que os resultados sejam coerentes com o balanço de massa real.

Uma planta piloto de gaseificação foi adaptada para operar pirólise, e todos os procedimentos realizados e a distribuição dos produtos obtidos foram mencionados, assim como diversas técnicas analíticas dos produtos foram realizadas para confirmar que a adaptação proposta nessa dissertação foi realizada de forma eficiente. Após todos esses procedimentos, confirmou-se que foi possível realizar o processo de pirólise rápida em uma planta piloto que antes realizava gaseificação. A versatilidade dessa planta piloto, por poder operar em dois modos: pirólise ou gaseificação, é um avanço tecnológico na área de aumento de escala de processos termoquímicos de bagaço de cana-de-açúcar, que como pode ser visto na literatura, ainda existem poucos trabalhos, e todos são em escala de bancada.

Todas as especificações da planta piloto estão demonstradas nessa dissertação. Além disso, testes preliminares e de fluidização foram realizados para garantir que a vazão escolhida de ar estivesse em fluidização. Entender a fluidização do leito e seu comportamento foi essencial para observar possíveis variações de queda de pressão no leito, podendo avaliar possíveis problemas ou vazamentos que vinham a ocorrer.

Por fim, concluiu-se que o comissionamento e adaptação da planta piloto de gaseificação para realizar pirólise rápida foi realizada de forma eficiente, sendo que a melhor condição operacional para bio-óleo foi atingida a 500 °C, 3,5 kg/h de alimentação de bagaço de cana-de-açúcar e 25,93 L/min de vazão de ar. Já para biochar, a melhor condição operacional foi operando a temperaturas em torno de 540 a 600 °C, com alimentação de bagaço de 3,1 e alimentação de gás a 28,26 L/min.

7.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Substituir o trocador de calor existente por outro sistema de recuperação de bio-óleo, para obtenção da separação das frações do bio-óleo de forma mais eficiente.
- Utilizar outros tipos de biomassa para realizar pirólise, co-pirólise (mistura de dois materiais a serem pirolisados) ou gaseificação nessa planta piloto, avaliando a versatilidade, flexibilidade e o potencial em operar em condições variadas e materiais variados.
- Instalação de um sistema completo de controle de temperatura e pressão, para facilitar seu uso como referência para dados experimentais.
- Estudar a retirada do reformador catalítico para avaliar a influência desse reator no processo de pirólise, na obtenção de líquidos.
- Usar os dados cinéticos de DSC e simular o processo de decomposição do bagaço de cana-de-açúcar em seus principais componentes.
- Avaliação econômica da produção de bio-óleo e biochar a partir da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, fazendo cálculos de todos os custos de matéria-prima, equipamentos, entre outros.

REFERÊNCIAS

ABDELOUAHED, L. et al. Detailed modeling of biomass gasification in dual fluidized bed reactors under aspen plus. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 6, p. 3840–3855, 2012.

ABNISA, F. et al. Characterization of Bio-oil and Bio-char from Pyrolysis of Palm Oil Wastes. **Bioenergy Research**, v. 6, n. 2, p. 830–840, 2013.

ABNISA, F.; MOHD, W.; WAN, A. A review on co-pyrolysis of biomass : An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. **Energy Conversion and Management**, v. 87, p. 71–85, 2014.

AHMAD, M. et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 536–544, 2012.

AHMED, A. M. A. et al. Review of kinetic and equilibrium concepts for biomass tar modeling by using Aspen Plus. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 1623–1644, 2015.

AHMED, I. I.; GUPTA, A. K. Pyrolysis and gasification of food waste: Syngas characteristics and char gasification kinetics. **Applied Energy**, v. 87, n. 1, p. 101–108, 2010.

AHMED, I. I.; GUPTA, A. K. Sugarcane bagasse gasification: Global reaction mechanism of syngas evolution. **Applied Energy**, v. 91, n. 1, p. 75–81, 2012.

AKHTAR, J.; SAIDINA AMIN, N. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 5101–5109, 2012.

AL-WABEL, M. I. et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 374–379, 2013.

AL ARNI, S.; BOSIO, B.; ARATO, E. Syngas from sugarcane pyrolysis: An experimental study for fuel cell applications. **Renewable Energy**, v. 35, n. 1, p. 29–35, 2010.

ANDREA JORDAN, C.; AKAY, G. Speciation and distribution of alkali, alkali earth metals and major ash forming elements during gasification of fuel cane bagasse. **Fuel**, v. 91, n. 1, p. 253–263, 2012.

ANGIN, D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 593–597, 2013.

APAYDIN-VAROL, E.; PÜTÜN, A. E. Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 29–36, 2012.

ARDILA, Y. C. et al. Simulation of ethanol production via fermentation of the synthesis gas using aspen plustm. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, n. 2, p. 637–642, 2014.

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**, 234 p., 2015.

ASADULLAH, M. et al. Gasification of different biomasses in a dual-bed gasifier system combined with novel catalysts with high energy efficiency. **Applied Catalysis A: General**, v. 267, n. 1–2, p. 95–102, 2004.

ASADULLAH, M. et al. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. **Fuel**, v. 86, n. 16, p. 2514–2520, 2007.

ASPEN TECHNOLOGY INC. Aspen Plus ® User Guide. **Aspen Technology, Inc.**, p. 936, 2000.

BAJPAI, P. Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production. 2016.

BALAT, M. et al. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 12, p. 3147–3157, 2009.

BASU, P. Circulating fluidized bed boilers: Design, Operation and Maintenance. 2015.

BEN HASSEN-TRABELSI, A. et al. Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. **Waste Management**, v. 34, n. 1, p. 210–218, 2014.

BENTIVOGLIO, D.; FINCO, A.; BACCHI, M. Interdependencies between Biofuel, Fuel and Food Prices: The Case of the Brazilian Ethanol Market. **Energies**, v. 9, n. 6, p. 464, 2016.

BOATENG, A. A. et al. Energy-dense liquid fuel intermediates by pyrolysis of guayule (*Parthenium argentatum*) shrub and bagasse. **Fuel**, v. 88, n. 11, p. 2207–2215, 2009.

BONELLI, P. R.; BUONOMO, E. L.; CUKIERMAN, A. L. Pyrolysis of sugarcane bagasse and co-pyrolysis with an Argentinean subbituminous coal. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 29, n. 8, p. 731–740, 2007.

BORLINI, M. C. et al. Characterization of granulometric fractions of ash from boiler burnt sugarcane bagasse. **Materials Science Forum**, v. 591–593, p. 471–476, 2008.

BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1479–1493, 1999a.

BRIDGWATER, T. Biomass Pyrolysis. **IEA Bioenergy: T34:2007:01**, p. 1–20, 2007.

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

BRIDGWATER, A. V.; GRASSI, G. **Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation**. Elsevier Science Publishers LTD, 1991.

BRIDGWATER, A. V. Biomass fast pyrolysis. **Thermal Science**, v. 8, n. 2, p. 21–49, 2004.

BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Org. Geochem.**, v. 30, n. 12, p. 1479–1493, 1999b.

BROIDO, A.; NELSON, M. A. Char yield on pyrolysis of cellulose. **Combustion and Flame**, v. 24, n. C, p. 263–268, 1975.

BRYERS, R. W. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 22, n. 1, p. 29–120, 1996.

BTG - BTL - Biomass to Liquid. Disponível em: <<https://www.btg-btl.com/en/technology>>.

CANILHA, L. et al. Bioconversion of sugarcane biomass into ethanol: An overview about composition, pretreatment methods, detoxification of hydrolysates, enzymatic saccharification, and ethanol fermentation. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, v. 2012, 2012.

CARPENTER, D. et al. Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. **Green Chem.**, v. 16, n. 2, p. 384–406, 2014.

CARRIER, M. et al. Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, n. 1, p. 18–26, 2011.

CARRIER, M. et al. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96, p. 24–32, 2012.

CARVALHO, W. S. et al. Thermal decomposition profile and product selectivity of analytical pyrolysis of sweet sorghum bagasse: Effect of addition of inorganic salts. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 372–380, 2015.

CHANDEL, A. K. et al. Unraveling the structure of sugarcane bagasse after soaking in concentrated aqueous ammonia (SCAA) and ethanol production by *Scheffersomyces (Pichia) stipitis*. **Biotechnology for biofuels**, v. 6, p. 102, 2013.

CHEN, W. et al. Co-pyrolysis of waste newspaper with high-density polyethylene: Synergistic effect and oil characterization. **Energy Conversion and Management**, v. 112, p. 41–48, 2016.

CORRALES, R. C. N. R. et al. Structural evaluation of sugar cane bagasse steam pretreated in the presence of CO₂ and SO₂. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, n. 1, p. 36, 2012.

COSTA, S. M. et al. Sugarcane straw and its cellulosic fraction as raw materials for obtainment of textile fibers and other bioproducts. **Polysaccharides: Bioactivity and Biotechnology**. p. 513–533, 2015.

CUNHA, J. A. et al. Waste biomass to liquids: Low temperature conversion of

sugarcane bagasse to bio-oil. The effect of combined hydrolysis treatments. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 2106–2116, 2011.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 2, p. 590–598, 2004.

DA SILVA, D. R. et al. Thermal decomposition kinetics of sugarcane mills wastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 1, p. 811–822, 2018.

DAMARTZIS, T.; MICHAÏLOS, S.; ZABANIOTOU, A. Energetic assessment of a combined heat and power integrated biomass gasification-internal combustion engine system by using Aspen Plus®. **Fuel Processing Technology**, v. 95, p. 37–44, 2012.

DARMSTADT, H. et al. Co-pyrolysis under vacuum of sugar cane bagasse and petroleum residue: Properties of the char and activated char products. **Carbon**, v. 39, n. 6, p. 815–825, 2001.

DAS, P.; GANESH, A.; WANGIKAR, P. Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, n. 5, p. 445–457, 2004.

DAVID, G. F. et al. Effect of acid additives on sugarcane bagasse pyrolysis: Production of high yields of sugars. **Bioresource Technology**, v. 223, p. 74–83, 2017.

DE CARVALHO A.; GARCÍA, J.C.; COLODETTE, J.L.; LÓPEZ, F.; DÍAZ, M.J., D. M. . P. Ethanol-Soda pulping of sugarcane bagasse and straw. **Cellulose Chemistry & Technology**, v. 48, p. 355–364, 2014.

DEMIRBAS, A. Partly chemical analysis of liquid fraction of flash pyrolysis products from biomass in the presence of sodium carbonate. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 1801–1809, 2002a.

DEMIRBAS, A. Partly chemical analysis of liquid fraction of flash pyrolysis products from biomass in the presence of sodium carbonate. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 1801–1809, 2002b.

DEMIRBAS, A. Current Technologies for the Thermo-Conversion of Biomass into Fuels and Chemicals. **Energy Sources**, v. 26, n. February, p. 715–730, 2004a.

DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, n. 2, p. 243–248, 2004b.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, n. 2, p. 219–230, 1 jan. 2004c.

DEMIRBAS, A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, n. 2, p. 171–192, 2005.

DEMIRBAS, A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 6, p. 591–597, 2007.

DEMIRBAS, A. Emission Characteristics of Gasohol and Diesohol. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 31, n. 13, p. 1099–1104, 2009.

DEMIRBAŞ, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 11, p. 1357–1378, 2001.

DEWANGAN, A.; PRADHAN, D.; SINGH, R. K. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low-density polyethylene: Influence of plastic on pyrolysis product yield. **Fuel**, v.

185, p. 508–516, 2016.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, 18 abr. 2017.

DOHERTY, W.; REYNOLDS, A.; KENNEDY, D. The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN Plus simulation. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 9, p. 1158–1167, 2009.

DOUMER, M. E. et al. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 434–443, 2015.

DRUMMOND, A. R. F.; DRUMMOND, I. W. Pyrolysis of Sugar Cane Bagasse in a Wire-Mesh Reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 4, p. 1263–1268, 1996.

EL-SAYED, S. A.; MOSTAFA, M. E. Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). **Energy Conversion and Management**, v. 85, p. 165–172, 2014.

ELLIOTT, D. C. et al. Catalytic hydroprocessing of biomass fast pyrolysis bio-oil to produce hydrocarbon products. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 28, n. 3, p. 441–449, 2009.

ELLIOTT, D. C. et al. Results of the IEA round robin on viscosity and aging of fast pyrolysis bio-oils: long-term tests and repeatability. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 12, p. 7362–7366, 2012.

EMERSON, R. et al. Drought effects on composition and yield for corn stover, mixed grasses, and Miscanthus as bioenergy feedstocks. **Biofuels**, v. 5, n. 3, p. 275–291, 2014.

ENCINAR, J. M. et al. Pyrolysis of maize, sunflower, grape and tobacco residues. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 70, n. 4, p. 400–410, 1997.

Ensyn. Disponível em: <<http://www.ensyn.com/>>.

Envergent Technologies. Disponível em: <<https://www.envergenttech.com/technology/rtp/>>.

FAO. FAO Statistics. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data>>.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood—chemistry, ultrastructure, reactions. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, v. 23, n. 11, p. 601–602, 1984.

FIGUEROA, J. E. J. et al. Sugarcane bagasse as raw material to Syngas production: 3D simulation of gasification process. **22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering**, v. Volume 30, n. June, p. 1118–1122, 2012.

FIGUEROA, J. E. J. et al. Evaluation of pyrolysis and steam gasification processes of sugarcane bagasse in a fixed bed reactor. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 925–930, 2013.

FIGUEROA, J. E. J. et al. Fluidized bed reactor for gasification of sugarcane bagasse: Distribution of syngas, bio-tar and char. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 229–234, 2014.

FIGUEROA, J. E. J. Processos termoquímicos para processamento de bagaço de cana-de-açúcar: pirólise em leito fixo e gaseificação em leito fluidizado. **Tese de doutorado**, p. 148, 2015.

Fortum. Disponível em: <<https://www3.fortum.com/products-and-services/power-plant-services/fortum-otso-bio-oil>>.

GABRA, M. et al. Evaluation of cyclone gasifier performance for gasification of sugar cane residue - Part 1: Gasification of bagasse. **Biomass and Bioenergy**, v. 21, n. 5, p. 351–369, 2001.

GARCA-PÈREZ, M. et al. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: Thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 80, n. 9, p. 1245–1258, 2001.

GARCIA-PEREZ, M. et al. Characterization of bio-oils in chemical families. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, n. 4, p. 222–242, 2007.

GARCÌA-PÈREZ, M.; CHAALA, A.; ROY, C. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. **Journal**, v. 65, n. 2, p. 111–136, 2002a.

GARCÌA-PÈREZ, M.; CHAALA, A.; ROY, C. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part II. Product yields and properties. **Fuel**, v. 81, p. 893–907, 2002b.

GHANI, W. A. W. A. K. et al. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 18–24, 2013.

GHORBANNEZHAD, P. et al. Sugarcane bagasse ex-situ catalytic fast pyrolysis for the production of Benzene, Toluene and Xylenes (BTX). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 131, p. 1–8, 2018.

GOLLAKOTA, A. R. K. et al. A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1543–1568, 2016.

GÓMEZ-BAREA, A.; LECKNER, B. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 4, p. 444–509, 2010.

GONÇALVES, E. V. et al. Economic trends for temperature of sugarcane bagasse

pyrolysis. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, n. 7, p. 1269–1279, 2017a.

GONÇALVES, E. V. et al. Pyrolysis of sugarcane bagasse in a fixed bed reactor: Influence of operational conditions in the distribution of products. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, n. 12, p. 2249–2257, 2017b.

GONÇALVES, G. DA C.; PEREIRA, N. C.; VEIT, M. T. Production of bio-oil and activated carbon from sugarcane bagasse and molasses. **Biomass and Bioenergy**, v. 85, p. 178–186, 2016.

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

GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, p. 134–149, 2018.

GUILHERME, A. A. et al. Evaluation of composition, characterization and enzymatic hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 1, p. 23–33, 2015.

GUIMARÃES, J. L. et al. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 30, n. 3, p. 407–415, 2009.

GUO, X. et al. Pyrolysis characteristics of bio-oil fractions separated by molecular distillation. **Applied Energy**, v. 87, n. 9, p. 2892–2898, 2010.

HAMES, B. et al. Preparation of Samples for Compositional Analysis. **National Renewable Energy Laboratory**, n. August, p. 1–9, 2008.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. **Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass** *Bioresource Technology*, 2009.

HENKEL, C. et al. Pyrolysis of energy cane bagasse and invasive Chinese tallow tree (*Triadica sebifera* L.) biomass in an inductively heated reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 109, p. 175–183, 2016.

HORNE, P. A.; WILLIAMS, P. T. Premium Quality Fuels and Chemicals From the Fluidized-Bed Pyrolysis of Biomass With Zeolite Catalyst Upgrading. **Renewable Energy**, v. 5, n. 5–8, p. 810–812, 1994.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chem Rev.**, v. 2, n. 106, p. 4044–4098, 2006.

IGT. Coal Conversion Systems Technical Data Book. IGT (Institute of Gas Technology).

INCROPERA, F. P. et al. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. v. 6th, 2007, 997 p.

Iowa State University - Bioeconomy Institute. Disponível em: <<https://www.biorenew.iastate.edu/research/thermochemical/biochar/productionscenarios/>>.

ISLAM, M. R. et al. Thermochemical Conversion of Sugarcane Bagasse into Bio-Crude Oils by Fluidized-Bed Pyrolysis Technology. **Journal of Thermal Science and Technology**, v. 5, n. 1, p. 11–23, 2010.

ISLAM, M. R.; ISLAM, M. N.; ISLAM, M. N. Fixed bed pyrolysis of sugarcane bagasse for liquid. **Proceedings of the International Conference on Mechanical Engineering 2003**, v. 2003, p. 5, 2003.

ISLAM, M. R.; PARVEEN, M.; HANIU, H. Properties of sugarcane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 4162–4168, 2010a.

ISLAM, M. R.; PARVEEN, M.; HANIU, H. Properties of sugarcane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 4162–4168, 2010b.

JACOBSON, K.; MAHERIA, K. C.; KUMAR DALAI, A. Bio-oil valorization: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 91–106, 2013.

JAGUARIBE, E. F. et al. Comparing Thermogravimetric Results With a Rotary Kiln Experimental Data of Sugarcane Bagasse Pyrolysis. **Proceedings of COBEM**, v. 17th Inter, 2003.

JAIN, A.; WEI, Y.; TIETJE, A. Biochemical conversion of sugarcane bagasse into bioproducts. **Biomass and Bioenergy**, v. 93, p. 227–242, 2016.

JENKINS, B. . et al. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, n. 1–3, p. 17–46, 1998.

KABIR, M. J.; CHOWDHURY, A. A.; RASUL, M. G. Pyrolysis of municipal green waste: A modelling, simulation and experimental analysis. **Energies**, v. 8, n. 8, p. 7522–7541, 2015.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 126–1140, 2016.

KANDASAMY, J. et al. Energy recovery analysis from sugar cane bagasse pyrolysis and gasification using thermogravimetry, mass spectrometry and kinetic models. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2018.

KENNEY, K. L. et al. Understanding biomass feedstock variability. **Biofuels**, v. 4, n. 1, p. 111–127, 2013.

KIM, J.-Y. et al. Predicting structural change of lignin macromolecules before and after heat treatment using the pyrolysis-GC/MS technique. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 305–312, 2014.

KIM, S. W. Prediction of product distribution in fine biomass pyrolysis in fluidized beds based on proximate analysis. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 275–283, 2015.

KIM, S. W. Pyrolysis conditions of biomass in fluidized beds for production of bio-oil compatible with petroleum refinery. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 117, p. 220–227, 2016.

KIROV, N. Y. Specific Heats and Total Heat Contents of Coals and Related Materials are Elevated Temperatures. **BCURA Month. Bull.**, v. 29, p. 33–57, 1965.

KRUTOF, A.; HAWBOLDT, K. Blends of pyrolysis oil, petroleum, and other bio-based fuels: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 406–419, 2016.

KUAN, W.-H. et al. Catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse by using microwave heating. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 324–329, 2013.

KWAPINSKI, W. et al. Biochar from biomass and waste. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 2, p. 177–189, 2010.

LAPUERTA, M. et al. Gasification and co-gasification of biomass wastes: Effect of the biomass origin and the gasifier operating conditions. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 9, p. 828–837, 2008.

LAUREANO-PEREZ, L. et al. Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of

biomass. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 121–124, p. 1081–1099, 2005.

LEE, M. K. et al. Pyrolysis of napier grass in an induction-heating reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, n. 2, p. 110–116, 2010.

LI, J. et al. Influence of temperature on the formation of oil from pyrolyzing palm oil wastes in a fixed bed reactor. **Energy and Fuels**, v. 21, n. 4, p. 2398–2407, 2007.

LI, S. et al. Real-time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis. **Fuel**, v. 80, n. 12, p. 1809–1817, 2001.

LIN, B.-J.; CHEN, W.-H. Sugarcane Bagasse Pyrolysis in a Carbon Dioxide Atmosphere with Conventional and Microwave-Assisted Heating. **Frontiers in Energy Research**, v. 3, 2015.

LIU, C. et al. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 22, p. 7594–7623, 2014.

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

LUCIA, L. A. Lignocellulosic biomass: A potential feedstock to replace petroleum. **BioResources**, v. 3, n. 4, p. 981–982, 2008.

LUO, Z. et al. Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 5, p. 455–462, 2004.

MA, Z. et al. Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA–FTIR and Py–GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 117, p. 116–124, 2016.

MABROUKI, J. et al. Simulation of biofuel production via fast pyrolysis of palm oil

residues. **Fuel**, v. 159, p. 819–827, 2015.

MADHIYANON, T.; SATHITRUANGSAK, P.; SOPONRONNARIT, S. Co-combustion of rice husk with coal in a cyclonic fluidized-bed combustor (ψ -FBC). **Fuel**, v. 88, n. 1, p. 132–138, 2009.

MALIGER, V. R. et al. Thermal decomposition of bagasse: Effect of different sugar cane cultivars. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 2, p. 791–798, 2011.

MARCILLA, A. et al. A review of thermochemical conversion of microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 11–19, 2013.

MARYANA, R. et al. Comparison between Acid Sulfite and Soda-AQ Delignification Methods for Effective Bio-ethanol Production from Sugarcane Bagasse and Oil Palm Empty Fruit Bunch. **The 2014 Pan Pacific Conference of the TAPPI**, n. 02, p. E46–E52, 2014.

MASCHIO, G.; KOUFOPANOS, C.; LUCCHESI, A. Pyrolysis, a promising route for biomass utilization. **Bioresource Technology**, v. 42, n. 3, p. 219–231, 1992.

MCBEATH, A. V. et al. The influence of feedstock and production temperature on biochar carbon chemistry: A solid-state ^{13}C NMR study. **Biomass and Bioenergy**, v. 60, p. 121–129, 2014.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, n. July 2001, p. 37–46, 2002.

MENDES, F. L. et al. Catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse and pinewood in a pilot scale unit. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 122, p. 395–404, 2016.

MESA-PÉREZ, J. M. et al. Fast oxidative pyrolysis of sugar cane straw in a fluidized

bed reactor. **Applied Thermal Engineering**, v. 56, n. 1–2, p. 167–175, 2013.

MILES, T. R. et al. Alkali deposits found in biomass power plants, Vol 1. **NREL report**, v. I, p. 1–122, 1995.

MIRANDA, N. T. et al. Adaptação de uma planta piloto de gaseificação para o processo de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar (Aceito). **COBEQ - Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2018.

MOILANEN, A. Thermogravimetric characterisations of biomass and waste for gasification processes. **VTT Publications**, n. 607, p. 3–103, 2006.

MOLINO, A.; CHIANESE, S.; MUSMARRA, D. Biomass gasification technology: The state of the art overview. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 10–25, 2016.

MONLAU, F. et al. Lignocellulosic Materials into Biohydrogen and Biomethane: Impact of Structural Features and Pretreatment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 3, p. 260–322, 2013.

MONTOYA, J. et al. Effect of temperature and heating rate on product distribution from the pyrolysis of sugarcane bagasse in a hot plate reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 123, p. 347–363, 2017a.

MONTOYA, J. et al. Identification of the fractions responsible for morphology conservation in lignocellulosic pyrolysis: Visualization studies of sugarcane bagasse and its pseudo-components. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 123, p. 307–318, 2017b.

MONTOYA, J. I. et al. Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: An experimental study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 379–387, 2015a.

MONTOYA, J. I. et al. Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: An experimental study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 379–387, 2015b.

MORAIS, L. C. et al. Pyrolysis and combustion of sugarcane bagasse. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 129, n. 3, p. 1813–1822, 2017.

MORALI, U.; ŞENSÖZ, S. Pyrolysis of hornbeam shell (*Carpinus betulus* L.) in a fixed bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char. **Fuel**, v. 150, p. 672–678, 2015.

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

NAIK, S. N. et al. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 578–597, 2010.

NANDA, S. et al. Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 4, n. 2, p. 157–191, 2014.

NIKOO, M. B.; MAHINPEY, N. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 12, p. 1245–1254, 2008.

NUNN, T. R. et al. Product Compositions and Kinetics in the Rapid Pyrolysis of Milled Wood Lignin. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 24, n. 3, p. 844–852, 1985.

NURUL ISLAM, M.; ZAILANI, R.; NASIR ANI, F. Pyrolytic oil from fluidised bed pyrolysis of oil palm shell and its characterisation. **Renewable Energy**, v. 17, n. 1, p. 73–84, 1999.

OASMAA, A. et al. Norms, standards, and legislation for fast pyrolysis bio-oils from

lignocellulosic biomass. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 4, p. 2471–2484, 2015.

OASMAA, A. et al. Pyrolysis-oil Multiphase Behavior and Phase Stability: A Review. **Energy & Fuels**, p. acs.energyfuels.6b01287, 2016.

OASMAA, A.; MEIER, D. Analysis, characterization and test methods of fast pyrolysis liquids. In: **Fast pyrolysis of biomass: a handbook, vol. 2**. Newbury: CPL Press, 2002. p. 23–35.

ONAY, O. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 5, p. 523–531, 2007.

OSORIO, J.; CHEJNE, F. Bio-Oil Production in Fluidized Bed Reactor at Pilot Plant from Sugarcane Bagasse by Catalytic Fast Pyrolysis. **Waste and Biomass Valorization**, p. 1–9, 2017.

OUNAS, A. et al. Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 24, p. 11234–11238, 2011.

ÖZÇİMEN, D.; ERSOY-MERİÇBOYU, A. Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. **Renewable Energy**, v. 35, n. 6, p. 1319–1324, 2010.

PAASIKALLIO, V. et al. Catalytic Fast Pyrolysis: Influencing Bio-Oil Quality with the Catalyst-to-Biomass Ratio. **Energy Technology**, v. 5, n. 1, p. 94–103, 2017.

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

PAPARI, S.; HAWBOLDT, K. A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: Focus on kinetic models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 1580–1595, 2015.

PARIHAR, M. F. et al. An experimental study on pyrolysis of biomass. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, p. 458–465, 2007.

PARTHASARATHY, P.; NARAYANAN, S. Effect of combined slow pyrolysis and steam gasification of sugarcane bagasse on hydrogen generation. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 11, p. 2236–2246, 2015.

PATTIYA, A.; SUTTIBAK, S. Production of bio-oil via fast pyrolysis of agricultural residues from cassava plantations in a fluidised-bed reactor with a hot vapour filtration unit. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 95, p. 227–235, 2012.

PENG, Y.; WU, S. Fast Pyrolysis Characteristics of Sugarcane Bagasse Hemicellulose. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 45, n. 9–10, p. 605–612, 2011.

QUAN, C.; GAO, N.; SONG, Q. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. **J. Anal. Appl. Pyrol. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. xxx, p. 4–12, 2016.

RABELO, S. C. et al. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 7887–7895, 2011.

RAMOS, L. P. et al. Enzymatic hydrolysis of steam-exploded sugarcane bagasse using high total solids and low enzyme loadings. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 195–202, 2015.

RAMZAN, N. et al. Simulation of hybrid biomass gasification using Aspen plus: A

comparative performance analysis for food, municipal solid and poultry waste. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3962–3969, 2011.

REED, T. .; DAS, A. **Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems**. Golden, Colorado, 1988, 148 p.

RINGER, M.; PUTSCHE, V.; SCAHILL, J. Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis. **National Renewable Energy Laboratory**, v. Tp-510-377, p. 1–93, 2006.

ROCHA, E. P. A. et al. Kinetics of pyrolysis of some biomasses widely available in Brazil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, n. 3, p. 1445–1454, 2017.

ROCHA, G. J. DE M. et al. Dilute mixed-acid pretreatment of sugarcane bagasse for ethanol production. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 663–670, 2011.

ROSS, A. B. et al. Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6494–6504, 2008.

ROUT, P. K. et al. Supercritical CO₂ fractionation of bio-oil produced from mixed biomass of wheat and wood sawdust. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 12, p. 6181–6188, 2009.

ROWELL, R. M.; KEANY, F. M. Fiberboards made from acetylated bagasse fiber. **Wood and Fiber Science**, v. 23, n. 1, p. 15–22, 1991.

RTI International. Disponível em: <<https://www.rti.org/impact/new-process-and-novel-catalysts-biomass-pyrolysis>>.

SABER, M.; NAKHSHINIEV, B.; YOSHIKAWA, K. A review of production and upgrading of algal bio-oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p.

918–930, 2016.

SAHA, B. C. Hemicellulose bioconversion. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 30, n. 5, p. 279–291, 2003.

SANNA, A. et al. Bio-oil and bio-char from low temperature pyrolysis of spent grains using activated alumina. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10695–10703, 2011.

SANTOS, K. G. et al. Sensitivity analysis applied to independent parallel reaction model for pyrolysis of bagasse. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 11, p. 1989–1996, 2012.

SCALA, F. **Fluidized bed technologies for near-zero emission combustion and gasification**. Woodhead Publishing Limited, 2013, 1056 p.

SCURLOCK, J. M. O.; DAYTON, D. C.; HAMES, B. Bamboo: an overlooked biomass resource? **Biomass and Bioenergy**, v. 19, n. 4, p. 229–244, 2000.

SHEN, D. K.; GU, S.; BRIDGWATER, A. V. Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG–FTIR and Py–GC–FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, n. 2, p. 199–206, 2010.

SILVA, A. S. et al. Major improvement in the rate and yield of enzymatic saccharification of sugarcane bagasse via pretreatment with the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([Emim] [Ac]). **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10505–10509, 2011.

SILVA, D. R. et al. Pyrolysis, combustion and oxy-combustion studies of sugarcane industry wastes and its blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 121, n. 1, p. 309–318, 2015.

SLUITER, A. et al. Determination of Ash in Biomass. **National Renewable Energy Laboratory**, v. NREL/TP-51, 2005a.

SLUITER, A. et al. Determination of Extractives in Biomass. **National Renewable Energy Laboratory**, v. NREL/TP-51, 2005b.

SLUITER, A. et al. Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples. **National Renewable Energy Laboratory**, v. NREL/TP-51, 2008.

SLUITER, A. et al. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. **National Renewable Energy Laboratory**, v. NREL/TP-51, 2012.

SLUITER, J.; SLUITER, A. Summative Mass Closure. **National Renewable Energy Laboratory**, v. NREL/TP-51, 2010.

SOHAIB, Q.; MUHAMMAD, A.; YOUNAS, M. Fast pyrolysis of sugarcane bagasse: Effect of pyrolysis conditions on final product distribution and properties. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 39, n. 2, p. 184–190, 2017.

SRIKANTH, S. et al. Nature of fireside deposits in a bagasse and groundnut shell fired 20 MW thermal boiler. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, n. 4, p. 375–384, 2004.

SUN, X. F. et al. Preparation of sugarcane bagasse hemicellulosic succinates using NBS as a catalyst. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, n. 4, p. 483–495, 2003.

SUROSHE, P.; PRAMANIK, H. Recovery of Valuable Bio-oil and Char via Pyrolysis of Sugarcane Bagasse. **International Journal of Chemical and Environmental Engineering Recovery**, v. 6, n. 3, 2015.

THEIS, M. et al. Fouling tendency of ash resulting from burning mixtures of biofuels.

Part 1: Deposition rates. **Fuel**, v. 85, n. 7–8, p. 1125–1130, 2006a.

THEIS, M. et al. Fouling tendency of ash resulting from burning mixtures of biofuels. Part 2: Deposit chemistry. **Fuel**, v. 85, n. 14–15, p. 1992–2001, 2006b.

THY, P. et al. High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes. **Fuel**, v. 85, n. 5–6, p. 783–795, 2006.

THY, P.; LESHER, C. .; JENKINS, B. . Experimental determination of high-temperature elemental losses from biomass slag. **Fuel**, v. 79, n. 6, p. 693–700, 2000.

TITE, M. S. et al. The composition of the soda-rich and mixed alkali plant ashes used in the production of glass. **Journal of Archaeological Science**, v. 33, n. 9, p. 1284–1292, 2006.

TORTOSA MASIÁ, A. A. et al. Characterising ash of biomass and waste. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 11–12, p. 1071–1081, 2007.

TREEDET, W.; SUNTIVARAKORN, R. Fast Pyrolysis of Sugarcane Bagasse in Circulating Fluidized Bed Reactor - Part A: Effect of Hydrodynamics Performance to Bio-Oil Production. **Energy Procedia**, v. 138, p. 801–805, 2017.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, n. 1–2, p. 230–237, 2006.

TURTON, R. et al. **Analysis , Synthesis , and Design of Chemical Processes Fourth Edition**. Prentice Hall, Pearson Education, 2012.

UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar. Disponível em: <www.unica.com.br>.

United States Department of Agriculture - Agricultural Research Service - Eastern Regional Research Center. Disponível em: <<https://www.ars.usda.gov/northeast-area/wyndmoor-pa/eastern-regional-research-center/docs/biomass-pyrolysis-research-1/bio-oil/>>.

UZUN, B. B.; PÜTÜN, A. E.; PÜTÜN, E. Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 4, p. 569–576, 2006.

Valmet - Forward. Disponível em: <<https://www.valmet.com/more-industries/bio/bio-oil/>>.

VAMVUKA, D.; ZOGRAFOS, D. Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion. **Fuel**, v. 83, n. 14–15, p. 2051–2057, 2004.

VAMVUKA, D.; ZOGRAFOS, D.; ALEVIZOS, G. Control methods for mitigating biomass ash-related problems in fluidized beds. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3534–3544, 2008.

VARHEGYI, G. et al. Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose, Hemicellulose, and Sugar Cane Bagasse. **Energy and Fuels**, v. 3, n. 3, p. 329–335, 1989.

VARMA, A. K.; MONDAL, P. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 704–717, 2017.

VASCELLARI, M. et al. Simulation of entrained flow gasification with advanced coal conversion submodels. Part 1: Pyrolysis. **Fuel**, v. 113, p. 654–669, 2013.

VASSILEV, S. V.; ESKENAZY, G. M.; VASSILEVA, C. G. Contents, modes of occurrence and origin of chlorine and bromine in coal. **Fuel**, v. 79, n. 8, p. 903–921, 2000.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913–933, 2010.

VASSILEV, S. V.; VASSILEVA, C. G. A new approach for the combined chemical and mineral classification of the inorganic matter in coal. 1. Chemical and mineral classification systems. **Fuel**, v. 88, n. 2, p. 235–245, 2009.

VERHEIJEN, F. et al. **Biochar Application to Soils A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions**. European Communities, 2010, 166 p.

VTT. Disponível em: <<https://www.vttresearch.com/services/bioeconomy/sustainable-energy/advanced-biodiesel2/fast-pyrolysis-conversion-of-biomass-to-bio-oil>>.

VYAZOVKIN, S. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1–2, p. 1–19, 2011.

WANG, S. et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33–86, 2017.

WANG, W. et al. Effect of structural changes on enzymatic hydrolysis of eucalyptus, sweet sorghum bagasse, and sugarcane bagasse after liquid hot water pretreatment. **BioResources**, v. 7, n. 2, p. 2469–2482, 2012.

WEI, X.; SCHNELL, U.; HEIN, K. R. G. Behaviour of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilisation. **Fuel**, v. 84, n. 7–8, p. 841–848, 2005.

WERTHER, J. et al. Combustion of agricultural residues. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 26, n. 1, p. 1–27, 2000.

WIECK-HANSEN, K.; OVERGAARD, P.; LARSEN, O. H. Cofiring coal and straw in

a 150 MWe power boiler experiences. **Biomass and Bioenergy**, v. 19, n. 6, p. 395–409, 2000.

WILLIAMS, C. L. et al. **Sources of Biomass Feedstock Variability and the Potential Impact on Biofuels Production** *Bioenergy Research*, 2016.

XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 4406–4414, 2012.

XU, R. et al. Bio-oil production by flash pyrolysis of sugarcane residues and post treatments of the aqueous phase. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 263–272, 2011.

YAKKALA, K. et al. Buffalo weed (*Ambrosia trifida* L. var. *trifida*) biochar for cadmium (II) and lead (II) adsorption in single and mixed system. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 40–42, p. 7732–7745, 2013.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

YI, S. et al. Synergistic effect in low temperature co-pyrolysis of sugarcane bagasse and lignite. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 10, p. 2923–2929, 2016.

YIN, R. et al. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. **Fuel**, v. 112, p. 96–104, 2013.

ZANATTA, E. R. et al. Kinetic studies of thermal decomposition of sugarcane bagasse and cassava bagasse. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125, n. 1, p. 437–445, 2016.

ZANDERSONS, J. et al. Studies of the Brazilian sugarcane bagasse carbonisation process and products properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 17, n. 3, p. 209–219, 1999.

ZEVENHOVEN-ONDERWATER, M. et al. The prediction of behaviour of ashes from five different solid fuels in fluidised bed combustion. **Fuel**, v. 79, n. 11, p. 1353–1361, 2000.

ZEVENHOVEN-ONDERWATER, M. et al. The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: predicting the chemistry of melting ashes and ash–bed material interaction. **Fuel**, v. 80, n. 10, p. 1489–1502, 2001.

ZHANG, L. et al. Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 24, p. 66–72, 2013.

ZHANG, Q. et al. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 1, p. 87–92, 2007.

ZHANG, X.; YANG, W.; BLASIAK, W. Thermal decomposition mechanism of levoglucosan during cellulose pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96, p. 110–119, 2012.