



MARIA CLARA BRANDÃO DE MORAIS

**SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE DO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO
BORBULHANTE**

MARIA CLARA BRANDÃO DE MORAIS

**SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE DO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO
BORBULHANTE**

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

Orientador: Prof. Dr. Jaiver Efren Jaimes Figueroa

São Luís
2023

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

Morais, Maria Clara Brandão de.

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE / Maria Clara Brandão de Moraes. - 2023.

111 f.

Orientador(a): Jaiver Efren Jaimes Figueroa.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, SÃO LUÍS - MA, 2023.

1. Bagaço de cana-de-açúcar. 2. Pirólise. 3. Reator de leito fluidizado. 4. Simulação. 5. Sustentabilidade Energética. I. Figueroa, Jaiver Efren Jaimes. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. JAIVER EFREN JAIMES FIGUEROA
Orientador – DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DALTRO DE FREITAS
DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. ELMO DE SENA FERREIRA JUNIOR
DEEQ/CCET/UFMA

05 de dezembro de 2023

***Dedico este trabalho a minha mãe, Regina, e ao
meu irmão, Rafael.***

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte de força e inspiração. A minha família, Regina C. S. Brandão e Rafael B. D. Moraes, pelo apoio e amor incondicional na minha formação. Aos meus avós, Maria D. L. S. Brandão, Arisvaldo M. Brandão (*in memoriam*), e Maria Rivalda M. D. Moraes. E as minhas tias Lourdes S. Brandão, Ana O. S. Brandão e Aricélia S. Brandão. Esse título é em homenagem a vocês.

Aos meus amigos que a vida me presenteou em 2015 no IFMA e estão comigo até hoje, Gabriele O. Gonçalves e Antônio Carlos M. Terceiro, e aos amigos que a universidade me trouxe, Maurício S. D. Silva, Italo F. Silva, Matheus H. S. Cavalcante e Ana Nathalia C. D. Silva que compartilharam conhecimento e experiências, agradeço por enriquecerem minha jornada acadêmica.

A João Pedro S. Abrantes, pelo amor, carinho e compreensão nesses dois últimos anos de curso.

Aos colegas, professores e supervisores durante esses cinco anos, da Engenharia Química, do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH 54.1 – ANP), da CONSPEQ Engenharia Júnior e da AMBEV S.A, em especial a Stefry C. S. D. Matos. Ver, hoje, tudo que aprendi com vocês e todo apoio durante meu tempo em cada um desses lugares, me enchem de enorme orgulho e lembranças de todos os momentos passados.

E ao meu orientador, Prof. Jaiver E. J. Figueroa, pela oportunidade, incentivo, orientação e auxílio.

Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, incluindo aqueles que não podem compreender as palavras, mas que desempenharam um papel fundamental em minha jornada. Aos meus queridos gatinhos, Diana e Newton, que estiveram ao meu lado com seu amor incondicional, proporcionando conforto e alegria nos momentos de estresse e cansaço.

“Aproveite tudo ao seu redor, antes que os momentos se tornem memórias.”

- Naruto

MORAIS, MARIA CLARA BRANDÃO DE. **Simulação do Processo de Pirólise do Bagaço de Cana-de-açúcar em Reator de Leito Fluidizado Borbulhante**. 2023. 111 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2023.

RESUMO

A pirólise é um processo termoquímico, também é conhecido como desvolatilização, e consiste no processo de decomposição térmica na ausência de oxigênio. Esse processo ocorre geralmente em temperaturas entre 300 e 600 °C. Devido a atmosfera inerte, a biomassa não faz combustão, mas se decompõe quimicamente, resultando em três produtos principais: bio-óleo, gases e biochar. O bagaço de cana é um resíduo de baixo custo e abundante da indústria sucroalcooleira, ideal para a geração de energia renovável e contribuição para a sustentabilidade ambiental. Nesse sentido, esse trabalho propõe-se a simular o processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em um reator de leito fluidizado borbulhante, avaliando os efeitos hidrodinâmicos e as equações que descrevem esse processo. Empregou-se o simulador comercial Aspen Plus v.11 para simular uma planta de pirólise. A metodologia envolveu a criação de um modelo baseado em equações de balanço de massa e energia para representar a pirólise, empregando simulações no software Aspen Plus, considerando as etapas de beneficiamento da biomassa, análise hidrodinâmica e cinética e tratamento dos produtos. Além disso, utilizou-se as análises elementar, imediata e de poder calorífico como dados de entrada no simulador. Os resultados destacaram a influência do tamanho das bolhas e das partículas em variáveis como o tempo de residência dos gases e a taxa de aquecimento dentro do reator, evidenciando que bolhas menores são essenciais para melhorar a transferência de calor e massa, o que, por sua vez, beneficia o processo de pirólise, assim como partículas menores de biomassa possuem taxas de aquecimento mais eficientes devido à sua maior área de superfície relativa favorecendo o processo de pirólise rápida. As equações matemáticas formuladas identificaram as relações fundamentais no processo, tanto no nível da partícula quanto no nível do leito, oferecendo percepções sobre a influência do tamanho da biomassa e da distribuição do tamanho da bolha. Este estudo não apenas fornece uma base sólida para pesquisas futuras nessa área, como também destaca as aplicações práticas e teóricas cruciais para a indústria de biocombustíveis e reaproveitamento da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar.

Palavras-chave: Simulação. Pirólise. Bagaço de cana-de-açúcar. Reator de leito fluidizado. Sustentabilidade Energética.

MORAIS, MARIA CLARA BRANDÃO DE. **Simulation of the Pyrolysis Process of Sugarcane Bagasse in a Bubbling Fluidized Bed Reactor**. 2023. 111 p. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2023.

ABSTRACT

Pyrolysis is a thermochemical process, also known as devolatilization, and consists of the process of thermal decomposition in the absence of oxygen. This process usually takes place at temperatures between 300 and 600 °C. Due to the inert atmosphere, the biomass does not combust, but decomposes chemically, resulting in three main products: bio-oil, gases and biochar. Sugarcane bagasse is a low-cost and abundant waste product from the sugar-alcohol industry, ideal for generating renewable energy and contributing to environmental sustainability. With this in mind, this work aims to simulate the pyrolysis process of sugarcane bagasse in a bubbling fluidized bed reactor, evaluating the hydrodynamic effects and the equations that describe this process. The commercial simulator Aspen Plus v.11 was used to simulate a pyrolysis plant. The methodology involved creating a model based on mass and energy balance equations to represent pyrolysis, using simulations in the Aspen Plus software, considering the biomass processing stages, hydrodynamic and kinetic analysis and product treatment. Elemental, proximate and calorific value analyses were also used as input data for the simulator. The results highlighted the influence of bubble and particle size on variables such as gas residence time and heating rate within the reactor, showing that smaller bubbles are essential for improving heat and mass transfer, which in turn benefits the pyrolysis process, while smaller biomass particles have more efficient heating rates due to their greater relative surface area, favoring the fast pyrolysis process. The mathematical equations formulated identified the fundamental relationships in the process, both at particle and bed level, offering insights into the influence of biomass size and bubble size distribution. This study not only provides a solid basis for future research in this area, but also highlights the crucial practical and theoretical applications for the biofuels industry and the reuse of sugarcane bagasse biomass.

Keywords: Simulation. Pyrolysis. Sugarcane bagasse. Fluidized bed reactor. Energy sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Composição da biomassa lignocelulósica e porcentagem média dos principais componentes.	6
Figura 2 - Representação esquemática da biomassa lignocelulósica.	7
Figura 3 - Formas de aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar.	9
Figura 4 - Tipos de conversão termoquímica da biomassa lignocelulósica.	10
Figura 5 - Processo de pirólise em uma partícula de biomassa.	14
Figura 6 - Principais produtos da pirólise e /suas aplicações.	16
Figura 7 - Modelo PAR para o esquema da pirólise.....	22
Figura 8 - Principais tipos de reatores para o processo de pirólise.....	24
Figura 9 - Processo de pirólise de biomassa em reator de leito fluidizado borbulhante.	25
Figura 10 - Classificação de Geldart para partículas fluidizadas.	27
Figura 11 - Queda de pressão versus velocidade superficial do gás no leito.	27
Figura 12 - Modelo de fluidização.	29
Figura 13 - Modelo de duas fases.....	31
Figura 14 - Preparação da biomassa de cana-de-açúcar.....	39
Figura 15 - Tara dos cadinhos e experimento da umidade.....	40
Figura 16 - Experimento do teor de material volátil e das cinzas.	41
Figura 17 - Esquema do processo de simulação.....	43
Figura 18 - Classificação de Geldart segundo o tamanho médio da partícula x densidade.	45
Figura 19 - Estrutura do balanço de massa e de energia para o processo de pirólise.....	45
Figura 20 - Condições de Contorno para o processo de pirólise	46
Figura 21 - Ilustração do método usado para definir as condições de contorno para as temperaturas das fases sólidas.	48
Figura 22 - Simulação do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em um reator de leito fluidizado no Aspen Plus.....	50
Figura 23 - Fluxograma do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em um reator de leito fluidizado no Aspen Plus para a etapa de beneficiamento da biomassa.	53
Figura 24 - Fluidized bed CFD.....	54
Figura 25 - Fluxograma do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em um reator de leito fluidizado no Aspen Plus para a etapa hidrodinâmica e cinética.	54
Figura 26 - Fluxograma do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em um reator de leito fluidizado no Aspen Plus para a etapa de tratamento dos produtos.	57

Figura 27 - Distribuição do tamanho da bolha ao longo da altura da zona de borda livre (bottom zone) no reator.	59
Figura 28 - Velocidade de subida da bolha ao longo da altura de borda livre (bottom zone) no reator.	59
Figura 29 - Velocidade de subida da bolha vs Distribuição do diâmetro da bolha.	60
Figura 30 - Números de partículas no leito a uma faixa de temperatura de 450-650°C para a distribuição do tamanho das partículas de 200 mm.	94
Figura 31 - Números de partículas no leito a uma faixa de temperatura de 450-650°C para a distribuição do tamanho das partículas de 300 mm.	94
Figura 32 - Retenção de sólidos no leito a uma faixa de temperatura de 450-650°C para a distribuição do tamanho das partículas de 200 mm.	94
Figura 33 - Retenção de sólidos no leito a uma faixa de temperatura de 450-650°C para a distribuição do tamanho das partículas de 300 mm.	94
Figura 34 - Área de superfície das partículas no leito a uma faixa de temperatura de 450-650°C para a distribuição do tamanho das partículas de 200 mm.	94
Figura 35 - Área de superfície das partículas no leito a uma faixa de temperatura de 450-650°C para a distribuição do tamanho das partículas de 300 mm.	94
Figura 36 - Números de partículas no leito a uma variação de calor fornecido para a distribuição do tamanho das partículas de 200 mm.	94
Figura 37 - Números de partículas no leito a uma variação de calor fornecido para a distribuição do tamanho das partículas de 300 mm.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar em diferentes origens.	8
Tabela 2 - Tipos de pirólise.	12
Tabela 3 - Cinética do Modelo PAR de Pirólise.	22
Tabela 4 - Conceitos básicos de fluidização.....	30
Tabela 5 - Modelo de duas fases.	32
Tabela 6 - Tipos de classe de fluxo no Aspen Plus.	38
Tabela 7 - Classificação das partículas de Geldart na simulação.	44
Tabela 8 - Balanço de massa e de energia.	46
Tabela 9 - Análise imediata, elementar e poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar usada na simulação.	48
Tabela 10 - Componentes utilizados na simulação	51
Tabela 11 - Descrição da etapa de beneficiamento do fluxograma do processo de pirólise.	53
Tabela 12 - Descrição da etapa de análise hidrodinâmica e cinética do processo de pirólise..	55
Tabela 13 - Configuração do reator de leito fluidizado borbulhante.....	55
Tabela 14 - Configuração do distribuidor de gás para o reator de leito fluidizado borbulhante.	55
Tabela 15 - Rendimentos dos produtos no reator PYRO.	55
Tabela 16 - Descrição da etapa de tratamento dos produtos do processo de pirólise.....	57
Tabela 17 - Dados para a análise de fluidização do leito.	57
Tabela 18 - Resultados da variação da temperatura para a distribuição do tamanho das partículas de 200 mm.	60
Tabela 19 - Resultados da variação da temperatura para a distribuição do tamanho das partículas de 300 mm.	61
Tabela 20 - Variáveis do processo para a análise do tamanho da partícula.	61

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Nome	Unidades
A	Área	m ²
Ar	Número de Arquimedes	-
c	Calor específico	J/kg K
D	Coefficiente de difusividade	m ² /s
d	Diâmetro	m
F	Vazão mássica	kg/s
F _H	Taxa de circulação	kg/s
f _{exp}	Fator de expansão do leito	-
f _{b-ge,i}	Fluxo mássico da espécie química i entre as bolhas e o gás da emulsão	kg/m ² s
G _H	Fluxo de circulação	kg/m ² s
g	Aceleração da gravidade	m/s ²
h	Entalpia	J/kg
h _C	Coefficiente de transferência de calor por convecção	W/m ² K
H	Altura do leito	m
k	Coefficiente de transferência de massa entre gases	s ⁻¹
M	Massa molecular	kg/kmol
m	Massa	kg
Nu	Número de Nusselt	-
n _{orif}	Número de orifícios da placa	-
Pr	Número de Prandtl	-
R	Taxa de produção ou consumo da espécie química i	kg/m ³ s
R _C	Taxa de transferência de calor devido a convecção	W/m ³
R _h	Taxa de transferência de calor devido a transferência de massa	W/m ³
R _Q	Taxa de transferência de calor devido a reação química	W/m ³
R _R	Taxa de transferência de calor devido a radiação	W/m ³
Re	Número de Reynolds	-
S	Área superficial	m ²
Sh	Número de Sherwood	-
T	Temperatura	K
u	Velocidade	m/s
V	Volume	m ³
w	Fração mássica	-
X	Elutrização	-
y	Fração molar	-
z	Posição vertical	m
Letras Gregas		
ε	Porosidade	-
Λ	Conversão total de sólidos	-
λ	Condutividade térmica	W/m K

ρ	Massa específica	kg/m ³
$\tilde{\rho}$	Massa específica em base molar	kmol/m ³
φ	Esfericidade	-
μ	Viscosidade	kg/m s
Γ	Taxa de produção devido ao atrito de partículas	kg/s

Subscritos

app	Aparente	-
av	Condição média	-
B	Leito	-
b	Bolha	-
bulk	Total	-
dist	Distribuidor	-
e	Emulsão	-
F	Freeboard	-
g	Gás	-
het	Reações heterogêneas	-
hom	Reações homogêneas	-
i	Número da espécie química	-
IB	Entra no leito	-
l	Nível de tamanho de partícula	-
LB	Abandona o leito	-
m	Tipo de sólido (1=carbonáceos, 2=inertes)	-
max	Máximo	-
mb	Condição mínima de borbulhamento	-
mf	Mínima fluidização	-
min	Mínimo	-
p	Partícula	-
pir	Pirólise	-
plenum	Espaço do reator abaixo do distribuidor de gás	-
poros	Poros fechados	-
real	Real	-
s	sólidos	-
t	Terminal	-
X	Elutrização de partículas	-
Y	Arrasto de partículas	-

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS E ENERGIAS RENOVÁVEIS	4
3.1.1 Biomassa.....	5
3.1.2 Caracterização da biomassa lignocelulósica.....	6
3.1.2.1 Estrutura da biomassa.....	6
3.1.2.2 Composição da biomassa.....	8
3.1.3 Bagaço de cana-de-açúcar e seu aproveitamento como subproduto na indústria sucroalcooleira.....	8
3.2 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS	10
3.2.1 Rotas Termoquímicas	11
3.2.1.1 Carbonização e Torrefação	11
3.2.1.2 Liquefação	11
3.2.1.3 Pirólise	11
3.2.1.4 Gaseificação.....	12
3.2.1.5 Combustão	13
3.2.2 Etapas do processo de pirólise.....	13
3.2.3 Tipos de Pirólise	14
3.2.3.1 Pirólise lenta e rápida	15
3.2.3.2 Pirólise flash	15
3.2.3.3 Pirólise ultrarrápida	15
3.2.3.4 Pirólise na presença de um meio	15
3.2.4 Principais produtos do processo de pirólise	16
3.2.4.1 Gases.....	16
3.2.4.2 Sólido (Biochar)	17
3.2.4.3 Líquido (Bio-óleo).....	17
3.2.5 Questões econômicas da conversão de energia de biomassa	18
3.3 REATORES QUÍMICOS.....	19
3.3.1 Reações cinéticas do processo de pirólise	19

3.3.1.1 Celulose:	20
3.3.1.2 Hemicelulose:	20
3.3.1.3 Lignina:.....	20
3.3.2 Modelo cinético da pirólise	21
3.3.2.1 Modelo PAR para o esquema da pirólise.	21
3.3.3 Tipos de reatores do processo de pirólise e critérios de seleção	22
3.3.4 Reator de Leito Fluidizado Borbulhante (Bubbling Fluidized Bed Reactor).....	24
3.4 MODELAGEM DO PROCESSO	26
3.4.1 Modelo dinâmico determinístico	26
3.4.2 Modelagem hidrodinâmica da pirólise	26
3.4.2.1 Classificação de partículas de Geldart.....	26
3.4.2.2 Diagrama pressão versus velocidade superficial do gás.....	27
3.4.2.3 Modelo de Fluidização	28
3.4.2.3.1 Conceitos básicos	29
3.4.2.3.2 Modelo de duas fases.....	31
3.4.3 Variáveis de influência do processo de pirólise	34
3.4.3.1 Temperatura.....	35
3.4.3.2 Tempo de residência.....	35
3.4.3.3 Taxa de aquecimento	35
3.4.3.4 Morfologia da biomassa	35
3.4.3.5 Gás de fluidização	36
3.5 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL.....	36
3.5.1 Aspen Plus	37
3.5.2 Simulação de sólidos não convencionais no Aspen Plus	38
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA DO BAGAÇO CANA-DE-AÇÚCAR.....	39
4.1.1 Análise Imediata	39
4.1.2 Análise Elementar.....	41
4.1.3 Poder Calorífico.....	42
4.2 MODELO MATEMÁTICO DO PROCESSO DE PIRÓLISE EM UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE.....	42
4.3 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE NO SOFTWARE ASPEN PLUS.....	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 MODELO MATEMÁTICO DO PROCESSO DE PIRÓLISE EM UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE.....	44

5.1.1 Classificação de partículas de Geldart.....	44
5.1.2 Balanço de massa e de energia	45
5.3 SIMULAÇÃO NO ASPEN PLUS	48
5.3.1 Planta de Pirólise	49
5.3.1.1 Inserção dos componentes no software	51
5.3.1.2 Caracterização da corrente de biomassa.....	52
5.3.1.3 Beneficiamento da biomassa	52
5.3.1.4 Reator FLUIDBED e cinética da reação de pirólise.....	53
5.3.1.5 Tratamento dos produtos	56
5.3.2 Fluidização no leito	57
5.3.3 Efeito do tamanho da bolha no tempo de residência dos gases no reator FLUIDBED...	58
5.3.4 Efeito do tamanho da partícula na taxa de aquecimento das partículas de biomassa no reator FLUIDBED	60
5.3.5 Validação com a literatura.....	62
6 CONCLUSÃO.....	64
REFERÊNCIAS	66
Apêndice A – BALANÇO DE MASSA PARA OS RENDIMENTOS DOS PRINCIPAIS PRODUTOS DA PIRÓLISE PARA O REATOR PYRO	78
Apêndice B – CONFIGURAÇÕES DOS EQUIPAMENTOS E CARACTERIZAÇÃO DAS CORRENTES DA SIMULAÇÃO DA PLANTA DE PIRÓLISE NO SOFTWARE ASPEN PLUS.....	88
APÊNDICE C – RESULTADOS DO EFEITO DO TAMANHO DA PARTÍCULA NA TAXA DE AQUECIMENTO DAS PARTÍCULAS DE BIOMASSA NO REATOR FLUIDBED	94

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por combustíveis fósseis levou ao desenvolvimento de uma variedade de tecnologias com o objetivo de aliviar as preocupações com o aquecimento global. Os biocombustíveis derivados da biomassa estão se tornando uma alternativa viável para atender à demanda por energia em todo o mundo. Eles oferecem vários benefícios, incluindo a diversificação da matriz energética, a redução das emissões de poluentes e a disponibilidade em diferentes formas de combustível, como sólido, líquido e gasoso (Demirbaş, 2001). Devido à sua abundância e propriedades favoráveis, o bagaço de cana-de-açúcar, um dos resíduos produzidos pela indústria sucroalcooleira, é considerado uma fonte promissora de biomassa (Rabelo *et al.*, 2011).

O Brasil produz uma quantidade considerável de bagaço de cana, sendo o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo. Aproximadamente 610,1 milhões de toneladas de cana-de-açúcar foram produzidas no Brasil na safra 2022/2023 (CONAB, 2023). O bagaço tem um alto teor de celulose e matéria volátil, bem como um baixo teor de cinzas e enxofre. Isso o torna atraente para a produção de biocombustíveis. Atualmente, o bagaço é queimado em caldeiras para produzir energia, mas seu potencial ainda é subutilizado. Isso significa que tecnologias de processamento mais eficientes, como a pirólise, são necessárias (Miranda *et al.*, 2021).

Após as crises do petróleo na década de 1980, a pirólise de biomassa tem sido vista como uma alternativa promissora para a produção de biocombustíveis (Islam; Parveen; Haniu, 2010). Este processo envolve o aquecimento da matéria orgânica para decompô-la, na ausência de oxigênio. Ele oferece benefícios, como a possibilidade de utilizar várias fontes de biomassa, alta eficiência de recuperação de energia e a produção de vários produtos (Saber; Nakhshiniev; Yoshikawa, 2016). A pirólise do bagaço de cana-de-açúcar pode produzir gás, bio-óleo, biocarvão e produtos químicos de valor agregado para uma variedade de usos.

O reator de leito fluidizado é uma escolha bem promissora para a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. Esse tipo de reator oferece muitas vantagens, incluindo facilidade de construção e manutenção, coeficiente de transferência de calor adequado e controle de temperatura adequado (Bridgwater, 2012). O processo de pirólise rápida tem se mostrado tecnicamente viável e economicamente rentável; ele funciona a temperaturas moderadas ($\sim 500^{\circ}\text{C}$) e garante rendimentos líquidos de cerca de 60% a 75%, dependendo das condições de operação, e o tempo de residência pode ser controlado por meio da vazão do gás fluidificante. No entanto, ainda há problemas com modelagem, projeto e otimização, o que dificulta na implementação desse processo em escala comercial (Blanco Leal, 2014).

Segundo Kunii e Levenspiel, (1991), os reatores de leito fluidizado borbulhante, possuem excelente controle de temperatura permitindo operações em larga escala, além disso podem ser usados em uma ampla gama de sólidos muito finos e são ótimos para operações contínuas, rendendo um produto uniforme. A distribuição de temperatura no leito é quase constante por toda parte. Isso é controlado pela troca de calor ou pela alimentação contínua adequada e remoção de sólidos.

Uma das dificuldades mais citadas na simulação do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em reatores de leito fluidizado é encontrar e controlar corretamente a taxa de aquecimento e o tempo de residência das partículas e gases no interior do equipamento. Como esses parâmetros têm um grande impacto na produção de bio-óleo, é essencial entender como eles impactam o desempenho do processo. O comportamento desses fatores ainda não foi completamente compreendido, sendo necessário realizar estudos mais aprofundados para avaliá-los e sua relação com o desempenho global do processo.

Considerando esse cenário, a viabilidade técnica e financeira da pirólise em larga escala do bagaço de cana-de-açúcar deve ser examinada por meio de pesquisas adicionais nessa área. Para maximizar a utilização desse resíduo agrícola e ajudar no desenvolvimento sustentável da indústria de biocombustíveis, é importante conhecer as qualidades dos produtos gerados, as configurações ideais de reatores e os desafios a serem enfrentados.

É fundamental compreender e melhorar o processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em reatores de leito fluidizado para maximizar o uso desta biomassa e contribuir para o desenvolvimento sustentável da indústria de biocombustíveis. A utilização do bagaço oferece flexibilidade na produção de combustíveis gasosos, líquidos ou sólidos, além de benefícios ambientais, como a redução das emissões de gases de efeito estufa. Assim, será possível explorar todo o potencial dessa matéria-prima valiosa e impulsionar o setor de forma sustentável, investindo em pesquisas que busquem melhorar as propriedades dos produtos gerados, otimizar as configurações dos reatores e superar os desafios existentes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Simular uma planta de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar em um reator de leito fluidizado borbulhante no software Aspen Plus v11, avaliando os efeitos hidrodinâmicos e as equações que descrevem esse processo.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar caracterização físico-química do bagaço de cana-de-açúcar por meio da análise elementar e de poder calorífico;
- Desenvolver um modelo dinâmico determinístico que represente a pirólise usando bagaço de cana-de-açúcar como biomassa através das equações de balanço de massa e de energia;
- Formular o conjunto de equações matemáticas que identificam o processo de pirólise em um leito fluidizado borbulhante, tanto no nível da partícula quanto no nível do leito;
- Avaliar o efeito do tamanho da biomassa e da distribuição do tamanho da bolha na taxa de aquecimento das partículas de biomassa e o tempo de residência dos gases no interior do reator;
- Validar o modelo desenvolvido com a literatura, comparando os efeitos do tamanho da bolha e da distribuição do tamanho da partícula no reator.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS E ENERGIAS RENOVÁVEIS

Julho de 2023 foi o mês mais quente já registrado no planeta. O termo 'ebulição global', foi citado pelo secretário-geral da ONU (Organização das Nações Unidas), que representa um estágio crítico de mudanças climáticas, indicando uma aceleração alarmante do aquecimento global e suscitando preocupações profundas sobre o futuro da humanidade e a sustentabilidade do planeta Terra (G1, 2023). Os sinais do aquecimento global provocado pelas atividades humanas, começando pelo uso de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás), foram registrados simultaneamente em todo o planeta (Sampi, 2023).

Biocombustíveis e energias renováveis desempenham um papel crucial na redução das emissões de gases de efeito estufa (GEEs) e na descarbonização da matriz energética global. Como parte do Acordo de Paris e das metas da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (UNFCCC), a necessidade de substituir fontes de energia fósseis por opções limpas e renováveis tornou-se imperativa (ONU, 2023). No cenário brasileiro, o país é uma potência agrícola e tem desempenhado um papel pioneiro na produção de biocombustíveis, com destaque para o etanol de cana-de-açúcar, etanol de milho, biodiesel de soja e óleo de palma (EMBRAPA, 2023).

No Brasil, as fontes renováveis representaram 47,4% da energia ofertada em 2022, com a biomassa da cana contribuindo com 15,4% e o biodiesel com 5,3%. No entanto, o país ainda enfrenta o desafio de reduzir a dependência de fontes não renováveis que representam 52,6% da energia ofertada (EPE, 2023). O Brasil busca cumprir as metas de descarbonização estabelecidas pelo RenovaBio (Política Nacional de Biocombustíveis), reduzindo a intensidade de carbono na matriz de transporte em 10% até 2030 (Ministério de Minas e Energia, 2023).

Os principais tipos de biocombustíveis utilizados no Brasil incluem o etanol, biodiesel, biogás e biocombustíveis de segunda geração. O país é o segundo maior produtor de etanol do mundo, produzindo etanol de cana-de-açúcar e milho em grande escala (ANP, 2023). Além disso, o aumento gradual da mistura de biodiesel no diesel de petróleo e o uso de biometano estão contribuindo para a descarbonização da matriz de transporte. O Projeto de Lei do Combustível do Futuro, busca intensificar o uso de biocombustíveis no Brasil, aumentando os limites para a proporção de etanol na gasolina e elevando gradualmente a mistura de biodiesel no diesel, promovendo assim uma matriz energética mais limpa e sustentável (Ministério da Economia, 2023).

No entanto, desafios ainda persistem, pois o Brasil precisa aumentar significativamente sua capacidade de produção de biocombustíveis para atender às metas de redução de emissões de GEEs estabelecidas na COP-26 (Conferência das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, 2021) (ONU, 2023). Estima-se que o Brasil precise quase dobrar a produção de etanol até 2030 para cumprir essas metas, visto que as usinas operam próximo à capacidade máxima. A produção de cerca de 29 bilhões de litros de biocombustíveis em 2022 deve ser ampliada consideravelmente para atender às necessidades de descarbonização e atender aos compromissos ambientais internacionais (EMBRAPA, 2023).

O Brasil, com sua vasta capacidade agrícola e expertise na produção de biocombustíveis, está em uma posição única para liderar a transição para fontes de energia limpa e renovável, contribuindo significativamente para a redução das emissões de GEEs e a promoção da sustentabilidade energética. A expansão da produção de biocombustíveis e a adoção de tecnologias mais eficientes são essenciais para cumprir as metas de descarbonização e promover uma matriz de transporte mais limpa e amiga do meio ambiente (Costa; Prates, 2005).

A classificação dos biocombustíveis pela geração, refere-se à fonte de matéria-prima e ao processo de produção. Biocombustíveis de primeira geração são obtidos diretamente de culturas alimentares, como milho, trigo e cana-de-açúcar. Já os de segunda geração são produzidos a partir de culturas não alimentares, como gramíneas e óleo vegetal residual, minimizando o impacto na produção de alimentos. A terceira geração é representada pelos biocombustíveis derivados de algas, que apresentam potencial de produção mais eficiente e menor competição com terras agrícolas. Por fim, a quarta geração envolve a biologia sintética, com o desenvolvimento de microrganismos modificados para a produção de biocombustíveis, visando maior eficiência e sustentabilidade (ERSe, 2023).

3.1.1 Biomassa

A definição de biomassa adotada pela Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (UNFCCC) engloba qualquer material orgânico não fossilizado e biodegradável proveniente de plantas, animais e microrganismos, incluindo produtos, subprodutos e resíduos de agricultura, silvicultura e indústrias afins (ONU, 2023).

Sua formação ocorre por meio do processo de fotossíntese, no qual as plantas convertem dióxido de carbono atmosférico, energia solar e água em carboidratos, liberando oxigênio como subproduto. Essa energia química armazenada nas plantas é transferida para animais e humanos

que a utilizam como fonte de alimento, demonstrando a importância da biomassa na cadeia alimentar e na produção de energia (Huber; Iborra; Corma, 2006).

A biomassa pode ser classificada com base em sua origem em dois grupos principais: a biomassa virgem, que é obtida diretamente de plantas ou animais, e a biomassa residual, que provém de produtos derivados de biomassa e resíduos sólidos, líquidos e gasosos. A biomassa lignocelulósica, biomassa vegetal, é o objeto de estudo deste trabalho e será tratada com mais detalhes nos textos a seguir (Basu, 2010).

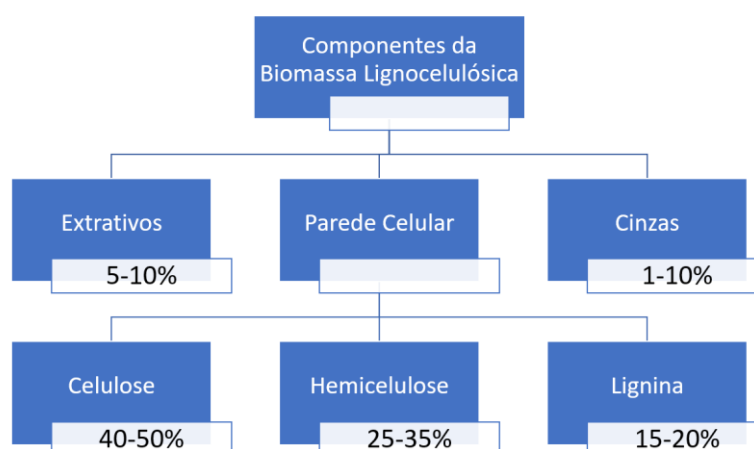
3.1.2 Caracterização da biomassa lignocelulósica

3.1.2.1 Estrutura da biomassa

Os principais componentes da biomassa vegetal incluem extrativos, componentes de fibra ou parede celular e cinzas (Basu, 2010). Os extrativos abrangem substâncias presentes nos tecidos vegetais que podem ser separadas por tratamento com solventes. A parede celular fornece resistência estrutural à planta, sendo composta principalmente de carboidratos e lignina. A lignina é responsável por manter as fibras unidas e é parte integrante das paredes celulares. E as cinzas representam o componente inorgânico da biomassa (Zhang; Yang; Blasiak, 2011).

Os constituintes poliméricos das paredes celulares e outros componentes da biomassa incluem principalmente celulose, hemicelulose e lignina. A figura 1, mostra a composição básica da biomassa vegetal.

Figura 1 - Composição da biomassa lignocelulósica e porcentagem média dos principais componentes.



Adaptado de: Basu (2010, p. 34).

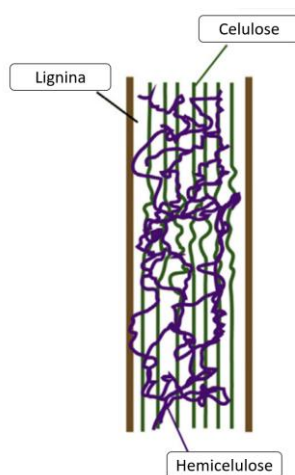
A celulose ($C_5H_{10}O_5$)_n é o principal componente estrutural das paredes celulares das plantas. É um homopolissacarídeo, esse polímero se reúne para formar microfibrilas, que são responsáveis pela estabilidade mecânica da sua estrutura (Huber; Iborra; Corma, 2006).

A hemicelulose ($C_5H_8O_4$)_n é responsável por ligar as fibras de celulose nas paredes celulares, proporcionando certa flexibilidade à estrutura da planta. Ela também pode atuar como uma reserva de carboidratos. É um heteropolissacarídeo, e existem vários tipos de composições desse polímero, incluindo pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e desoxi-hexoses (Dai, *et al.*, 2020).

Já a lignina, tem como principal função fornecer rigidez e suporte às células vegetais, atuando como um “cimento” que mantém as fibras da parede celular unidas. Possui uma estrutura aromática composta por uma variedade de unidades de fenil-propano substituídas com hidroxilas ou radicais metoxi, e ela é responsável por formar uma barreira nas paredes celulares da célula vegetal (Huber; Iborra; Corma, 2006).

A biomassa lignocelulósica é formada principalmente por esses três componentes, cada um com suas próprias características cinéticas (Mohan, *et al.*, 2006). Esses são enrolados de forma desigual na parede celular e se ligam alguns outros componentes à estrutura esquelética (Dai, *et al.*, 2020), como mostra a figura 2. A proporção de celulose na biomassa lignocelulósica é de geralmente 40-80%, seguida da hemicelulose que ocupa de 15-40% e a lignina na faixa de 10-30% (Huber; Iborra; Corma, 2006).

Figura 2 - Representação esquemática da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Zhang; Zhang, (2019).

3.1.2.2 Composição da biomassa

A caracterização da biomassa a partir das suas propriedades, é um parâmetro importante para um melhor entendimento do que se deseja analisar. Pode-se destacar as propriedades físicas, composicionais (análise elementar e imediata) e termodinâmicas (poder calorífico) como os principais para o entendimento da matéria-prima em estudo.

As análises elementar e imediata, são utilizadas para determinar as porcentagens de massa dos elementos químicos (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre), cinzas, material volátil (VM), umidade e carbono fixo (FC). Já o poder calorífico representa a quantidade de energia desprendida por unidade de massa ou de volume na combustão completa de um material combustível. Pode ser classificado como superior ou inferior, sendo que o primeiro é o mais importante para estudo de modelos de processos térmicos de biomassa, pois define o conteúdo de energia dos combustíveis (Basu, 2010).

A tabela 1 apresenta os dados experimentais, provenientes do tratamento térmico da biomassa de cana-de-açúcar, obtidos na literatura:

Tabela 1 - Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar em diferentes origens.

Biomassa	País de Origem	Análise Imediata			Análise Elementar				PCS (MJ/kg)	Referência
		cinzas	FC	VM	C	H	N	O		
Bagaço de cana-de-açúcar	Índia	3,02	11,98	79,54	45,18	5,94	0,21	48,63	18,14	(Mohapatra <i>et al.</i> , 2021)
	Brasil	6,52	3,36	88,12	44,60	5,90	0,20	42,10	18,70	(Figueroa <i>et al.</i> , 2013)
	China	2,84	13,85	77,83	46,28	6,32	0,21	38,87	-	(Lv, <i>et al.</i> , 2010)
	Colômbia	3,90	8,30	82,55	46,60	5,92	0,14	43,35	16,91	(Montoya, <i>et al.</i> , 2015)
	México	6,20	14,90	72,90	43,74	6,30	0,44	42,42	-	(Xu, <i>et al.</i> , 2011)

Adaptado de: Ardila (2015, p. 42).

3.1.3 Bagaço de cana-de-açúcar e seu aproveitamento como subproduto na indústria sucroalcooleira

O Brasil detém uma posição de destaque no cenário global como o maior produtor de cana-de-açúcar. O crescimento contínuo da indústria canavieira tem sido impulsionado pela necessidade de atender tanto às flutuações do mercado internacional de açúcar quanto à

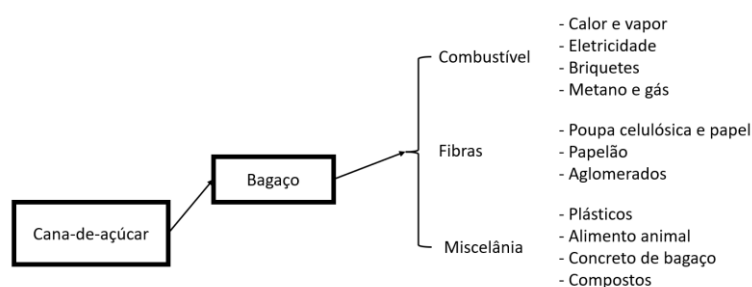
demanda interna por biocombustíveis. Nesse contexto, o bagaço de cana-de-açúcar, um subproduto da moagem da cana, tem se destacado como um recurso de grande potencial para a geração de energia e entre outros usos (IEA-SP, 2023). Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento, foram gerados 245,2 milhões de toneladas de bagaço no Brasil no período da Safra 2022/2023, um aumento de 4,4% em relação à safra anterior.

Durante a moagem da cana-de-açúcar, o caldo é extraído, deixando para trás o bagaço, que é a parte fibrosa da planta. A "miscelânea" é o resíduo que permanece após a extração do caldo, composto principalmente pelo bagaço de cana, mas também contendo impurezas, terra e outras partículas sólidas (Matsuoka, *et al.*, 2012). O produto ao sair, tem aproximadamente 30% da massa da cana e uma umidade em torno de 50% (Morais; Alsina; Gomes, 2007). Segundo Pegaroro (2020) a cada tonelada de cana moída gera-se cerca de 0,3 tonelada de bagaço.

O aproveitamento eficiente do bagaço de cana-de-açúcar tem o potencial de contribuir significativamente para a geração de energia e a produção de biocombustíveis. Além da queima direta para produção de vapor e eletricidade na indústria sucroalcooleira, o bagaço pode ser direcionado para processos avançados, como a gaseificação e pirólise, visando à produção de etanol de segunda geração e outros recursos energéticos, sua composição rica em celulose, hemicelulose e lignina o torna uma excelente matéria-prima para futuros processos de hidrólise enzimática ou química, possibilitando a produção de biocombustíveis e produtos químicos a partir dessa biomassa (Matsuoka, *et al.*, 2012). A figura 3 cita as principais formas desse aproveitamento.

Essas técnicas podem explorar até 2/3 do conteúdo energético da cana-de-açúcar (CTC, 2023). Com um panorama de expansão e inovação, o bagaço de cana-de-açúcar representa um recurso valioso no cenário da indústria sucroalcooleira, proporcionando oportunidades para aumentar a eficiência energética e reduzir o desperdício de recursos naturais.

Figura 3 - Formas de aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar.



Adaptado de: Matsuoka *et al.*, (2012, p. 42).

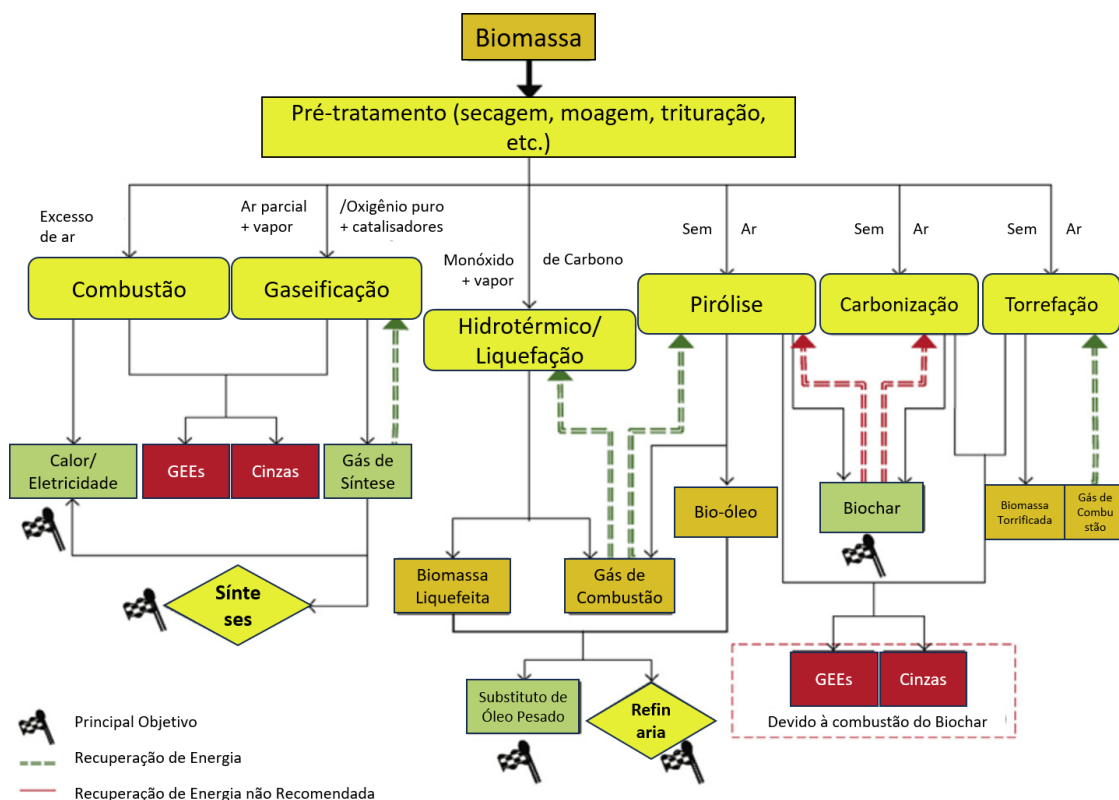
3.2 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS

Processos de conversão bioquímicos e termoquímicos são utilizados para a produção de biocombustíveis, o primeiro envolve o uso de micro-organismos, enzimas e/ou produtos químicos específicos que podem quebrar a celulose e a lignina, em uma faixa limitada de biomassa, para obter os açúcares contidos nela (Brown, 2019). Este tem a desvantagem de gerar poucos produtos e produzir resíduos secundários, como exemplo, temos a digestão anaeróbica, sacarificação e a hidrólise (Zhang; Zhang, 2019).

Os processos de conversão termoquímica envolvem decomposição e oxidação térmica, e podem ser aplicados em qualquer matéria-prima da biomassa, gerando assim uma variedade maior de produtos e utilizando todos os seus resíduos. Como exemplo temos a carbonização, torrefação, liquefação, pirólise, gaseificação e combustão (Zhang; Zhang, 2019).

A figura 4 apresenta os processos de conversão de biomassa, produtos e suas principais aplicações.

Figura 4 - Tipos de conversão termoquímica da biomassa lignocelulósica.



Adaptado de: Zhang; Zhang (2019, p. 331).

3.2.1 Rotas Termoquímicas

3.2.1.1 Carbonização e Torrefação

A carbonização da biomassa gera como produto o carvão vegetal, e acontece em temperaturas elevadas de até 500°C. O carvão contém 30% da massa e 50% da energia total da biomassa bruta. Por conseguinte, o processo de torrefação tem como produto a biomassa torreficada, e contém aproximadamente 60-70% da massa total e cerca de 90% da energia total da biomassa bruta. Este processo é conduzido em uma atmosfera inerte em uma faixa de temperatura de 200-300°C em taxa baixa de aquecimento (Zhang; Zhang, 2019).

Os dois tipos de pré-tratamento citados acima têm como propósito melhorar a energia, facilitar o manuseio logístico e qualidade da moagem, por meio da remoção da umidade e dos compostos voláteis da matéria-prima (Zhang; Zhang, 2019).

3.2.1.2 Liquefação

O objetivo da liquefação é a conversão da biomassa em produtos líquidos. O principal processo desenvolvido que utiliza a água como solvente é a liquefação hidrotérmica (HTL), e tem como principal produto o bio-óleo. A reação é conduzida com altas pressões (50-200 atm) e moderadas temperaturas (250-450°C), e pode acontecer com ou sem a presença de catalisadores (Zhang; Zhang, 2019).

Este processo tem como produtos, além do bio-óleo, subprodutos do carvão, substâncias solúveis em água e gases. Possui uma vantagem significativa de converter biomassa úmida (como lodo, algas), diretamente em combustíveis líquidos sem a necessidade de pré-tratamento (Zhang; Zhang, 2019).

3.2.1.3 Pirólise

O processo também é conhecido como desvolatilização, e consiste no processo de decomposição térmica na ausência de oxigênio. É a etapa anterior aos processos de combustão e gaseificação. É uma reação que ocorre muitas mudanças drásticas, e dependendo das condições de operação, a pirólise recebe outras denominações (Basu, 2010).

Os produtos primários gerados nesse processo estão na fase gasosa, representado por um gás composto de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves, uma fase líquida, conhecido como bio-óleo (tar ou alcatrão) e a fase sólida, carvão (biochar) (Mohan, *et al.*, 2006).

A tabela 2 mostra os produtos típicos que variam dependendo das condições operacionais, matérias-primas e configuração do processo.

Tabela 2 - Tipos de pirólise.

Tecnologia	Tempo de Residência	Taxa de Aquecimento	Temperatura (°C)	Principais Produtos
carbonização	dias	muito baixa	400	Carvão vegetal
convencional	5-30 min	baixo	500	Óleo, gás, carvão
rápido	0.5-5 s	muito alta	600	Bio-óleo
líquido instantâneo	<1 s	alto	<650	Bio-óleo
gás instantâneo	<1 s	alto	<650	Produtos químicos, gás
ultra	<0.5 s	muito alta	1000	Produtos químicos, gás
vácuo	2-30 s	médio	400	Bio-óleo
hidropirólise	<10 s	alto	<500	Bio-óleo
metanopirólise	<10 s	alto	>700	Produtos químicos

Adaptado de: Mohan, et al., (2006, p. 885).

Pode-se resumir que na pirólise lenta (carbonização) favorece a produção de carvão vegetal, com as condições operacionais de baixas temperaturas e longos tempos de residência. A pirólise rápida, com temperaturas moderadas e baixo tempo de residência rende mais produtos líquidos. E para pirólise tipo gaseificação gera mais produtos gasosos, por ser um processo com altas temperaturas e tempo de residência longo (Bridgwater, 2003).

3.2.1.4 Gaseificação

A gaseificação da biomassa é um processo termoquímico que converte a matéria-prima em gases combustíveis, e tendo como principal produto o gás de síntese. Esta reação ocorre sob dois agentes gaseificadores: oxigênio e vapor. A gaseificação com oxigênio puro ou com vapor produz um gás com médio poder calorífico, e este é possível para produzir combustíveis líquidos via síntese Fischer-Tropsch (Bridgwater, 2003).

O tipo de gaseificação em um ambiente aquoso supercrítico é denominado HTG (gaseificação hidrotérmica), no qual a biomassa é gaseificada em gás de síntese e metano com condições supercríticas e não oxidativas. Pelas faixas de temperatura são identificados os produtos, o gás rico em metano é produzido entre 370-500°C, e o gás rico em hidrogênio é produzido acima de 500°C (Zhang; Zhang, 2019).

3.2.1.5 Combustão

Combustão é o processo termoquímico de quebra das ligações químicas nos gases dos produtos liberando energia. Biomassa ou biocombustível podem ser queimados no ar ou oxigênio puro, e toda sua energia é rapidamente extraída durante o processo (Bridgwater, 2003).

Para que ocorra a combustão, são requeridos três elementos essenciais: temperatura, combustível e oxigênio. No entanto, no caso de biocombustíveis, o resultado desse processo não é a produção de um novo biocombustível, mas sim a formação de cinzas incombustíveis. A temperatura necessária para a combustão pode variar de acordo com o tipo de combustível (ou matéria-prima), mas geralmente situa-se acima de 900°C (Zhang; Zhang, 2019).

3.2.2 Etapas do processo de pirólise

O processo de pirólise, é composto por quatro etapas distintas, embora essas fases se sobreponham devido à natureza contínua do aquecimento. Elas são:

- 1. Secagem (~100°C):** Na primeira etapa, a biomassa é aquecida a temperaturas relativamente baixas. Isso resulta na liberação de umidade livre e água fracamente ligada. A umidade livre evapora, e o calor começa a penetrar na biomassa. Se a biomassa contiver alta umidade, a água ligada auxilia na fusão da fração lenhítica, que se solidifica durante o resfriamento. Isso é útil em técnicas como a moldagem a vapor de madeira, frequentemente utilizada na fabricação de móveis (Basu, 2010).
- 2. Estágio Inicial (100-300°C):** Nesta etapa, ocorre a desidratação exotérmica da biomassa, liberando água e gases de baixo peso molecular, como CO e CO₂. É também nesta fase que ocorre a torrefação (Basu, 2010).
- 3. Estágio Intermediário (>200°C):** A pirólise primária acontece nesta fase, ocorrendo na faixa de 200-600°C. Neste ponto, a maior parte dos vapores ou precursores do bio-óleo é produzida. Grandes moléculas da biomassa se desintegram em carvão primário, gases condensáveis (incluindo vapores e precursores do produto líquido) e gases não condensáveis (Basu, 2010).
- 4. Estágio Final (~300-900°C):** O estágio final da pirólise envolve o craqueamento secundário dos voláteis em carvão e gases não condensáveis. Caso os gases condensáveis permaneçam na biomassa por tempo suficiente, podem se decompor, produzindo carvão adicional (conhecido como carvão secundário) e mais gases. Isso geralmente ocorre acima de 300°C. Gases condensáveis são rapidamente removidos da área de reação, onde se condensam, formando produtos como alcatrão ou bio-óleo em um reator subsequente (Basu, 2010).

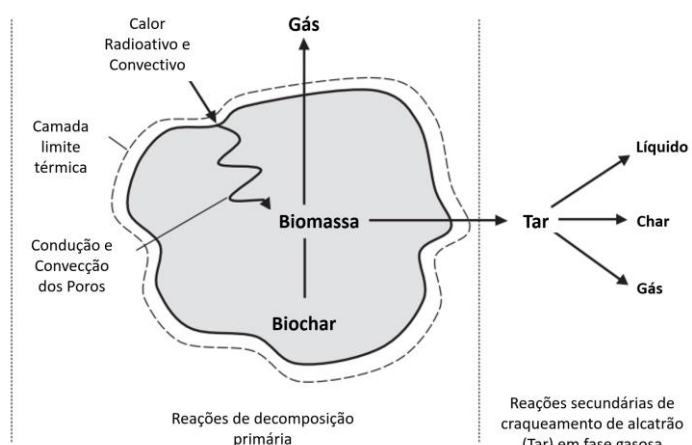
3.2.3 Tipos de Pirólise

Durante a pirólise, moléculas complexas de hidrocarbonetos presentes na biomassa se quebram em moléculas menores de gás, líquido e carvão. A pirólise é conduzida em uma faixa de temperatura de 300-650°C, o que a diferencia de processos como a gaseificação e a torrefação (Mohan, *et al.*, 2006).

A pirólise tem raízes históricas significativas, desempenhando um papel essencial na extração de ferro a partir de minérios de ferro na era pré-industrial. Fornos tradicionais, eram usados para produzir carvão a partir de biomassa, um processo lento de pirólise. Na era moderna, a pirólise desempenhou um papel crucial na indústria petroquímica, com a invenção do querosene como combustível líquido transportável. Isso revolucionou a iluminação e teve um impacto positivo na ecologia, reduzindo a caça às baleias, que eram anteriormente a principal fonte de óleo para iluminação (Basu, 2010).

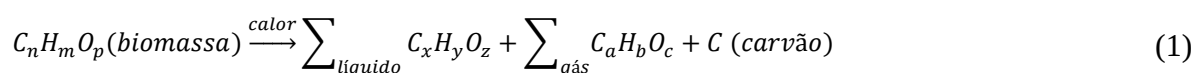
Os reatores de pirólise variam, mas em geral, a biomassa é aquecida em uma câmara de pirólise com sólidos quentes que induzem a decomposição. Os produtos resultantes incluem bio-óleo ou óleo de pirólise, gases não condensáveis (produto de interesse) e carvão sólido, que pode ser usado como produto comercial ou para gerar calor para a própria pirólise (Brown, 2019). A figura 5 mostra como ocorre esse processo em uma partícula de biomassa.

Figura 5 - Processo de pirólise em uma partícula de biomassa.



Adaptado de: Basu (2010, p. 68).

A pirólise pode ser representada pela equação genérica (Basu, 2010):



A pirólise apresenta uma variedade de abordagens com base em diferentes critérios. Dois dos principais critérios classificatórios são a taxa de aquecimento e o meio de realização, levando a quatro tipos distintos desse processo.

3.2.3.1 Pirólise lenta e rápida

A classificação primária, baseada na taxa de aquecimento, divide a pirólise em lenta e rápida. A pirólise lenta envolve um aquecimento gradual da biomassa em temperaturas relativamente baixas e ao longo de um período prolongado. Ela é tradicionalmente utilizada para a produção de carvão vegetal e é subdividida em carbonização (temperaturas mais altas) e torrefação (temperaturas mais baixas e restritas) (Basu, 2010).

Em contraste, a pirólise rápida é caracterizada por um aquecimento extremamente rápido, atingindo altas temperaturas em questão de segundos ou milissegundos, visando a produção de líquido ou bio-óleo. A taxa de aquecimento é notavelmente alta, e o tempo de residência é curto, com temperaturas máximas variando dependendo do produto desejado (Basu, 2010).

3.2.3.2 Pirólise flash

A pirólise flash, uma subcategoria da pirólise rápida, aquece a biomassa rapidamente na ausência de oxigênio a temperaturas moderadas. Isso resulta em um produto contendo gases condensáveis e não condensáveis, que pode ser convertido em bio-óleo após o resfriamento. Esse processo aumenta o rendimento de líquido, enquanto a produção de carvão é reduzida (Bridgwater, 1999). Um rendimento típico de bio-óleo na pirólise flash é de 70 a 75% do produto total da pirólise (Basu, 2010).

3.2.3.3 Pirólise ultrarrápida

A pirólise ultrarrápida envolve um aquecimento extremamente rápido da biomassa, muitas vezes por meio do impacto de sólidos portadores de calor. Este processo tem uma taxa de aquecimento excepcionalmente alta e um tempo de residência curto e uniforme, controlado com precisão. Para maximizar o rendimento do produto gasoso, a temperatura de pirólise é de cerca de 1000 °C para gás e cerca de 650 °C para líquido (Basu, 2010).

3.2.3.4 Pirólise na presença de um meio

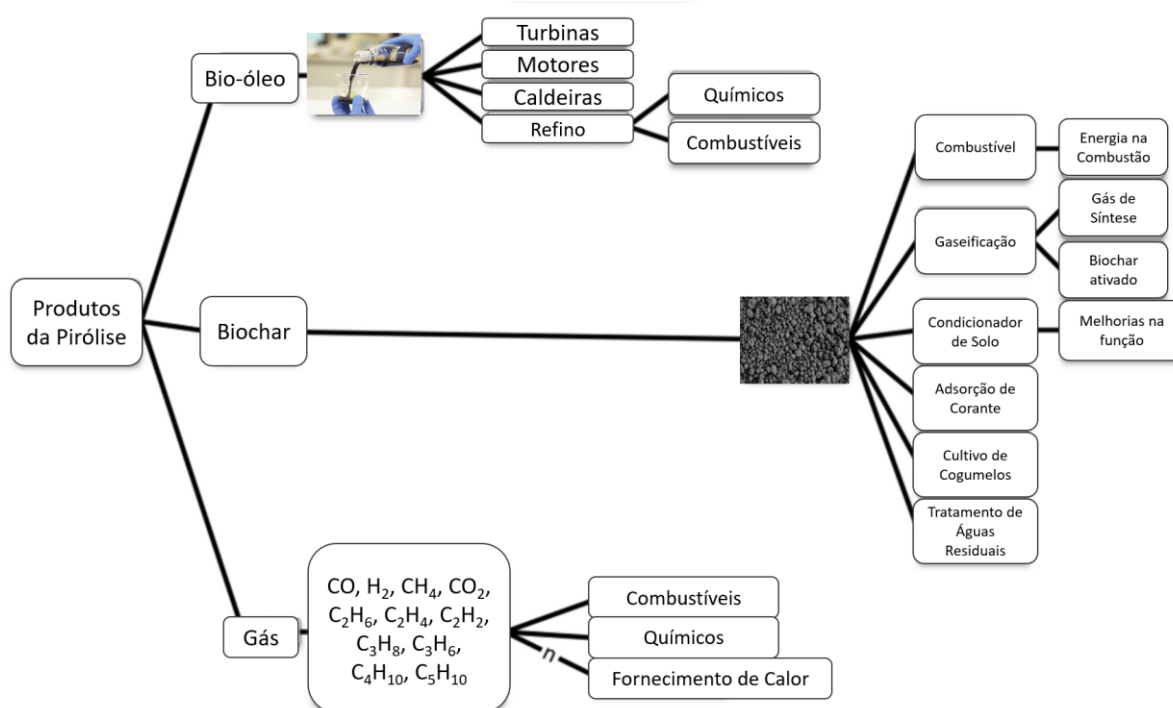
Além disso, a pirólise pode ser conduzida em um meio específico. A hidropirólise ocorre em uma atmosfera de hidrogênio de alta pressão, aumentando o rendimento volátil e a

proporção de hidrocarbonetos de menor massa molar (Rocha, *et al.*, 1997). A pirólise hidratada envolve o craqueamento térmico da biomassa em água de alta temperatura, convertendo-a em hidrocarbonetos leves para produção de combustível, fertilizantes ou produtos químicos. Ela ajuda a reduzir o teor de oxigênio no bio-óleo (Basu, 2010).

3.2.4 Principais produtos do processo de pirólise

Como mencionado anteriormente, a pirólise envolve a quebra de moléculas grandes e complexas em várias moléculas menores. Seus produtos são classificados em três tipos principais:

Figura 6 - Principais produtos da pirólise e /suas aplicações.



Adaptado de: Miranda *et al.*, (2021, p. 9).

3.2.4.1 Gases

Durante a pirólise, ocorre a decomposição da biomassa a altas temperaturas, resultando na formação de gases condensáveis e não condensáveis. Os vapores, compostos por moléculas mais pesadas, condensam-se após o resfriamento, aumentando o rendimento líquido do processo. Enquanto isso, a mistura de gases não condensáveis contém uma série de componentes, incluindo dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano e etileno, que não condensam durante o resfriamento (Basu, 2010). Bem como, ocorre o craqueamento

secundário do vapor a temperaturas mais elevadas, gerando gases secundários, resultando em uma mistura de gases primários e secundários, com valores de poder calorífico variando de 11 a 20 MJ/Nm³ (Diebold; Bridwater, 1997).

A temperatura, o tempo de residência e a decomposição de grupos funcionais na biomassa influenciam a composição dos gases (Miranda *et al.*, 2021). A pirólise secundária é responsável pela produção predominante de gases, especialmente através da conversão de hidrocarbonetos oxigenados em espécies mais leves. Os gases da pirólise de biomassa têm diversas aplicações, sendo utilizados na geração de energia, na produção de síntese de gás (syngas), na obtenção de bio-óleo, em processos de reforma química e até como fonte de carbono e energia em fermentações biotecnológicas (Basu, 2010).

3.2.4.2 Sólido (Biochar)

O biochar, também conhecido como carvão vegetal ou carvão, é um sólido resultante do processo de pirólise da biomassa. Sua composição principal é o carbono, que pode variar entre 65% e 90%, embora também contenha oxigênio e compostos aromáticos que contribuem para sua estabilidade e resistência à degradação biológica (Basu, 2010). O biochar tem uma variedade de aplicações, incluindo o uso como fertilizante natural para melhorar a qualidade do solo, como um combustível sólido de baixa qualidade para geração de calor, como carvão ativado para adsorção em aplicações líquidas e gasosas, bem como em indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias devido às suas propriedades, como baixos teores de enxofre e fósforo (Miranda *et al.*, 2021).

A produção de biochar ocorre tipicamente a temperaturas entre 250 e 600°C e envolve uma série de processos termoquímicos, incluindo a desidratação da biomassa, quebra de moléculas de açúcar em temperaturas mais baixas, volatilização de componentes voláteis da biomassa e oxidação do carbono (Miranda *et al.*, 2021). O biochar apresenta teores de carbono elevados, baixos teores de hidrogênio e oxigênio, e teores semelhantes de nitrogênio em comparação com a biomassa original (Basu, 2010).

3.2.4.3 Líquido (Bio-óleo)

O líquido resultante da pirólise, comumente conhecido como bio-óleo ou alcatrão, é um produto complexo, de cor escura, que contém até 20% de água. Durante a pirólise, a biomassa é submetida a um rápido aumento de temperatura, seguido por um resfriamento imediato para congelar os produtos intermediários da reação, a fim de evitar degradação adicional e reações com outras moléculas (Basu, 2010).

A composição do bio-óleo consiste geralmente em compostos fenólicos homólogos, hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares e desidroaçúcares, ácidos carboxílicos e outros compostos fenólicos (Piskorz; Scott; Radlein, 1988). Essa diversidade de componentes resulta em um líquido com propriedades indesejáveis, como alta acidez ($\text{pH} = 2\text{-}4,5$), alta viscosidade e alto teor de água, tornando-o corrosivo e instável para aplicações diretas de combustão (Miranda *et al.*, 2021). Além disso, o poder calorífico do bio-óleo é relativamente baixo, variando na faixa de 13-18 MJ/kg em base úmida, o que o torna menos eficiente como combustível em comparação com combustíveis fósseis (Diebold; Bridwater, 1997).

Para tornar o bio-óleo mais adequado para uso como combustível ou matéria-prima para produtos químicos de maior valor agregado, vários processos de aprimoramento são empregados. Esses processos incluem a remoção de água, hidrogenação e hidrodesoxigenação (HDO) para reduzir o teor de oxigênio, além de outros métodos como destilação, desidratação, filtração, emulsificação e gaseificação (Miranda *et al.*, 2021). No entanto, esses processos de aprimoramento podem ser complexos, caros e energeticamente ineficientes. Portanto, a pesquisa contínua é realizada para desenvolver métodos mais eficazes para melhorar o bio-óleo e torná-lo uma alternativa viável aos combustíveis fósseis.

3.2.5 Questões econômicas da conversão de energia de biomassa

A análise abrangente de uma planta de conversão de biomassa, mesmo na fase conceitual, é fundamental para determinar sua viabilidade. Quatro elementos críticos devem ser considerados: a disponibilidade de biomassa, a estrutura financeira, os custos de capital e operacionais e os impactos ambientais e regulamentações aplicáveis (Basu, 2010).

O bagaço de cana-de-açúcar se destaca como um dos resíduos de biomassa mais promissores, devido à sua abundância e potencial econômico significativo. Para uma avaliação econômica precisa, um estudo de caso na Austrália, simulou a conversão do bagaço de cana-de-açúcar em produtos via pirólise. Os resultados revelaram que o custo total de capital para a implantação de uma planta de pirólise foi de aproximadamente 52 milhões de dólares, com um custo operacional direto de cerca de 38 milhões de dólares. Esses custos incluíram, despesas com matéria-prima, eletricidade, substituições de catalisadores, hidrogênio, tratamento de resíduos, mão-de-obra e manutenção. A matéria-prima foi identificada como a maior contribuinte para os custos operacionais, representando 33% do total (Ramirez; Rainey, 2019).

É importante ressaltar que a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar oferece vantagens econômicas, especialmente devido à sua capacidade de autossustentação em termos de calor. O processo de pirólise gera biochar, que fornece energia e calor para o próprio processo, tornando-

o mais eficiente e econômico em comparação a outros métodos de conversão de biomassa (Miranda *et al.*, 2021).

No entanto, existem desafios econômicos a serem superados na conversão do bagaço, como o tratamento de gases inertes e a necessidade de pós-processamento de produtos, que podem elevar os custos. A otimização contínua desses processos é fundamental para tornar a pirólise do bagaço de cana ainda mais competitiva (Miranda *et al.*, 2021).

3.3 REATORES QUÍMICOS

Reatores químicos são os equipamentos centrais na maioria das unidades de produção, é neles que ocorrem a transformação de reagentes em produtos. A configuração do reator é um dos parâmetros mais importantes para todas as técnicas de conversão termoquímica e tem um impacto significativo na conversão de reagentes, distribuição de produtos e eficiência de custos (Levenspiel, 2000).

A pirólise de materiais lignocelulósicos é uma reação não elementar e irreversível, que se verifica a partir do entendimento que ela acontece em várias fases, fases múltiplas. Conforme estudos já realizados até o momento, tem-se comprovado que os produtos obtidos desse processo estão associados ao comportamento dos componentes individuais da biomassa (Rocha; Péres; Cortez, 2004).

3.3.1 Reações cinéticas do processo de pirólise

Três processos principais influenciam a taxa de pirólise são eles: cinética química, transferência de calor e transferência de massa (Mohan, *et al.*, 2006).

A temperatura exerce uma influência significativa sobre os produtos da pirólise. A produção de dióxido de carbono é mais elevada em temperaturas mais baixas e diminui nas temperaturas mais altas. A liberação de gases de hidrocarbonetos atinge o pico em torno de 450°C, diminuindo após 500°C, enquanto a produção de hidrogênio aumenta rapidamente acima de 600°C. A remoção eficiente dos vapores condensáveis é vital para evitar o craqueamento secundário, otimizando o rendimento de produtos líquidos (Basu, 2010).

Para entender a pirólise da biomassa, é essencial examinar a decomposição dos três principais componentes poliméricos: celulose, hemicelulose e lignina. Cada um desses componentes possui diferentes taxas de degradação e preferências de temperatura na decomposição.

3.3.1.1 Celulose:

A decomposição da celulose é um processo multifásico e complexo, e vários modelos foram propostos para descrevê-lo. Um modelo amplamente reconhecido é o de Broido-Shafizadeh (Bradbury; Sakai; Shafizadeh, 1979). Segundo este modelo, a pirólise envolve três etapas:

Reação I - Pré-Reação Intermediária: É o ponto de partida e leva à formação de uma substância instável chamada "celulose ativa", que é líquida à temperatura de reação, mas sólida à temperatura ambiente.

Reação II - Desidratação: Esta reação envolve desidratação, descarboxilação e carbonização, produzindo principalmente carvão e gases não condensáveis. Ela é favorecida em temperaturas mais baixas, abaixo de 300°C, e taxas de aquecimento lentas.

Reação III - Despolimerização: Aqui, ocorre a despolimerização e cisão, resultando em vapores que incluem alcatrão e gases condensáveis. A levoglucosana é um produto intermediário essencial nesse caminho, e esta reação é favorecida em temperaturas mais altas, acima de 300°C, e taxas de aquecimento rápidas.

Se os vapores condensáveis escapam rapidamente do reator, eles podem condensar como bio-óleo ou alcatrão. Por outro lado, se permanecerem em contato com a biomassa no reator, eles podem sofrer reações secundárias (Reação IV), levando à formação de carvão secundário, alcatrão e mais gases.

3.3.1.2 Hemicelulose:

A hemicelulose produz mais gás e menos alcatrão do que a celulose, mas também menos carvão em comparação com a celulose. No entanto, a hemicelulose produz a mesma quantidade de produto aquoso conhecido como ácido pirolenhoso. Ela é termicamente instável, começando a se decompor a temperaturas mais baixas do que a celulose ou a lignina, com a maior parte da decomposição ocorrendo acima de 180°C (Mohan, *et al.*, 2006). Durante essa etapa, a hemicelulose sofre uma série de reações que produzem compostos voláteis, como furfural e oligossacarídeos (Basu, 2010).

3.3.1.3 Lignina:

A pirólise da lignina geralmente resulta em cerca de 55% de carvão, 15% de alcatrão, 20% de componentes aquosos (incluindo ácido pirolenhoso) e aproximadamente 12% de gases. A desidratação da lignina é mais desafiadora em comparação com a celulose ou hemicelulose. O alcatrão proveniente da lignina é uma mistura de compostos fenólicos, incluindo fenol, um

importante insumo para a resina verde. A decomposição da lignina começa por volta de 280°C, continua até 450-500°C e atinge sua taxa máxima entre 350-450°C (Mohan, *et al.*, 2006).

3.3.2 Modelo cinético da pirólise

Para otimizar os parâmetros do processo e maximizar os rendimentos desejados, é crucial compreender a cinética da pirólise. No entanto, a obtenção de constantes de taxa cinética confiáveis é um desafio, especialmente para uma ampla gama de biomassa e diferentes taxas de aquecimento. Isso se torna ainda mais complexo na pirólise rápida, um processo sem equilíbrio e estado estacionário. Para fins de projeto de engenharia, uma abordagem simplificada é útil como ponto de partida.

Os modelos cinéticos da pirólise de combustíveis lignocelulósicos como a biomassa podem ser amplamente classificados em três tipos (Di Blasi, 1993):

1. Reações globais únicas de um estágio: A pirólise é modelada por uma reação de uma única etapa usando taxas de perda de peso medidas experimentalmente.

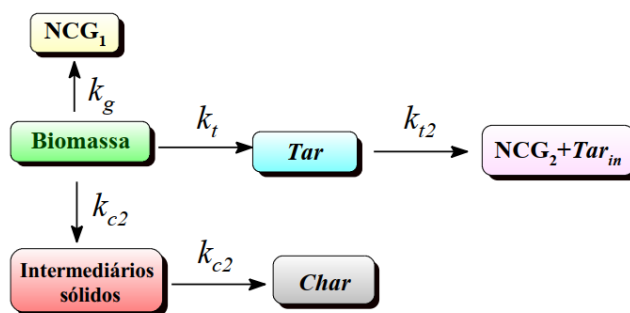
2. Reações múltiplas e de um estágio: Várias reações paralelas são usadas para descrever a degradação da biomassa em carvão e vários gases. Um modelo cinético simplificado de um estágio é usado para essas reações paralelas. É útil para determinação da distribuição do produto.

3. Reações semiglobais em dois estágios: Este modelo inclui reações primárias e secundárias, ocorrendo em série.

3.3.2.1 Modelo PAR para o esquema da pirólise.

Segundo Park, Atreya e Baum (2010) modelo de pirólise PAR é uma representação simples do processo, com o esquema da cinética de reações competitivas como mostrado na figura 7. A biomassa é convertida em gases não condensáveis (NCG₁), alcatrão (TAR) e um sólido intermediário. O último é convertido em carvão (CHAR) e o alcatrão produzido na primeira etapa do processo é decomposto em NCG₂ e uma fração inerte de TAR_{in}.

Figura 7 - Modelo PAR para o esquema da pirólise.



Adaptado de: Park; Atreya; Baum, (2010, p. 486).

Define as equações de velocidade de reação para as reações mencionadas apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 - Cinética do Modelo PAR de Pirólise.

Cinética do Modelo PAR de Pirólise		
Reações	K (s ⁻¹)	R (mol/m ³ s)
Biomassa → NCG ₁	$4.38 \times 10^9 \times \text{Exp}[-152.7/RT_b]$	k_g
Biomassa → Sólidos intermediários	$3.75 \times 10^6 \times \text{Exp}[-148/RT_b]$	k_c
Biomassa → Tar	$1.08 \times 10^{10} \times \text{Exp}[-148/RT_b]$	k_t
Sólidos intermediários → Char	$1.38 \times 10^{10} \times \text{Exp}[-161/RT_b]$	k_{c2}
Tar → NCG ₂	$4.28 \times 10^6 \times \text{Exp}[-108/RT_b]$	k_{t2}

Adaptado de: Park; Atreya; Baum, (2010, p. 487).

3.3.3 Tipos de reatores do processo de pirólise e critérios de seleção

Mecanismos para a reação de pirólise são propostos por diversos autores, e do ponto de vista cinético, os modelos trazem mecanismos de reações múltiplas mistas, em série e em paralelo, com várias equações de velocidade. Um ponto interessante na escolha do reator é a distribuição dos produtos, com base em dada conversão dos reagentes, analisando qual a proporção específica que será obtida nos produtos da reação. Assim, se torna possível a escolha dos produtos desejados, diminuindo a produção dos indesejáveis (Rocha; Péres; Cortez, 2004).

As condições que levam a produção de máximas quantidades de bio-óleo, principal produto obtido desse processo, são realizadas a partir da pirólise rápida. Sendo que esta reação

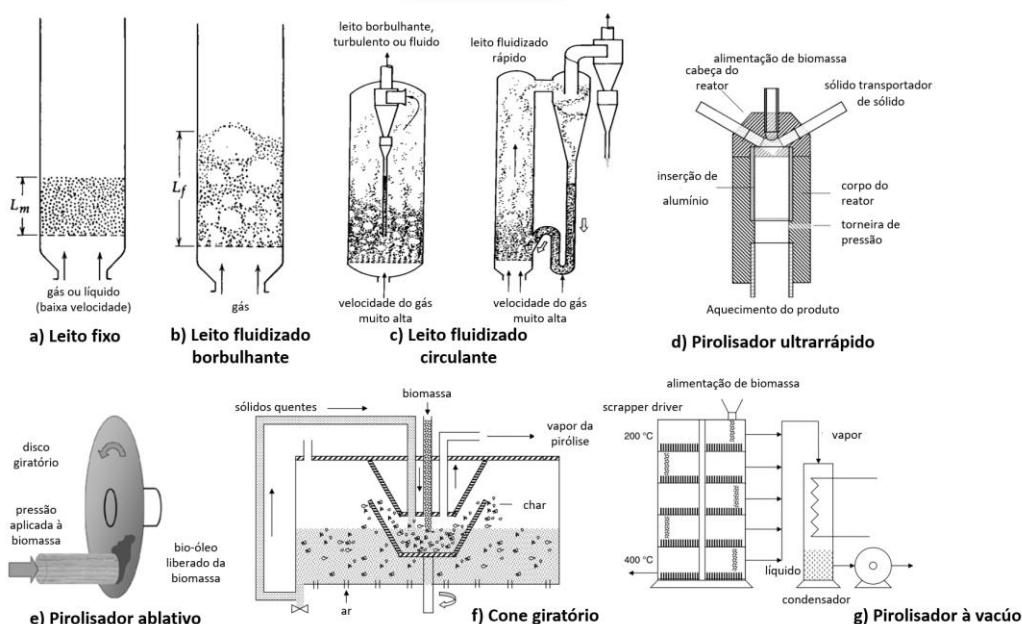
requer um tempo de residência muito curto da matéria-prima (em minutos), e normalmente correspondendo a uma alta taxa de aquecimento de centenas de graus por minuto. O tempo de residência do gás no reator para a pirólise rápida é normalmente inferior a 2 segundos (Zhang; Zhang, 2019).

Os principais tipos de reatores para esse processo são (Basu, 2010):

- a) **Leito Fixo:** Os pirolisadores de leito fixo são os mais antigos e operam em lotes. Eles têm uma taxa de aquecimento lenta e um longo tempo de residência, maximizando a produção de carvão. No entanto, seu principal produto é o carvão, e a taxa de produção de outros produtos é limitada.
- b) **Leito Fluidizado Borbulhante:** Esses reatores utilizam um leito de partículas sólidas fluidizado por um gás inerte, proporcionando controle de temperatura e alta transferência de calor. Isso resulta em rendimentos significativos de bio-óleo, tornando-os uma escolha eficaz para a produção de líquidos a partir da biomassa.
- c) **Leito Fluidizado Circulante:** Semelhante ao leito fluidizado borbulhante, esses reatores apresentam a vantagem de reciclar sólidos em um circuito externo, proporcionando um controle eficaz de temperatura e altos rendimentos.
- d) **Pirolisador Ultrarrápido:** Esses reatores têm altas taxas de aquecimento e curtos tempos de residência, resultando em rendimentos líquidos extremamente elevados. No entanto, requerem um projeto complexo e um alto custo.
- e) **Pirolisador Ablativo:** Este processo cria alta pressão entre a biomassa e uma parede quente do reator, permitindo uma alta transferência de calor e rendimentos líquidos significativos.
- f) **Cone Giratório:** Nesse processo, as partículas de biomassa são submetidas a alta velocidade devido à força centrífuga, o que proporciona alta taxa de aquecimento e bons rendimentos.
- g) **Pirolisador a Vácuo:** Esses reatores usam placas circulares aquecidas para secar e pirolisar a biomassa. No entanto, o rendimento líquido é relativamente modesto.

A escolha do tipo de reator depende dos objetivos do processo, da taxa de aquecimento desejada, das condições operacionais e da escala do sistema. Cada tipo de reator tem vantagens e desvantagens específicas que afetam o rendimento e a eficiência do processo de pirólise da biomassa. Portanto, a seleção do reator é crucial para otimizar a produção de produtos desejados e alcançar os objetivos do processo de pirólise.

Figura 8 - Principais tipos de reatores para o processo de pirólise.



Adaptado de: Kunni; Levenspiel (1991, p. 2 e 3) e Basu (2010, p. 86 e 87).

3.3.4 Reator de Leito Fluidizado Borbulhante (Bubbling Fluidized Bed Reactor)

A fluidização é a operação pela qual partículas sólidas são transformadas em um estado semelhante a fluido por meio de suspensão em um gás ou líquido (Kunni; Levenspiel, 1991).

Um reator de leito fluidizado consiste em um tubo vertical onde pequenas partículas sólidas são suspensas por uma corrente em fluxo ascendente. O leito fluidizado borbulhante é uma ramificação deste tipo de reator, sua fluidização acontece quando as partículas em um leito compactado levitam ou são suspensas (Freitas, 2022). À medida que as taxas de fluxo aumentam, a agitação se intensifica e o movimento das partículas torna-se mais enérgico, mas o leito não se expande muito além de seu volume mínimo de fluidização. Isso caracteriza o leito como um leito fluidizado agregativo, heterogêneo ou borbulhante (Kunni; Levenspiel, 1991).

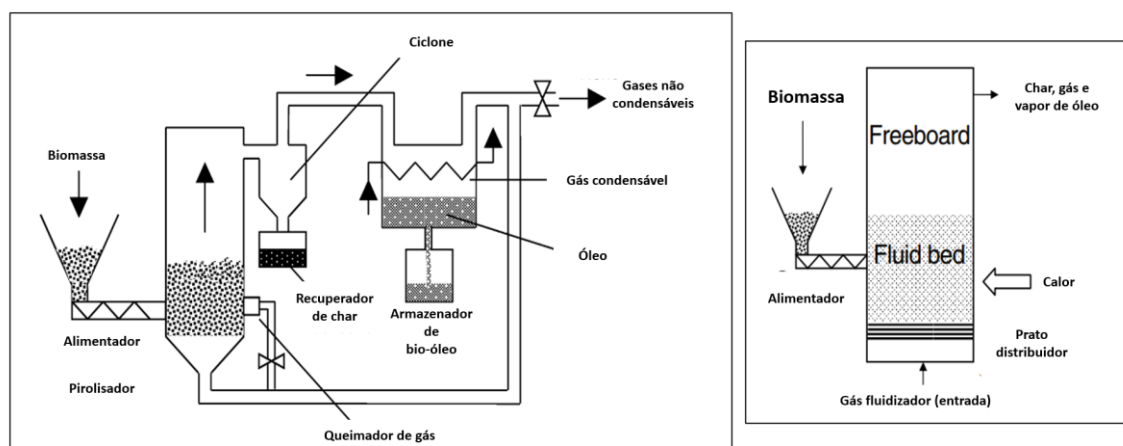
A principal vantagem é no seu bom controle de temperatura e a eficiente transferência de calor e massa para as reações. Além disso, é uma tecnologia bem assimilada, de construção e operação simples, principalmente para processamento de grande volume de matéria-prima (Freitas, 2022).

O tempo de residência neste do reator de leito borbulhante é de cerca de 0,5-2,0s, atingindo rendimentos de bio-óleo de até 70 a 75% em peso. Primeiramente, a biomassa passa por um pré-tratamento, incluindo etapas de moagem e peneiramento, para atingir um tamanho de partícula de cerca de 2-3 mm. Isso permite maiores taxas de aquecimento e menor densidade, tornando a remoção mais eficiente. A matéria-prima é alimentada na parte inferior do reator para evitar que a biomassa saia do reator sem ser completamente pirolisada (Miranda *et al.*, 2021).

Dentro do reator, a biomassa é aquecida pelo leito fluidizado de sólidos quentes até atingir a temperatura de pirólise, desencadeando a decomposição. Os vapores condensáveis e não condensáveis liberados da biomassa são direcionados para fora da câmara, enquanto o carvão sólido resultante permanece parcialmente na câmara e parcialmente no gás. O gás é separado do carvão e resfriado a jusante do reator. Os vapores condensáveis se transformam em bio-óleo ou óleo de pirólise, enquanto os gases não condensáveis saem da câmara como produto gasoso (Basu, 2010).

Para recuperar o biochar produzido, ele é separado dos vapores e gases gerados em um ciclone e armazenado em um recipiente de recuperação. O bio-óleo é recuperado, resfriado em um resfriador de têmpera e armazenado em um recipiente secundário (Miranda *et al.*, 2021). O gás produzido é reintroduzido na parte inferior do reator, passando por um aquecedor de gás de reciclo, assegurando a compensação de calor nessa etapa do processo. Essa configuração permite a eficiente pirólise da biomassa e a recuperação dos produtos finais, incluindo biochar, bio-óleo e gás (Basu, 2010). A figura 9 representa graficamente esse processo.

Figura 9 - Processo de pirólise de biomassa em reator de leito fluidizado borbulhante.



Adaptado de: Basu (2010, p. 69 e 86).

3.4 MODELAGEM DO PROCESSO

3.4.1 Modelo dinâmico determinístico

Um modelo dinâmico determinístico é um conceito da teoria dos sistemas e da modelagem matemática que descreve o comportamento de um sistema ao longo do tempo, onde as mudanças futuras no sistema são completamente determinadas pelas condições iniciais e pelas regras ou equações que governam o sistema. Em outras palavras, não há aleatoriedade ou incerteza envolvida no modelo. Assim, o estado futuro do sistema é completamente previsível a partir das informações iniciais e das leis ou equações que regem o sistema.

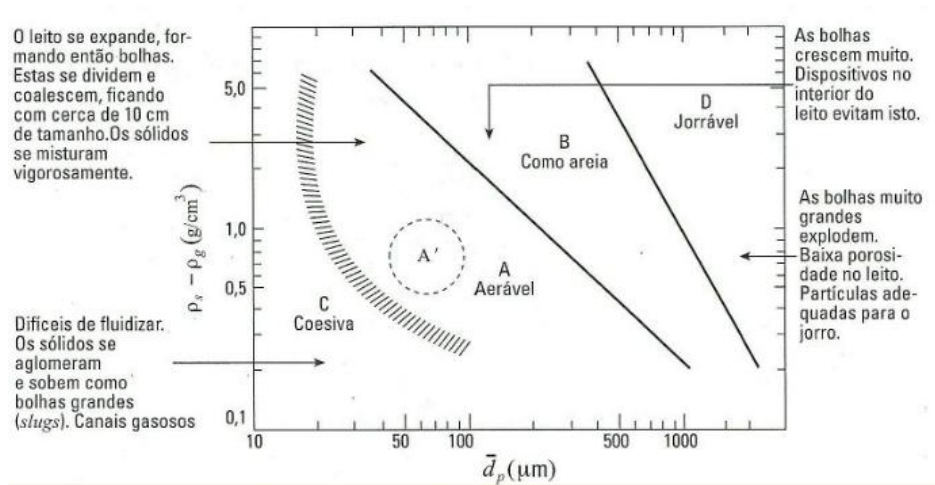
3.4.2 Modelagem hidrodinâmica da pirólise

A modelagem hidrodinâmica possibilita a simulação detalhada do processo de pirólise e a otimização das condições operacionais. Isso inclui o desenvolvimento de modelos matemáticos que descrevem a transferência de calor, a transferência de massa e as reações químicas envolvidas. A validação experimental e análises de sensibilidade são etapas essenciais para garantir que os modelos sejam precisos. Através da modelagem hidrodinâmica, é possível otimizar o processo, ajustando variáveis como temperatura, taxa de fluxo de gás e tamanho de partícula para atender a metas específicas, como maximizar a produção de bio-óleo, carvão ou gás (Cai, 2017).

3.4.2.1 Classificação de partículas de Geldart

Entre 1972 e 1973, Geldart estudou o comportamento das partículas em regime de fluidização, seu critério para classificar as características das partículas foi de maneira simples e por isso tem grande aceitação e utilização em trabalhos que envolvam este tipo de sistema. A figura 10 mostra o diagrama de classificação dessas partículas e um resumo de cada grupo (A, B, C e D) (Wanderley, 2023).

Figura 10 - Classificação de Geldart para partículas fluidizadas.



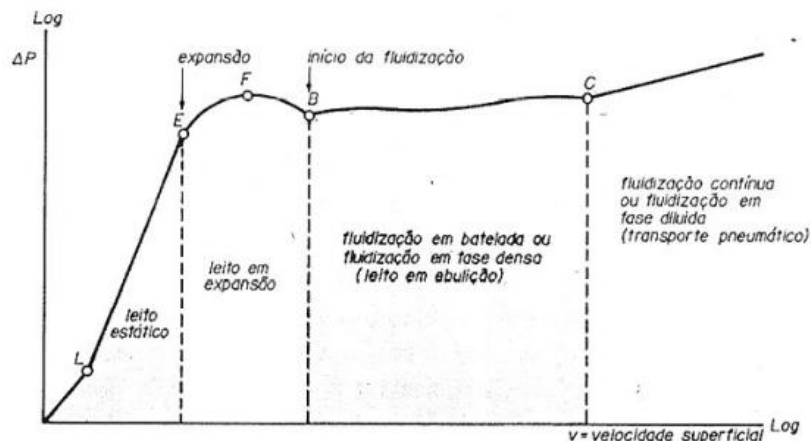
Adaptado de: Wanderley (2023).

3.4.2.2 Diagrama pressão versus velocidade superficial do gás

Ao atravessar o leito poroso à baixa velocidade superficial do gás, o fluido perde pressão, porém não movimenta as partículas (leito fixo). À medida que se eleva a velocidade superficial do fluido, a perda de pressão também se eleva, a princípio linearmente, e posteriormente aproximadamente com a potência de 1,8 da velocidade. A elevação da perda de carga do fluido através do leito prossegue até que as partículas sólidas fiquem suspensas umas em relação às outras. Isso acontece quando a perda de carga é suficiente para equilibrar o peso aparente das partículas (Wanderley, 2023).

O diagrama apresentado na figura 11 mostra esse comportamento.

Figura 11 - Queda de pressão versus velocidade superficial do gás no leito.



Adaptado de: Wanderley (2023).

Até o ponto L o coeficiente angular da curva é praticamente 1,0, indicando escoamento laminar do fluido através do leito estático. De L até E o coeficiente angular é aproximadamente 1,8 indicando regime turbulento, com leito ainda estático. Neste ponto o leito se expande ligeiramente. O ponto E corresponde a velocidade de mínima fluidização, ou seja, a mínima velocidade do gás capaz de proporcionar o início do processo de fluidização das partículas. No trecho EF a operação é instável, e em F (chamado ponto de fluidização) as partículas ficam soltas, apesar de ainda estarem bem próximas umas das outras. Em B tem início o movimento desordenado das partículas no interior do leito, dando origem a muita turbulência. No trecho BC ocorre a formação do chamado leito em ebulição, também chamada de fluidização em batelada ou em fase densa. Com a elevação ainda maior da velocidade superficial do fluido, a partir de C, teremos o transporte pneumático das partículas, ou seja, devido a elevada velocidade superficial do gás, as partículas são arrastadas para fora do leito (Wanderley, 2023).

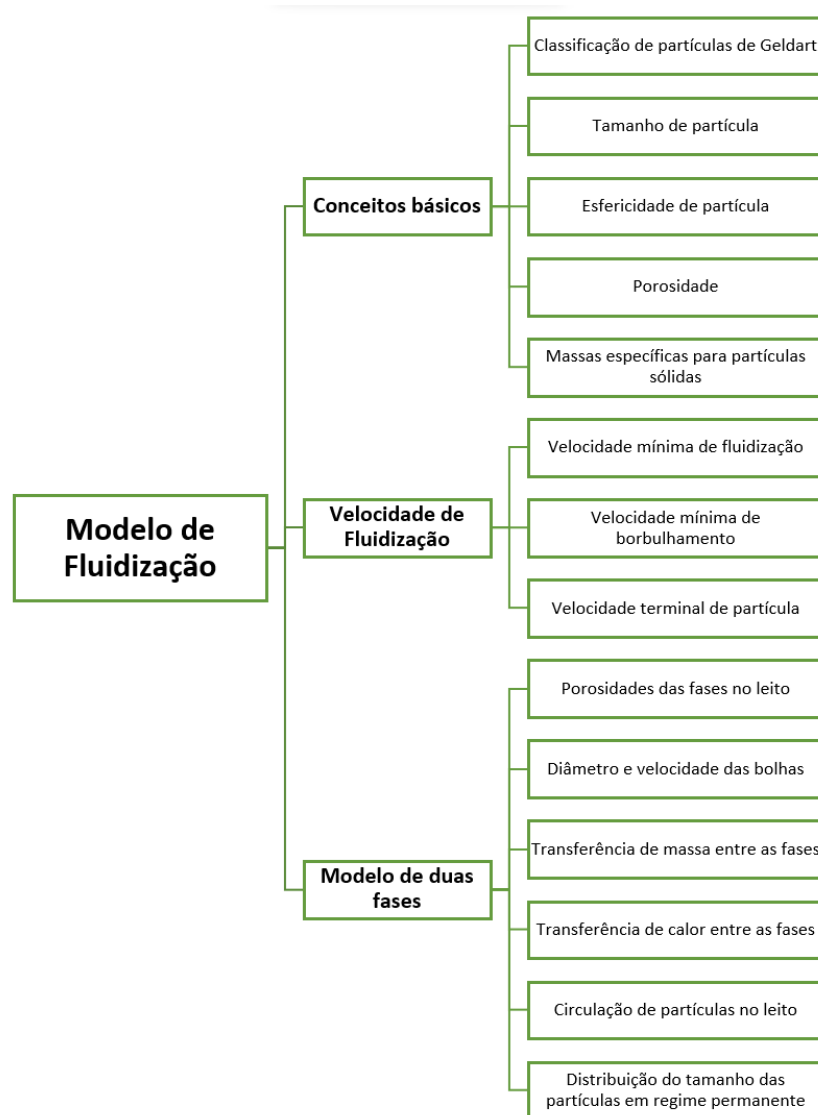
Os reatores de leito fluidizado trabalham na faixa representada pelo trecho BC. Notamos que nesse trecho a variação de pressão se mantém praticamente constante mesmo com a elevação da velocidade superficial do gás (Wanderley, 2023).

3.4.2.3 Modelo de Fluidização

O Modelo de Fluidização (MF) é utilizado no ramo da modelagem de sistemas que envolvem leitos fluidizados, garantindo exatidão e simplificação devido ao fato de que a fluidodinâmica do leito é tratada através de correlações semiempíricas baseada em dados experimentais coletados nas últimas cinco décadas (Gómez-Barea; Leckner, 2010).

O modelo matemático do processo de pirólise em um reator de leito fluidizado borbulhante foi esquematizado da seguinte forma:

Figura 12 - Modelo de fluidização.



Fonte: O próprio autor (2023).

3.4.2.3.1 Conceitos básicos

Para a estruturação do modelo de fluidização, uma seleção de conceitos básicos de fluidização é apresentada separadamente na tabela 4. Esta tabela contém expressões sobre velocidade mínima de fluidização, tamanho de partícula, esfericidade de partícula, porosidade, massas específicas para partículas sólidas, velocidade mínima de borbulhamento e velocidade terminal de partícula. A descrição das variáveis é apresentada no texto logo após.

Tabela 4 - Conceitos básicos de fluidização.

Variável, Símbolo	Correlação	Referência
Diâmetro médio da Partícula	$d_{pav} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{w_i}{d_{p_i}}}$ (02)	(De Souza-Santos, 2010)
Esfericidade da partícula	$\varphi_p = \frac{V_p^{2/3}}{0,205S_p}, 0 \leq \varphi_p \leq 1$ (03)	(Oka, 2003)
Porosidade do leito	$\varepsilon = \frac{V - \sum V_p}{V} = \frac{V_g}{V}$ (04)	(Kunii; Levenspiel, 1991)
Porosidade do leito na condição de mínima fluidização	$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{m}{\rho_p H_{mf} A_B}$ (05)	(Gogolek; Grace, 1995)
Massa específica da partícula real	$\rho_{real} = \frac{m_p}{V_p - V_{poros}}$ (06)	(Yang, 2003)
Massa específica da partícula aparente	$\rho_{app} = \frac{m_p}{V_p}$ (07)	(Yang, 2003)
Massa específica total	$\rho_{bulk} = \frac{m}{V}$ (08)	(Yang, 2003)
Velocidade mínima de Fluidização	$u_{mf} = \frac{Re_{mf} \mu_{gav}}{d_{pav} \rho_{gav}}$ (09)	(Kunii; Levenspiel, 1991)
Velocidade mínima de borbulhamento	$\frac{u_{mb}}{u_{mf}} = \frac{230 \rho_g^{0,126} \mu_g^{0,523}}{d_p^{0,8} g^{0,934} (\rho_p - \rho_g)} e^{(0,716\phi)},$ para $\phi < 45 \mu m$ (10)	(Abrahamsen; Geldart, 1980)
Velocidade terminal das partículas esféricas	$u_t = \frac{g d_p^2 (\rho_p - \rho_g)}{18 \mu_g}$ para $Re \leq 2$ (11)	(De Souza-Santos, 2010)
	$u_t = \left[\frac{g d_p^{1,6} (\rho_p - \rho_g)}{13,9 \rho_g^{0,4} \mu_g^{0,6}} \right]^{0,71}$ para $2 < Re \leq 500$ (12)	
	$u_t = \left[\frac{30,3 g d_p^{1,6} (\rho_p - \rho_g)}{\rho_g} \right]^{0,5}$ para $Re > 500$ (13)	
Número de Reynolds	$Re = \frac{d_p \rho_g u_t}{\mu_g}$ (De Souza-Santos, 2010)	
Número de Reynolds na condição de mínima fluidização	$Re_{mf} = \sqrt{C_1^2 + C_2 Ar} - C_1,$ $C_1 = 27,2$ e $C_2 = 0,0408$ (14)	(De Souza-Santos, 2010)
Número de Arquimedes	$Ar = \frac{g d_{pav}^3 \rho_{gav} (\rho_p - \rho_{gav})}{\mu_{gav}^2}$ (15)	(De Souza-Santos, 2010)

Fonte: O próprio autor (2023).

Tamanho de partícula é a dimensão física das partículas sólidas, geralmente medida em termos de diâmetro, que influencia propriedades como a área superficial e a reatividade (Clift, Grace, & Weber, 1978).

A esfericidade de partícula é uma medida que descreve o quão próxima uma partícula sólida se assemelha a uma esfera perfeita, variando de 0 (não esférica) a 1 (perfeitamente esférica). Já a porosidade é a fração do volume de um material que é ocupada por espaços vazios ou poros, indicando a capacidade de retenção de fluidos ou gases (Oka, 2003).

A massa específica para a partícula sólida é a densidade de uma partícula sólida em relação à densidade da água, usada para caracterizar o peso específico de diferentes materiais sólidos (Clift, Grace, & Weber, 1978). A massa específica aparente considera o volume dos poros, ela é útil para cálculos de projeto e operação do leito (Oka, 2003).

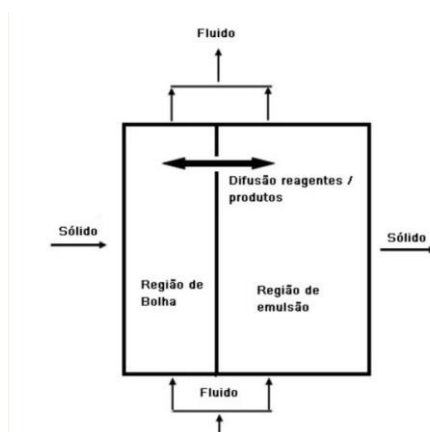
A velocidade mínima de fluidização é um importante parâmetro para avaliar se as condições para uma fluidização estão sendo atingidas (Oka, 2003). A velocidade mínima de borbulhamento, se caracteriza como a velocidade do fluxo de fluido a partir da qual pequenas bolhas começam a se formar e subir através de uma camada de partículas sólidas, indicando o início da fluidização (Clift, Grace, & Weber, 1978). E a velocidade terminal de partícula representa a constante alcançada por uma partícula em queda livre quando a resistência do ar iguala a força gravitacional, resultando em uma velocidade de queda constante (Oka, 2003).

3.4.2.3.2 Modelo de duas fases

O modelo de duas regiões foi proposto inicialmente por Toomey e Johnstone (1952), e posteriormente desenvolvido por Davidson e Harrison (1963). Considera a existência de duas fases distintas no leito: a fase emulsão, onde encontra-se todo o sólido presente e alguma quantidade de gás (necessário para manter o leito na condição de mínima fluidização), e a fase de bolhas onde se concentra praticamente todo o gás reagente e nenhum sólido.

Este modelo considera que a emulsão permanece no estado de mínima fluidização e que todo gás, além do necessário para a mínima fluidização, encontra-se nas bolhas. O modelo supõe ainda bolhas essencialmente esféricas e de diâmetro constante. Não há movimentação dos sólidos no leito, eles permanecem estáticos na condição de mínima fluidização. A figura 13 mostra o modelo de duas fases.

Figura 13 - Modelo de duas fases.



Adaptado de: Wanderley (2023).

A distribuição do fluxo de gás entre as duas fases é importante, especialmente em sistemas reativos, pois o gás na emulsão está em contato direto com as partículas sólidas, enquanto o gás na bolha não. O modelo original de duas fases de Toomey e Johnstone considera que o fluxo de gás nas bolhas através de um leito fluidizado é igual ao excesso de fluxo de gás acima do requerido para atingir a condição de mínima fluidização. Considerando que a teoria original de duas fases é válida na altura do distribuidor ($z=0$). Ou seja:

$$u_{ge, z=0} = u_{mf, z=0} \quad (25)$$

A tabela 5 representa o modelo de fluidização de duas fases, contém expressões sobre a velocidade do gás na fase de emulsão, porosidades das fases no leito, o diâmetro e velocidade das bolhas, a transferência de massa e calor entre as fases, a circulação de partículas no leito e a distribuição do tamanho das partículas em regime permanente.

Tabela 5 - Modelo de duas fases.

Variável, Símbolo	Correlação	Referência
Área de seção transversal do leito	$A_B = A_e - A_b$	(16) (De Souza-Santos, 2010)
Área do leito na fase de bolha	$A_b = A_B \left(1 - \frac{1}{f_{exp}}\right)$	(17) (De Souza-Santos, 2010)
Porosidade no leito	$\varepsilon = 1 - \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{f_{exp}}$	(18) (De Souza-Santos, 2010)
Fator de expansão do leito	$f_{exp} = 1 + \frac{1,032(u - u_{mf})^{0,57} \rho_g^{0,083}}{\rho_p^{0,166} u_{mf}^{0,063} d_B^{0,045}}$ para $d_B < 0,0635m$ $f_{exp} = 1 + \frac{14,314(u - u_{mf})^{0,738} d_p^{1,006} \rho_g^{0,376}}{\rho_p^{0,126} u_{mf}^{0,937}}$ para $d_B \geq 0,0635m$	(19) (Babu; Shah; Talwalkar, 1978) (20)
Porosidade do leito na fase de emulsão	$\varepsilon_{e,z=0} = \varepsilon_{mf,z=0}, \quad \varepsilon_e = \varepsilon_{mf} \left(\frac{u_e}{u_{mf}}\right)^{1/6,7}$	(21) (Delvosalle; Vanderschuren, 1985)
Porosidade do leito na fase de bolha	$\varepsilon_b = 1 - \frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon_e}$	(22) (De Souza-Santos, 2010)
Diâmetro das bolhas	$d_b = d_{b_{max}} - (d_{b_{max}} - d_{b_{min}}) e^{(-0,3 \frac{z}{d_B})}$	(23) (Mori, Wen; 1975)
	$d_{b_{max}} = 2,59g^{-0,2} [A_B(u - u_f)]^{0,4}$	(24)
	$d_{b_{min}} = 1,39g^{-0,2} \left[\frac{A_B(u - u_f)}{n_{orif}} \right]^{0,4}$ para placas perfuradas	(25)
Velocidade da bolha	$u_b = (u - u_f) + 0,711(gd_b)^{0,5}$	(26) (Davidson; Harrison, 1963)
Transferência de massa entre as fases		(27) (De Souza-Santos, 2010)
- Coeficiente de transferência de massa	$k_{b-ge} = \frac{2u_{mf}}{d_b} + \frac{12}{d_b^2} \left(\frac{D_g \varepsilon_{mf} u_b}{\pi} \right)^{0,5}$	

- Fluxo mássico das espécies químicas
- Massa específica em base molar

$$f_{b-ge,i} = k_{b-ge} \rho_g M_i (y_{gb,i} - y_{ge,i}) \frac{V_b}{A_b} \quad (28)$$

$$\rho_g = \frac{F_{ge} \rho_{ge} + F_b \rho_b}{F_g} \quad (29)$$

- Transferência de calor entre as fases

$$(30) \quad (\text{De Souza-Santos, 2010})$$

- Coeficiente de transferência de calor entre as fases de emulsão e bolha

$$h_{C,b-ge} = \frac{u_{mf} \rho_{g,av} c_{g,av}}{3} + 2 \left(\frac{\lambda_{g,av} \varepsilon_{mf} u_b \rho_{g,av} c_{g,av}}{d_b} \right)^{0.5}$$

- Taxa de transferência de calor devida à convecção

$$R_{C,b-ge} = h_{C,b-ge} (T_b - T_{ge}) \frac{6}{d_b} \quad (31)$$

- Coeficiente de transferência de calor por convecção do gás para o sólido fase de emulsão

$$h_{C,ge-se,m} = \frac{Nu_{Cge}}{d_m} \quad (32)$$

- Taxa de transferência de calor devida à convecção do gás para o sólido fase de emulsão

$$R_{C,ge-se,m} = h_{C,ge-se,m} (T_{se,m} - T_{ge}) \frac{dA_{se,m}}{dV_{ge}} \quad (33)$$

- Transferência de calor entre o gás na emulsão e as partículas sólidas no leito, devida à transferência de massa entre as fases

$$R_{h,ge-se,m} = \sum_{i=1}^{500} R_{het,i} (h_{i,Tse,m} - h_{i,Tge}) \frac{dA_{se,m}/dz}{dV_{ge}/dz} \quad (34)$$

- Fluxo de partículas no leito

$$G_{H,m} = \rho_{p,m} (1 - \varepsilon_{mf}) (u - u_{mf}) e^{(-6630 d_{p,m})} f_{p,m} \quad (35) \quad (\text{De Souza-Santos, 2010})$$

- Taxa de circulação partículas no leito

$$G_{H,m} = G_H f_{p,m} \quad (36) \quad (\text{De Souza-Santos, 2010})$$

- Distribuição do tamanho das partículas em regime permanente

$$w_{m,l} F_{LB,m} + \Gamma_{m,l} = w_{l,m,l} F_{l,m} + \Gamma_{m,l+1} + (F_{Y,m,l,z=z_B} - F_{Y,m,l,z=z_F}) \quad (37) \quad (\text{Kunii; Levenspiel, 1991})$$

$$F_{Y,m,l} = F_{X,m,l} + (F_{Y,m,l,z=z_B} - F_{X,m,l}) e^{[-a_Y(z-z_B)]}, \quad (38)$$

$$a_Y = 4,0 \text{ m}^{-1}$$

$$F_{Y,m,l,z=z_B} = 3,07 \cdot 10^{-9} A_B^2 d_{b,z=z_B} \rho_g^{3,5} g^{0,5} \frac{(u_g - u_{g,mf})_{z=z_B}^{2,5}}{u_g^{2,5}} f_m w_{m,l} \quad (39)$$

$$F_{X,m,l} = X_{m,l} w_{m,l} \quad (40)$$

$$X_{m,l} = \rho_{p,m} (1 - \varepsilon_{F,m,l}) (u_g - u_{t,m,l}) A_B \quad (41)$$

- Vazão mássica de gás no leito

$$F_g = F_{ge} + F_{gb} \quad (42) \quad (\text{De Souza-Santos, 2010})$$

- Velocidade do gás na fase de emulsão

$$u_{ge} = \frac{F_{ge}}{\rho_{ge} A_e} \quad (43) \quad (\text{De Souza-Santos, 2010})$$

- Número de Nusselt

$$Nu = 0,3 Re_m^{1,3} \text{ para } Re < 100 \quad (44) \quad (\text{De Souza-Santos, 2010})$$

$$Nu = 0,4 \left(\frac{Re_m}{\varepsilon_e} \right)^{2/3} Pr_g^{1/3} \text{ para } Re = 100$$

- Número de Renolds

$$Re_m = \frac{F_g d_m}{A_B \mu_g} \quad (45) \quad (\text{De Souza-Santos, 2010})$$

- Número de Prandtl para os gases

$$Pr_g = \frac{\mu_g \rho_g}{\alpha_g} \quad (46) \quad (\text{De Souza-Santos, 2010})$$

- Número de Sherwood

$$Sh = k_{b-ge} \frac{d_p}{D_g \rho_{ge}} \quad (47) \quad (\text{De Souza-Santos, 2010})$$

Fonte: O próprio autor (2023).

O modelo de duas fases para a pirólise de biomassa em um leito fluidizado borbulhante contempla a interação dinâmica entre a fase sólida (partículas de biomassa) e a fase gasosa (gás de fluidização e produtos gasosos da pirólise). As porosidades das fases no leito são

fundamentais para esse modelo, pois influenciam diretamente a distribuição do gás e a acessibilidade dos reagentes às partículas de biomassa. A porosidade da fase de emulsão afeta a área de superfície disponível para a pirólise, enquanto a porosidade na fase de bolha está relacionada à capacidade de transporte e mistura dos produtos da reação. A adequada determinação das porosidades é crucial para otimizar a taxa de pirólise e maximizar a conversão da biomassa (Yang *et al.*, 2021).

O diâmetro e a velocidade das bolhas no leito fluidizado são também variáveis-chave no modelo de pirólise. Bolhas maiores podem elevar a mistura e promover um regime de fluxo mais turbulento, o que pode aumentar a transferência de calor e massa, mas também pode reduzir o tempo de contato entre o gás e as partículas, potencialmente afetando a eficiência da pirólise. A velocidade com que essas bolhas se movem através do leito determina o tempo de residência do gás, impactando tanto a transferência de calor quanto a taxa de reações químicas. Um controle preciso sobre essas variáveis permite otimizar as condições de pirólise para melhor rendimento e qualidade dos produtos (Yang *et al.*, 2021).

A transferência de massa entre as fases e a transferência de calor entre as fases são processos que ocorrem simultaneamente e estão intrinsecamente ligados no leito fluidizado. Uma transferência de massa eficiente é essencial para manter as concentrações dos reagentes e produtos em níveis ideais para as reações de pirólise, enquanto uma transferência de calor eficaz é necessária para fornecer a energia térmica para a endotérmica decomposição da biomassa. Além disso, a circulação de partículas no leito é um aspecto importante que assegura a exposição uniforme das partículas de biomassa ao calor e aos reagentes. A distribuição do tamanho das partículas em regime permanente, que é afetada pela agitação do leito e pela circulação de partículas, determina a área de superfície disponível para a reação e pode influenciar a taxa de pirólise e a composição dos produtos (Kersten *et al.*, 2005).

3.4.3 Variáveis de influência do processo de pirólise

A natureza dos produtos gerados através do processo de pirólise está intrinsecamente ligada a vários fatores. Entre esses parâmetros, destacam-se:

- Taxa de aquecimento;
- Temperatura de pirólise;
- Tempo de residência na zona de reação.

Além disso, a formação de alcatrão e os rendimentos de outros produtos estão sujeitos a influências adicionais, como a pressão do sistema, a composição do gás circundante e a presença de catalisadores minerais.

3.4.3.1 Temperatura

A influência da temperatura na pirólise é um aspecto de extrema importância no que diz respeito aos rendimentos e características dos produtos obtidos. No contexto da produção de biochar, observa-se que temperaturas mais baixas, em torno de 400°C, são benéficas para obter maiores rendimentos desse produto. Por outro lado, para a produção de bio-óleo, temperaturas intermediárias em torno de 500°C demonstram ser mais eficazes em termos de rendimento, enquanto temperaturas mais elevadas são necessárias para obter maiores valores caloríficos. Adicionalmente, a utilização de temperaturas mais elevadas pode melhorar a desoxigenação do bio-óleo. Quanto à produção de gás, temperaturas mais elevadas, especialmente acima de 600°C, intensificam as reações de gaseificação, levando a maiores rendimentos de H₂ e CH₄, enquanto temperaturas mais baixas favorecem a produção de CO₂ e CO (Rodriguez Sotelo, 2018 e Basu, 2010).

3.4.3.2 Tempo de residência

Em geral, tempos de residência mais longos na pirólise da biomassa favorecem a formação de produtos menos complexos, como biochar. No entanto, essa relação não é linear e varia com a temperatura e as condições do reator. Para a produção de líquidos, como o bio-óleo, são necessárias temperaturas mais elevadas e tempos de residência curtos, resultando em uma decomposição mais rápida da biomassa. Já a produção de gases não condensáveis, como H₂ e CH₄, ocorre em temperaturas mais elevadas e tempos de residência mais longos, especialmente acima de 500°C, embora também possa ocorrer em tempos de residência mais curtos em processos como a pirólise flash ou gaseificação (Rodriguez Sotelo, 2018 e Basu, 2010).

3.4.3.3 Taxa de aquecimento

A velocidade de aquecimento das partículas de biomassa desempenha um papel crucial na determinação dos produtos finais. Aquecimento rápido a temperaturas moderadas (400-600°C) favorece a produção de líquidos, como bio-óleo, enquanto o aquecimento mais lento nessas temperaturas promove a formação de carvão sólido (Rodriguez Sotelo, 2018 e Basu, 2010).

3.4.3.4 Morfologia da biomassa

O tamanho das partículas de biomassa, especialmente no caso do bagaço de cana-de-açúcar, desempenha um papel crucial na pirólise. Partículas menores, em torno de 0,1 mm, são

recomendadas para otimizar o processo, aumentando a área superficial e facilitando a transferência de calor e massa (Miranda *et al.*, 2021).

Em relação ao bagaço de cana, o tamanho das partículas influencia a produção de bio-óleo, com partículas menores e temperaturas intermediárias resultando em maior produção de líquidos, enquanto partículas maiores promovem rendimentos mais altos de biocarvão (Miranda *et al.*, 2021).

Além disso, a composição da biomassa, incluindo a relação hidrogênio-carbono (H/C), influencia a composição e o rendimento dos produtos da pirólise, sendo os principais constituintes lignocelulósicos - hemicelulose, celulose e lignina - com diferentes faixas de temperatura de decomposição, contribuindo para a formação de gases não condensáveis, vapor condensável e carvão durante a pirólise (Basu, 2010).

3.4.3.5 Gás de fluidização

A presença de um gás de arraste é essencial na pirólise em reatores de leito fluidizado, pois transporta as partículas de biomassa, promove a fluidização do leito e transporta os produtos da pirólise. Gases inertes como nitrogênio, hélio ou dióxido de carbono são comumente usados como gases de arraste, com vazões variando, dependendo das condições do processo. A taxa de fluxo do gás de arraste influencia diretamente os produtos da pirólise, com taxas mais elevadas favorecendo a formação de sólidos, como biocarvão, mas também promovendo a produção de bio-óleo, especialmente em reatores de leito fluidizado (Miranda *et al.*, 2021).

3.5 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

A definição de simulação pode ser expressa como uma experiência de replicar ou transcrever naturezas do comportamento de um sistema, real ou projetado, por meio da constituição de um modelo matemático desenvolvido em um computador (Vieira, 2006).

A maioria dos procedimentos, principalmente análises de processos, encontra-se implementada sob a forma de simuladores comerciais como ASPEN, HYSYS, CHEMCAD e COCO. Para a análise de um processo químico, podemos dividir em duas etapas principais, etapas preparatórias e etapas executivas.

Os simuladores computacionais, além de facilitar o trabalho, ajudam a evitar erros e distrações que ocorrem nos cálculos manuais e que podem provocar impactos irreversíveis num projeto. O objetivo principal é avaliar o efeito de possíveis alterações nos valores das variáveis conhecidas, sobre seu desempenho. Eles são capazes de executar os principais cálculos da

engenharia química, como balanço de massa e energia, termodinâmica, transferência de calor, massa e quantidade de movimento, cinética química e controle de processos (De Almeida; Gonçalves; Machado, 2020).

A arquitetura dos simuladores de processos pode ser dividida como sequencial-modular, orientada a equações e simultâneo-modular. O primeiro é o mais utilizado em simuladores comerciais, como o Aspen Plus e o Aspen Hysys, neles cada operação unitária é calculada em uma sequência bem definida e os balanços de massa e energia são solucionados bloco a bloco, sendo que a alimentação do bloco seguinte depende do bloco antecessor (Pinto, 2021).

Podemos destacar as seguintes vantagens da arquitetura sequencial-modular em simuladores:

- (i) São mais simples de aprender e implementar em processos de diversos tipos;
- (ii) Possuem um método de solução para cada operação unitária;
- (iii) Tem versatilidade, ou seja, os blocos podem ser inseridos ou retirados com facilidade;
- (iv) É o tipo mais presente nas indústrias.

3.5.1 Aspen Plus

O software Aspen Plus é um software da AspenTech, empresa líder de simulação de processos da indústria química, com mais de 35 anos no mercado. A simulação de um processo é realizada por meio da combinação de blocos e os devidos pacotes termodinâmicos armazenados em seu banco de dados (Aspen Tech, 2013). Este programa permite realizar cálculos de balanço de massa e energia, além de equações de equilíbrio em uma só operação e ainda possui blocos na linguagem de programação FORTRAN, que pode unir várias operações unitárias (De Almeida; Gonçalves; Machado, 2020).

Este simulador é abrangente para a indústria química, podendo ser usado para lidar com diferentes tarefas baseadas em cálculos de processos químicos e operações unitárias, na forma de modelagem, simulação, otimização, regressão de dados, especificações de projeto, análise de sensibilidade, manuseio de sólidos, dinâmica e controle, economia de energia, conformidade de segurança e, finalmente, análise econômica do processo (Al-Malah, 2016).

Os estudos da pirólise são desafiadores devido à sua complexidade, especialmente em reatores de grande escala. Comportamentos dinâmicos não lineares e variáveis no tempo tornam o desenvolvimento de modelos matemáticos precisos e estratégias de simulação complicados. Modelos fenomenológicos baseados em balanços de massa, energia e quantidade de movimento são complexos para controle avançado, dificultando a integração em tempo real.

3.5.2 Simulação de sólidos não convencionais no Aspen Plus

Segundo Haydary (2019), os sólidos envolvidos na tecnologia de processo podem ser divididos em sólidos convencionais com fórmula química conhecida e sólidos não convencionais com fórmula química desconhecida. A simulação de processos com sólidos não convencionais tem sua limitação devido à falta de dados de equilíbrio e propriedades físicas. O Aspen Plus caracteriza sólidos não convencionais em termos de fatores empíricos chamados Atributos de Componentes. Estes representam a composição do componente a partir da análise elementar, imediata e do poder calorífico.

Ao simular sólidos não convencionais no Aspen Plus, é crucial selecionar a classe de fluxo apropriada. O software categoriza fluxos de materiais em MIXED, CI SOLID e NC SOLID, como mostra na tabela 6. Para incluir sólidos não convencionais na simulação, eles devem ser direcionados para o subfluxo NC SOLID. Essa abordagem possibilita uma modelagem precisa de processos com esses materiais, simplificando a análise e otimização de sistemas complexos (Al-Malah, 2016).

Tabela 6 - Tipos de classe de fluxo no Aspen Plus.

Classe do Fluxo	Utilização
CONVEN	Apenas componentes convencionais estão presentes
MIXNC	Sólidos não convencionais estão presentes, mas sem distribuição de tamanho de partícula (PSD)
MIXCISLD	Sólidos convencionais estão presentes, mas sem PSD
MIXNCPSD	Sólidos não convencionais estão presentes e com PSD
MIXCIPSD	Sólidos convencionais com PSD estão presentes
MIXCINC	Estão presentes sólidos convencionais e não convencionais, mas sem PSD
MIXNCPSD	Estão presentes sólidos convencionais e não convencionais com PSD

Adaptado de: Al-Malah (2016, p. 322).

4 METODOLOGIA

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA DO BAGAÇO CANA-DE-AÇÚCAR

A amostra do bagaço de cana foi coletada *in natura* no mercado do bairro do Bacanga na região de São Luís-MA. Anterior as análises, torna-se necessário garantir uma preparação do material para melhor obtenção das características da composição do combustível, bem como do seu conteúdo energético. Assim, foi seguido os passos mostrados na figura abaixo:

Figura 14 - Preparação da biomassa de cana-de-açúcar.



Fonte: O próprio autor (2023).

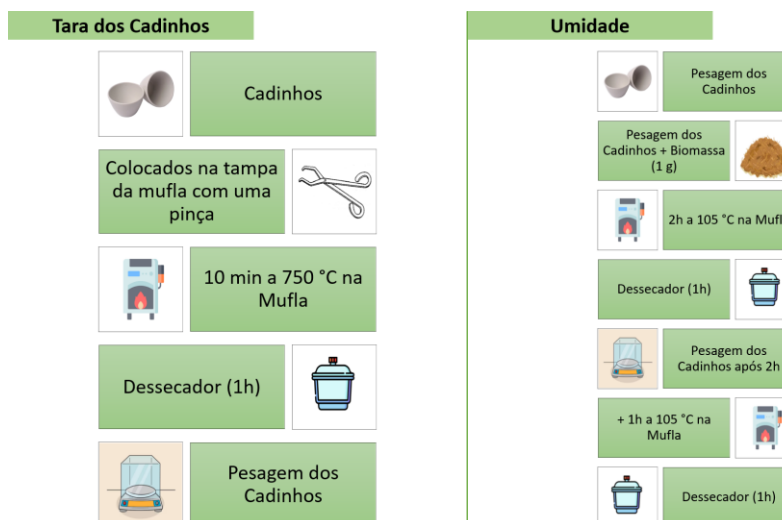
O material passou pelo processo de secagem em uma estufa, para reduzir sua umidade, em seguida foi triturado em um moinho e peneirado passando por uma peneira nº 20 (850 μ m). Todo esse processo para garantir a granulometria da amostra segundo a norma ASTM D1762-84.

4.1.1 Análise Imediata

A análise imediata caracteriza a biomassa com base nos parâmetros de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo. Para materiais parecidos com o carvão vegetal, utilizou-se a norma ASTM D1762 – 84 na biomassa e os experimentos foram realizados em quadruplicada.

A umidade é um importante parâmetro de projeto de entrada do simulador deve ser conhecido para avaliação do custo ou penalidade energética na secagem da biomassa (Basu, 2010). A figura 15 mostra esse procedimento.

Figura 15 - Tara dos cadinhos e experimento da umidade.



Fonte: O próprio autor (2023).

O teor de umidade foi então calculado seguindo a equação 48.

$$Umidade, \% = \left[\frac{Massa da amostra seca ao ar (g) - Massa após a secagem a 105^{\circ}C (g)}{Massa após a secagem a 105^{\circ}C (g)} \right] \cdot 100 \quad (48)$$

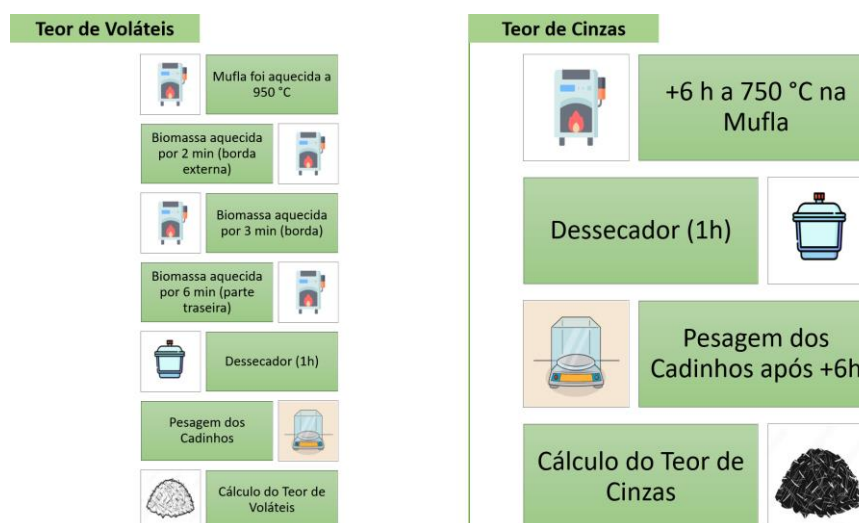
O material volátil de um combustível é o vapor condensável e não condensável liberado quando o combustível é aquecido. A sua quantidade depende da taxa de aquecimento e da temperatura de aquecimento (Basu, 2010).

O material volátil foi então calculado seguindo a equação 49.

$$Material Volátil, \% = \left[\frac{Massa após a secagem a 105^{\circ}C (g) - Massa após a secagem a 950^{\circ}C (g)}{Massa após a secagem a 105^{\circ}C (g)} \right] \cdot 100 \quad (49)$$

Cinza é o resíduo sólido inorgânico deixado após a queima completa do combustível. Seus ingredientes principais são sílica, alumínio, ferro e cálcio, pequenas quantidades de magnésio, e podem estar presentes titânio, sódio e potássio (Basu, 2010).

Figura 16 - Experimento do teor de material volátil e das cinzas.



Fonte: O próprio autor (2023).

As cinzas foram então calculadas seguindo a equação 50.

$$\text{Cinzas, \%} = \left[\frac{\text{Massa dos resíduos (g)}}{\text{Massa após a secagem a } 105^{\circ}\text{C (g)}} \right] \cdot 100 \quad (50)$$

O carbono fixo representa o carbono sólido na biomassa que permanece no carvão, no processo de pirólise após a desvolatilização (Basu, 2010). Ele foi calculado seguindo a equação abaixo:

$$\text{Carbono Fixo, \%} = 100\% - \text{Umidade} - \text{Material Volátil} - \text{Cinzas} \quad (51)$$

4.1.2 Análise Elementar

A análise elementar, apresenta os principais elementos encontrados na biomassa como carbono, hidrogênio e oxigênio. Os valores quantitativos foram encontrados utilizando correlações empíricas (Parikh; Channiwala; Ghosal, 2007) com base nas equações abaixo:

$$\text{Carbono, \%} = 0,637 \cdot \text{Carbono Fixo} + 0,455 \cdot \text{Material Volátil} \quad (52)$$

$$\text{Hidrogênio, \%} = 0,052 \cdot \text{Carbono Fixo} + 0,062 \cdot \text{Material Volátil} \quad (53)$$

$$\text{Oxigênio, \%} = 0,304 \cdot \text{Carbono Fixo} + 0,476 \cdot \text{Material Volátil} \quad (54)$$

Os dados do nitrogênio, enxofre e cloro foram obtidos por Ardila (2015).

4.1.3 Poder Calorífico

O poder calorífico superior (PCS) é definido como a quantidade de calor liberada pela unidade de massa ou volume de combustível (inicialmente a 25 °C) depois de queimado e os produtos retornarem a uma temperatura de 25 °C. Inclui o calor latente de vaporização da água. O PCS pode ser medido com uma bomba calorimétrica usando a norma ASTM D2015-00. O poder calorífico inferior (PCI) é definido como a quantidade de calor liberada pela combustão completa de uma quantidade especificada menos o calor de vaporização da água no produto de combustão. A equação pode ser descrita da seguinte forma (Basu, 2010):

$$PCI = PCS - \text{calor latente do vapor} \left(\frac{9 \cdot \text{Hidrogênio, \%}}{100} + \frac{\text{Umidade, \%}}{100} \right) \quad (55)$$

4.2 MODELO MATEMÁTICO DO PROCESSO DE PIRÓLISE EM UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

Os balanços de massa e de energia foram definidos baseados nas considerações dos trabalhos desenvolvidos por De Souza-Santos (1987, 1989, 2010) para leitos fluidizados borbulhantes. A principal caracterização do sistema é representação do leito em duas fases distintas, uma fase densa formada por partículas sólidas e gás intersticial, conhecida como emulsão, que se encontra na camada superior do reator (freeboard) e uma fase de bolha formada por gás e livre de partículas sólidas, que se localiza na parte inferior do reator (bottom zone).

Considerações para esse modelo:

- O modelo é unidimensional;
- Estado permanente;
- O leito possui duas fases distintas;
- Cinética de reação de primeira ordem;
- A velocidade de circulação das partículas no leito é significativamente elevada, resultando em uma uniformidade na composição das partículas sólidas presentes no leito.

4.3 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE NO SOFTWARE ASPEN PLUS

Para a simulação do processo, cuja imagem está na figura 17, empregou-se o software Aspen Plus, versão 11, o fluxograma pode ser simplificado em três partes do processo:

Figura 17 - Esquema do processo de simulação.



Fonte: O próprio autor (2023).

A estrutura da simulação foi baseada no trabalho de (Khan, *et al.*, 2022) e no exemplo 14.4 do livro *Chemical process design and simulation: Aspen Plus and Aspen Hysys applications* (Haydary, 2019).

Para avaliar o efeito do tamanho da bolha no tempo de residência dos gases no reator FLUIDBED, foi analisado os resultados obtidos na simulação no software nesse bloco na área bottom zone do reator, e a partir disso construído os principais gráficos que descrevem esse fenômeno.

E para o efeito do tamanho da partícula na taxa de aquecimento das partículas de biomassa no reator FLUIDBED, foi necessário variar o tamanho da partícula (200-300 mm) e o valor da temperatura dentro do reator.

Os dois efeitos foram validados a partir da revisão da literatura, com estudos semelhantes que exploram os efeitos do tamanho das bolhas e das partículas em leitos fluidizados. E comparado os dados da simulação desse estudo, com dados relatados na literatura.

As simulações foram conduzidas em um notebook VAIO® modelo FE15, com processador Intel® Core™ i7- 1065G7 (10ª geração) CPU @ 1.30GHz e 8GB de memória RAM. A licença do software foi feita em parceria com o Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MODELO MATEMÁTICO DO PROCESSO DE PIRÓLISE EM UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

5.1.1 Classificação de partículas de Geldart

Para categorizar o tipo de partícula segundo a classificação de Geldart, foi observado dois parâmetros, a densidade da partícula (mass density) que entra no reator e o diâmetro médio de Sauter (sauter mean diameter), é uma medida usada para caracterizar a distribuição de tamanho de gotas em uma emulsão ou partículas em uma suspensão. Ele é definido como o diâmetro de uma esfera que tem a mesma área superficial por unidade de volume que a média das partículas ou gotas (Gordiychuk *et al.*, 2016). Fazendo uma intersecção aproximada no gráfico tamanho médio da partícula x densidade, o tipo de partícula foi considerado do grupo B, como mostra a figura 18.

A tabela 7 mostra esses valores:

Tabela 7 - Classificação das partículas de Geldart utilizadas na simulação.

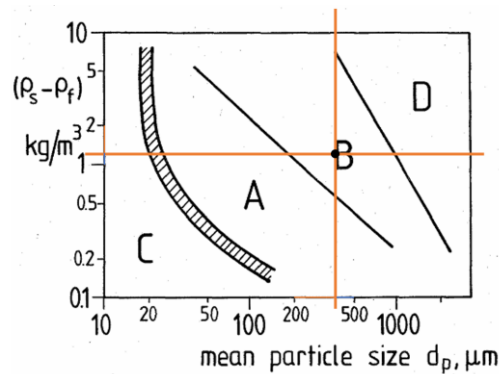
Densidade da partícula (kg/m³)	1,2750
Diâmetro médio de Sauter (µm)	395,247

Fonte: O próprio autor (2023).

As partículas do Grupo B, muitas vezes referidas como "areias", têm as seguintes características:

- Tamanho de partícula: Geralmente na faixa de cerca de 40 a 500 micrômetros.
- Densidade: Densidade de partícula que é típica dos sólidos, mas não excessivamente pesada.
- Comportamento de fluidização: Eles se fluidizam bem, exibindo boa expansão do leito sem um excesso de elutriação (arraste de partículas para fora do leito).
- Velocidade de fluidização: As velocidades de fluidização são suficientemente altas para permitir uma boa mistura no leito, mas não tão altas a ponto de causar problemas significativos de elutriação.

Figura 18 - Classificação de Geldart segundo o tamanho médio da partícula x densidade.



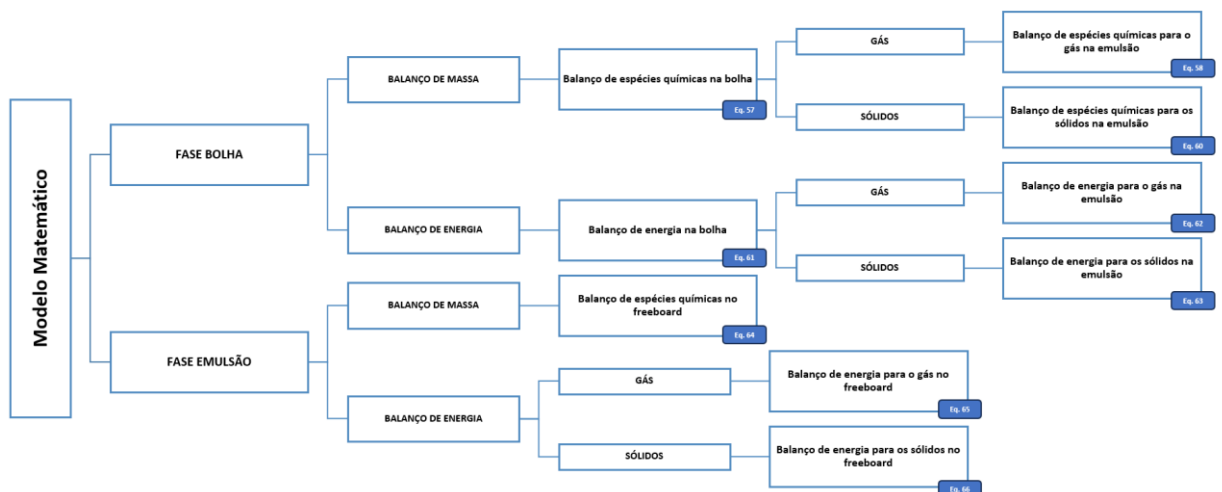
Adaptado de: Aspen Tech (2023).

Na prática, as partículas do Grupo B são consideradas ideais para muitos processos de leito fluidizado, pois apresentam um comportamento previsível e gerenciável durante a fluidização. Elas são comuns em muitos processos industriais, incluindo reações termoquímicas.

5.1.2 Balanço de massa e de energia

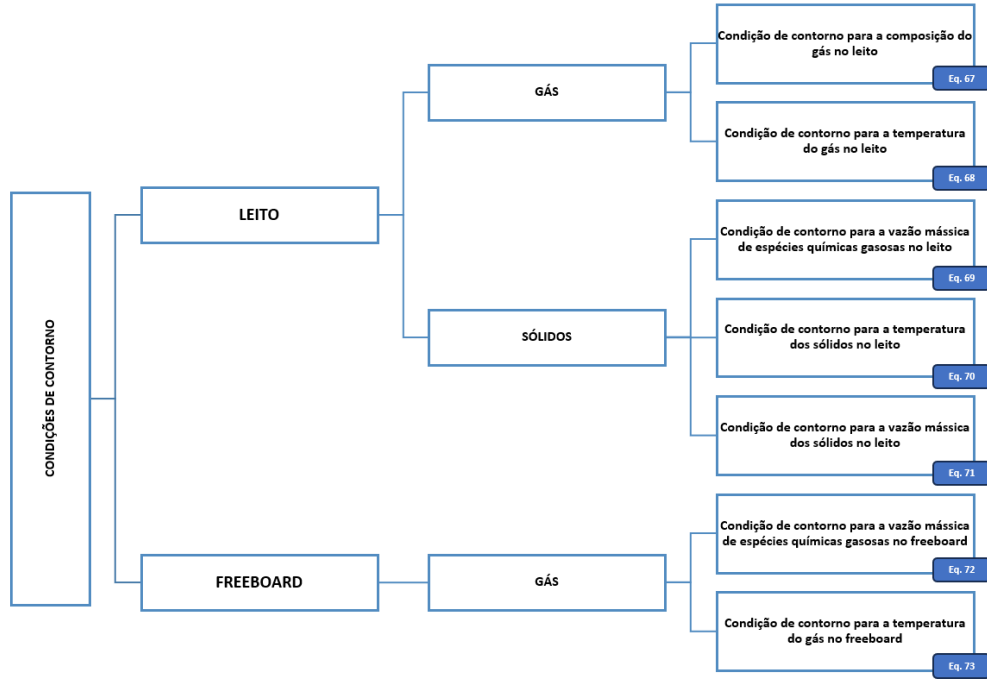
A figura 19 apresenta o esquema utilizado para a estruturação do balanço de massa e de energia do processo de pirólise em leito de fluidizado borbulhante.

Figura 19 - Estrutura do balanço de massa e de energia para o processo de pirólise.



Fonte: O próprio autor (2023).

Figura 20 - Condições de Contorno para o processo de pirólise



A tabela 8 descreve cada equação de balanço:

Tabela 8 - Balanço de massa e de energia.

Equação	Descrição	
$\frac{dF_{i,b}}{dz} = R_{pir,b,i} \frac{dV_b}{dz} - f_{b-ge,i} \frac{dA_b}{dz}$	Balanço de espécies químicas na bolha	(57)
$\frac{dF_{i,ge}}{dz} = \sum_{m=1}^2 R_{het,se,i} \frac{dA_{se,m}}{dz} + R_{hom,geb,i} \frac{dV_{ge}}{dz} - f_{b-ge,i} \frac{dA_b}{dz}$	Balanço de espécies químicas para o gás na emulsão	(58)
$\Lambda_{B,i} = 1 - \frac{F_{LB,i}}{F_{IB,i}}$	Conversão total de sólidos	(59)
$F_{LB,i} = F_{IB,i} - \int_0^{z_B} \sum_{m=1}^2 R_{het,se,m,i} \frac{dA_{se,m}}{dz} dz$	Balanço de espécies químicas para os sólidos na emulsão	(60)
$F_b c_b \frac{dT_b}{dz} = [R_{Q,b} - R_{C,b-ge} - R_{h,b-ge}] \frac{dV_b}{dz}$	Balanço de energia na bolha	(61)
$F_{ge} c_{ge} \frac{dT_{ge}}{dz} = \left[-R_{Q,ge} + (R_{C,b-ge} + R_{h,b-ge}) \frac{dV_b}{dz} - R_{C,ge-w} + \sum_{m=1}^2 (R_{C,ge-se,m} + R_{h,ge-se,m}) \right] \frac{dV_{ge}}{dz}$	Balanço de energia para o gás na emulsão	(62)
$F_{H,m} c_{se,m} \frac{dT_{se,m}}{dz} = \left[-R_{Q,se,m} - (R_{C,ge-se,m} + R_{h,ge-se,m}) \frac{dV_{ge}}{dz} - \sum_{n=1}^2 (R_{R,se,m-se,n} + R_{C,se,m,n}) \right] \frac{dV_{se,m}}{dz}$	Balanço de energia para os sólidos na emulsão	(63)
$\frac{dF_{i,F}}{dz} = \sum_{m=1}^2 R_{het,sF,m,i} \frac{dA_{sF,m}}{dz} + R_{hom,gF,i} \frac{dV_{gF}}{dz}$	Balanço de espécies químicas no freeboard	(64)
$F_{gF} c_{gF} \frac{dT_{gF}}{dz} = \left[-R_{Q,gF} + \sum_{n=1}^2 (R_{C,gF-sF,m} + R_{h,gF-sF,m}) - R_{C,gF-w} \right] \frac{dV_{gF}}{dz}$	Balanço de energia para o gás no freeboard	(65)
$F_{sF,m} c_{sF,m} \frac{dT_{sF,m}}{dz} = \left[-R_{Q,sF,m} - (R_{C,gF-sF,m} + R_{h,gF-sF,m}) \frac{dV_{gF}}{dz} - \sum_{n=1}^2 (R_{R,sF,m-sF,n}) \right] \frac{dV_{sF,m}}{dz}$	Balanço de energia para os sólidos no freeboard	(66)

$$w_{ge,i} = w_{b,i} = w_{g,i} \text{ em } z = 0 \quad \text{Condição de contorno para a composição do gás no leito} \quad (67)$$

$$T_{ge,i} = T_b = T_g \text{ em } z = 0 \quad \text{Condição de contorno para a temperatura do gás no leito} \quad (68)$$

$$F_{ge,i} = F_{ge} w_{ge,i} \quad \text{Condição de contorno para a vazão mássica de espécies químicas gasosas no leito} \quad (69)$$

$$F_{b,i} = F_{g,i} - F_{ge,i} \quad \text{Condição de contorno para a vazão mássica dos sólidos no leito} \quad (70)$$

$$\frac{\lambda_{dist,z=0}}{x_{dist}} (T_{B,z=0} - T_{g,plenum}) = \alpha_{B-dist} (T_{B,av} - T_{B,z=0})$$

$$T_{B,z=0} = T_0 + \frac{(T_{g,z=0} - T_0) F_{g,z=0} c_g + \sum_{m=1}^2 (T_{m,z=0} - T_0) F_{H,m} c_m}{F_{g,z=0} c_g + \sum_{m=1}^2 F_{H,m} c_m}$$

$$F_{SF,i,z=z_B} = \sum_{l=1}^{l_m} F_{Y,m,l,z=z_B} w_{PLD,i} \quad \text{Condição de contorno para a vazão mássica dos sólidos no leito} \quad (71)$$

$$F_{SF,i} = F_{ge,i} + F_{b,i} \text{ em } z = z_B \quad \text{Condição de contorno para a vazão mássica de espécies químicas gasosas no freeboard} \quad (72)$$

$$T_{gF} = T_0 + \frac{F_b c_b (T_{b,z=z_B} - T_0) + F_{ge} c_{ge} (T_{ge,z=z_B} - T_0)}{F_b c_b + F_{ge} c_{ge}} \quad \text{Condição de contorno para a temperatura do gás no freeboard} \quad (73)$$

Fonte: O próprio autor (2023).

A pirólise de biomassa em um reator de leito fluidizado borbulhante é um processo que transforma compostos orgânicos complexos em carvão (char), gases não condensáveis (NCG) e bio-óleo (TAR), conforme apresentado no modelo PAR. O tipo de sólido encontrado no reator foi considerado de dois tipos: 1=carbonáceos e 2=inertes.

Nas reações homogêneas, que ocorrem na fase gasosa, as moléculas de biomassa volatilizam-se e reagem entre si ou se decompõem, formando produtos gasosos e vapores de alcatrão. Essas reações são fundamentais para a produção dos gases não condensáveis e para a caracterização do bio-óleo, influenciando sua composição e qualidade. Tais reações são geralmente endotérmicas, absorvendo calor e, portanto, a temperatura e a energia térmica fornecida externamente são críticas para a progressão efetiva da pirólise.

Já as reações heterogêneas ocorrem nas interfaces sólido-gás e sólido-vapor, onde a biomassa sólida reage diretamente no leito fluidizado. A pirólise da biomassa sólida é marcada pela quebra de ligações químicas complexas e a formação subsequente de char, assim como pela liberação de voláteis que entram na fase gasosa e podem se condensar em alcatrão. Estas reações são influenciadas pela distribuição de tamanho das partículas, pela temperatura e pelo tempo de residência no reator.

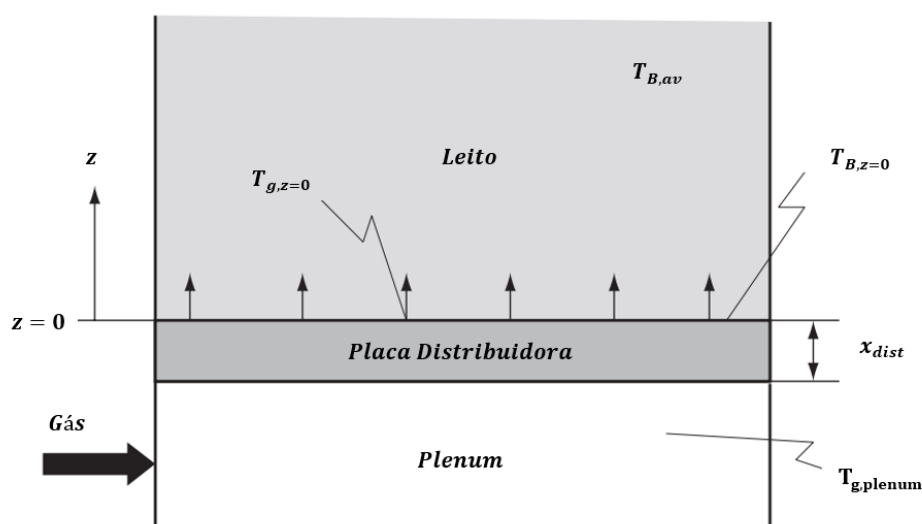
No contexto das bolhas no leito, as reações homogêneas e heterogêneas colaboram para a dinâmica do processo de pirólise. As bolhas, livre de partículas, são essenciais para a mistura e o transporte térmico no leito. A interação entre as bolhas e a fase de emulsão, onde as reações

heterogêneas predominam, é crucial para a eficiência do processo, facilitando a transferência de massa e calor necessária para a pirólise.

Os balanços de energia do sistema são ajustados para refletir a natureza endotérmica da pirólise. A energia não é liberada por oxidação, mas sim absorvida pelas reações de decomposição térmica. Assim, as equações de balanço de energia devem considerar o fornecimento e a distribuição de calor necessário para promover e manter as reações de pirólise, mantendo a integridade térmica do processo e assegurando a qualidade dos produtos finais.

Por fim, as condições de contorno para a pirólise são estabelecidas para descrever os estados iniciais essenciais do processo, como a composição do gás e a temperatura inicial da biomassa. As condições de contorno para os sólidos foram baseadas na figura 20.

Figura 21 - Ilustração do método usado para definir as condições de contorno para as temperaturas das fases sólidas.



Adaptado de: De Souza-Santos (2010, p. 311).

5.3 SIMULAÇÃO NO ASPEN PLUS

A caracterização do bagaço de cana-de-açúcar com base na metodologia empregada para os experimentos da análise imediata e poder calorífico e as correlações usadas para a análise elementar é apresentada na tabela 9.

Tabela 9 - Análise imediata, elementar e poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar usada na simulação.

Análise Imediata	(m/m%)	Análise Elementar	(m/m%)	Poder Calorífico	(MJ/kg)
------------------	--------	-------------------	--------	------------------	---------

Umidade	4,0700	C	44,9000	PCS	15,96
Carbono Fixo	2,0600	H	6,0500		
Material Volátil	95,8400	N	0,3200		
Cinzas	2,1000	Cl	0,2900		
		S	0,1000		
		O	46,2400		

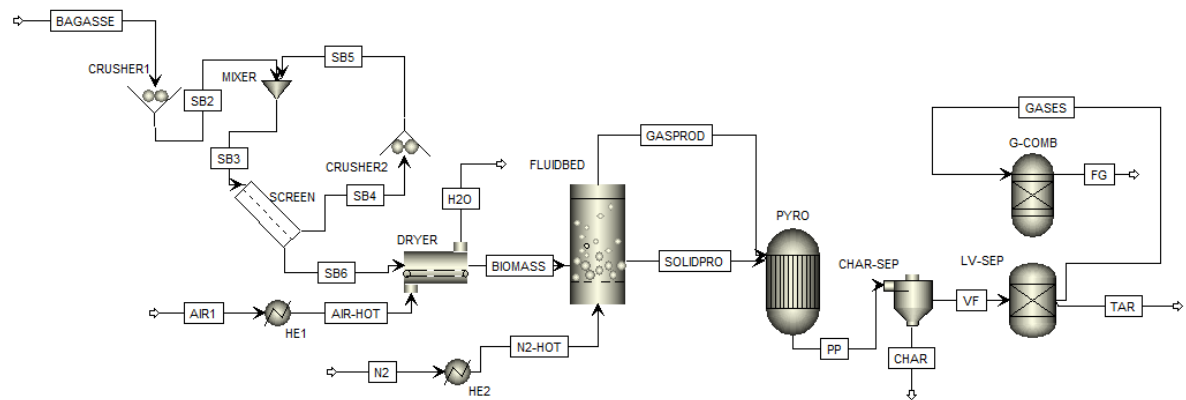
Fonte: O próprio autor (2023).

Os dados alcançados estão próximos aos encontrados na literatura. Como apresentados na tabela 1.

5.3.1 Planta de Pirólise

A figura 21 apresenta a estrutura utilizada no software Aspen Plus para a planta de pirólise utilizada na simulação.

Figura 22 - Simulação do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em um reator de leito fluidizado no Aspen Plus.



Fonte: O próprio autor (2023)

5.3.1.1 Inserção dos componentes no software

A tabela 10 apresenta os componentes utilizados na simulação baseado no trabalho de (Kataria *et al.*, 2022).

Tabela 10 - Componentes utilizados na simulação

Componente ID	Fórmula	Tipo
BIOMASS		Não convencional
BIOCHAR		Não convencional
NITROGEN	N2	Convencional
OXYGEN	O2	Convencional
WATER	H2O	Convencional
CARBON-MONOXIDE	CO	Convencional
CARBON-DIOXIDE	CO2	Convencional
HYDROGEN	H2	Convencional
METHANE	CH4	Convencional
FORMIC-ACID	CH2O2	Convencional
ACETIC-ACID	C2H4O2-1	Convencional
ACETOL	C3H6O2-D1	Convencional
METHYL-GLYCOLATE	C3H6O3-D4	Convencional
3-HYDROXY-2-BUTANONE	C4H8O2-N2	Convencional
FURFURAL	C5H4O2	Convencional
2-METHYLPYRIDINE	C6H7N-D1	Convencional
FURFURYL-ALCOHOL	C5H6O2	Convencional
METHYL-ACETOACETATE	C5H8O3-D2	Convencional
2(5H)-FURANONE	C4H4O2-N4	Convencional
1,3-CYCLOPENTANEDIONE	C5H6O2-N4	Convencional
3-METHYL-2-CYCLOPENTEN-1-ONE	C6H8O-N13	Convencional
PHENOL	C6H6O	Convencional
O-CRESOL	C7H8O-3	Convencional
P-CRESOL	C7H8O-5	Convencional
P-METHOXYPHENOL	C7H8O2	Convencional
1,3-PROPANEDIAMINE,-N-METHYL-	C4H12N2-N3	Convencional
5-METHYL-1,3-CYCLOHEXANEDIONE	C7H10O2-N8	Convencional
4-METHYL-2-METHOXYPHENOL	C8H10O2-N2	Convencional
1,2-BENZENEDIOL	C6H6O2-E1	Convencional
3-METHOXYCATECHOL	C7H8O3-N1	Convencional
4-ETHENYL-2-METHOXYPHENOL	C9H10O2-N28	Convencional
SYRINGOL	C8H10O3	Convencional
METHYL-3-METHOXY-4-HYDROXYBENZOATE	C9H10O4-N7	Convencional

3-(2-METHYLPHENOXY)-1,2-PROPANEDIOL	C ₁₀ H ₁₄ O ₃ -N ₅	Convencional
(E)-2,6-DIMETHOXY-4-(PROP-1-EN-1-YL)PHENOL	C ₁₁ H ₁₄ O ₃ -N ₁₅	Convencional
BENZALDEHYDE,-4-(1,1-DIMETHYLETHYL)-	C ₁₁ H ₁₄ O-N ₂₇	Convencional
NITRIC-OXIDE	NO	Convencional
NITROGEN-DIOXIDE	NO ₂	Convencional
CARBON-GRAPHITE	C	Convencional

Fonte: O próprio autor (2023).

Para a caracterização dos elementos da biomassa (BIOMASS) e do carvão (BIOCHAR), o método HCOALGEN (Coal Enthalpy model) foi empregado, esse solicita as informações da análise imediata (PROXANAL, Proximate Analysis) dos componentes, análise elementar (ULTANAL, Ultimate Analysis) e conteúdo de enxofre (SULFANAL). Dentro desse método é possível indicar o valor do poder calorífico superior (HCOMB) pela opção 6 do simulador (Ardila, 2015).

O método termodinâmico utilizado foi o RKS-BM (Redlich-Kwong-Soave equation-of-state with the Boston-Mathias), que é recomendado para aplicações de processamentos de hidrocarbonetos, processamentos de gases, refinarias e processos petroquímicos.

5.3.1.2 Caracterização da corrente de biomassa

A corrente com o nome de BAGASSE representa a entrada do bagaço de cana com um fluxo mássico de 100 ton/dia, a classe de fluxo escolhido foi MIXNCPSD, que é recomendada para sólidos não convencionais com o uso do PSD (Particle Size Distribution) para a caracterização granulométrica da biomassa.

5.3.1.3 Beneficiamento da biomassa

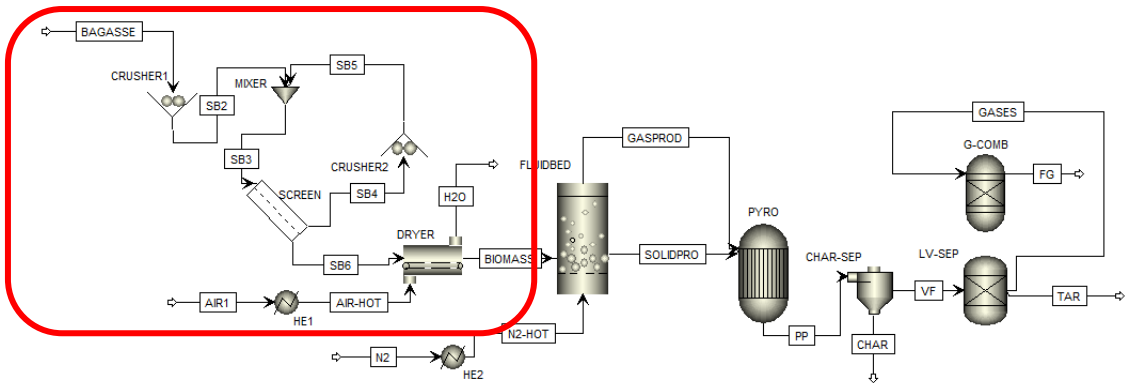
O bagaço de cana com um tamanho inicial de 200 mm, é colocado em dois moinhos de martelos separados por uma peneira para separação inicial das partículas. A biomassa é moída até 2 mm conforme exigido pelo reator de pirólise. A biomassa úmida existente com teor de umidade inicial de 20% é seca em um secador convectivo a uma temperatura operacional de 120 °C para reduzir o teor de umidade para 4%. O calor para fins de secagem é fornecido por uma corrente de ar quente a partir de um trocador de calor. A biomassa então é alimentada no reator de pirólise. A tabela 8 resume as propriedades de cada equipamento utilizado nessa etapa do processo.

Tabela 11 - Descrição da etapa de beneficiamento do fluxograma do processo de pirólise.

Aspen Plus - Bloco	Bloco ID	Descrição
Crusher	CRUSHER1	Moedor
Mixer	MIXER	Misturador dos diferentes tamanhos da biomassa
Screen	SCREEN	Peneira
Crusher	CRUSHER2	Moedor
Dryer	DRYER	Secador
Heater	HE1	Trocador de calor para o ar

Fonte: O próprio autor (2023).

Figura 23 - Fluxograma do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em um reator de leito fluidizado no Aspen Plus para a etapa de beneficiamento da biomassa.



Fonte: O próprio autor (2023).

5.3.1.4 Reator FLUIDBED e cinética da reação de pirólise

O bloco FLUIDBED representa a análise hidrodinâmica do leito fluidizado borbulhante do processo. Pequenas partículas sólidas entram na unidade e uma corrente de gás (nitrogênio) entra no fundo com o auxílio de um distribuidor a uma velocidade suficiente para fluidizar o leito de partículas sólidas na unidade, fazendo com que se comporte como um líquido. Partículas maiores cuja velocidade de sedimentação é maior que a velocidade do gás permanecem no fundo da unidade, enquanto partículas mais leves podem ser transportadas com o gás. A figura 23 representa esse bloco em uma simulação CFD (Computational fluid dynamics).

Tabela 12 - Descrição da etapa de análise hidrodinâmica e cinética do processo de pirólise.

Aspen Plus - Bloco	Bloco ID	Descrição
Fluidbed	FLUIDBED	Reator de leito fluidizado borbulhante
Heater	HE2	Trocador de calor para o nitrogênio
RYield	PYRO	Reator de rendimento para simular a cinética da reação

Fonte: O próprio autor (2023).

Tabela 13 - Configuração do reator de leito fluidizado borbulhante.

Configuração do reator	Valores
Massa específica do leito (kg)	6189,59
Vazio na fluidização mínima	0,5
Classificação de Geldart	Geldart B
Velocidade mínima de fluidização	Correlação de Wen & Yu
Temperatura (°C)	150° C
Altura do reator (m)	8
Local de descarga dos sólidos	0,1
Diâmetro interno do reator (m)	1,5

Adaptado de: Khan, *et al.* (2022).

Tabela 14 - Configuração do distribuidor de gás para o reator de leito fluidizado borbulhante.

Configuração do distribuidor de gás	Valores
Tipo	Perforated Plate
Número de orifícios	6000
Diâmetro do orifício (mm)	3 mm
Coeficiente de descarga do orifício	0,8

Adaptado de: Khan, *et al.* (2022).

Tabela 15 - Rendimentos dos produtos no reator PYRO.

Componente ID	Rendimento
BIOCHAR	0,340000
CARBON-MONOXIDE	0,081000
CARBON-DIOXIDE	0,201000
HYDROGEN	0,003000
METHANE	0,015000
WATER	0,264711
FORMIC-ACID	0,031978
ACETIC-ACID	0,019157
ACETOL	0,005392

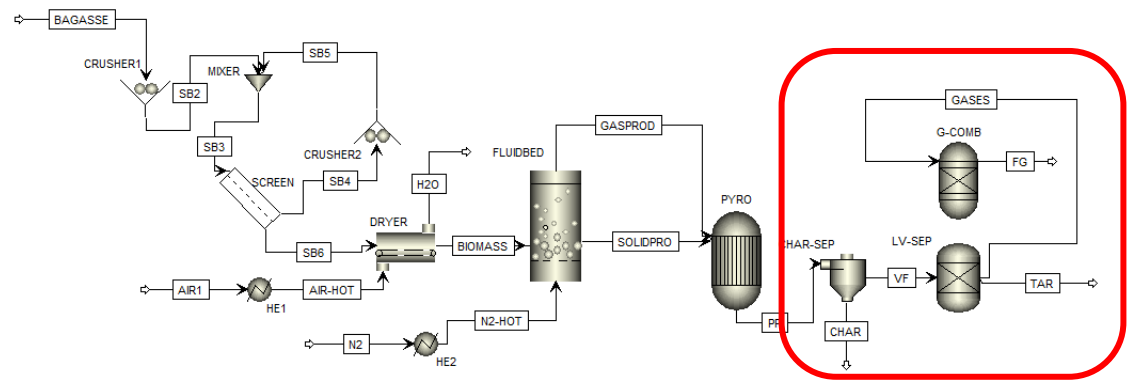
METHYL-GLYCOLATE	0,005212
3-HYDROXY-2-BUTANONE	0,004009
FURFURAL	0,003889
2-METHYLPYRIDINE	0,002731
FURFURYL-ALCOHOL	0,002574
METHYL-ACETOACETATE	0,002412
2(5H)-FURANONE	0,002045
1,3-CYCLOPENTANEDIONE	0,001824
3-METHYL-2-CYCLOPENTEN-1-ONE	0,001646
PHENOL	0,001552
O-CRESOL	0,001505
P-CRESOL	0,001419
P-METHOXYPHENOL	0,001355
1,3-PROPANEDIAMINE,-N-METHYL-	0,001187
5-METHYL-1,3-CYCLOHEXANEDIONE	0,001072
4-METHYL-2-METHOXYPHENOL	0,000905
1,2-BENZENEDIOL	0,000700
3-METHOXYCATECHOL	0,000690
4-ETHENYL-2-METHOXYPHENOL	0,000616
SYRINGOL	0,000452
METHYL-3-METHOXY-4-HYDROXYBENZOATE	0,000374
3-(2-METHYLPHENOXY)-1,2-PROPANEDIOL	0,000252
(E)-2,6-DIMETHOXY-4-(PROP-1-EN-1-YL)PHENOL	0,000172
BENZALDEHYDE,-4-(1,1-DIMETHYLETHYL)-	0,000169

Fonte: O próprio autor (2023).

5.3.1.5 Tratamento dos produtos

Após o processo de pirólise no reator de rendimento, os produtos são separados por um bloco SSplit, que divide o carvão na corrente CHAR dos outros componentes. Em seguida, um separador do tipo SEP irá dividir as duas correntes, GASES, produto gasoso contendo CO, CO₂, H₂ e CH₄, e a corrente TAR, que possui hidrocarbonetos que representam o Alcatrão. O produto gasoso é queimado para fornecer o calor necessário no reator de pirólise em um reator do tipo RGibbs (G-COMB). A tabela 16 resume as propriedades de cada equipamento utilizado nessa etapa do processo.

Figura 26 - Fluxograma do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em um reator de leito fluidizado no Aspen Plus para a etapa de tratamento dos produtos.



Fonte: O próprio autor (2023).

Tabela 16 - Descrição da etapa de tratamento dos produtos do processo de pirólise.

Aspen Plus - Bloco	Bloco ID	Descrição
SSplit	CHAR-SEP	Separador da corrente de CHAR
Sep	LV-SEP	Separador das correntes de GAS e TAR
RGibbs	G-COMB	Reator de combustão dos gases

Fonte: O próprio autor (2023).

5.3.2 Fluidização no leito

Para avaliar se está ocorrendo a fluidização no leito do reator, a velocidade real do gás através do leito deve ser maior ou igual que a velocidade de fluidização mínima para que as partículas comecem a se suspender e o leito se torne fluidizado (Kunii; Levenspiel, 1991).

Para o cálculo da velocidade gás, foi utilizado a seguinte equação:

$$Velocidade\ do\ gás = \frac{Fluxo\ mássico}{Área\ da\ seção\ transversal\ do\ reator \cdot Densidade\ do\ gás} \tag{74}$$

A tabela 17 apresenta esses valores:

Tabela 17 - Dados para a análise de fluidização do leito.

Velocidade do gás (m/s)	0,214
Velocidade mínima de fluidização (m/s)	0,0494

Fonte: O próprio autor (2023).

Assim, a condição para a fluidização é que a velocidade do gás seja igual ou superior à velocidade de fluidização mínima, o que está sendo satisfeito neste caso. Portanto, o leito fluidizado está operando de forma eficaz com esses parâmetros.

5.3.3 Efeito do tamanho da bolha no tempo de residência dos gases no reator FLUIDBED

De acordo com Kunii e Levenspiel (1991), para alcançar um alto grau de conversão de partículas em reatores de leito fluidizado, é crucial que a velocidade do gás exceda a velocidade mínima de fluidização, mas não ultrapasse a velocidade terminal. Este controle é essencial para assegurar um tempo de residência adequado dos gases. Quando o gás supera a necessidade de fluidização mínima, forma-se bolhas cujas características, como diâmetro e velocidade, influenciam a dinâmica da fase de bolha.

O tempo de residência do gás é influenciado por variáveis como a altura do leito e a velocidade de subida da bolha, conforme ilustrado nas figuras 26 e 27. O tamanho das bolhas é um fator crítico, pois afeta diretamente esse tempo de residência: bolhas maiores sobem mais rápido, reduzindo o tempo de contato gasoso no reator, enquanto bolhas menores melhoram a transferência de massa devido a uma maior área de contato entre as fases gasosa e sólida. No entanto, um equilíbrio deve ser encontrado, pois bolhas excessivamente pequenas podem causar perda de carga e arraste de partículas sólidas.

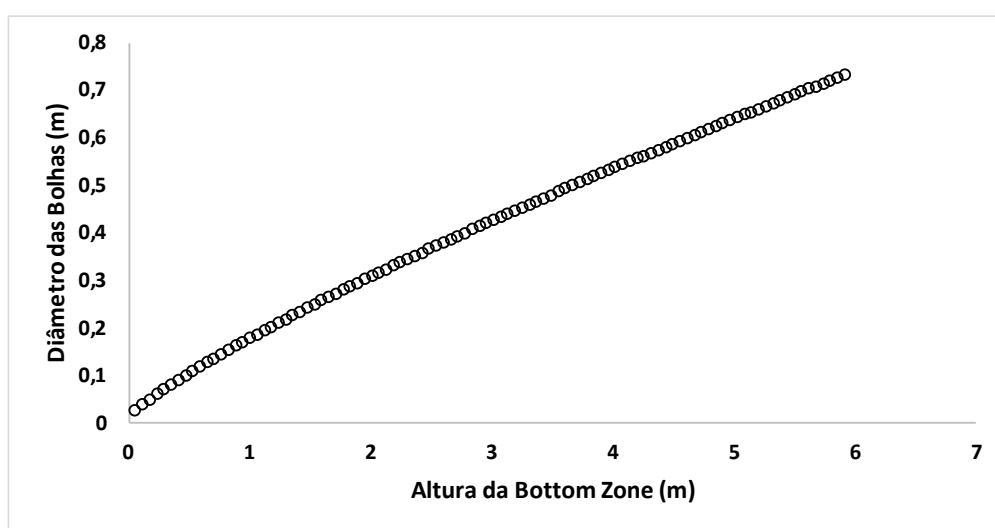
O modelo de fluidização e as correlações apresentadas nas tabelas 4 e 5 oferecem uma compreensão mais profunda desse fenômeno. As velocidades de fluidização mínima e de borbulhamento definem os limites operacionais do leito. Enquanto a velocidade mínima de fluidização marca o ponto onde as partículas começam a suspender e o leito se expande, a velocidade de borbulhamento determina o início da formação de bolhas. Estas, por sua vez, afetam o tempo de residência dos gases, com bolhas maiores passando mais rapidamente pelo leito e reduzindo o tempo de interação entre os gases e as partículas sólidas.

O diâmetro e a velocidade das bolhas, que podem ser influenciados pelo tamanho e porosidade das partículas e pela própria velocidade do gás, estão diretamente relacionados ao tempo de residência dos gases. Equações relacionando essas variáveis permitem previsões sobre como as alterações no tamanho das bolhas impactam o tempo de residência dos gases.

Além disso, o tamanho das bolhas também afeta a transferência de massa entre as fases. Bolhas maiores possuem menor área de superfície por volume de gás, o que pode diminuir a eficiência da transferência de massa, a menos que ocorra uma quebra ou dispersão adequada das bolhas.

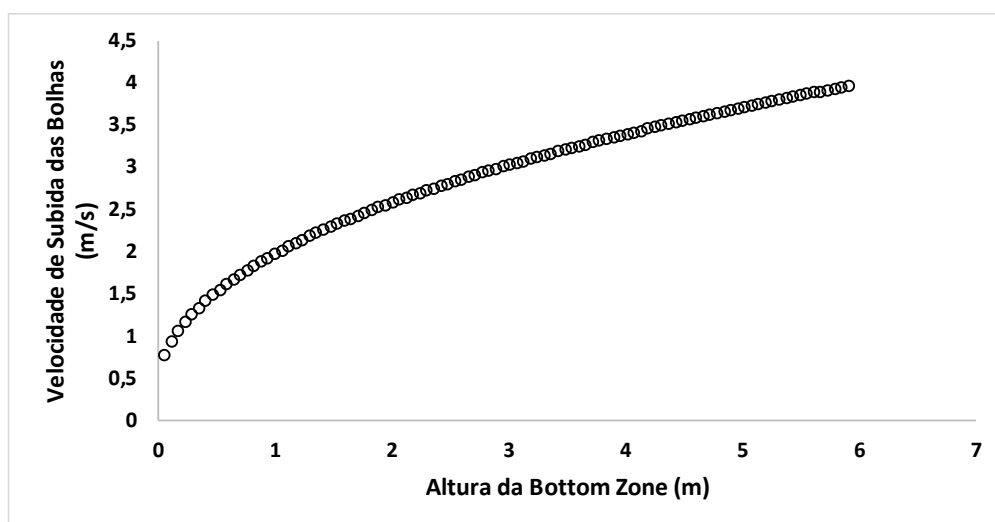
O movimento das partículas no leito, influenciado pelo tamanho e velocidade das bolhas, também é um fator importante. Uma alta taxa de circulação de partículas no leito pode intensificar a mistura, aumentando o tempo de residência dos gases, mesmo na presença de bolhas maiores. A distribuição do tamanho das partículas em regime permanente influencia a formação e o tamanho das bolhas, com partículas menores e mais uniformes favorecendo a formação de bolhas menores e mais estáveis, o que pode prolongar o tempo de residência dos gases.

Figura 27 - Distribuição do tamanho da bolha ao longo da altura da zona de borda livre (bottom zone) no reator.



Fonte: O próprio autor (2023).

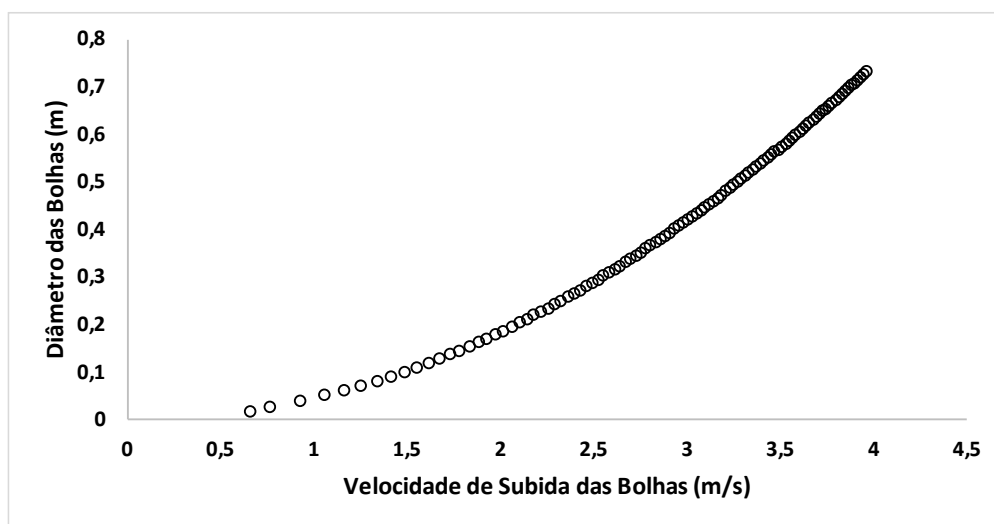
Figura 28 - Velocidade de subida da bolha ao longo da altura de borda livre (bottom zone) no reator.



Fonte: O próprio autor (2023).

As bolhas são formadas na placa distribuidora do reator e, à medida que sobem no leito, aumentam de tamanho por coalescência e diminuem em número (Blanco; Chejne, 2016). A velocidade da bolha é diretamente proporcional ao seu diâmetro, portanto, ela se acelera à medida que sobe pelo leito como pode ser observado na figura 28.

Figura 29 - Velocidade de subida da bolha vs Distribuição do diâmetro da bolha.



Fonte: O próprio autor (2023).

5.3.4 Efeito do tamanho da partícula na taxa de aquecimento das partículas de biomassa no reator FLUIDBED

Para essa análise, foi necessário variar o tamanho da partícula e o valor da temperatura, conforme as tabelas 18 e 19.

Tabela 18 - Resultados da variação da temperatura para a distribuição do tamanho das partículas de 200 mm.

Temperatura (°C)	Número de Partículas no Leito	Retenção de Sólidos (kg)	Área de Superfície (m ²)	Calor Fornecido (cal/hr)
450	1,15E+12	6,19E+03	7,27E+04	2,73E+05
500	1,14E+12	6,19E+03	7,22E+04	3,21E+05
550	1,12E+12	6,19E+03	7,15E+04	3,70E+05
600	1,09E+12	6,19E+03	7,06E+04	4,22E+05
650	1,06E+12	6,19E+03	6,96E+04	4,76E+05

Fonte: O próprio autor (2023).

Tabela 19 - Resultados da variação da temperatura para a distribuição do tamanho das partículas de 300 mm.

Temperatura (°C)	Número de Partículas no Leito	Retenção de Sólidos (kg)	Área de Superfície (m ²)	Calor Fornecido (cal/hr)
450	1,32E+12	6,19E+03	7,45E+04	2,73E+05
500	1,30E+12	6,19E+03	7,38E+04	3,21E+05
550	1,27E+12	6,19E+03	7,30E+04	3,70E+05
600	1,24E+12	6,19E+03	7,20E+04	4,22E+05
650	1,20E+12	6,19E+03	7,08E+04	4,76E+05

Fonte: O próprio autor (2023).

Para este processo podemos considerar os seguintes mecanismos de transferência de calor, por convecção com o nitrogênio, a radiação com a parede do reator e condução do aquecimento da superfície da partícula para seu núcleo.

Uma característica comum do processo de pirólise rápida, é uma alta taxa de aquecimento. Quanto maior o tamanho da partícula, menor a taxa de aquecimento e à medida que o tamanho da partícula aumenta, a diminuição da taxa de aquecimento favorece o processo de pirólise lenta e, portanto, a produção de sólidos como o carvão.

Os gráficos apresentados no apêndice C representam esse processo analisando os parâmetros relacionados na tabela 20.

Tabela 20 - Variáveis do processo para a análise do tamanho da partícula.

Variável	
Número de partículas	Número total de partículas em leito fluidizado
Retenção de sólidos	Massa total de sólidos em leito fluidizado
Área de superfície	Área de superfície total de partículas em leito fluidizado
Serviço de calor	Calor fornecido à unidade de leito fluidizado

Fonte: O próprio autor (2023).

Isso também é explicado com o modelo de fluidização apresentando pelas correlações nas tabelas 4 e 5.

A classificação de Partículas de Geldart, que leva em conta o tamanho e a densidade das partículas, é fundamental para entender o comportamento do leito fluidizado. Dependendo dessa classificação, observam-se diferenças na mistura e transferência de calor no leito. A porosidade do leito, por sua vez, determina o espaço para o fluxo de gás, impactando diretamente a taxa de aquecimento das partículas.

A transferência de calor entre as fases é outro aspecto vital, dependendo da condutividade térmica das partículas, da área de superfície disponível e do coeficiente de transferência de calor. As partículas menores de biomassa, com maior área de superfície relativa à sua massa, facilitam uma transferência de calor mais eficiente. Isso se deve à maior exposição ao fluido quente no leito fluidizado, resultando em uma maior taxa de transferência de calor.

A quantidade total de partículas no leito, a massa total de sólidos e a área total da superfície das partículas são fatores que influenciam o processo de aquecimento. Partículas menores, devido à sua maior área de superfície, absorvem energia térmica mais rapidamente, resultando em um aquecimento mais eficiente.

Em resumo, no contexto de reatores de leito fluidizado, partículas menores de biomassa apresentam taxas de aquecimento mais rápidas devido à maior área de superfície, facilitando uma pirólise mais eficiente, que decompõe termicamente a biomassa em gases, carbonizados e líquidos.

5.3.5 Validação com a literatura

As partículas do Grupo B, identificadas no estudo, são consideradas ideais para muitos processos de leito fluidizado devido ao seu comportamento previsível e gerenciável durante a fluidização, como citado nos estudos de (Zhu *et al.*, 2023) e (Ganguli; Bhatt, 2023).

O balanço de massa e energia para o processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em um reator de leito fluidizado borbulhante foi elaborado por alguns autores. Equações de transporte para massa, momento, energia e espécies químicas foram usadas para derivar equações de entropia e transporte de exergia para fluxos reativos de partículas de gás durante a pirólise, gaseificação e combustão de partículas de biomassa (Verissimo; Cruz; Leiroz, 2020). As informações obtidas da análise são importantes para melhorar as práticas ambientais e sustentáveis no projeto e operação de equipamentos de leito fluidizado.

O tamanho das bolhas em um reator de leito fluidizado borbulhante tem um efeito significativo no tempo de permanência do gás. Aumentar o tamanho da bolha leva a uma diminuição no tempo de residência do gás, enquanto diminuir o tamanho da bolha aumenta o tempo de residência do gás (Jaiswal *et al.*, 2023) e (Kong *et al.*, 2023). (Zhang *et al.*, 2022). Além disso, a distribuição do fluxo de gás entre as fases de bolha e emulsão também pode afetar o tempo de residência do gás (Zhang *et al.*, 2017). É importante otimizar esses dois parâmetros para obter uma operação eficiente do reator (Bakshi *et al.*, 2017). Esse feito também foi identificado e discutido nesse estudo.

O efeito do tamanho das partículas na taxa de aquecimento das partículas de biomassa em um reator de leito fluidizado borbulhante durante o processo de pirólise foi investigado em alguns poucos estudos. Verificou-se que a velocidade da pirólise é proporcional ao comprimento característico de transferência de calor das partículas, com partículas menores tendo tempos de pirólise mais curtos (Soria-Verdugo *et al.*, 2023). Descobriu-se que a região média densa do leito tem a maior taxa de reação de pirólise de biomassa devido ao movimento vigoroso das partículas (Kong *et al.*, 2022). No caso da pirólise de diferentes biomassas, um reator de leito fluidizado de parafuso helicoidal foi capaz de lidar com grandes tamanhos de partículas com deteriorações mínimas no rendimento de bio-óleo e maior valor de aquecimento (Lu *et al.*, 2023).

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho, conseguiu elucidar o impacto do tamanho das bolhas e das partículas sobre o tempo de residência dos gases e a taxa de aquecimento em um reator de leito fluidizado borbulhante para a pirólise de biomassa. A investigação foi baseada em simulações realizadas no software Aspen Plus v.11, utilizando o modelo FLUIDBED, e focou na otimização das condições operacionais para entender os principais efeitos desse processo.

Foi desenvolvido um modelo matemático abrangente, que busca identificar os efeitos hidrodinâmicos do processo de pirólise. Este modelo incluiu equações detalhadas para o balanço de espécies químicas e energia, abordando diferentes partes do reator, considerando o modelo de duas fases: bolha e emulsão. Essas equações permitiram uma análise profunda da dinâmica do processo, incluindo a transferência de massa e energia entre as fases.

Um aspecto crucial da pesquisa foi a avaliação do efeito do tamanho da biomassa e da distribuição do tamanho da bolha na taxa de aquecimento das partículas de biomassa e no tempo de residência dos gases no reator. Foi descoberto que bolhas maiores reduzem o tempo de residência dos gases, enquanto partículas menores aquecem mais rapidamente. Esses parâmetros são fundamentais para otimizar o processo de pirólise.

Finalmente, o modelo foi validado com estudos semelhantes já realizados, confirmando a importância de otimizar o tamanho da bolha e das partículas para uma operação eficiente do reator. O estudo alinhou-se com pesquisas anteriores, que corroboraram as descobertas relacionadas à taxa de aquecimento e ao tempo de residência dos gases, em função do tamanho das partículas.

Este estudo contribui para o campo dos biocombustíveis e demais energias renováveis, fornecendo uma compreensão mais profunda das interações complexas no reator de leito fluidizado e destacando a importância do controle de parâmetros operacionais na otimização da pirólise de biomassa.

No entanto, o estudo possui limitações, incluindo a dependência de simulações computacionais que podem não capturar completamente a complexidade da pirólise em condições reais de operação. As simplificações inerentes ao modelo FLUIDBED podem afetar a precisão dos resultados.

Futuras pesquisas podem se concentrar em validar os achados com experimentos práticos, explorando o impacto de diferentes materiais de biomassa e escalas de operação. Além disso, a investigação do efeito de aditivos ou modificadores de leito sobre o tamanho das bolhas e a taxa de aquecimento poderia oferecer percepções adicionais.

Em conclusão, a pesquisa reforça a relevância de um design cuidadoso do reator e do processo, não apenas para a eficiência energética e a maximização dos produtos da pirólise, mas também para o avanço sustentável das tecnologias de energia renovável. As descobertas deste trabalho sublinham a necessidade de uma abordagem holística e detalhada no desenvolvimento de processos de conversão de biomassa, essenciais para atender às demandas energéticas de maneira sustentável e econômica.

REFERÊNCIAS

AL-MALAH, K. I. **Aspen plus: chemical engineering applications**. John Wiley & Sons, 2016.

ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Brasília, DF: ANP, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br>. Acesso em: out. 2023.

ARDILA, Y. C. **Gaseificação da biomassa para a produção de gás de síntese e posterior fermentação para bioetanol: modelagem e simulação do processo**. 2015. 202 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2015. DOI 10.47749/T/UNICAMP.2015.942294. Disponível em: <https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/942294>.

ASPEN TECH. **Getting started building and running a process model**. 2013.

ASPEN TECH. **Help Aspen Plus**. Versão 11. 2023.

ASTM D1762-84. **Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal**. 2007.

ASTM D2015-00. **Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter (Withdrawn 2000)**. 2021.

BAKSHI, A. *et al.* Gas-flow distribution in bubbling fluidized beds: CFD-based analysis and impact of operating conditions. **Powder Technology**, v. 316, p. 500-511, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.01.005>.

BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory**. 1 ed. Oxford: Academic Press, 2010. 365 p. DOI 10.1016/C2009-0-20099-7. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/book/9780123749888/biomass-gasification-and-pyrolysis#book-description>.

BLANCO LEAL, L. A. **Modelado y simulación del proceso de pirólisis rápida de biomasa en un reactor de lecho fluidizado**. 2014. 67 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) -

Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia, 2014. Disponível em: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/51313>.

BLANCO, A.; CHEJNE, F. Modeling and simulation of biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 118, p. 105-114, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.01.003>.

BRADBURY, A. G.; SAKAI, Y.; SHAFIZADEH, F. A kinetic model for pyrolysis of cellulose. **Journal of applied polymer science**, v. 23, n. 11, p. 3271-3280, 1979. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.1979.070231112>.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00142-0).

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>.

BROWN, R. C. **Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power**. 2 ed. John Wiley & Sons, 2019. 416 p.

CAI, J. *et al.* Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 76, p. 309-322, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.072>.

CONAB. **Boletim da Safra da Cana-de-Açúcar**. Brasília, DF: CONAB, 2023. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/infoagro/safras>. Acesso em: mai. 2023.

CONAB. **Produção de cana chega a 610,1 milhões de toneladas na safra 2022/23 com melhora na produtividade nas lavouras**. Notícia eletrônica. Brasília, [s.n.], 20 de abril de 2023. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/4977-producao-de-cana-chega-a-610-1-milhoes-de-toneladas-na-safra-2022-23-com-melhora-na-produtividade-nas-lavouras>. Acesso em: nov. 2023.

COSTA, R. C. D.; PRATES, C. P. T. O papel das fontes renováveis de energia no desenvolvimento do setor energético e barreiras à sua penetração no mercado. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 21, p. 5-30, mar. 2005. Disponível em: <http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2436>.

CTC. **Centro de Tecnologia Canavieira**. São Paulo, SP: CTC, 2023. Disponível em: <https://ctc.com.br/>. Acesso em: set. 2023.

DAI, L. *et al.* Recent advances in improving lignocellulosic biomass-based bio-oil production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 149, p. 104845, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104845>.

DAVIDSON, J. F.; HARRISON, D. Fluidized Particles. **Cambridge: University Press**. 155 p. 1963.

DE ALMEIDA, I. C.; GONÇALVES, S. B.; MACHADO, F. Simulação do processo de produção de etanol de arroz BRS AG usando Aspen Plus. In: **ENCONTRO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA EMBRAPA AGROENERGIA**, 6., 2020, Brasília, DF. Anais... Brasília, DF: Embrapa, 2020.

DE SOUZA-SANTOS, M. L. **Modelling and simulation of fluidized-bed boilers and gasifiers for carbonaceous solids**. 1987. Tese de Doutorado. University of Sheffield.

DE SOUZA-SANTOS, M. L. Comprehensive modelling and simulation of fluidized bed boilers and gasifiers. **Fuel**, v. 68, n. 12, p. 1507-1521, 1989. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(89\)90288-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(89)90288-3).

DE SOUZA-SANTOS, M. L. **Solid fuels combustion and gasification: modeling, simulation**. CRC Press, 2010.

DELVOSALLE, C.; VANDERSCHUREN, J. Gas-to-particle and particle-to-particle heat transfer in fluidized beds of large particles. **Chemical Engineering Science**, v. 40, n. 5, p. 769-779, 1985. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(85\)85030-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(85)85030-2).

DEMIRBAŞ, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 11, p. 1357-1378, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00137-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00137-0).

Departamento de Engenharia de Computação e Automação (DCA) da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade de Campinas, Brasil. **1. Introdução: Sistemas e Modelos**. Disponível em: <https://www.dca.fee.unicamp.br/~rafael/ia369/introducao.pdf>. Acesso em: abr. 2022.

DI BLASI, C. Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels. **Progress in energy and combustion science**, v. 19, n. 1, p. 71-104, 1993. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(93\)90022-7](https://doi.org/10.1016/0360-1285(93)90022-7).

DIEBOLD, J. P.; BRIDGWATER, A. V. Overview of fast pyrolysis of biomass for the production of liquid fuels. **Developments in Thermochemical Biomass Conversion: Volume 1/Volume 2**, p. 5-23, 1997. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-94-009-1559-6_1.

EMBRAPA. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. Brasília, DF: EMBRAPA, 2023. Disponível em: <https://www.embrapa.br/>. Acesso em: set. 2023.

EMBRAPA. **Territorial**. Brasília, DF: EMBRAPA, 2023. Disponível em: <https://www.embrapa.br/territorial>. Acesso em: out. 2023.

EPE. **Empresa de Pesquisa Energética**. Brasília, DF: EPE, 2023. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt>. Acesso em: out. 2023.

ERSe. **Relatório sobre biocombustíveis**. Lisboa, Portugal: ERSe, 2023. Disponível em: <https://www.erse.pt/media/eknhoezr/relat%C3%B3rio-biocombust%C3%ADveis.pdf>. Acesso em: out. 2023.

FAO - Food and Agriculture Organization. **FAO Regional Statistical Yearbooks**. 2019.

FIGUEROA, J. E. J. *et al.* Evaluation of pyrolysis and steam gasification processes of sugarcane bagasse in a fixed bed reactor. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 925-930, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.3303/CET1332155>.

FREITAS, A. C. D. D. (2022). **Uma Introdução a Reatores Industriais**. [PowerPoint de apoio à disciplina de Cálculo de Reatores Químicos, lecionada no CCET, UFMA].

GANGULI, A.; BHATT, V. CFD simulations to study bed characteristics in gas–Solid fluidized beds with binary mixtures of Geldart-B particles: A qualitative analysis. **Frontiers in Energy Research**, v. 11, p. 1059503, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2023.1059503>.

G1. **Julho foi o mês mais quente já registrado no planeta**. G1. Disponível em: <https://g1.globo.com/meio-ambiente/noticia/2023/08/08/julho-foi-o-mes-mais-quente-ja-registrado-no-planeta.ghtml>. Acesso em: 10 set. 2023.

GOGOLEK, P. E.; GRACE, J. R. Fundamental hydrodynamics related to pressurized fluidized bed combustion. **Progress in energy and combustion science**, v. 21, n. 5, p. 419-451, 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(95\)00010-0](https://doi.org/10.1016/0360-1285(95)00010-0).

GÓMEZ-BAREA, A.; LECKNER, B. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 4, p. 444-509, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.12.002>.

GORDIYCHUK, A. *et al.* Size distribution and Sauter mean diameter of micro bubbles for a Venturi type bubble generator. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 70, p. 51-60, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2015.08.014>.

HAYDARY, J. **Chemical process design and simulation: Aspen Plus and Aspen Hysys applications**. John Wiley & Sons, 2019.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr068360d>.

IEA-SP. **INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA DE SÃO PAULO**. São Paulo, SP: IEA-SP, 2023. Disponível em: <http://www.iea.agricultura.sp.gov.br/out/index.php>. Acesso em: set. 2023.

ISLAM, M.R.; PARVEEN, M.; HANIU, H. Properties of sugarcane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 4162-4168, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.137>.

JAISWAL, R. *et al.* Investigation of Bubble Properties in a Bubbling Fluidized-Bed Gasification Reactor Using a Computational Particle Fluid Dynamic Model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c00626>.

KATARIA, G. *et al.* A system level analysis of pyrolysis of cotton stalk biomass. **Materials Today: Proceedings**, v. 57, p. 1528-1532, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.062>.

KERSTEN, S. R. *et al.* Biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. Part 1: Literature review and model simulations. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 44, n. 23, p. 8773-8785, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie0504856>.

KHAN, M. S. A. *et al.* Techno-economic analysis of production of bio-oil from catalytic pyrolysis of olive mill wastewater sludge with two different cooling mechanisms. **Energy Conversion and Management**: X, v. 13, p. 100170, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100170>.

KONG, D. *et al.* Bubble dynamics and thermochemical characteristics of bubbling fluidized bed methanation. **Fuel**, v. 338, p. 127292, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127292>.

KONG, D. *et al.* Particle behaviours of biomass gasification in a bubbling fluidized bed. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, p. 131847, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131847>.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization engineering**. 2 ed. Butterworth-Heinemann, 1991. 479 p.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. Editora Blucher, 2000.

LU, L. *et al.* Investigating biomass composition and size effects on fast pyrolysis using global sensitivity analysis and CFD simulations. **Chemical Engineering Journal**, v. 421, p. 127789, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127789>.

LV, D. *et al.* Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 8, p. 903-909, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.09.014>.

MATSUOKA, S. *et al.* Bioenergia da cana. In: SANTOS, F.A.; BORÉM, A.; CALDAS, C. (Eds.). **Cana-de-Açúcar: Bioenergia, Açúcar e Etanol - Tecnologias e Perspectivas**, 2. ed. Viçosa, MG, 2012, p. 547-577.

METTLER, M. S.; VLACHOS, D. G.; DAUENHAUER, P. J. Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 7, p. 7797-7809, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C2EE21679E>.

MINISTÉRIO DA ECONOMIA. **Combustível do futuro eleva padrões de energia limpa e descarbonização**. Portal do Ministério da Economia, Brasília, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/mdic/pt-br/assuntos/noticias/2023/setembro/combustivel-do-futuro-eleva-padroes-de-energia-limpa-e-descarbonizacao>. Acesso em: out. 2023.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Site do Ministério de Minas e Energia**. Brasília, DF, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br>. Acesso em: 20 out. 2023.

MIRANDA, N. T. *et al.* Sugarcane bagasse pyrolysis: A review of operating conditions and products properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, p. 111394, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111394>.

MOHAN, D.; PITTMAN JR, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848-889, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef0502397>.

MOHAPATRA, S. S. *et al.* Performance and emission analysis of co-pyrolytic oil obtained from sugarcane bagasse and polystyrene in a CI engine. **Fuel**, v. 298, p. 120813, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120813>.

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.007>.

MORAIS, V. L. M.; ALSINA, O. L. S.; GOMES, W. C. Utilização do bagaço de cana-de-açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 1, 2007.

MORI, S.; WEN, C. Y. Estimation of bubble diameter in gaseous fluidized beds. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 109-115, 1975. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.690210114>.

MUSSE, S. R. **Classificação de Sistemas de Simulação**. Disponível em: <https://www.inf.pucrs.br/~smusse/Simulacao/PDFs/Simulacao.pdf>. Acesso em: abr. 2022.

OKA, S. **Fluidized bed combustion**. CRC press, 2003.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima**. Nova York: ONU, 2023. Disponível em: <https://unfccc.int/>. Acesso em: set. 2023.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **COP26**. ONU News. Nova Iorque, EUA: ONU, 2023. Disponível em: <https://news.un.org/pt/tags/cop26>. Acesso em: out. 2023.

Organização Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). (2023). **Tabela periódica dos elementos**. Disponível em: <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>. Acesso em: nov. 2023.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1710-1719, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.029>.

PARK, W. C.; ATREYA, A.; BAUM, H. R. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis. **Combustion and flame**, v. 157, n. 3, p. 481-494, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.10.006>.

PEGORARO, C. A. Consumo energético e não-energético do bagaço de cana-de-açúcar no Brasil: série histórica 2010-2020. In: **XXVIII Congresso {virtual} de Iniciação Científica da Unicamp**, 2020, Campinas, SP.

PERLINGEIRO, C. A. G. **Engenharia de processos: análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos**. Editora Blucher, 2005.

PISKORZ, J.; SCOTT, D. S.; RADLEIN, D. Composition of oils obtained by fast pyrolysis of different woods. **American Chemical Society**, 1988. Disponível em: [10.1021/bk-1988-0376.ch016](https://doi.org/10.1021/bk-1988-0376.ch016).

PINTO, C. C. (2021). **Tópicos Especiais em Simulação de Processos Químicos**. [PowerPoint de apoio à disciplina de Tópicos em Simulação de Processos Químicos, lecionada no CCET, UFMA].

RABELO, S. C. *et al.* Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 7887-7895, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.081>.

RAMIREZ, J. A.; RAINEY, T. J. Comparative techno-economic analysis of biofuel production through gasification, thermal liquefaction and pyrolysis of sugarcane bagasse. **Journal of Cleaner Production**, v. 229, p. 513-527, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.017>.

ROCHA, J. D. *et al.* Hydropyrolysis: a versatile technique for solid fuel liquefaction, sulphur speciation and biomarker release. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 40, p. 91-103, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00041-7](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00041-7).

ROCHA, J. M.; PÉREZ, J. M.; CORTEZ, L. (2004). **Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa.** Disponível em: http://www.nest.unifei.edu.br/portugues/pags/novidades/curso_cyted/files/pdf/Tema%20%20Processos%20e%20Tecnologias%20para%20a%20Conversao%20do%20Bagaco%20em%20Energia%20e%20Combustiveis/Pirolise.pdf. Acesso em: abr. 2022.

RODRIGUEZ SOTELO, C. D. **Heat and mass transfer limitations in the pyrolysis of wood particles.** 2018. Dissertação. Disponível em: <https://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:kth:diva-233761>.

SABER, M.; NAKHSHINIEV, B.; YOSHIKAWA, K. A review of production and upgrading of algal bio-oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 918-930, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.342>.

SAMPI. **Ebulição global: Entenda o que está acontecendo com o nosso planeta.** SAMPI, 2023. Disponível em: <https://sampi.net.br/piracicaba/noticias/2789694/cidade/2023/09/ebulicao-global-entenda-o-que-esta-acontecendo-com-o-nosso-planeta>. Acesso em: set. 2023.

SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Modeling biomass devolatilization using the chemical percolation devolatilization model for the main components. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 29, n. 1, p. 407-414, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1540-7489\(02\)80054-2](https://doi.org/10.1016/S1540-7489(02)80054-2).

SORIA-VERDUGO, A. *et al.* Effect of particle shape on biomass pyrolysis in a bubbling fluidized bed. **Fuel**, v. 339, p. 127365, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127365>.

TOOMEY, R. D, JOHNSTONE, H. F. Gaseous fluidization of solid particles. **Chem. Engr. Prog.**, v. 48, p. 220-226, 1952.

VERISSIMO, G. L.; CRUZ, M. E.; LEIROZ, A. J. Derivation of Entropy and Exergy Transport Equations, and Application to Second Law Analysis of Sugarcane Bagasse Gasification in Bubbling Fluidized Beds. **Journal of Energy Resources Technology**, v. 142, n. 6, p. 062102, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1115/1.4045541>.

VIEIRA, G. E. Uma revisão sobre a aplicação de simulação computacional em processos industriais. Universidade Estadual Paulista. **Anais do 13º Simpósio de Engenharia de Produção**, 2006.

WANDERLEY, P. R. B. **Reatores Químicos em Leito Fluidizado: modelagem e simulação**. Editora Dialética, 2023.

WEBER, M. E. Bubbles, drops, and particles. **Prog. Energy Combust. Sci.**, v. 12, p. 163, 1978.

WR TRAINING CONTACT. **How to model a fluidized bed in Aspen Plus? [Vídeo]**. YouTube, 10 jul. 2022. 1 min e 34 seg. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=wgYZIvDmuys>. Acesso em: jul. 2023.

XU, R. *et al.* Bio-oil production by flash pyrolysis of sugarcane residues and post treatments of the aqueous phase. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 263-272, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.03.001>.

YANG, S. *et al.* Reactive MP-PIC investigation of heat and mass transfer behaviors during the biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105047, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105047>.

YANG, W. **Handbook of fluidization and fluid-particle systems**. CRC press, 2003.

ZHANG, D. *et al.* Effects of residence time on the efficiency of desulfurization and denitrification in the bubbling reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 174, p. 203-221, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.09.010>.

ZHANG, J.; ZHANG, X. The thermochemical conversion of biomass into biofuels. In: Biomass, biopolymer-based materials, and bioenergy. **Woodhead Publishing**, 2019. p. 327-368. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102426-3.00015-1>.

ZHANG, Q. *et al.* Mathematical modeling for bubbling fluidized bed CO-methanation reactor incorporating the effect of circulation and particle flows. **Chemical Engineering Science**, v. 249, p. 117305, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117305>.

ZHANG, X.; YANG, W.; BLASIAK, W. Modeling study of woody biomass: interactions of cellulose, hemicellulose, and lignin. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 10, p. 4786-4795, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef201097d>.

ZHU, X. *et al.* Effects of pressure and particle size on bubble behaviors in a pseudo 2D pressured fluidized bed with Geldart A/B, B and D particles. **Chemical Engineering Journal**, p. 143904, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143904>.

APÊNDICE A – BALANÇO DE MASSA PARA OS RENDIMENTOS DOS PRINCIPAIS PRODUTOS DA PIRÓLISE PARA O REATOR PYRO

Os rendimentos dos principais produtos da pirólise (CHAR - Carvão, TAR - Alcatrão e GASES - Gases) foram calculados a partir de um balanço de massa e com base nos valores obtidos nas análises elementar e imediata do bagaço de cana-de-açúcar para o rendimento do carvão e os dados experimentais do estudo de (Kataria *et al.*, 2022) para os rendimentos do alcatrão e dos gases.

As propriedades físicas obtidas a partir da análise imediata, e das correlações para a análise elementar estão descritas na tabela 1.A:

Tabela 1.A – Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar.

Análise Imediata	(m/m%)	Análise Elementar	(m/m%)
Umidade	4,0700	C*	44,9000
Carbono Fixo*	2,0600	H*	6,0500
Material Volátil*	95,8400	N*	0,3200
Cinzas*	2,1000	Cl*	0,2900
		S*	0,1000
		O*	46,2400

* base seca (dry basis)

Fonte: O próprio autor (2023).

O primeiro passo é calcular o carbono fixo, material volátil e cinzas em peso (wt%) na entrada do reator PYRO.

$$Material\ Volátil_{entrada}\ (wt\%) = Material\ Volátil_{entrada}\ (wt\%,\ dry\ basis) \cdot \frac{(1 - Umidade_{entrada}\ (wt\%))}{100} \quad (1.A)$$

$$Carbono\ Fixo_{entrada}\ (wt\%) = Carbono\ Fixo_{entrada}\ (wt\%,\ dry\ basis) \cdot \frac{(1 - Umidade_{entrada}\ (wt\%))}{100} \quad (2.A)$$

$$Cinzas_{entrada}\ (wt\%) = Cinzas_{entrada}\ (wt\%,\ dry\ basis) \cdot \frac{(1 - Umidade_{entrada}\ (wt\%))}{100} \quad (3.A)$$

Tabela 2.A – Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar em peso (wt%).

Análise Imediata	(m/m%)	Análise Elementar	(m/m%)
Umidade	4,0700	C*	44,9000
Carbono Fixo	2,0145	H*	6,0500

Material Volátil	91,9393	N*	0,3200
Cinzas	88,1974	Cl*	0,2900
		S*	0,1000
		O*	46,2400

* base seca (dry basis)

Fonte: O próprio autor (2023).

A partir de uma base de cálculo de 100 kg/h e os valores em vazão mássica da entrada do reator PYRO (corrente SOLIDPROD, 4009,71 kg/h) e fração mássica de biomassa (corrente GASPROD, 0,1311) do reator FLUIDBED é possível obter as equações abaixo:

$$Hidrogênio_{SOLIDPROD} \left(\frac{kg}{h} \right) = \dot{m}_{entrada, SOLIDPROD} \left(\frac{kg}{h} \right) \cdot \frac{(100 - Umidade_{entrada}(wt\%))}{100} \cdot \frac{H_{entrada}(wt\%, dry basis)}{100} \quad (4.A)$$

$$Hidrogênio_{GASPROD} \left(\frac{kg}{h} \right) = w_{entrada, BIOMASS}(\%) \cdot \frac{(100 - Umidade(wt\%))}{100} \cdot \frac{H(wt\%)}{100} \quad (5.A)$$

$$Hidrogênio_{entrada} \left(\frac{kg}{h} \right) = Hidrogênio_{SOLIDPROD} \left(\frac{kg}{h} \right) + Hidrogênio_{GASPROD} \left(\frac{kg}{h} \right) \quad (6.A)$$

O mesmo cálculo é repetido para o carbono, oxigênio, nitrogênio, enxofre e cloro.

Tabela 3.A – Vazão mássica de entrada dos elementos na reator PYRO.

Elementos	(kg/h)
C	1727,1416
H	232,7218
N	12,3092
Cl	11,1553
S	3,8466
O	1778,6866

Fonte: O próprio autor (2023).

Assim, a vazão mássica total na entrada do reator PYRO é de 3765,8611 kg/h, que é o somatório a vazão mássica de todos os elementos.

A porcentagem de fração mássica dos produtos gases, tar e char do reator PYRO foram baseadas no estudo de (Kataria *et al.*, 2022). E estão descritos na tabela abaixo:

Tabela 4.A – Rendimentos dos produtos no reator PYRO.

Elementos	(wt%)
Gases	30
Tar	36
Char	34

Adaptado de: Kataria *et al.* (2022).

Para o cálculo dos rendimentos da corrente de gases, é importante considerar os principais produtos que saem e suas frações mássicas, são eles:

Tabela 5.A – Fração mássica da corrente de gases do reator PYRO.

Produtos	(wt%)
CO	27
CO₂	67
H₂	1
CH₄	5

Adaptado de: Kataria *et al.* (2022).

A partir das equações abaixo, é possível obter os valores de cada um desses produtos:

$$Gases \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{Gases (wt\%)}{m_{entrada}} \quad (7.A)$$

$$CO \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{CO (wt\%)}{100} \cdot Gases \left(\frac{kg}{h} \right) \quad (8.A)$$

O mesmo cálculo é repetido para o dióxido de carbono, gás hidrogênio e metano.

Tabela 6.A – Vazão mássica dos produtos na corrente de gases reator PYRO.

Produtos	(kg/h)
CO	305,0348
CO₂	756,9381
H₂	11,2976
CH₄	56,4879

Fonte: O próprio autor (2023).

Com os dados dos pesos moleculares dos elementos químicos, também é obtido a contribuição em vazão mássica dos elementos na corrente de gases na saída do reator PYRO conforme descrito nas equações 9.A a 11.A.

Tabela 7.A – Peso molecular dos elementos químicos.

Elementos	(kg/kmol)
C	12,0110
H	1,0079
N	14,0062
O	15,9994

Fonte: IUPAC, 2023.

$$C_{gases} \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{C \left(\frac{kg}{kmol} \right)}{C \left(\frac{kg}{kmol} \right) + O \left(\frac{kg}{kmol} \right)} \cdot \frac{CO \text{ (wt\%)}}{100} \cdot Gases \left(\frac{kg}{h} \right) + \frac{C \left(\frac{kg}{kmol} \right)}{C \left(\frac{kg}{kmol} \right) + 2 \cdot O \left(\frac{kg}{kmol} \right)} \cdot \frac{CO_2 \text{ (wt\%)}}{100} \cdot Gases \left(\frac{kg}{h} \right) \quad (9.A)$$

$$+ \frac{C \left(\frac{kg}{kmol} \right)}{C \left(\frac{kg}{kmol} \right) + 4 \cdot CH_4 \left(\frac{kg}{kmol} \right)} \cdot \frac{CH_4 \text{ (wt\%)}}{100} \cdot Gases \left(\frac{kg}{h} \right)$$

$$H_{gases} \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{H_2 \left(\frac{kg}{kmol} \right)}{100} \cdot Gases \left(\frac{kg}{h} \right) + \frac{4 \cdot H \left(\frac{kg}{kmol} \right)}{C \left(\frac{kg}{kmol} \right) + 4 \cdot H \left(\frac{kg}{kmol} \right)} \cdot \frac{CH_4 \text{ (wt\%)}}{100} \cdot Gases \left(\frac{kg}{h} \right) \quad (10.A)$$

$$O_{gases} = \frac{O \left(\frac{kg}{kmol} \right)}{C \left(\frac{kg}{kmol} \right) + O \left(\frac{kg}{kmol} \right)} \cdot \frac{CO \text{ (wt\%)}}{100} \cdot Gases \left(\frac{kg}{h} \right) + \frac{2 \cdot O \left(\frac{kg}{kmol} \right)}{C \left(\frac{kg}{kmol} \right) + O \left(\frac{kg}{kmol} \right)} \cdot \frac{CO_2 \text{ (wt\%)}}{100} \cdot Gases \left(\frac{kg}{h} \right) \quad (11.A)$$

Tabela 8.A – Vazão mássica dos elementos químicos da corrente de gases no reator PYRO.

Elementos	(kg/h)
C	379,6731
H	25,4938
O	724,5915

Fonte: O próprio autor (2023).

Para o cálculo dos rendimentos da corrente de tar, é importante considerar os principais produtos que saem e suas frações mássicas, são eles:

Tabela 9.A – Vazão mássica dos produtos na corrente de tar reator PYRO.

Produtos	(wt%)
H ₂ O	0,7353
C ₂ H ₄ O ₂	0,0888
CH ₂ O ₂	0,0532
C ₇ H ₈ O ₂	0,0150
C ₆ H ₆ O ₂	0,0145
C ₃ H ₆ O ₂	0,0111
C ₈ H ₁₀ O ₃	0,0108
C ₅ H ₆ O ₂	0,0076
C ₄ H ₁₂ N ₂	0,0072
C ₇ H ₈ O ₃	0,0067
C ₇ H ₈ O	0,0057
C ₉ H ₁₀ O ₄	0,0051
C ₅ H ₆ O ₂	0,0046
C ₁₁ H ₁₄ O	0,0043
C ₅ H ₄ O ₂	0,0042
C ₄ H ₈ O ₂	0,0039
C ₄ H ₄ O ₂	0,0038
C ₁₀ H ₁₄ O ₃	0,0033
C ₇ H ₁₀ O ₂	0,0030
C ₉ H ₁₀ O ₂	0,0025
C ₅ H ₈ O ₃	0,0019
C ₆ H ₆ O	0,0019
C ₇ H ₈ O	0,0017
C ₈ H ₁₀ O ₂	0,0013
C ₁₁ H ₁₄ O ₃	0,0010
C ₆ H ₇ N	0,0007
C ₃ H ₆ O ₃	0,0005
C ₆ H ₈ O	0,0005

Adaptado de: Kataria *et al.* (2022).

A partir das equações abaixo, é possível obter os valores de cada um desses produtos:

$$Tar \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{Tar (wt\%)}{m_{entrada}} \quad (12.A)$$

$$H_2O \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{H_2O (wt\%)}{100} \cdot Tar \left(\frac{kg}{h} \right) \quad (13.A)$$

O mesmo cálculo é repetido para os outros produtos na corrente de Tar.

Com os dados dos pesos moleculares dos elementos químicos, também é obtido a contribuição em vazão mássica dos elementos na corrente de Tar na saída do reator PYRO, utilizando como base equações semelhantes as equações 9.A a 11.A.

Tabela 10.A – Vazão mássica dos elementos químicos da corrente de tar no reator PYRO.

Produtos	C (kg/h)	H (kg/h)	O (kg/h)	N (kg/h)
H2O	0,0000	111,5475	885,3169	0,0000
C2H4O2	48,1714	8,0849	64,1673	0,0000
CH2O2	18,8269	3,1598	50,1573	0,0000
C7H8O2	13,7527	1,3190	5,2341	0,0000
C6H6O2	12,8452	1,0779	5,7035	0,0000
C3H6O2	7,3434	1,2325	6,5213	0,0000
C8H10O3	9,1275	0,9575	4,5594	0,0000
C5H6O2	6,2950	0,6339	3,3541	0,0000
C4H12N2	5,2829	1,3300	0,0000	3,0804
C7H8O3	5,4504	0,5227	3,1115	0,0000
C7H8O	5,9870	0,5742	1,1393	0,0000
C9H10O4	4,0761	0,3801	2,4132	0,0000
C5H6O2	3,7944	0,3821	2,0218	0,0000
C11H14O	4,7608	0,5085	0,5765	0,0000
C5H4O2	3,5419	0,2378	1,8872	0,0000
C4H8O2	2,9134	0,4890	1,9404	0,0000
C4H4O2	2,9160	0,2447	1,9422	0,0000
C10H14O3	2,9454	0,3460	1,1770	0,0000
C7H10O2	2,6907	0,3226	1,0240	0,0000
C9H10O2	2,4543	0,2288	0,7265	0,0000
C5H8O3	1,3638	0,1831	1,0900	0,0000

C6H6O	1,9911	0,1671	0,4420	0,0000
C7H8O	1,8045	0,1731	0,3434	0,0000
C8H10O2	1,1833	0,1241	0,3940	0,0000
C11H14O3	0,9572	0,1022	0,3478	0,0000
C6H7N	0,7344	0,0719	0,0000	0,1427
C3H6O3	0,2598	0,0436	0,3460	0,0000
C6H8O	0,4777	0,0534	0,1061	0,0000

Fonte: O próprio autor (2023).

O cálculo da vazão mássica da corrente de char foi baseado nas análises imediata e elementar, usando as seguintes equações:

$$Carbono\ Fixo_{char} \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{Carbono\ Fixo_{entrada} (wt\%, dry\ basis)}{100} \cdot m_{entrada} \cdot \frac{(1 - Umidade_{entrada} (wt\%))}{100} \quad (14.A)$$

$$Material\ Volátil_{char} \left(\frac{kg}{h} \right) = C_{char} \left(\frac{kg}{h} \right) + H_{char} \left(\frac{kg}{h} \right) + N_{char} \left(\frac{kg}{h} \right) + S_{char} \left(\frac{kg}{h} \right) + O_{char} \left(\frac{kg}{h} \right) - Carbono\ Fixo_{char} \left(\frac{kg}{h} \right) \quad (15.A)$$

$$Cinzas_{char} \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{Cinzas_{entrada} (wt\%, dry\ basis)}{100} \cdot m_{entrada} \cdot \frac{(1 - Umidade_{entrada} (wt\%))}{100} \quad (16.A)$$

Tabela 11.A – Vazão mássica de carbono fixo, material volátil e cinzas na corrente de char do reator PYRO.

Elementos	(kg/h)
Carbono Fixo	74,4194
Material Volátil	1194,8168
Cinzas	75,8644

Fonte: O próprio autor (2023).

Com os dados dos pesos moleculares dos elementos químicos, também é obtido a contribuição em vazão mássica dos elementos na corrente de Char na saída do reator PYRO, utilizando como base equações abaixo.

$$C_{char} \left(\frac{kg}{h} \right) = C_{entrada} \left(\frac{kg}{h} \right) - C_{gases} \left(\frac{kg}{h} \right) - C_{tar} \left(\frac{kg}{h} \right) \quad (17.A)$$

$$H_{char} \left(\frac{kg}{h} \right) = H_{entrada} \left(\frac{kg}{h} \right) - H_{gases} \left(\frac{kg}{h} \right) - H_{tar} \left(\frac{kg}{h} \right) \quad (18.A)$$

$$N_{char} \left(\frac{kg}{h} \right) = N_{entrada} \left(\frac{kg}{h} \right) - N_{tar} \left(\frac{kg}{h} \right) \quad (19.A)$$

$$S_{char} \left(\frac{kg}{h} \right) = S_{entrada} \left(\frac{kg}{h} \right) \quad (20.A)$$

$$O_{char} \left(\frac{kg}{h} \right) = O_{entrada} \left(\frac{kg}{h} \right) - O_{gases} \left(\frac{kg}{h} \right) - O_{tar} \left(\frac{kg}{h} \right) \quad (21.A)$$

Tabela 12.A – Vazão mássica dos elementos químicos da corrente de char no reator PYRO.

Elementos	(kg/kmol)
C	1175,5213
H	72,7299
N	9,0861
S	3,8466
O	8,0521

Fonte: O próprio autor (2023).

As equações a seguir representam o cálculo das frações mássicas dos itens da análise imediata e elementar em base seca.

$$Carbono\ Fixo_{char}(wt\%,\ dry\ basis) = \frac{Carbono\ Fixo_{char} \left(\frac{kg}{h} \right)}{\left[C \left(\frac{kg}{h} \right) + H \left(\frac{kg}{h} \right) + N \left(\frac{kg}{h} \right) + S \left(\frac{kg}{h} \right) + O \left(\frac{kg}{h} \right) \right]_{char} + cinzas_{char} \left(\frac{kg}{h} \right)} \cdot 100 \quad (22.A)$$

$$Material\ Volátil_{char}(wt\%,\ dry\ basis) = \frac{Material\ Volátil_{char} \left(\frac{kg}{h} \right)}{\left[C \left(\frac{kg}{h} \right) + H \left(\frac{kg}{h} \right) + N \left(\frac{kg}{h} \right) + S \left(\frac{kg}{h} \right) + O \left(\frac{kg}{h} \right) \right]_{char} + cinzas_{char} \left(\frac{kg}{h} \right)} \cdot 100 \quad (23.A)$$

$$Cinzas_{char}(wt\%,\ dry\ basis) = \frac{Cinzas_{char} \left(\frac{kg}{h} \right)}{\left[C \left(\frac{kg}{h} \right) + H \left(\frac{kg}{h} \right) + N \left(\frac{kg}{h} \right) + S \left(\frac{kg}{h} \right) + O \left(\frac{kg}{h} \right) \right]_{char} + cinzas_{char} \left(\frac{kg}{h} \right)} \cdot 100 \quad (24.A)$$

$$C_{char}(wt\%,\ dry\ basis) = \frac{C_{char} \left(\frac{kg}{h} \right)}{\left[C \left(\frac{kg}{h} \right) + H \left(\frac{kg}{h} \right) + N \left(\frac{kg}{h} \right) + S \left(\frac{kg}{h} \right) + O \left(\frac{kg}{h} \right) \right]_{char} + cinzas_{char} \left(\frac{kg}{h} \right)} \cdot 100 \quad (25.A)$$

$$H_{char}(wt\%,\ dry\ basis) = \frac{H_{char} \left(\frac{kg}{h} \right)}{\left[C \left(\frac{kg}{h} \right) + H \left(\frac{kg}{h} \right) + N \left(\frac{kg}{h} \right) + S \left(\frac{kg}{h} \right) + O \left(\frac{kg}{h} \right) \right]_{char} + cinzas_{char} \left(\frac{kg}{h} \right)} \cdot 100 \quad (26.A)$$

$$N_{char}(wt\%,\ dry\ basis) = \frac{N_{char} \left(\frac{kg}{h} \right)}{\left[C \left(\frac{kg}{h} \right) + H \left(\frac{kg}{h} \right) + N \left(\frac{kg}{h} \right) + S \left(\frac{kg}{h} \right) + O \left(\frac{kg}{h} \right) \right]_{char} + cinzas_{char} \left(\frac{kg}{h} \right)} \cdot 100 \quad (27.A)$$

$$S_{char}(wt\%,\ dry\ basis) = \frac{S_{char} \left(\frac{kg}{h} \right)}{\left[C \left(\frac{kg}{h} \right) + H \left(\frac{kg}{h} \right) + N \left(\frac{kg}{h} \right) + S \left(\frac{kg}{h} \right) + O \left(\frac{kg}{h} \right) \right]_{char} + cinzas_{char} \left(\frac{kg}{h} \right)} \cdot 100 \quad (28.A)$$

$$O_{char}(wt\%,\ dry\ basis) = \frac{O_{char} \left(\frac{kg}{h} \right)}{\left[C \left(\frac{kg}{h} \right) + H \left(\frac{kg}{h} \right) + N \left(\frac{kg}{h} \right) + S \left(\frac{kg}{h} \right) + O \left(\frac{kg}{h} \right) \right]_{char} + cinzas_{char} \left(\frac{kg}{h} \right)} \cdot 100 \quad (29.A)$$

Tabela 13.A – Fração molar dos elementos na corrente de char do reator PYRO.

Elementos	(wt%, dry basis)
Carbono Fixo	5,5326
Material Volátil	88,8273
Cinzas	5,6401
C	87,3928
H	5,4070
N	0,6755
S	0,2860
O	0,5986

Fonte: O próprio autor (2023).

E por fim, para calcular os rendimentos de todos os produtos e de cada uma das três correntes (gases, tar e char), é seguido a equação 30.A.

$$Rendimento(wt\%) = \frac{Produto \left(\frac{kg}{h} \right)}{m_{saída}} \quad (30.A)$$

Tabela 14.A – Rendimentos dos produtos no reator PYRO.

Produtos	Rendimento (%)
Biochar	0,340000
CO	0,081000
CO2	0,201000
H2	0,003000
CH4	0,015000
H2O	0,0000
C2H4O2	48,1714
CH2O2	18,8269
C7H8O2	13,7527
C6H6O2	12,8452
C3H6O2	7,3434
C8H10O3	9,1275
C5H6O2	6,2950

C4H12N2	5,2829
C7H8O3	5,4504
C7H8O	5,9870
C9H10O4	4,0761
C5H6O2	3,7944
C11H14O	4,7608
C5H4O2	3,5419
C4H8O2	2,9134
C4H4O2	2,9160
C10H14O3	2,9454
C7H10O2	2,6907
C9H10O2	2,4543
C5H8O3	1,3638
C6H6O	1,9911
C7H8O	1,8045
C8H10O2	1,1833
C11H14O3	0,9572
C6H7N	0,7344
C3H6O3	0,2598
C6H8O	0,4777

Fonte: O próprio autor (2023).

**APÊNDICE B – CONFIGURAÇÕES DOS EQUIPAMENTOS E CARACTERIZAÇÃO
DAS CORRENTES DA SIMULAÇÃO DA PLANTA DE PIRÓLISE NO SOFTWARE
ASPEN PLUS**

Tabela 1. B – Caracterização das correntes de entrada do processo de pirólise.

ASPEN PLUS - CORRENTE	CORRENTE - ID	DESCRIÇÃO
MATERIAL	SB	Corrente de biomassa original
	Stream Class	MIXNCPSD
	Temperature	25 °C
	Pressure	1,01 bar
	Feed	100 tonne/day (biomassa)
	Component Attribute	Elementar, Imediata e Poder Calorífico
MATERIAL	SB2	Corrente de biomassa
MATERIAL	SB3	Corrente de biomassa
MATERIAL	SB4	Corrente de biomassa
MATERIAL	SB5	Corrente de biomassa
MATERIAL	SB6	Corrente de biomassa
MATERIAL	AIR1	Corrente de ar original para a secagem de biomassa
	Temperatura	25 °C
	Pressão	1,01 bar
	Feed	17000 kg/h (N ₂ - 0.79, O ₂ - 0.21)
MATERIAL	AIR-HOT	Corrente de ar quente para a secagem de biomassa
MATERIAL	H2O	Corrente de água que passa pelo secador
MATERIAL	N2	Corrente de ar original para a secagem de biomassa
	Temperatura	25 °C
	Pressão	1,25 bar
	Feed	1000 kg/h (N ₂)
MATERIAL	N2-HOT	Corrente de nitrogênio original para a fluidização da biomassa
MATERIAL	BIOMASS	Corrente de biomassa
MATERIAL	GASPROD	Corrente de gases produzidos da fluidização
MATERIAL	SOLIDPRO	Corrente de sólidos produzidos da fluidização
MATERIAL	PP	Corrente de produtos originais da reação de pirólise
MATERIAL	CHAR	Corrente de carvão

MATERIAL	VF	Corrente de gases e líquidos produzidos na reação de pirólise
MATERIAL	GASES	Corrente de gases para a combustão
MATERIAL	FG	Corrente de gases para serem aquecidos
MATERIAL	TAR	Corrente de alcatrão

Fonte: O próprio autor (2023).

Tabela 2.B – Configurações dos equipamentos do processo de pirólise.

Aspen Plus - Bloco	Bloco - ID	Descrição
CRUSHER	CRUSHER1	Moedor de biomassa
	Crusher Type	Jaw
	Open-side setting	200 mm
	Closed-side setting	50 mm
	Q-parameter	0.05
	Minimum fragment size	40 mm
	Grindability - Handgrove	10
	Grindability Index - NCPD	
MIXER	MIXER	Misturador dos diferentes tamanhos de biomassa
SCREEN	SCREEN	Peneira
	Selection function	Whiten
	Cut size	2 mm
	Separation sharpness	4
CRUSHER	CRUSHER2	Moedor de biomassa
	Crusher Type	Cone
	Closed-side setting	3 mm
	Alpha1 parameter	0.5
	Alpha2 parameter	1.2
	n parameter	1
	Q-parameter	0.1
	Minimum fragment size	1 mm
	Grindability - Handgrove	10
	Grindability Index - NCPD	
DRYER	DRYER	Secador de biomassa
	Operation model	Continuos
	Lenght	4 meter
	Solids residence time	1 min
	Drying curve - solids moisture content basis	Wet
	Critical solids moisture content	0.05
	Equilibrium solids moisture content	0.0407
	Drying curve shape factor	0.5
HEATER	HE1	Trocador de calor para o ar
	Temperature	120 °C
	Pressure	1,01 bar

HEATER	HE2	Trocador de calor para o nitrogênio
	Temperature	300 °C
	Pressure	1,25 bar
FLUIDBED	FLUIDBED	Reator de leito fluidizado borbulhante
	Specify bed mass	6189,59
	Voidage at minimum fluidization	0.5
	Geldart classification	Geldart B
	MFV	Wen & Yu
	TDH Model	Chan and Knowlton
	Elutriation Model	Tosirin & Geldart
	Operation - specify temperature	150 °C
	Geometry - Height	8 meter
	Geometry - Solids discharge location	0.1
	Geometry - Cross section	Circular
	Geometry - Constant diameter	1.5 meter
	Gas distributor - Type	Perforated plate
	Gas distributor - Number of orificies	6000
	Gas distributor - Orifice diameter	3 mm
	Gas distributor - Specify orifice discharge coefficient	0.8
RYield	PYRO	Reator de rendimento para simular a cinética da reação
	Temperature	500 °C
	Pressure (bar)	1,01 °C
SSplit	CHAR-SEP	Separador da corrente do CHAR
	Split fraction	Mixed - 0
	Split fraction	NCPSD - 1
Sep	LV-SEP	Separador das correntes de Tar e Gases
	Outlet stream	Tar
	Substream	Mixed
RGibbs	G-COMB	Reator de combustão dos gases
	Calculation option	Calculate phase equilibrium and chemical equilibrium
	Temperature	200 °C
	Pressure	2 bar
	Products	Identify possible products

Fonte: O próprio autor (2023).

Tabela 3.B – Caracterização das correntes de saída do processo de pirólise.

	Unidade	SB2	SB3	SB4	SB5	SB6	AIR-HOT
Temperature	°C	25	25	25	25	25	120
Pressure	bar	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Mass vapor fraction	-	0	0	0	0	0	1
Mass liquid fraction	-	0	0	0	0	0	0
Mass solid fraction	-	1	1	1	1	1	0
Mass enthalpy	MJ·kg ⁻¹	-7,99162	-7,99162	-7,99162	-7,99162	-7,99162	0,0965511
Mass density	kg·m ³	1274,99	1274,99	1274,99	1274,99	1274,99	0,888429
Enthalpy flow	MW	-9,24957	-21,976	-12,7265	-12,7265	-9,24951	0,455936
Mass flows	kg·h ⁻¹	4166,67	9899,59	5732,95	5732,92	4166,64	17000
N2	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	13430
O2	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	3570
H2O	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
BIOMASS	kg·h ⁻¹	4166,67	9899,59	5732,95	5732,92	4166,64	0
BIOCHAR	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
CO	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
CO2	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
H2	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
CH4	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
FORMI-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
ACETI-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
ACETO-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
METHY-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
3-HYD-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
FURFU-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
2-MET-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
FURFU-02	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
METHY-02	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
2(5H)-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
1:3-C-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
3-MET-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
PHENO-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
O-CRE-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
P-CRE-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
P-MET-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
1:3-P-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
5-MET-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
4-MET-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
1:2-B-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
3-MET-02	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
4-ETH-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
SYRIN-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
METHY-03	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
3-(2—01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
(E)-2-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
BENZA-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
NO	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
NO2	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
C	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
	Unidade	H2O	N2-HOT	BIOMASS	GASPROD	SOLIDPRO	PP
Temperature	°C	69,9781	300	80,0246	150	150	550
Pressure	bar	1,01	1,25	1,01	0,905692	1,21082	1
Mass vapor fraction	-	1	1	0	0,999869	0	0,66
Mass liquid fraction	-	0	0	0	0	0	0
Mass solid fraction	-	0	0	1	0,000131126	1	0,34
Mass enthalpy	MJ·kg ⁻¹	-0,0768241	0,288785	-7,57344	0,129246	-7,41969	-5,17518
Mass density	kg·m ³	1,01263	0,734352	1274,99	0,720902	1274,99	0,560897
Enthalpy flow	MW	-0,366126	0,0802181	-8,43564	0,0359065	-8,26411	-7,2019
Mass flows	kg·h ⁻¹	17156,8	1000	4009,84	1000,13	4009,71	5009,84
N2	kg·h ⁻¹	13430	1000	0	1000	0	0
O2	kg·h ⁻¹	3570	0	0	0	0	0
H2O	kg·h ⁻¹	156,797	0	0	0	0	1326,16
BIOMASS	kg·h ⁻¹	0	0	4009,84	0,131143	4009,71	0
BIOCHAR	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	1703,35

CO	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	405,797
CO2	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	1006,98
H2	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	15,0295
CH4	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	75,1476
FORMI-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	160,205
ACETI-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	95,9736
ACETO-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	27,0131
METHY-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	26,1113
3-HYD-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	20,0845
FURFU-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	19,4833
2-MET-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	13,6819
FURFU-02	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	12,8953
METHY-02	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	12,0837
2(5H)-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	10,2451
1:3-C-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	9,13795
3-MET-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	8,2462
PHENO-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	7,77528
O-CRE-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	7,53981
P-CRE-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	7,10897
P-MET-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	6,78834
1:3-P-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	5,94668
5-MET-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	5,37055
4-MET-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	4,53391
1:2-B-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	3,50689
3-MET-02	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	3,45679
4-ETH-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	3,08606
SYRIN-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	2,26445
METHY-03	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	1,87368
3-(2—01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	1,26248
(E)-2-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0,861693
BENZA-01	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0,8466663
NO	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
NO2	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
C	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	0
	Unidade	CHAR	VF	GASES	FG	TAR	
Temperature	°C	550	550	550	200	550	
Pressure	bar	1	1	1	2	1	
Mass vapor fraction	-	0	1	1	1	1	
Mass liquid fraction	-	0	0	0	0	0	
Mass solid fraction	-	1	0	0	0	0	
Mass enthalpy	MJ·kg ⁻¹	1,58334	-8,65685	-6,61148	-5,84625	-10,3615	
Mass density	kg·m ³	1328,02	0,370245	0,443416	1,29834	0,325567	
Enthalpy flow	MW	0,749161	-7,95106	-2,76021	-2,44073	-5,19097	
Mass flows	kg·h ⁻¹	1703,35	3306,5	1502,95	1502,95	1803,54	
N2	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	
O2	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	
H2O	kg·h ⁻¹	0	1326,16	0	303,089	1326,16	
BIOMASS	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0	
BIOCHAR	kg·h ⁻¹	1703,35	0	0	0	0	
CO	kg·h ⁻¹	0	405,797	405,797	1139,46	0	
CO2	kg·h ⁻¹	0	1006,98	1006,98	60,4071	0	
H2	kg·h ⁻¹	0	15,0295	15,0295	0	0	
CH4	kg·h ⁻¹	0	75,1476	75,1476	0	0	
FORMI-01	kg·h ⁻¹	0	160,205	0	0	160,205	
ACETI-01	kg·h ⁻¹	0	95,9736	0	0	95,9736	
ACETO-01	kg·h ⁻¹	0	27,0131	0	0	27,0131	
METHY-01	kg·h ⁻¹	0	26,1113	0	0	26,1113	
3-HYD-01	kg·h ⁻¹	0	20,0845	0	0	20,0845	
FURFU-01	kg·h ⁻¹	0	19,4833	0	0	19,4833	
2-MET-01	kg·h ⁻¹	0	13,6819	0	0	13,6819	
FURFU-02	kg·h ⁻¹	0	12,8953	0	0	12,8953	
METHY-02	kg·h ⁻¹	0	12,0837	0	0	12,0837	
2(5H)-01	kg·h ⁻¹	0	10,2451	0	0	10,2451	
1:3-C-01	kg·h ⁻¹	0	9,13795	0	0	9,13795	
3-MET-01	kg·h ⁻¹	0	8,2462	0	0	8,2462	
PHENO-01	kg·h ⁻¹	0	7,77528	0	0	7,77528	

O-CRE-01	kg·h ⁻¹	0	7,53981	0	0	7,53981
P-CRE-01	kg·h ⁻¹	0	7,10897	0	0	7,10897
P-MET-01	kg·h ⁻¹	0	6,78834	0	0	6,78834
1:3-P-01	kg·h ⁻¹	0	5,94668	0	0	5,94668
5-MET-01	kg·h ⁻¹	0	5,37055	0	0	5,37055
4-MET-01	kg·h ⁻¹	0	4,53391	0	0	4,53391
1:2-B-01	kg·h ⁻¹	0	3,50689	0	0	3,50689
3-MET-02	kg·h ⁻¹	0	3,45679	0	0	3,45679
4-ETH-01	kg·h ⁻¹	0	3,08606	0	0	3,08606
SYRIN-01	kg·h ⁻¹	0	2,26445	0	0	2,26445
METHY-03	kg·h ⁻¹	0	1,87368	0	0	1,87368
3-(2—01	kg·h ⁻¹	0	1,26248	0	0	1,26248
(E)-2-01	kg·h ⁻¹	0	0,861693	0	0	0,861693
BENZA-01	kg·h ⁻¹	0	0,84663	0	0	0,84663
NO	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0
NO2	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0
C	kg·h ⁻¹	0	0	0	0	0

Fonte: O próprio autor (2023).

APÊNDICE C – RESULTADOS DO EFEITO DO TAMANHO DA PARTÍCULA NA TAXA DE AQUECIMENTO DAS PARTÍCULAS DE BIOMASSA NO REATOR FLUIDBED

Figura 30 - Números de partículas no leito a uma faixa de temperatura de 450-650°C para a distribuição do tamanho das partículas de 200 mm.

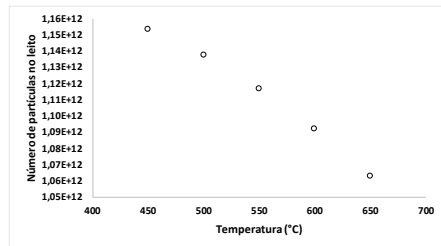


Figura 31 - Números de partículas no leito a uma faixa de temperatura de 450-650°C para a distribuição do tamanho das partículas de 300 mm.

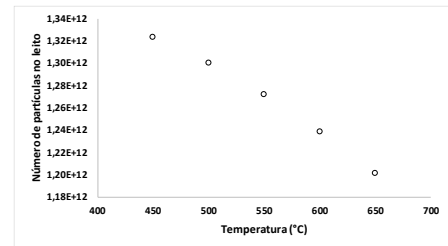


Figura 32 - Retenção de sólidos no leito a uma faixa de temperatura de 450-650°C para a distribuição do tamanho das partículas de 200 mm.

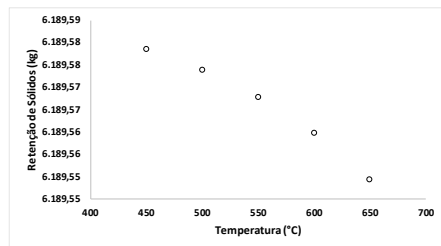


Figura 33 - Retenção de sólidos no leito a uma faixa de temperatura de 450-650°C para a distribuição do tamanho das partículas de 300 mm.

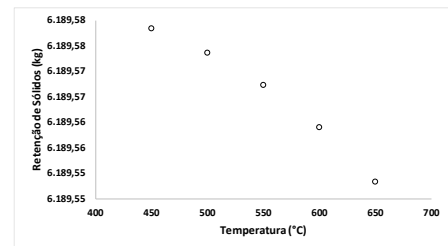


Figura 34 - Área de superfície das partículas no leito a uma faixa de temperatura de 450-650°C para a distribuição do tamanho das partículas de 200 mm.

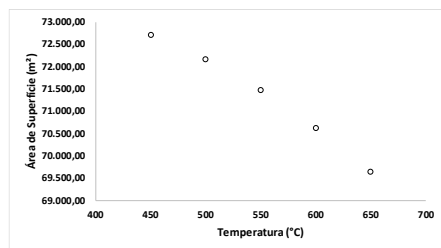


Figura 35 - Área de superfície das partículas no leito a uma faixa de temperatura de 450-650°C para a distribuição do tamanho das partículas de 300 mm.

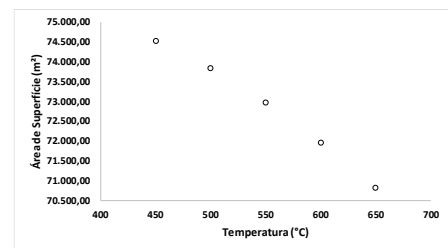


Figura 36 - Números de partículas no leito a uma variação de calor fornecido para a distribuição do tamanho das partículas de 200 mm.

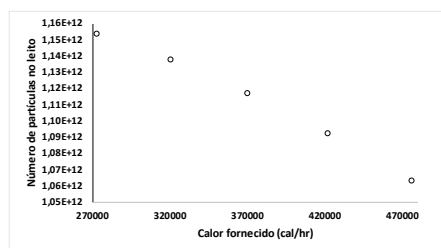
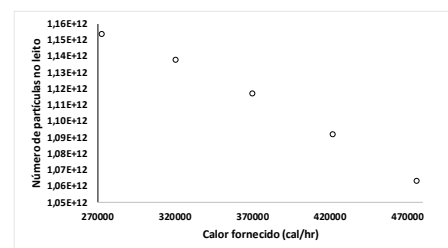


Figura 37 - Números de partículas no leito a uma variação de calor fornecido para a distribuição do tamanho das partículas de 300 mm.



Fonte: O próprio autor (2023).