

JOÃO MARCOS DE TOLEDO SILVA

**Modelagem e simulação da pirólise térmica do bagaço de cana-de-açúcar visando sua
autossuficiência energética**

João Marcos de Toledo Silva

Modelagem e simulação da pirólise térmica do bagaço de cana-de-açúcar visando sua autossuficiência energética

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Manuel Romero Luna

Coorientador: Prof. Dr. José Antônio Perrella Balestieri

Guaratinguetá, SP
2022

S586m	Silva, João Marcos de Toledo Modelagem e simulação da pirólise térmica do bagaço de cana-de-açúcar visando sua autosuficiência energética / João Marcos de Toledo Silva – Guaratinguetá, 2022. 54 f : il. Bibliografia: f. 40-46 Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2022. Orientador: Prof. Dr. Carlos Manuel Romero Luna Coorientador: Prof. Dr. José Antônio Perrella Balestieri 1. Energia - Fontes alternativas. 2. Biomassa. 3. Bagaço de cana. I. Título. CDU 620.91
-------	--

JOÃO MARCOS DE TOLEDO SILVA

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE
DO REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“GRADUADO EM ENGENHARIA MECÂNICA”

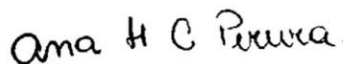
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Dr. Celso Eduardo Tuna
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. CARLOS MANUEL ROMERO LUNA
Orientador/UNESP – ICE - Itapeva



ENGA. ANA HELENA DE CAMPOS PEREIRA
UNESP-FEG



ENG. FERNANDO HENRIQUE RUFINO RESENDE
Membro Externo

março de 2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço minha família e amigos pelo apoio e ânimo que me deram durante a graduação.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - Processo 123553/2020- 2

RESUMO

A necessidade por fontes de energia renováveis tem aumentado nas últimas décadas. Dentre as diversas opções, a cana-de-açúcar tem sido usada no Brasil desde a década de 1970 para a produção de etanol. A partir de seu processamento é gerado um subproduto que é queimado para geração de energia de forma ineficiente, o bagaço de cana-de-açúcar (BCA). Nesse trabalho, propõe-se utilizar a pirólise térmica como uma rota alternativa à combustão e verificar a possibilidade de tornar o processo autossuficiente em termos de energia. Essa rota consiste na conversão termoquímica do BCA em atmosfera inerte ou parcialmente inerte por meio do aquecimento e gera três diferentes produtos, um sólido (biochar), um líquido (bio-óleo) e um gasoso (gás pirolítico). A partir do processamento desses produtos é possível a obtenção de combustíveis, produtos químicos e reguladores de solo, por exemplo. Para avaliar tal processo, utilizou-se o *software* Aspen Plus e adaptações de modelos cinéticos publicados na literatura. Os resultados obtidos com a simulação da pirólise térmica do BCA mostraram-se satisfatórios e estão dentro dos parâmetros publicados em outros estudos da literatura.

PALAVRAS-CHAVE: Bagaço de cana-de-açúcar. Biomassa. Pirólise. Simulação.

ABSTRACT

The need for renewable energy sources has increased in recent decades. Sugarcane has been used in Brazil since the 1970s as source for the production of renewable ethanol. From sugarcane processing, sugarcane bagasse (SB) is produced and it is inefficiently burned for energy generation. In this work, SB pyrolysis is proposed as an alternative route to combustion and the possibility of this process being self-sufficient in terms of energy. This route consists of the thermochemical conversion of SB in an inert or partially inert atmosphere by heating and generates three different products, a solid (biochar), a liquid (bio-oil) and a gas (pyrolytic gas). From the processing of these products, it is possible to obtain fuels, chemicals and soil regulators, for example. To evaluate this process, the Aspen Plus software and adaptations of kinetic models published in the literature were used. The results obtained with the simulation of the thermal pyrolysis of SB were satisfactory and are within the parameters published in other studies in the literature.

KEYWORDS: Biomass. Pyrolysis. Simulation. Sugarcane bagasse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Bio-óleo produzido na pirólise lenta da casca de arroz.	15
Figura 2 - Bagaço de cana-de-açúcar moído.	18
Figura 3 - Tela inicial do software Aspen Plus	19
Figura 4 - Produtos da pirólise em função do componente da biomassa	21
Figura 5 - Diagrama de blocos do processo de pirólise do BCA	24
Figura 6 - Diagrama da simulação da pirólise térmica do BCA no Aspen Plus.....	29
Figura 7 - Fração dos produtos da pirólise em função da temperatura.....	33
Figura 8 - Composição do gás pirolítico em função da temperatura.....	35
Figura 9 – Exemplo da inserção do metano na simulação	47
Figura 10 – Inserção de um componente definido pelo usuário na simulação.....	48
Figura 11 – Seleção do método de cálculo	48
Figura 12 – Exemplo da tela de simulação.....	49
Figura 13 – Inserção de um grupo de reações químicas no modelo.....	50
Figura 14 – Inserção de uma reação química no modelo	50
Figura 15 – Especificação de um trocador de calor.....	51
Figura 16 – Configuração de um reator estequiométrico	52
Figura 17 – Definição de um reator de cinética química.....	53
Figura 18 – Seleção da classe de correntes.....	54
Figura 19 – Especificação de uma corrente.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reações do modelo da pirólise de biomassa	22
Tabela 2 - Componentes utilizados na simulação da pirólise térmica do BCA	25
Tabela 3 - Propriedades dos componentes do BCA inseridos na base de dados do software	27
Tabela 4 - Blocos utilizados na simulação	30
Tabela 5 - Composição do BCA usada na simulação.....	32
Tabela 6 - Composição do bio-óleo em função da temperatura	36
Tabela 7 - Demanda energética da pirólise do BCA	37

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	OBJETIVOS	12
1.1.1	Objetivos específicos	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	BIOMASSA	13
2.2	BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	13
2.3	PIRÓLISE DE BIOMASSA	14
2.4	PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	16
2.5	SIMULAÇÃO DA PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	16
3	MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1	BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	18
3.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	18
3.3	FERRAMENTA COMPUTACIONAL – ASPEN PLUS	18
3.4	MODELAGEM DA PIRÓLISE DE BIOMASSA	20
3.5	PROCESSO DE PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	23
3.6	SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE TÉRMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	24
3.7	SIMULAÇÃO DA INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA DO PROCESSO	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	32
4.2	RENDIMENTOS DA PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	32
4.3	INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA	37
5	CONCLUSÕES	39
	REFERÊNCIAS	40
	APÊNDICE A – Principais passos da simulação no Aspen Plus	47

1 INTRODUÇÃO

A biomassa é a quarta maior fonte de energia no mundo e tem o potencial de resolver simultaneamente os problemas da demanda de energia e reduzir as emissões de Gases Efeito Estufa (GEE), principalmente do dióxido de carbono (CO₂) (KIM *et al.*, 2017; SAIDUR *et al.*, 2011; TINWALA *et al.*, 2015). O aproveitamento da biomassa pode ser realizado por meio dos processos de conversão bioquímica e termoquímica, entretanto, a conversão termoquímica tem recebido maior atenção devido a sua rapidez e maior eficiência quando comparado com a conversão bioquímica (TRIPATHI *et al.*, 2016).

Dentre todos os processos termoquímicos, a pirólise tem o potencial de produzir biocombustíveis com alta densidade energética a partir de fontes de recurso não alimentares (resíduo agrícola, urbano, industrial e animal) (DEMIRAL; ŞENSÖZ, 2006). A pirólise de biomassa é o processo de decomposição térmica em meio inerte a qual resulta três produtos: um sólido (biochar), um líquido (bio-óleo) e um gasoso (gás pirolítico) (DEMIRAL; ŞENSÖZ, 2006; TRIPATHI *et al.*, 2016). Segundo Kabir e Hameed (2017), a pirólise de biomassa lignocelulósica produz não somente combustíveis renováveis, mas também, derivados químicos que podem minimizar a dependência de combustíveis fósseis.

O Brasil apresenta uma matriz energética na qual a cana-de-açúcar tem uma participação de 17,4% (ano base 2017) (EPE, 2018), este percentual deve aumentar devido ao contínuo melhoramento da sua produtividade. A combustão direta do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) exibe baixo rendimento (ao redor de 26%) e produção de cinzas, o que pode causar problemas operacionais e de saúde (ADENIYI *et al.*, 2019; ISLAM *et al.*, 2010). Além disso, atualmente as usinas sucroalcooleiras não processam todo o bagaço produzido, resultando em problemas no gerenciamento do BCA, o qual promove perdas de até 15% da massa devido à deterioração provocada pela ação microbiana (LIMA, 2018). Além disso, a fim de expandir o setor sucroalcooleiro e de cogeração, variedades de sorgo (biomassa e sacarino) vêm sendo inseridas na agroindústria, isto produziria um aumento da disponibilidade de bagaço (CARDOSO *et al.*, 2013; CARVALHO *et al.*, 2017). Dessa forma, as usinas sucroalcooleiras terão uma disponibilidade maior de biomassa, havendo potencial para produção de biocombustíveis de segunda geração por meio do processo de pirólise.

A literatura apresenta diversas abordagens para o estudo da pirólise do BCA, sendo trabalhos teóricos, experimentais e simulação. Em relação aos trabalhos sobre simulação do processo de pirólise do BCA, há poucos estudos disponíveis.

Os atuais programas de simulação de processos conseguem prever com boa

aproximação os rendimentos dos produtos da pirólise (PETERS *et al.*, 2017). Os poucos trabalhos referentes à simulação do processo de pirólise do BCA limitam-se principalmente a prever os rendimentos dos produtos e sua validação com resultados experimentais. No entanto, um aspecto fundamental do processo é a demanda de energia para realizar a pirólise do BCA, o qual é pouco avaliado. Também não tem sido explorado um processo de pirólise que utilize parte dos produtos da própria pirólise como fonte de energia, visando a autossuficiência energética para obtenção principalmente do bio-óleo. Assim, em virtude da disponibilidade do BCA no estado de São Paulo, um estudo sobre o potencial para produção de biocombustíveis através da sua pirólise mostra-se relevante. Dessa forma, a modelagem e simulação de um processo de pirólise do BCA para produção de bio-óleo que considere a demanda de energia é fundamental visando uma possível implementação de pirólise do BCA em escala industrial.

1.1 OBJETIVOS

Modelar e simular o processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) procurando a autossuficiência térmica usando software específico.

1.1.1 Objetivos específicos

- Realizar a caracterização físico-química do bagaço de cana-de-açúcar.
- Modelar o processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.
- Simular as possíveis alternativas para satisfazer a demanda térmica do processo de pirólise visando a produção de bio-óleo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA

Biomassa pode ser definida como qualquer matéria orgânica derivada de forma direta ou indireta do processo de fotossíntese de plantas ou algas, nessa definição também são incluídas os produtos gerados pela digestão humana ou animal (DA SILVA *et al.*, 2018; VASSILEV *et al.*, 2010). Uma das formas de classificar a biomassa é de acordo com sua origem que pode ser: agroindustrial (bagaço de cana-de-açúcar, palhas de milho e arroz, por exemplo), materiais colhidos na natureza (resíduos florestais e lenha), culturas funcionais e seus subprodutos (como o milho plantado para a produção de etanol, por exemplo) (BAJWA *et al.*, 2018).

As biomassas são compostas por três fases, uma sólida orgânica na qual estão presentes a celulose, hemicelulose, lignina e extrativos, uma fase sólida inorgânica, que compreende os diferentes carbonatos, fosfatos, silicatos e outras classes de materiais inorgânicos e uma fase fluida que consiste da umidade e de gases e líquidos presos às estruturas orgânicas (VASSILEV *et al.*, 2010). As proporções em termos de massa típicas dos componentes orgânicos da biomassa são de 40 a 50% de celulose, de 20 a 40% de hemicelulose e a fração restante corresponde à lignina (BAJWA *et al.*, 2018).

2.2 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O BCA é um subproduto do processamento da cana-de-açúcar nas usinas de produção de etanol e açúcar. Na década de 1970, com a crise dos combustíveis fósseis, o Brasil passou a investir na produção de etanol a partir da cana-de-açúcar o que aumentou a disponibilidade desse resíduo (COOMBS, 1984). Atualmente, segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), na safra 2021/2022 é projetado a produção de 568 milhões de toneladas de cana-de-açúcar no país (CONAB, 2021). Como a estimativa é de que são produzidos 280 kg de BCA por tonelada de cana-de-açúcar (GUERRA *et al.*, 2014), pode-se estimar que somente nessa safra serão gerados 159 milhões toneladas de BCA.

Por ser um resíduo abundante, o BCA é utilizado para a produção de energia na forma de calor e eletricidade, que tem parte consumida internamente e o excesso disponibilizado ao Sistema Interligado Nacional (SIN). A produção de eletricidade por esse meio representa 12 GW de potência outorgada na matriz elétrica brasileira, sendo que há 413 unidades

termelétricas em operação no país (ANEEL, 2022).

Apesar da sua combustão ser amplamente utilizada no setor sucroalcooleiro, por ser uma biomassa, o BCA apresenta os problemas inerentes à esse tipo de fonte de energia. Dentre esses problemas estão: a elevada umidade (em média 50%), o caráter higroscópico, a heterogeneidade, baixa massa específica e baixo poder calorífico (DA SILVA *et al.*, 2018; GUERRA *et al.*, 2014).

2.3 PIRÓLISE DE BIOMASSA

A pirólise é um processo de conversão termoquímica de materiais orgânicos que ocorre em atmosfera inerte ou parcialmente inerte, em temperaturas que podem variar entre 300 a 900°C (VIEIRA, 2018). A pirólise de biomassa gera três diferentes produtos: um sólido (biochar), um líquido (bio-óleo) e um gasoso (gás pirolítico). Apesar de ser um processo que necessita de fornecimento de energia na forma de calor para ocorrer, os produtos obtidos possuem alta densidade energética e podem ter parte de sua produção destinada a fornecer a energia necessária para que a pirólise ocorra (SHARMA *et al.*, 2015).

O desenvolvimento da pirólise de biomassa é principalmente motivado pela produção de bio-óleo, que tem o potencial de substituir o diesel e também se tornar uma fonte de produtos químicos. Essa fração líquida é uma mistura de água e diversos compostos orgânicos como cetonas, álcoois, fenóis, ácidos, dentre outros (LU *et al.*, 2009). Na Figura 1 é apresentada a característica de um bio-óleo obtido por meio da pirólise lenta da casca de arroz. Apesar de poder ser utilizado como combustível substituto ao diesel, ao avaliar a composição química elementar do bio-óleo é possível notar que ela assemelha-se mais à composição de uma biomassa do que a de combustíveis derivados do petróleo (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004). Ele apresenta a metade do poder calorífico inferior (PCI) dos óleos minerais, tem uma concentração elevada de água e substâncias orgânicas oxigenadas, além de se polimerizar quando aquecido (LEHTO *et al.*, 2014). Essas características o tornam difícil de manipular e aplicá-lo diretamente na geração de energia, por exemplo. Dessa forma é necessário melhorar as características do bio-óleo, o que pode ser feito por meio da utilização de catalizadores no processo, por meio de um pré-tratamento da biomassa, dentre outras alternativas (RAHMAN *et al.*, 2018).

Figura 1 - Bio-óleo produzido na pirólise lenta da casca de arroz



Fonte: Vieira (2018)

O biochar apresenta um alto poder calorífico, seu valor pode chegar muito próximo do carvão mineral, dessa forma pode ser utilizado para a produção de calor por meio da sua combustão. Esse material possui múltiplas aplicações, pode ser tratado e utilizado em filtros, sendo conhecido como carvão ativado, ou ser aplicado no solo como um melhorador, entre outras aplicações (LEE *et al.*, 2013).

A fração gasosa, o gás pirolítico, possui gases como monóxido e dióxido de carbono (CO e CO_2 , respectivamente), hidrogênio (H_2), metano (CH_4) e etano (C_2H_6) que são formados a partir da quebra dos gases condensáveis que são formados nos primeiros estágios do processo de pirólise (MLONKA-MĘDRALA *et al.*, 2021). Essa fração pode ser utilizada como combustível para a o processo de pirólise (SHARMA *et al.*, 2015).

Na literatura, a pirólise de biomassa vem sendo estudada de diversas maneiras. Por ser uma rota de conversão termoquímica que depende de diversos fatores, diversos estudos experimentais e de simulação foram publicados.

Do ponto de vista experimental, alguns trabalhos abordaram a utilização ou não de catalisadores para melhorar a produtividade e a composição dos produtos desejados (SAFAR *et al.*, 2019; WIDAYATNO *et al.*, 2016), outros analisaram a utilização de uma combinação de biomassa e outras matérias primas na pirólise (GANESHAN *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2022) ou parâmetros como a temperatura (GARCIA-PEREZ *et al.*, 2008), por exemplo.

Quando se trata da simulação dessa rota, tecnologias e métodos avançados vêm sendo aplicados para prever a composição e frações dos produtos da pirólise de biomassa. Zhao,

Xu e Chen (2022) utilizaram algoritmos de inteligência artificial baseados em redes neurais para prever a quantidade de bio-óleo, biochar e gás pirolítico produzidos na pirólise da casca de arroz e de um tipo de madeira. Zhang et al. (2022) adotaram o aprendizado de máquina (do inglês, *machine learning*) para prever as características como composição, poder calorífico e viscosidade do bio-óleo produzido na pirólise de biomassa.

2.4 PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

A pirólise do bagaço de cana-de-açúcar tem sido apontada como a opção para transformar essa biomassa em biocombustíveis de maior densidade energética. Assim como para biomassas em geral, o estudo da pirólise do BCA é investigado tanto experimentalmente quanto por meio de simulações computacionais. Estudos em escala de laboratório e em planta piloto foram realizados por alguns autores.

Veiga et al. (2021) avaliaram a produção de biochar em escala laboratorial, e também a utilização de reatores de agitação e fluxo contínuo em escala piloto. Os autores concluíram que é viável a utilização desse tipo de reator em aplicações industriais. Teixeira et al. (2020) avaliaram o aumento na quantidade de levoglucosan, um dos compostos presentes no bio-óleo, por meio da utilização de um pré-tratamento do BCA com heteropoliácidos do tipo Keggin, obtendo aumentos de até 32% na quantidade de levoglucosan presente no bio-óleo. Stegen e Kaparaju (2020) estudaram em escala de laboratório os efeitos da temperatura de pirólise do BCA nas características do bi-óleo para uma faixa de temperaturas entre 300 e 650°C. Os autores concluíram que esse processo é viável para toda a faixa de temperatura analisada, porém a temperatura mais eficiente do ponto de vista energético é a de 450°C.

2.5 SIMULAÇÃO DA PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

A literatura apresenta diversos trabalhos sobre simulação do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.

Michailos, Parker e Webb (2017) realizaram uma análise técnico-econômica da produção de combustíveis líquidos a partir do BCA por meio de duas rotas, a gaseificação seguida da síntese de Fischer-Tropsch e pirólise rápida seguida de hidroprocessamento. A modelagem termodinâmica dos diferentes processos foi feita no software ASPEN Plus. Os autores concluíram que ambas as rotas são factíveis dependendo das condições em que serão empregadas.

Miranda, Filho e Maciel (2019) simularam a pirólise rápida do BCA usando o software Aspen Plus. Avaliaram o efeito da temperatura, pressão e teor de umidade na distribuição dos produtos da pirólise. Os resultados demonstraram que um maior rendimento de gases (aproximadamente 70%) foi obtido em alta temperatura (500°C) e baixa pressão (1atm), no entanto em baixa temperatura (250°C) e alta pressão (5 atm) obteve-se o maior rendimento de bio-óleo (cerca de 53%). O teor de umidade do bagaço não teve efeito no rendimento dos produtos.

Adeniyi, Ighalo e Abdulsalam (2019) estudaram a recuperação energética do BCA por meio dos processos de pirólise térmica e de reforma do vapor da pirólise. Os autores desenvolveram modelos de simulação usando o *software* Aspen Plus v8.8. Os resultados da simulação conseguiram prever o rendimento de bio-óleo (63,4%) do BCA. Para o processo de reforma do vapor da pirólise, a condição ótima foi uma temperatura numa faixa de 600 a 700°C, pressão de 1 atm e uma proporção de vapor de 10 kg por kg de bagaço.

Gautam e Chaurasia (2020) avaliaram a cinética da pirólise rápida de diversas biomassas, dentre elas o BCA e a casca de arroz utilizando dados experimentais. O balanço de energia do processo foi avaliado usando o *software* Aspen Plus. Os autores analisaram a faixa de temperaturas de 350 a 650°C e o tempo de residência de 27 a 36s. A máxima produção de bio-óleo a partir do BCA foi de 39,22% m/m. Tal quantidade foi obtida a 450°C.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O bagaço de cana-de-açúcar (Figura 2) utilizado foi fornecido pela destilaria Iracema da cidade de Itaí, interior do estado de São Paulo.

Figura 2 - Bagaço de cana-de-açúcar moído



Fonte: Autoria própria.

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Para simular o processo de pirólise do BCA foi necessário determinar a sua composição. O teor de extrativos foi determinado seguindo a norma NREL/TP-510-42618. Os teores de hemicelulose, celulose e lignina foram determinados seguindo a norma NRL/TP-510-42619.

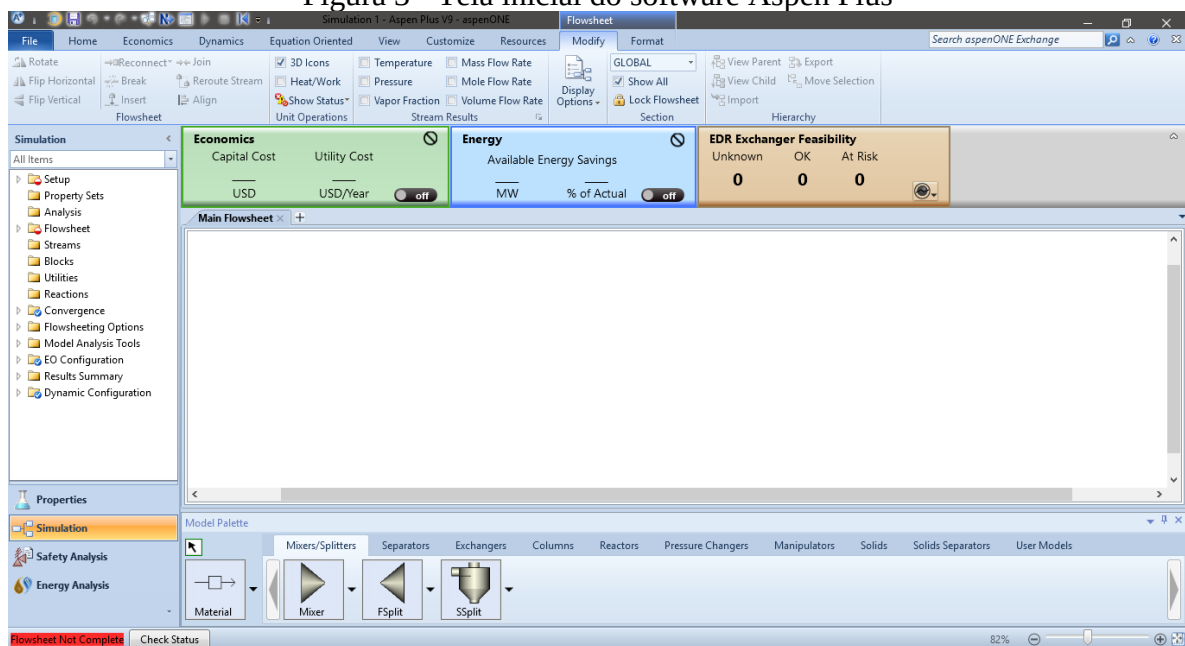
3.3 FERRAMENTA COMPUTACIONAL – ASPEN PLUS

O Aspen Plus é um simulador modular sequencial muito empregado na indústria petroquímica para simulação de processos. Ele é baseado em módulos (bombas, trocadores de calor, reatores, misturadores, separadores, etc.) que se conectam para formar o fluxograma do processo, sendo cada módulo resolvido separadamente e a saída de um módulo alimenta a entrada do módulo subsequente (SCHEFFLAN, 2011). Esses módulos pré-existent tornam a simulação mais fácil de ser executada, uma vez que não é necessário que o usuário

defina as equações de balanço e nem a forma com que cada um deles deve se comportar. Dessa forma, para cada bloco, na maioria das vezes, o usuário define as condições de entrada somente. Outra facilidade trazida por essa ferramenta computacional é a existência de uma ampla base de dados com informações sobre os mais diversos componentes químicos e também uma grande opção de métodos de cálculo de propriedades físicas e químicas bem estabelecidos na literatura.

Além de ser utilizado na simulação de processos isoladamente, o *software* também pode ser utilizado em conjunto com outros programas de simulação e projeto de equipamentos, como por exemplo o módulo de design de trocadores de calor. Na Figura 3, é apresentada a interface do software quando um novo arquivo é criado. A versão utilizada nesse trabalho é a Aspen Plus v9.0.

Figura 3 - Tela inicial do software Aspen Plus



Fonte: Autoria própria

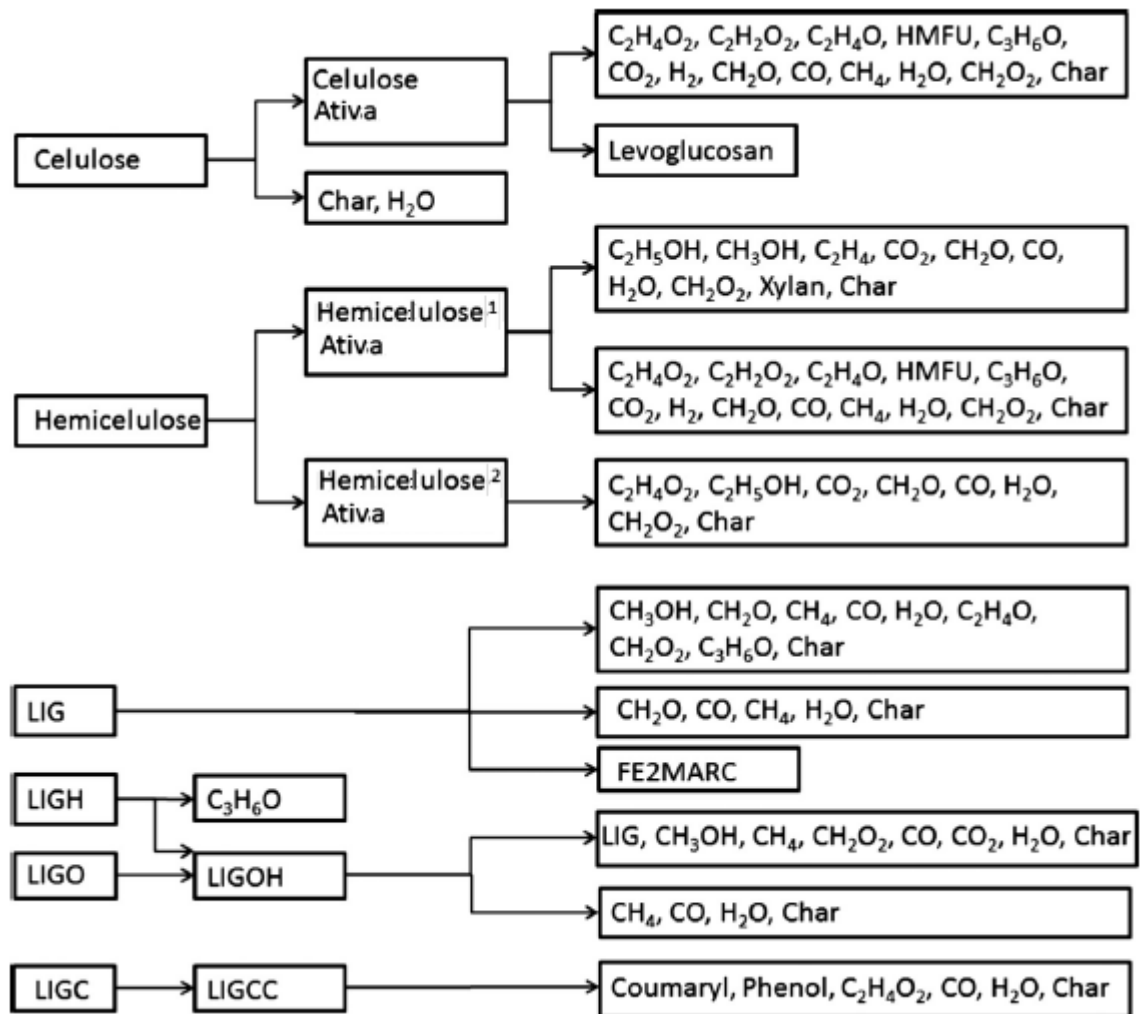
Apesar de ser utilizado amplamente na simulação de processos da indústria petroquímica, na literatura há diversos estudos que utilizaram o Aspen Plus para tratar de processos envolvendo biomassas, em especial a cana-de-açúcar. Bereche (2011) e Dias (2011) simularam a produção de etanol integrada com a geração de energia a partir do BCA em uma indústria sucroalcooleira. Além desses trabalhos, outros autores mencionados anteriormente, também adotaram o Aspen Plus como ferramenta de análise da pirólise de biomassa.

3.4 MODELAGEM DA PIRÓLISE DE BIOMASSA

Para desenvolver um modelo capaz de prever a composição e a quantidade de cada um dos produtos da pirólise, é preciso definir qual é a cinética das reações desse processo, bem como quais serão os produtos da pirólise a serem considerados na simulação. Como esse método de conversão da biomassa envolve uma sequência de reações complexas (GARCIA-PEREZ *et al.*, 2008; HUMBIRD *et al.*, 2017), diversos autores definiram simplificações e mecanismos cinéticos para caracterizar a pirólise da biomassa.

Nesse trabalho, adotou-se o modelo cinético proposto por Humbird *et al.* (2017) para a pirólise rápida de biomassas lignocelulósicas. Os autores basearam seu método em abordagens utilizadas anteriormente, como os estudos de Trendewicz *et al.* (2014), Ranzi *et al.* (2008) e Calonaci *et al.* (2010). O mecanismo de reação adotado considera que os componentes básicos da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) são ativados e então, as “formas ativadas” são transformadas nos diversos produtos da pirólise. Além disso, é considerado que as reações de conversão de cada um dos componentes da biomassa ocorrem de forma separada e de maneira paralela, sendo que a conversão de um componente não afeta o outro. Na Figura 4 é mostrada a relação de cada um dos componentes da biomassa com os produtos finais da pirólise.

Figura 4 - Produtos da pirólise em função do componente da biomassa



Fonte: Adaptado de Trendewicz et al. (2014)

Por simplificação, os autores consideram que alguns dos produtos leves da pirólise que são formados ainda dentro das partículas de biomassa com cinética própria e, em seguida, são liberados, tornam-se gases a partir do momento em que são formados (HUMBIRD *et al.*, 2017) tornando a cinética da reação mais simples. A partir dessa análise, propuseram o sistema mostrado na Tabela 1. Para cada reação são apresentados termos da equação para cálculo da constante cinética, dada pela equação (1).

$$K_n = A_n T_n^x \exp(-E_n/RT) \quad (1)$$

sendo K_n a constante cinética, A_n a frequência de colisões, T a temperatura na qual a reação ocorre, x_n é o expoente da temperatura, E_n a energia de ativação e R é a constante dos gases ideais.

Tabela 1 - Reações do modelo da pirólise de biomassa

(continua)

Rx	Reação	Constante Cinética ^a (l/s)		
		A _n	x _n	E _n
1	CELL → CELLA	4E13	0	4,5E4
2	CELLA → 0,8 HAA + 0,2 GLYOX + 0,1 C ₂ H ₄ O + 0,25 HMFU + 0,3 C ₃ H ₆ O + 0,21 CO ₂ + 0,1 H ₂ + 0,4 CH ₂ O + 0,16 CO + 0,83 H ₂ O + 0,02 HCOOH + 0,61 CHAR	5E8	0	2,9E4
3	CELLA → LVG	1,8E0	1	1,0E4
4	CELL → 5 H ₂ O + 6 CHAR	4,0E7		3,9E4
5	GMSW → 0,7 HCE1 + 0,3 HCE2	1,0 E10	0	3,1E4
6	HCE1 → 0,025 H ₂ O + 0,775 CO ₂ + 0,025 HCOOH + 0,5 CO + 0,8 CH ₂ O + 0,125 C ₂ H ₅ OH + 0,55 CH ₃ OH + 0,25 C ₂ H ₄ + 0,125 H ₂ + 0,4 COH ₂ + 0,325 CH ₄ + 0,875 CHAR	1,0E9	0	3,2E4
7	HCE1 → 0,25 H ₂ O + 0,75 CO ₂ + 0,05 HCOOH + 0,45 CO + 0,375 C ₂ H ₄ + 1,7 COH ₂ + 0,625 CH ₄ + 0,675 CHAR	0,05	1	8,0E3
8	HCE1 → XYLAN	0,9	1	1,1E4
9	HCE1 → 0,02 H ₂ O + 0,175 CO + 0,675 CO ₂ + 0,5 CH ₂ O + 0,1 C ₂ H ₅ OH + 0,2 HAA + 0,025 HCOOH + 0,3 CH ₃ OH + 0,25 CH ₄ + 0,275 C ₂ H ₄ + 0,925 COH ₂ + CHAR	3,3E9	0	3,3E4
10	LIGC → 0,35 LIGCC + 0,1 COUMARYL + 0,08 PHENOL + 0,41 C ₂ H ₄ + H ₂ O + 0,3 CH ₂ O + 0,32 CO + 0,7 COH ₂ + 0,495 CH ₄ + 5,735 Char	1,33E15	0	4,85E4
11	LIGH → LIGOH + C ₃ H ₆ O	6,7E12	0	3,75E4
12	LIGO → LIGOH + CO ₂	3,3E8	0	2,55E4

Tabela 1 - Reações do modelo da pirólise de biomassa

(conclusão)

Rx	Reação	Constante Cinética ^a (l/s)		
		A _n	x _n	E _n
13	LIGCC → 0,3 COUMARYL + 0,2 PHENOL + 0,35 HAA + 0,7 H ₂ O + 0,8 CO + 0,65 CH ₄ + 0,6 C ₂ H ₄ + COH ₂ + 6,75 CHAR	1,6E6	0	3,15E4
14	LIGOH → LIG + 0,15 H ₂ + 0,9 H ₂ O + 0,45 CH ₄ + CH ₃ OH + 0,05 CO ₂ + 1,3 CO + 0,05 HCOOH + 0,6 COH ₂ + 0,2 C ₂ H ₄ + 4,15 CHAR	5,0E7	0	3,0E4
15	LIGOH → 1,5 H ₂ O + 2,1 CO + 1,75 CH ₄ + 0,5 H ₂ + 3,9 COH ₂ + 0,3 C ₂ H ₄ + 0,5 CH ₃ OH + 10,15 CHAR	3,3E1	0	1,5E4
16	LIG → FE2MACR	2,4	1	1,2E4
17	LIG → 0,95 H ₂ O + 0,2 CH ₂ O + 0,4 CH ₃ OH + 1,45 CO + 0,6 CH ₄ + 0,05 HCOOH + 0,5 COH ₂ + 0,65 C ₂ H ₄ + 0,2 C ₂ H ₄ O + 0,2 C ₃ H ₆ O + 5,5 CHAR	4,0E8	0	3,0E4
18	LIG → 0,6 H ₂ O + 0,6 CO + 0,6 CH ₄ + 0,4 CH ₂ O + 0,5 C ₂ H ₄ + 0,4 CH ₃ OH + 2 COH ₂ + 6 CHAR	8,3E-2	1	8,0E3

^a A energia de ativação (E_n) é dada em kcal/mol.

Fonte: Adaptado de Humbird et al. (2017).

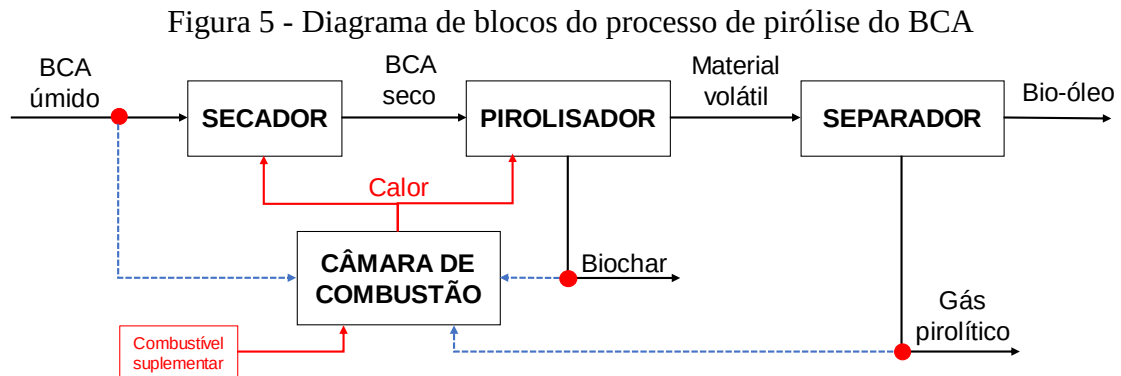
3.5 PROCESSO DE PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

As diferentes etapas do processo de pirólise térmica do BCA foram definidas de acordo com o diagrama de blocos da Figura 5. Inicialmente, uma vazão mássica de 200 kg/h de BCA com 50% de umidade, que é o valor de referência nas usinas sucroalcooleiras (ALVES *et al.*, 2015), tem seu teor de umidade diminuído no secador. Nesse trabalho, considerou-se que toda água é removida por meio do aquecimento até 105 °C. Essa consideração foi realizada pois da forma como o BCA foi simulado no *software* não é possível fazer com que apenas uma parte da água seja evaporada e o restante mantenha-se no estado líquido, além disso, o modelo proposto não considera a influência da umidade nas reações químicas.

Em seguida, o BCA seco é direcionado ao reator de pirólise onde a reação será realizada em uma temperatura específica. A pirólise foi avaliada em uma faixa entre 400 e 600°C e, intervalos de temperatura de 25°C foram consideradas para que fosse determinado o

comportamento dos rendimentos dos três produtos da pirólise. Após a reação, o biochar é separado dos materiais voláteis e parte dele é direcionado à câmara de combustão.

O material volátil é condensado dando origem ao bio-óleo (fração condensável) e ao gás pirolítico (fração não condensável), o qual se considera como um potencial combustível para gerar parte do calor necessário no processo.



Fonte: Autoria própria

3.6 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE TÉRMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

A primeira etapa do processo de simulação é especificar quais são os compostos químicos utilizados na mesma. Nessa etapa são definidos no ambiente do *software* não só os produtos da pirólise, mas também os componentes do BCA.

No ambiente de simulação é possível definir os compostos em classes distintas, no caso desse trabalho foram utilizados componentes convencionais (CN), que são aqueles que existem na base de dados do Aspen Plus, e componentes definidos pelo usuário (DU), que são aqueles que não existem na base de dados. Na Tabela 2 são mostrados os componentes utilizados na simulação e sua classificação quanto a classe dentro do ambiente de modelagem. Destaca-se que a coluna “Identificação” refere-se ao nome que o componente recebe dentro do ambiente de simulação e, por isso, não possui os números da fórmula química subscritos como os presentes na coluna “Fórmula”.

Tabela 2 - Componentes utilizados na simulação da pirólise térmica do BCA
(continua)

Componente	Identificação	Fórmula	Classe
Lignina rica em carbono	LIGC	C ₁₅ H ₁₄ O ₄	DU
Lignina rica em oxigênio	LIGO	C ₂₀ H ₂₂ O ₁₀	DU
Lignina rica em hidrogênio	LIGH	C ₂₂ H ₂₈ O ₉	DU
Hemicelulose	GMSW	C ₅ H ₈ O ₄	DU
Celulose	CELL	C ₆ H ₁₀ O ₅	DU
Lignina intermediária	LIG	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	DU
Lignina intermediária rica em carbono	LIGCC	C ₁₅ H ₁₄ O ₄	DU
Lignina intermediária rica em oxigênio e hidrogênio	LIGOH	C ₁₉ H ₂₂ O ₈	DU
Hemicelulose ativada 1	HCE1	C ₅ H ₈ O ₄	DU
Hemicelulose ativada 2	HCE2	C ₅ H ₈ O ₄	DU
Celulose ativada	CELLA	C ₆ H ₁₀ O ₅	DU
Char	CHAR	C	CN
Sinapyl Aldeído	FE2MACR	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	DU
Glioxal	GLYOX	C ₂ H ₂ O ₂	CN
Etileno	C2H4	C ₂ H ₄	CN
Acetaldeído/ Etanal	CH3CHO	C ₂ H ₄ O	CN
Glicol aldeído	HAA	C ₂ H ₄ O ₂	CN
Etanol	C2H5OH	C ₂ H ₆ O	CN
3-hidroxipropanal	C3H6O2	C ₃ H ₆ O ₂	DU
Xilosan	XYLAN	C ₅ H ₈ O ₄	DU
Levoglucozan	LVG	C ₆ H ₁₀ O ₅	CN
Fenol	PHENOL	C ₆ H ₆ O	CN
5-hidroximetil-furfural	HMFU	C ₆ H ₆ O ₃	CN
Ácido p-cumárico	COUMARYL	C ₉ H ₁₀ O ₂	CN
Formaldeído	CH2O	CH ₂ O	CN
Ácido fórmico	HCOOH	CH ₂ O ₂	CN
Metano	CH4	CH ₄	CN
Metanol	CH3OH	CH ₄ O	CN

Tabela 2 - Componentes utilizados na simulação da pirólise térmica do BCA
(conclusão)

Componente	Identificação	Fórmula	Classe
Monóxido de carbono	CO	CO	CN
Dióxido de carbono	CO2	CO ₂	CN
Hidrogênio	H2	H ₂	CN
Água	H2O	H ₂ O	CN

^a DU = definido pelo usuário e CN = convencional

Fonte: Autoria própria

Há diversas formas de simular o bagaço de cana-de-açúcar no Aspen Plus. É possível utilizar as análises elementar e imediata, como nos trabalhos de Adeniyi, Ighalo e Abdulsalam (2019) e Gautam e Chaurasia (2020), informar o conteúdo de celulose, hemicelulose e lignina considerando as propriedades apresentadas por Wooley e Putsche (1996), como fizeram Nsafu, Görgens e Knoetze (2013) e Abdelouahed et al. (2012), dentre outras maneiras. Nesse trabalho, utilizou-se uma forma adaptada da segunda opção, considerando as propriedades dos componentes do BCA aquelas determinadas por Gorenssek, Shukre e Chen (2019).

Os autores adotaram diferentes métodos para calcular as propriedades termofísicas necessárias para representar os 6 tipos de lignina, os 3 de hemicelulose e os 2 tipos de celulose utilizados na simulação. Para esses compostos sólidos as propriedades necessárias são: i) massa molar; ii) entalpia de formação do estado sólido e; iii) volume molar sólido.

Além dos componentes da biomassa, alguns produtos da pirólise também foram definidos com base nas propriedades apresentadas por Gorenssek, Shukre e Chen (2019). Como são fluidos que podem ser definidos como componentes convencionais, para esses compostos é necessário definir as seguintes propriedades: i) massa molar; ii) entalpia de formação no estado de gás ideal; iii) pressão e temperatura críticas; iv) fator acêntrico e; v) calor específico de gás ideal (ASPEN TECHNOLOGY, 2001). Na Tabela 3 são mostradas as propriedades para os componentes da biomassa. As propriedades para os fluidos convencionais, bem como a equação que define cada uma delas podem ser verificadas no trabalho de Gorenssek, Shukre e Chen (2019). Devido a utilização das propriedades fornecidas por esses autores, foi necessário adaptar a reação número 5 (Tabela 1) do modelo proposto por Humbird et al. (2017) para que seu balanço de massa fosse mantido. Para isso utilizou-se os coeficientes propostos por Ranzi, Debiagi e Frassoldati (2017).

Tabela 3 - Propriedades dos componentes do BCA inseridos na base de dados do software

Identificação	Massa molar (kg/kmol)	Entalpia de formação do estado sólido (kJ/mol)	Coeficientes do modelo de capacidade calorífica		Massa específica (kmol/m ³)
			C ₁ (J/mol K)	C ₂ (J/mol K ²)	
LIG	208,21	-729,31	13,22	0,83	7,30
LIGC	258,27	-759,39	16,41	1,03	5,89
LIGCC	258,27	-759,39	16,41	1,03	5,89
LIGH	436,46	-1.722,70	27,72	1,74	3,48
LIGO	422,39	-1.847,50	26,83	1,68	3,59
LIGOH	378,38	-1.429,20	24,03	1,51	4,02
HMWL	380,48	-958,26	24,17	1,51	3,99
CELL	162,14	-1.019,00	-1,53	0,68	9,37
CELLA	162,14	-1.019,00	-1,53	0,68	9,37
GMSW	132,12	-759,20	-1,25	0,55	11,51
HCE1	132,12	-759,20	-1,25	0,55	11,51
HCE2	132,12	-759,20	-1,25	0,55	11,51

Fonte: Gorenssek, Shukre e Chen (2019)

Definidos os diferentes componentes e suas propriedades, determinou-se então, o método matemático para calcular as propriedades termodinâmicas e físicas na simulação. O método da equação cúbica de estado Peng-Robinson com a função alfa de Boston-Mathias, também conhecido pela sigla PR-BM, foi escolhido para simular as etapas do processo de pirólise pois é amplamente utilizado nas simulações de pirólise de biomassa, sendo também adotado nos estudos de Gorenssek, Shukre e Chen (2019), Humbird et al. (2017), Adeniyi, Ighalo e Abdulsalam (2019) e Miranda, Filho e Maciel (2019).

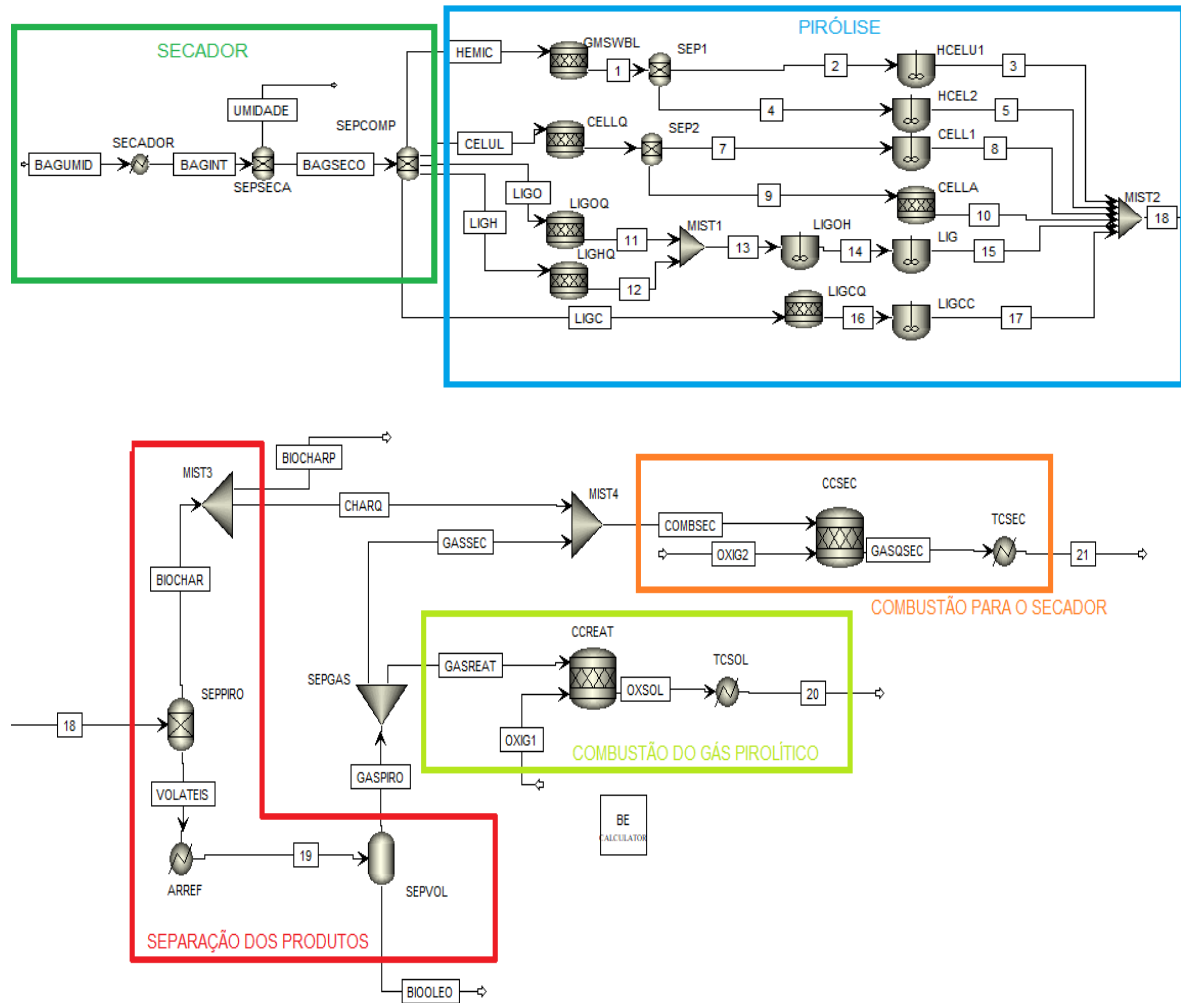
Como há três diferentes tipos de lignina considerados no modelo de Humbird et al. (2017) (ligninas ricas em hidrogênio, oxigênio e carbono), por simplificação e por falta de dados mais detalhados quanto à composição do BCA simulado, nesse trabalho foi considerado que o percentual de lignina é dividido igualmente entre as três formas.

Definidos os componentes da simulação e o método de cálculo, desenvolveu-se o fluxograma da simulação que é apresentado na Figura 6. Para melhor entendimento, dividiu-se o fluxograma em duas partes, sendo que a corrente 18 na parte superior da figura é a mesma corrente da parte inferior. Destaca-se que para simular a pirólise do BCA foi necessário dividir as reações de cada um dos componentes em reatores separados. Isso foi necessário pois, durante o desenvolvimento do modelo verificou-se que o software tinha dificuldade para lidar com todas as reações ocorrendo de forma paralela no mesmo reator. Dessa forma, determinou-se que as reações que possuíam o mesmo reagente ocorreriam no mesmo reator enquanto as outras ocorreriam em seus respectivos reatores.

Dois tipos de reatores foram utilizados para simular a pirólise de biomassa, o primeiro deles, foi o reator RCSTR que simula um reator que é continuamente agitado operando em regime permanente e que necessita das informações cinéticas da reação para ser simulado. O segundo, foi o reator estequiométrico (RSTOIC), que baseia-se apenas na estequiometria da reação para realizar o balanço de massa e, portanto, a composição da corrente de saída é independente da temperatura (SCHEFFLAN, 2011). Na Tabela 4 são apresentados os diferentes blocos utilizados na simulação.

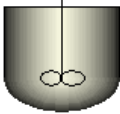
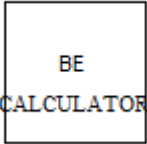
Outra dificuldade encontrada na simulação foi que, quando havia componentes definidos pelo usuário tanto como reagente quanto como produto de determinada reação, os reatores que utilizam a cinética química apresentavam erros que não conseguiram ser contornados. Para resolver esse problema, utilizou-se os reatores estequiométricos que se encontram junto com os reatores RCSTR na área delimitada pelo retângulo que define os blocos que representam o processo de pirólise na Figura 6.

Figura 6 - Diagrama da simulação da pirólise térmica do BCA no Aspen Plus.



Fonte: Autoria própria

Tabela 4 - Blocos utilizados na simulação

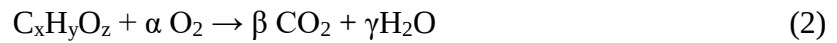
Bloco	Nome no Aspen Plus/Função na Simulação
	HEATER: atua como um aquecedor ou refrigerador. Adicionando ou removendo calor da corrente de entrada.
	SEP: permite separar os componentes de uma corrente em diferentes correntes.
	MIXER: une diversas correntes em uma única.
	RSTOIC: reator estequiométrico, que se baseia na estequiometria das reações para realizar balanços de massa e de energia.
	RCSTR: reator dinâmico que utiliza a cinética da reação para determinar a composição da corrente de saída.
	CALCULATOR: manipulador que permite realizar cálculos dentro do Aspen Plus. Foi utilizado para somar a demanda de energia em cada reator que representa a pirólise, fornecendo a demanda de energia total.

Fonte: Autoria própria.

3.7 SIMULAÇÃO DA INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA DO PROCESSO

No processo de pirólise, duas etapas demandam energia na forma de calor. A primeira delas é a secagem do BCA e a outra é a pirólise em si. Nesse trabalho considerou-se que o calor é fornecido pelos gases de combustão produzidos pela queima do gás pirolítico e pelo biochar. Para simular tal processo foram simuladas duas câmaras de combustão, mostradas na Figura 6 pelos retângulos com as indicações COMBUSTÃO DO GÁS PIROLÍTICO e COMBUSTÃO PARA O SECADOR. O reator estequiométrico foi utilizado para simular as duas câmaras de combustão, para isso foram inseridas as reações de combustão de cada um dos produtos da pirólise, bem como dos componentes do BCA nos blocos CCSEC e

CCREAT. Todas as reações possuem a forma da equação $C_xH_yO_z + \alpha O_2 \rightarrow \beta CO_2 + \gamma H_2O$ (2).



Considerou-se que o oxigênio é fornecido por meio do ar, que por sua vez, é composto por 21% em volume de oxigênio e 79% de nitrogênio (ANNAMALAI, 2007). No bloco CCREAT o gás pirolítico é queimado considerando um excesso de ar de 2% e no bloco CCSEC ele é queimado com uma parcela do biochar, nesse caso, por se tratar de um combustível sólido considerou-se excesso de ar igual a 20% (CARVALHO JUNIOR, 2018). Em ambos os casos, adotou-se uma câmara de combustão com eficiência de 90%.

Para determinar a quantidade de biochar necessária para suprir a demanda de calor do processo não fornecida pelo gás pirolítico, utilizou-se o apoio do *software* Microsoft Excel em conjunto com o Aspen Plus. Inicialmente definiu-se a quantidade de gás pirolítico necessário para suprir a demanda da etapa de pirólise, essa quantidade foi determinada por meio da equação

$$f_{gás} = q_{piro} / \eta_{cc} * q_{gás_2\%} \quad (3)$$

sendo $f_{gás}$ a fração de gás necessária para suprir a pirólise somente, q_{piro} a quantidade de calor necessária para o processo de pirólise expressa em kW, η_{cc} a eficiência da câmara de combustão e $q_{gás_2\%}$ a quantidade de calor liberada na combustão do gás pirolítico com 2% de excesso de ar expressa em kW.

Em seguida determinou-se a fração de biochar necessária por meio da equação (4)

$$f_{biochar} = (q_{sec} / \eta_{cc} - q_{gás_20\%} * (1 - f_{gás})) / (q_{biochar} * \eta_{cc}) \quad (4)$$

sendo $f_{biochar}$ a fração de biochar necessária para suprir o restante de energia para a secagem, q_{sec} a quantidade de calor necessária para a secagem do BCA expressa em kW, η_{cc} a eficiência da câmara de combustão, $q_{gás_20\%}$ a quantidade de calor liberada na combustão do gás pirolítico com 20% de excesso de ar, $q_{biochar}$ a quantidade de calor liberada na combustão do biochar e $f_{gás}$ a fração de gás necessária para suprir a pirólise somente.

As quantidades de calor requeridas e liberadas pela combustão foram calculadas pela simulação no Aspen Plus, enquanto as frações foram determinadas no Microsoft Excel.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

A composição do BCA utilizado na simulação é aquela mostrada na Tabela 5 e foi determinada no Laboratório de Processos de Conversão de Biomassa do Instituto de Ciências e Engenharia de Itapeva/UNESP. Os valores obtidos para a composição estão de acordo com os esperados para biomassa em geral e são compatíveis com os utilizados por (FIGUEROA *et al.*, 2014). Destaca-se que nesse caso, os autores consideraram também os extrativos.

Tabela 5 - Composição do BCA usada na simulação.

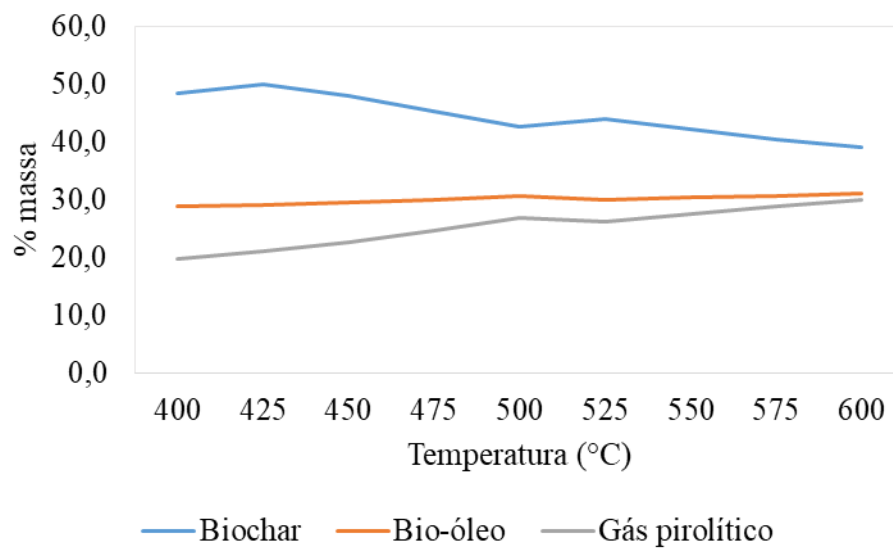
Componente	% massa	
	Este trabalho	Figuerola et al. (2014)
Celulose	49,59	40,99
Hemicelulose	29,74	25,45
Lignina	20,67	19,73

Fonte: Autoria própria.

4.2 RENDIMENTOS DA PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Após simular a pirólise do BCA no intervalo de temperaturas avaliado foi possível determinar o perfil da produção de bio-óleo, biochar e gás pirolítico. Na Figura 7 são mostradas as frações dos produtos da pirólise do BCA na faixa de temperaturas avaliado. O máximo rendimento de bio-óleo obtido foi de 31%, esse valor ocorreu na temperatura de 600°C.

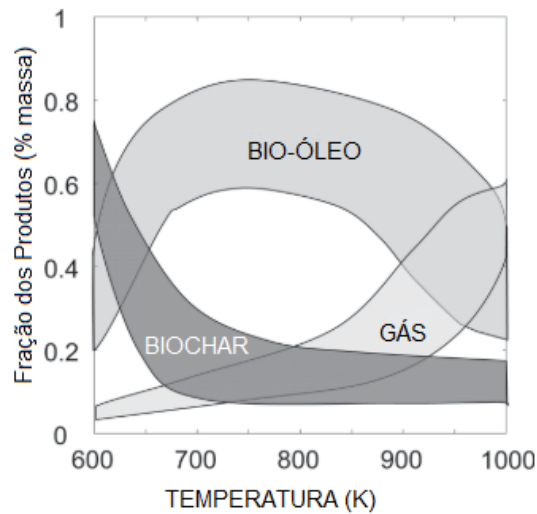
Figura 7 - Fração dos produtos da pirólise em função da temperatura



Fonte: Autoria própria.

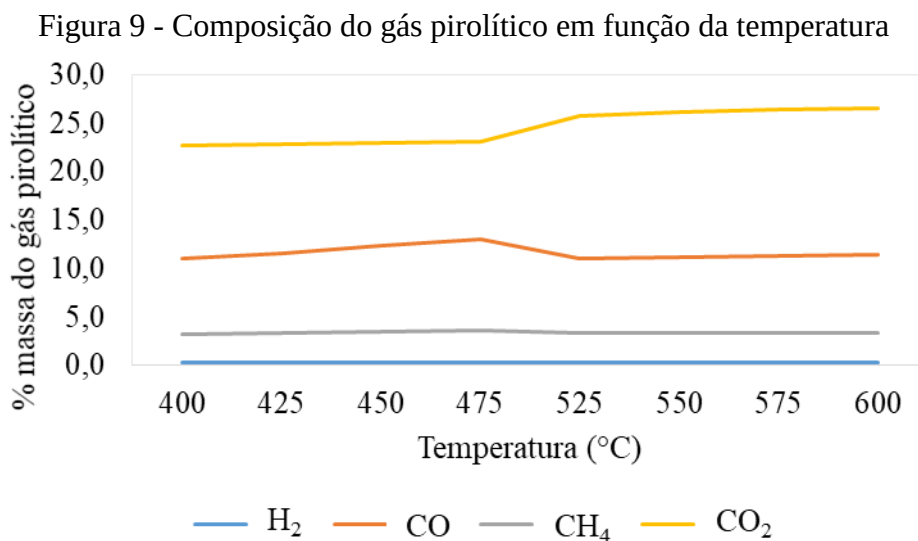
Até a temperatura de 500°C, a tendência do comportamento de cada um dos produtos está de acordo com o reportado por Calonaci et al. (2010), além disso, as frações dos produtos, exceto o gás pirolítico, também está dentro dos limites determinados pelos autores para biomassas lignocelulósicas na faixa de temperatura avaliada. Para a fração gasosa, o modelo previu uma quantidade maior que o reportado pelos autores, porém tais valores apresentam-se próximos dos valores obtidos por Gautam e Chaurasia (2020) ao analisar a pirólise do BCA em uma temperatura de 450°C. Na Figura 8 é apresentada a faixa de variação esperada da fração de cada um dos produtos da pirólise em função da temperatura.

Figura 8 – Proporções esperadas dos produtos da pirólise em função da temperatura



Fonte: Calonaci et al. (2010)

O valor mais elevado para a fração gasosa pode ser explicado pelo fato de que no processo de simulação da degradação térmica da lignina, principal elemento que contribui para a produção do gás pirolítico, foram utilizados três reatores estequiométricos (LIGOQ, LIGHQ, LIGCQ) que acabaram tornando essa seção da simulação independente da temperatura. A utilização desse reator se deu para contornar a não convergência da simulação quando nas reações químicas havia componentes definidos pelo usuário tanto no lado dos reagentes quanto dos produtos. Tal constatação pode ser observada também no comportamento da composição do gás pirolítico mostrada na Figura 9. Como é possível notar, a composição manteve-se praticamente constante ao longo da faixa de temperatura avaliada.



Um possível ajuste que pode ser feito para melhorar essa deficiência do modelo proposto em trabalhos futuros é utilizar um reator do tipo RGIBBS, que minimiza a Energia Livre de Gibbs da sua corrente de saída (SCHEFFLAN, 2011), para calcular o equilíbrio químico e de fase das correntes de saída de cada um desses três reatores estequiométricos e também dos outros reatores desse tipo utilizados na simulação da pirólise térmica do BCA. Porém, para realizar essa adaptação é necessário determinar qual é a Energia Livre de Gibbs de Formação para cada um dos componentes definidos pelo usuário. A determinação de tal propriedade não está dentro do escopo desse trabalho devido a sua complexidade.

A composição do bio-óleo também foi determinada em função da temperatura. Na Tabela 6 são apresentados os componentes com maior fração no bio-óleo. Destaca-se a elevada porcentagem de glicolaldeído, também conhecido como hidroxiacetaldeído. Esse produto é formado a partir da decomposição da celulose em temperaturas entre 240 e 350°C (LESSA, 2020). Como no BCA simulado a celulose representa a maior fração, é de se esperar que os produtos que são formados por sua degradação representem elevadas concentrações no bio-óleo. Apesar disso, segundo Silva (2013), os aldeídos, dos quais o glicolaldeído faz parte, representam geralmente de 10 a 20% do total da massa do bio-óleo.

Tabela 6 - Composição do bio-óleo em função da temperatura

Temperatura (°C)	400	425	450	475	500	525	550	575	600
Água	14,1%	14,1%	14,2%	14,3%	14,4%	13,5%	13,5%	13,7%	14,0%
Glicolaldeído	40,7%	40,3%	39,8%	39,1%	38,4%	39,3%	38,8%	38,4%	38,0%
Glioxal	6,0%	5,8%	5,5%	5,3%	5,0%	5,2%	5,0%	4,9%	4,8%
Metil-Fenil-Éter	26,8%	26,5%	26,2%	25,7%	25,2%	25,8%	25,5%	25,2%	24,9%
Formaldeído	1,3%	1,3%	1,3%	1,3%	1,3%	1,4%	1,4%	1,4%	1,4%
Ácido Fórmico	1,0%	1,1%	1,1%	1,1%	1,2%	1,1%	1,1%	1,1%	1,1%
Metanol	1,4%	2,4%	3,6%	5,0%	6,5%	4,9%	5,7%	6,3%	6,8%
Outros componentes	8,6%	8,4%	8,3%	8,1%	8,0%	8,9%	8,9%	9,0%	9,1%

Fonte: Autoria própria.

4.3 INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA

A partir da integração térmica dos processos de pirólise, secagem e combustão dos produtos da pirólise do BCA foi possível determinar a quantidade de energia demandada e a quantidade de produtos necessária para suprir a demanda térmica do processo. Como a secagem do BCA é um parâmetro constante, a energia demandada para essa etapa não é apresentada na Tabela 7, na qual são apresentados os dados referentes ao consumo de energia e da quantidade de biochar necessária para a geração de calor e de gás pirolítico queimado exclusivamente para fornecer energia ao reator de pirólise. Essa etapa demanda em todas as temperaturas avaliadas um total de 77,71 kW. É importante ressaltar, que em toda a faixa de temperatura avaliada, a demanda de calor para os reatores de pirólise foi completamente fornecida pela combustão do gás pirolítico.

Nota-se que com o aumento da temperatura, há uma diminuição da quantidade de biochar necessária para manter o processo autossuficiente. Isso pode ser explicado pelo aumento na produção de gás pirolítico, bem como pelo aumento da quantidade de gases que combustíveis (metano e dióxido de carbono, principalmente) com a elevação da temperatura. Além disso somente com a combustão dos produtos gasosos é possível manter a temperatura do reator de pirólise constante. Esse fator pode ser decisivo para a implementação do processo em escala industrial, uma vez que a fonte de calor para o processo pode ser obtida a partir dos produtos da pirólise.

Tabela 7 - Demanda energética da pirólise do BCA

Temperatura (°C)	Demanda Energética (kW)		Fração de biochar necessária
	Pirólise	Total	
400	34,51	112,22	11,71
425	36,08	113,79	10,48
450	37,69	115,40	8,79
475	39,32	117,03	6,56
500	40,93	118,64	3,81
525	42,94	120,65	7,03
550	44,61	122,32	5,58
575	46,23	123,94	4,34
600	47,78	125,49	3,40

Fonte: Autoria própria.

Apesar de ser um processo energeticamente intensivo, a pirólise do BCA avaliada nessa simulação representou, em média, 35% da demanda total de energia, sendo o secador

responsável pelos outros 65%. Dois pontos devem ser destacados sobre esse resultado. O primeiro deles é: em escala industrial é inviável obter BCA totalmente seco, como simulado nesse processo, dessa forma é necessário estudar qual a umidade mais viável para se trabalhar em escala industrial. O segundo ponto é que, além da combustão dos produtos da pirólise, outras fontes de energia podem ser obtidas dentro do processo, como exemplo tem-se o calor rejeitado durante o arrefecimento do material volátil para a separação do bio-óleo e do gás pirolítico.

Dentro da faixa avaliada, a faixa entre 450 e 525°C mostrou-se a mais adequada para ser utilizada. Ela apresentou a elevada produção de bio-óleo (valores comparáveis com o máximo obtido) e biochar, apesar de uma parcela maior ser necessária para a queima. Dessa forma, se ela for adotada é possível obter um retorno financeiro maior, uma vez que há uma maior disponibilidade de produtos que podem ser comercializados.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou-se capaz de, com base em adaptações de modelos da literatura, prever a fração de cada produto da pirólise do BCA de forma satisfatória e dentro dos parâmetros esperados, principalmente nas temperaturas de até 500°C. Dentro da faixa de temperaturas avaliada, a maior produção de bio-óleo ocorreu em 600°C. Por envolver mecanismos físicos e químicos muito complexos e diversas variáveis, foram necessárias diversas considerações para simplificar o processo de simulação, o que pode ter implicado em maiores ou menores divergências com resultados experimentais e de outras simulações, principalmente no que diz respeito a composição de cada um dos produtos da pirólise.

Apesar de ser a temperatura com maior produção de bio-óleo, quando se analisa a demanda de energia do processo, foi possível concluir que 600°C não é a temperatura mais adequada para a pirólise. Nesse sentido, a faixa entre 455 e 525°C mostrou-se a que mais tem disponibilidade de produtos da pirólise do BCA, uma vez que é capaz de produzir mais biochar e produz quantidades de bio-óleo comparáveis com o máximo obtido em 600°C.

Recomenda-se para trabalhos futuros a busca por soluções que possam evitar a não convergência da simulação nos reatores de cinética que possuem componentes definidos pelo usuário tanto como reagente, quanto como produto. Sugere-se também, a busca por alternativas aos reatores estequiométricos utilizados para contornar esse problema.

REFERÊNCIAS

- ABDELOUAHED, L.; AUTHIER, O.; MAUVIEL, G.; CORRIOU, J. P.; VERDIER, G.; DUFOUR, A. Detailed modeling of biomass gasification in dual fluidized bed reactors under Aspen Plus. **Energy and Fuels**, Washington, v. 26, n. 6, p. 3840–3855, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef300411k>. Acesso em: 25 fev. 2022.
- ADENIYI, A. G.; IGHALO, J. O.; ABDULSALAM, A. Modeling of integrated processes for the recovery of the energetic content of sugar cane bagasse. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, Chichester, v. 13, n. 4, p. 1057–1067, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbb.1998>. Acesso em: 25 fev. 2022.
- ALVES, M.; PONCE, G. H. S. F.; SILVA, M. A.; ENSINAS, A. V. Surplus electricity production in sugarcane mills using residual bagasse and straw as fuel. **Energy**, Oxford, v. 91, p. 751–757, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.08.101>. Acesso em: 25 fev. 2022.
- ANEEL. **Sistema de Informações de Geração da ANEEL**. [S. l.: s. n.], [s. d.]. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiNjc4OGYyYjQtYWZmZWZCOWYjllLWJlYmEtYzdkNTQ1MTc1NjM2IiwidCI6IjQwZDZmOWI4LWVjYTctNDZhMi05MmQ0LWVhNGU5YzAxNzBlMSIsImMiOiR9>. Acesso em: 14 jan. 2022.
- ANNAMALAI, K. **Combustion Science and Engineering**. 7. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586115005283>. Acesso em: 25 fev. 2022.
- ASPEN TECHNOLOGY. **Aspen Physical Property System**. Cambridge: [s. n.], 2001. Disponível em: <http://www.aspentech.com>. Acesso em: 25 fev. 2022.
- BAJWA, D. S.; PETERSON, T.; SHARMA, N.; SHOJAEIARANI, J.; BAJWA, S. G. A review of densified solid biomass for energy production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 96, n. November 2017, p. 296–305, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.040>. Acesso em: 25 fev. 2022.
- CALONACI, M.; GRANA, R.; BARKER HEMINGS, E.; BOZZANO, G.; DENTE, M.; RANZI, E. Comprehensive kinetic modeling study of bio-oil formation from fast pyrolysis of biomass. **Energy and Fuels**, Washington, v. 24, n. 10, p. 5727–5734, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef1008902>. Acesso em: 25 fev. 2022.
- CARDOSO, W. S.; TARDIN, F. D.; TAVARES, G. P.; QUEIROZ, P. V.; MOTA, S. S.; KASUYA, M. C. M.; QUEIROZ, J. H. de. Use of sorghum straw (*Sorghum bicolor*) for second generation ethanol production: pretreatment and enzymatic hydrolysis. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 5, p. 623–627, 2013. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/91386/1/Use-sorghum.pdf>. Acesso em : 25 fev. 2022.
- CARVALHO, D. J.; VEIGA, J. P. S.; BIZZO, W. A. Analysis of energy consumption in three systems for collecting sugarcane straw for use in power generation. **Energy**, Oxford,

v. 119, p. 178–187, 2017. Disponível em:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544216318734>. Acesso em: 25 fev. 2022.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**. [S. l.: s. n.], 2021.
 COOMBS, J. Sugar-cane as an Energy Crop. **Biotechnology and Genetic Engineering Reviews**, Newcastle upon Tyne, v. 1, n. 1, p. 311–346, 1984. Disponível em:
<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02648725.1984.10647789>. Acesso em: 25 fev. 2022.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy and Fuels**, Washington, v. 18, n. 2, p. 590–598, 2004. Disponível em
<https://doi.org/10.1021/ef034067u>. Acesso em: 24 de fev. 2022.

DA SILVA, C. M. S.; CARNEIRO, A. de C. O.; VITAL, B. R.; FIGUEIRÓ, C. G.; FIALHO, L. de F.; DE MAGALHÃES, M. A.; CARVALHO, A. G.; CÂNDIDO, W. L. Biomass torrefaction for energy purposes – Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 82, n. May 2017, p. 2426–2432, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.095>. Acesso em: 25 fev. 2022.

DEMIRAL, İ.; ŞENSÖZ, S. Fixed-Bed Pyrolysis of Hazelnut (Corylus Avellana L.) Bagasse: Influence of Pyrolysis Parameters on Product Yields. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, Philadelphia, v. 28, n. 12, p. 1149–1158, 2006. Disponível em:
<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/009083190966126>. Acesso em: 25 fev. 2022.

DIAS, M. O. de S. **Desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol de primeira e segunda geração e eletricidade a partir da cana-de-açúcar**. 2011. Tese (Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2011.836449>. Acesso em: 15 fev. 2022.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Balanco Energético Nacional 2018: ano base 2017**. Rio de Janeiro: [s. n.], 2018. Disponível em:
<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-ben>. Acesso em: 26 fev. 2022.

FIGUEROA, J. E. J.; ARDILA, Y. C.; FILHO, R. M.; MACIEL, M. R. W. Fluidized bed reactor for gasification of sugarcane bagasse: Distribution of syngas, bio-tar and char. **Chemical Engineering Transactions**, [s. l.], v. 37, p. 229–234, 2014. Disponível em:
<https://www.aidic.it/cet/14/37/039.pdf>. Acesso em: 25 fev. 2022.

GANESHAN, G.; SHADANGI, K. P.; MOHANTY, K. Degradation kinetic study of pyrolysis and co-pyrolysis of biomass with polyethylene terephthalate (PET) using Coats–Redfern method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 131, n. 2, p. 1803–1816, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6597-5>. Acesso em: 25 fev. 2022.

GARCIA-PEREZ, M.; WANG, X. S.; SHEN, J.; RHODES, M. J.; TIAN, F.; LEE, W. J.; WU, H.; LI, C. Z. Fast pyrolysis of oil mallee woody biomass: Effect of temperature on the

yield and quality of pyrolysis products. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 47, n. 6, p. 1846–1854, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie071497p>. Acesso em: 25 fev. 2022.

GAUTAM, N.; CHAURASIA, A. Study on kinetics and bio-oil production from rice husk, rice straw, bamboo, sugarcane bagasse and neem bark in a fixed-bed pyrolysis process. **Energy**, Oxford, v. 190, p. 116434, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116434>. Acesso em: 25 fev. 2022.

GORENSEK, M. B.; SHUKRE, R.; CHEN, C. C. Development of a Thermophysical Properties Model for Flowsheet Simulation of Biomass Pyrolysis Processes. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 9, p. 9017–9027, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01278>. Acesso em: 25 fev. 2022.

GUERRA, J. P. M.; COLETA, J. R.; ARRUDA, L. C. M.; SILVA, G. A.; KULAY, L. Comparative analysis of electricity cogeneration scenarios in sugarcane production by LCA. **International Journal of Life Cycle Assessment**, Heidelberg, v. 19, n. 4, p. 814–825, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11367-014-0702-9>. Acesso em: 20 fev. 2022.

HUMBIRD, D.; TRENDEWICZ, A.; BRAUN, R.; DUTTA, A. One-Dimensional Biomass Fast Pyrolysis Model with Reaction Kinetics Integrated in an Aspen Plus Biorefinery Process Model. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 2463–2470, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02809>. Acesso em: 25 fev. 2022.

ISLAM, M. R.; HANIU, H.; ISLAM, M. N.; UDDIN, M. S. Thermochemical Conversion of Sugarcane Bagasse into Bio-Crude Oils by Fluidized-Bed Pyrolysis Technology. **Journal of Thermal Science and Technology**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 11–23, 2010. Disponível em: http://www.jstage.jst.go.jp/article/jtst/5/1/5_1_11/_article. Acesso em: 25 fev. 2022.

KABIR, G.; HAMEED, B. H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 70, p. 945–967, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032116310589>. Acesso em: 25 fev. 2022.

KIM, E.; GIL, H.; PARK, S.; PARK, J. Bio-oil production from pyrolysis of waste sawdust with catalyst ZSM-5. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, [s. l.], v. 19, n. 1, p. 423–431, 2017. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10163-015-0438-z>. Acesso em: 25 fev. 2022.

LEE, Y.; PARK, J.; RYU, C.; GANG, K. S.; YANG, W.; PARK, Y. K.; JUNG, J.; HYUN, S. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. **Bioresource Technology**, Essex, v. 148, p. 196–201, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.135>. Acesso em: 25 fev. 2022.

LEHTO, J.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y.; KYTÖ, M.; CHIARAMONTI, D. Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. **Applied Energy**, Londres, v. 116, p. 178–190, 2014. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.040>. Acesso em: 25 fev. 2022.

LESSA, M. de O. **Pirólise Flash de diferentes cultivares do Capim Elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.)**. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal., 2020. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/29320/1/Piroliseflashdiferentes_Lessa_2019.pdf. Acesso em: 15 fev. 2022.

LIMA, C. J. M. de. **Análise de propriedades térmicas de briquetes de bagaço de cana-de-açúcar**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/43055/2/TCC_Caio%20Jean%20Moraes%20de%20Lima.pdf. Acesso em: 15 fev. 2022.

LU, Q.; LI, W. Z.; ZHU, X. F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 50, n. 5, p. 1376–1383, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>. Acesso em: 25 fev. 2022.

MICHAÏLOS, S.; PARKER, D.; WEBB, C. A techno-economic comparison of Fischer–Tropsch and fast pyrolysis as ways of utilizing sugar cane bagasse in transportation fuels production. **Chemical Engineering Research and Design**, Rugby, v. 118, p. 206–214, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.001>. Acesso em: 25 fev. 2022.

MIRANDA, N. T.; FILHO, R. M.; MACIEL, M. R. W. Sugarcane bagasse fast pyrolysis simulation: A thermodynamic equilibrium approach. **Chemical Engineering Transactions**, [s. l.], v. 74, n. March, p. 175–180, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3303/CET1974030>. Acesso em: 25 fev. 2022.

MLONKA-MĘDRALA, A.; EVANGELOPOULOS, P.; SIERADZKA, M.; ZAJEMSKA, M.; MAGDZIARZ, A. Pyrolysis of agricultural waste biomass towards production of gas fuel and high-quality char: Experimental and numerical investigations. **Fuel**, Guildford, v. 296, n. October 2020, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120611>. Acesso em: 25 fev. 2022.

NSAFUL, F.; GÖRGENS, J. F.; KNOETZE, J. H. Comparison of combustion and pyrolysis for energy generation in a sugarcane mill. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 74, p. 524–534, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.07.024>.

PALACIOS-BERECHÉ, R. **Modelagem e integração energética do processo de produção de etanol a partir da biomassa de cana-de-açúcar**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2011.803521>. Acesso em: 15 fev. 2022.

PETERS, J. F.; BANKS, S. W.; BRIDGWATER, A. V.; DUFOUR, J. A kinetic reaction model for biomass pyrolysis processes in Aspen Plus. **Applied Energy**, Londres, v. 188, p. 595–603, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261916317937>. Acesso em: 25 fev. 2022.

RAHMAN, M. M.; LIU, R.; CAI, J. Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – A review. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 180, n. August, p. 32–46, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.08.002>. Acesso em: 25 fev. 2022.

RANZI, E.; CUOCI, A.; FARAVELLI, T.; FRASSOLDATI, A.; MIGLIAVACCA, G.; PIERUCCI, S.; SOMMARIVA, S. Chemical kinetics of biomass pyrolysis. **Energy and Fuels**, Washington, v. 22, n. 6, p. 4292–4300, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef800551t>. Acesso em: 25 fev. 2022.

RANZI, E.; DEBIAGI, P. E. A.; FRASSOLDATI, A. Mathematical Modeling of Fast Biomass Pyrolysis and Bio-Oil Formation. Note I: Kinetic Mechanism of Biomass Pyrolysis. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 2867–2881, 2017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.6b03096>. Acesso em: 25 fev. 2022.

SAFAR, M.; LIN, B. J.; CHEN, W. H.; LANGAUER, D.; CHANG, J. S.; RACLAVSKA, H.; PÉTRISSANS, A.; ROUSSET, P.; PÉTRISSANS, M. Catalytic effects of potassium on biomass pyrolysis, combustion and torrefaction. **Applied Energy**, Londres, v. 235, n. October 2018, p. 346–355, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.10.065>. Acesso em: 25 fev. 2022.

SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E. A.; DEMIRBAS, A.; HOSSAIN, M. S.; MEKHILEF, S. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 15, n. 5, p. 2262–2289, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032111000578>. Acesso em: 25 fev. 2022.

SCHEFFLAN, R. **Teach Yourself the Basics of Aspen Plus™**. Hoboken, NJ, USA, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470910061>. Acesso em: 25 fev. 2022.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 50, p. 1081–1096, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.193>. Acesso em: 25 fev. 2022.

SILVA, C. V. da. **Caracterização do bio-óleo produzido por pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17383>. Acesso em: 15 fev. 2022.

STEGEN, S.; KAPARAJU, P. Effect of temperature on oil quality obtained through pyrolysis of sugarcane bagasse. **Fuel**, Guildford, v. 276, p. 118112, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001623612031108X>. Acesso em: 25 fev. 2022.

TEIXEIRA, M. G.; PEREIRA, S. de P. S.; FERNANDES, S. A.; DA SILVA, M. J. Enhancement of levoglucosan production via fast pyrolysis of sugarcane bagasse by pretreatment with Keggin heteropolyacids. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 154, p. 112680, 2020. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669020305963>. Acesso em: 25 fev. 2022.

TINWALA, F.; MOHANTY, P.; PARMAR, S.; PATEL, A.; PANT, K. K. Intermediate pyrolysis of agro-industrial biomasses in bench-scale pyrolyser: Product yields and its characterization. **Bioresource Technology**, Essex, v. 188, p. 258–264, 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852415001753>. Acesso em: 25 fev. 2022.

TRENDEWICZ, A.; BRAUN, R.; DUTTA, A.; ZIEGLER, J. One dimensional steady-state circulating fluidized-bed reactor model for biomass fast pyrolysis. **Fuel**, Guildford, v. 133, p. 253–262, 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236114004566>. Acesso em: 25 fev. 2022.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 55, p. 467–481, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032115012010>. Acesso em: 25 fev. 2022.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, Guildford, v. 89, n. 5, p. 913–933, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>. Acesso em: 25 fev. 2022.

VEIGA, P. A. da S.; CERQUEIRA, M. H.; GONÇALVES, M. G.; MATOS, T. T. da S.; PANTANO, G.; SCHULTZ, J.; ANDRADE, J. B. de; MANGRICH, A. S. Upgrading from batch to continuous flow process for the pyrolysis of sugarcane bagasse: Structural characterization of the biochars produced. **Journal of Environmental Management**, Londres, v. 285, p. 112145, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479721002073>. Acesso em: 25 fev. 2022.

VIEIRA, F. R. **Estudo experimental da pirólise lenta da casca de arroz em reator de leito fixo**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2018. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/153632>. Acesso em: 15 fev. 2022.

WIDAYATNO, W. B.; GUAN, G.; RIZKIANA, J.; YANG, J.; HAO, X.; TSUTSUMI, A.; ABUDULA, A. Upgrading of bio-oil from biomass pyrolysis over Cu-modified β -zeolite catalyst with high selectivity and stability. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdã, v. 186, p. 166–172, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.006>. Acesso em: 25 fev. 2022.

WOOLEY, R. J.; PUTSCHE, V. **Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components**. [S. l.: s. n.], 1996.
YU, H.; QU, J.; LIU, Y.; YUN, H.; LI, X.; ZHOU, C.; JIN, Y.; ZHANG, C.; DAI, J.; BI, X. Co-pyrolysis of biomass and polyvinyl chloride under microwave irradiation: Distribution of chlorine. **Science of The Total Environment**, Amsterdã, v. 806, p. 150903, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969721059817>. Acesso em: 25 fev. 2022.

ZHANG, T.; CAO, D.; FENG, X.; ZHU, J.; LU, X.; MU, L.; QIAN, H. Machine learning

prediction of bio-oil characteristics quantitatively relating to biomass compositions and pyrolysis conditions. **Fuel**, Guildford, v. 312, n. September 2021, p. 122812, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122812>. Acesso em: 25 fev. 2022.

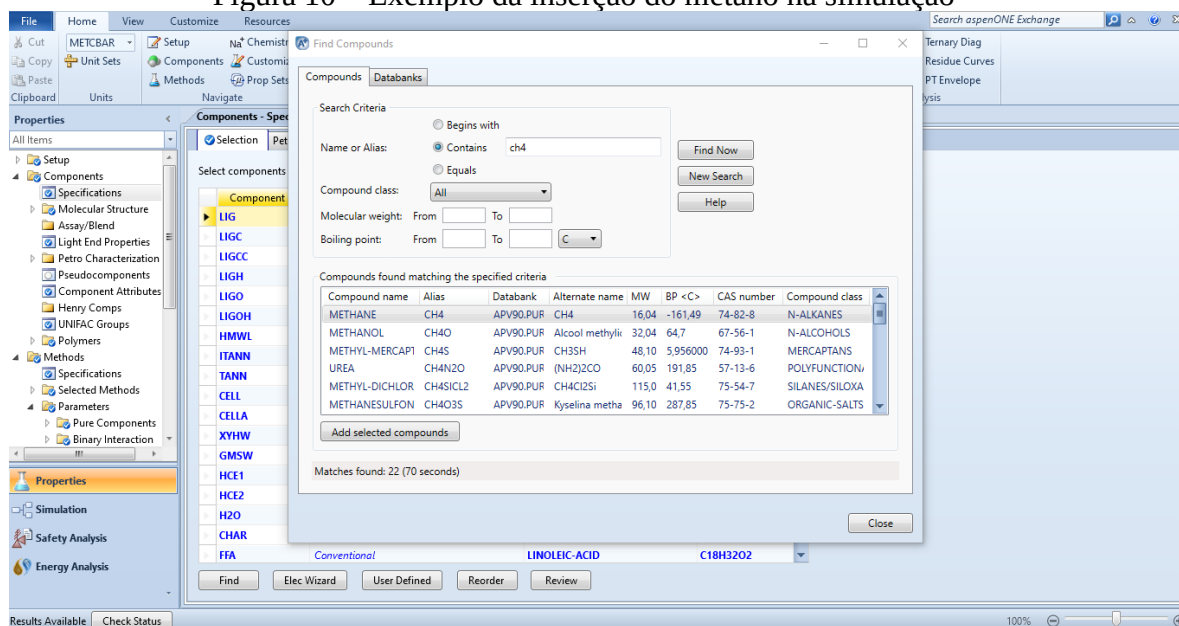
ZHAO, S.; XU, W.; CHEN, L. The modeling and products prediction for biomass oxidative pyrolysis based on PSO-ANN method: An artificial intelligence algorithm approach. **Fuel**, Guildford, v. 312, n. September 2021, p. 122966, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122966>. Acesso em: 25 fev. 2022.

APÊNDICE A – Principais passos da simulação no Aspen Plus

Neste apêndice são mostrados os principais passos para realizar uma simulação do processo de pirólise e sua integração térmica utilizando o *software* Aspen Plus.

Para realizar uma simulação no Aspen Plus é necessário definir quais são os componentes que farão parte dela. Para inserir os componentes que existem na base de dados do *software*, basta procurar pelo seu nome ou fórmula química na caixa de pesquisa para componentes do software. Isso é feito clicando na opção *Components* no painel lateral esquerdo e em seguida em *Specifications* no mesmo painel. Após esses passos basta clicar no botão *Find* e realizar a pesquisa e inserção do componente. Na Figura 10 é mostrado um exemplo de busca pelo metano (CH_4) na base de dados.

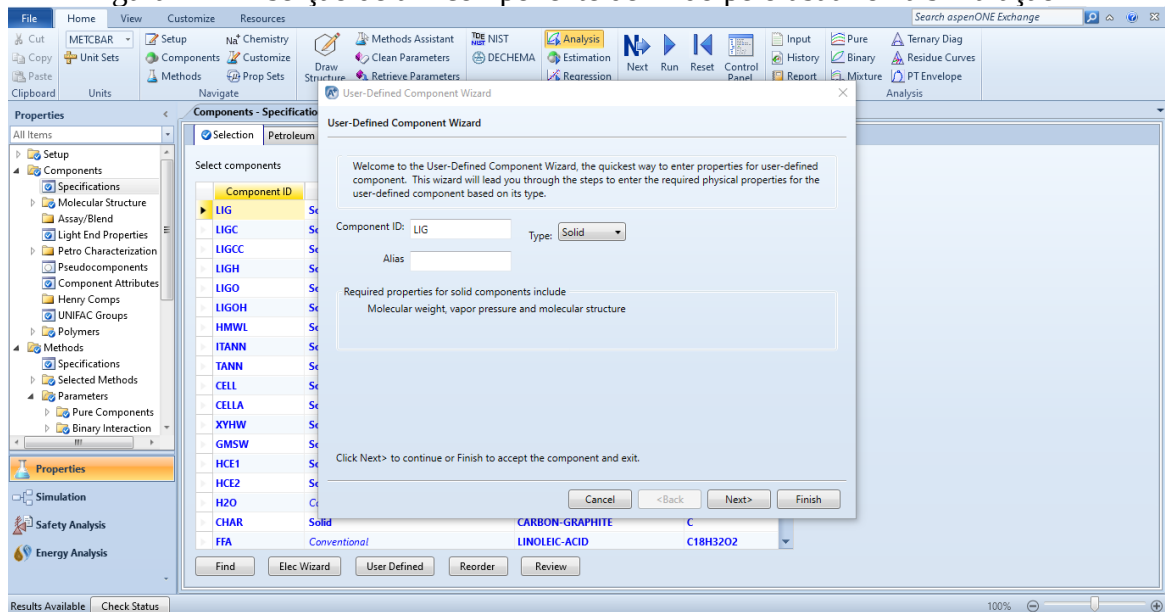
Figura 10 – Exemplo da inserção do metano na simulação



Fonte: Autoria própria

Após inserir os componentes convencionais que existem na base de dados, é necessário inserir aqueles definidos pelo usuário. Para fazer essa inserção, basta clicar no botão *User Defined* na e seguir inserindo as informações necessárias solicitadas pelo programa como mostrado na Figura 11.

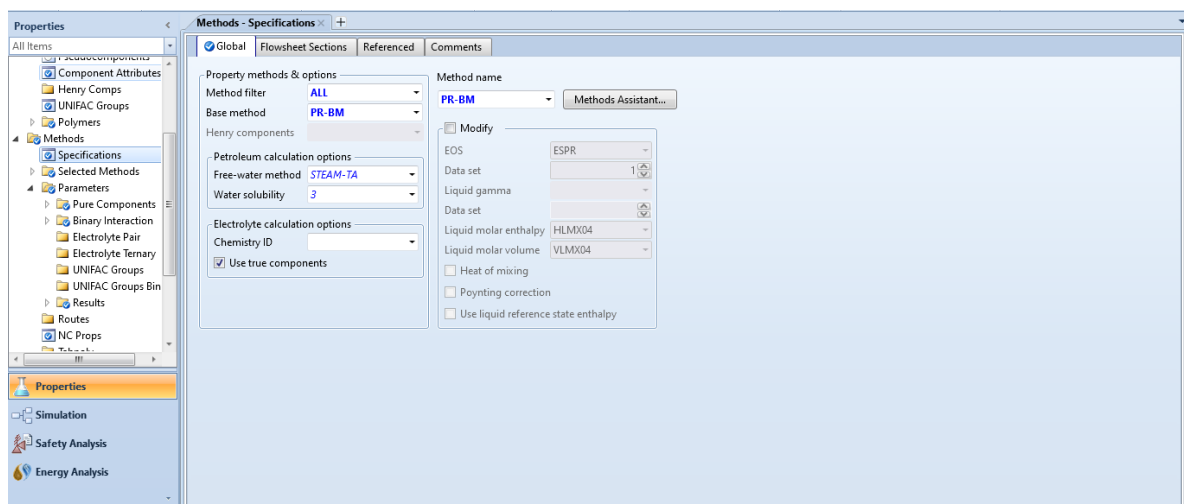
Figura 11 – Inserção de um componente definido pelo usuário na simulação



Fonte: Autoria própria

Após definir todos os componentes é necessário definir o método de cálculo utilizado. Para isso deve-se clicar na opção *Methods* no painel lateral esquerdo e em seguida na opção *Specifications*. Os diversos métodos podem ser selecionados na janela que se abre, nessa simulação selecionou-se o método PR-BM, assim como é mostrado na Figura 12.

Figura 12 – Seleção do método de cálculo

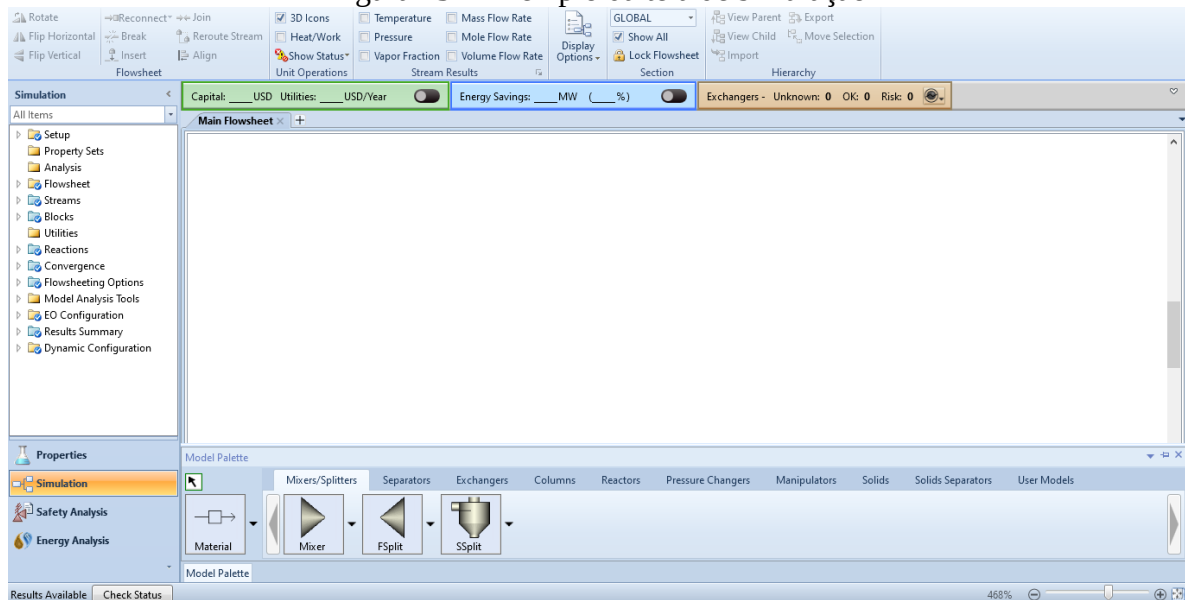


Fonte: Autoria própria

Definidos método de cálculo e componentes, pode-se iniciar o fluxograma da simulação. Para isso clica-se na opção *Simulation* no painel lateral esquerdo. Quando isso é feito, abre-se a tela para a criação do fluxograma. Os blocos podem ser inseridos clicando-se

na aba correspondente à sua categoria, as correntes são inseridas clicando-se na opção *Material* no canto inferior esquerdo da tela. A Figura 13 mostra a tela de simulação.

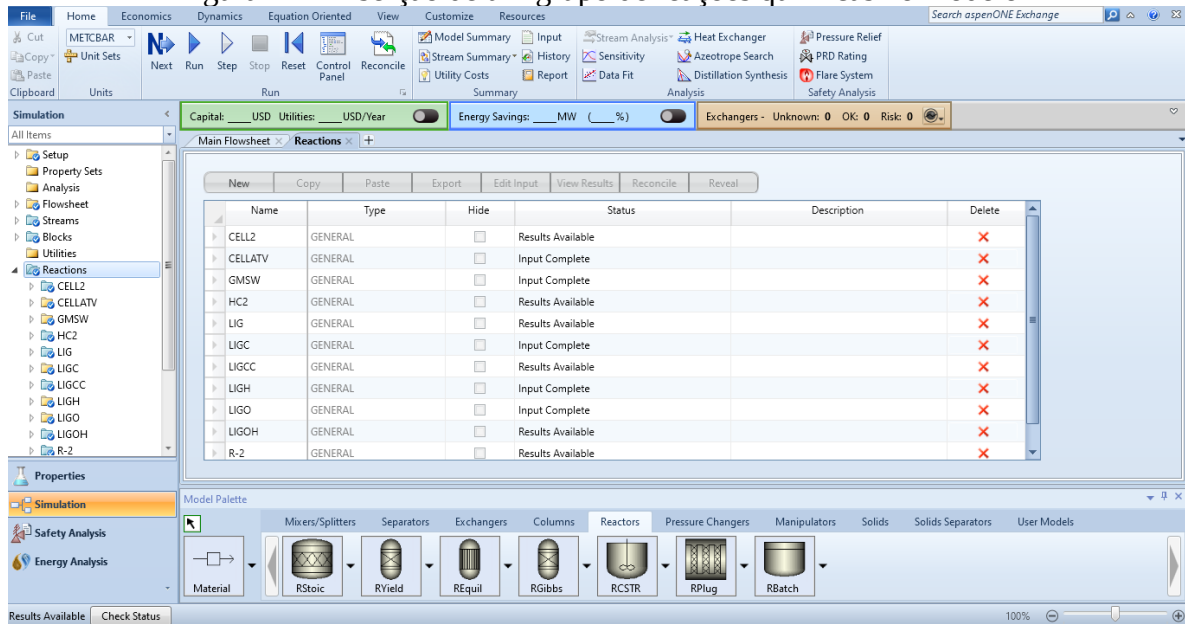
Figura 13 – Exemplo da tela de simulação



Fonte: autoria própria

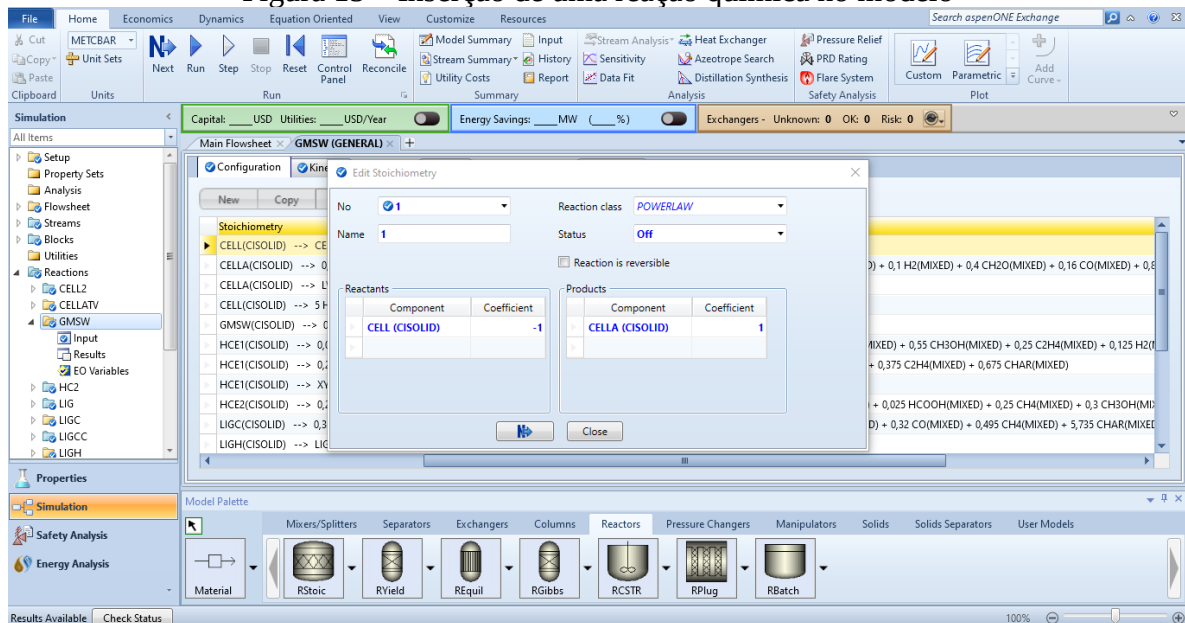
Nesse trabalho, antes de iniciar a simulação, foram definidas as equações do modelo. Para definir tais funções, clica-se na opção *Reactions* no painel lateral esquerdo. Ao clicar nessa opção é aberta a tela mostrada na Figura 13, onde é possível criar grupos de reações. Para inserir um novo grupo, deve-se clicar na opção *New* para ser aberta a aba mostrada na Figura 15. Após definir todas as equações e suas cinéticas, é possível então iniciar a modelagem do fluxograma.

Figura 14 – Inserção de um grupo de reações químicas no modelo



Fonte: Autoria própria

Figura 15 – Inserção de uma reação química no modelo

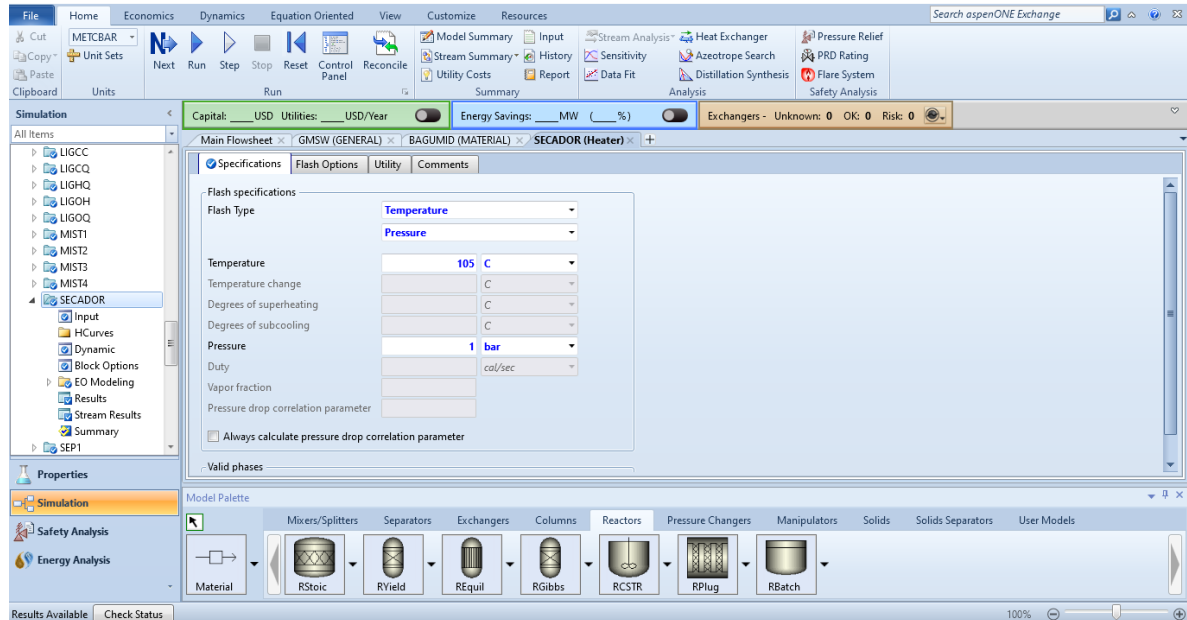


Fonte: Autoria própria

Todos os trocadores de calor simulados são do tipo HEATER que se encontra na aba *Exchangers* na barra inferior da tela. Na Figura 16 é mostrado um exemplo de preenchimento do aquecedor do BCA utilizado na secagem. Em todos os trocadores utilizados os parâmetros definidos foram as temperaturas de operação e a pressão de operação (1 atm). O aquecedor na secagem opera a 105°C, o bloco que simula o arrefecimento dos voláteis opera a 25°C, e

os dois trocadores de calor que ficam após as câmaras de combustão tiveram a temperatura especificada em 100°C.

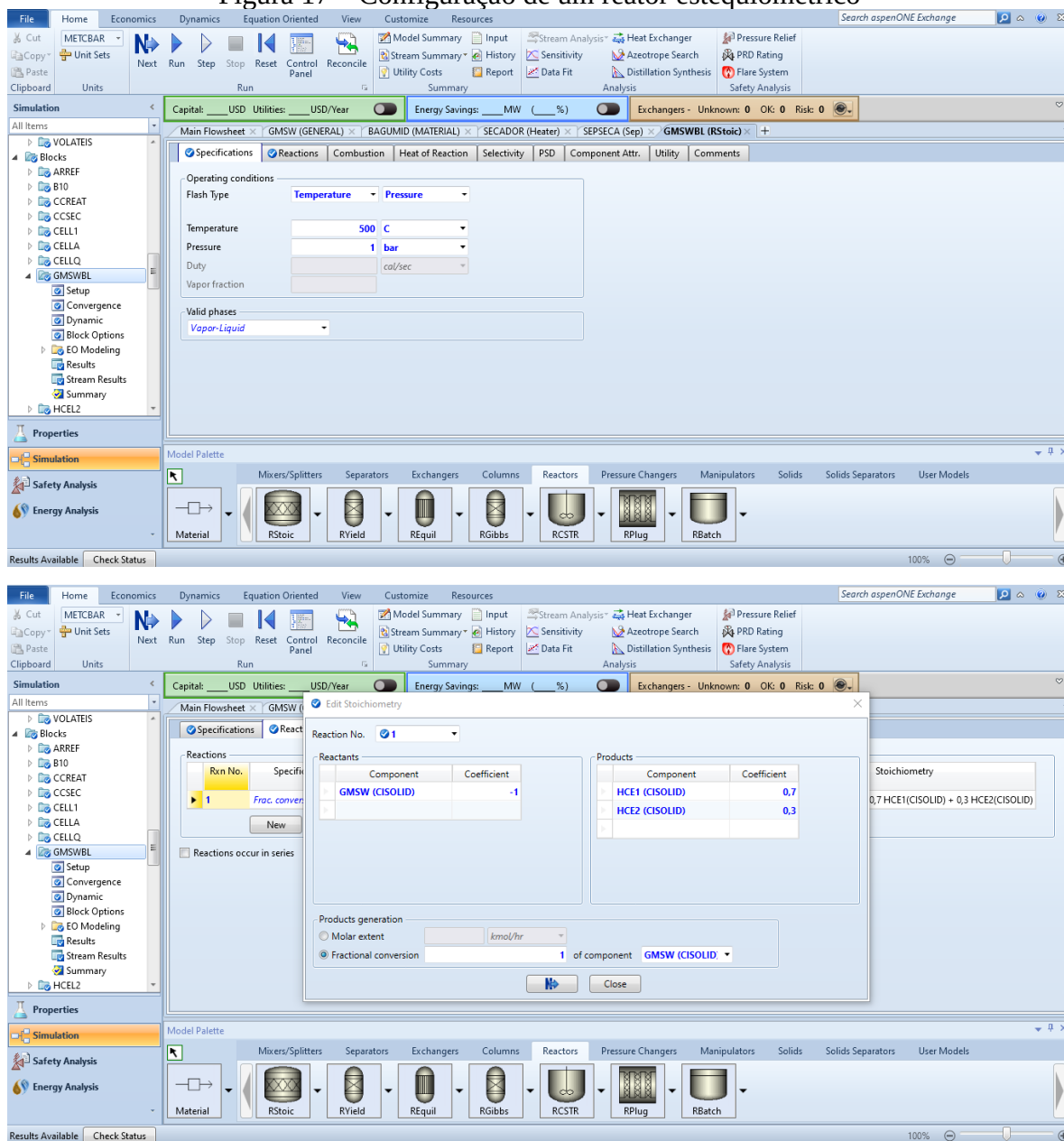
Figura 16 – Especificação de um trocador de calor



Fonte: Autoria própria

Os reatores estequiométricos (RSTOIC) e cinéticos (RCSTR) utilizados na simulação podem ser inseridos a partir da aba *Reactors* no canto inferior. Para definir um reator estequiométrico é necessário primeiro escrever a reação que ocorre nele e definir a pressão e temperatura ou troca térmica. Os reatores desse tipo utilizados no processo de pirólise tiveram a pressão (1 atm) e temperaturas definidas, enquanto aqueles que representam as câmaras de combustão foram configurados com pressão (1 atm) e troca térmica igual a zero. Na Figura 17 são mostrados os parâmetros inseridos na configuração de um dos reatores estequiométricos da simulação.

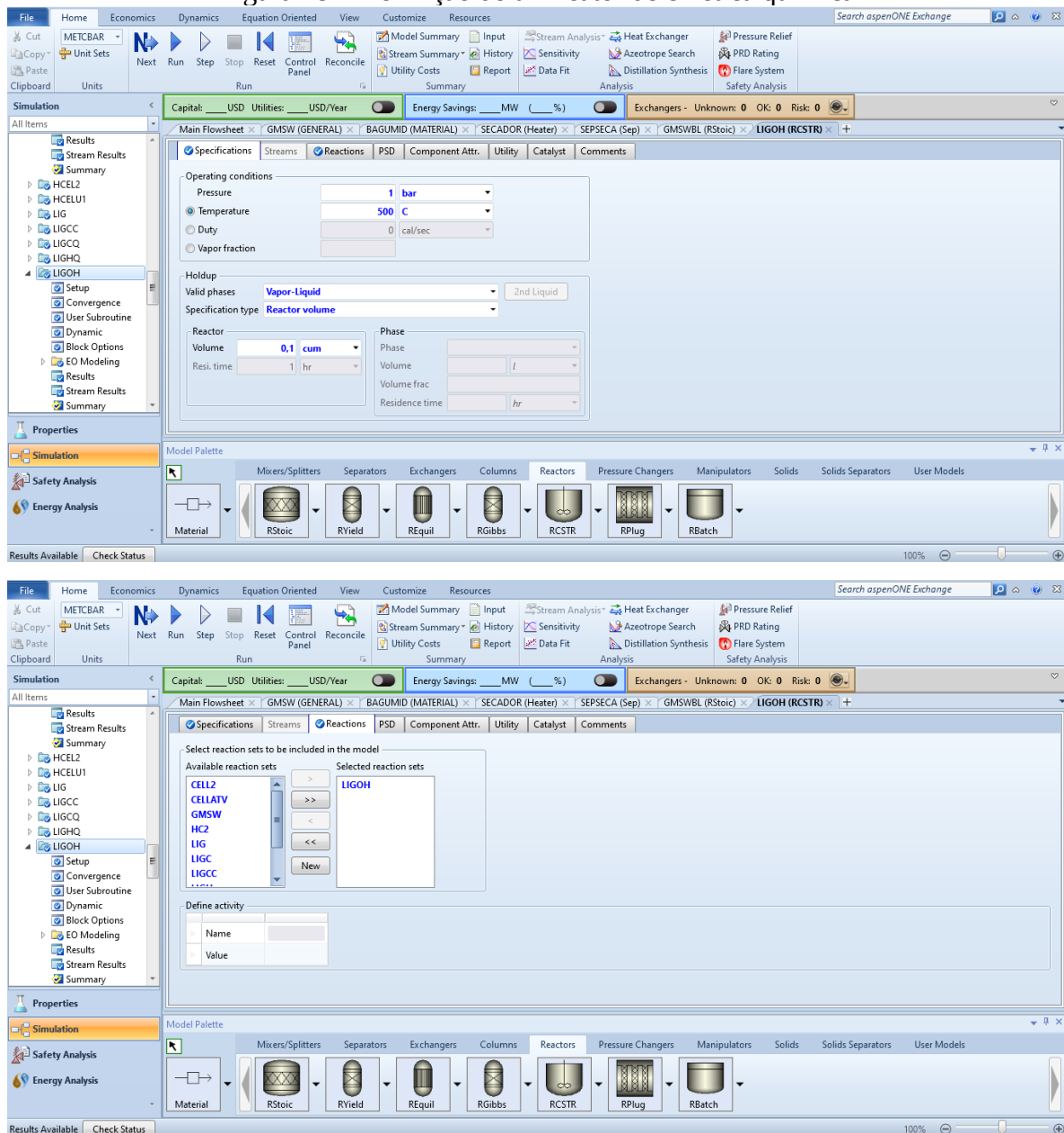
Figura 17 – Configuração de um reator estequiométrico



Fonte: Autoria própria

Para configurar os reatores de cinética química adotados neste trabalho é necessário primeiro definir a pressão, temperatura e volume do reator. Em seguida, define-se qual grupo de reações (definidas anteriormente) podem ocorrer dentro do mesmo. Na Figura 18 é mostrada essa configuração. As temperaturas adotadas foram aquelas da faixa entre 400 e 600°C avaliada em todos os reatores desse tipo, a pressão adotada foi 1 atm e o volume 0,1 m³.

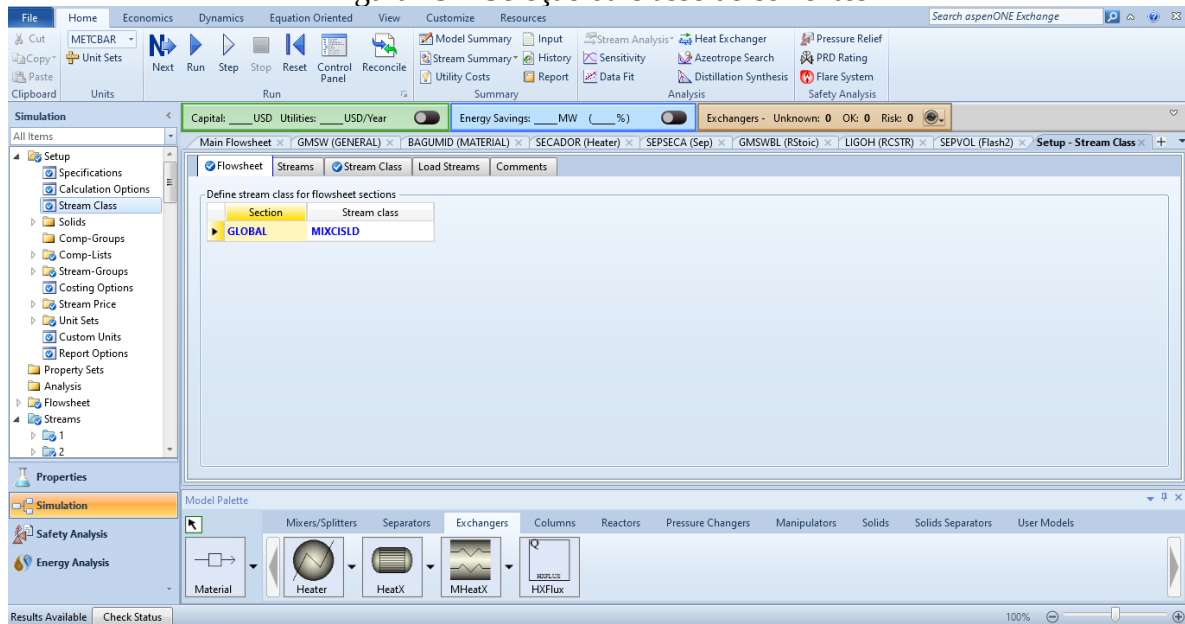
Figura 18 – Definição de um reator de cinética química



Fonte: Autoria própria.

Por fim, para configurar as correntes de entrada é preciso definir o tipo de corrente aceita. Nesse caso, utilizou-se o tipo MIXCISLD, que permite a simulação utilizando sólidos e também fluidos. A escolha do tipo de corrente utilizado no ambiente de simulação é feita clicando-se na opção *Setup* e em seguida *Stream Class* no painel do lado esquerdo da tela. A seleção é mostrada na Figura 19.

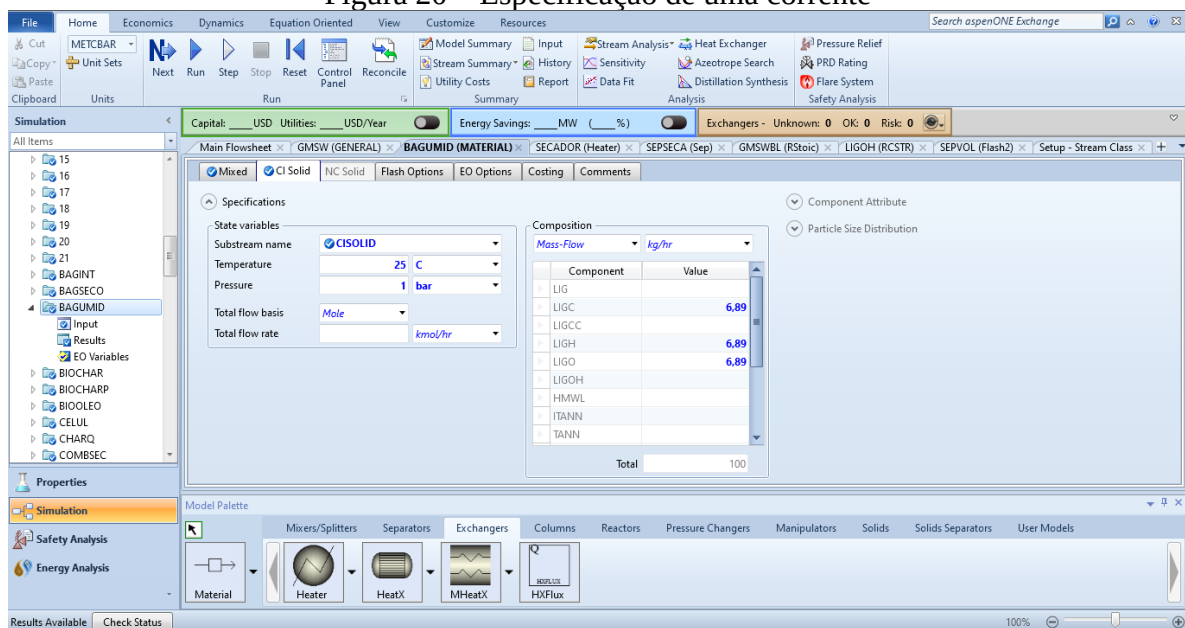
Figura 19 – Seleção da classe de correntes



Fonte: Autoria própria

Para configurar uma corrente, basta definir sua pressão, temperatura e a vazão de cada componente. Os componentes sólidos devem ser inseridos na aba *CI Solid* enquanto os componentes líquidos e gasoso deve ser inserido na aba *Mixed*. Apesar dessa distinção, os mesmos parâmetros devem ser inseridos para ambas as classes. Na Figura 20 é mostrado um exemplo de preenchimento da corrente de entrada de BCA.

Figura 20 – Especificação de uma corrente



Fonte: Autoria própria