

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

Coordenação de Engenharia Química/CCET

Trabalho de Conclusão de Curso – TCC



GLENDHA ARYELLI CARVALHO DE SOUSA

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSO DE
PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR DO ESTADO
DO MARANHÃO**

São Luís

2025

GLENDHA ARYELLI CARVALHO DE SOUSA

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSO DE
PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR DO ESTADO
DO MARANHÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Colegiado de Curso da Engenharia Química
do Centro de Ciências Exatas e Tecnologias da
Universidade Federal do Maranhão, como parte
dos requisitos para obtenção do diploma de
Graduação em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Nahieh Toscano Miranda

São Luís

2025

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Sousa, Glendha Aryelli Carvalho de.

Simulação computacional do processo de pirólise de
bagaço de cana-de-açúcar do estado do Maranhão / Glendha
Aryelli Carvalho de Sousa. - 2025.

107 f.

Orientador(a): Nahieh Toscano Miranda.

Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Química,
Universidade Federal do Maranhão, São Luís - Ma, 2025.

1. Bagaço de Cana-de-açúcar. 2. Pirólise. 3.
Simulação. 4. Cinética. 5. Coco. I. Miranda, Nahieh
Toscano. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

PROFA. DRA. NAHIEH TOSCANO MIRANDA
Orientadora – Departamento de Tecnologia Química (DETEQ)/CCET/UFMA

PROF. DR. JAIVER EFREN JAIMES FIGUEROA
Departamento de Engenharia Química (DEEQ)/CCET/UFMA

DR. YORK CASTILLO SANTIAGO
Instituto SENAI de Inovação de Fibras e Biossintéticos, Rio de Janeiro, RJ

24 de fevereiro de 2025

DADOS CURRICULARES**Glendha Aryelli Carvalho de Sousa****NASCIMENTO** 26/03/2001 – BACABAL / MA**FILIAÇÃO** Gladston Carvalho de Sousa
Sandra Cardoso Sousa**2019/2025** Curso de Graduação
Engenharia Química – Universidade Federal do Maranhão

Dedico este trabalho à minha mãe, Sandra Cardoso, pelo amor incondicional, ensinamentos e apoio. Sua força e dedicação são exemplos que levo para vida.

Ao meu pai, Gladston Carvalho (In memoriam), que, mesmo não estando presente, continua vivo em minhas lembranças e em todas as conquistas. Seus ensinamentos e sua essência seguem comigo, guiando-me a cada passo.

À minha avó, Maria da Conceição, que sempre acreditou em mim e me incentivou a seguir em frente, mesmo nos dias mais difíceis. Seu carinho, amor e força tornam minha caminhada mais leve. A vocês, minha eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pois sem Ele nada disso seria possível. Grata por sempre estar ao meu lado, guiando nas minhas escolhas, me protegendo e fortalecendo com coragem, força, determinação e concebendo-me sabedoria e discernimento para enfrentar os momentos mais difíceis da minha vida.

À minha mãe, Sandra Cardoso Sousa, por seu amor incondicional, por sempre acreditar em mim e nunca medir esforços para me ajudar a alcançar os meus sonhos. Seus ensinamentos, dedicação e força foram essenciais para que eu chegasse até aqui. Sou eternamente grata por tudo que fez e faz por mim. Amo-te demasiadamente!

Ao meu pai, Gladston Carvalho (*in memoriam*), por todo amor, educação e momentos únicos que compartilhamos. Seu legado de bondade e sabedoria continuam iluminando o meu caminho. Sou imensamente grata por tudo que fez e por ter sido quem foi.

À minha avó materna, Maria da Conceição, e avó paterna, Celina Carvalho, cuja força, carinho e ensinamentos foram primordiais nessa caminhada. Seus conselhos nos momentos mais difíceis e suas alegrias nos períodos de conquistas tornaram minha trajetória mais tranquila.

Ao meu irmão, Josué Cardoso, meu pequeno, sou imensamente grata por ter sua presença na minha vida. Espero ser uma fonte de inspiração e um bom exemplo para você, agora e sempre.

Ao meu padrasto, Paulo da Conceição, e ao meu tio, Leandro Nunes, pela força e incentivo.

À minha tia, Francely Carvalho, por todo amor, assistência, motivação e confiança.

À toda minha família, que me acompanha com amor e carinho imenso, tornando essa jornada mais leve.

À minha orientadora maravilhosa, Nahieh Toscano, quero expressar minha eterna gratidão por ter confiado no meu trabalho e na minha pessoa. Grata pela paciência, por suas valiosas orientações e contribuições durante todo o desenvolvimento deste projeto. Sua amizade, apoio, encorajamento e conselhos para vida foram fundamentais. Muito obrigada por tornar tudo possível e por fazer com que cada desafio se tornasse em uma conquista. Obrigada por tudo!

Às minhas amigas, Kananda Fernandes, Maria Fernanda, Rayslane Costa e Gilva Dutra, por sempre se fazerem presentes na minha vida. O suporte de vocês foi crucial nessa jornada.

À minha amiga de curso, Antonia Waglene, por compartilhar comigo cada momento dentro da Universidade. Pelas risadas, apoio, troca de ideias e parceria ao longo do caminho. Sua amizade tornou essa experiência ainda mais extraordinária e inesquecível.

Aos meus amigos de laboratório de pesquisa, Carla Helaine, Rônelson Miranda, Luiz Fernando e Ryan Kléverson, que me ajudaram com suas vastas experiências neste trabalho.

Ao Laboratório de Pesquisa em Energias Renováveis, Análises e Tecnologias Ambientais (GERATA/NARP-UFMA), pela contribuição com as análises de caracterização da biomassa.

Ao Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis (LAPQAP-UFMA), especialmente à Larissa Menezes e ao Prof. Dr. Wendell Ferreira de La Salles pela parceria na análise elementar.

Ao Prof. Dr. Jaiver Figueroa e ao Dr. York Castillo, por aceitarem o convite para participarem da banca examinadora do meu Trabalho de Conclusão de Curso. Suas enriquecedoras contribuições e análises são essenciais no aprimoramento deste estudo, contribuindo significativamente para o meu crescimento acadêmico e profissional. Agradeço pela disponibilidade e dedicação para avaliarem este meu trabalho e por fazerem parte dessa etapa tão especial.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) por meio do Programa de Recursos Humanos para o Setor de Petróleo e Gás da ANP – PRH/ANP (PRH 54.1 – UFMA).

“Na natureza, nada se cria, nada se perde, tudo se transforma.”

Antoine-Laurent de Lavoisier

SOUSA, Glendha Aryelli Carvalho. **Simulação computacional do processo de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar do estado do Maranhão**. 2025. 107 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologias da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2025.

RESUMO

Uma estratégia crescente para reduzir o consumo dos combustíveis fósseis envolve uma combinação de desenvolvimento de processos, utilizando biomassas, para produção de biocombustíveis. Com isso, há uma ampla variedade de processos com este objetivo, sendo a pirólise uma das possibilidades promissoras pela flexibilidade de produtos gerados, além de possuir um potencial considerável de redução das emissões de gases do efeito estufa (GEE) e potencial negativo de carbono. Desse modo, este trabalho investiga as melhores condições operacionais (temperatura e combinação de operações unitárias) do processo de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar, resíduo obtido no estado do Maranhão, por meio do simulador *CAPE-OPEN to CAPE-OPEN (COCO)*. Assim, a simulação contemplou a secagem da biomassa, a pirólise (com equações cinéticas baseadas na literatura) e a separação dos produtos (biocarvão, bio-óleo e os gases combustíveis). Para tal propósito, foi necessária uma caracterização da biomassa, a qual utilizaram-se dados de umidade (pela análise imediata) e da análise bioquímica. Além disso, essa biomassa também foi avaliada pelas análises granulométrica, imediata e elementar, usando normas padronizadas. A distribuição granulométrica do bagaço moído (diâmetro médio = 0,17 mm) apresentou melhor uniformidade que o bagaço bruto (diâmetro médio = 0,76 mm), com o modelo Sigmóide apresentando o melhor ajuste ($R^2 = 0,98$) em comparação aos outros dois modelos avaliados (Gates-Gaudin-Schuhmann – GGS e Rosin-Rammler-Bennet – RRB). A análise imediata demonstrou um teor de umidade de 12 %, 85 % de voláteis (com potencial para pirólise), um baixo teor de cinzas de 1,5 % (menor teor de resíduos gerados) e 12 % de carbono fixo. A análise bioquímica indicou 49 % de celulose, 30 % de hemicelulose e 9 % de lignina. A análise elementar apresentou concentrações dos elementos CHONS dentro do esperado. Um estudo paramétrico avaliando a temperatura mostrou que a pirólise rápida com reator CSTR, na fase sólida, favoreceu a produção de bio-óleo (58 %) e gases combustíveis (31 %), com menos biocarvão (9 %), ao utilizar 500 °C e 2,3 bar. Com isso, este trabalho avaliou a viabilidade do aproveitamento energético em um processo termoquímico deste resíduo no Maranhão, trazendo alternativas, podendo transformá-lo em matéria-prima para bioenergia/biocombustíveis.

Palavras-chaves: bagaço de cana-de-açúcar; pirólise; simulação; cinética; COCO.

SOUSA, Glendha Aryelli Carvalho. **Computational simulation of the pyrolysis of sugarcane bagasse from the state of Maranhão**. 2025. 107 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologias da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2025.

ABSTRACT

A growing strategy to reduce fossil fuel consumption involves a combination of process development using biomass for biofuel production. Therefore, there is a wide variety of processes with this objective, with pyrolysis being one of the promising possibilities due to the flexibility of products generated, in addition to having considerable potential for reducing greenhouse gas emissions (GHG) and negative carbon potential. Thus, this work investigates the best operating conditions (temperature and combination of unit operations) for the pyrolysis process of sugarcane bagasse, a residue obtained in the state of Maranhão, using the CAPE-OPEN to CAPE-OPEN (COCO) simulator. Thus, the simulation included biomass drying, pyrolysis (with kinetic equations based on literature) and products separation (*biochar*, bio-oil, and fuel gases). For this purpose, biomass characterization was necessary, which used moisture data (by proximate analysis) and biochemical analysis. Furthermore, this biomass was also evaluated by granulometric, ultimate, and elemental analyses, using standardized norms. The granulometric distribution of the ground bagasse (average diameter = 0.17 mm) showed better uniformity than the raw bagasse (average diameter = 0.76 mm), with the Sigmoid model presenting the best fit ($R^2 = 0.98$) compared to the other two models evaluated (Gates-Gaudin-Schuhmann – GGS and Rosin-Rammler-Bennet – RRB). The proximate analysis demonstrated a moisture content of 12 %, 85 % volatiles (with potential for pyrolysis), a low ash content of 1.5 % (lower residue content generated) and 12 % of fixed carbon. The biochemical analysis indicated 49 % cellulose, 30 % hemicellulose, and 9 % lignin. The elemental analysis showed concentrations of the CHONS elements within the expected range. A parametric study evaluating the temperature showed that fast pyrolysis with a CSTR reactor, in the solid phase, favored the production of bio-oil (58 %) and combustible gases (31 %), with less *biochar* (9 %), when using 500 °C and 2.3 bar. Therefore, this work evaluated the feasibility of energy use in a thermochemical process of this residue in Maranhão, bringing alternatives, being able to transform it into raw material for bioenergy/biofuels.

Keywords: sugarcane bagasse; pyrolysis; simulation; kinetics; COCO.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Maiores produtores do mundo de cana-de-açúcar	8
Figura 2 – Modelo de múltiplas reações de Broido – Shafizadeh (1975)	9
Figura 3 – Análises necessárias para caracterização do bagaço de cana-de-açúcar	19
Figura 4 – Fluxograma do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar	20
Figura 5 – (a) Agitador eletromagnético para granulometria; (b) Bagaço bruto; (c) Bagaço moído	22
Figura 6 – Estufa microprocessada de secagem	26
Figura 7 – Forno mufla, modelo <i>HK 30</i>	26
Figura 8 – Analisador elementar <i>Vario Macro Cube</i>	33
Figura 9 – Componentes não convencionais na base de dados do simulador COCO	36
Figura 10 – Pacote de propriedades TEA	36
Figura 11 – Simulação Computacional do processo de pirólise utilizando um reator de conversão fixa	37
Figura 12 – Etapa de secagem do processo de pirólise	39
Figura 13 – Etapa de pirólise	40
Figura 14 – Etapa de separação dos produtos	41
Figura 15 – Simulação computacional do processo de pirólise utilizando um reator de conversão fixa (separação por meio do reciclo de bio-óleo produzido)	42
Figura 16 – Interface do simulador COCO para a inserção das reações químicas em um reator de conversão fixa	42
Figura 17 – Simulação Computacional do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar utilizando modelo cinético (reator CSTR)	43
Figura 18 – Etapa de secagem – Simulação com Reator CSTR	45
Figura 19 – Etapa de pirólise utilizando o reator CSTR	45
Figura 20 – Interface do simulador COCO para a inserção das reações químicas em um reator CSTR	46
Figura 21 – Simulação de pirólise com Bagaço de cana-de-açúcar utilizando o reator CSTR – Etapa de separação dos produtos	49
Figura 22 – Resultados da Análise Granulométrica (Distribuição de Frequência) do Bagaço Bruto – Diâmetro médio de partícula	52
Figura 23 – Resultados da Análise Granulométrica (Distribuição de Frequência) do Bagaço moído – Diâmetro médio de partícula	53

Figura 24 – Resultados da Análise Granulométrica do Bagaço Bruto – Modelo de distribuição granulométrica (a) GGS, (b) RRB e (c) Sigmóide	54
Figura 25 – Resultados da Análise Granulométrica do Bagaço moído – Modelo de distribuição granulométrica (a) GGS, (b) RRB e (c) Sigmóide	55
Figura 26 – Análise do teor de voláteis, cinzas e carbono fixo	57
Figura 27 – Perfil dos produtos obtidos na simulação de pirólise com reator de conversão fixa com a variação de temperatura	62
Figura 28 – Perfil dos produtos obtidos na simulação de pirólise com reator de conversão fixa com a variação da pressão	63
Figura 29 – Perfil dos produtos obtidos na simulação de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar com reator CSTR_1 (celulose) com a variação de temperatura	65
Figura 30 – Perfil dos produtos obtidos na simulação de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar com reator CSTR_2 (hemicelulose) com a variação de temperatura	66
Figura 31 – Perfil dos produtos obtidos na simulação de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar com reator CSTR_3 (lignina) com a variação de temperatura	67
Figura 32 – Pirólise da celulose (CSTR_1) – Madeira macia	69
Figura 33 – Pirólise da hemicelulose (CSTR_2) – Madeira macia	70
Figura 34 – Pirólise da lignina (CSTR_3) – Madeira macia	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Modelos de distribuição granulométrica	24
Tabela 2 – Unidades operacionais do simulador COCO empregadas na simulação – Reator de conversão fixa.....	38
Tabela 3 – Dados de entrada e saída da simulação computacional do processo de pirólise utilizando um reator de conversão fixa.....	38
Tabela 4 – Reação de pirólise.....	40
Tabela 5 – Unidades operacionais do simulador COCO empregadas na simulação – Reator CSTR	43
Tabela 6 – Dados de entrada e saída da simulação computacional do processo de pirólise utilizando o reator CSTR.....	44
Tabela 7 – Reações de pirólise de biomassa.....	48
Tabela 8 – Análise Granulométrica do Bagaço Bruto	51
Tabela 9 – Análise Granulométrica do Bagaço pós-moagem	53
Tabela 10 – Comparação dos modelos de distribuição granulométrica do bagaço bruto e moído.....	56
Tabela 11 – Resultados obtidos do teor de umidade (Análise de 01 em 01 hora).....	57
Tabela 12 – Resultados obtidos de análises imediatas (Análise de 24 horas).....	57
Tabela 13 – Comparação de análise imediata de diferentes biomassas	58
Tabela 14 – Análise bioquímica dos componentes lignocelulósicos do bagaço de cana-de-açúcar.....	59
Tabela 15 – Comparação de análise bioquímica com a literatura	60
Tabela 16 – Análise elementar do bagaço de cana-de-açúcar	60
Tabela 17 – Comparação de análise elementar com a literatura	60
Tabela 18 – Rendimentos finais para cada produto do processo utilizando o reator de conversão fixa.....	63
Tabela 19 – Comparação do rendimento e distribuição final para o bio-óleo com o reator de conversão fixa.....	64
Tabela 20 – Rendimentos finais para cada produto do processo utilizando CSTR – Bagaço de cana-de-açúcar.....	68
Tabela 21 – Rendimentos finais para cada produto do processo utilizando CSTR – Madeira macia de Humbird <i>et al.</i> (2017).....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AR5	5º Relatório de Avaliação
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CCET	Centro de Ciências Exatas e Tecnologias
COCO	<i>CAPE-OPEN to CAPE-OPEN</i> (simulador comercial de código aberto)
COFE	<i>CAPEN-OPEN Flowsheet Environment</i>
COUSCOUS	<i>CAPE-OPEN Unit-operations (Simple)</i>
CSTR	<i>Continuously Stirred Tank Reactor</i> – Reator contínuo de tanque agitado
CSTR_1	Reator de pirólise da celulose
CSTR_2	Reator de pirólise da hemicelulose
CSTR_3	Reator de pirólise da lignina
DPR	Desvio padrão relativo
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i> (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura)
FDA	Fibra insolúvel em detergente ácido
FDN	Fibra insolúvel em detergente neutro
GEE	Emissões de gases de efeito estufa
GERATA/NARP	Laboratório de Pesquisa em Energias Renováveis, Análises e Tecnologias Ambientais/Núcleo de Análise de Resíduos de Pesticidas
GGs	Gates-Gaudin-Schuhmann
GHG	<i>Greenhouse gas emissions</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
LAPQAP	Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory</i>
PCD	<i>Pure Compound Data</i> – Dados compostos puros
PFR	<i>Plug Flow Reactor</i> – Reator de fluxo pistonado
RRB	Rosin-Rammler-Bennet
TEA	<i>Thermodynamics for engineering applications</i> – Termodinâmica para aplicações de engenharia
UFMA	Universidade Federal do Maranhão

LISTA DE SÍMBOLOS

%ASE	Percentual de “amostra seca em estufa” (%)
%Carbono fixo	Teor de carbono fixo do bagaço de cana-de-açúcar em porcentagem
%Celulose	Teor de celulose em porcentagem
%Cinzas totais	Teor de cinzas totais do bagaço de cana-de-açúcar em porcentagem
%F _{ASA}	Percentual de fibra insolúvel em detergente neutro ou ácido com base na amostra seca ao ar
%F _{ms}	Percentual de fibra insolúvel em detergente neutro ou ácido com base na matéria seca
%Hemicelulose	Teor de hemicelulose em porcentagem
%LIG _{ASA}	Percentual de lignina com base na amostra seca ao ar
%Lignina	Teor de lignina em porcentagem
%Umidade	Teor de umidade do bagaço de cana-de-açúcar em porcentagem
%Voláteis	Teor de voláteis do bagaço de cana-de-açúcar em porcentagem
A	Massa do cadinho calcinado (g)
ASA	Massa de amostra seca ao ar (g)
B	Massa do cadinho com bagaço antes do aquecimento (g)
C	Concentração do componente (mol/m ³)
C	Massa do cadinho com bagaço após o aquecimento (g)
CAD	Massa do cadinho filtrante (g)
CHL	Alimentação de bagaço de cana-de-açúcar representado por seus componentes lignocelulósicos (kg/h)
D	Diâmetro médio das partículas para a fração em questão (mm)
D'	Tamanho médio de partícula correspondente a 63,2 % do tamanho de distribuição cumulativa (mm)
D _i	Diâmetro médio entre duas peneiras (mm)
D _{ps}	Diâmetro médio de Sauter (mm)
E _a	Energia de ativação (J/mol.K)
F	Massa da fibra insolúvel em detergente neutro ou ácido (g)
FB	Tara ou massa da fibra insolúvel em detergente neutro ou ácido tara ou massa do cadinho (g)
GtCO _{2e}	Gás carbônico equivalente
K	Constante da taxa (1/s)

K_{100}	Tamanho máximo das partículas correspondente a 100 % de subdimensionamento cumulativo
K_{50}	Tamanho máximo das partículas correspondente a 50 % de subdimensionamento cumulativo
LIG	Massa da lignina (g)
lig A	Lignina A
lig B	Lignina B
LIG_{ms}	Percentual de lignina com base na matéria seca
MM	Massa Molar
m, n	Parâmetros de ajuste aos dados experimentais.
$M_{bagaço+cadinho}$	Massa do cadinho com o bagaço antes de ser submetido ao aquecimento da mufla (g)
$M_{cadinho}$	Massa do cadinho calcinado e tarado (g)
$M_{cinzas+cadinho}$	Massa em gramas do cadinho com cinzas após o cadinho ser submetido com bagaço ao aquecimento na mufla (g)
R	Constante dos gases ideais (8,314 J/mol*K)
r	Taxa de reação (mol/m ³ *s)
RES	Massa do resíduo composto após extração com ácido sulfúrico (g)
RM	Massa do resíduo mineral obtido após a incineração (g)
T	Temperatura (K)
X	Fração passante de sólidos
x_i	Fração de massa retida de bagaço de cana-de-açúcar na referida peneira.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	iii
DADOS CURRICULARES.....	iv
DEDICATÓRIA	v
AGRADECIMENTOS	vi
EPÍGRAFE	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT	x
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS	xv
SUMÁRIO.....	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
2.1 OBJETIVO GERAL.....	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS.....	5
3.2 BIOMASSA.....	6
3.3 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	7
3.4 PIRÓLISE.....	10
3.5 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL	13
4 METODOLOGIA.....	19
4.1 AMOSTRAGEM.....	21
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	21
4.2.1 GRANULOMETRIA.....	22
4.2.2 ANÁLISE IMEDIATA.....	25
4.2.3 ANÁLISE BIOQUÍMICA	28
4.2.4 ANÁLISE ELEMENTAR	33
4.3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	34

4.4 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR – COMPARAÇÃO COM DADOS DA LITERATURA.....	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	50
5.1.1 GRANULOMETRIA.....	50
5.1.2 ANÁLISE IMEDIATA.....	56
5.1.3 ANÁLISE BIOQUÍMICA	59
5.1.4 ANÁLISE ELEMENTAR	60
5.2 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	61
5.3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR – COMPARAÇÃO COM DADOS DA LITERATURA.....	68
6 CONCLUSÕES.....	71
7 TRABALHOS FUTUROS.....	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

1 INTRODUÇÃO

Ao longo da história, os combustíveis fósseis, como o carvão, petróleo e gás natural, desempenharam um papel fundamental no desenvolvimento e suporte da infraestrutura energética mundial, sendo pilares de grandes avanços econômicos e tecnológicos da era moderna (Hassan *et al.*, 2024). No entanto, o grande uso destes combustíveis ocasionou impactos adversos sobre o meio ambiente (Morya *et al.*, 2022), como aquecimento global e poluição do ar (Martins *et al.*, 2019). Em um cenário atual marcado pelo aumento contínuo das temperaturas globais, eventos climáticos extremos e impactos significativos nos ecossistemas naturais (Rial, 2024) (por exemplo, tempestades, incêndios florestais e ondas de calor mais frequentes e intensas; poluição do solo e água; quebras de safra; mudanças nos habitats do ecossistema; escassez de água doce; piora da poluição atmosférica; riscos à saúde de humanos, animais e plantas, derretimento de camadas de gelo, geleiras; aumento do nível do mar e danos às comunidades costeiras) (Loucks, 2021), a busca por alternativas energéticas sustentáveis se tornaram de extrema importância, levando ao desenvolvimento de numerosas tecnologias potenciais. Essa busca tem como intuito encontrar soluções que sejam seguras, renováveis e limpas (Miranda *et al.*, 2021).

Os biocombustíveis, combustíveis oriundos da biomassa, vêm como interessante alternativa para reduzir as emissões de GEE, combater o aquecimento global (Rial, 2024) e contribuir para o fornecimento mundial de energia (Miranda *et al.*, 2021). Dentre as matérias-primas disponíveis, a biomassa (bagaço de cana-de-açúcar, resíduo fibroso) produzida pelas usinas sucroalcooleiras pelo processo de moagem da cana-de-açúcar para a extração do caldo para a produção de açúcar (Meghana e Shastri, 2020) e etanol (Miranda, 2018; Singh *et al.*, 2019), tem recebido bastante atenção por conta da sua abundância, potencial para a geração de energia e sustentabilidade ambiental (Ajala *et al.*, 2021). Esse resíduo possui propriedades físico-químicas atrativas, uma vez que possui elevado conteúdo de celulose e material volátil, as quais podem conduzir a uma potencial produção de biocombustíveis. Ademais, apresenta baixos teores de cinzas e enxofre, uma característica que se destaca em relação a outros combustíveis (Miranda *et al.*, 2021).

O Brasil é o maior produtor (713,2 milhões de toneladas – safra de 2023/2024) (CONAB, 2024) e exportador (31,4 milhões de toneladas – safra de 2023/2024) de cana-de-açúcar do mundo (UNICA, 2024). No estado do Maranhão, a produção de cana-de-açúcar cresce constantemente, e já atingiu uma marca de 2,07 milhões de toneladas na safra de 2023/2024 (UNICA, 2025). Tendo em vista que uma tonelada de cana-de-açúcar produz cerca

de 270 kg de bagaço (Drummond e Drummond, 1996), a safra nacional de 2023/2024 gerou cerca de 192 milhões de toneladas de bagaço, evidenciando a necessidade de alternativas para um descarte adequado ou reuso dessa biomassa. Com uma elevada geração de bagaço de cana-de-açúcar entre os resíduos do setor sucroalcooleiro, ele é reutilizado em caldeiras para a geração de energia (Cavalcanti, Carvalho e Silva, 2020), mas também pode ser utilizado como matéria-prima em processos termoquímicos para a produção de biocombustíveis (Pan *et al.*, 2022) ou ainda para produção de bioetanol de segunda geração (Bernier-Oviedo *et al.*, 2018; Moonsamy *et al.*, 2022). Assim, têm-se estudado várias maneiras de produzir bioenergia/biocombustíveis ou produtos químicos por meio da utilização da biomassa: combustão, pirólise, gaseificação e liquefação de alta pressão (Kan, Strezov e Evans, 2016; Morais *et al.*, 2022; Tezer *et al.*, 2022; Hu e Gholizadeh, 2019; Scarsella *et al.*, 2020; Sharma, Pareek e Zhang, 2015). Dentre os diversos processos termoquímicos, a pirólise tem recebido bastante atenção devido não só a conversão da biomassa lignocelulósica por decomposição térmica de forma eficiente (Yogalakshmi *et al.*, 2022), como também por possuir um potencial considerável de redução das emissões de GEE (Roy e Dias, 2017; Uddin *et al.*, 2018), potencial negativo de carbono (Liu *et al.*, 2023) e geração de bioprodutos com alto valor agregado (Zadeh *et al.*, 2020).

A pirólise é definida como a decomposição térmica da biomassa em atmosfera não oxidante a temperaturas elevadas (Kan, Strezov e Evans, 2016; Yogalakshmi *et al.*, 2022; Zolfagharpour, Sharafati e Hosseinzadeh, 2024), gerando três produtos: líquidos (bio-óleo), sólidos (biocarvão ou “*biochar*”, palavra derivada do inglês que se tornou comum nessa área) e gases não condensáveis (CO_2 , CO , H_2 , CH_4) (Almeida *et al.*, 2022; Kan, Strezov e Evan, 2016; Miranda *et al.*, 2021; Safarian, Rydén e Janssen, 2022). Há também a pirólise oxidativa que degrada a biomassa na presença de oxigênio ou ar sem a necessidade de calor externo (Huang *et al.*, 2020). A concentração de oxigênio é suficientemente baixa para evitar efeitos significativos por reações de combustão no processo (Amutio *et al.*, 2012). Normalmente, a pirólise oxidativa é vantajosa para elevar a taxa de conversão e a produção de voláteis. Entretanto, a composição dos voláteis depende do tipo de material usado (Su *et al.*, 2012). Além disso, tem-se estudado sobre a pirólise catalítica, que consiste no emprego de um catalisador para elevar a quebra de materiais orgânicos em moléculas menores (Hassan *et al.*, 2020), sendo de grande interesse para otimizar a qualidade do bio-óleo (Aho *et al.*, 2010; Nguyen *et al.*, 2013; Heracleous, Lappas e Serrano, 2017). O foco deste trabalho é a pirólise tradicional, em atmosfera inerte.

Dependendo do tempo de residência, da taxa de aquecimento, do tamanho das partículas e da temperatura, a pirólise da biomassa pode ser categorizada em três tipos: lenta (convencional), rápida e *flash* (Kan, Strezov e Evans, 2016; Miranda *et al.*, 2021; Zafeer *et al.*, 2024). A pirólise lenta produz uma grande quantidade de sólidos, a rápida visa produtos líquidos, enquanto a *flash* gera mais gases (Miranda *et al.*, 2021), assemelhando-se com a gaseificação. Com o intuito de obter uma elevada eficiência energética por meio da pirólise da biomassa, diversos parâmetros que influenciam neste processo devem ser analisados: tipo de biomassa, tamanho da partícula, temperatura, pressão, tempo de residência do vapor, taxa de aquecimento, tipo de reator, tempo de reação, adição de catalisador, entre outros (Guedes, Luna e Torres, 2018; Yogalakshmi *et al.*, 2022; Tripathi, Sahu e Ganesan, 2016).

A temperatura é a variável mais significativa na pirólise, visto que impacta diretamente às extensões de decomposição da biomassa, influenciando, assim, a distribuição de produtos e o valor de aquecimento (Miranda, 2018). A pirólise pode ser realizada em ambientes atmosféricos (1 atm) ou a vácuo ($<0,1$ atm) (Miranda *et al.*, 2021). O tamanho das partículas de biomassa influencia não apenas nos processos de transferência de calor e massa, como também na degradação térmica da biomassa, a volatilização para constituintes de menor tamanho molecular e a decomposição térmica de produtos oleosos durante a pirólise (Kumar, Upadhyay e Mishra, 2022).

O reator é o elemento central do processo de pirólise. Diversos tipos de reatores têm sido utilizados na pirólise de biomassa: leito fixo, leito fluidizado, micro-ondas, vórtice, leito de transporte, cone rotativo, leito móvel, contínuo e vácuo (Bustan *et al.*, 2020; Hu e Gholizadeh, 2019; Miranda *et al.*, 2021; Neves *et al.*, 2020). Sendo assim, é perceptível que as condições operacionais afetam diretamente a eficiência e rendimento dos produtos da pirólise, sendo de extrema importância a constante verificação e controle para otimizar o processo conforme o objetivo desejado.

Vários pesquisadores têm realizado estudos com biomassas utilizando simulações computacionais com o objetivo de analisar detalhadamente os processos termoquímicos, prever rendimentos, analisar a viabilidade econômica, entender o comportamento da biomassa em diferentes condições operacionais e desenvolver novas tecnologias eficientes e sustentáveis (Safarian, Rydén e Janssen, 2022; Tangsathitkulchai, Punsuwan e Weerachanchai, 2019; Miranda, Maciel Filho e Maciel, 2019). As simulações de processos têm demonstrado ser ferramentas muito úteis para projetos e otimização de processos químicos. Dentre os diversos benefícios das simulações, destacam-se a facilidade de análise econômica e a suscetibilidade nas modificações das variáveis do sistema para observá-las (Zalazar-Garcia *et al.*, 2022a). Além

disso, as simulações computacionais proporcionam avaliações do processo de pirólise com variação nos parâmetros operacionais sem gastos, evitando riscos operacionais, resultando em um melhor entendimento de como algumas variáveis operacionais podem influenciar no rendimento dos produtos (Miranda, Maciel Filho e Maciel, 2019).

Diversos autores utilizaram o simulador COCO para simulações com o intuito de investigar os sistemas de gerenciamento de pirólise de biorresíduos e outros processos termoquímicos (Tangsathitkulchai, Punsuwan e Weerachanchai, 2019; Zalazar-Garcia *et al.*, 2022a; Rahman e Abir, 2019; Zalazar-Garcia *et al.*, 2022b; Moliner *et al.*, 2018; Santos *et al.*, 2022). Tangsathitkulchai, Punsuwan e Weerachanchai (2019) utilizaram o simulador COCO para realizar estudos de pirólise com cinco biomassas diferentes apresentando uma abordagem cinética. Zalazar-Garcia *et al.* (2022a) simularam a pirólise de 12 tipos de biorresíduos a 673, 773 e 873 K para indicar o desempenho correspondente: rendimento do produto, emissão de CO₂ e consumo de energia e água. Zalazar-Garcia *et al.* (2022b) realizaram uma análise exergoecológica e avaliação do ciclo de vida de resíduos agrícolas usando uma abordagem de simulação combinada. Rahman e Abir (2019) usaram o simulador COCO para prever a capacidade promissora de usinas termelétricas baseadas em casca de arroz. Moliner *et al.* (2018) estudaram o processo de gaseificação de biomassa neste mesmo simulador.

Tendo em vista o exposto, as simulações computacionais possibilitam explorar de maneira mais econômica e prática a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, reduzindo a necessidade de experimentos físicos e custos nas indústrias. Inclusive, fornece uma visão detalhada do processo por meio da criação de fluxograma com cada etapa necessária, facilitando os testes operacionais, contribuindo para o desenvolvimento de novas tecnologias que possam aprimorar os rendimentos dos produtos, melhorar a eficiência energética e reduzir ou minimizar os impactos ambientais. Assim, a simulação da pirólise com diferentes cenários e condições operacionais usando o bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima contribui para a inovação e soluções de problemas, como a falta de gerenciamento de resíduos/biomassas, permitindo a descoberta de soluções mais sustentáveis e economicamente viáveis para a produção de biocombustíveis de alto valor agregado. Portanto, o objetivo deste trabalho é simular o processo de pirólise do bagaço de cana de açúcar do estado do Maranhão, revisando conceitos importantes sobre este processo termoquímico, caracterização da biomassa e aspectos fundamentais sobre simulações computacionais de pirólise e os reatores que podem ser utilizados, com o intuito de fornecer uma visão ampla deste processo termoquímico de biomassa.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral realizar caracterizações do bagaço de cana-de-açúcar do estado do Maranhão e simulações computacionais do processo de pirólise desta biomassa, fazendo uso do simulador aberto COCO, avaliando os produtos gerados e as condições operacionais do processo.

2.2 Objetivos Específicos

- Revisão bibliográfica do processo de pirólise e seus produtos, biomassas e bagaço de cana-de-açúcar e suas caracterizações, possíveis reatores e simulação de processos;
- Realizar o preparo (secagem, moagem e peneiramento) e caracterização do bagaço de cana-de-açúcar e comparar os resultados obtidos com outras biomassas do estado do Maranhão;
- Simular o processo de pirólise a partir do bagaço de cana-de-açúcar pelo simulador aberto COCO;
- Avaliar e interpretar os resultados da simulação, comparando com dados da literatura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

É evidente a urgência da transição dos combustíveis fósseis para fontes de energias renováveis, combatendo o ritmo acelerado das alterações climáticas ocasionadas pelas elevadas emissões de GEE na atmosfera (Liu *et al.*, 2021), oriundas de diversos setores (energia, processos industriais, uso de produtos, agropecuária, uso da terra, mudança do uso da terra e florestas e gestão de resíduos) (Brasil, 2021). Em 2023, no Brasil, as emissões de GEE totalizaram 2,3 bilhões de toneladas de gás carbônico equivalente (GtCO_{2e}), considerando o potencial de aquecimento global ao longo de 100 anos, segundo o 5º Relatório de Avaliação (AR5) do IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change* – Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas) (*apud* BRASIL, 2024), contribuindo para as mudanças climáticas drásticas e desastres ambientais. Os combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) têm sido as principais fontes da matriz energética mundial e os maiores emissores de GEE. Para minimizar esses eventos prejudiciais ao meio ambiente, têm surgido diversas tecnologias, como

a pirólise, gaseificação, combustão, liquefação, fermentação e outras, que utilizam biomassa como matéria-prima para produção de biocombustíveis, destacando-se como opções atrativas para contribuir no abastecimento mundial de energia (Miranda *et al.*, 2021), diminuir os impactos ambientais e promover a sustentabilidade energética.

Conforme a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (2020), os biocombustíveis são “derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia”. Ao contrário dos combustíveis fósseis, cuja formação acontece faz milhões de anos, os biocombustíveis podem ser produzidos a partir de plantas, resíduos agrícolas, resíduos urbanos, que se renovam em ciclos curtos. A palavra “biocombustíveis” vem da junção do termo grego “*bio*”, que significa “vida” com o termo latino “*combustibile*”, que significa aquilo que tem a capacidade de queima, reagindo com o oxigênio e se tornando inflamável (Pereira, 2020).

A produção de biocombustíveis pode trazer benefícios para os setores econômico, ambiental e social. Dentre os benefícios econômicos, citam-se a geração de emprego e renda nos setores agrícolas, o estímulo à inovação tecnológica, o aumento da competitividade com redução dos custos energéticos e volatilidade dos preços e a diversificação da matriz energética global (Deitos *et al.*, 2024). Dentre os benefícios ambientais, pode-se citar a redução das emissões de GEE, melhoria da qualidade do ar, melhor aproveitamento dos resíduos agrícolas e florestais e a conservação da biodiversidade. Os benefícios sociais estão relacionados ao acesso à energia para as zonas isoladas, promoção da inclusão social e melhoria da saúde e educação (Rogowski, 2023). Assim, a produção de biocombustíveis apresenta-se como uma alternativa sustentável e estratégica para suprir as demandas energéticas globais, contribuindo não só com a redução dos impactos ambientais, como também para o fortalecimento econômico e desenvolvimento social. Por conseguinte, investir em tecnologia que visam a geração de biocombustíveis é um passo fundamental para um futuro mais sustentável.

3.2 BIOMASSA

A biomassa, material orgânico de origem vegetal ou animal (Dodić *et al.*, 2012; Lima, Santos e Monteiro, 2021), tem sido considerada uma das fontes mais promissoras para a produção de biocombustíveis, além da geração de calor e bioenergia, destacando-se devido à sua vasta disponibilidade, neutralidade em carbono (Wang *et al.*, 2020) e uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis, contribuindo para a redução das emissões de GEE, promoção de uma economia de baixo carbono e ampliação da matriz energética, conforme

previamente citado. A biomassa representa cerca de 8,55 % dentro da matriz energética brasileira, sendo o bagaço da cana-de-açúcar a principal fonte potencial para geração de energia elétrica (BRASIL, 2023).

Além disso, a composição das biomassas também é atraente, uma vez que é estruturada por três componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina (Jaffar, Nahil e Williams, 2020; Jaroenkhasemmesuk *et al.*, 2022; Motta *et al.*, 2023) e pequenas frações de cinzas e extrativos (Kan, Strezov e Evans, 2016). Resíduos agrícolas, madeiras, recursos florestais, lavouras energéticas (Lee *et al.*, 2022; Leontopoulos e Arabatzis, 2021; Tun *et al.*, 2019) (Miranda, 2018), resíduos orgânicos industriais e domésticos, culturas energéticas e algas (Vieira *et al.*, 2020) são tipos de biomassas disponíveis, fonte de carbono mais viável atualmente.

A vantagem do uso de biomassas é a obtenção de subprodutos pela transformação química (Bittencourt e Young, 2023), por exemplo, biocarvão, bio-óleo e gases combustíveis por meio da pirólise e gás de síntese pelo processo de gaseificação, além da geração de energia elétrica (Karaj *et al.*, 2010). Dentre as matérias-primas disponíveis, a biomassa produzida pelas usinas de açúcar e álcool (bagaço de cana-de-açúcar) tem recebido destaque por conta da sua abundância (192 milhões de toneladas – safra 2023/2024) e seu grande potencial para a geração de energia e sustentabilidade ambiental (Ajala *et al.*, 2021), visto que não só aproveita resíduos agrícolas, como também reduz a emissão de GEE, diversifica a matriz energética e gera produtos de alto valor agregado.

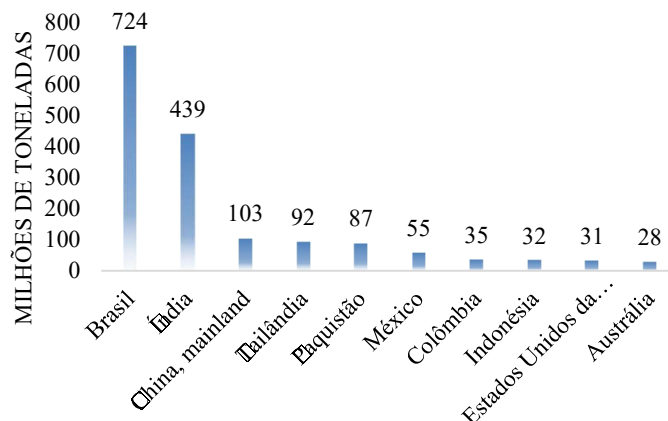
Com isso, o uso de biomassas, principalmente o de bagaço de cana-de-açúcar, não só aproveita um resíduo com alta geração na indústria sucroalcooleira, como também representa uma solução energética sustentável e promissora para a redução da dependência de combustíveis fósseis, além de contribuir com a transição para uma matriz energética mais limpa e com baixo impacto ambiental, consolidando-se como um pilar crucial para um futuro mais sustentável.

3.3 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

A cana-de-açúcar é uma das biomassas mais cultivadas no mundo, e foi introduzida no Brasil em 1532 por Martim Afonso de Sousa, adquirindo rapidamente uma demasiada importância no país. No início, seu polo principal de produção estava localizado na zona da mata nordestina, mas a produção cresceu consideravelmente no estado de São Paulo (Brasil, 2007), tornando-se, hoje, o maior produtor de cana-de-açúcar do país com 387,6 milhões de toneladas na safra de 2023/2024 (UNICA, 2024). O Brasil é o maior produtor mundial de cana-

de-açúcar desde 1980, produzindo cerca de 724 milhões de toneladas de cana-de-açúcar no ano de 2022 (Figura 1) (FAO, 2024).

Figura 1 – Maiores produtores do mundo de cana-de-açúcar



Fonte: Food and Agriculture Organization of the United Nations – FAO (2024).

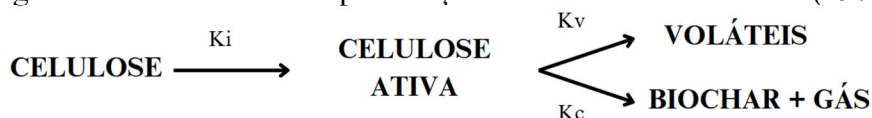
No estado do Maranhão, a produção de cana-de-açúcar vem crescendo com os anos e já atingiu cerca de 2,07 milhões de toneladas na safra de 2023/2024 (UNICA, 2024). O uso de um dos resíduos, bagaço da cana-de-açúcar, do processamento da cana-de-açúcar pela moagem para geração do caldo pode ser a resposta para os problemas energéticos (Shabbirahmed *et al.*, 2022), como a poluição do ar e aquecimento global.

O bagaço da cana-de-açúcar é um resíduo fibroso que consiste em celulose (32 – 45 %), hemicelulose (20 – 32 %), lignina (17 – 32 %), cinzas (1,0 – 9,0 %) e frações de extrativos (Arni, 2018; Yao *et al.*, 2015). A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n pode ser definida como um polissacarídeo linear por anéis de D-anidroglicopiranosose acoplados por ligações β -1,4-glicosídicas (Yogalakshmi *et al.*, 2022; Zhang e Lynd, 2004), sendo o principal componente da biomassa, e o que mais se destaca na parede celular do resíduo (Miranda, 2018; Shabbirahmed *et al.*, 2022). Comumente, a celulose se acumula em fibras tenazes e gera uma estrutura esquelética ao longo da parede celular, e as hemiceluloses e a lignina, que servem como agente de ligação, preenchem os vazios internos dessa parede (Yogalakshmi *et al.*, 2022). A celulose tem recebido bastante atenção de pesquisas para muitas aplicações, abrangendo papel, filmes, materiais de construção e revestimento, embalagens, materiais avançados, alimentos, cerâmica, tintas, cosméticos, medicamentos e eletrônicos flexíveis (Isik, Sardon e Mecerreyes, 2014; Motaung, 2021; Zhai *et al.*, 2018).

Na pirólise da celulose, a etapa principal acontece abaixo de 300 °C, que envolvem reações de decomposição e polimerização com a formação de compostos de baixa massa molar, como glicolaldeído, furano, hidroxiacetaldeído e ácido fórmico, além de liberar substâncias

como H₂O e CO₂ (Zheng *et al.*, 2016). Quando a temperatura atinge 300 a 400 °C, quantidades significativas de H e O são liberadas na forma de produtos gasosos ou voláteis orgânicos (Zhang *et al.*, 2021). O modelo Broido-Shafizadeh (Figura 2), desenvolvido por Broido e Nelson em 1975, explica o conceito de reações competitivas paralelas à cinética da pirólise da celulose. Esse conceito é amplamente aceito e consiste em uma etapa inicial da ativação da celulose, resultando em uma forma específica chamada “celulose ativa”. Depois dessa etapa, é relatada duas situações paralelas: uma que produz voláteis e outra que gera gases e resíduos sólidos (Bradbury, Sakai e Shafizadeh, 1979).

Figura 2 – Modelo de múltiplas reações de Broido – Shafizadeh (1975)



Fonte: Bradbury, Sakai e Shafizadeh (1979)

Na pirólise rápida, o levoglucosano é o principal produto obtido na decomposição térmica da celulose, e é definido como um composto oxigenado de anéis C5-6, apresentando rendimento que varia entre 20 e 60 % (Shen *et al.*, 2015). Durante o processo, a despolimerização e a ruptura das ligações 1,4-glicosídicas, em condições de altas temperaturas e tempos prolongados, levam a formação significativa de levoglucosano (Yogalakshmi *et al.*, 2022). Este produto costuma ter seu pico de produção entre as temperaturas de 300 – 400 °C (Ranzi *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2021).

A hemicelulose (C₅H₈O₄)_m (Nanda *et al.*, 2014), um heteropolissacarídeo da biomassa, é composta pela estrutura de β-1,4 xilopirranose, β glucanos, xiloglucanos, glucomanas, galactomananos e algumas quantidades de ácidos urônicos (Alokika *et al.*, 2021). A decomposição térmica da hemicelulose acontece com maior facilidade quando comparado com a celulose, sendo realizada em uma faixa de temperatura entre 220 e 315 °C (Yang *et al.*, 2007; Yogalakshmi *et al.*, 2022), decompondo e polimerizando, formando compostos de baixa massa molar, por exemplo, glicolaldeído, furano, hidroxiacetaldeído, ácido fórmico, H₂O e CO₂ (Zheng *et al.*, 2016).

A lignina [C₉H₁₀O₃(OCH₃)_{0,9-1,7}]_x, um polímero de fenilpropano, é o componente da biomassa lignocelulósica que proporciona rigidez, uma vez que possui cadeia complexa de álcoois aromáticos (Nanda *et al.*, 2014). A lignina decompõe-se em uma faixa de temperatura extensa, entre 140 a 600 °C, podendo ter certa decomposição em torno de 380 °C (Stefanidis *et al.*, 2014). A pirólise da lignina resulta em uma alta produção de biocarvão (37 – 47 %), devido aos seus anéis aromáticos serem muito estáveis e seu alto teor de carbono (Patwardhan, Brown

e Shanks, 2011; Raveendran, Ganesh e Khilar, 1996; Hosoya, Kawamoto e Saka, 2007; Yang *et al.*, 2007).

A celulose, hemicelulose e lignina são os principais macrocomponentes do bagaço de cana-de-açúcar. A celulose é uma fonte valiosa para a produção de bio-óleo com alto teor de levoglucosano. A hemicelulose gera uma grande quantidade de produtos gasosos. Enquanto a lignina, com sua estrutura complexa, é a responsável principal pela produção de *biochar*. Compreender o processo de pirólise de cada componente é fundamental não só para prever as distribuições e rendimentos dos produtos formados, como também otimizar a conversão termoquímica da biomassa em energia e em produtos de alto valor agregado.

3.4 PIRÓLISE

Pirólise é um processo de conversão termoquímica da biomassa que ocorre em elevadas temperaturas e usualmente na ausência de um agente oxidante, resultando na produção de *biochar* (sólido), bio-óleo (líquido) e produtos gasosos (CO_2 , CO, H_2 e CH_4) (Almeida *et al.*, 2022; Neves *et al.*, 2011; Ahmed *et al.*, 2018; Negrão *et al.*, 2021). Geralmente, o processo de pirólise acontece em temperaturas que variam de 300 a 700 °C, e as biomassas são submetidas às condições definidas pela taxa de aquecimento, temperatura, pressão e tamanho da partícula (Zalazar-Garcia *et al.*, 2022b). Entre os diversos processos termoquímicos, a pirólise se destaca devido a sua conversão eficiente de biomassa e sua capacidade de produzir combustíveis com elevado rendimento para serem utilizados em diversos motores (Miranda *et al.*, 2021). O pirolisador produz gases condensáveis e não-condensáveis, bem como produtos sólidos. O bio-óleo, na forma de vapor, é condensado a líquido. Ao mesmo tempo, o *biochar* e partículas sólidas geralmente são separados dos gases não-condensáveis por separadores tipo ciclones e filtros de mangas ou até mesmo na base do reator.

Na pirólise, o fornecimento de calor é essencial para elevar a matéria-prima até a temperatura de reação, o que faz com que o processo seja endotérmico (Potnuri *et al.*, 2022). Este processo é crucial para a conversão da biomassa em biocombustíveis, redução significativa do volume de resíduo e na produção de produtos de maior valor agregado (Stegen e Kaparaju, 2020).

A pirólise pode ser dividida em 3 classificações: lenta (convencional), rápida e *flash*.

A pirólise lenta, também chamada de carbonização (Yogalakshmi *et al.*, 2022) e de pirólise convencional, tem sido tradicionalmente usada para a produção de *biochar*, caracterizado pelo longo tempo de residência dos gases e sólidos, que pode variar de horas a dias (Kan, Strezov e Evans, 2016), baixas taxas de aquecimento (0,1 – 1 °C/s) e temperaturas

relativamente baixas, situando-se entre 300 – 500 °C (Miranda *et al.*, 2021; Zafeer *et al.*, 2024). Ao contrário da pirólise rápida, a liberação de produtos de vapor acontece lentamente, permitindo a interação contínua dos componentes na fase de vapor, ocasionando a geração de *biochar* (principal produto de interesse dessa pirólise) e líquidos adicionais (Tangsathitkulchai, Punsuwan e Weerachanchai, 2019).

Diferente da pirólise lenta, a pirólise rápida acontece em temperaturas mais altas (450 – 700 °C), menor tempo de residência (aproximadamente 20 s) e maiores taxas de aquecimento (1 – 200 °C/s). O bio-óleo é o produto que mais se destaca neste processo. Portanto, faz-se necessário que o tamanho das partículas de biomassa seja menor que 1 mm para otimizar o processo de transferência de massa e calor e obter maiores rendimentos de bio-óleo (Miranda *et al.*, 2021; Zafeer *et al.*, 2024).

A pirólise *flash* é caracterizada por taxas de aquecimento ainda mais altas (> 1000 °C/s), com temperaturas maiores que 800 °C, e tempos de residência mais curtos (1 s) (Miranda *et al.*, 2021), visando a produção de gases não-condensáveis (H₂, CO, CO₂ e CH₄) (Tangsathitkulchai, Punsuwan e Weerachanchai, 2019), aproximando-se muito do processo de gaseificação, apesar de não utilizar um agente gaseificante.

Entre todas as pirólises citadas, a rápida é considerada a mais atraente, produzindo majoritariamente o bio-óleo, também denominado como óleo de pirólise, que é uma mistura líquida orgânica marrom escura, que normalmente retém uma quantidade significativa de água, além de diversos compostos orgânicos, como ácidos, alcenos, álcoois, cetonas, aldeídos, fenóis, éteres, ésteres, açúcares, furanos, compostos de nitrogênio e oxigênio e partículas sólidas (Jaroenphasemmesuk *et al.*, 2022; Kan, Strezov e Evans, 2016). O bio-óleo é comumente utilizado para gerar produtos químicos, como fenóis para a produção de resinas, aditivos em indústrias farmacêuticas, fertilizantes e agente aromatizantes (por exemplo, o glicolaldeído, nas indústrias alimentares) (Kan, Strezov e Evans, 2016). A obtenção do bio-óleo tem recebido cada vez mais atenção, uma vez que pode ser transformado em biocombustíveis avançados (por exemplo, óleo vegetal hidrotratado, biopetróleo, biocombustíveis de aviação e bioetanol) (Jaroenphasemmesuk *et al.*, 2022).

O *biochar* ou biocarvão, denominado também como carvão vegetal, é um produto sólido da pirólise da biomassa (Weber e Quicker, 2018), que tem ganhado cada vez mais destaque devido suas propriedades, como elevado teor de carbono e capacidade de troca catiônica, grande área de superfície específica e estrutura estável (Wang e Wang, 2019), alta porosidade, baixa densidade aparente e pH neutro (Zafeer *et al.*, 2024). É gerado durante a degradação térmica da biomassa em temperaturas entre 300 e 1.000 °C (Cao *et al.*, 2022;

Verheijen *et al.*, 2010). As aplicações potenciais do *biochar* abrange a melhoria da fertilidade do solo pelo efeito da calagem, enriquecimento em matéria volátil e aumento do volume dos poros, além do sequestro de carbono devido ao teor de carbono e cinzas (Tomczyk, Sokołowska e Boguta, 2020), e combustível sólido em caldeiras para a geração de energia. Após o pré-tratamento catalítico, o biocarvão pode ser utilizado para a produção de carvão ativado, nanotubos de carbono e frações gasosas (Zaman *et al.*, 2017). Também é usado no cultivo de cogumelos e tratamento de águas residuais (Miranda *et al.*, 2021). O tipo de biomassa e as condições operacionais da pirólise influenciam nas propriedades químicas, físicas e mecânicas do *biochar* (Kan, Strezov e Evans, 2016). Para o caso do bagaço de cana-de-açúcar, fatores como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência influenciam na produção do *biochar*, sendo que temperaturas elevadas reduzem seus teores (Iwuozor *et al.*, 2022).

Os gases pirolíticos consistem em uma mistura de hidrogênio (H_2), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos gasosos, e pequenas quantidades de outros gases, por exemplo, amônia (NH_3), óxidos de nitrogênio (NO_x) e óxidos de enxofre (SO_x) (Kan, Strezov e Evans, 2016; Yogalakshmi *et al.*, 2022). Esses gases podem ser queimados para fornecer energia térmica no pirolisador (Miranda *et al.*, 2021).

Diversos parâmetros afetam a conversão termoquímica da biomassa durante a pirólise, como composição da matéria-prima e suas características físico-químicas e parâmetros operacionais, como temperatura e pressão, tempo de residência sólida na zona de reação, taxa de aquecimento, ambiente de reação, tamanho da partícula e teor de umidade da biomassa (Yogalakshmi *et al.*, 2022; Renzi, 2017), que por sua vez afetam não só o tempo de conversão, como também a distribuição e a qualidade dos produtos (Renzi, 2017).

A temperatura de reação no processo de pirólise influencia significativamente na distribuição e rendimento dos produtos, indicando que temperaturas mais altas proporcionam um maior rendimento de bio-óleo e gás, ao passo que temperaturas mais baixas aumentam o rendimento do *biochar* (Potnuri *et al.*, 2023). Comumente, a concentração máxima de bio-óleo é alcançada a uma faixa de 400 – 550 °C, diminuindo posteriormente com o aumento de temperatura. Acima de 600 °C, o bio-óleo e produtos sólidos são convertidos em gás por conta das reações de craqueamento secundário (Kan, Strezov e Evans, 2016). Conforme Miranda (2021), a pirólise pode ser realizada não só em ambientes atmosféricos (1 atm) como também a vácuo (menos de 0,1 atm). Na pirólise a vácuo, as biomassas se decompõem em fragmentos primários, que são rapidamente extraídos do reator por meio de uma bomba a vácuo e alguns autores já avaliaram a pirólise neste tipo de reator para a produção de bio-óleo e *biochar* com ótimas características e diversas aplicações. Garcia-Pérez *et al.* (2002) produziram, através da

pirólise a vácuo, um bio-óleo com baixo teor de cinzas e viscosidade, apresentado um alto poder calorífico e baixo teor de materiais insolúveis em metanol. Carrier *et al.* (2012) geraram o carvão de pirólise a vácuo com uma superfície levemente ácida, podendo ser considerado uma correção de solo altamente vantajosa, visto que eleva a capacidade de retenção de nutrientes e água do solo, pois possui alta capacidade de troca catiônica e alta área de superfície. Além disso, é uma excelente fonte de macro e micronutrientes benéficos para plantas, apresentando níveis baixos de elementos tóxicos.

Para maximizar o rendimento de cada produto gerado no processo de pirólise e decidir quais são as etapas viáveis, faz-se necessário realizar caracterizações da biomassa utilizada, que neste trabalho é o bagaço de cana-de-açúcar. Esta caracterização pode incluir análises imediata que indica os teores de umidade, voláteis, cinzas totais e carbono fixo (Assefaaragaw, 2016; Camargo *et al.*, 2020), elementar que determina os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, cloro e enxofre (Nagarajan e Prakash, 2021; Wang *et al.*, 2020), granulométrica que oferece informação da distribuição dos tamanhos das partículas (Castro, Celeri e Barañano, 2019), poder calorífico que indica quantidade de energia gerada a partir da queima (Junio *et al.*, 2018; Neiva, Furtado e Finzer, 2018; Sheng e Azevedo, 2005), análise bioquímica que determina o teor de celulose, hemicelulose e lignina (Sahoo *et al.*, 2022; Tanger *et al.*, 2013), entre outras. Estas análises são cruciais para tomadas de decisão das condições operacionais para otimização do processo e um possível alcance de maiores rendimentos dos produtos, além de ser de importância significativa para dados de entrada nos programas (COCO, *Aspen Plus*, *EMSO*, entre outros), visto que através dos fluxogramas e das condições operacionais determinadas, é possível também prever essas características e a viabilidade com a eficiência do processo.

3.5 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Uma metodologia que tem atraído crescente interesse para a modelagem do processo de pirólise de biomassa é o uso de um simulador de processos que seja mais flexível em relação ao *layout* de processos, além da adaptabilidade de análise, projeto e otimização de processos (Tangsathitkulchai, Punsuwan e Weerachanchai, 2019). Na atualidade, há diversos programas para simulação de processos químicos, sejam eles comerciais ou privados, como *Aspen Plus*, *Aspen Hysys*, *Pro II*, *ChemCAD* ou de código aberto, como *COCO* e *ChemSep* (simulador de colunas de destilação, de absorção e das operações de extração) (Martínez-Díaz *et al.*, 2022). O simulador *COCO* possui um extenso banco de dados de componentes químicos e uma variedade de utilidades capazes de lidar com quase todos os processos de engenharia química

(Alqaheem e Alobaid, 2024), abrangendo diversas operações unitárias (trocadores de calor, bomba, reatores, compressores) e pacote de reações para sustentar os modelos simples de conversão, equilíbrio, CSTR (*Continuously Stirred Tank Reactor* – reator contínuo de tanque agitado) e minimização de Gibbs (Moliner *et al.*, 2018). Com isso, neste trabalho, o simulador COCO foi utilizado para simular o processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar do estado do Maranhão, com uma abordagem cinética, a fim de determinar as melhores condições operacionais do processo e prever os rendimentos e distribuição dos produtos gerados.

Tangsathitkulchai, Punsuwan e Weerachanchai (2019) utilizaram o simulador COCO para realizar estudos de pirólise com cinco biomassas diferentes (casca de palma, casca de coco, torta de palmiste, resíduo de polpa de mandioca e semente de fruta *longan* – “olho de dragão”) apresentando uma abordagem cinética, contribuindo significativamente para o campo da pirólise da biomassa com o uso de parâmetros cinéticos e previsão de rendimentos de produtos. No entanto, o trabalho utiliza a taxa de reação expressa em função da fração molar (1/s), alterando assim a unidade da taxa de reação expressa em termos de concentração ($\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}$). O trabalho mostrou que o rendimento do carvão para todas as biomassas tende a diminuir com o aumento da temperatura atingindo um valor médio constante de 32 % a 800 °C. Em contrapartida, os rendimentos dos produtos gasosos e líquidos tendem a aumentar gradativamente na faixa de temperatura de 300 a 400 °C, tornando-se constante em temperaturas maiores. O rendimento mássico líquido das biomassas variou entre 42 e 54 %. Além disso, o trabalho contempla como o efeito da temperatura de pirólise influencia na taxa de reação, mostrando que esta aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura.

Zalazar-Garcia *et al.* (2022a) simularam a pirólise de 12 tipos de biorresíduos a 673, 773 e 873 K para indicar o desempenho correspondente: rendimento do produto, emissão de CO₂ e consumo de energia e água. Os resultados indicaram que a temperatura influencia significativamente nos rendimentos dos produtos, favorecendo a produção de líquidos em temperaturas mais baixas (673 K) e a produção de gases em temperaturas mais altas (873 K). Novamente, mais um trabalho demonstrando que o rendimento do *biochar* aumenta com a diminuição da temperatura. A pesquisa mostra a relação inversa entre o consumo de água e a temperatura de operação. O estudo destaca a importância do processo termoquímico para a valorização dos resíduos, frisando a crescente preocupação ambiental e a necessidade de soluções inovadoras para a sustentabilidade. Zalazar-Garcia *et al.* (2022b), dando sequência nestas avaliações, realizaram um estudo detalhado sobre a pirólise lenta de 12 resíduos agroindustriais, realizando uma análise exergoecológica e avaliação do ciclo de vida dos resíduos, usando uma abordagem de simulação combinada. Os resultados indicaram que o

simulador COCO previu adequadamente os rendimentos dos produtos, variando conforme a temperatura, com o gás obtendo maior rendimento a 873 K (56,3 %) e o *biochar* maximizado a 673 K (53,7 %). Os autores demonstraram que uma maior demanda exergoenergética foi registrada para fontes não renováveis (combustíveis fósseis) em relação aos biorresíduos, identificando impactos ambientais dos resíduos em diversas categorias: carcinogênicos, inorgânicos respiratórios, radiação, camada de ozônio, ecotoxicidade, acidificação, uso do solo e combustíveis fósseis.

Rahman e Abir (2019) usaram o simulador COCO para prever a capacidade promissora de usinas termelétricas baseadas em casca de arroz em quatro cidades de Bangladesh. Utilizando o simulador COCO, os autores modelaram o sistema de geração de energia, permitindo uma análise detalhada das condições operacionais. Os autores fundamentam sua simulação no ciclo de reaquecimento de Rankine. O calor gerado é utilizado para ativar diversos esquemas de ciclos térmicos, incorporando tecnologias como recuperação de calor e o emprego de ciclos híbridos de combustível duplo para elevar a eficiência geral. A simulação mostrou que é possível gerar entre 10 e 50 MW de eletricidade nas cidades. Assim, este estudo destaca a importância do uso da casca de arroz como fonte de energia renovável na busca por soluções energéticas eficazes em Bangladesh.

Moliner *et al.* (2018) estudaram o processo de gaseificação de poda de macieiras no simulador COCO, incluindo a operação unitária *Matlab* (fizeram os cálculos em *Matlab* e introduziram no simulador COCO) para que fosse possível o cálculo de reações heterogêneas de equilíbrio. O modelo se apresentou como uma ferramenta rápida e eficaz para avaliar o efeito da modificação de uma variável e seu impacto no processo geral de gaseificação de forma eficiente sem custos. A eficiência da gaseificação aumentou com o aumento da temperatura e a diminuição da razão de equivalência. Temperaturas acima de 800 °C foram identificadas como ideais para maximizar a conversão de gás da poda de macieiras, alcançando valores de 74 %.

O simulador COCO contempla um conjunto de operações unitárias: separador/misturador de correntes, trocadores de calor, compressores, bombas e reatores. Ademais, possui um pacote de reação que suporta modelos de conversão simples, equilíbrio, CSTR, minimização de Gibbs e reator de fluxo pistonado (Moliner *et al.*, 2018). O misturador de correntes tem como função combinar dois ou mais fluxos de entrada em uma única saída. O trocador de calor realiza a transferência de calor de um fluxo quente para um frio. Já o separador *flash* permite a separação do fluxo de entrada em vapor e fases restantes. O ciclone é responsável por separar os componentes sólidos da corrente gasosa. O aquecedor ou resfriador altera a temperatura de um fluxo, sendo crucial especificar a temperatura de saída ou o serviço

de aquecimento (pode ser especificado diretamente ou por meio de um fluxo de entrada de energia) (COCO – HELP, 2025).

No simulador COCO, é possível operar cinco tipos de reatores: reator de equilíbrio, reator de conversão fixa, reator de minimização de Gibbs, reator PFR (*Plug Flow Reactor* – reator de fluxo pistonado; reator tubular) e reator CSTR, sendo todos de modelo simplificado que apresentam características específicas que os tornam adequados para distintas aplicações.

O reator de equilíbrio calcula simultaneamente o equilíbrio de fase e o equilíbrio reativo e as reações só ocorrem se a fase estiver especificada. O reator de conversão fixa é um modelo no qual a extensão ou conversão de uma ou mais reações são determinadas. Ademais, as reações podem ser tratadas em série ou em paralelo. O reator de minimização de Gibbs é um modelo para o qual o equilíbrio da reação é calculado ao minimizar a energia livre de Gibbs ou maximizar a entropia em condições especificadas (temperatura, pressão ou serviços térmicos). O reator PFR é um modelo de reator unidimensional, no qual, ao longo do reator, a concentração, temperatura e velocidade da fase reativa permanecem constantes na seção transversal, sem que aconteça retromistura. Este reator é monofásico e sua fase deve ser especificada. Por fim, o CSTR é um reator de mistura que suporta tanto reações de equilíbrio como reações cinéticas. Para reações cinéticas homogêneas, faz-se necessário definir o volume do reator. No caso de reações heterogêneas, deve-se informar a massa do catalisador ou calcular a partir da densidade e do volume do catalisador. Os reatores possuem uma entrada e uma saída, sendo necessário atribuir um pacote de reações ao reator antes do seu funcionamento, exceto o reator de minimização de Gibbs, que além de atribuir esse pacote, também opta em definir diretamente os compostos reativos (COCO – HELP, 2025).

O simulador COCO apresenta algumas características que limitam a implementação de alguns tipos de modelos cinéticos no processo de pirólise: Componentes sólidos são restritos a fase sólida, não participando de reações que acontecem na fase vapor. Ademais, o reator CSTR é monofásico, exigindo a definição de uma única fase de operação (COCO – HELP, 2025). Características como essas impedem que, em reações cinéticas que ocorrem em fase vapor, a pirólise dos componentes lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) do bagaço de cana-de-açúcar aconteça em fase vapor, por ter reagentes sólidos, sendo transformados em vapores.

Vários autores têm estudado a implementação de modelos cinéticos da pirólise de biomassa. O modelo de reação cinética de Peters *et al.* (2017) foi desenvolvido para representar a pirólise de biomassa lignocelulósica (madeira de faia – semidura), considerando seus principais constituintes: celulose, hemicelulose e lignina. O modelo foi implementado no

simulador *Aspen Plus*, utilizando 149 reações individuais que representam os processos de volatilização, decomposição e recomposição da pirólise de biomassa. Dessa forma, o modelo de reação proposto mostrou-se adequado para o processo de pirólise rápida da madeira de faia, obtendo o melhor rendimento de bio-óleo (69,78 %) com a temperatura de 520 °C, e produzindo 18,81 % de gases e 11,39 % de *biochar*. Safarian, Rydén e Janssen (2022) desenvolveram dois novos modelos de simulação com duas abordagens distintas para pirólise: uma de equilíbrio termodinâmico e outra em cinética. Os resultados indicaram que o modelo cinético se destaca por oferecer previsões mais precisas deste processo termoquímico. Entre as biomassas utilizadas (madeira de faia, serragem de pinho, palha de arroz, casca de madeira e bagaço de cana-de-açúcar), o bagaço de cana-de-açúcar apresentou, para o modelo cinético, um rendimento de 53 % de bio-óleo, 20,7 % para *biochar* e 26 % para gás de síntese. Ambos os modelos foram aplicados na temperatura de 500 °C. Faravelli *et al.* (2010) abordaram a pirólise da lignina e das biomassas, fornecendo uma compreensão mais aprofundada de mecanismo de desvolatilização e das espécies voláteis liberadas. O modelo cinético proposto incluiu cerca de 100 espécies moleculares e radicais em 500 reações elementares e concentradas, provando ser capaz de descrever a desvolatilização de diferentes ligninas.

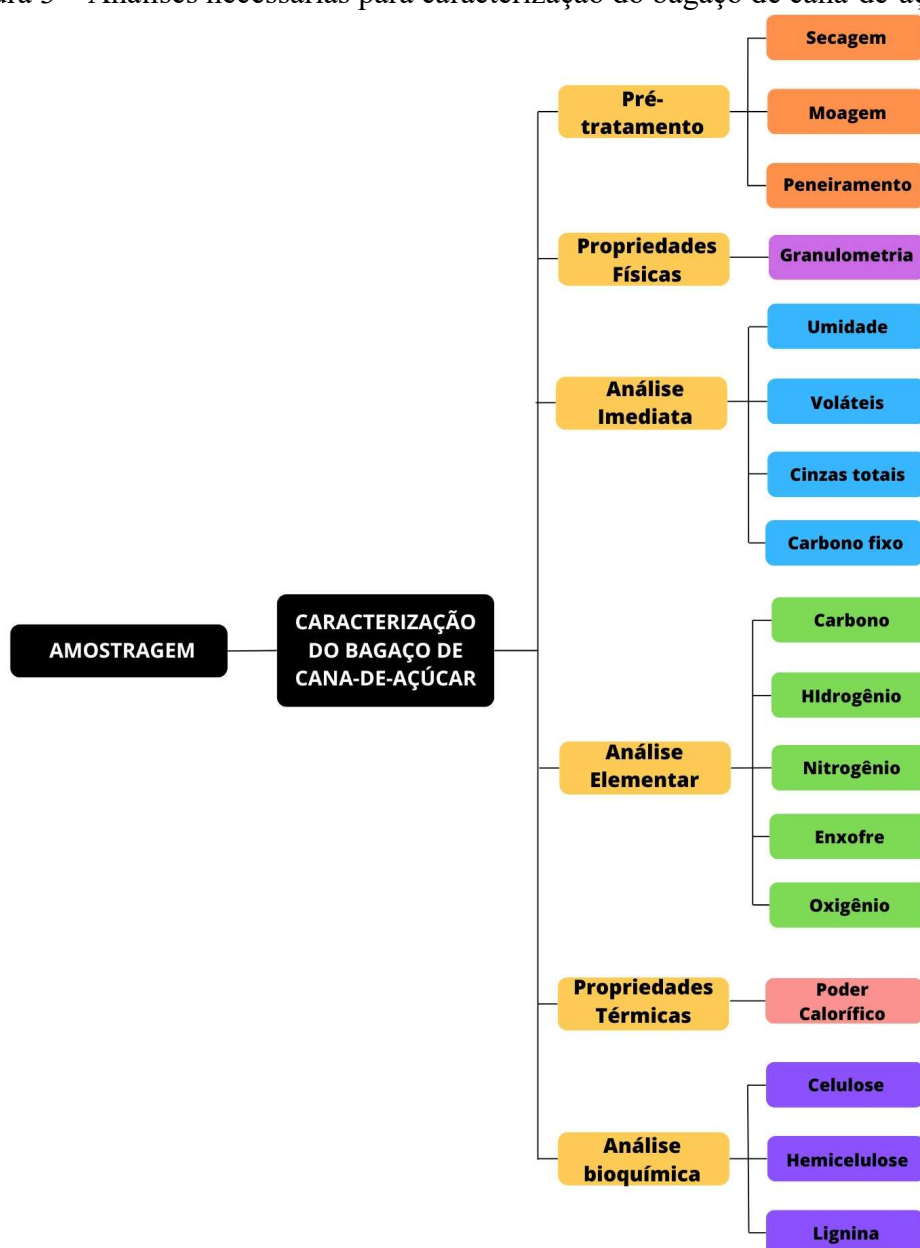
Humbird *et al.* (2017) apresentam um modelo de reator de pirólise rápida de biomassa com reações cinéticas detalhadas e dinâmica de fluidos unidimensional que foi implementado em um ambiente de modelagem orientado a equações (*Aspen Custom Modeler*). O modelo detalhado do reator foi integrado em uma simulação de um processo maior no *Aspen Plus* e foi estável para diferentes matérias-primas (madeira macia, palha de milho e capim-rabo-de-raposa) em uma faixa de temperaturas do reator, possibilitando uma análise mais abrangente e precisa do processo. O modelo é fundamentado em um mecanismo cinético de múltiplas etapas, inspirado no estudo de Corbetta *et al.* (2013), Ranzi *et al.* (2008) e Calonaci *et al.* (2010). Este modelo envolve a decomposição dos seus componentes lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina), permitindo prever com maior precisão a composição dos produtos gerados. Cada um destes componentes possui um conjunto de reações específicas durante o processo, contribuindo para a formação de gases, líquidos e sólidos. Os resultados do modelo indicam uma boa concordância com os dados experimentais e que o modelo é capaz de prever a produção de bio-óleo, gás e carvão vegetal sob diversas condições de temperatura e composição da biomassa. Para a madeira macia, os rendimentos foram, aproximadamente de 61 % de bio-óleo, 31 % de gases de pirólise e 6,6 % de *biochar*, concordando com toda a literatura restante na área de pirólise de biomassa lignocelulósica.

Com esta revisão bibliográfica, tornou-se viável a aplicação de modelos cinéticos em reatores CSTR utilizando o simulador COCO, demonstrando as limitações existentes, fazendo com que o estudo fosse realizado em fase sólida devido às limitações do simulador. Para exemplificar, foi implementado o modelo de Humbird *et al.* (2017), permitindo realizar diversas observações operacionais relacionadas à simulação do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar do estado do Maranhão.

4 METODOLOGIA

A metodologia empregada neste estudo compreende duas etapas fundamentais: a caracterização do bagaço de cana-de-açúcar e a simulação computacional do processo de pirólise usando esta biomassa como matéria-prima. Entre as análises realizadas, destacam-se a granulometria, análise imediata, análise elementar, além de análises físicas, térmicas e bioquímicas. As análises consideradas para este trabalho estão descritas de forma mais detalhada na Figura 3.

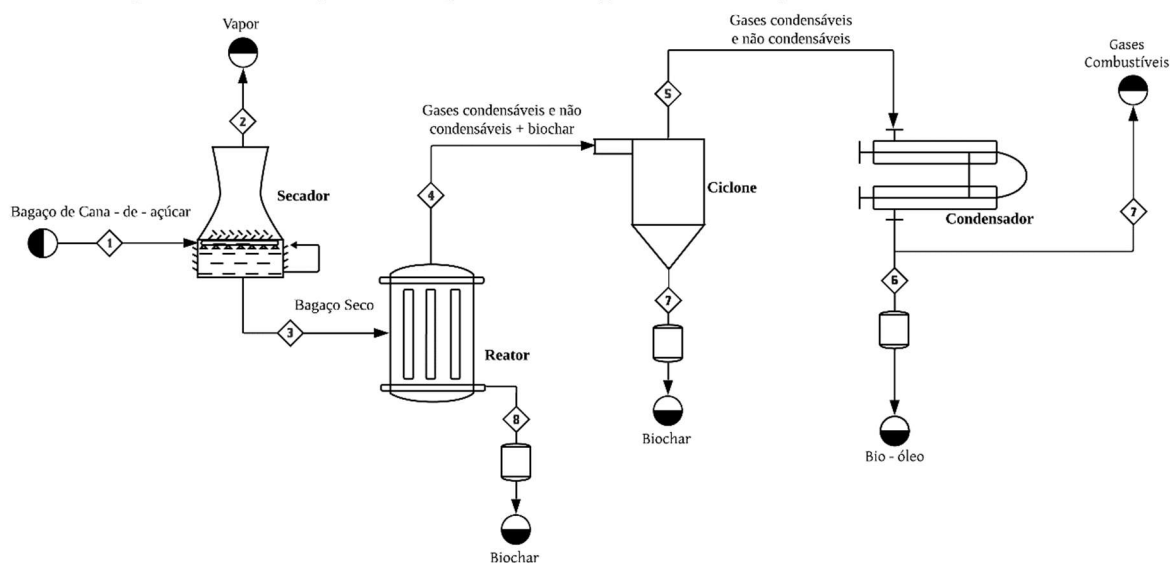
Figura 3 – Análises necessárias para caracterização do bagaço de cana-de-açúcar



Fonte: elaborado pela própria autora.

Após a caracterização, foi desenvolvido o modelo do processo de pirólise utilizando o simulador COCO (versão 3.8). Esta etapa visa simular o processo termoquímico, observar o comportamento da biomassa e prever a distribuição dos produtos (*biochar*, bio-óleo e gases não condensáveis). A Figura 4 mostra o fluxograma com as etapas essenciais do processo estudado neste trabalho.

Figura 4 – Fluxograma do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar



Fonte: elaborado pela própria autora.

Conforme demonstrado, neste trabalho, a caracterização do bagaço de cana-de-açúcar é de extrema importância, pois permite fornecer os dados de entrada no simulador de processos e permite compreender as principais caracterizações realizadas quando se lida com uma biomassa na indústria, considerando todas as operações unitárias necessárias e todos os fenômenos de transferência de momento, calor e massa. Assim, de forma resumida, esta metodologia aborda a forma como o processo de pirólise acontece: primeiramente, a biomassa é seca, com uma corrente de gás quente seco, simulando um secador convectivo (objetivando um processo que seja eficiente na indústria), entra no reator de pirólise e gera *biochar* e gases condensáveis e não condensáveis, que são arrastados para o restante da planta química, passando por ciclones para separação do *biochar*, os gases remanescentes são condensados posteriormente para gerar o bio-óleo. Considerando que este processo ocorra em um leito fluidizado ou em uma planta contínua, mesmo em leito fixo, separando o *biochar* e encaminhando o restante para o condensador para recuperar o bio-óleo (transformação da fase vapor para fase líquida), aquilo que não condensar, serão os gases não condensáveis, sendo considerados gases combustíveis, sendo aplicados para diversos fins nas indústrias, conforme

previamente mencionado. Após o ciclone, também pode haver filtros de mangas, para recuperar qualquer sólido que ainda tenha sido arrastado durante o processo.

Em sequência, primeiramente serão demonstradas as metodologias de amostragem, caracterização do bagaço de cana-de-açúcar e simulações do processo de pirólise desta biomassa.

4.1 AMOSTRAGEM

A amostragem do bagaço de cana-de-açúcar utilizado neste trabalho foi realizada em uma usina do estado do Maranhão. O material foi coletado diretamente do pátio da usina, onde é colocado após o processo de moagem da cana-de-açúcar. As amostras foram acondicionadas em caixas de isopor para evitar acúmulo de umidade e contaminantes. Após a coleta, o material foi transportado para o Laboratório de Pesquisa em Energias Renováveis, Análises e Tecnologias Ambientais/Núcleo de Análise de Resíduos de Pesticidas (GERATA/NARP) no Centro de Ciências Exatas e Tecnologias (CCET) na Universidade Federal do Maranhão (UFMA), em que passou por uma série de etapas de preparo e caracterização, conforme são descritas neste trabalho.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

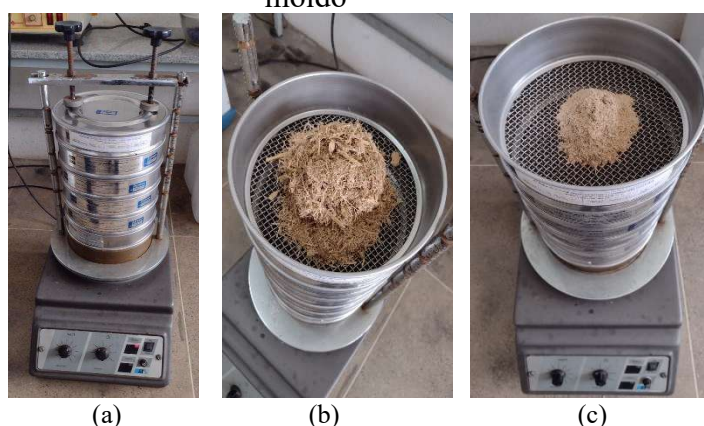
A caracterização do bagaço de cana-de-açúcar, que consiste em conhecer a composição e características físico-químicas, é crucial para as simulações computacionais do processo de pirólise, visto que determinar as características reais da matéria-prima utilizada garante que os resultados obtidos nas simulações sejam mais próximos da realidade. Além disso, a importância desta avaliação recai sobre a influência direta que a composição e características da biomassa têm neste processo termoquímico de pirólise. Dessa forma, a caracterização da biomassa utilizada consistiu em avaliar a granulometria, análise imediata, análise bioquímica e análise elementar. Vale ressaltar que as análises utilizadas na simulação foram análise imediata (apenas o teor de umidade) e análise bioquímica, determinando os teores de celulose, hemicelulose e lignina. O restante das caracterizações foi necessário para compreender como realizar uma caracterização global de biomassas e entender como estas características podem impactar em um processo termoquímico.

4.2.1 GRANULOMETRIA

Para evitar imprevistos no processo de pirólise, como entupimentos no leito do reator e interferência nos rendimentos dos produtos, necessita-se verificar a granulometria do bagaço de cana-de-açúcar ou de qualquer biomassa a ser utilizada. Desta forma, realizou-se a análise granulométrica antes e após a moagem, por meio do peneiramento, que é uma técnica de separação de materiais granulados de tamanhos diferentes, determinando a granulometria do material (Castro, Celeri e Barañano, 2019).

Para esta análise, foram utilizadas peneiras da série de Tyler de 5, 7, 10, 12, 18, 20, 25, 28, 35, 42, 60, 80, 115, 170, 250, 270 *Mesh*, juntamente com a bandeja inferior (fundo), variando de 4 mm até 0,053 mm. Cerca de 20 gramas de bagaço de cana-de-açúcar foram pesados e colocados na primeira peneira da série de Tyler (a maior peneira – 5 *Mesh*), sendo posteriormente tampada. Todas as peneiras foram fixadas em um agitador eletromagnético (Figura 5a), que tem capacidade de até seis peneiras simultaneamente, sem contar com o fundo. Assim, fez-se necessário realizar três etapas para contemplar as 16 peneiras. A base vibratória foi acionada por 20 minutos. Após este tempo, esperou-se 5 minutos para que houvesse o completo estabelecimento do pó nas peneiras inferiores, evitando erros por perda de massa na separação. Por fim, as peneiras foram pesadas para determinar a quantidade de bagaço de cana-de-açúcar retida em cada uma. O experimento foi realizado tanto com o bagaço bruto (Figura 5b) como bagaço moído (Figura 5c).

Figura 5 – (a) Agitador eletromagnético para granulometria; (b) Bagaço bruto; (c) Bagaço moído



Fonte: elaborado pela própria autora.

A porcentagem de massa retida em cada peneira foi calculada de acordo com a Equação

1.

$$\% \text{ massa retida na peneira} = \frac{\text{massa retida na peneira}}{\text{massa total de bagaço usado}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

O diâmetro médio de *Sauter* (d_{ps}), diâmetro da partícula cuja relação volume/superfície é a mesma para todas as partículas presentes na biomassa (Almeida *et al.*, 2019; Cremasco, 2018; Tannous *et al.*, 2013), foi determinado a partir da Equação 2. Esse diâmetro é o mais usado em sistemas particulados, transferência de calor e massa, catálise e cinética (Cremasco, 2018).

$$d_{ps} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i}{D_i} \right)} \quad \text{Equação 2}$$

Na qual, x_i é a fração de massa retida de bagaço na referida peneira e D_i é o diâmetro médio entre duas peneiras.

MODELOS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Além da avaliação granulométrica realizada, em escala industrial, é também comum adotarem modelos de distribuição granulométrica, que possam representar o comportamento do material e definir o sistema particulado como um todo. Neste sentido, em vez de considerar apenas um único tamanho de partícula, faz-se necessário conhecer a distribuição dos tamanhos das partículas, o que permite definir diâmetros médios que representam o comportamento de todos os tamanhos do material particulado utilizado (Frare *et al.*, 2000). O benefício destes modelos é a capacidade de quantificar diretamente a largura da distribuição do tamanho de partícula (Guo *et al.*, 2024).

Foram aplicados três modelos matemáticos: GGS, RRB e Sigmóide (Castro e Barañano, 2017; Cremasco, 2018; Frare *et al.*, 2000), para avaliar o que mais representava a distribuição granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar antes e após a moagem. A equação de GGS, criada na indústria de mineração metálica, é uma equação exponencial, apresentando o formato de uma função de potência, e o expoente n define a forma da curva. Quanto menor o valor de n , mais convexa é a curva e menor o conteúdo de partículas finas no material (Guo *et al.*, 2024).

O modelo RRB foi determinado para analisar os processos de fragmentação de carvão, e sua aplicação se expandiu em diversos ramos industriais (Colorado-Arango, Menéndez-Aguado e Osorio-Correa, 2021). A equação de RRB utiliza métodos estatísticos para caracterizar a distribuição do tamanho de partículas dos materiais. O parâmetro n na equação de RRB pode representar o índice de uniformidade da distribuição do tamanho de partículas. Valores elevados de n indicam uma distribuição do tamanho de partículas mais estreita e

uniforme (Guo *et al.*, 2024). Por fim, o modelo Sigmóide apresenta dois parâmetros ajustáveis: K e m . Mesmo com a praticidade destes modelos, a precisão dos ajustes depende da natureza do material e das faixas de tamanho (Colorado-Arango, Menéndez-Aguado e Osorio-Correa, 2021). Assim, para obtenção dos parâmetros dos modelos de distribuição granulométrica, fez-se necessário realizar a linearização dos três modelos (Tabela 1).

Tabela 1 – Modelos de distribuição granulométrica

Modelo	Distribuição granulométrica	Linearização
<i>Gates-Gaudin-Schuhmann</i> (GGS)	$X = \left(\frac{D}{K_{100}}\right)^n$	$\ln(x) = n \cdot \ln(D) - n \cdot \ln(K_{100})$
<i>Rosin-Rammler-Bennet</i> (RRB)	$X = 1 - e^{-\left(\frac{D}{D'}\right)^n}$	$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-x} \right) \right] = n \cdot \ln(D) - n \cdot \ln(D')$
<i>Sigmóide</i>	$X = \frac{1}{1 + \left(\frac{K_{50}}{D}\right)^m}$	$\ln \left(\frac{1-x}{x} \right) = m \cdot \ln(K_{50}) - m \cdot \ln(D)$

Fonte: elaborado pela própria autora.

Nas quais, para GGS:

X – Fração passante de sólidos;

D – Diâmetro médio das partículas para o X em questão;

Se $X = 1$, $D = K$ (ou D_{100});

K_{100} – Tamanho máximo das partículas correspondente a 100 % de subdimensionamento cumulativo;

n caracteriza a uniformidade do material;

Para RRB:

X – Fração passante de sólidos;

D – Diâmetro médio das partículas para o X em questão;

D' – Tamanho médio de partícula correspondente a 63,2 % do tamanho de distribuição cumulativa;

n caracteriza a uniformidade do material;

Para Sigmóide:

X – Fração passante de sólidos;

D – Diâmetro médio das partículas para o X em questão;

K_{50} – Tamanho máximo das partículas correspondente a 50 % de subdimensionamento cumulativo;

Se $X = 0,5$; $D = K$;

m caracteriza a uniformidade do material;

K , m , n e D' – parâmetros a serem ajustados aos dados experimentais, que são calculados através da linearização.

Castro *et al.* (2005) aplicaram as equações de GGS, RRB e Sigmóide para representar a distribuição granulométrica de um material sólido chamado celulignina, proveniente do pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar. Os autores verificaram que o modelo Sigmóide apresentou o melhor ajuste com $R^2 = 0,98$. Castro, Castilho e Freire (2016) realizaram estudos das distribuições de tamanho de partículas de tortas residuais de babaçu, canola, mamona e girassol para utilização como matérias-primas em processos fermentativos. Os autores utilizaram os modelos GGS, RRB e Sigmóide, e o último descreveu melhor a maioria dos materiais, apresentando o melhor ajuste para torta de babaçu ($R^2 = 0,93$), semente de mamona ($R^2 = 0,97$) e girassol ($R^2 = 0,97$).

4.2.2 ANÁLISE IMEDIATA

As normas ASTM D3175-20, ASTM-D3172-13(2021) e ASTM E1755-01 e os documentos NREL/TP-510-42621 e NREL/TP-510-42622 foram utilizados para a realização da análise imediata, que consiste no teor de umidade, voláteis, cinzas totais e carbono fixo. Essas normas e documentos foram utilizadas como base para as análises, trazendo mais confiança e padronização com os métodos padrões existentes na área. A análise imediata é muito usada para determinar a composição química da biomassa, oferecendo *insights* fundamentais sobre o processo de pirólise (Mariyam *et al.*, 2025).

TEOR DE UMIDADE

A verificação do teor de umidade, quantidade de água presente no bagaço de cana-de-açúcar, baseada no documento NREL/TP-510-42621, foi realizada utilizando uma estufa microprocessada de secagem, modelo 0317M-52, da marca *Quimis* (Figura 6), a 105 °C. Verificou-se a massa de amostra por meio de dois procedimentos: verificação da massa da amostra de 01 em 01 hora até a massa constante e após 24 horas. As etapas deste procedimento foram as seguintes, realizada em triplicata:

1. Ligou-se à estufa, e estabeleceu-se a temperatura de secagem (105 °C);
2. Para a temperatura estabilizar, esperou-se cerca de 10 minutos;
3. Com o auxílio da balança analítica, pesou-se um Becker de 250 mL;
4. Com a balança tarada, pesou-se cerca de 10 gramas de bagaço de cana-de-açúcar no Becker;
5. Em seguida, com o tempo de secagem estabelecido, colocou-se a amostra na estufa;
6. Retirou-se a amostra e deixou-a esfriar em temperatura ambiente em um dessecador;

7. Por fim, pesou-se novamente o Becker com o bagaço e registrou-se o resultado.

Para a avaliação de 01 em 01 hora, repetia-se esse procedimento a cada 01 hora até observar a massa constante, ou seja, sem demonstrar mais variações na pesagem. Para a avaliação de 24 horas, o procedimento cessava no item 7.

Figura 6 – Estufa microprocessada de secagem



Fonte: elaborado pela própria autora.

TEOR DE VOLÁTEIS

A determinação do teor de voláteis, baseada na norma ASTM D3175-20, consiste em determinar o teor de produtos gasosos, materiais voláteis presentes na biomassa, isto é, o teor de material que volatiliza quando a amostra de bagaço de cana-de-açúcar é submetida a altas temperaturas. O equipamento utilizado foi um forno mufla (modelo *HK 30*, marca *Linn Elektro Therm*) (Figura 7). Esta análise foi realizada em triplicata, utilizando-se cadinhos de porcelana.

Figura 7 – Forno mufla, modelo *HK 30*



Fonte: elaborado pela própria autora.

Para esta técnica, faz-se necessário a calcinação dos cadinhos, que foram submetidos à mufla por um período de 02 horas com a temperatura de 800 °C. Após este período, desligava-se a mufla e esperava-se por 30 minutos. Em seguida, retirava-se os cadinhos e submetia-os a um dessecador sob vácuo por 20 minutos. Depois de calcinados e com a balança tarada, pesavam-se os cadinhos. Prontamente, tarava-se a balança novamente e com o auxílio de uma espátula, adicionava-se cerca de 0,5 gramas de bagaço e registrava-se a sua massa. Os cadinhos com o bagaço de cana-de-açúcar foram submetidos a 950 °C por 7 minutos na mufla. Em

seguida, adicionava-se a amostra no dessecador, auxiliado por uma bomba de vácuo, e depois de 30 minutos, pesava-se a sua massa. Por fim, o cálculo para verificar a porcentagem de voláteis é dada pela Equação 3.

$$\% \text{ Voláteis} = \left[\left(\frac{B - C}{B - A} \right) \cdot 100\% \right] - \% \text{ Umidade} \quad \text{Equação 3}$$

Na qual:

A – Massa do cadinho calcinado;

B – Massa do cadinho com bagaço antes do aquecimento;

C – Massa do cadinho com bagaço após o aquecimento;

% Umidade – Teor de umidade presente no bagaço.

CINZAS TOTAIS

É importante verificar o teor de material inorgânico da biomassa, tanto o estrutural quanto o extrativo, como parte da composição total. Para determinar o teor de cinzas totais, utilizaram-se as normas ASTM E1755-01 e NREL/TP-510 42622. Para esta análise, em triplicata, foram utilizados 06 cadinhos de porcelana, que passam pela calcinação, utilizando a mesma metodologia do teor de voláteis, mencionado previamente. Assim, os mesmos equipamentos foram utilizados: forno mufla, balança analítica, dessecador e bomba de vácuo.

Após a calcinação dos cadinhos, pesava-se aproximadamente 0,5 gramas de bagaço de cana-de-açúcar e inseria-o nos cadinhos, que eram inicialmente aquecidos a partir da temperatura ambiente até 105 °C, mantendo-se por 12 minutos para que a umidade residual fosse eliminada. Prontamente, elevava-se a temperatura para 250 °C, por um tempo de 30 minutos. Depois, aumentava-se para 575 °C, permanecendo por 180 minutos. Para determinar o teor de cinzas, utilizou-se a Equação 4.

$$\% \text{ Cinzas totais} = \left(\frac{M_{\text{cinzas+cadinhos}} - M_{\text{cadinhos}}}{M_{\text{bagaço+cadinhos}} - M_{\text{cadinhos}}} \right) \cdot 100\% \quad \text{Equação 4}$$

Na qual:

M_{cinzas+cadinho} – massa em gramas do cadinho com cinzas após o cadinho ser submetido com bagaço ao aquecimento na mufla;

M_{cadinho} – massa do cadinho calcinado e tarado;

M_{bagaço+cadinho} – massa do cadinho com o bagaço antes de ser submetido ao aquecimento da mufla.

CARBONO FIXO

Determinou-se o teor de carbono fixo após a realização de todas as análises previamente citadas. Utilizando o documento ASTM-D3172-13(2021), obteve-se o teor de carbono fixo pela diferença na composição total pela análise imediata. Os valores utilizados para calcular o teor de carbono fixo são os teores médios de umidade, voláteis e cinzas totais, conforme a Equação 5.

$$\% \text{ Carbono fixo} = 100 \% - \text{Umidade}\% - \text{Voláteis}\% - \text{Cinzas totais}\% \quad \text{Equação 5}$$

4.2.3 ANÁLISE BIOQUÍMICA

A caracterização bioquímica contempla as análises do teor de celulose, hemicelulose e lignina, que são componentes essenciais da biomassa e influenciam diretamente no processo de pirólise. A análise foi realizada na Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB, em que foi determinado os teores de fibras e lignina, seguindo a metodologia de Detmann *et al.* (2021). Desta forma, fez-se necessário determinar o percentual de fibra insolúvel em detergente neutro (FDN), e o percentual de fibra insolúvel em detergente ácido (FDA). Ambos os experimentos foram baseados no uso de cadinhos filtrantes.

As etapas posteriores foram realizadas conforme descrito a seguir:

1. Usou-se uma balança analítica para pesar os cadinhos;
2. Acondicionaram-se os cadinhos filtrantes em forno mufla. A mufla foi aquecida lentamente até atingir a temperatura de 500 °C, mantendo sob esta condição por 02 horas;
3. Desligou-se a mufla e aguardou-se seu resfriamento, com o equipamento fechado;
4. Retiraram-se os cadinhos da mufla, lavando-os com um jato de água em sentido inverso ao da filtração (da base para o topo) e deixando-os secar na bancada;
5. A capacidade filtrante dos cadinhos foi avaliada submetendo-os ao seguinte teste: acondicionaram-se os cadinhos no suporte para filtração, sem ligar a bomba de vácuo. Adicionou-se 50 mL de água destilada e mediu-se o tempo necessário para a água fluir pelo cadinho apenas por gravidade, verificando um tempo de 180 segundos. Caso o tempo de filtração fosse inferior a 120 segundos, o cadinho deveria ser descartado. Caso o tempo ultrapassasse 240 segundos, deveria submeter o cadinho a um processo de limpeza (Mertens *et al.*, 2002). Após a limpeza, deve-se sempre repetir o teste e caso o cadinho não atendesse às especificações para análise, o mesmo deveria ser descartado;

6. Submeteram-se os cadinhos aprovados no teste de filtração em estufa não-ventilada a 105 °C por 16 horas;
7. Retiraram-se os cadinhos da estufa, acondicionando-os em dessecador, com máximo de 20 unidades por procedimento, e aguardando-os até atingirem a temperatura ambiente;
8. Pesaram-se os cadinhos e registrou-se a massa, que foi considerada como a massa da tara.

Extração

1. Pesou-se cerca de 0,8 g de amostra seca ao ar e acondicionou-se nos coletores universais, para o uso de autoclave. As amostras foram processadas em moinho de facas com peneira de porosidade de 1 mm;
2. Adicionou-se detergente neutro à temperatura ambiente, aos coletores universais. A relação detergente:amostra foi de aproximadamente 100 mL/g;
3. Adicionou-se α -amilase termoestável (*Lyquozime Supra 2.2.X*) na proporção de 500 μ L/amostra;
4. Acondicionou-se os coletores universais no equipamento, aqueceram-se até atingir a temperatura de 105 °C, mantendo por 01 hora. O tempo de extração foi contabilizado após a temperatura ser atingida;
5. Após o tempo de extração, desligaram-se os equipamentos. Ressaltam-se que os passos seguintes não devem ser realizados após o resfriamento das alíquotas. Dessa forma, a condução do método considerou a capacidade de condução do processo de filtração sem o resfriamento das alíquotas;
6. Acoplou-se o cadinho no suporte de filtração, e com o auxílio de água destilada quente (temperatura ≥ 90 °C), transferiu-se gradualmente o conteúdo do coletor universal para o cadinho. Durante a transferência, o vácuo estava desligado. Se o volume do cadinho for atingido, a transferência deve ser interrompida e o vácuo acionado para drenagem da solução. Logo após, o vácuo deve ser desligado e a transferência retomada. Repetiu-se o processo até a transferência quantitativa do coletor para o cadinho;
7. Com o vácuo desligado, lavou-se o resíduo com água destilada quente (temperatura ≥ 90 °C). Em seguida, acionou-se o vácuo para drenar. Repetiu-se esta etapa até que o material drenado não apresentasse mais espuma;

8. Com o vácuo desligado, aplicou-se um jato de acetona usando uma pisseta sobre o resíduo de forma a revolvê-lo. Ativou-se o vácuo para drenar. Este procedimento foi realizado por três vezes;
9. Levou-se os cadinhos com o resíduo à estufa não ventilada a 105 °C por 16 horas;
10. Retirou-se os cadinhos, submetendo-os em dessecador, máximo de 20 unidades por procedimento, e aguardou-se até atingir o equilíbrio com a temperatura ambiente;
11. Por fim, pesou-se os cadinhos e registrou-se a massa.

A avaliação da FDA foi conduzida sequencialmente à FDN, substituindo-se a solução de detergente neutro por solução de detergente ácido e omitindo-se a adição de α -amilase termoestável, seguindo os procedimentos semelhantes, não obstante considerando-se a descrição apresentada a seguir:

Para a extração em autoclave, o cadinho foi inserido contendo o resíduo da FDN no coletor universal. Adicionou-se sobre o cadinho a solução de detergente ácido na mesma proporção sugerida para a extração em detergente neutro (100 mL/g), sendo considerado a massa da amostra seca ao ar (ASA) e não do resíduo de FDN. Em seguida, o coletor foi fechado para a extração como descrito anteriormente. É importante destacar que a extração com detergente ácido não requer a adição de α -amilase. Ao final do processo de extração, abriu-se o coletor, suspendendo o cadinho sobre o mesmo e lavou-se seu exterior com água destilada quente (temperatura ≥ 90 °C), coletando a água da lavagem junto ao líquido contido no coletor. Acoplou-se o cadinho no suporte de filtração e realizou-se a transferência quantitativa.

O cálculo da concentração de fibra é dado pela Equação 6, Equação 7 e Equação 8.

$$F = (FB + F) - FB \quad \text{Equação 6}$$

$$\%F_{ASA} = \frac{F}{ASA} \cdot 100 \quad \text{Equação 7}$$

$$\%F_{ms} = \frac{\%F_{ASA}}{\%ASE} \cdot 100 \quad \text{Equação 8}$$

Nas quais:

F = massa da fibra insolúvel em detergente neutro ou ácido (g);

FB = tara ou massa do cadinho filtrante (g);

$\%F_{ASA}$ = percentual de fibra insolúvel em detergente neutro ou ácido com base na amostra seca ao ar;

ASA = massa de amostra seca ao ar (g);

$\%F_{ms}$ = percentual de fibra insolúvel em detergente neutro ou ácido com base na matéria seca;
 $\%ASE$ = percentual de “amostra seca em estufa”.

Após determinar o percentual de FDN e FDA, fez-se necessário realizar a hidrólise ácida do bagaço para determinar o teor de lignina. A hidrólise ácida pode ser conduzida em condições ácidas diluídas (baixas concentrações de ácidos) ou concentradas (altas concentrações de ácidos) (Hijazin, Simões e Silveira, 2010; Romero *et al.*, 2010). Geralmente, o ácido sulfúrico é o mais utilizado na hidrólise de resíduos lignocelulósicos (Larsson *et al.*, 1999; Świątek *et al.*, 2020; Wolfaardt *et al.*, 2021), por conta do seu baixo custo, baixa corrosividade e toxicidade, além de apresentar uma alta eficiência em relação aos outros ácidos (Oriez, Peydecastaing e Pontalier, 2019).

As etapas posteriores foram realizadas conforme descrito a seguir:

1. As amostras foram extraídas em detergente ácido e para isso, a análise das amostras pelo método de hidrólise se inicia por meio da obtenção do resíduo insolúvel em detergente ácido em cadinho filtrante;
2. Colocou-se o cadinho filtrante, contendo o resíduo insolúvel, em detergente ácido, em um coletor universal e adicionou-se pequena quantidade da solução de ácido sulfúrico, apenas o suficiente para umedecer o resíduo. Homogeneizou-se o conteúdo com auxílio de bastão de vidro com o intuito de quebrar todos os grumos e garantir que o ácido entrasse em contato com todas as partículas da amostra até que esta adquirisse consistência pastosa. O bastão de vidro deve permanecer no cadinho e foi utilizado um bastão para cada alíquota;
3. Adicionou-se a solução de ácido sulfúrico até preencher a metade da altura interna do cadinho. Após 30 minutos, homogeneizou-se novamente o material. Adicionou-se mais ácido para assegurar o nível equivalente à metade da altura interna do cadinho. Manteve-se nessas condições por mais 2,5 horas;
4. Removeu-se o cadinho do coletor universal e o acoplou no suporte de filtração. Acionou-se o vácuo e drenou-se todo o ácido sulfúrico;
5. Iniciou-se o processo de lavagem com água destilada quente (Temperatura ≥ 90 °C). Começou-se pelo bastão de vidro, garantindo que todos os resíduos aderidos ao bastão fossem retidos no interior do cadinho. Posteriormente, lavou-se a parte externa do cadinho para eliminar todo ácido aderido na vidraria;
6. Para a lavagem interna do cadinho: com o vácuo desligado, limpou-se as paredes internas e o resíduo com água destilada quente (temperatura ≥ 90 °C). Cuidou-se para

que não transbordasse. Ativou-se o vácuo e drenou-se. Repetiu-se o processo até que todo o ácido fosse retirado;

7. Colocou-se os cadinhos com o resíduo à estufa não ventilada a 105 °C por 16 horas;
8. Retirou-se os cadinhos da estufa, armazenou-os em um dessecador (máximo de 20 unidades por procedimento) e deixou-os atingir o equilíbrio a temperatura ambiente;
9. Pesou-se os cadinhos e registrou-se a massa;
10. Adicionou-se os cadinhos filtrantes contendo os resíduos no interior da mufla;
11. Ligou-se a mufla e aguardou-se até atingir a temperatura de 550 °C;
12. Procedeu-se à queima por 03 horas a 550 °C. Após o período indicado, desligou-se a mufla e a manteve fechada até que esfriasse. Retirou-se o cadinho quando a temperatura estava entre 150 – 200 °C;
13. Transferiram-se os cadinhos filtrantes contendo os resíduos para o dessecador (máximo de 20 unidades por procedimento), e deixou-os estabilizar com a temperatura ambiente. Em seguida, pesou-os e registraram-se os valores;
14. A massa de lignina foi calculada pela perda de massa do resíduo após a incineração.

Para resultados precisos, realizou-se o processo de forma que a temperatura do ácido estivesse próxima de 20 °C. O cálculo da concentração de lignina é dado pelas Equação 9, Equação 10 e Equação 11.

$$LIG = (CAD + RES) - (CAD + RM) \quad \text{Equação 9}$$

$$\%LIG_{ASA} = \frac{LIG}{ASA} \cdot 100 \quad \text{Equação 10}$$

$$\%LIG_{ms} = \frac{LIG_{ASA}}{\%ASE} \cdot 100 \quad \text{Equação 11}$$

Nas quais:

LIG – Massa da lignina (g);

CAD – Massa do cadinho filtrante (g);

RES – Massa do resíduo composto após extração com ácido sulfúrico (g);

RM – Massa do resíduo mineral obtido após a incineração (g);

%LIG_{ASA} – percentual de lignina com base na amostra seca ao ar;

ASA – massa de amostra seca ao ar (g);

LIG_{ms} – percentual de lignina com base na matéria seca;

%ASE – percentual de “amostra seca em estufa”.

Para determinar o teor da celulose, faz-se necessário subtrair o percentual da FDA com a lignina, conforme mostrado na Equação 12.

$$\%Celulose = \%FDA - \%Lignina \quad \text{Equação 12}$$

Posteriormente, para determinar o teor de hemicelulose, realizou-se a subtração do percentual da FDN com a FDA, consoante a Equação 13.

$$\%Hemicelulose = \%FDN - \%FDA \quad \text{Equação 13}$$

4.2.4 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar desempenha um papel fundamental nos estudos de biomassas, proporcionando informações precisas sobre a composição química das amostras. A análise elementar do bagaço de cana-de-açúcar foi realizada por meio da técnica CHNOS, utilizando o analisador elementar *Vario Macro Cube* (Figura 8) para determinar os teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) presentes na amostra. O equipamento opera com um detector de condutividade térmica (TCD), que garante uma elevada sensibilidade e consistência dos resultados. A análise elementar foi realizada em parceria com o Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis – LAPQAP/UFMA, seguindo protocolos padronizados para garantir a confiabilidade dos dados.

Figura 8 – Analisador elementar *Vario Macro Cube*



Fonte: *Operating instructions vario MACRO cube* (2012)

Para o preparo das amostras, o bagaço de cana-de-açúcar foi seco a 105 °C por 24 horas na estufa microprocessada de secagem. Posteriormente, a amostra foi moída em um moinho de bolas e peneirada para obter uma granulometria homogênea e menor que 250 µm. Prontamente, a biomassa foi submetida novamente ao processo de secagem.

Para garantir a confiabilidade e precisão do analisador, é crucial realizar a análise do “branco”, um procedimento em que o equipamento funciona sem a presença de qualquer amostra. Em seguida, é feita análise das barcas de alumínio (porta amostra) vazias. Para que a

amostra de bagaço de cana-de-açúcar seja submetida no analisador elementar, faz-se necessário adicioná-las nas barcas, além de preparar o padrão (sulfanilamida). Em seguida, é crucial fechar, manuseando o alumínio e vedando bem essas barcas para que as amostras não transbordem durante a análise. Os gases utilizados foram: hidrogênio e oxigênio. A análise foi realizada em triplicata, em que cada uma foi usada cerca de 30 mg de bagaço.

4.3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Este tópico aborda as simulações do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar utilizando o simulador COCO. Para simular este processo termoquímico utilizando o bagaço como matéria-prima, fez-se necessário realizar a caracterização do material alimentado. As análises indispensáveis para inserir como dados de entrada nestas simulações é a análise imediata (umidade) e análise bioquímica. Porém, as análises reportadas na Figura 3 explicam o comportamento da biomassa neste processo.

Na análise imediata, altos teores de umidade na biomassa podem impactar negativamente no processo, visto que reduzem não só a temperatura de reação, como também a taxa de aquecimento. Isso acontece porque no reator o calor utilizado para as reações de pirólise passa a ser direcionado para vaporizar a umidade (Ringer, Putsche e Scahill, 2006). Outrossim, altos teores de materiais voláteis são benéficos para a produção de bio-óleo com rendimentos altos por conta da sua alta volatilidade e reatividade que simplificam sua conversão (Demirbas, 2004; Dewangan, Pradhan e Singh, 2016; Omar *et al.*, 2011). Elevados teores de cinzas causam problemas no processo de conversão termoquímica, ocasionando a redução da taxa da queima, aumento de incrustações, formações de resíduos sólidos e corrosão nos reatores de pirólise (Varma e Mondal, 2017). O carbono fixo é transformado em *biochar*, uma vez que não evapora nas temperaturas utilizadas (Asadullah *et al.*, 2007). A pirólise rápida exige matéria-prima com tamanhos de partículas pequenos, o que favorece a formação de produtos líquidos (Campuzano, Brown e Martínez, 2019). Partículas de biomassa com tamanhos menores que 2 – 3 mm são fundamentais para alcançar altas taxas de aquecimento de biomassa (Bridgwater, 2012). Por isso, é crucial realizar a análise granulométrica. Além disso, a redução do tamanho das partículas evita entupimentos no reator e aumenta a área de transferência de calor na pirólise (Papadikis, Gu e Bridgwater, 2010).

O COCO, conforme previamente mencionado, é um software de simulação gratuito e aberto para processos químicos em estado estacionário, sendo complementado pelo COFE (*CAPEN-OPEN Flowsheet Environment*), o qual oferece uma interface intuitiva para o

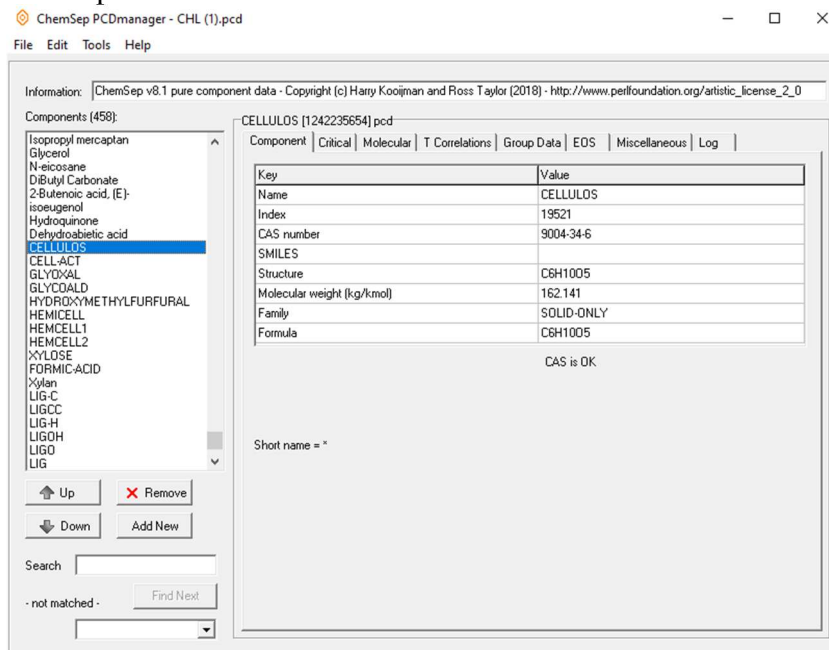
desenvolvimento de fluxogramas de plantas químicas, permitindo trabalhar com o uso de propriedades de corrente, conversão de unidades e gerar gráficos com facilidade, e pelo COUSCOUS (*CAPE-OPEN Unit-operations (Simple)*), que fornece um conjunto de operações unitárias que contempla misturadores de corrente, bombas, reatores, trocadores de calor, evaporadores, entre outros equipamentos (COCO – HELP, 2025; Lima e Poubel, 2015). Usar um software aberto de simulações computacionais foi um desafio e oportunidade deste trabalho, tornando-se um diferencial na aprendizagem sobre simulação de processos e demonstrando o potencial do simulador para um processo complexo.

Para realização das simulações, é crucial aprofundar o estudo sobre os diferentes tipos de reatores que podem ser aplicados conforme o processo que pretende estudar. O simulador COCO traz cinco tipos de reatores: equilíbrio, conversão fixa, minimização de Gibbs, PFR e CSTR, conforme previamente mencionado e detalhado. Estes reatores apresentam características específicas que os tornam úteis em aplicações distintas. Todos são de modelo simplificado, exigindo informações limitadas para o seu dimensionamento.

Com isso, o processo de pirólise foi realizado com três cenários, sendo dois utilizando o reator de leito fixo de conversão fixa, com o intuito de se familiarizar com a simulação do processo de pirólise, utilizando uma biomassa presente no simulador COCO – madeira macia – madeira de pinho seca. O outro cenário empregando o reator CSTR, com as reações acontecendo na fase sólida, com o bagaço de cana-de-açúcar do estado do Maranhão, com o objetivo de avaliar a eficiência e viabilidade deste simulador para este tipo de processo, rendimentos e distribuição dos produtos gerados e definir melhores condições operacionais.

No simulador COCO, para iniciar a simulação do processo de pirólise, foi necessário definir os componentes usados, divididos em convencionais e não convencionais. Os convencionais já estão na base de dados do simulador, com suas propriedades físico-químicas conhecidas, já os não convencionais (celulose, hemicelulose, lignina), componentes que não constam na base de dados do simulador, precisaram ser adicionados junto com suas propriedades. A inserção dos componentes não convencionais foi realizada por meio do *ChemSep PCD manager (Pure Compound Data)* (Figura 9). É nesta etapa que todas as características dos componentes são adicionadas ou editadas, tanto de componentes convencionais quanto não convencionais.

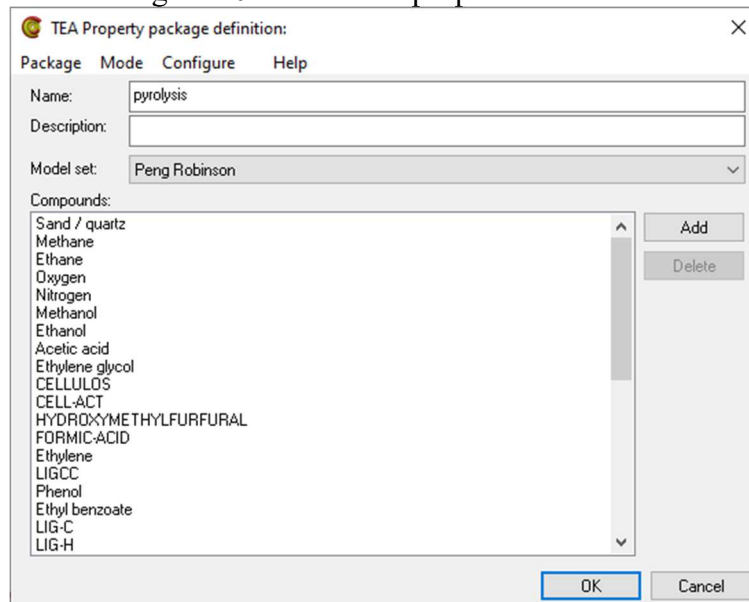
Figura 9 – Componentes não convencionais na base de dados do simulador COCO



Fonte: COCO. Versão 3.8. Captura de tela realizada em 2024.

Em seguida, foi necessário selecionar os componentes convencionais e não convencionais que foram utilizados no processo de pirólise. Esta definição foi feita no pacote de propriedades TEA (*Thermodynamics for Engineering Applications*) (Figura 10).

Figura 10 – Pacote de propriedades TEA



Fonte: COCO. Versão 3.8. Captura de tela realizada em 2024.

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

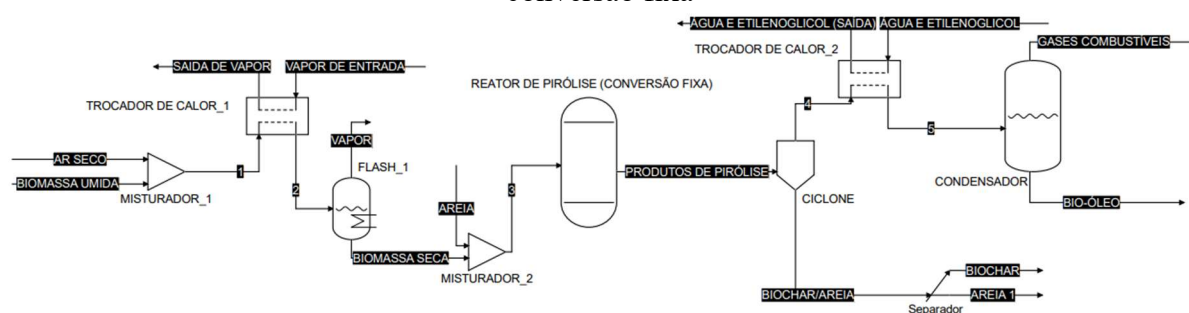
CENÁRIO 1

O primeiro cenário da simulação computacional do processo de pirólise não foi do bagaço de cana-de-açúcar e sim de uma biomassa que já existe na base de dados do simulador – madeira macia – madeira de pinho seca, utilizando um reator de conversão fixa (Figura 11). As simulações do processo de pirólise contemplam três etapas cruciais: secagem da biomassa, pirólise e separação dos produtos obtidos. O modelo termodinâmico empregado nas simulações foi a equação cúbica de estado de Peng-Robinson (Equação 14), por ser o modelo termodinâmico mais utilizado na literatura para avaliar processos termoquímicos (Miranda, Maciel Filho e Maciel, 2019; Safarian, Rydén e Janssen, 2022; Visconti, Miccio e Juchelková, 2015), e por fornecer previsões aprimoradas de densidades de fase líquida (COCO – HELP, 2025).

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad \text{Equação 14}$$

Onde P é a pressão (Pa), R é a constante dos gases (8,314 J/mol.K), T é a temperatura (K), a e b são constantes da equação cúbica de estado de Peng-Robinson e V é o volume molar (m³/mol).

Figura 11 – Simulação Computacional do processo de pirólise utilizando um reator de conversão fixa



Fonte: elaborado pela própria autora.

A corrente 1 simula a mistura da biomassa e ar seco adentrando um secador convectivo, neste caso, que vai trocar calor com uma corrente quente composta de vapor. A corrente 2 representa a saída deste trocador de calor, que passou por um vaso *flash* para ocorrer a separação da umidade da biomassa e obtê-la seca. A corrente 3 representa a mistura da biomassa seca junto da areia que adentra o reator de leito fixo. A corrente 4 representa os gases que passaram pelo ciclone, separando-os do *biochar* formado, que trocam calor em um segundo

trocador de calor com uma corrente de água e etilenoglicol (mistura comum de refrigeração na indústria) em baixa temperatura para ocorrer a condensação dos gases não condensáveis. Assim, a corrente 5 demonstra uma mistura de gases e líquidos, que são separados por um segundo separador *flash*, obtendo bio-óleo e gases não condensáveis (gases combustíveis).

No fluxograma do processo, escolheu-se as operações unitárias utilizadas (Tabela 2) e foi essencial especificar os parâmetros operacionais de cada etapa, como temperaturas, pressões, fluxo de entrada e saída (Tabela 3).

Tabela 2 – Unidades operacionais do simulador COCO empregadas na simulação – Reator de conversão fixa

Nome	Definição
Misturador	Misturar dois ou mais fluxos de entrada em uma única saída
Trocador de Calor	Transferir calor de um fluxo quente para um frio
Separador <i>Flash</i>	Permite a separação do fluxo de entrada em vapor e fases restantes
Ciclone	Dividir compostos em frações pré-definidas
Reator de conversão fixa	Realiza reações usando uma conversão especificada
Condensador	Separar líquidos dos gases

Fonte: elaborado pela própria autora.

Tabela 3 – Dados de entrada e saída da simulação computacional do processo de pirólise utilizando um reator de conversão fixa

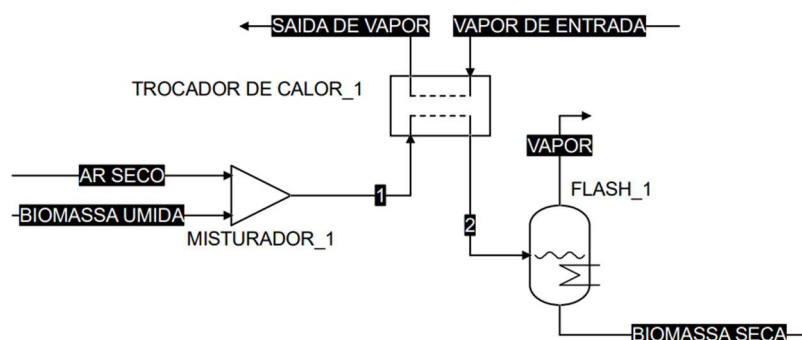
Corrente	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Vazão (kg/h)
Biomassa úmida	1,0	25,00	100,00
Ar seco	1,25	57,00	41,71
Vapor de entrada	3,5	105,00	142,00
Areia	1,0	540,00	94,21
1	1,0	23,45	141,71
2	1,0	104,00	141,71
Biomassa seca	1,0	60,03	94,21
3	1,0	539,16	188,41
Saída de vapor	3,5	44,52	142,00
Vapor	1,0	60,03	47,50
Produtos da pirólise	1,0	506,07	188,41
Água e etilenoglicol	3,5	5,00	77,97
4	1,0	506,07	77,96
5	1,0	30,00	77,96
Biochar/Areia	1,0	506,07	110,49
Água e etilenoglicol (saída)	3,5	220,86	77,97
Areia 1	1,0	506,07	94,21

Fonte: elaborado pela própria autora.

A secagem da biomassa no simulador (Figura 12) é semelhante à parte experimental realizada no preparo e caracterização da matéria-prima utilizada, visto que o vapor utilizado para secar a biomassa é de 105 °C. Nesta simulação com reator de conversão fixa, considerando

a conversão das reações já determinadas, a biomassa utilizada, conforme previamente mencionado, foi selecionada na base de dados do simulador, cuja fórmula química é $\text{CH}_{1,5}\text{O}_{0,66}$ (madeira de pinho seca). Esta biomassa, similar ao bagaço de cana-de-açúcar, foi utilizada inicialmente, pois foi uma simulação inicial teste deste processo, utilizando uma biomassa presente no simulador para poder se familiarizar com a simulação do processo de pirólise neste simulador. Foi utilizada uma vazão de 100 kg/h de biomassa a 25 °C com 13 % de umidade (mesmo teor de umidade do bagaço de cana-de-açúcar utilizado neste trabalho de conclusão de curso) e a vazão de ar seco foi dada na mesma proporção de Groot *et al.* (2019) com 41,71 % em relação a vazão da biomassa úmida que entra. A corrente resultante da mistura da biomassa úmida com o ar seco (corrente 1) foi submetida a um trocador de calor, para haver a troca de calor com o vapor que entra a 105 °C para realizar a sua secagem. Em seguida, houve a separação da biomassa seca e da massa de água contida na mesma, utilizando um separador *flash* (Figura 12).

Figura 12 – Etapa de secagem do processo de pirólise

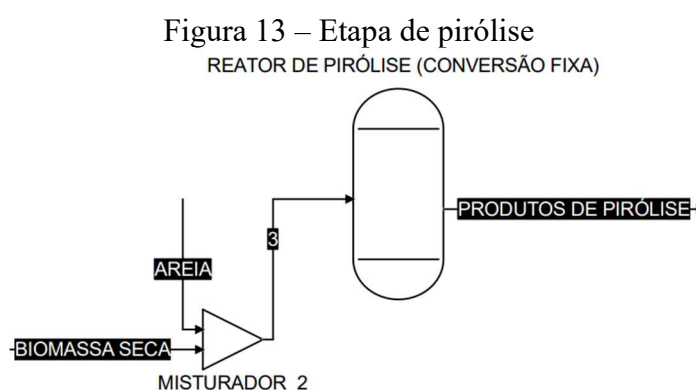


Fonte: elaborado pela própria autora.

Diversos estudos de simulação utilizam o separador *flash* para separar sólidos de vapores (Adityawarman *et al.*, 2021; Faraji e Saidi, 2023). Na prática, isso não é possível, o separador *flash*, convencionalmente, é utilizado para separar líquidos e vapores (Lombardi *et al.*, 2024). A destilação *flash* é definida como um processo de separação contínua que contempla apenas um único estágio e consiste na vaporização de uma fração definida da corrente do material a ser separada, com formação de uma fase vapor em equilíbrio com um líquido (Azevedo e Alves, 2021).

A etapa de pirólise (Figura 13) foi realizada simulando um reator de conversão fixa a 500 °C e 1 atm. O reator de conversão fixa é um modelo simples, uma vez que a taxa de conversão já é fixa, e independente das condições operacionais, possuindo uma estequiometria pré-definida (Redissi, Er-Rbib e Bouallou, 2013). Assim, foram utilizados dados reacionais de

Groot *et al.* (2019) (Tabela 4), cuja estequiometria da reação foi inserida no pacote reacional do simulador COCO, sendo selecionado nas propriedades do reator. A conversão foi de 100 % para o reagente. Conforme previamente mencionado, simulou-se um reator de leito fixo e, por esse motivo, a areia entra junto no reator, pela corrente 3. Nesta simulação, usar areia, inicialmente, foi uma tentativa de avaliar e compreender como a areia poderia influenciar neste simulador, indicando que trabalharia com um reator de leito fixo. Neste trabalho, análises mais aprofundadas não foram realizadas sobre este aspecto, mas é passível de avaliações futuras.



Fonte: elaborado pela própria autora.

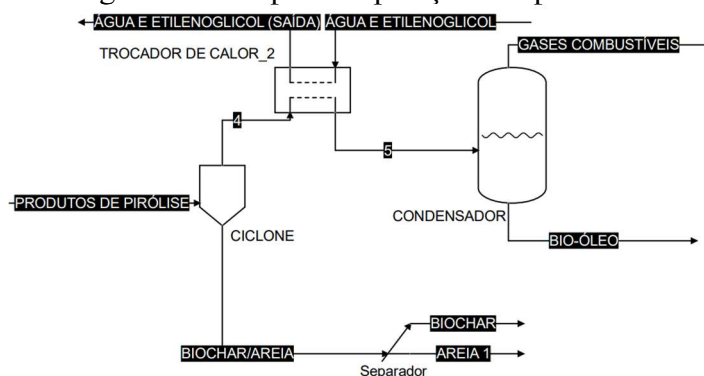
Tabela 4 – Reação de pirólise

Reação (Groot <i>et al.</i> , 2019)
$-4,802 \text{ CH}_{1,5}\text{O}_{0,66} \rightarrow 0,5638 \text{ H}_2\text{O} + 0,02172 \text{ O}_2 + 0,01 \text{ C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_8 + 0,01 \text{ C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_8 + 0,0302 \text{ C}_8\text{H}_8\text{O}_3 + 0,0723 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_2 + 0,0096 \text{ C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2 + 0,0187 \text{ C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2 + 0,07382 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 0,07235 \text{ C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 0,0575 \text{ C}_6\text{H}_6\text{O}_2 + 0,20558 \text{ CO} + 0,1572 \text{ CO}_2 + 0,0463 \text{ CH}_4 + 0,209 \text{ C}_{6,27}\text{H}_{6,30}\text{O}_{1,15} + 0,0345 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}_2$

Fonte: Groot *et al.* (2019).

Após a produção dos produtos da pirólise (sólidos e gases), há a etapa da separação (Figura 14), na qual é utilizado um ciclone para separar os produtos sólidos dos produtos gasosos. Os ciclones gás-sólido são amplamente utilizados em processos industriais com o principal intuito de separar fluxo bifásico, isto é, acontece a separação de uma fase de maior densidade de uma fase transportadora de menor densidade (Nakhaei *et al.*, 2020). No interior do ciclone, as partículas são separadas devido a ação das forças centrífugas resultante do escoamento espiral da suspensão. Este movimento produz um campo centrífugo dentro do equipamento, fazendo com que as partículas sejam deslocadas em direção à parede do ciclone realizando um movimento circular e a queda das mesmas pelo cone inferior (Moraes *et al.*, 2019). Em escala industrial, dois ou mais ciclones são utilizados para otimizar os processos.

Figura 14 – Etapa de separação dos produtos



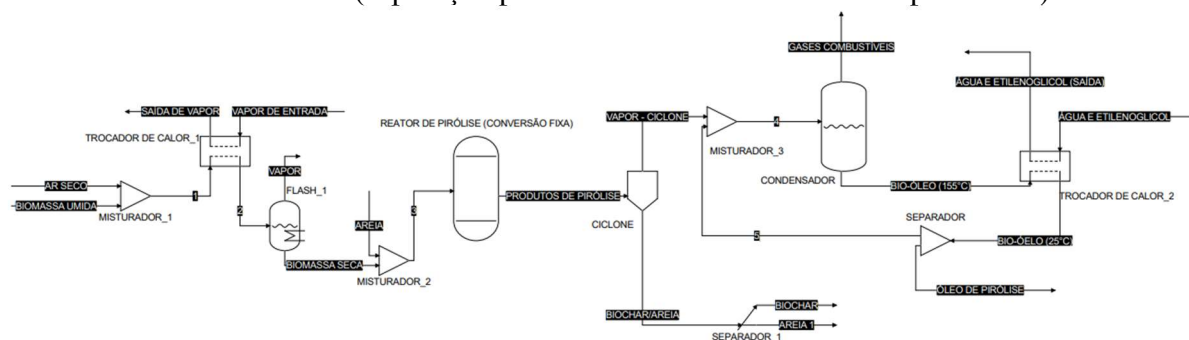
Fonte: elaborado pela própria autora.

Após o ciclone, os produtos gasosos (corrente 4) foram submetidos a um trocador de calor (Figura 14), que utiliza uma mistura de 25 % de água e 75 % de etilenoglicol como fluido refrigerante a 5 °C (proporção comum utilizada na indústria, conforme previamente mencionado), que entra em contracorrente ao fluxo de vapores orgânicos da pirólise. A corrente resultante (corrente 5) dessa troca térmica é inserida em um condensador, que separa o bio-óleo dos gases combustíveis.

CENÁRIO 2

Para garantir uma análise mais abrangente do processo de pirólise, fez-se necessário avaliar diferentes cenários. O cenário 2, apresentado na Figura 15, difere do Cenário 1 (Figura 11) por conta da etapa de separação. Na simulação da Figura 11, o processo de separação ocorre com o fluxo contínuo, saindo diretamente do trocador de calor para o condensador. Já na simulação da Figura 15, uma parte do bio-óleo produzido à 25 °C (corrente 5) é reciclado, e redirecionada para o misturador 3. Através deste processo, foram realizados o resfriamento e a condensação parcial do fluxo de vapor oriundo do ciclone (ciclone/vapor) via contato direto com o fluxo da corrente 5, garantindo um menor gasto energético. Nesta simulação, a intenção era justamente continuar se familiarizando com o simulador e vendo como mudanças nas correntes e ciclos influenciam no desempenho do processo. Separações semelhantes também foram realizadas por Motta *et al.* (2023) e Peters *et al.* (2017) em processos de pirólise utilizando o simulador *Aspen Plus*.

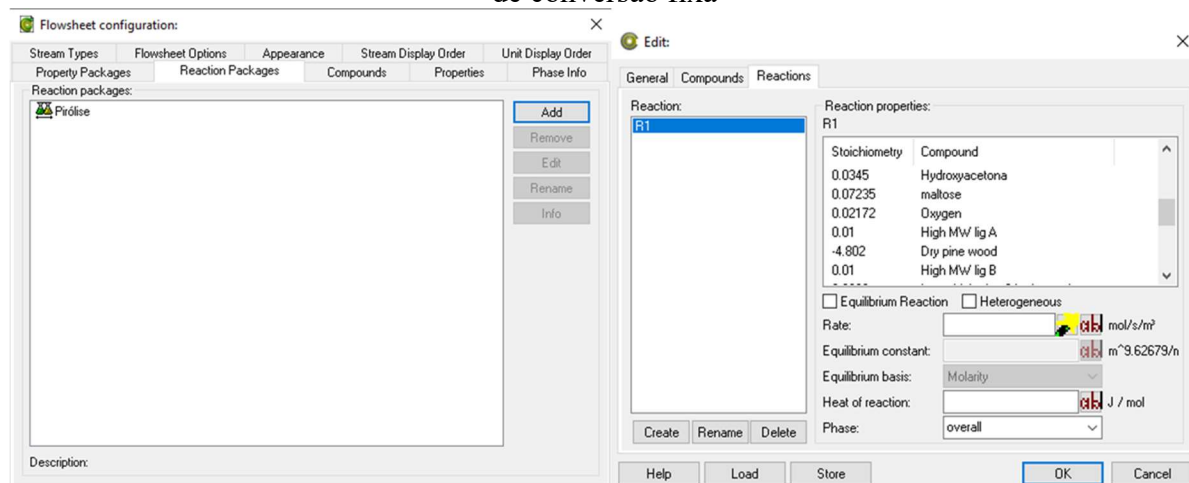
Figura 15 – Simulação computacional do processo de pirólise utilizando um reator de conversão fixa (separação por meio do reciclo de bio-óleo produzido)



Fonte: elaborado pela própria autora.

A Figura 16 demonstra a interface que o simulador COCO utiliza para inserir o pacote de reações químicas no processo. A interface permite a inserção de dados específicos, como a estequiometria das reações, taxa, constante de equilíbrio, calor de reação e a fase da reação. Nas configurações do reator de conversão fixa, este pacote é selecionado, no qual são aproveitadas apenas as estequiometrias das reações.

Figura 16 – Interface do simulador COCO para a inserção das reações químicas em um reator de conversão fixa



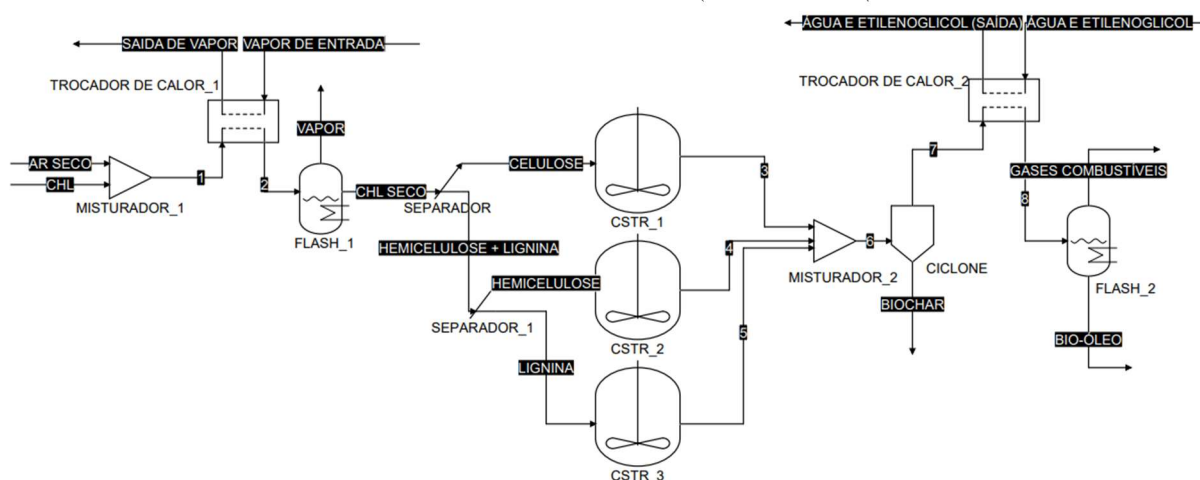
Fonte: COCO. Versão 3.8. Captura de tela realizada em 2024.

O COCO permite realizar estudos paramétricos com o intuito de compreender como as mudanças nas condições operacionais afetam diretamente no rendimento e composições dos produtos obtidos no processo, como *biochar*, bio-óleo e gases combustíveis. Com base no exposto, foram conduzidos estudos paramétricos para estas simulações, com o intuito de observar como as variáveis operacionais, temperatura e pressão, influenciam na formação dos produtos, utilizando o reator de conversão fixa.

CENÁRIO 3 – Reator CSTR – Modelo cinético

Na simulação com reator CSTR, utilizou-se o modelo cinético de Humbird *et al.* (2017) (Tabela 7). Inserindo as taxas cinéticas das reações no simulador, foi possível observar como a temperatura influencia na distribuição e rendimento dos produtos. Para iniciar a simulação, fez-se necessário inserir os componentes lignocelulósicos (não convencionais) do bagaço de cana-de-açúcar – celulose, hemicelulose e lignina – no banco de dados do simulador COCO, com as suas respectivas porcentagens, determinadas a partir da análise bioquímica da biomassa. O fluxograma deste processo também foi caracterizado por três etapas: secagem da biomassa, pirólise e separação dos produtos (Figura 17). A Tabela 5 apresenta as unidades operacionais do simulador COCO empregadas nesta simulação. Além disso, os parâmetros de operação de cada etapa, como temperaturas, pressões, fluxo de entrada e saída foram especificados na Tabela 6. As pressões utilizadas foram baseadas nos estudos de Humbird *et al.* (2017).

Figura 17 – Simulação Computacional do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar utilizando modelo cinético (reator CSTR)



Fonte: elaborado pela própria autora.

Tabela 5 – Unidades operacionais do simulador COCO empregadas na simulação – Reator CSTR

Nome	Definição
Misturador	Misturar dois ou mais fluxos de entrada em uma única saída
Trocador de Calor	Transferir calor de um fluxo quente para um frio
Separador <i>Flash</i>	Permite a separação do fluxo de entrada em vapor e fases restantes
Ciclone	Dividir compostos em frações pré-definidas
Reator CSTR	Reator de mistura monofásico para equilíbrio e reações cinéticas

Fonte: elaborado pela própria autora.

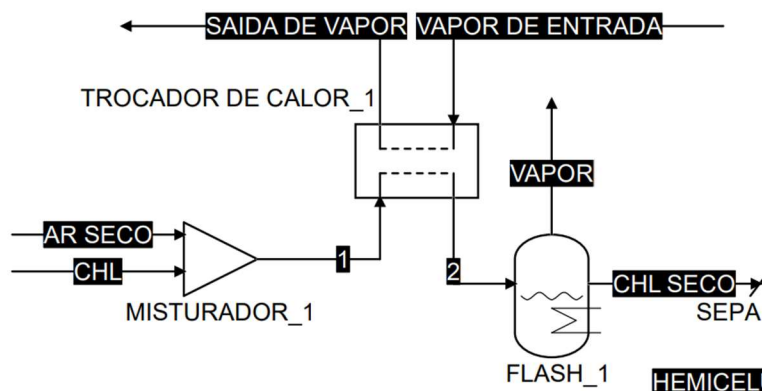
Tabela 6 – Dados de entrada e saída da simulação computacional do processo de pirólise utilizando o reator CSTR

Stream (Corrente)	Pressão (Bar)	Temperatura (°C)	Vazão (kg/h)
Ar seco	2,5	57,00	3.753,00
CHL	2,3	28,00	9.000,00
1	2,3	29,33	12.753,00
Vapor de entrada	3,5	105,00	7.000,00
Saída de vapor	3,5	80,81	7.000,00
2	2,3	70,00	12.753,00
Vapor	2,3	70,00	3.889,07
CHL seco	2,3	70,00	8.863,93
Celulose	2,3	70,00	4.615,88
Hemicelulose	2,3	70,00	2.225,95
Lignina	2,3	70,00	2.022,10
3	2,3	500,00	4.615,77
4	2,3	500,00	2.265,54
5	2,3	500,00	1.946,63
6	2,3	499,98	8.827,94
7	2,3	499,98	8.035,14
8	2,3	5,00	8.035,14
água e etilenoglicol	1,0	5,00	9.000,00
água e etilenoglicol (saída)	1,0	488,61	9.000,00

Fonte: elaborado pela própria autora.

A diferença da simulação da conversão fixa com a de modelo cinético está na forma que a biomassa foi alimentada no processo e na capacidade de observar as particularidades do uso das taxas de reações. Na Figura 18 é apresentada a etapa de secagem da biomassa. Nesta etapa, a biomassa alimentada (CHL) foi representada por seus componentes lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina), a composição desta corrente foi dada através da análise do teor de umidade e análise bioquímica do bagaço de cana-de-açúcar realizada neste trabalho. Foi utilizada uma vazão de 9.000 kg/h de biomassa a 28 °C. Esta vazão foi utilizada para garantir a operacionalidade do simulador e manter as condições para a execução das reações cinéticas do processo. Inicialmente, a decisão era avaliar com a biomassa disponível no estado do Maranhão, mas considerando que se tem a produção de 2 milhões de toneladas por ano, a vazão seria 230 kg/h, sendo muito abaixo do necessário para que este simulador conseguisse rodar as reações cinéticas. Vazões inferiores à utilizada impedem o funcionamento do simulador, impedindo a análise dos produtos da pirólise e a avaliação dos parâmetros cinéticos. Desta forma, a corrente 1, que representa a mistura CHL com ar seco, foi submetida a um trocador de calor, para haver a troca de calor com o vapor que entra a 105 °C para realizar a sua secagem. Em seguida, houve a separação da biomassa seca (CHL seco) e da massa de água contida na mesma, utilizando um separador flash (Figura 18).

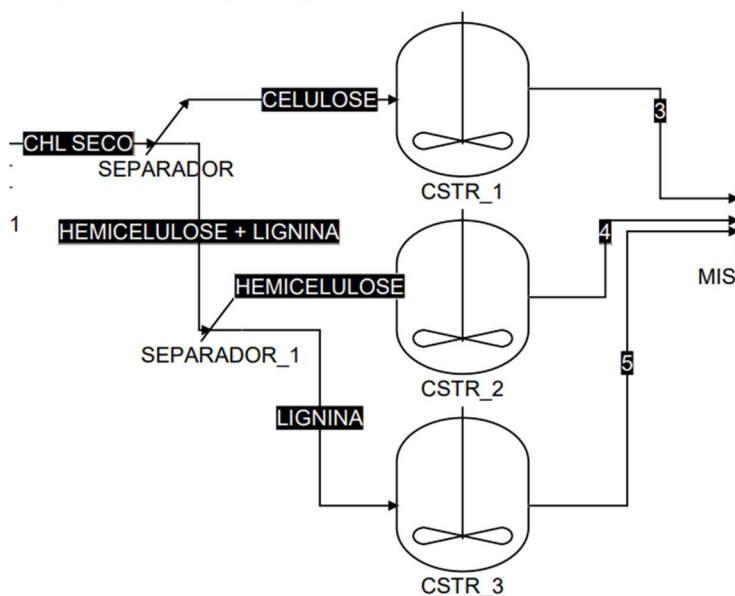
Figura 18 – Etapa de secagem – Simulação com Reator CSTR



Fonte: elaborado pela própria autora.

As reações químicas consideradas para a etapa de pirólise foram retiradas do trabalho de Humbird *et al.* (2017) (Tabela 7). Para realizar a simulação, foram utilizados três reatores CSTR (Figura 19), cada um destinado a um conjunto de reações de cada componente lignocelulósico. No reator CSTR_1, adicionou-se as quatro reações da celulose. Para o CSTR_2, as cinco reações da hemicelulose. Por fim, as nove reações da lignina foram inseridas no reator CSTR_3. Foi feita a tentativa de inserir todas as reações em um único reator, não obstante, o reator não funcionava e apresentava inconsistências. É importante destacar que cada reator só aceita apenas um pacote de reação. Por isso, fez-se necessário separar cada conjunto de reações de cada componente lignocelulósico em seus respectivos reatores.

Figura 19 – Etapa de pirólise utilizando o reator CSTR



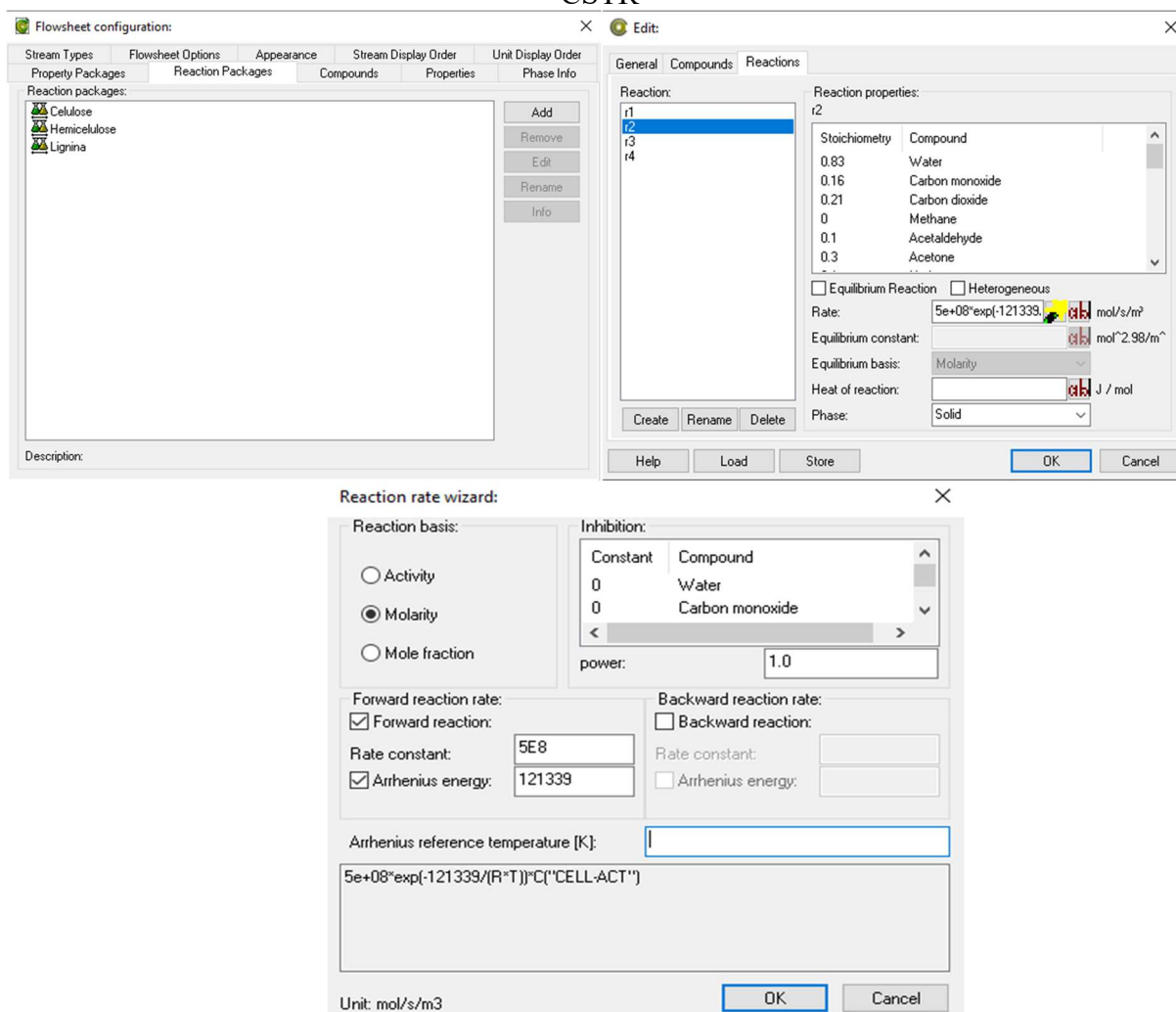
Fonte: elaborado pela própria autora.

No simulador COCO, as reações cinéticas foram conduzidas especialmente na fase sólida, uma vez que o simulador apresenta uma limitação que impede que componentes na fase

sólida participem de reações na fase vapor ou líquida, ou seja, componentes sólidos só podem ocorrer na fase sólida (COCO – HELP, 2025). Ademais, neste software, o reator CSTR é monofásico, permitindo que as reações apenas aconteçam em uma única fase.

A Figura 20 apresenta a interface onde são inseridos os pacotes de reação de cada componente lignocelulósico no simulador COCO, juntamente com suas respectivas taxas de reação e fases.

Figura 20 – Interface do simulador COCO para a inserção das reações químicas em um reator CSTR



Fonte: COCO. Versão 3.8. Captura de tela realizada em 2024.

Ao utilizar o modelo cinético, foi possível analisar como cada componente lignocelulósico se decompõe e reage, obtendo uma visão mais clara das etapas intermediárias e dos produtos formados em cada estágio. As taxas de reações foram representadas pela Equação 15.

$$r = K \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \cdot C$$

Equação 15

Na qual, r é a taxa de reação ($\text{mol/m}^3\cdot\text{s}$), K é a constante da taxa ($1/\text{s}$), E_a é a energia de ativação ($\text{J/mol}\cdot\text{K}$), R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), T é a temperatura (K) e C é a concentração do componente (mol/m^3). Todas as reações e respectivas taxas de reação utilizadas para esta simulação estão representadas na Tabela 7.

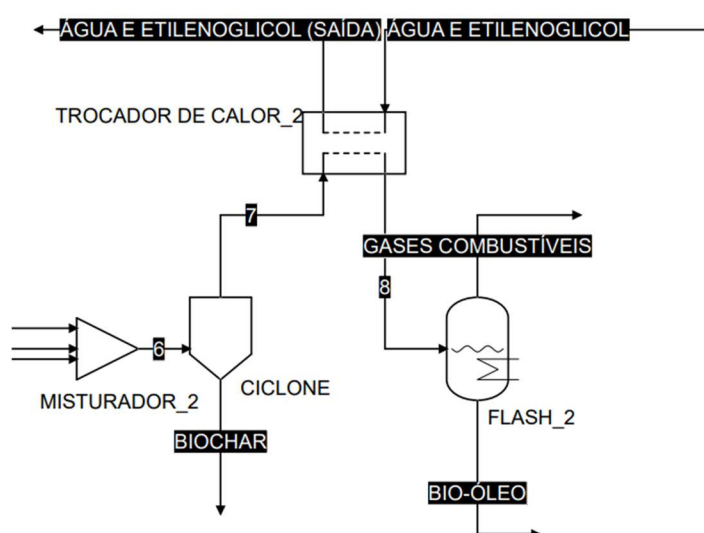
Tabela 7 – Reações de pirólise de biomassa

N	REAÇÕES	Constantes cinéticas [1/s]
1	CELL→CELLA	$4 \times 10^3 \exp(-45000/RT)$
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	$5 \times 10^8 \exp(-29000/RT)$
3	CELLA→LVG	$1,8T \exp(-10000/RT)$
4	CELL→5 H ₂ O + 6 Char	$4 \times 10^7 \exp(-39000/RT)$
5	HCE→0,4 HCE1 + 0,6 HCE2	$3,3 \times 10^9 \exp(-31000/RT)$
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	$1 \times 10^9 \exp(-32000/RT)$
7	HCE1→0,25 H ₂ O + 0,75 CO ₂ + 0,05 HCOOH + 0,45 CO + 1,7 COH ₂ + 0,625 CH ₄ + 0,375 C ₂ H ₄ + 0,675 Char	$0,05T \exp(-8000/RT)$
8	HCE1→XYLAN	$0,9T \exp(-11000/RT)$
9	HCE2→0,2 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 + 0,25 CH ₄ + 0,3 CH ₃ OH + 0,275 C ₂ H ₄ + 0,925 COH ₂ + Char	$3,3 \times 10^9 \exp(-33000/RT)$
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	$1,33 \times 10^{15} \exp(-48500/RT)$
11	LIGH→LIGOH + C ₃ H ₆ O	$6,7 \times 10^{12} \exp(-37500/RT)$
12	LIGO→LIGOH + CO ₂	$3,3 \times 10^8 \exp(-25500/RT)$
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	$1,6 \times 10^6 \exp(-31500/RT)$
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	$5 \times 10^7 \exp(-30000/RT)$
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	$33 \exp(-15000/RT)$
16	LIG→FE2MACR	$2,4T \exp(-12000/RT)$
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	$4 \times 10^8 \exp(-30000/RT)$
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	$0,083T \exp(-8000/RT)$
19	H ₂ O(b)→H ₂ O(v)	$5,13 \times 10^6 \exp(-21030/RT)$

E_a = kcal/molFonte: Humbird *et al.* (2017).

Conforme a as reações da Tabela 7, durante o processo de pirólise, a celulose (CELL) é transformada em celulose ativa (CELLA). A hemicelulose, por sua vez, decompõe-se em dois intermediários diferentes: Hemicelulose 1 (HCE1) e Hemicelulose 2 (HCE2). Já a lignina total é representada pelas espécies LIGC, LIGH e LIGO, que, ao longo das reações formam novos derivados, como LIGCC, LIGOH e LIG. Cada um desses componentes são responsáveis por formar novos subprodutos que originam os produtos da pirólise, desempenhando, assim, um papel crucial na conversão da biomassa. Essa análise permite entender as etapas de transformação e os produtos gerados, destacando a complexidade das reações envolvidas no modelo cinético. Esses componentes podem ter suas estruturas moleculares consultadas em Humbird *et al.* (2017). Após a etapa de pirólise, inicia-se a etapa de separação dos produtos (Figura 21). Todas as correntes de saída dos reatores foram combinadas em um misturador, após o qual, o *biochar* foi separado do restante dos produtos por meio do ciclone. Depois, os produtos na fase líquida e gasosa (corrente 7) (ou seja, bio-óleo e gases pirolíticos) foram separados um do outro passando por um trocador de calor, onde acontece a troca de calor com a corrente de água e etilenoglicol (25 % de água e 75 % de etilenoglicol) a 5 °C, para reduzir a temperatura deste fluxo, e um separador *flash*, para obtenção destas correntes separadas.

Figura 21 – Simulação de pirólise com Bagaço de cana-de-açúcar utilizando o reator CSTR –
Etapa de separação dos produtos



Fonte: elaborado pela própria autora.

Com base no exposto, foram conduzidos estudos paramétricos para estas simulações, com o intuito de observar como a temperatura influencia na formação dos produtos, utilizando o reator CSTR.

O rendimento dos produtos gerados tanto na simulação com o reator de conversão fixa, como na simulação utilizando o reator CSTR, foram calculados a partir da Equação 16.

$$\%Rendimento = \frac{Vazão_{Produtos} \left(\frac{kg}{h} \right)}{Vazão_{Biomassa\ total} \left(\frac{kg}{h} \right)} \quad \text{Equação 16}$$

As simulações de pirólise, tanto com o reator de conversão fixa como o reator CSTR, desempenham um papel crucial na otimização e compreensão do processo, permitindo análises críticas das condições operacionais e determinação dos equipamentos a serem utilizados. Os reatores de conversão fixa são modelos simplificados que assumem uma conversão fixa, facilitando a previsão dos rendimentos, permitindo um entendimento inicial do comportamento reacional, sendo útil para decisões em projetos industriais. Os reatores de mistura perfeita (CSTR) permitem analisar como a temperatura influencia no processo, implementando as reações com suas respectivas taxas cinéticas. Ao utilizar simuladores para processos que envolvem estes reatores, é possível reduzir custo, prever condições operacionais ideais e aumentar a eficiência dos processos industriais. Assim, a simulação computacional se caracteriza como um recurso essencial para o desenvolvimento industrial e sustentável na área de biocombustíveis.

4.4 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA PIROLÍSE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR – COMPARAÇÃO COM DADOS DA LITERATURA

Para fins de comparação com os resultados obtidos em relação aos rendimentos dos produtos, dependendo da composição da biomassa, a mesma simulação do Cenário 3 foi realizada utilizando a composição da madeira macia – madeira de pinho seco, utilizada no trabalho de Humbird *et al.* (2017).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

5.1.1 GRANULOMETRIA

A análise granulométrica é crucial na caracterização da biomassa lignocelulósica, como o bagaço de cana-de-açúcar, principalmente para aplicações no processo de pirólise.

Neste trabalho, foi realizada a granulometria tanto do bagaço bruto quanto do bagaço moído, com o objetivo de avaliar a distribuição granulométrica do tamanho das partículas.

A partir da análise da porcentagem da biomassa bruta retida em cada peneira, foi possível determinar a distribuição granulométrica do bagaço, sem etapas de moagem. A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos a partir desta análise, demonstrando uma visão clara da distribuição das partículas em diferentes faixas de tamanho.

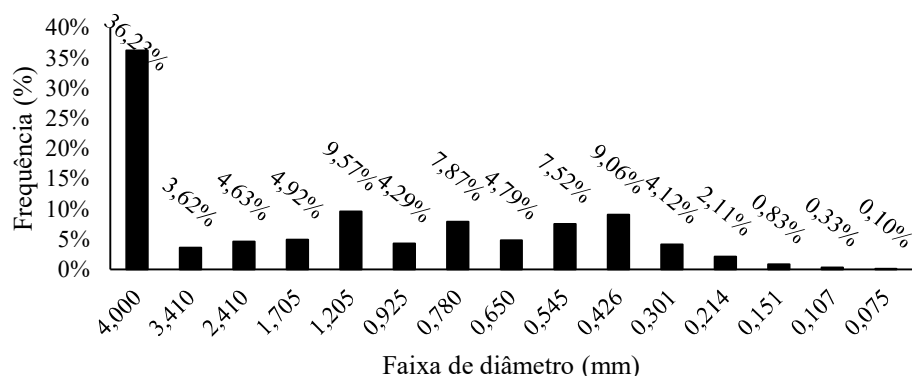
Tabela 8 – Análise Granulométrica do Bagaço Bruto

Tyler	Abertura (mm)	Diâmetro médio da peneira (mm)	Bagaço (g)	Frequência (%)	Diâmetro médio (mm) x Bagaço (g)
5	4,000	—	7,3833	36,2343	0,0000
7	2,820	3,4100	0,7367	3,6152	2,5120
10	2,000	2,4100	0,9433	4,6295	2,2734
12	1,410	1,7050	1,0033	4,9239	1,7107
18	1,000	1,2050	1,9500	9,5698	2,3497
20	0,850	0,9250	0,8733	4,2859	0,8078
25	0,710	0,7800	1,6033	7,8685	1,2506
28	0,590	0,6500	0,9767	4,7931	0,6348
35	0,500	0,5450	1,5333	7,5249	0,8357
42	0,351	0,4255	1,8467	9,0627	0,7858
60	0,250	0,3005	0,8400	4,1224	0,2524
80	0,177	0,2135	0,4300	2,1103	0,0918
115	0,125	0,1510	0,1700	0,8343	0,0257
170	0,088	0,1065	0,0667	0,3272	0,0071
250	0,062	0,0750	0,0200	0,0982	0,0015
270	0,053	0,0575	0,0000	0,0000	0,0000
Fundo	—	—	0,0000	0,0000	0,0000

Fonte: elaborado pela própria autora.

Analisando os dados apresentados na Tabela 8, que retrata a distribuição granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar bruto, foi possível observar todas as peneiras da série de Tyler utilizadas e suas respectivas aberturas em milímetros. Para mais, o cálculo do diâmetro médio das peneiras foi realizado através da média entre a peneira precedente e a peneira em análise. A massa total de bagaço foi de aproximadamente 20 gramas para evitar sobrecarga nas peneiras, evitando, assim, que fosse trabalhado com uma camada espessa de bagaço. O diâmetro de *Sauter* para o bagaço bruto foi de 0,76 mm (Equação 2). A Figura 22 traz a representação da distribuição da frequência de tamanhos detalhada na Tabela 8.

Figura 22 – Resultados da Análise Granulométrica (Distribuição de Frequência) do Bagaço Bruto – Diâmetro médio de partícula



Fonte: elaborado pela própria autora.

Na Figura 22, verificou-se que a maior concentração de bagaço bruto está na peneira de diâmetro 4,00 mm, onde a frequência é de 36,23 %. Desta forma, fica evidente que o tamanho das partículas não está uniformemente distribuído, visto que o bagaço foi analisado sem passar pela etapa de moagem, pois ele é adquirido na forma bruta após a etapa da moagem da cana-de-açúcar, em que apresenta elevada diferença no tamanho das partículas e concentrado em tamanhos maiores. No entanto, ao ser utilizado no processo de pirólise, esta diferença na distribuição pode levar a entupimentos no reator e aglomeração do leito, causando interrupções no fluxo contínuo do material e prejudicando a eficiência do processo, além de causar uma menor conversão de biomassa em produtos desejados. Observa-se que as peneiras que retêm menores quantidades de bagaço estão entre as peneiras de diâmetro médio 0,151 e 0,107 mm. Isso acontece, pois, maior parte das partículas do bagaço bruto possui tamanhos que não se ajustam exatamente às aberturas dessas peneiras. Assim, faz-se necessário fazer a moagem do bagaço de cana-de-açúcar para uma melhor distribuição de tamanhos (Tabela 9).

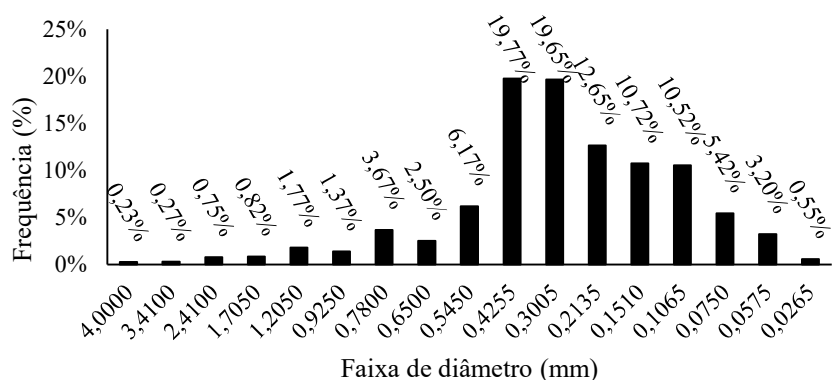
Tabela 9 – Análise Granulométrica do Bagaço pós-moagem

Tyler	Abertura (mm)	Diâmetro médio da peneira (mm)	Bagaço (g)	Frequência (%)	Diâmetro médio (mm) x Bagaço (g)
5	4,000	—	0,0467	0,2333	0,0000
7	2,820	3,4100	0,0533	0,2667	0,1819
10	2,000	2,4100	0,1500	0,7500	0,3615
12	1,410	1,7050	0,1633	0,8167	0,2785
18	1,000	1,2050	0,3533	1,7667	0,4258
20	0,850	0,9250	0,2733	1,3667	0,2528
25	0,710	0,7800	0,7333	3,6667	0,5720
28	0,590	0,6500	0,5000	2,5000	0,3250
35	0,500	0,5450	1,2333	6,1667	0,6722
42	0,351	0,4255	3,9533	19,7667	1,6821
60	0,250	0,3005	3,9300	19,6500	1,1810
80	0,177	0,2135	2,5300	12,6500	0,5402
115	0,125	0,1510	2,1433	10,7167	0,3236
170	0,088	0,1065	2,1033	10,5167	0,2240
250	0,062	0,0750	1,0833	5,4167	0,0813
270	0,053	0,0575	0,6400	3,2000	0,0368
Fundo	—	—	0,1100	0,5500	0,0000

Fonte: elaborado pela própria autora.

A Figura 23 retrata a distribuição granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar moído, com os dados apresentados na Tabela 9. O diâmetro médio de Sauter para o bagaço moído foi de 0,17 mm (Equação 2).

Figura 23 – Resultados da Análise Granulométrica (Distribuição de Frequência) do Bagaço moído – Diâmetro médio de partícula



Fonte: elaborado pela própria autora.

Na Figura 23, verifica-se uma melhor uniformidade na distribuição das partículas do bagaço moído, quando comparado ao bagaço bruto, com 98,75 % do bagaço apresentando partículas menores que 1,7050 mm (Tabela 9). A maior concentração de bagaço moído está entre as peneiras de diâmetro médio 0,43 mm e 0,30, nas quais as frequências são de 19,76 % e 19,65 %, respectivamente. Observou-se que as peneiras que retêm menores quantidades

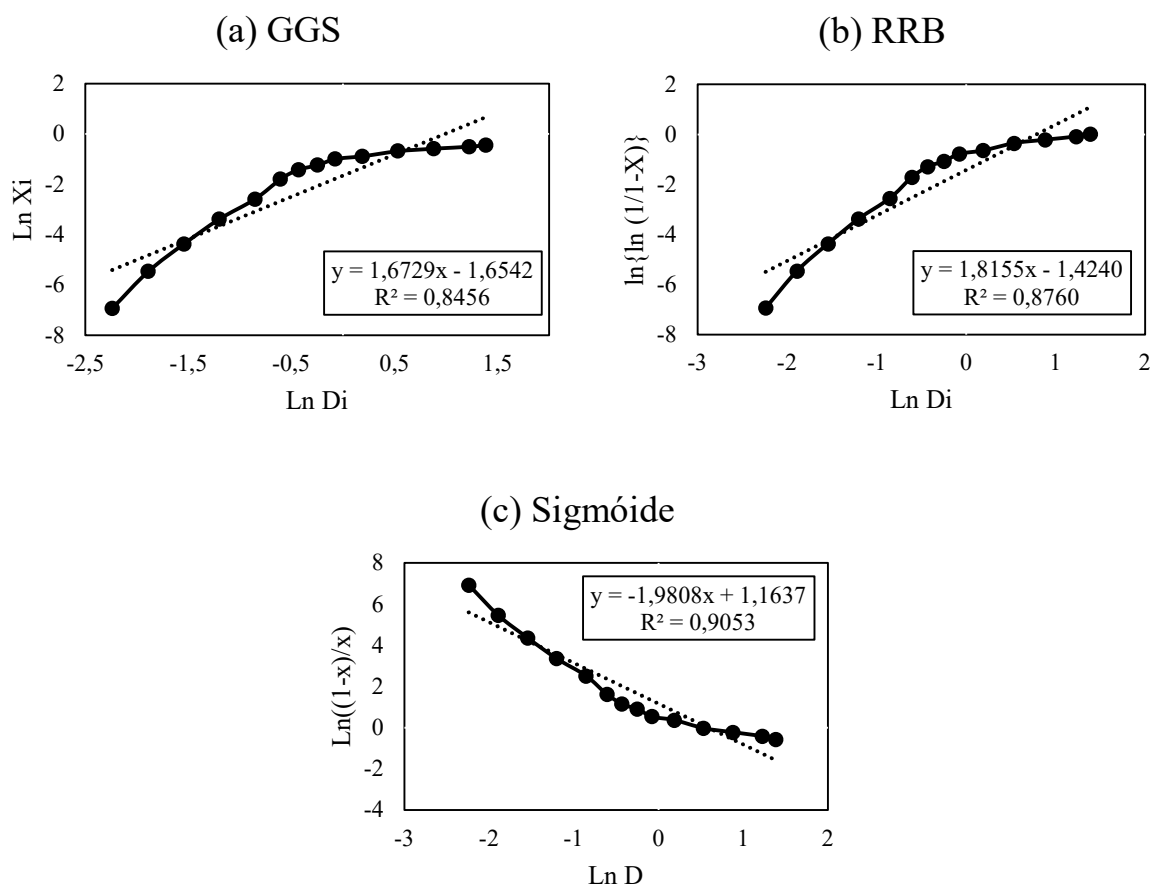
(menores que 1 %) de bagaço estão entre as peneiras de diâmetro médio de 4 mm – 1,7050 mm e na de 0,0265 mm. Isso acontece devido a maioria das partículas do bagaço moído ter tamanhos que não se ajustam exatamente às aberturas dessas peneiras.

MODELOS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA – BAGAÇO BRUTO

Na análise granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar, os modelos estatísticos matemáticos (GGS, RRB e Sigmóide) foram usados para ajustar e descrever os dados experimentais obtidos, permitindo avaliar qual deles melhor representa o comportamento das partículas, com o objetivo de identificar o mais adequado para descrever a distribuição de tamanhos do bagaço de cana-de-açúcar em seus devidos estados (bruto ou moído).

Para avaliar os ajustes dos modelos da distribuição granulométrica da biomassa, os gráficos foram gerados realizando a regressão linear para cada modelo e calculado o coeficiente de correlação R^2 . A Figura 24 mostra os resultados para o bagaço bruto.

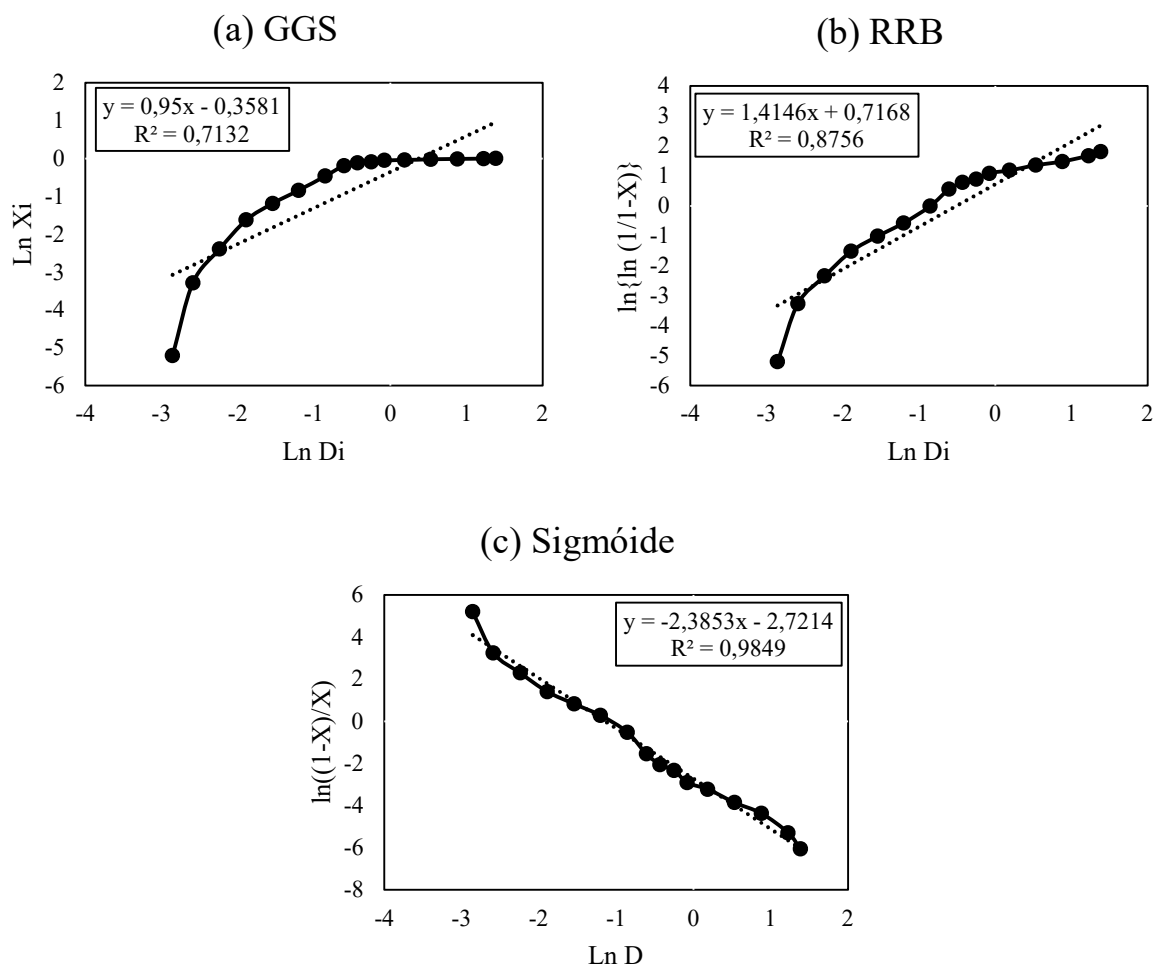
Figura 24 – Resultados da Análise Granulométrica do Bagaço Bruto – Modelo de distribuição granulométrica (a) GGS, (b) RRB e (c) Sigmóide



Fonte: elaborado pela própria autora..

Na Figura 24, verificou-se que o modelo GGS, com R^2 relativamente mais baixo (0,8456), apresentou limitações para descrever a distribuição granulométrica do bagaço moído. Por outro lado, o modelo de RRB apresentou um ajuste razoável ($R^2 = 0,876$), com um valor de R^2 maior do que o de GGS. Por fim, com R^2 próximo de 0,9053, o modelo de Sigmóide foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando uma descrição precisa da distribuição granulométrica em toda faixa de tamanhos. Desta maneira, o modelo de Sigmóide foi o mais adequado para caracterizar a distribuição granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar bruto. A Figura 25 demonstrou os modelos de distribuição para o bagaço moído.

Figura 25 – Resultados da Análise Granulométrica do Bagaço moído – Modelo de distribuição granulométrica (a) GGS, (b) RRB e (c) Sigmóide



Fonte: elaborado pela própria autora.

Na Figura 25, observou-se que novamente o modelo GGS, com R^2 relativamente baixo (0,7132), apresentou limitações para descrever a distribuição granulométrica do bagaço moído. Por outro lado, o modelo de RRB apresentou um ajuste razoável ($R^2 = 0,8756$), com um valor de R^2 maior do que o de GGS. Por fim, com R^2 de 0,9849, o modelo de Sigmóide foi novamente

o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando uma descrição precisa da distribuição granulométrica em toda faixa de tamanhos, sendo o mais adequado para caracterizar a distribuição granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar moído.

A Tabela 10 mostra resumidamente a comparação entre os coeficientes de correlação de cada modelo.

Tabela 10 – Comparação dos modelos de distribuição granulométrica do bagaço bruto e moído

Modelos	Bagaço bruto (R^2)	Bagaço moído (R^2)
GGS	0,8458	0,7132
RRB	0,876	0,8756
Sigmóide	0,9053	0,9849

Fonte: elaborado pela própria autora.

Assim, concluiu-se que para cada tipo de bagaço, o modelo Sigmóide apresentou o melhor ajuste, principalmente para o bagaço moído, mostrando a importância de realizar a moagem da biomassa alimentada no processo de pirólise, principalmente considerando que estes dados são geralmente utilizados para projetos de equipamentos que utilizam essas biomassas com tamanhos variados.

5.1.2 ANÁLISE IMEDIATA

TEOR DE UMIDADE

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado neste estudo, mesmo coletado em uma usina localizada em uma área de alta umidade na época em que foi coletada (estado do Maranhão), apresentou na análise de 01 em 01 hora até a massa constante, um teor de umidade de 12,64 % $\pm$ 0,3 (Desvio padrão relativo – DPR = 2,16 %) (Tabela 11). Enquanto na análise de 24 horas, o teor de umidade foi de 12,30 % $\pm$ 0,16 – DPR = 1,31% (Tabela 12), demonstrando a equivalência entre os métodos. Os valores são aceitáveis para os processos de pirólise e qualquer processo de queima, que geralmente exige umidade em torno de 10 %. Com o intuito de viabilizar o uso do bagaço de cana-de-açúcar em processos termoquímicos, o teor de umidade da biomassa deve estar aproximadamente entre 0,09 e 16 % (Montoya *et al.*, 2015; Tsai, Lee e Chang, 2006; Darmstadt *et al.*, 2001; Gonçalves *et al.*, 2017). Valores elevados podem impactar negativamente no processo, diminuindo a temperatura de reação, juntamente com a taxa de aquecimento, devido ao calor do processo no reator ser primeiramente utilizado para vaporizar a umidade ao invés de ser direcionado para as reações de pirólise (Ringer, Putsche e Scahill, 2006).

Tabela 11 – Resultados obtidos do teor de umidade (Análise de 01 em 01 hora)

Tempo (Horas)	Amostra 1 (g)	Amostra 2 (g)	Amostra 3 (g)
0	10,19	10,27	10,08
1	9,03	9,03	8,91
2	8,95	8,97	8,84
3	8,95	8,96	8,83
4	8,94	8,96	8,83
5	8,94	8,95	8,82
6	8,94	8,93	8,81
7	8,93	8,93	8,83

Fonte: elaborado pela própria autora.

Tabela 12 – Resultados obtidos de análises imediatas (Análise de 24 horas)

Tempo (Horas)	Amostra 1 (g)	Amostra 2 (g)	Amostra 3 (g)
0	10,73	10,76	10,94
24	9,39	9,46	9,59

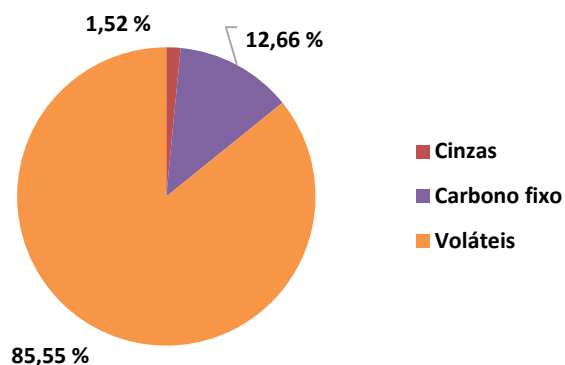
Fonte: elaborado pela própria autora.

Na análise de 01 em 01 hora, observou-se que a massa da amostra se tornou constante a partir da 4ª hora, conforme previsto pela norma NREL/TP-510-42621, que exige que a amostra seja submetida ao forno por pelo menos 04 horas a 105 °C. Nota-se que a quantidade de massa perdida foi praticamente igual pelos dois métodos, demonstrando a eficiência de cada processo de secagem. Essa baixa umidade é um fator determinante, pois afeta diretamente na energia necessária para a secagem e torna a etapa menos complexa, diminuindo os custos, pois não exige uma alta remoção de água da amostra para ser utilizada no processo. Além disso, permite que o processo de pirólise produza mais bio-óleo do que *biochar* (Miranda, 2018).

VOLÁTEIS, CINZAS E CARBONO FIXO

As análises do teor de voláteis, cinzas e carbono fixo também mostraram resultados satisfatórios para o processo de pirólise (Figura 26).

Figura 26 – Análise do teor de voláteis, cinzas e carbono fixo



Fonte: elaborado pela própria autora.

Obteve-se um teor de voláteis de $85,55 \% \pm 0,1$ (DPR = 0,12 %). Conforme a literatura, o teor de voláteis pode variar entre 66,4 (Cieslinski, 2014) e 91,20 % (Dori, 2022). Biomassas com altos teores de materiais voláteis são vantajosas para a produção de bio-óleo de pirólise com elevados rendimentos devido a sua alta volatilidade e reatividade que simplificam sua conversão (Demirbas, 2004; Dewangan, Pradhan e Singh, 2016; Omar *et al.*, 2011).

Os teores de cinzas e carbono fixo obtidos do bagaço foram de 1,52 % ($\pm 0,08$ – DPR = 5,31%) e 12,66 % $\pm 0,27$ (DPR = 2,1 %), respectivamente, resultando para o aumento significativo do rendimento do bio-óleo e a redução da produção de *biochar* no processo. Carbono fixo é transformado em *biochar*, uma vez que não evapora nas temperaturas utilizadas (Asadullah *et al.*, 2007), mas seu baixo teor não afeta consideravelmente quando o objetivo é a pirólise rápida, que tende a focar na produção de líquidos. Elevados teores de cinzas causam problemas no processo de conversão termoquímica, ocasionando a redução da taxa da queima, e aumento de incrustações, formações de resíduos sólidos e corrosão nos reatores de pirólise (Varma e Mondal, 2017). Diante disso, fez-se necessário realizar comparações deste bagaço com diferentes biomassas da literatura (Tabela 13).

Tabela 13 – Comparação de análise imediata de diferentes biomassas

Matéria-prima	Umidade	Voláteis	Cinzas	Carbono Fixo
Bagaço de cana-de- açúcar^a	12,64	85,55	1,52	12,93
Bagaço de cana-de-açúcar^b	13,20	71,00	2,10	13,17
Bagaço de cana-de açúcar^c	10,00	88,87	1,14	10,00
Bagaço de cana-de açúcar^d	8,50	82,40	4,20	13,40
Bagaço de cana-de açúcar^e	5,25	82,60	3,90	8,30
Casca de Coco^f	—	82,38	1,29	16,33
Casca de noz^g	6,84	78,29	1,29	13,58
Casca de banana^h	11,56	88,02	9,28	2,70
Sementes de Açaíⁱ	10,00	63,00	1,00	26,00
Casca de mandioca^j	10,60	68,80	4,30	16,00
Casca de Buriti^k	11,27	68,47	2,60	17,66
Coco verde^l	9,44	92,40	1,00	6,59
Escamas de peixe^l	3,80	67,03	26,00	20,02
Resíduo de acerola seca^m	6,86	79,74	2,65	17,61
Babaçu in naturaⁿ	8,60	63,39	1,98	26,03
Coco verde^o	11,08	83,81	2,61	4,29
Cascas de coco babaçu^p	12,14	71,17	4,24	12,42

^aAutora; ^bSafarian, Rydén e Janssen (2022); ^cMiranda, Maciel Filho e Maciel (2019); ^dBoer *et al.* (2020); ^eMontoya *et al.* (2017); ^fTangsathitkulchai, Punsuwan e Weerachanchai (2019); ^gOrtiz *et al.* (2020); ^hKabenge *et al.* (2018); ⁱOliveira *et al.* (2021); ^jCruz *et al.* (2021); ^kSilva *et al.* (2023); ^lMonroe *et al.* (2024); ^mSilva *et al.* (2020); ⁿSalgado *et al.* (2018); ^oFerreira *et al.* (2024); ^pMilhomem *et al.* (2024).

Analisando a Tabela 13, os teores de umidade de bagaço de cana-de-açúcar (b – e) variam entre 5,0 e 13,2 %, altos teores de material volátil variam entre 71 e 88,87 %, cinzas apresentaram valores baixos (1,0 – 4,2 %) e o carbono fixo varia entre 8,30 e 13,4 %. Estes

valores demonstram a viabilidade desta biomassa para produzir líquidos em processos termoquímicos. Comparando a biomassa utilizada neste trabalho (a) com biomassas do estado do Maranhão (i, j, k, l, n, o e p – Tabela 13), verificou-se que o bagaço de cana-de-açúcar e o coco verde (l) apresentam maiores teores de voláteis e menores teores de cinzas. Ademais, o teor de carbono fixo e umidade do bagaço de cana-de-açúcar (a) se assemelha com as cascas de coco babaçu (p).

Em relação às outras biomassas, percebe-se que o bagaço de cana-de-açúcar apresentou menores teores de cinzas que a casca de banana (h), mas muito mais carbono fixo que esta mesma biomassa e menos que a casca de coco (f) e de noz (g). Com isso, o bagaço de cana-de-açúcar é um potencial para produção de líquidos e gases combustíveis via pirólise rápida e *flash*, com seu alto teor de voláteis e baixos teores de cinzas e carbono fixo. Apesar desta vantagem, os baixos valores de carbono fixo podem reduzir o poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar e influenciar nos processos de queima (Doumer *et al.*, 2015).

5.1.3 ANÁLISE BIOQUÍMICA

A análise bioquímica do bagaço de cana-de-açúcar apresentou um teor médio para os seguintes componentes lignocelulósicos: 49,42 % $\pm$ 0,60 (DPR = 1,22 %) de celulose, 29,74 % $\pm$ 1,89 (DPR = 6,36 %) de hemicelulose e 9,36 $\pm$ 1,67 (DPR = 17,81 %) de lignina. A Tabela 14 mostra detalhadamente os valores da análise bioquímica do bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 14 – Análise bioquímica dos componentes lignocelulósicos do bagaço de cana-de-açúcar

AMOSTRA	CELULOSE (%)	HEMICELULOSE (%)	LIGNINA (%)
Bagaço de	49,72	31,82	7,59
cana-de-	49,97	27,24	11,59
açúcar	48,58	30,15	8,89
Média	49,42	29,74	9,36

Fonte: elaborado pela própria autora.

Há vários trabalhos na literatura que apresentam dados sobre a análise bioquímica do bagaço de cana-de-açúcar. No entanto, conforme mostrado na Tabela 15, os valores apresentam variação, principalmente em relação à lignina. O teor de lignina e a composição variam naturalmente entre diferentes tipos de biomassa, tanto entre espécies como de uma mesma espécie. Ademais, essa variação é influenciada por diversos estágios de crescimento da planta e pelas condições ambientais (Buranov E Mazza, 2008; Campbell E Sederoff, 1996; Christiernin, 2006).

Tabela 15 – Comparação de análise bioquímica com a literatura

Biomassa	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Bagaço de cana-de-açúcar^a	49,15	30,99	8,24
Bagaço de cana-de-açúcar USJ^b	45,90	25,51	21,00
Bagaço de cana-de-açúcar^c	38,55	21,02	22,08
Bagaço de cana-de-açúcar^d	38,12	22,27	17,56
Bagaço de cana-de-açúcar^e	40,15	30,11	22,89

^aAutora; ^bFiguerola (2015); ^cMiranda (2018); ^dMishra, Mohanty e Wang (2024); ^eNam *et al.*, (2020).

Diante dos valores apresentados na Tabela 15, percebe-se que o bagaço de cana-de-açúcar deste trabalho (a) apresenta um baixo teor de lignina em relação às outras biomassas, mostrando, assim, sua capacidade de produzir menos *biochar* em processos termoquímicos. Ademais, o valor da celulose mais se assemelha com o bagaço (b). Tratando da hemicelulose, percebe-se uma proximidade em relação ao bagaço (e). A análise bioquímica, conforme analisada, está alinhada com os dados da literatura no que diz respeito a sua composição.

5.1.4 ANÁLISE ELEMENTAR

A Tabela 16 mostra os resultados da análise elementar do bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 16 – Análise elementar do bagaço de cana-de-açúcar

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Replicata 1	52,20	7,225	0,25	3,444
Replicata 2	52,16	7,602	0,25	1,377
Replicata 3	53,11	7,748	0,25	0,669
Teor Médio	52,49 ± 0,54 (1,02 %)*	7,525 ± 0,270 (3,59 %)*	0,25 ± 0,00 (0,00 %)*	1,83 ± 1,44 (78,79 %)*

*DPR

Fonte: elaborado pela própria autora.

O teor de oxigênio é pela diferença em relação aos outros componentes, resultando em 37,91 %. Apesar da variação em relação ao componente enxofre, a análise elementar está em concordância com a literatura em relação à composição elementar do bagaço de cana-de-açúcar (Tabela 17).

Tabela 17 – Comparação de análise elementar com a literatura

Matéria-prima	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
Bagaço de cana-de-açúcar^a	52,49	7,25	0,25	1,83	37,91
Bagaço de cana-de-açúcar^b	51,71	5,32	0,33	-	42,64
Bagaço de cana-de-açúcar^c	47,30	5,70	0,40	-	-
Bagaço de cana-de-açúcar USJ^d	46,97	6,22	0,34	0,31	46,06
Bagaço de cana-de-açúcar^e	49,30	6,55	0,02	0,25	43,88
Bagaço de cana-de-açúcar^f	46,84	6,50	0,69	0,19	45,78

^aAutora; ^bSafarian, Rydén e Janssen (2022); ^cBoer *et al.* (2020); ^dFiguerola (2015); ^eNam *et al.*, (2020); ^fMishra, Mohanty e Wang (2024).

Nota-se que o bagaço de cana-de-açúcar apresentou altos teores de carbono (52,49 %) e oxigênio (37,91 %), sendo eficiente para a produção de energia, pois o carbono é o principal constituinte dos combustíveis, indicando um maior rendimento energético durante uma combustão, juntamente com o oxigênio na biomassa, melhorando a eficiência e reduzindo a necessidade de oxigênio suplementar no processo de queima. O oxigênio também facilita a quebra das ligações químicas na biomassa durante a pirólise, promovendo a formação de compostos voláteis e bio-óleo. No entanto, um alto teor de oxigênio diminui o poder calorífico do bio-óleo, tornando-o menos eficiente como combustível. Além disso, dependendo das condições operacionais, o elevado teor de carbono pode favorecer a produção de *biochar*.

Também observou-se baixos teores de hidrogênio, nitrogênio e enxofre, sendo desejável na pirólise por resultar em uma menor formação de compostos aquosos e ácidos orgânicos no bio-óleo, melhorando a qualidade do produto, também reduzindo a formação de vapor d'água, aumentando a eficiência térmica do processo. Baixos teores de nitrogênio e enxofre reduzem a formação de óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO_2) durante a combustão, uma vez que são poluentes atmosféricos que contribuem para a chuva ácida, problemas respiratórios e corrosão de equipamentos. Além disso, estes últimos compostos em menores teores são favoráveis por reduzirem a formação de outros compostos nitrogenados e sulfurados no bio-óleo, como amônia, cianeto de hidrogênio e sulfetos, indesejáveis devido à sua toxicidade, corrosividade e ao potencial de poluição ambiental, melhorando a qualidade do combustível líquido.

Assim, a biomassa com alto teor de carbono e oxigênio e baixos teores de hidrogênio, nitrogênio e enxofre é altamente desejável para o processo de pirólise, pois resulta em produtos de alta qualidade e um processo mais eficiente e ambientalmente amigável.

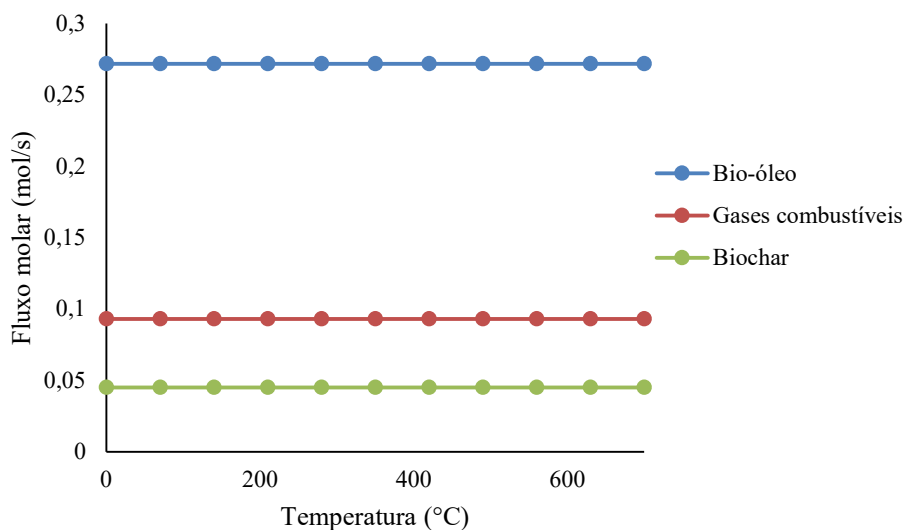
5.2 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

CENÁRIOS 1 E 2

As primeiras simulações (Cenários 1 e 2) foram realizadas com o reator de conversão fixa, sendo um reator bastante básico, uma vez que a taxa de conversão já é fixa, e não depende das condições operacionais, contando com uma estequiometria conhecida também (Redissi, Er-Rbib e Bouallou, 2013). O estudo paramétrico variando a temperatura dentro do reator foi apenas para confirmar o esperado para este tipo de reator, mostrando que neste reator este

parâmetro não influencia no rendimento e distribuição dos produtos do processo de pirólise (Figura 27), pois já foram pré-estabelecidos.

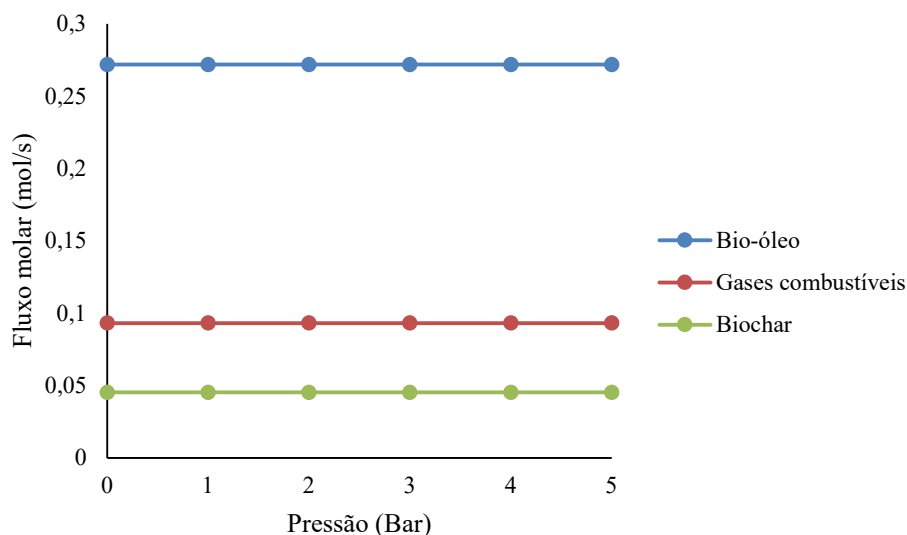
Figura 27 – Perfil dos produtos obtidos na simulação de pirólise com reator de conversão fixa com a variação de temperatura



Fonte: elaborado pela própria autora.

A Figura 27 mostra fluxos de massa constantes para o bio-óleo, gases combustíveis e *biochar*, independente da temperatura, o que não é o que acontece na prática, visto que a temperatura tem um papel essencial na proporção de cada um dos produtos. Na Figura 28, observa-se os resultados obtidos dos estudos paramétricos variando a pressão dentro do reator, verifica-se que neste reator de conversão fixa este parâmetro também não influencia no rendimento e distribuição dos produtos do processo de pirólise, visto que se trata de um reator independente das condições operacionais.

Figura 28 – Perfil dos produtos obtidos na simulação de pirólise com reator de conversão fixa com a variação da pressão



Fonte: elaborado pela própria autora.

Desta forma, com esta simulação e os dados estequiométricos retirados da literatura de Groot *et al.* (2019), os rendimentos finais para cada produto do processo em suas respectivas correntes estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Rendimentos finais para cada produto do processo utilizando o reator de conversão fixa

Produtos	Vazão (kg/h)	Rendimento (%)
Bio-óleo	66,98	66,98
Gases combustíveis	10,98	10,98
Biochar	16,28	16,28

Fonte: elaborado pela própria autora.

Na simulação do processo para a pirólise rápida da biomassa utilizando o reator de conversão fixa, concordou com a literatura que estava sendo baseada, demonstrando a eficiência do simulador em reproduzir os rendimentos da literatura. O rendimento de bio-óleo alcançou 66,98 %, demonstrando o potencial deste processo termoquímico para a produção de biocombustíveis líquidos. Outrossim, a produção de gases (10,98 %) e *biochar* (16,28 %) está dentro do esperado, apresentando uma distribuição equilibrada dos produtos. A Tabela 19 mostra a comparação entre a distribuição do bio-óleo da simulação de Groot *et al.* (2019), que obteve um rendimento de 67,42 %, e da simulação realizada neste trabalho.

Tabela 19 – Comparação do rendimento e distribuição final para o bio-óleo com o reator de conversão fixa

Parâmetros	Groot <i>et al.</i> (2019)	Autor – Este trabalho
Corrente	Cond – Óleo de pirólise	Bio-óleo
Pressão (bar)	1	1
Temperatura (°C)	30	30
Vazão (kg/h)	3.560,83	66,98
Água (%)	69,83	69,03
Lig A de Alta MM (%)	0,77	0,80
Lig B de Alta MM (%)	0,77	0,80
3-metoxi-4-hidroxibenzaldeído (%)	2,34	2,40
Ácido 2-Butenóico (%)	5,64	5,79
Ácido desidroabiético (%)	0,74	0,76
Isoeugenol (%)	1,45	1,49
Levogluocosano (%)	5,72	5,87
Maltose (%)	5,60	5,75
P-hidroquinona (%)	4,45	4,57
Nitrogênio (%)	0,47	0,64
Hidroxiacetona (%)	2,67	2,74

Fonte: elaborado pela própria autora.

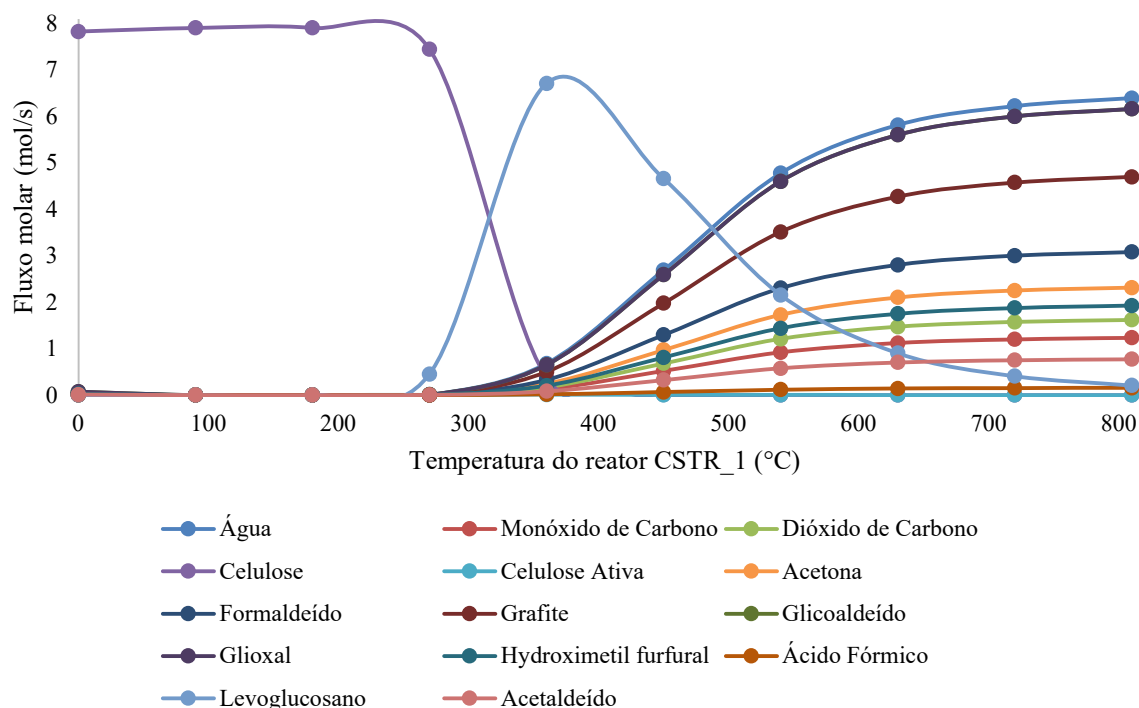
Assim, ao comparar a distribuição dos componentes do bio-óleo, observa-se uma notável proximidade entre os resultados de Groot *et al.* (2019) e os simulados. Isso comprova a eficiência do simulador, utilizando o reator de conversão fixa utilizado no processo, demonstrando que, mesmo com alterações dos cenários e condições operacionais na simulação, os resultados mantêm-se consistentes, sem apresentar variações abruptas na composição final do bio-óleo.

CENÁRIO 3 – Reator CSTR

Ao realizar a simulação utilizando o reator CSTR (Figura 17) juntamente com o modelo cinético de Humbird *et al.* (2017), foi feita uma avaliação em cada reator (CSTR_1, CSTR_2 e CSTR_3) de como os compostos químicos do CHL comportam-se em relação à temperatura (Figura 29 – Figura 31).

A Figura 29 apresenta o comportamento dos diferentes compostos formados ao longo do processo de pirólise da celulose, em função da temperatura do reator 1 (CSTR_1). Nele, é possível observar que a celulose é quase totalmente consumida em torno de 370 °C. Ademais, em torno de 300 °C, ocorre a formação de compostos de baixa massa molar, como gliceraldeído, ácido fórmico, além da liberação das substâncias como H₂O e CO₂. Este comportamento é característico de reações primárias da pirólise, como a decomposição e polimerização (Zheng *et al.*, 2016).

Figura 29 – Perfil dos produtos obtidos na simulação de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar com reator CSTR_1 (celulose) com a variação de temperatura

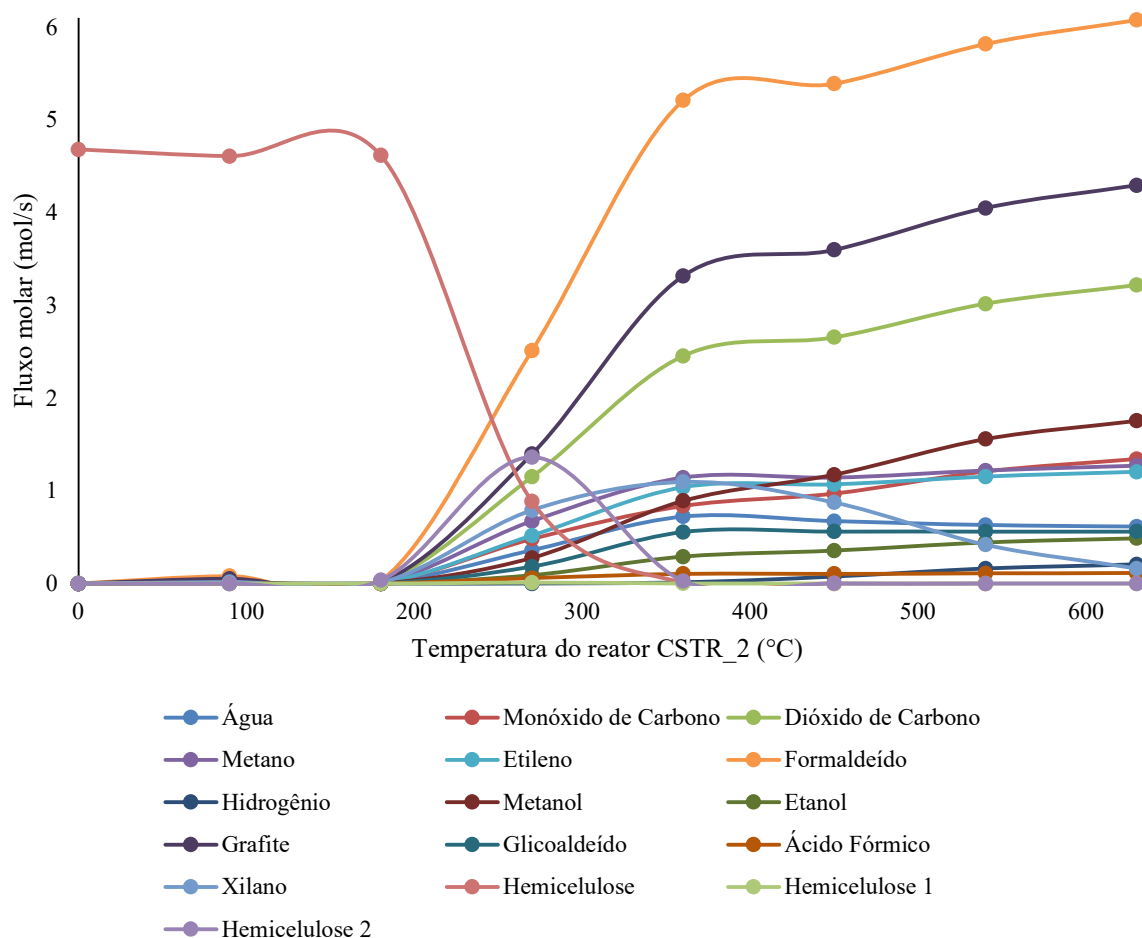


Fonte: elaborado pela própria autora.

Ao longo do processo, nota-se o aumento significativo de água, carvão e gliceraldeído principalmente após 450 °C. Percebe-se que a produção de levoglucosano apresenta um comportamento marcante, atingindo o seu pico em torno de 360 °C, com fluxo molar de aproximadamente 6,70 mol/s, quase atingindo o máximo desta corrente. Este resultado mostra o levoglucosano como um dos principais produtos da pirólise da celulose, assim como no trabalho de Zhang *et al.* (2021), no qual a maior produção de levoglucosano foi em torno de 300 °C e em Ranzi *et al.* (2008), em que seu pico de produção foi em aproximadamente 400 °C. Após 360 °C, o fluxo molar do levoglucosano diminui com a temperatura. Do nível molecular, a decomposição do levoglucosano pode ser dividida em três mecanismos: quebra das ligações C-O, quebra das ligações C-C e a dessorção de água química (desidratação do levoglucosano), que formam composto em espécies moleculares de baixo peso, como H₂O, CO, acetaldeído e entre outros (Zhang, Yang E Blasiak, 2012). Em relação aos outros produtos, nota-se um aumento constante nos rendimentos ao longo da temperatura, caso a pirólise ocorresse em temperaturas maiores, o que favoreceria estes outros componentes.

A Figura 30 apresenta o comportamento dos diferentes compostos formados ao longo do processo de pirólise da hemicelulose, em função da temperatura do reator 2 (CSTR_2).

Figura 30 – Perfil dos produtos obtidos na simulação de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar com reator CSTR_2 (hemicelulose) com a variação de temperatura



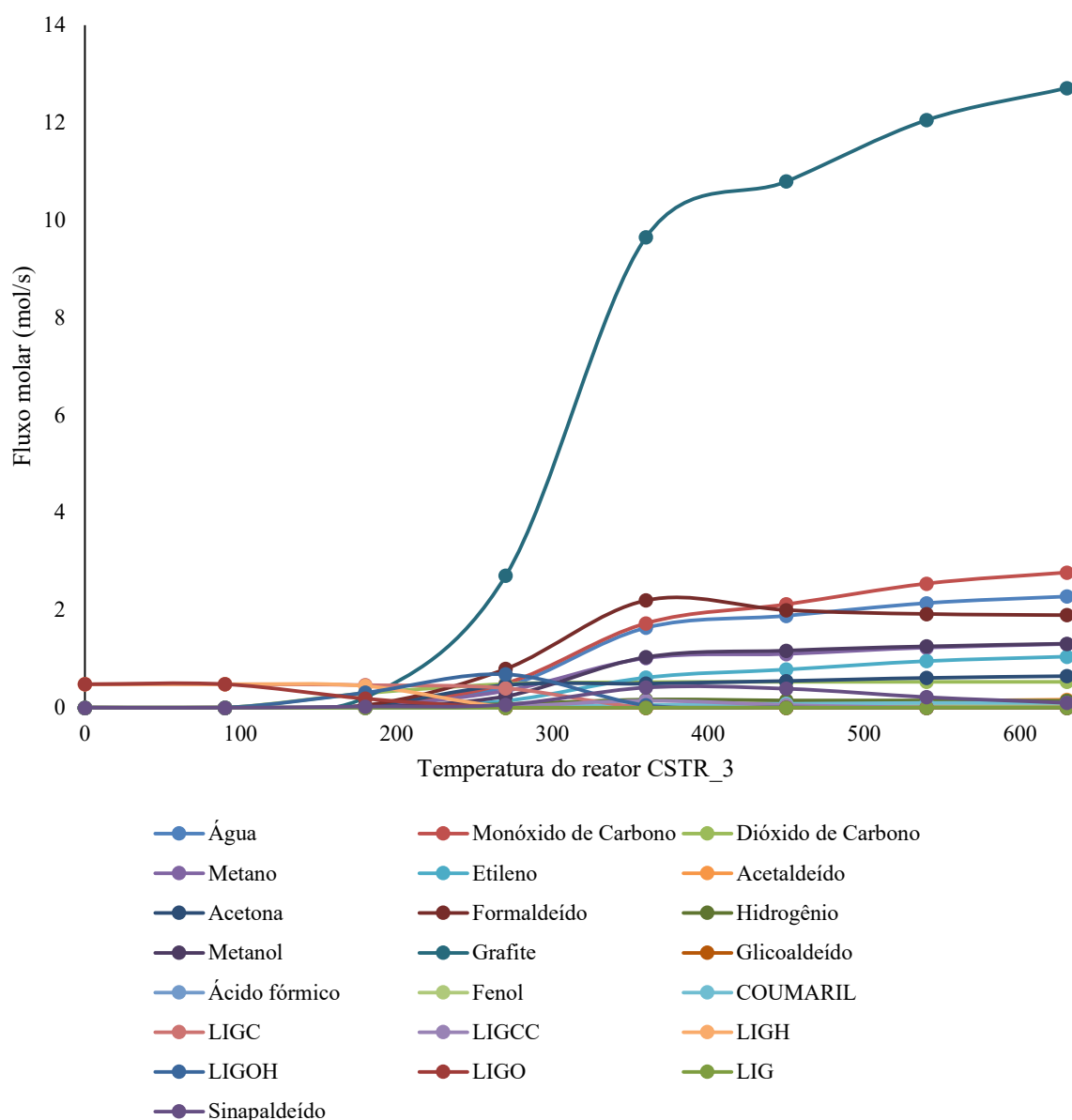
Fonte: elaborado pela própria autora.

Percebe-se que a hemicelulose se decompõe totalmente em torno de 360 °C. Igualmente, nota-se a formação de hemicelulose 2 tendo seu maior pico em 270 °C e sua total decomposição em 360 °C. O principal produto formado neste reator é o formaldeído (28,68 % – 500 °C). O carvão (representado pelo grafite) (19,66 % – 500 °C) e o dióxido de carbono (14,59 % – 500 °C) são os dois outros produtos que se destacam depois do formaldeído. Já em relação aos outros produtos formados, nota-se que eles crescem gradativamente conforme o aumento da temperatura, da mesma forma que ocorre na celulose.

A Figura 31 ilustra o comportamento dos diferentes compostos formados ao longo do processo de pirólise da lignina, em função da temperatura do reator 3 (CSTR_3). A pirólise da lignina em temperaturas baixas a moderadas (<700 °C) resulta na formação de gases permanentes, além de alcatrões condensáveis que contêm vários compostos fenólicos de baixa e alta massa molar, ademais, gera carvão (Faravelli *et al.*, 2010). Percebe-se a formação predominante de carvão (49,82 % – 500 °C) ao longo da temperatura, destacando-se em relação

aos outros produtos. Esta alta produção de carvão é ocasionada pelo fato de a lignina possuir anéis aromáticos muito estáveis e alto teor de carbono (Hosoya, Kawamoto e Saka, 2007; Patwardhan, Brown e Shanks, 2011; Raveendran, Ganesh e Khilar, 1996), continuando sua degradação em temperaturas muito maiores que a utilizada neste processo, podendo finalizar sua degradação acima de 1.000 °C.

Figura 31 – Perfil dos produtos obtidos na simulação de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar com reator CSTR_3 (lignina) com a variação de temperatura



Fonte: elaborado pela própria autora.

Desta forma, com a simulação CSTR (Figura 17), utilizando a composição (análise bioquímica) do bagaço de cana-de-açúcar do estado do Maranhão e as reações cinéticas

baseadas no trabalho de Humbird *et al.* (2017), os rendimentos finais para cada produto do processo em suas respectivas correntes estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Rendimentos finais para cada produto do processo utilizando CSTR – Bagaço de cana-de-açúcar

Produtos	Vazão (kg/h)	Rendimentos (%)
Bio-óleo	5.259,71	58,44
Gases combustíveis	2.775,43	30,84
<i>Biochar</i>	792,79	8,81

Fonte: elaborado pela própria autora.

Conforme foi observado para os 3 reatores, que conforme a temperatura aumentava (acima de 500 °C), alguns componentes apresentavam também aumento de rendimento. Avaliou-se os 03 produtos de forma global para as temperaturas de 600 e 700 °C, identificando os rendimentos deles. Para isso, a simulação necessitou ter sua vazão aumentada (de 9000 para 9500 kg/h) para fazer a correta verificação. Assim, para 9500 kg/h (500 °C), obteve-se 8,8 % de *biochar*, 58,45 % de bio-óleo e 30,84 % de gás, mantendo o descrito na Tabela 20. Ao aumentar para 600 °C, obteve-se 10,02 % de *biochar* (esse aumento sendo comprovado pela degradação da lignina), 53,64 % de bio-óleo (leve queda de rendimento) e 34,21 % de gás (maior degradação dos compostos de maior massa molar). Por fim, avaliando a 700 °C, obteve-se 10,49 % de *biochar* (pouca variação), 51,91 % de bio-óleo e 35,29 % de gás (novamente maior degradação dos compostos de maior massa molar convertendo-se em gases não condensáveis mais leves). Portanto, como o objetivo era produzir bio-óleo, a temperatura ótima para esse tipo de pirólise foi realmente em 500 °C, alcançando o máximo teor desse produto. Apesar do leve aumento de *biochar* observado, a composição da biomassa explica a formação de mais *biochar* ao aumentar a temperatura, além da consideração do *biochar* ser grafite no simulador, podendo influenciar na avaliação dessa variação de temperatura.

5.3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR – COMPARAÇÃO COM DADOS DA LITERATURA

Para fins de comparação, a mesma simulação (Cenário 3) com o modelo cinético foi realizada utilizando a composição da madeira macia utilizada no trabalho de Humbird *et al.* (2017). A análise bioquímica para a madeira macia considerada foi de 45 % de celulose, 26 % de hemicelulose e 26,3 % de lignina total. Os rendimentos finais para cada produto do processo em suas respectivas correntes estão apresentados na Tabela 21.

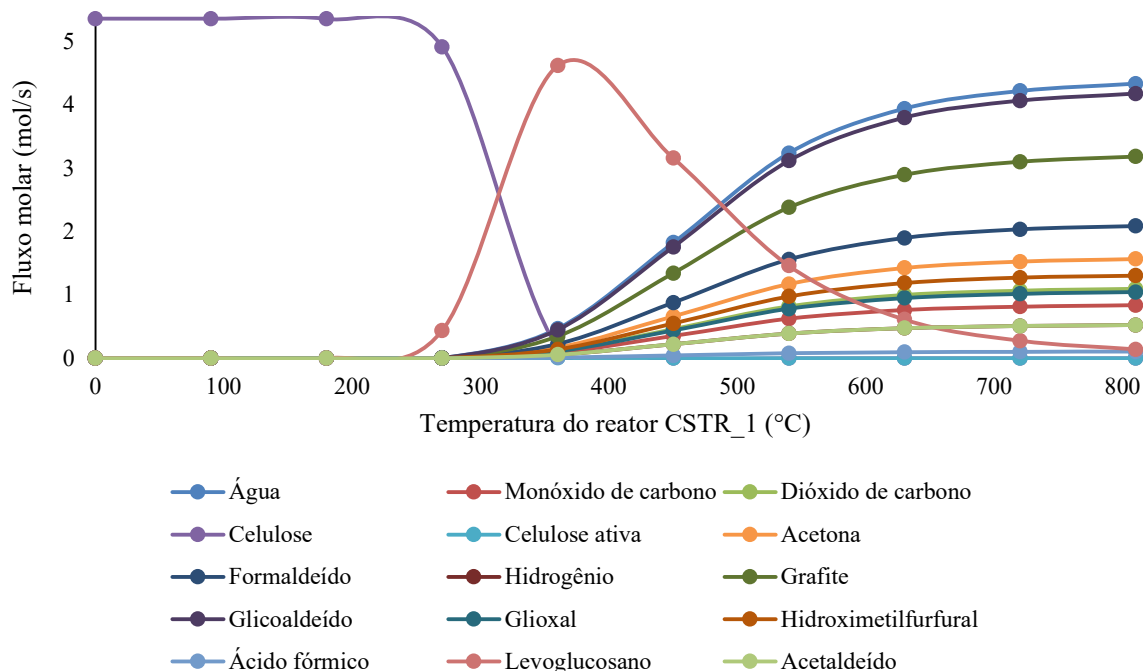
Tabela 21 – Rendimentos finais para cada produto do processo utilizando CSTR – Madeira macia de Humbird *et al.* (2017)

Produtos	Taxa de fluxo (kg/h)	Rendimentos (%)
Bio-óleo	4.693,49	52,15
Gases combustíveis	2.859,22	31,77
<i>Biochar</i>	1.294,48	14,38

Fonte: elaborado pela própria autora.

Analizando a Tabela 20 e Tabela 21, percebe-se que o bagaço de cana-de-açúcar produz um maior rendimento de bio-óleo (58,44 %) do que a madeira macia (52,15 %), o que é desejável para a pirólise rápida, e um menor teor de *biochar* (8,81 %) do que a biomassa da literatura (14,38 %). A Figura 32 traz os resultados da pirólise da celulose da madeira macia.

Figura 32 – Pirólise da celulose (CSTR_1) – Madeira macia



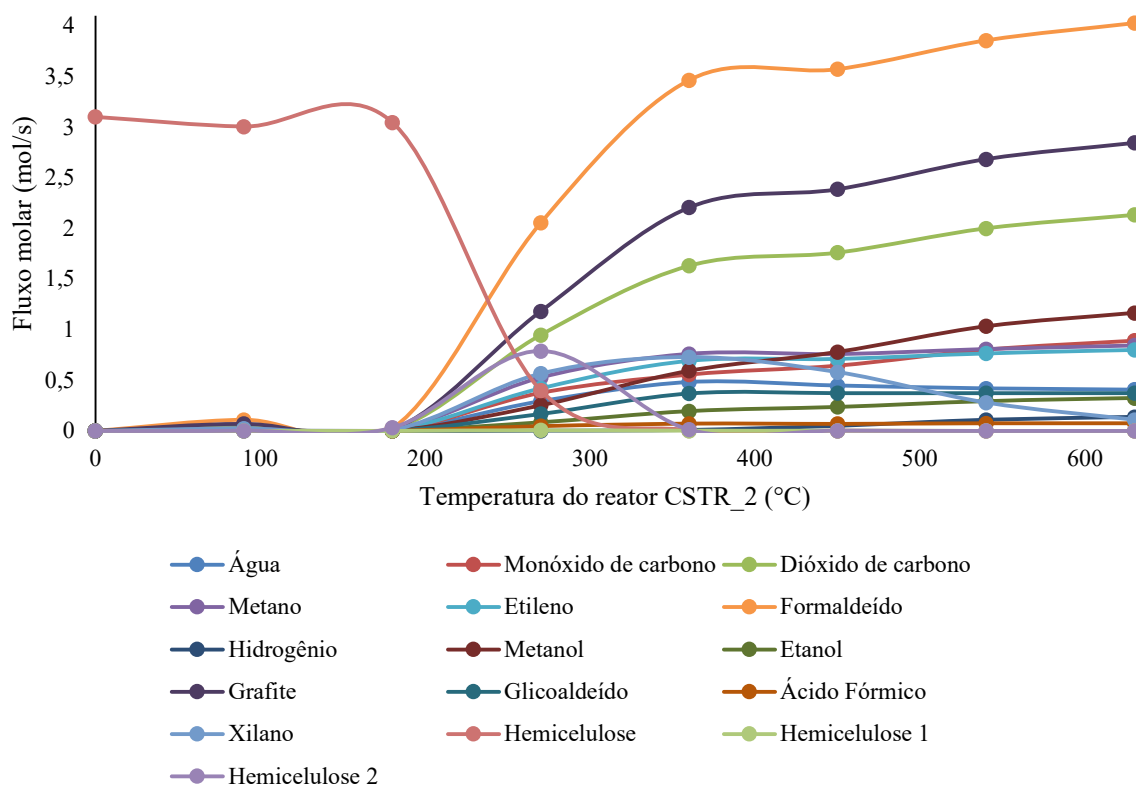
Fonte: elaborado pela própria autora.

A Figura 32 apresenta o comportamento dos diferentes compostos formados ao longo do processo de pirólise da celulose da madeira macia, em função da temperatura do reator 1 (CSTR_1). Desta forma, é possível observar o mesmo comportamento de formação dos produtos e a decomposição da celulose da pirólise da celulose do bagaço de cana-de-açúcar. No entanto, nota-se que o fluxo molar (vazão) dos componentes diminuiu, isso é dado pelo menor teor de celulose que a madeira macia (45 %) apresenta em relação ao bagaço de cana-de-açúcar (49,4 %). Além disso, percebe-se que a decomposição total da celulose é em torno de 360 °C. Ainda, nota-se que o principal produto continua sendo o levoglucosano, atingindo seu pico em

torno de 360 °C, com um fluxo molar de 4,7 mol/s. Os outros três principais produtos continuam sendo a água, gliccoaldeído e o grafite.

A Figura 33 traz os resultados da pirólise da hemicelulose da madeira macia.

Figura 33 – Pirólise da hemicelulose (CSTR_2) – Madeira macia

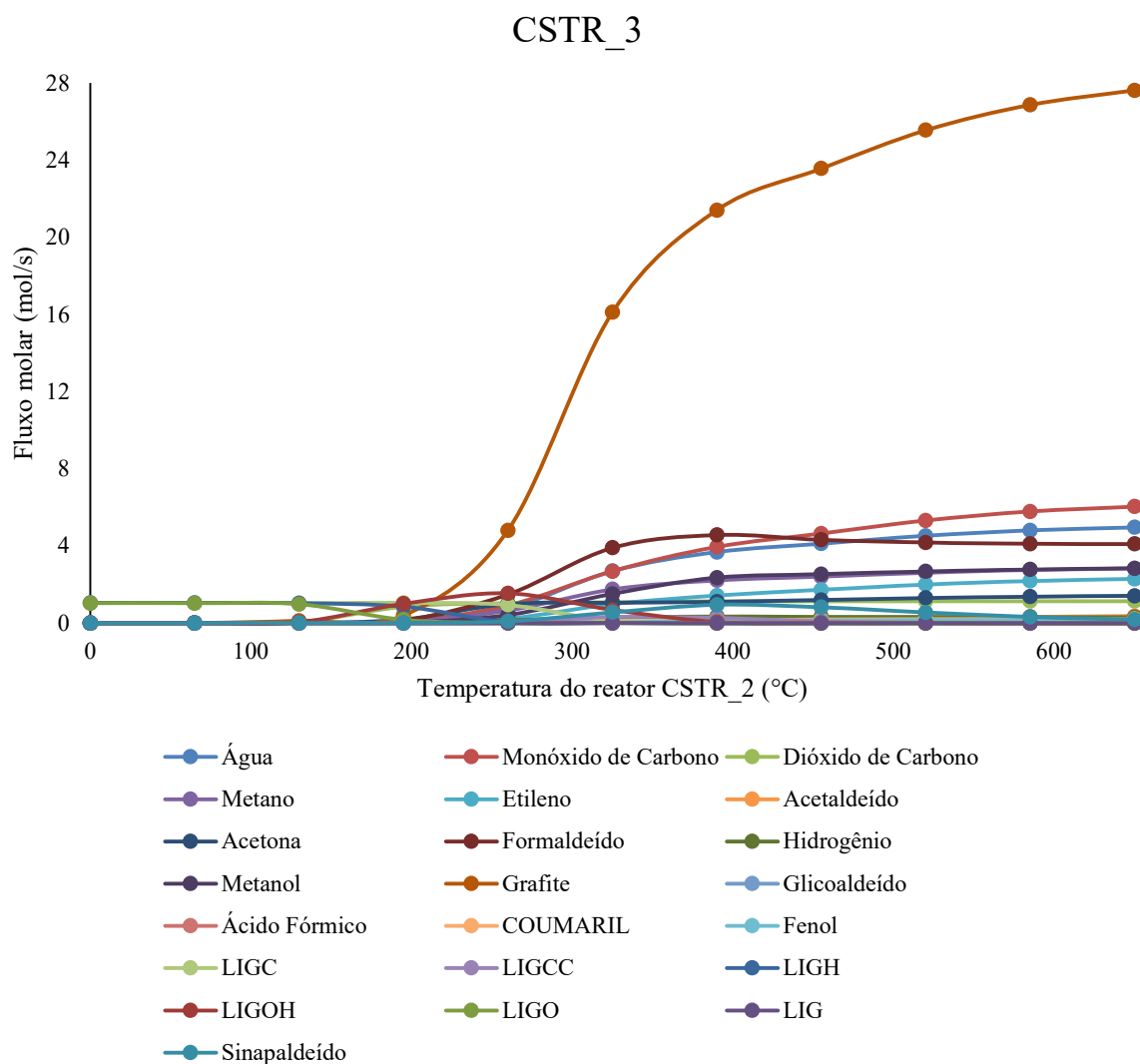


Fonte: elaborado pela própria autora.

A Figura 33 demonstra o comportamento dos diversos compostos formados durante o processo de pirólise da hemicelulose presente na madeira macia, em função da temperatura do reator 2 (CSTR_2). Nota-se que o padrão de formação dos produtos e a decomposição da hemicelulose são semelhantes aos da pirólise da hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar. Não obstante, verifica-se uma redução do fluxo molar dos componentes, isso é explicado pelo menor teor de hemicelulose da madeira macia (26 %) em relação ao bagaço de cana-de-açúcar (29,7 %).

A Figura 34 ilustra o comportamento dos diferentes compostos formados ao longo do processo de pirólise da lignina da madeira macia, em função da temperatura do reator 3 (CSTR_3).

Figura 34 – Pirólise da lignina (CSTR_3) – Madeira macia



Fonte: elaborado pela própria autora.

Desta forma, é possível observar que o comportamento de formação dos produtos da pirólise da lignina é similar ao do bagaço de cana-de-açúcar. Entretanto, nota-se que o fluxo molar dos componentes aumentou, isso é atribuído ao maior teor de lignina que a madeira macia (26,3 %) apresenta em relação ao bagaço de cana-de-açúcar (9,4 %). O principal produto formado é o *biochar*, demonstrando que a composição da biomassa afeta a distribuição dos produtos formados, condizendo com a literatura sobre pirólise de biomassas.

6 CONCLUSÕES

A caracterização do bagaço de cana-de-açúcar permitiu dados de entrada confiáveis no simulador e melhor entendimento das características físico-químicas da biomassa. A análise granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar permitiu analisar a influência do tamanho da

partícula no processo estudado. A distribuição granulométrica do bagaço moído (diâmetro médio = 0,17 mm) apresentou melhor uniformidade que o bagaço bruto (diâmetro médio = 0,76 mm), com o modelo Sigmóide apresentando o melhor ajuste ($R^2 = 0,98$) em comparação aos outros dois modelos avaliados (GGS e RRB). A análise imediata demonstrou que o teor médio de umidade do bagaço de cana-de-açúcar foi em torno de 12,5 %, o que resulta em uma etapa de secagem menos complexa, reduzindo os custos e consumo de energia, um alto teor de voláteis de 85 %, com potencial de geração de produtos pirolíticos e um baixo teor de cinzas de 1,55 % e carbono fixo de 12,66 %, o que contribui para minimizar os resíduos que podem ser gerados no processo, favorecendo a produção de combustíveis líquidos. A análise bioquímica resultou em torno de 49,4 % de celulose, 29,7 % de hemicelulose e 9,4 % de lignina, impactando nas conversões dos produtos avaliados na simulação. Na análise elementar, notou-se uma biomassa com alto teor de carbono e oxigênio (52,5 e 37,9 %, respectivamente), e baixos teores de nitrogênio e enxofre (0,25 e 1,83 %, respectivamente), favorecendo o uso desta biomassa, considerando as emissões de gases após o processo termoquímico. Diante dos dados de caracterização do bagaço de cana-de-açúcar, conclui-se que o bagaço de cana-de-açúcar do estado do Maranhão possui um grande potencial para a produção de biocombustíveis.

O uso do simulador COCO permitiu um estudo detalhado do processo de pirólise possibilitando analisar diversos cenários e estudar com mais precisão como as condições operacionais influenciam no rendimento e distribuição dos produtos. A simulação do processo de pirólise com o reator de conversão fixa utilizando a madeira de pinho seco, mostrou que, ao realizar os estudos paramétricos variando a temperatura e pressão, o rendimento e distribuição dos produtos do processo de pirólise não variam, como esperado. Para esta simulação, os rendimentos foram 66,89 % para o bio-óleo, 10,98 % para os gases combustíveis e 16,98 % para o *biochar*, com as condições operacionais de 500 °C e 1 atm. Estas simulações foram realizadas para fins de familiarização com o simulador, demonstrando a possibilidade de reproduzir este processo retratado em outros trabalhos na literatura.

Mesmo com as limitações do simulador, foi possível realizar a simulação do processo de pirólise, na fase sólida, utilizando o bagaço de cana-de-açúcar do estado do Maranhão como biomassa, fornecendo uma melhor compreensão dos equipamentos que podem ser utilizados e como a temperatura influencia neste processo. Os resultados mostraram que a pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar, com reator CSTR, na fase sólida, favoreceu a produção de bio-óleo (58,44 %) e gases combustíveis (30,84 %), com menos *biochar* (8,81 %), ao utilizar 500 °C e 2,3 bar. A pirólise da celulose no reator CSTR_1 demonstra que na temperatura de 360 °C, a celulose é quase totalmente consumida e vários compostos começam a se formar, como água,

glioxal e grafite. O levoglucosano é um dos principais produtos com elevados rendimentos, em torno de 350 – 400 °C. Na pirólise da hemicelulose, sua decomposição ocorre totalmente em torno de 360 °C, e a formação de hemicelulose 2, tem seu maior pico em 270 °C e sua total decomposição em 360 °C. O principal produto formado neste reator é o formaldeído, seguido pelo carvão e dióxido de carbono. No reator CSTR_3, a pirólise da lignina em temperaturas baixas a moderadas (<700 °C) resultou majoritariamente em um resíduo sólido, isto é, *biochar* (biocarvão) (49,82 % – 500 °C), sendo predominante ao longo da temperatura, destacando-se em relação aos outros produtos.

Assim, o bagaço de cana-de-açúcar se destaca como uma relevante fonte de energia renovável, desempenhando um papel fundamental na transição de uma economia mais sustentável e independente dos combustíveis fósseis, além de contribuir na segurança energética e criação de novas economias de biocombustíveis. Por ser um subproduto abundante na indústria sucroalcooleira, seu uso para geração de energia renovável contribui para a diversificação da matriz energética. Diante disso, o bagaço de cana-de-açúcar implementado em tecnologias promissoras, como a pirólise, consolida-se como um pilar essencial na transição para uma economia de baixo carbono, com grande produção de bio-óleo, *biochar* e gases combustíveis com alto valor agregado.

7 TRABALHOS FUTUROS

Na área do escopo deste Trabalho de Conclusão de Curso existem vários aspectos que ainda podem ser estudados com mais profundidade e abrangência, que complementam este trabalho, a citar:

- Desenvolvimento de modelos mais precisos para as reações químicas envolvidas na pirólise, incluindo cinética de reação e mecanismos detalhados. Para tal motivo, é necessário explorar outros softwares de cálculo matemático para inserir no simulador, fazendo com que aceite outras fases presentes e o reator opere com mais de uma fase;
- Otimização das condições operacionais: estudos para otimizar parâmetros como temperatura, pressão e tempo de residência para maximizar a produção de produtos desejados, como bio-óleo e gases de síntese, depois de adaptar o simulador para que entenda reações ocorrendo em mais de uma fase;
- Exploração da pirólise de diferentes tipos de biomassa, como resíduos agrícolas, resíduos florestais e resíduos industriais, para identificar as melhores fontes de biomassa para a produção de bioenergia no estado do Maranhão;

- Avaliação sobre a integração da pirólise com outros processos industriais, processos termoquímicos e operações unitárias, como a gaseificação e a destilação, para melhorar a eficiência energética e a sustentabilidade de indústrias e usinas locais;
- Análise do impacto ambiental da pirólise, avaliando a emissão de gases de efeito estufa e a geração de subprodutos tóxicos, e desenvolvimento de estratégias para mitigar esses impactos;
- Desenvolvimento de simulações em outros tipos de reatores e testes no COCO com simulações de leito fluidizado para validar os modelos e melhorar a precisão das previsões;
- Estudos de viabilidade técnico-econômica da pirólise, incluindo análise de custos, benefícios e retorno sobre investimento, para promover a adoção dessa tecnologia em larga escala no estado do Maranhão.

Os estudos e pesquisas desta área podem auxiliar no avanço do conhecimento e a aplicação prática da pirólise, contribuindo para a produção sustentável de energia a partir de recursos renováveis, principalmente dando um melhor destino para os resíduos gerados no estado do Maranhão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADITYAWARMAN, D. *et al.* Process Modeling of Drying and Torrefaction of Oil Palm Trunk (OPT). In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **Anais** IOP Publishing, 2021.
- AHMED, N. *et al.* Investigation on bio-oil yield and quality with scrap tire addition in sugarcane bagasse pyrolysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 196, p. 927–934, 2018.
- AHO, A. *et al.* Catalytic Pyrolysis of Biomass in a Fluidized Bed Reactor: Influence of the Acidity of H-Beta Zeolite. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, p. 473–480, 2007.
- AJALA, E. O. *et al.* Sugarcane bagasse: a biomass sufficiently applied for improving global energy, environment and economic sustainability. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 8, p. 1–25, 2021.
- ALMEIDA, E. DE *et al.* Theoretical study of pneumatic separation of sugarcane bagasse particles. **Biomass and Bioenergy**, v. 127, p. 1–14, 2019.

- ALMEIDA, S. G. C. DE *et al.* Biochar production from sugarcane biomass using slow pyrolysis: Characterization of the solid fraction. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 179, p. 1–11, 2022.
- ALOKIKA *et al.* Cellulosic and hemicellulosic fractions of sugarcane bagasse: Potential, challenges and future perspective. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 169, p. 564–582, 2021.
- ALQAHEEM, Y.; ALOBAID, M. Development of a membrane process in CAPE-OPEN to CAPE-OPEN (COCO) simulator for carbon dioxide separation. **Results in Engineering**, v. 22, p. 1–3, 2024.
- AMUTIO, M. *et al.* Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis. **Fuel**, v. 95, p. 305–311, 2012.
- ARNI, S. AL. Extraction and isolation methods for lignin separation from sugarcane bagasse: A review. **Industrial Crops and Products**, v. 115, p. 330–339, 2018.
- ASADULLAH, M. *et al.* Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. **Fuel**, v. 86, p. 2514–2520, 2007.
- ASSEFAARAGAW, T. Proximate Analysis of Cane Bagasse and Synthesizing Activated Carbon: Emphasis on Material Balance. **Journal of Environmental Treatment Techniques**, v. 4, n. 4, p. 102–110, 2016.
- AZEVEDO, E. G.; ALVES, A. M. **Engenharia de processos de separação**. 4. ed. [s.l.] IST Press, 2021.
- BERNIER-OVIEDO, D. J. *et al.* Comparison of two pretreatments methods to produce second-generation bioethanol resulting from sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 122, p. 414–421, 2018.
- BITTENCOURT, F. P.; YOUNG, A. F. Simulation and economic evaluation of a multipurpose pyrolysis plant for bio-oil production from different residual biomasses in Brazil. **Bioresource Technology Reports**, v. 22, p. 1–11, 2023.
- BOER, F. D. *et al.* Slow pyrolysis of sugarcane bagasse for the production of char and the potential of its by-product for wood protection. **Journal of Renewable Materials**, v. 9, n. 1, p. 97–117, 2020.
- BRADBURY, A. G. W.; SAKAI, Y.; SHAFIZADEH, F. A kinetic model for pyrolysis of cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 23, n. 11, p. 3271–3280, 1979.
- BRASIL. **Análise das emissões de gases de efeito estufa e suas implicações para as metas climáticas do Brasil**. SEEG, 2024.

- BRASIL. **Balanço nacional de cana-de-açúcar e agroenergia**. Brasília, MAPA/SPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Produção e Agroenergia, 2007.
- BRASIL. **Biomassa: resíduos que são transformados em energia**. Ministério de Minas e Energia. 2023.
- BRASIL. **Resultados do inventário nacional de emissões de gases de efeito estufa por unidade federativa**. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações, 2021.
- Bridgwater, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2012.
- BUSTAN, M. D. *et al.* Syngas production improvement of sugarcane bagasse conversion using an electromagnetic modified vacuum pyrolysis reactor. **Processes**, v. 8, n. 2, p. 1–8, 2020.
- BURANOV, A. U.; MAZZA, G. Lignin in straw of herbaceous crops. **Industrial Crops and Products**, v. 28, n. 3, p. 237–259, 2008.
- CALONACI, M. *et al.* Comprehensive kinetic modeling study of bio-oil formation from fast pyrolysis of biomass. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 10, p. 5727–5734, 2010.
- CAMARGO, J. M. O. *et al.* Characterization of sugarcane straw and bagasse from dry cleaning system of sugarcane for cogeneration system. **Renewable Energy**, v. 158, p. 500–508, 2020.
- CAMPBELL M.; SEDEROFF R. Variation in lignin content and composition. Mechanism of control and implications for the genetic improvements of plants. **Plant Physiology**, p. 3 – 13, 1996.
- CAMPUZANO, F.; BROWN, R. C.; MARTÍNEZ, J. D. Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 102, p. 372–409, 2019.
- CAO, Q. *et al.* Insight to the physiochemical properties and DOM of biochar under different pyrolysis temperature and modification conditions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 166, p. 105590, 2022.
- 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.
- CASTRO, A. M. DE; CASTILHO, L. DOS R.; FREIRE, D. M. G. Characterization of babassu, canola, castor seed and sunflower residual cakes for use as raw materials for fermentation processes. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 140–148, 2016.
- CASTRO, A. M. *et al.* **Preliminary evaluation of a cellulignin obtained from chemical hydrolysis of sugarcane bagasse**. In: 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering. **Anais**. 2005.

- CASTRO, L. S.; BARAÑANO, A. G. Aplicação dos modelos matemáticos na distribuição granulométrica da casca de ovo. **Blucher Proceedings**, v. 4, p. 1–3, 2017.
- CASTRO, L. S.; CELERI, E. P.; BARAÑANO, A. G. Aplicação dos modelos para distribuição granulométrica para resíduo de mármore branco In: **X Encontro Científico de Física Aplicada. Anais...**2019.
- CAVALCANTI, E. J. C.; CARVALHO, M.; SILVA, D. R. S. DA. Energy, exergy and exergoenvironmental analyses of a sugarcane bagasse power cogeneration system. **Energy Conversion and Management**, v. 222, p. 1–10, 2020.
- CIESLINSKI, J. E. F. **Estudo da emissão e do controle dos gases e particulados provenientes da queima de biomassa**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2014.
- COCO - HELP. **Cape-Open to Cape-Open simulation environment**, 2025.
- COLORADO-ARANGO, L.; MENÉNDEZ-AGUADO, J. M.; OSORIO-CORREA, A. Particle size distribution models for metallurgical coke grinding products. **Metals**, v. 11, p. 1–12, 2021.
- CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**. Brasília, DF, v. 11, n. 4, 2024.
- CORBETTA, M. *et al.* **Multistep Kinetic Model of Biomass Pyrolysis**. In: XXX. VI Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute. **Anais...** 2013.
- CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2018.
- CHRISTIERNIN, M. Structure of lignins in developing xylem of Norway spruce. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 44, n. 11–12, p. 693–699, 2006.
- CRUZ, G. *et al.* Physical–chemical characterization and thermal behavior of cassava harvest waste for application in thermochemical processes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 143, p. 3611–3622, 2021.
- 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, p. 815–825, 2001.
- DEITOS, T. *et al.* Sustainability and Innovation in Green Energy: Biomass As A Renewable Energy Alternative. **Revista de Gestão Social e Ambiental**, v. 18, p. 1–10, out. 2024.
- DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, p. 219–230, 2004.
- DETMANN, E. *et al.* **Métodos para Análise de Alimentos**. 2. ed. [s.l.] INCT Ciência Animal, 2021.

- 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.
- DODIĆ, S. N. *et al.* Possibilities of application of waste wood biomass as an energy source in Vojvodina. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2355–2360, 2012.
- DORI, D. J. L. **Análise do bagaço de cana-de-açúcar como fonte de energia**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de São Carlos, 2022.
- 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, p. 1263–1268, 1996.
- FARAJI, M.; SAIDI, M. Experimental and simulation study of peanut shell-derived activated carbon and syngas production via integrated pyrolysis-gasification technique. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 171, p. 874–887, 2023.
- FARAVELLI, T. *et al.* Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of lignins. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, p. 290–301, 2010.
- FAO - **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. FAO Global Statistical Yearbook, FAO Regional Statistical Yearbooks. FAO; 2024. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>.
- FERREIRA, I. *et al.* **Caracterização físico-química e morfoestrutural dos resíduos sólidos (cascas de coco verde e soja) para uma aplicação energética sustentável**. In: Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas – ABCM. **Anais...2024**.
- 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** – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP, p.148, 2015.
- FRARE, L. M. *et al.* Linearização do modelo log-normal para distribuição de tamanho de partículas. **Acta Scientiarum**, v. 22, p. 1235–1239, 2000.
- GARCÍA-PÉREZ, M.; CHAALA, A.; ROY, C. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 65, n. 2, p. 111–136, 2002.
- GONÇALVES, E. V. *et al.* Economic trends for temperature of sugarcane bagasse pyrolysis. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, p. 1269–1279, 2017.
- GROOT, S. DE *et al.* **Biomass Pyrolysis**. Biomass Technology Group, 2019.

- 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.
- GUO, W. *et al.* A Comprehensive Review on Evolution Behavior of Particle Size Distribution During Fine Grinding Process for Optimized Separation Purposes. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, p. 1-20, 2024.
- HASSAN, N. S. *et al.* Biofuels and renewable chemicals production by catalytic pyrolysis of cellulose: a review. In **Environmental Chemistry Letters**. v. 18, Issue 5, p. 1625–1648, 2020.
- HASSAN, Q. *et al.* The renewable energy role in the global energy Transformations. **Renewable Energy Focus**, v. 48, p. 1–16, 2024.
- HERACLEOUS, E., LAPPAS, A., & SERRANO, D. Special thematic issue in “Biomass Conversion and Biorefinery” “Advances in catalytic biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading.” **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 7, p. 275–276, 2017.
- HIJAZIN, C. A. H.; SIMÕES, A. T.; SILVEIRA, D. R. Hidrólise ácida, alcalina e enzimática. **Revista Atitude**, n. 7, p. 89–93, 2010.
- HOSOYA, T.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 78, n. 2, p. 328–336, 2007.
- HU, X.; GHOLIZADEH, M. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. **Journal of Energy Chemistry**, v. 39, n. 39, p. 109–143, 2019.
- HUANG, Y. *et al.* Fundamental Advances in Biomass Autothermal/Oxidative Pyrolysis: A Review. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 32, p. 11888–11905, 17 ago. 2020.
- HUMBIRD, D. *et al.* One-Dimensional Biomass Fast Pyrolysis Model with Reaction Kinetics Integrated in an Aspen Plus Biorefinery Process Model. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2463–2470, 2017.
- ISIK, M.; SARDON, H.; MECERREYES, D. **Ionic liquids and cellulose: Dissolution, chemical modification and preparation of new cellulosic materials.** In: **International Journal of Molecular Sciences**. Anais... MDPI AG, 2014.
- IWUOZOR, K. O. *et al.* A Review on the thermochemical conversion of sugarcane bagasse into biochar. **Cleaner Materials**, v. 6, p. 1–10, 2022.

- JAFFAR, M. M.; NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Pyrolysis-catalytic hydrogenation of cellulose-hemicellulose-lignin and biomass agricultural wastes for synthetic natural gas production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 145, p. 1–9, 2020.
- JAROENKHASEMMEESUK, C. *et al.* Improved simulation of lignocellulosic biomass pyrolysis plant using chemical kinetics in Aspen Plus® and comparison with experiments. **Alexandria Engineering Journal**, v. 63, p. 199–209, 2022.
- JUNIO, E. *et al.* **Avaliação do poder calorífico de biomassa vegetal produzida a partir de diferentes genótipos de sorgo.** In: XII Seminário de Iniciação Científica PIBIC/CNPQ. **Anais...** 2018.
- KABENGE, I. *et al.* Characterization of Banana Peels Wastes as Potential Slow Pyrolysis Feedstock. **Journal of Sustainable Development**, v. 11, n. 2, p. 14–24, 2018.
- 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. 1126–1140, 2016.
- KARAJ, S. *et al.* Analysis of biomass residues potential for electrical energy generation in Albania. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 493–499, 2010.
- KUMAR, M.; UPADHYAY, S. N.; MISHRA, P. K. Pyrolysis of Sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) Leaves and Characterization of Products. **ACS Omega**, v. 7, n. 32, p. 28052–28064, 2022.
- LARSSON, S. *et al.* The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 24, n. 3–4, p. 151–159, 1999.
- LEE, S. H. *et al.* Particleboard from agricultural biomass and recycled wood waste: a review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 20, p. 4630–4658, 2022.
- LEONTOPOULOS, S. V.; ARABATZIS, G. The contribution of energy crops to biomass production. *Em: Low Carbon Energy Technologies in Sustainable Energy Systems*. [s.l.] Academic Press, 2021. p. 47–113.
- LIMA, R. M.; POUBEL, W. M. **Importância do uso do software livre aplicado à engenharia química.** In: XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. **Anais...** Unicamp, 2015
- LIMA, S. G. DE; SANTOS, L. DE S.; MONTEIRO, L. P. C. Simulação da pirólise de resíduos para a produção de combustível limpo. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 8, p. 78706–78719, 2021.
- LIU, J. *et al.* Biomass pyrolysis mechanism for carbon-based high-value products. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 39, n. 3, p. 3157–3181, 2023.

- LIU, Y. *et al.* Biofuels for a sustainable future. **Cell**, v. 184, n. 6, p. 1636–1647, 2021.
- LOMBARDI, F. *et al.* Chemical-Physical Characterization of Bio-Based Biodegradable Plastics in View of Identifying Suitable Recycling/Recovery Strategies and Numerical Modeling of PLA Pyrolysis. **Waste and Biomass Valorization**, v. 15, n. 3, p. 1653–1670, 2024.
- LOUCKS, D. P. Impacts of climate change on economies, ecosystems, energy, environments, and human equity: A systems perspective. Em: **The Impacts of Climate Change: A Comprehensive Study of Physical, Biophysical, Social, and Political Issues**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 19–50.
- MARIYAM, S. *et al.* A predictive model for biomass waste pyrolysis yield: Exploring the correlation of proximate analysis and product composition. **Energy Conversion and Management: X**, v. 25, p. 1–13, 2025.
- MARTÍNEZ-DÍAZ, J. *et al.* Uso de simulador “COCO” para el diseño de plantas químicas. Caso de estudio: Planta de producción de Ciclohexano. **Ing. Nova**. v. 1, n. 1, p. 66–84, 2022.
- MARTINS, F. *et al.* Analysis of fossil fuel energy consumption and environmental impacts in european countries. **Energies**, v. 12, n. 6, p. 1–11, 2019.
- MEGHANA, M.; SHASTRI, Y. Sustainable valorization of sugar industry waste: Status, opportunities, and challenges. **Bioresource Technology**, v. 303, p. 1–10, 2020.
- MERTENS, D. R. *et al.* Gravimetric Determination of Amylase-Treated Neutral Detergent Fiber in Feeds with Refluxing in Beakers or Crucibles: Collaborative Study. **Article in Journal of AOAC International**. v. 85, n. 6, p - 1217-1240, 2002.
- MILHOMEM, M. *et al.* **Potencial bioenergético da blenda (escamas de peixes e cascas de coco babaçu) para utilização em sistemas de conversão termoquímica**. In: Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas – ABCM. **Anais...**, 2024
- MIRANDA, N. T. *et al.* Sugarcane bagasse pyrolysis: A review of operating conditions and products properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, p. 1–20, 2021.
- MIRANDA, N. T. **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**. [s.l.] Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química., 2018.
- MIRANDA, N. T.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. Sugarcane bagasse fast pyrolysis simulation: A thermodynamic equilibrium approach. **Chemical Engineering Transactions**, v. 74, p. 175–180, 2019.

- MISHRA, R. K.; MOHANTY, K.; WANG, X. Pyrolysis kinetics behavior and pyrolysate compositions analysis of agriculture waste toward the production of sustainable renewable fuel and chemicals. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 43, n. 3, p. 1–13, 2024.
- MOLINER, C. *et al.* **Simulation of the gasification agricultural residues using coco simulator**. In: European Biomass Conference and Exhibition. **Anais...**2018.
- MONROE, A. P. R. *et al.* Evaluation of the Bioenergy Potential of Blends (Green Coconut Shells and Fish Scales) as a Feedstock in Thermochemical Processes for Clean Energy Production. **Processes**, v. 12, n. 4, p. 1-20, 2024.
- 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, 2017.
- 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, 2015.
- MOONSAMY, T. A. *et al.* A new insight into integrated first and second-generation bioethanol production from sugarcane. **Industrial Crops and Products**, v. 188, p. 1–13, 2022.
- MORAES, R. A. DE *et al.* Desenvolvimento e construção de um ciclone para separação de partículas a partir de materiais de baixo custo. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento**, v. 6, n. 4, p. 16–28, 2019.
- MORAIS, L. C. DE *et al.* Thermochemical Conversion of Sugarcane Bagasse: A Comprehensive Analysis of Ignition and Burnout Temperatures. **Clean Technologies**, v. 4, n. 4, p. 1127–1137, 2022.
- MORYA, R. *et al.* Recent advances in black liquor valorization. **Bioresource Technology**, v. 350, p. 1–11, 2022.
- MOTAUNG, T. E. Recent applications and innovations of cellulose based materials: a critical review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 55, n. 2, p. 1–12, 2021.
- MOTTA, I. L. *et al.* Fast pyrolysis simulation via kinetic approach and multivariate analysis to assess the effect of biomass properties on product yields, properties, and pyrolyzer performance. **Energy Conversion and Management**, v. 296, p. 1–16, 2023.
- NAGARAJAN, J.; PRAKASH, L. **Preparation and characterization of biomass briquettes using sugarcane bagasse, corncob and rice husk**. In: Materials Today: Proceedings. **Anais...**Elsevier Ltd, 2021
- NAKHAEI, M. *et al.* CFD modeling of gas-solid cyclone separators at ambient and elevated temperatures. **Processes**, v. 8, n. 2, p. 1–26, 2020.

- NAM, N. H. *et al.* Physico-chemical characterization of forest and agricultural residues for energy conversion processes. **Vietnam Journal of Chemistry**, v. 58, n. 6, p. 735–741, 2020.
- NANDA, S. *et al.* Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 4, p. 157–191, 2014.
- NEGRÃO, D. R. *et al.* Inorganics in sugarcane bagasse and straw and their impacts for bioenergy and biorefining: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 148, p. 1–14, 2021.
- NEIVA, P. S.; FURTADO, D. B.; FINZER, J. R. D. **Capacidade térmica e poder calorífico de biomassa eucalipto**. In: II Encontro de Desenvolvimento de Processos Agroindustriais. **Anais...** 2018.
- NEVES, D. *et al.* Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 5, p. 611–630, 2011.
- NEVES, R. C. *et al.* A vision on biomass-to-liquids (BTL) thermochemical routes in integrated sugarcane biorefineries for biojet fuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 119, p. 1–16, 2020.
- NGUYEN, T. S. *et al.* Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapours using faujasite zeolite catalysts. **Biomass and Bioenergy**, v. 48, p. 100–110, 2013.
- OLIVEIRA, L. DOS S. *et al.* Thermal degradation of açaí seeds and potential application in thermochemical processes. **Revista Produção e Desenvolvimento**, v. 7, p. 1–18, 2021.
- OMAR, R. *et al.* Characterization of empty fruit bunch for microwave-assisted pyrolysis. **Fuel**, v. 90, n. 4, p. 1536–1544, 2011.
- ORIEZ, V.; PEYDECASTAING, J.; PONTALIER, P. Y. Lignocellulosic biomass fractionation by mineral acids and resulting extract purification processes: Conditions, yields, and purities. **Molecules**, v. 24, n. 23, p. 1–21, 2019.
- ORTIZ, L. R. *et al.* Influence of pyrolysis temperature and bio-waste composition on biochar characteristics. **Renewable Energy**, v. 155, p. 837–847, 2020.
- PAN, S. *et al.* Technoeconomic and environmental perspectives of biofuel production from sugarcane bagasse: Current status, challenges and future outlook. **Industrial Crops and Products**, v. 188, p. 1–17, 2022.
- PAPADIKIS, K.; GU, S.; BRIDGWATER, A. V. Computational modelling of the impact of particle size to the heat transfer coefficient between biomass particles and a fluidised bed. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 1, p. 68–79, 2010.
- PATWARDHAN, P. R.; BROWN, R. C.; SHANKS, B. H. Understanding the fast pyrolysis of lignin. **ChemSusChem**, v. 4, n. 11, p. 1629–1636, 2011.

- PEREIRA, L. M. **Os biocombustíveis no Plano Nacional de Energia e a garantia do direito fundamental ao ambiente equilibrado**. Uberlândia: LAECC, 2020.
- PETERS, J. F. *et al.* A kinetic reaction model for biomass pyrolysis processes in Aspen Plus. **Applied Energy**, v. 188, p. 595–603, 2017.
- POTNURI, R. *et al.* Utilizing support vector regression modeling to predict pyro product yields from microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of biomass and waste plastics. **Energy Conversion and Management**, v. 292, p. 1–16, 2023.
- POTNURI, R. *et al.* Understanding the role of modeling and simulation in pyrolysis of biomass and waste plastics: A review. **Bioresource Technology Reports**, v. 20, p. 1–16, 2022.
- RAHMAN, M.; ABIR, M. A. **A technical analysis regarding the potentiality of rice husk-based power plant in Bangladesh using Cape Open to Cape Open (COCO) simulator**. In: International Conference on Innovation in Engineering and Technology (ICIET). **Anais...IEEE**, 2019.
- RANZI, E. *et al.* Chemical kinetics of biomass pyrolysis. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 6, p. 4292–4300, 2008.
- RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v. 75, n. 8, p. 987–998, 1996.
- REDISSI, Y.; ER-RBIB, H.; BOUALLOU, C. **Storage and restoring the electricity of renewable energies by coupling with natural gas grid**. In: The International Renewable and Sustainable Energy Conference, IRSEC. **Anais...2013**.
- RENZI, F. **Pyrolysis-Gas Chromatography/ Mass Spectrometry Analysis of Di-and Triterpenoids**. 2017.
- RIAL, R. C. Biofuels versus climate change: Exploring potentials and challenges in the energy transition. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 196, p. 1–10, 2024.
- RINGER, M.; PUTSCHE, V.; SCAHILL, J. Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis. **National Renewable Energy Laboratory**, v. v. Tp-510-377, p. 1–93, 2006.
- ROGOWSKI, J.-F. **Gasôênio: Geração de biocombustíveis Renovável: Como produzir energia renovável e sustentável a partir da restauração das áreas florestais**. [s.l.] Aurium Editora, 2023.
- ROMERO, I. *et al.* Acid hydrolysis of olive tree biomass. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, n. 5–6, p. 633–640, 2010.
- ROY, P.; DIAS, G. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 59–69, 2017.

- SAFARIAN, S.; RYDÉN, M.; JANSSEN, M. Development and Comparison of Thermodynamic Equilibrium and Kinetic Approaches for Biomass Pyrolysis Modeling. **Energies**, v. 15, n. 11, p. 1–18, 2022.
- SAHOO, A. *et al.* Inspecting the bioenergy potential of noxious *Vachellia nilotica* weed via pyrolysis: Thermo-kinetic study, neural network modeling and response surface optimization. **Renewable Energy**, v. 185, p. 386–402, 2022.
- SALGADO, M. D. F. *et al.* **Preparation of activated carbon from babassu endocarp under microwave radiation by physical activation. In: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Anais...Institute of Physics Publishing, 2018.**
- SANTOS, H. F. *et al.* Análise da combustão de biometano a partir de resíduos sólidos urbanos para inserção na rede de gás natural. **Research, Society and Development**, v. 11, p. 1–10, 2022.
- SCARSELLA, M. *et al.* Heterogeneous catalysts for hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass: **A review. Biomass and Bioenergy**, v. 140, p. 1–15, 2020.
- SHABBIRAHMED, A. M. *et al.* Sugarcane bagasse into value-added products: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 62785–62806, 2022.
- SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081–1096, 2015.
- SHEN, D. *et al.* An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 761–774, 2015.
- SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 5, p. 499–507, 2005.
- SILVA, J. B. S. DA *et al.* Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) wastes as potential lignocellulosic feedstock for bioenergy production: Physicochemical properties, thermal behavior, and emission factors. **Industrial Crops and Products**, v. 206, p. 1–13, 2023.
- SILVA, J. D. O. DA *et al.* Characterization of acerola (*Malpighia emarginata*) industrial waste as raw material for thermochemical processes. **Waste Management**, v. 107, p. 143–149, 2020.
- SINGH, K. *et al.* Sugarcane bagasse: Foreseeable biomass of bio-products and biofuel: An overview. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**, v. 8, n. 2, p. 2356–2360, 2019.
- STEFANIDIS, S. D. *et al.* A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 143–150, 2014.

- STEGEN, S.; KAPARAJU, P. Effect of temperature on oil quality obtained through pyrolysis of sugarcane bagasse. **Fuel**, v. 276, 2020.
- SU, Y. et al. Characteristics of pine wood oxidative pyrolysis: Degradation behavior, carbon oxide production and heat properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 137–143, 2012.
- ŚWIĄTEK, K. *et al.* Acid hydrolysis of lignocellulosic biomass: Sugars and furfurals formation. **Catalysts**, v. 10, n. 4, p. 1–18, 2020.
- TANGER, P. *et al.* Biomass for thermochemical conversion: Targets and challenges. **Frontiers in Plant Science**, v. 4, p. 1–20, 2013.
- TANGSATHITKULCHAI, C.; PUNSUWAN, N.; WEERACHANCHAI, P. Simulation of batch slow pyrolysis of biomass materials using the process-flow-diagram COCO simulator. **Processes**, v. 7, n. 11, p. 1–20, 2019.
- TANNOUS, K. *et al.* Physical properties for flow characterization of ground biomass from douglas fir wood. **Particulate Science and Technology**, v. 31, n. 3, p. 291–300, 2013.
- TEZER, Ö. *et al.* Biomass gasification for sustainable energy production: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 34, p. 15419–15433, 2022.
- TOMCZYK, A.; SOKOŁOWSKA, Z.; BOGUTA, P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 19, p. 191–215, 2020.
- 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**, v. 55, p. 467–481, 2016.
- 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.
- TUN, M. M. *et al.* Biomass energy: An overview of biomass sources, energy potential, and management in Southeast Asian countries. **Resources**, v. 8, n. 2, p. 1–19, 2019.
- UDDIN, M. N. *et al.* An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies. **Energies**, v. 11, n. 11, p. 1–24, 2018.
- UNICA - UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. Disponível em: <www.unica.com.br>.
- 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.

- VERHEIJEN, F. G. A. *et al.* **Biochar application to soils e a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions.** JRC Scientific and Technical Reports. EUR 24099 EN, 2010.
- VIEIRA, F. R. *et al.* Optimization of slow pyrolysis process parameters using a fixed bed reactor for biochar yield from rice husk. **Biomass and Bioenergy**, v. 132, p. 1–11, 2020.
- VISCONTI, A.; MICCIO, M.; JUCHELKOVÁ, D. An Aspen Plus® tool for simulation of lignocellulosic biomass pyrolysis via equilibrium and ranking of the main process variables. **International Journal of Mathematical models and methods in applied sciences**, p. 71–86, 2015.
- WANG, G. *et al.* A review of recent advances in biomass pyrolysis. **Energy and Fuels**, v. 34, n. 12, p. 15557–15578, 2020.
- WANG, J.; WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 1002–1022, 2019.
- WANG, X. *et al.* Biorefining of sugarcane bagasse to fermentable sugars and surface oxygen group-rich hierarchical porous carbon for supercapacitors. **Renewable Energy**, v. 162, p. 2306–2317, 2020.
- WEBER, K.; QUICKER, P. Properties of biochar. **Fuel**, v. 217, p. 240–261, 2018.
- WOLFAARDT, F. J. *et al.* Recovery approaches for sulfuric acid from the concentrated acid hydrolysis of lignocellulosic feedstocks: A mini-review. **Energy Conversion and Management: X**, v. 10, p. 1–15, 2021.
- YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, ago. 2007.
- YAO, S. *et al.* Efficient extraction of bagasse hemicelluloses and characterization of solid remainder. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 21–27, 2015.
- YOGALAKSHMI, K. N. *et al.* Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 286, p. 1–16, 2022.
- ZADEH, Z. E. *et al.* Recent insights into lignocellulosic biomass pyrolysis: A critical review on pretreatment, characterization, and products upgrading. **Processes**, v. 8, n. 7, p. 1–31, 2020.
- ZAFEER, M. K. *et al.* Sugarcane bagasse-based biochar and its potential applications: a review. **Emergent Materials**, v. 7, n. 1, p. 133–161, 2024.
- ZALAZAR-GARCIA, D. *et al.* Sustainable Slow-Pyrolysis Simulation of 12 Lignocellulosic Bio-wastes: CO₂Emission, Energy, and Water Consumption. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 952, n. 1, p. 1–7, 2022.

- ZALAZAR-GARCIA, D. *et al.* Exergo-ecological analysis and life cycle assessment of agro-wastes using a combined simulation approach based on Cape-Open to Cape-Open (COCO) and SimaPro free-software. **Renewable Energy**, v. 201, p. 60–71, 2022.
- ZAMAN, C. Z. *et al.* Pyrolysis: A Sustainable Way to Generate Energy from Waste. **Pyrolysis**, 2017.
- ZHAI, L. *et al.* Elastic moduli of cellulose nanofibers isolated from various cellulose resources by using aqueous counter collision. **Cellulose**, v. 25, p. 4261–4268, 2018.
- ZHANG, C. *et al.* Pyrolysis of cellulose: Evolution of functionalities and structure of bio-char versus temperature. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, p. 1–20, 2021.
- 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.
- ZHANG, Y. H. P.; LYND, L. R. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulase systems. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 88, n. 7, p. 797–824, 2004.
- ZHENG, M. *et al.* Initial reaction mechanisms of cellulose pyrolysis revealed by ReaxFF molecular dynamics. **Fuel**, v. 177, p. 130–141, 2016.
- ZOLFAGHARPOUR, H. R.; SHARAFATI, A.; HOSSEINZADEH, M. Catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse using V2O5 nanoparticles in an auger reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 177, p. 1–7, 2024.