CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI

BRUNA BERTONI GIRON

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE DE RESÍDUO LIGNOCELULÓSICO PARA PRODUÇÃO DE INSUMOS QUÍMICOS

São Bernardo do Campo

2016

BRUNA BERTONI GIRON

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE DE RESÍDUO LIGNOCELULÓSICO PARA PRODUÇÃO DE INSUMOS QUÍMICOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário FEI, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, orientada pelo Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos.

São Bernardo do Campo

2016

Bertoni Giron, Bruna.
Simulação do processo de pirólise de resíduo lignocelulósico para produção de insumos químicos / Bruna Bertoni Giron. São Bernardo do Campo, 2016.
62 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos.

1. Resíduos. 2. Biomassa. 3. Pirólise. I. Gonçalves dos Santos, Ronaldo, orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

centro universitário FEI

Mestrado

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Química

PGQ-10

Aluno: Bruna Bertoni Giron **Matrícula:** 414303-8

Título do Trabalho: Simulação do processo de pirólise de resíduo lignocelulósico para produção de insumos químicos.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos

Data da realização da defesa: 22/09/2016

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, 22 / 09 / 2016.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos Ass.: _____

Prof.ª Dr.ª Adriana Célia Lucarini Ass.: _____

Prof. Dr. Alexandre Keiji Tashima Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

_____

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Aos meus filhos, Gabriel e Alice, meu marido Marcio e minha família que sempre me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu marido Marcio, pelo apoio incondicional, pela ajuda e paciência durante esse período, por acreditar que daria certo e muitas vezes me fazer acreditar nisso. Com certeza sem você isso não teria se concretizado.

Aos meus filhos, Gabriel e Alice, por me fazerem buscar a melhor parte de mim todos os dias, e por me fazerem querer ser o melhor exemplo na vida de vocês.

À minha irmã, Leila, por ser minha fonte inspiradora de força e coragem para atingir meus objetivos.

Aos meus pais, Aigor e Fatima, por me apoiarem e me ensinarem o valor e a importância do estudo para a minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos, por todos os ensinamentos, entusiasmo com o tema e tempo dedicado.

Ao corpo docente do programa de Mestrado de Engenharia Química da FEI, por dividirem seu conhecimento de forma dão bela e dedicada.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e ao Centro Universitário da FEI pela concessão da bolsa de estudos durante todo o período de realização desse mestrado.

E por fim agradeço a Deus por me fazer superar os obstáculos e alcançar meus objetivos.

“Cada sonho que você deixa para trás, é um pedaço do seu futuro que deixa de existir.” (Steve Jobs)

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo desenvolver um processo para produção de insumos químicos, baseado na pirólise rápida de resíduos lignocelulósicos proveniente da madeira, utilizando simulação composicional elementar através do software PRO/II®. O processo utiliza o conceito de biorrefinaria, onde uma unidade de pirólise rápida é acoplada a um processo de separação. O processo de modelagem foi divido em três etapas principais: pré-tratamento, pirólise e separação. O processo de pirólise foi desenvolvido com base no modelo cinético clássico de multiplas etapas e no conceito de Diebold para a produção de celulose ativa. A cinética da reação foi ajustada a partir de dados experimentais disponíveis na literatura. A fim de analisar as melhores condiçoes de processo, foram variados a porcentagem de umidade na biomassa e a temperatura de reação de pirólise. O resultado confirmou o comportamento dos dados encontrados na literatura, mostrando que o processo pode ser reproduzidos em ambiente virtual, facilitando a análise de dados, a comparação de estudos de casos e economia no tempo de execução desse processo complexo.

Palavras-chave: Resíduo. Biomassa. Pirólise. Biorrefinaria.

ABSTRACT

The present study aimed to develop a process for the production of chemical raw materials, based on fast pyrolysis of wood lignocellulosic residues, by elementary compositional simulation through the software PRO/II®. The process was based on biorefinery concept, consisting in a fast pyrolysis unit coupled to a separation process. The modeling process was divided into three main steps: pretreatment, pyrolysis and separation. The pyrolysis process was developed based on classical kinetic model for multiple steps conversion and on Diebold´s concept for active cellulose production. The kinetics of the reaction was adjusted according to experimental data available in the literature. In order to evaluate the influence and the best process conditions, biomass moisture percentage on feed and reaction temperature of pyrolysis were changed. The result confirmed the behavior described in the literature, showing that the process can be reproduced in virtual environment, facilitating the analysis of data and saving execution time of the complex process.

Keywords: Residue. Biomass. Pyrolysis. Biorefinery.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Tipos de resíduos de madeira. 16
Figura 2 - Rotas de conversão da biomassa. 17
Figura 3 - Esquemático da estrutura da celulose. 18
Figura 4 - Esquemático das possíveis estruturas da hemicelulose. 18
Figura 5 - Esquemático da estrutura da lignina. 19
Figura 6 - Processos de conversão de biomassa, produtos e aplicações. 22
Figura 7 - Processo de conversão de bio-óleo e possíveis produtos. 23
Figura 8 - Principais aplicações do gás de síntese. 25
Figura 9 – Atratividade comercial de tecnologias de pirólise rápida. 26
Figura 10 - Esquemático de pirólise ablativa. 28
Figura 11 - Reação global proposta por Diebold (1994). 29
Figura 12 – Conversão de celulose através da reação de pirólise como função da temperatura. 30
Figura 13 - Representação do conceito de biorrefinaria. 31
Figura 14 - Refinaria de petróleo versus biorrefinaria. 32
Figura 15: Estrutura do 5-hidroximetilfurfural (HMF). 35
Figura 16 - Estrutura do 1,3-cilcopentadione. 35
Figura 17 - Estrutura do 2-metoxi-4-vinilfenol. 36
Figura 18 - Estrutura do levoglucosan. 36
Figura 19 - Estrutura do 4-hidroxi-3-metoxicinamaldeído. 36
Figura 20 - Estrutura do 2-metoxi-4-propil-fenol. 37
Figura 21 - Diagrama de blocos representando o processo proposto. 38
Figura 22 - Diagrama de processo para modelagem da pirólise. 39
Figura 23 – Equação da curva para obtenção dos coeficientes para o modelo Clássico. 45
Figura 24 – Efeito da unidade da biomassa sobre a composição dos produtos finais 48
Figura 25 – Conversão da celulose ativa em produtos químicos com variação da temperatura de reação. 50
Figura 26 – Efeito da temperatura de reação na composição dos produtos finais. 51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção brasileira de resíduos agrícolas e industriais em 2010. 15
Tabela 2 - Composição química de biomassa lignocelulósica. 17
Tabela 3 - Composição elementar da madeira (em porcentagem mássica) e respectivas porcentagens de umidade em relação à massa seca de resíduo. 21
Tabela 4 - Comparativo de PCS medido e calculado 22
Tabela 5 - Principais componentes do bio-óleo. 33
Tabela 6 - Composição elementar média (em porcentagem mássica) e teor médio de umidade em relação à massa seca de resíduo de madeira. 40
Tabela 7 - Parâmetros de configuração da corrente BIOMASSA. 41
Tabela 8 - Parâmetros de configuração do SECADOR. 41
Tabela 9 - Parâmetros de configuração do trocador AQUECEDOR. 41
Tabela 10 - Parâmetros de configuração do reator ATIVACAO. 42
Tabela 11 - Composição de produtos obtidos da pirólise rápida não catalítica de resíduos de madeira. 43
Tabela 12 - Dados experimentais de referência para composição das fases após o processo de pirólise rápida. 44
Tabela 13 - Parâmetros de configuração do reator PIROLISE. 45
Tabela 14 - Parâmetros de configuração do SEPARADOR. 46
Tabela 15 - Parâmetros de configuração do CONDENSADOR. 46
Tabela 16 - Parâmetros de configuração do vaso FLASH_1. 47
Tabela 17 - Parâmetros de configuração do vaso FLASH_2. 47
Tabela 18 - Resultados obtidos para secagem da biomassa. 49
Tabela 19 - Resultados obtidos no REATOR_PIRO1 50
Tabela 20 - Resultados obtidos no reator PIROLISE. 52
Tabela 21 - Resultado obtido no vaso CONDENSADOR. 53
Tabela 22 - Resultado obtido no vaso SEPARADOR. 54
Tabela 23 – Dados composicionais da corrente BIO-OLEO. 55
Tabela 24 – Composição das correntes de saída dos vasos FLASH_1 e FLASH_2. 56

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA **11**
2 OBJETIVO **13**
3 REVISÃO BIBIOGRÁFICA **14**
3.1 RESÍDUOS DE BIOMASSA 14
3.2 REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA BIOMASSA 16
3.2.1 Estrutura da Biomassa **17**
3.2.2 Conteúdo energético **19**
3.3 CONVERSÃO DE RESÍDUOS EM INSUMOS QUÍMICOS E COMBUSTÍVEIS22
3.4 PIRÓLISE DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO 25
3.4.1 Pirólise rápida **25**
3.4.2 Tecnologia de degradação térmica **26**
3.4.3 Modelos cinéticos propostos **28**
3.5 PRODUÇÃO INTEGRADA DE BIOPRODUTOS 30
3.6 OBTENÇÃO DOS INSUMOS QUÍMICOS 34
4 METODOLOGIA **38**
4.1 MODELAGEM DO PROCESSO 38
4.1.1 Pré-tratamento **40**
4.1.2 Pirólise rápida **41**
4.1.3 Separação **46**
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO **48**
5.1 MODELAGEM DA PIRÓLISE DA BIOMASSA 48
5.1.1 Pré-tratamento **48**
5.1.2 Pirólise rápida **49**
5.1.3 Separação **54**
6 CONCLUSÃO **57**
REFERÊNCIAS **58**

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A busca por processos sustentáveis e pela correta disposição para os resíduos tem se tornado cada vez mais imprescindível em todos os ramos da indústria devido ao avanço de programas para redução do uso de combustíveis fósseis, à agenda de programas de alterações climáticas por consequência do efeito estufa e à procura por alternativas renováveis de energia. Pesquisas envolvendo conversão de resíduos da biomassa, especialmente para a produção de combustíveis, tem se destacado nos últimos anos. Adicionalmente, recentes estudos mostram resultados que sugerem rotas eficientes de conversão da biomassa em produtos químicos de alto valor agregado.

A biomassa é um recurso renovável proveniente da atividade florestal, da agropecuária, de culturas agrícolas, de plantas aquáticas, do processamento de alimentos e seus resíduos (YAMAN, 2004). De acordo com o Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do IBAMA, cerca de 50 milhões de metros cúbico de madeira em tora extraída anualmente na região amazônica produzem apenas 20 milhões de metros de madeira serrada, sendo a diferença entre esses valores resíduos gerados e desperdiçados durante os processamentos primários e secundários nas serrarias. (Ministério do Meio Ambiente, 2014).

Tem sido constatado que o resíduo proveniente da biomassa possui elevado percentual de material lignocelulósico, sobretudo lignina, celulose e hemicelulose, que possui grande conteúdo energético.

A conversão da biomassa para reaproveitamento pode ser realizada através de processos de degradação térmica, tais como pirólise e gaseificação, de acordo com o produto final desejado. Pirólise é um processo de tratamento térmico que resulta na produção de carvão e produtos líquidos e gasosos (MASCHIO et al., 1992). Trata-se de um método de degradação térmica conduzida na ausência de oxigênio e a elevadas temperaturas, onde é possível a cisão da estrutura molecular da matéria orgânica em moléculas menores. A pirólise pode ser classificada como lenta, rápida, catalítica, atmosférica e a vácuo (MARTÍNEZ et al., 2013), de acordo com a taxa de aquecimento e tempo de residência. Para produção de produtos químicos de alto valor agregado, tem sido constatado que a tecnologia de pirólise rápida é mais eficiente, pelo fato de que elevadas taxas de aquecimento favorecem a formação de produto líquido (BRIDGWATER, 2006). Estudos realizados por Peters et al. (2015) e Diebold (1994) reforçam essa constatação.

Estudos experimentais do processo de pirólise envolvem grandes dimensões e consomem longos períodos de tempo. O uso de *software* de simulação pode ser classificado como uma das formas mais eficazes para estudar o processo por permitir que se trabalhe ambiente virtual, sem as despesas e atrasos gerados com testes realizados em ambiente real. Simuladores são ferramentas úteis e tornam a concepção do processo mais eficiente durante a fase de projeto, reduzem o tempo da análise de dados em diversos cenários e minimizam os impactos ambientais e econômicos durante a operação.

Com base nesse cenário, o presente trabalho apresenta um estudo sobre a conversão térmica de resíduos lignocelulósicos através do processo de pirólise rápida, sob um ponto de vista do conceito de biorrefinaria, visando à obtenção de insumos químicos de valor agregado. A cadeia do processo é constituída da planta de pirólise rápida e do sistema de recuperação, formado por uma sequência de vasos *flash* para a separação dos componentes. O processo foi simulado e analisado através do software comercial PRO/II®, variando parâmetros operacionais da simulação, como teor de umidade na biomassa e temperatura de reação. O estudo descreve um modelo de sistema de pirólise para investigação dos efeitos de parâmetros do processo sobre a conversão do resíduo em insumos químicos de alto valor agregado. Desta forma, este trabalho apresenta fluxograma de processo, descrição e identificação de parâmetros, operações unitárias e equipamentos e avaliação das condições de processos para adequada conversão de resíduos lignocelulósico. Os resultados mostram concordância com dados experimentais da literatura, mostrando que a produção de insumos químicos de alto valor agregado e vasta aplicação industrial pode ser obtida através da pirólise rápida. Além disso, essa investigação contribui com propostas que buscam soluções para uma disposição final lucrativa e sustentável de resíduos.

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma cadeia de processo para produção de insumos químicos de alto valor agregado, baseada na pirólise rápida de resíduo lignocelulósico, utilizando simulação no software PRO/II®. O processo utiliza modelo reacional descrito pela cinética química da conversão múltiplas etapas da celulose para predizer a produção de insumos químicos e uma etapa de separação dos produtos finais.

O estudo tem como objetivo secundário analisar o efeito da umidade na biomassa alimentada ao processo e da temperatura de reação na composição final dos insumos químicos gerados.

3 REVISÃO BIBIOGRÁFICA

Embora o conceito seja abrangente, a biomassa pode ser definida como um recurso renovável proveniente da atividade florestal, da agropecuária, de culturas agrícolas, de plantas aquáticas, do processamento de alimentos e seus resíduos (YAMAN, 2004), constituído de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, sendo que alguns tipos também podem apresentar enxofre e cinzas em sua composição (LORA; ANDRADE, 2009).

Grande parte da biomassa é constituída essencialmente por material lignocelulósico, estando presente em grandes quantidades em países com intensa atividade agrícola e agroindustrial. Exemplos de materiais lignocelulósicos são madeiras e espécies herbáceas, resíduo de madeira, bagaços, plantas aquáticas e algas, resíduos da indústria de papel e celulose, da atividade agrícola, de processamento de alimentos, dentre outros (YAMAN, 2004).

3.1 RESÍDUOS DE BIOMASSA

Segundo o Balanço Energético Nacional, em 2014, a oferta interna de energia no Brasil foi de 305 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (TEP). Fontes renováveis de energia naquele ano foram responsáveis por 39,4 % deste montante, sendo 15,8% de biomassa de cana de açúcar e 11,5% de fontes hidroelétricas. A energia produzida por essa biomassa e consumida nas indústrias representou 18,5% do total de 87 milhões de TEP, enquanto nos transportes foi de apenas 2,4% do total. Esses dados mantêm o potencial da biomassa na matriz energética brasileira entre as maiores do mundo (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2015).

A intensa atividade agrícola e agroindustrial envolvendo a biomassa resulta na geração excessiva de resíduos. Devido à natureza da atividade, grandes perdas e desperdícios se tornam inerentes ao processo. Em algumas culturas, como milho e soja, a produção de resíduos pode superar a produção efetiva do produto (*vide* Tabela 1). Isso se deve principalmente à diferença entre o peso do produto e dos resíduos gerados.

Tabela 1 - Produção brasileira de resíduos agrícolas e industriais em 2010.

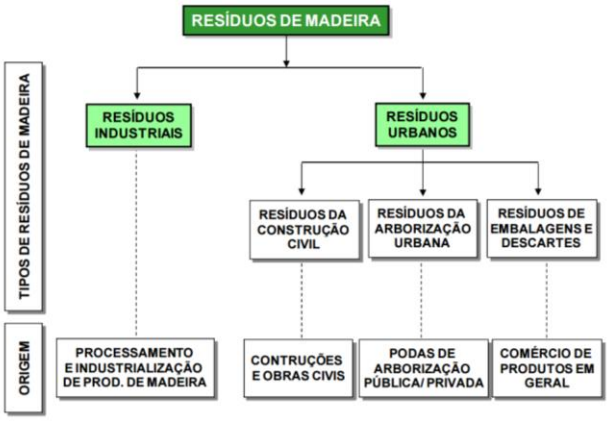
Produto / Resíduo	Produção produto principal (10^6 toneladas)	Produção de resíduos (10^6 toneladas)
Milho /Talo	41,4	41,4
Soja / Haste	37,7	52,7
Arroz / Palha e casca	11,4	19,6
Trigo / Palha	3,2	4,1
Algodão / Ramos	0,94	2,3
Mandioca / Haste e ramos	22,5	18
Café / Casca	22,5	18
Total	119	138,5

Fonte: Autor adaptado de LORA; ANDRADE, 2009.

Do mesmo modo, as perdas advindas de processos relacionados às atividades agroflorestais no Brasil tem indicado grandes volumes de resíduos de madeira. Em 2009, foram identificadas cerca de 2.200 empresas madeireiras legalizadas em funcionamento na Amazônia, cuja extração total era em torno de 14,2 milhões metros cúbicos de madeira. Desse total, 5,8 milhões metros cúbicos equivalem à produção de madeira processada e os 8,4 milhões de metros cúbicos restantes foram categorizados como resíduos do processamento. Do total de resíduos de processamento, 1,6 milhão podem ser aproveitados na produção de carvão, 2,7 milhões na geração de energia e 2 milhões, em usos diversos. Há ainda um volume considerável de resíduos (cerca de 2,1 milhões de metros cúbicos) que não tem tido adequada destinação final, sendo por vezes queimado ou abandonado como entulho (OLIVEIRA, 2015).

Além disso, o reprocessamento e a utilização de resíduos de madeira no meio urbano, através da construção civil, descarte de embalagens e poda da arborização urbana, acabam gerando um volume ainda maior de resíduos de madeira nos grandes centros urbanos do país, que resultam em danos ambientais e perda significativa de oportunidades lucrativas para a indústria. A Figura 1 ilustra os tipos de resíduos de madeira.

Figura 1 - Tipos de resíduos de madeira.



Fonte: OLIVEIRA, 2011.

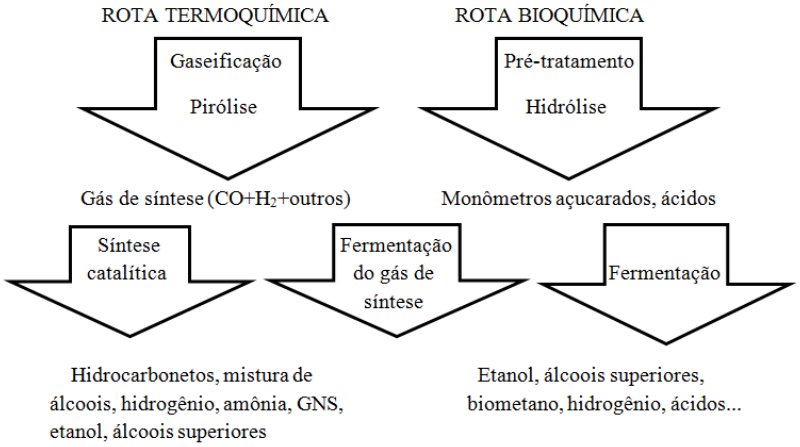
Países com poucos recursos de biomassa doméstica e com consumo elevado de eletricidade, calor e combustíveis renováveis podem depender cada vez mais de biomassa sólida importada. Na Comunidade Europeia, os países com maior reserva de recursos energéticos (dados em PetaJoules - PJ - que equivale a 10^{15} J) provenientes da biomassa são Alemanha (1.080 PJ), Suécia (841 PJ), Espanha (588 PJ), França (574 PJ), Itália (484 PJ) e Finlândia (428 PJ). O consumo total de biomassa (excluindo resíduos biodegradáveis) em 24 países da União Europeia e Noruega é de cerca 6.557 PJ, sendo 67% desse montante oriundo de biomassa lenhosa. Apesar desses números, o potencial de aumento na utilização de biomassa na produção de energia está em resíduos florestais, herbáceas e de frutas (HINGE et al., 2011).

Com base nesse cenário e devido à busca incessante por fontes renováveis e sustentáveis, o uso de resíduos de biomassa como matéria prima para processo de produção de energia elétrica, biocombustíveis e bioprodutos de alto valor agregado tem sido foco de diversos estudos. Tal interesse é justificável não só pelo lucro que tais rejeitos podem oferecer, mas também pela redução dos problemas ambientais por eles causados.

3.2 REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA BIOMASSA

O aproveitamento do conteúdo químico e energético de materiais lignocelulósicos pode ser feito por duas rotas principais de conversão: rota bioquímica (hidrólise e fermentação) e rota termoquímica (pirólise e gaseificação), como ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Rotas de conversão da biomassa.



Fonte: LORA; VENTURINI, 2012.

3.2.1 Estrutura da Biomassa

Resíduos de biomassa são constituídos essencialmente de celulose, lignina e hemicelulose. Sua composição química e estrutural é altamente dependente de fatores genéticos da planta, influências ambientais e suas interações (LEE et al., 2007). A Tabela 2 apresenta a composição principal de alguns tipos de biomassa lignocelulósica.

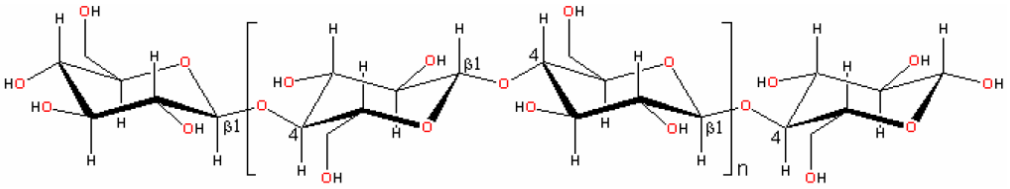
Tabela 2 - Composição química de biomassa lignocelulósica.

Biomassa lignocelulósica	Celulose (% mássico)	Hemicelulose (% mássico)	Lignina (% mássico)
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32
Madeira dura	43-47	25-35	16-24
Madeira leve	40-44	25-29	25-31
Talo de milho	35	25	35
Espiga de milho	45	35	15
Algodão	95	2	0,3
Palha de trigo	30	50	15
Palha de arroz	43,3	26,4	16,3
Fibra de coco	36-43	0,15-0,25	41-45
Fibra de bananeira	60-65	6-8	5-10
Palha de cevada	31-45	27-38	14-19

Fonte: Autor adaptado de SANTOS et al., 2012

A celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ é o principal constituinte da parede celular das plantas e o composto mais abundante na composição de cada espécie. Trata-se de um polissacarídeo de cadeia longa formado pela união de moléculas de glicose através de ligações β-1,4-glicosídicas (ROUT et al., 2016). A Figura 3 ilustra a estrutura da celulose.

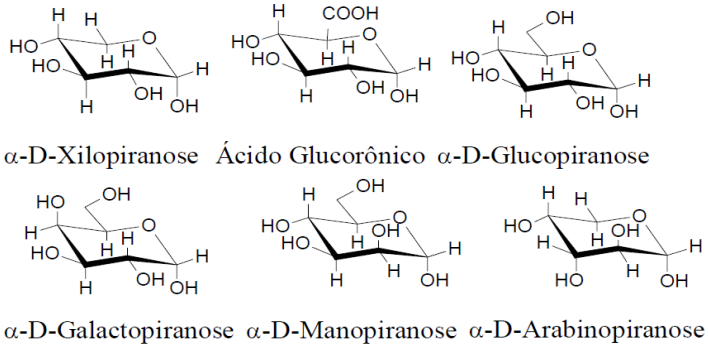
Figura 3 - Esquemático da estrutura da celulose.



Fonte: Autor adaptado de MOHAN, PITTMAN, STEELE, 2006.

A hemicelulose consiste em um polímero curto, altamente ramificado, composto de açúcares de cinco átomos de carbono (pentoses) e açúcares de seis átomos de carbono (hexoses) cujo composto principal é a xilose (*vide* Figura 4). Por sua natureza ramificada e amorfa, é mais facilmente hidrolisada quando comparada à celulose (LEE et al., 2007). Mais especificamente, a hemicelulose possui uma estrutura polissacarídica que contem xilose e arabinose (açúcares de cinco carbonos) e galactose, glicose e manose (açúcares de seis carbonos). Em madeiras leves, a composição predominante é de manose, enquanto nas demais madeiras e resíduos de agricultura predomina a presença de xilose (TAHERZADEH et al., 2008).

Figura 4 - Esquemático das possíveis estruturas da hemicelulose.

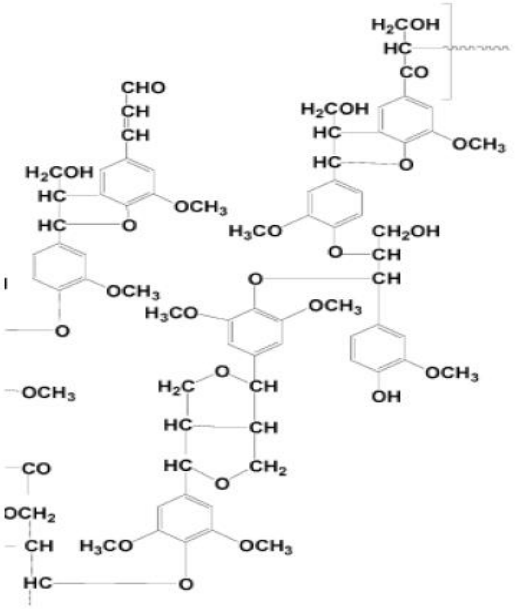


Fonte: Autor adaptado de MOHAN, PITTMAN, STEELE, 2006..

A lignina é um polímero aromático sintetizado a partir de precursores de fenilpropanóides. As unidades químicas básicas de fenilpropano da lignina são ligadas por um conjunto de ligações e formam uma matriz muito complexa (DEMIRBAS, 2008). Esta matriz é composta por uma variedade de grupos funcionais, tais como, hidroxila, metoxila e carbonila, proporcionando alta polaridade para a macromolécula de lignina (FELDMAN et al., 1991).

O conteúdo de lignina em base seca na madeira geralmente varia de 20% a 40% em massa (YAMAN, 2004), porém por apresentar comportamento resistente à degradação química e biológica, torna-se uma desvantagem no uso de materiais de biomassa lignocelulósica, como por exemplo, no processo de fermentação (TAHERZADEH et al., 2008). A Figura 5 ilustra a estrutura da lignina.

Figura 5 - Esquemático da estrutura da lignina.



Fonte: Autor adaptado de MOHAN, PITTMAN, STEELE, 2006.

3.2.2 Conteúdo energético

O rendimento energético de um processo de combustão da madeira depende de sua constituição química, onde os teores de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e substâncias minerais variam com a espécie (QUIRINIO et al., 2005; MCALLISTER; CHEN; FERNANDEZ-PELLO, 2011).

O conteúdo energético pode ser avaliado através do poder calorífico superior (PCS) e do poder calorífico inferior (PCI) do material. O poder calorífico é a quantidade de calor liberada pela combustão total do combustível. Essa quantidade de calor liberada na combustão pode ser determinada em uma bomba calorimétrica (CAMPOS; LEONTSINIS, 1989). No PCS, há uma quantidade adicional de energia, proveniente da condensação do vapor de água resultante da umidade presente na amostra, enquanto no PCI a água se encontra no estado gasoso no produto final e esta quantidade de calor deve ser subtraída. O PCS pode também ser determinado através de correlações matemáticas, dentre as quais se destaca a correlação empírica de Boie (1952), equação (1), que considerou 16 combustíveis provenientes da biomassa, 66 combustíveis de carvão, coque e cinzas e 67 combustíveis de petróleo, incluindo álcoois (ANNAMALAI; SWEETEN; RAMALINGAM, 1987). Na equação (1), C, H, O, N e S referem-se às frações mássicas dos respectivos elementos:

$$\text{PCS } (\text{kJ.kg}^{-1}) = 35160 \cdot C + 116225 \cdot H - 11090 \cdot O + 6280 \cdot N + 10465 \cdot S \qquad (1)$$

A composição elementar deve ser previamente conhecida para possibilitar o uso da equação (1) na previsão do PCS de resíduos da biomassa. A Tabela 3 descreve a composição elementar de diversos tipos de madeiras em base mássica.

Tabela 3 - Composição elementar da madeira (em porcentagem mássica) e respectivas porcentagens de umidade em relação à massa seca de resíduo.

	C	H	O	N	S	Umidade (%)	Fonte
Pedaços de madeira	48,03	5,98	45,67	0,08	0	15	LORA; VENTURINI, 2012
Eucalipto	45,97	5,81	44,42	0,3	0	15	
Blocos de madeira	49,08	5,09	43,45	0,48	0,02	15	
Gmelina arbórea	46,86	6,39	44,84	0,5	0,5	5,25	OKOROIGWE et al., 2012
Eucalyptus globulus	46,80	5,8	47,4	0	0	7	PĂRPĂRIŢĂ et al., 2014
Abeto Europeu	47,7	6,4	46	0	0	6,6	
Pinho	47,10	5,9	46,4	0,04	0,06	7,52	YILDIZ et al., 2015
Mossô	47,58	6,13	45,73	0,52	0,04	-	CHEN; ZHOU; ZHANG, 2014
Resíduo de madeira	50,30	6,03	42,33	0,21	0	25	BEGUM, et al., 2013
Hinoki	55,94	7,07	36,74	0,24	0,01	11	GANI; NARUSE, 2007
Casca de pinheiro	47,07	5,50	47,20	0,23	0	12,26	
Bambu	48,76	6,32	42,77	0,2	0	-	YIN, 2011
Resíduo de floresta	53,16	6,25	40	0,3	0,09	-	
Salgueiro	49,9	5,9	41,8	0,61	0,07	-	
Álamo Híbrido	50,18	6,06	40,43	0,60	0,02	-	
Pinho	49,66	5,67	38,07	0,51	0,08	-	

Fonte: Autor.

O estudo de Annamalai, Sweeten e Ramalingam (1987) realizou uma análise comparativa entre o valor de PCS medido em estudo anterior de Ebeling e Jenkins (1985) e o valor de PCS calculado pela equação (1). A tabela 4 descreve alguns dos resultados obtidos no referido estudo.

Tabela 4 - Comparativo de PCS medido e calculado

	PCS medido (MJ/kg)	PCS calculado (MJ/kg)
Eucalipto	19,42	19,19
Eucalyptus globulus	19,23	18,95
Pinho	20,02	19,37
Álamo Híbrido	19,38	19,02

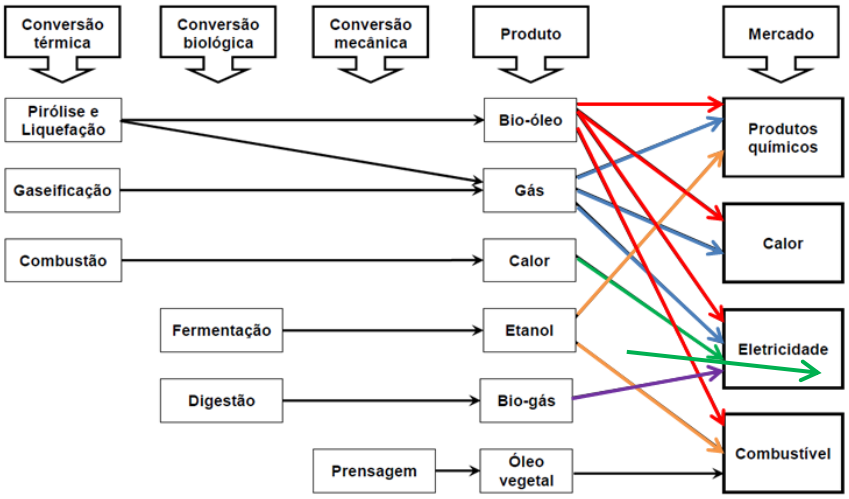
Fonte: Autor.

A rota bioquímica envolve uma série de desafios tecnológicos, principalmente aqueles relacionados à etapa de pré-tratamento e hidrólise. A rota termoquímica envolve a quebra de estruturas macromoleculares em moléculas menores através da clivagem térmica da cadeia, sendo a pirólise e a gaseificação os principais processos de conversão de resíduos (LORA; VENTURINI, 2012).

3.3 CONVERSÃO DE RESÍDUOS EM INSUMOS QUÍMICOS E COMBUSTÍVEIS

Os resíduos de biomassa podem ser convertidos termicamente em combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos que podem ser usados para gerar energia. A Figura 6 ilustra os processos de conversão e seus possíveis produtos.

Figura 6 - Processos de conversão de biomassa, produtos e aplicações.



Fonte: BRIDGWATER, 2006.

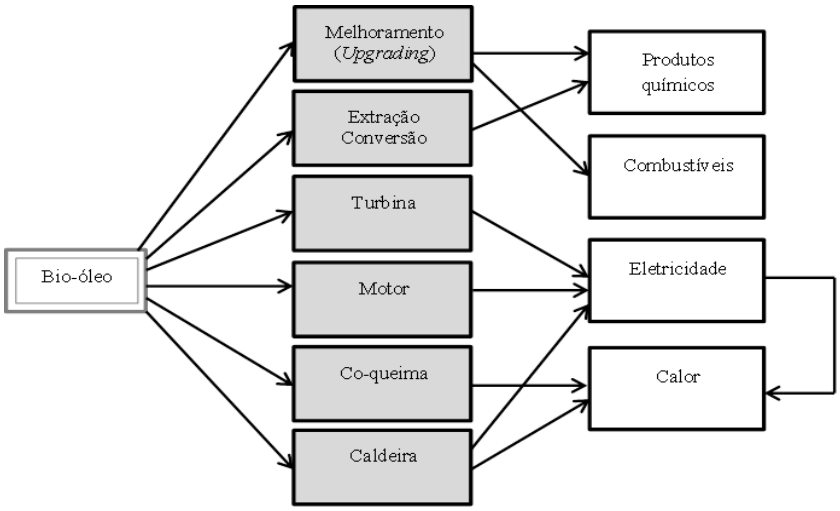
A pirólise consiste em processo de degradação térmica na ausência de agente oxidante para a conversão da matéria orgânica (KAJASTE, 2014), utilizada para produção de combustíveis, solventes, produtos químicos e outros produtos derivados de matérias-primas de biomassa. A pirólise pode ser categorizada em dois tipos principais, lenta ou rápida, de acordo com a taxa e a temperatura de aquecimento. A pirólise lenta é tradicionalmente usada para a produção de carvão vegetal, enquanto a pirólise rápida é realizada a temperaturas mais levadas e geralmente utilizada para obter alto rendimento de produtos líquidos.

A proporção e a qualidade dos produtos dependem da composição da matéria prima, das condições operacionais da reação e do tipo de reator utilizado (YAMAN, 2004). Kajaste (2014) expressa a reação de pirólise, de forma simplificada, através da equação (2):

$$(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow \text{gás } (H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + .. + C_5H_{12}) + \text{líquido } (H_2O + ..+ CH_3OH + CH_3COOH + ..) + C_{(s)} \quad (2)$$

O produto líquido da pirólise de biomassa, geralmente denominado bio-óleo, possui um alto poder calorífico, aproximadamente de 17 - 23 MJ/kg (BRIDGWATER, 2006), e pode ser utilizado de diversas formas na indústria, desde a geração de calor até produtos químicos, como ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Processo de conversão de bio-óleo e possíveis produtos.



Fonte: Autor adaptado de BRIDGWATER, 2006.

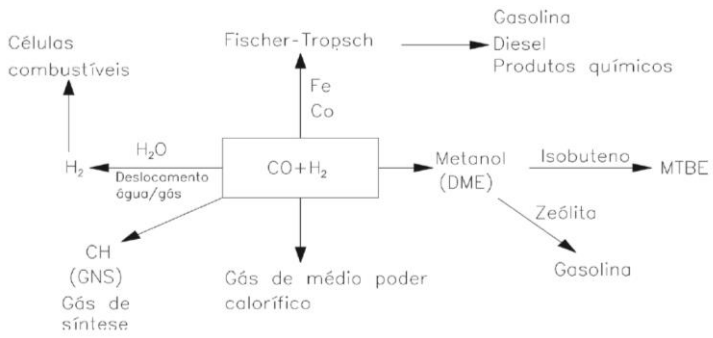
O carvão vegetal, produto da pirólise da biomassa, pode ser queimado para produzir calor para a geração de energia elétrica a ser consumida no próprio processo, tornando-o mais

sustentável. O bio-óleo é tipicamente um líquido marrom escuro constituído de uma mistura complexa de compostos oxigenados. Essa composição é altamente dependente do tipo de biomassa, das condições de processo e do equipamento utilizado (BRIDGWATER, 2006). Essa mistura de compostos é originada pela despolimerização e pela fragmentação da celulose, hemicelulose e lignina. Já os compostos oxigenados mistos, açúcares e furanos, constituem os produtos primários da pirólise da hemicelulose. Guaiacóis e seringóis são produtos da fragmentação da lignina (HUBER et al., 2006).

A gaseificação é um processo de degradação térmica de um material líquido ou sólido, que contenha carbono em sua composição, em um combustível gasoso através de oxidação parcial (presença de agente oxidante em quantidade inferior à estequiométrica) e sob elevada temperatura (entre 800 e 1100°C) (LORA, VENTURINI, 2012). O gás produzido depende da composição da matéria orgânica, do tipo de gaseificador e das condições operacionais e pode ser utilizado em motores a gás, turbinas a gás e energia, ou utilizados como matéria-prima química para a produção de combustíveis líquidos (MCKENDRY, 2002). Como as reações envolvidas nesse processo não permitem a oxidação completa do carbono e do hidrogênio, elas dão origem a compostos combustíveis, tais como CO, H_2 e CH_4. Outros compostos como CO_2, H_2O, O_2, N_2 e ainda pequenas quantidades de hidrocarbonetos como eteno (C_2H_4) e etano (C_2H_6), também são encontrados como produtos (LORA, VENTURINI, 2012). Esse processo ocorre em equipamentos chamados de gaseificadores, e pode ser dividido nas seguintes zonas: secagem, redução, oxidação e pirólise.

A gaseificação do bio-óleo sob determinadas condições produz o gás de síntese, mistura composta essencialmente de hidrogênio e monóxido de carbono. O gás de síntese representa uma fonte promissora para a produção de combustíveis sintéticos, síntese de produtos químicos, além da aplicação em processos de produção de hidrogênio para células combustíveis, metanol e amônia (LORA, VENTURINI, 2012). A Figura 8 ilustra rotas reacionais para conversão do gás de síntese em produtos de elevado valor agregado.

Figura 8 - Principais aplicações do gás de síntese.



Fonte: LORA; VENTURINI, 2012.

3.4 PIRÓLISE DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

A pirólise é um processo de degradação termoquímica, na ausência de um composto oxidante, que necessita de uma fonte externa de calor para ocorrer, podendo transformar a biomassa em produtos sólidos, líquidos e gasosos. As características e quantidade de cada produto variam de acordo com a origem da biomassa e com as condições de operação do processo (LORA, VENTURINI, 2012).

Martínez et al. (2013) categoriza o processo de pirólise em três tipos principais, conforme a temperatura de reação e a taxa de aquecimento: lenta, rápida e catalítica. A pirólise lenta é realizada a baixas temperaturas, com baixa taxa de aquecimento e tempo de residência elevado, o que acaba por maximizar a produção de sólidos, principalmente coque e alcatrão. Normalmente prioriza a produção de carvão, resultante da conversão secundária. A pirólise catalítica necessita de um material catalisador no processo a fim de alterar o produto final desejado ou o rendimento do processo. Normalmente, a utilização de catalisador é aplicada para a produção de anéis aromáticos como benzeno e tolueno na fração líquida.

3.4.1 Pirólise rápida

A pirólise rápida utiliza altas taxas de aquecimento e menor tempo de residência, favorecendo a produção de fase líquida, resultante da condensação dos gases voláteis produzidos no processo. Esse tipo de processo é procurado como rota de conversão eficiente para produção de combustíveis líquidos, produtos químicos e derivados com alto rendimento.

Tem sido intensamente estudada, impulsionando o desenvolvimento de tecnologias para o reaproveitamento de resíduos utilizando degradação térmica.

A eficiência do processo de pirólise rápida depende não apenas das condições do processo e do tipo de material, mas também do tamanho das partículas e do tipo de reator. As partículas de biomassa devem ser pequenas, geralmente menores que cinco milímetros, para aumentar a superfície de contato e consequentemente tornar o aquecimento mais rápido (LORA, VENTURINI, 2012).

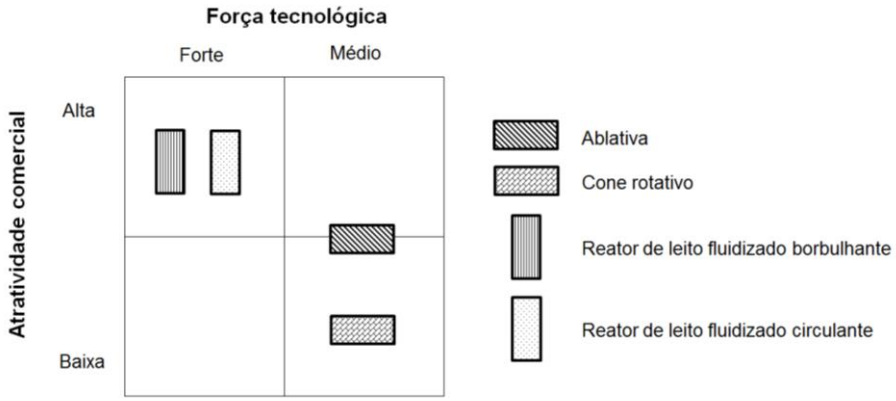
Diversos estudos têm sido dedicados à investigação de aspectos reacionais do processo de pirólise, sobretudo o efeito do tipo de reator e a cinética de conversão (MEIER, FAIX, 1999; BRIDGWATER, 2012; BUTLER et al., 2011; MARTÍNEZ et al., 2013).

3.4.2 Tecnologia de degradação térmica

O processo de degradação térmica por pirólise rápida é realizado em reatores, sendo os mais estudados atualmente: reator de leito fluidizado borbulhante, reator de leito fluidizado circulante e reator de cone rotativo.

Recentemente, Butler et al. (2011) mostraram o potencial de utilização de tecnologias que aplicação pirólise rápida com enfoque sobre o tipo de reator utilizado, como ilustrado na Figura 9. A Figura 9 compara a atratividade comercial de tecnologias que empregam pirólise rápida.

Figura 9 – Atratividade comercial de tecnologias de pirólise rápida.



Fonte: Autor adaptado de BUTLER et al., 2011.

O reator de leito fluidizado borbulhante (RLFB) é constituído por sólidos mantidos em suspensão, em estado de fluidização, através do borbulhamento de um gás inerte, apresentando um alto grau de mistura, altas taxas de transferência de calor e de massa. Possui tecnologia bem compreendida, de fácil construção, operação e controle. RLFB apresenta desempenho consistente e rendimento entre 70 e 75% em massa de madeira em base seca. Estes reatores podem ser facilmente ampliados, requerendo pequenas modificações de projeto. O tempo de residência do carvão é maior que o tempo de residência do vapor e é controlado pela vazão do gás (BRIDGWATER, 2012; BUTLER et al., 2011). Reatores RLFB são objeto de estudo em diversas universidades no mundo, como Universidade de Maine (EUA), Universidade de Melbourne (Austrália), Universidade de Ciência e Tecnologia da China, Universidade de Seoul (Coreia), Universidade de Zaragoza (Espanha), entre outras, e estão presentes em algumas instalações industriais em empresas como Agritherm, Dynamotive e RTI, no Canadá, e Biomass Engineering Ltd, no Reino Unido (BRIDGWATER, 2012).

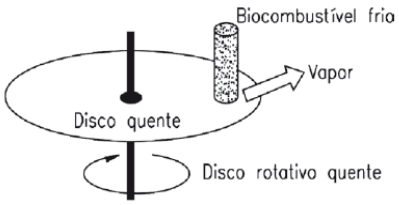
O reator de leito fluidizado circulante (RLFC) possui características bem semelhantes ao leito fluidizado borbulhante. A principal diferença entre reatores RLFB e RLFC é que, no último, o tempo de residência do carvão e do vapor é praticamente o mesmo. RLFC possui comportamento hidrodinâmico mais complexo, porém bem conhecido nas indústrias de petróleo e petroquímica (BUTLER et al., 2011). Um grande destaque na utilização desse tipo de tecnologia é a empresa Ensyn, do Canadá, que até 2011 possuía um total de oito instalações em diferentes locais do mundo (BRIDGWATER, 2012).

Reator de cone rotativo (RCR) representa uma tecnologia relativamente nova e operada como um reator de leito transportador cujo transporte efetivo é realizado por força centrifuga de um cone rotativo. A empresa holandesa BTG, desenvolvedora dessa tecnologia possui quatro instalações com produção máxima de 2000 kg/h de bio-óleo com rendimento estimado de 60-70% de alimentação seca (BRIDGWATER, 2012).

Com um conceito diferente dos processos anteriormente citados, destaca-se também a degradação térmica por pirólise ablativa, tipo de processo que não depende do calor transferido à biomassa. O aquecimento é feito por contato direto, ou seja, a madeira é pressionada contra uma superfície aquecida e rotativa que derrete o material produzindo uma película de óleo que se evapora posteriormente. Dessa forma, as partículas não precisam ter tamanho reduzido. Por outro lado, como se trata de um processo controlado pela área de contato, a escala industrial é menos efetiva com um reator acionado mecanicamente, tornando o sistema mais complexo (BRIDGWATER, 2012). A universidade de Aston desenvolveu um

reator ablativo de prato cujo rendimento e de 70-75% em base seca de alimentação. A empresa alemã PyTec construiu duas unidades ablativas, sendo maior com produção de 6 t/d e projeto de ampliação para 50 t/d (BUTLER et al., 2011).

Figura 10 - Esquemático de pirólise ablativa.



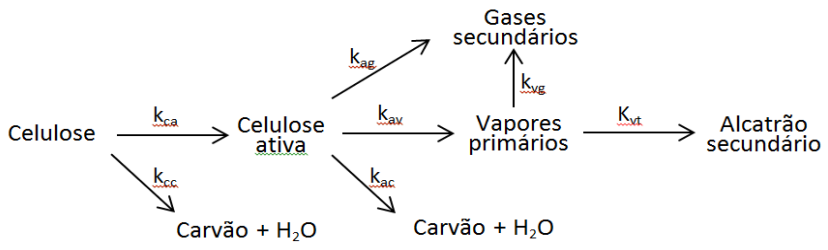
Fonte: LORA, VENTURINI, 2012.

3.4.3 Modelos cinéticos propostos

Devido à complexidade reacional, poucos os estudos teóricos apresentam a descrição completa da cinética envolvida na conversão de biomassa. A maioria dos estudos atuais tem seus parâmetros cinéticos calculados com base nos resultados obtidos experimentalmente da conversão do material. No entanto, Diebold (1994) e Brown et al. (2001) propuseram uma cinética para a reação global, com base nas observações dos estudos realizados anteriormente.

Diebold (1994) propôs o esquema de reação global indicado na Figura 11, supondo reações de primeira ordem, irreversíveis e que a celulose possui temperatura uniforme sob a extensão do material. A temperatura de reação foi considerada uma função do tempo e as variáveis independentes foram a taxa de aquecimento, as temperaturas iniciais e finais e a pressão (101 kPa ou 0,2 kPa). As equações cinéticas foram resolvidas simultaneamente por integração numérica usando a técnica de Runge-Kutta de quarta ordem. A taxa cinética seguiu a equação clássica de Arrhenius, considerando fator pré-exponencial e energia de ativação.

Figura 11 - Reação global proposta por Diebold (1994).

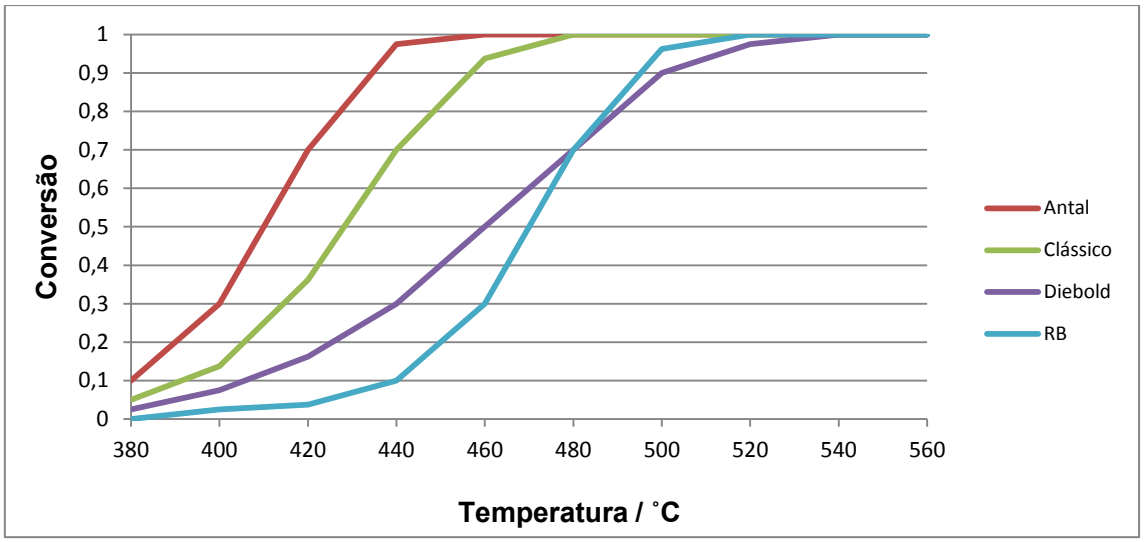


Fonte: Autor adaptado de DIEBOLD, 1994.

Esse modelo pode representar uma vasta gama de reações de conversão de material lignocelulósico e prever com acurácia os rendimentos para pirólise lenta à baixas temperaturas e rendimento para pirólise rápida sob altas taxas de aquecimento. No entanto, o modelo considera que apenas a celulose é convertida e, portanto, para pirólise de lignina e hemicelulose seria necessário um novo conjunto de equações cinéticas que descrevesse esses compostos presentes na biomassa.

Brown et al. (2011) apresenta dados quantitativos composicionais para o produto da pirólise da celulose, comparando modelos cinéticos experimentais descritos por uma simples etapa reacional (Antal-Várhegyi e Reynolds-Burnham) e modelos cinéticos em multi-etapas (Diebold e Clássico). Como conclusão, os autores consideraram o modelo de Diebold como o melhor modelo para prever o processo global de pirólise. O modelo de Reynolds-Burnham ajustou com boa precisão o regime de temperatura de pirólise em geral, apesar de este não conseguir prever dados tendência assim como o modelo de Diebold. A pirólise, segundo o modelo de Antal-Várhegyi, derivada principalmente de experimentos à baixa taxa de aquecimento, ocorre a uma taxa muito mais rápida do que havia sido observado. A Figura 12 ilustra os resultados para conversão obtidos no estudo de Brown et al. (2011).

Figura 12 – Conversão de celulose através da reação de pirólise como função da temperatura.

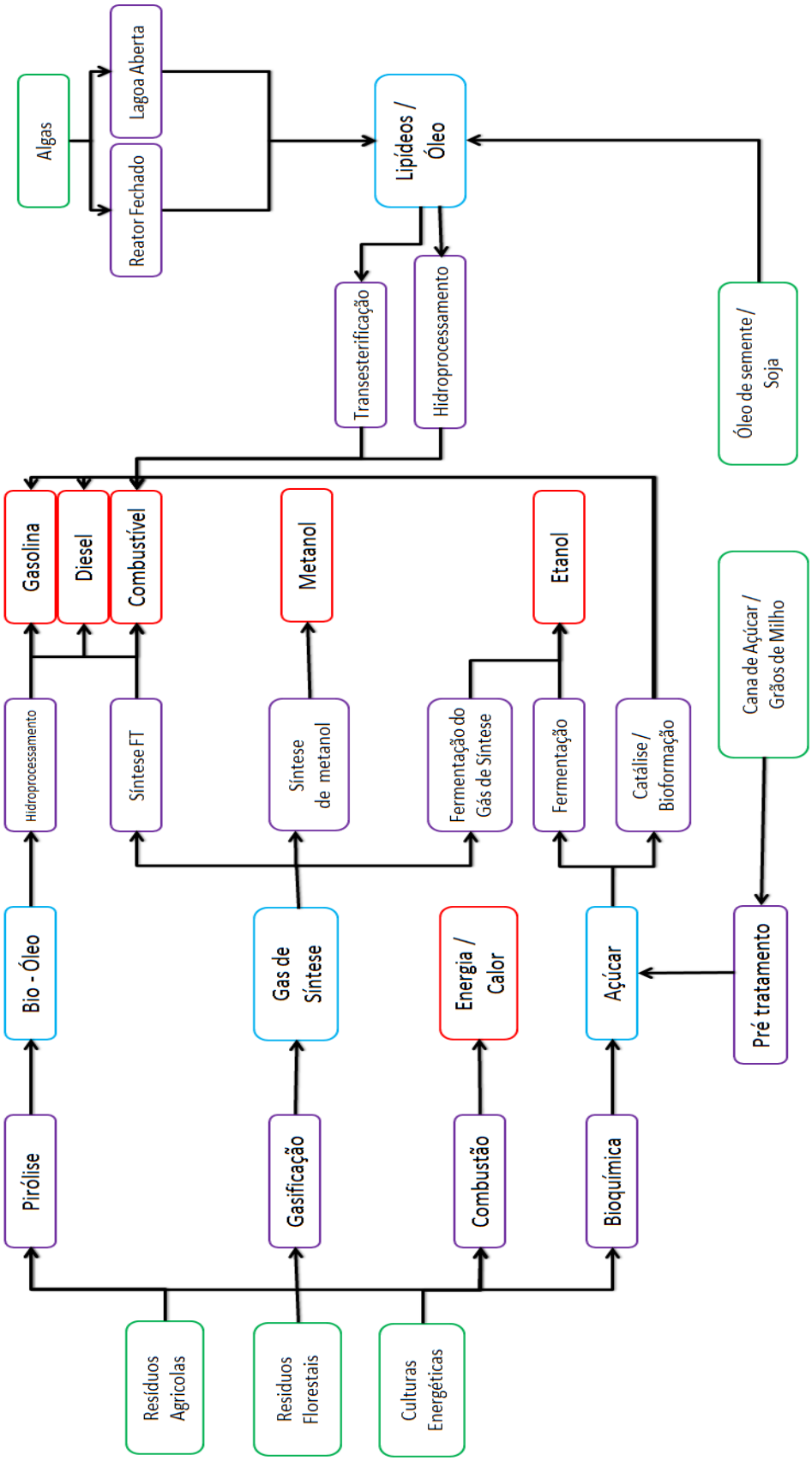


Fonte: Autor adaptado de Brown et al.(2011).

3.5 PRODUÇÃO INTEGRADA DE BIOPRODUTOS

Biorrefinaria é o termo utilizado para definir a instalação do processo integrado da conversão de biomassa em biocombustíveis, insumos químicos e energia elétrica. Trata-se da transferência da eficiência e logística da base da indústria de combustível fóssil para a indústria de biomassa, tornando-se uma combinação entre a tecnologia essencial, matéria prima biológica, intermediários industriais e os produtos finais. (CROCKER, 2010). A integração do processo tem por objetivo o melhor aproveitamento químico e energético da biomassa e a otimização dos recursos e energias relacionadas ao processo, a fim de maximizar lucros e minimizar rejeitos, obtendo produtos similares aos derivados do petróleo, com menor impacto sobre o meio ambiente e dentro das premissas da sustentabilidade. A Figura 13 ilustra o conceito de biorrefinaria.

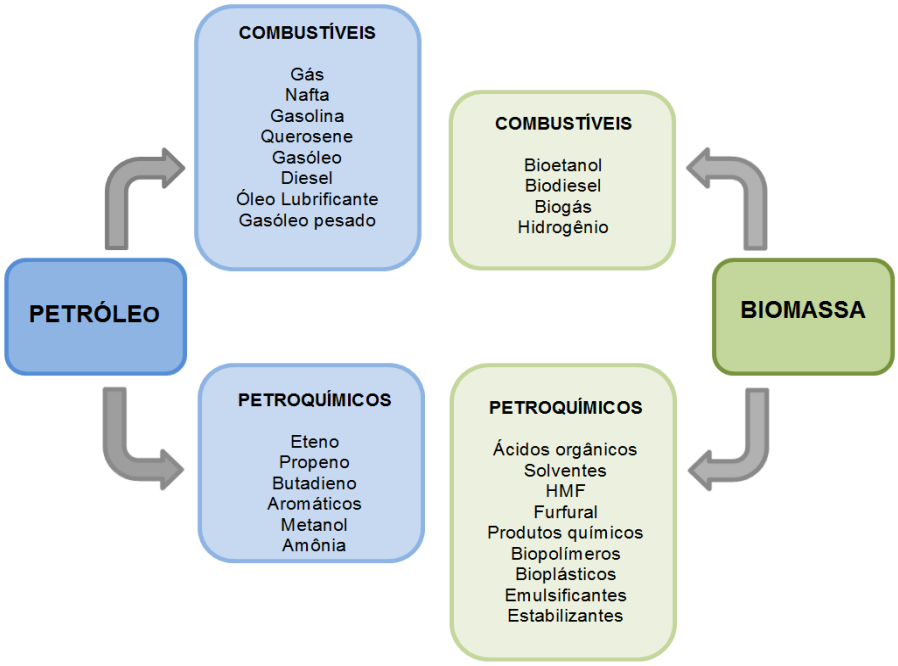
Figura 13 - Representação do conceito de biorrefinaria.



Fonte: Autor, adaptado de YUE; YOU; SNYDER, 2014.

A principal diferença entre uma biorrefinaria e uma refinaria tradicional de petróleo é a matéria prima do processo, uma vez que a biorrefinaria é alimentada por biomassa e produz produtos sintéticos. Outra diferença a ser apontada é o fato de que, apesar da maior parte dos produtos químicos serem produzidos a partir do petróleo, esse montante corresponde à cerca 5% da produção total de combustíveis para transportes e energia derivados de petróleo, enquanto a biorrefinaria tem a maior parte de sua produção voltada para a indústria química (CROCKER, 2010). A Figura 14 ilustra parte dos produtos produzidos pela refinaria tradicional e pela biorrefinaria.

Figura 14 - Refinaria de petróleo versus biorrefinaria.



Fonte: Autor.

O processo integrado de produção numa biorrefinaria envolve desde o pré-tratamento da matéria prima até o refino, separação ou *upgrading* do produto. Na fase de pré-tratamento, é realizada a moagem do resíduo de biomassa, para reduzir o tamanho das partículas, seguido da secagem do material para remoção da umidade. Posteriormente, a biomassa segue para a etapa reacional do processo de pirólise, onde o material moído e seco é convertido em produtos.

A pirólise produz essencialmente produtos nas três fases da matéria: sólido (carvão), liquido (óleo) e gasoso. Tipicamente, a pirólise rápida não catalítica de material lignocelulósico produz cerca de 33% material orgânico, 18% de água, 16% de carvão e 26%

de gases não condensáveis (CO, CO_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8 e H_2) (YILDIZ et al., 2015).

O sólido é geralmente constituído de negro de fumo e pode ser processado para produzir calor adicional para o processo. O óleo, tradicionalmente referido como bio-óleo quando derivado da pirólise da biomassa, é uma mistura complexa de compostos orgânicos, sobretudo hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Atualmente a principal destinação do bio-óleo tem sido a queima direta em máquinas de geração de calor, como caldeiras. Porém, no processo de biorrefino, pode ser instalada uma unidade de separação para extração de componentes de elevado valor comercial, ou uma unidade de processamento, onde deve ocorrer o seu melhoramento (*upgrading*), de tal forma que a otimizar a composição do bio-óleo para alcançar os requisitos da aplicação destinada.

A composição do bio-óleo obtido da pirólise de madeira de pinheiro, a temperatura de 520 °C é apresentada por Lyu et al. (2015) e destacada na Tabela 5. Estudos similares (YILDIZ, et al., 2015; PETERS et al., 2015; MASCHIO et al., 1992) mostram que o bio-óleo derivado da pirólise de biomassa possui em sua composição, sobretudo furfural e derivados, fenóis e aldeídos.

Tabela 5 - Principais componentes do bio-óleo.

Composto	Fórmula	Peso Molecular	Composição (% massa)
1-hidroxi-2propanona	$C_3H_6O_2$	74	4,947
Butanediol	$C_4H_6O_2$	86	1,361
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	60	5,679
Furfural	$C_5H_4O_2$	96	2,231
1,3-ciclopentadione	$C_5H_60_2$	98	3,320
2-metoxi-fenol	$C_7H_8O_2$	124	3,338
2-metoxi-4-metil-fenol	$C_8H_{10}O_2$	138	4,621
4étil-2-metoxi-fenol	$C_9H_{12}O_2$	152	1,862
4-etil-fenol	$C_8H_{10}O$	122	1,049
Eugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164	1,959
2-metoxi-4-vinilfenol	$C_9H_{10}O_2$	150	3,793
Isoeugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164	9,039
4-hidroxi-3-metoxicinamaldeído	$C_{10}H_{10}O_3$	178	2,556
5-hidroximetilfurfural	$C_6H_6O_3$	126	2,573
Vanilin	$C_8H_8O_3$	152	2,944
2-metoxi-4-propil-fenol	$C_{10}H_{14}O_2$	166	1,777
3-metoxi-4-hidroxiacetofenona	$C_9H_{10}O_3$	166	2,040
Levoglucosan	$C_6H_{10}O_5$	162	8,943
Indeterminados e perdas			35,97

Fonte: Autor, adaptado de LUY et al., 2015.

Os valores apresentados na Tabela 5 são dados experimentais obtidos através de análise cromatográfica em fase gasosa. O somatório da composição mássica apresentado é inferior a 100%, pois parte dos componentes não foram completamente identificados na análise.

Devido à complexidade do processo, testes experimentais em unidades de biorrefinarias tendem a possuir elevado custo e demandam grande quantidade de tempo. Desta forma, o uso de simulação de processo é valioso por permitir a realização de diversos estudos de caso a fim de se encontrar as condições ótimas de processo, sobretudo os processos de pirólise e separação, que envolvem operações unitárias complexas. Cabe destacar dois recentes estudos sobre a integração de processos sob o conceito de biorrefinaria: Peters et al.(2015), em que os autores desenvolveram um modelo de processo para simular a pirólise e *upgrading* de bio-óleo produzido a partir de madeira, e Mabrouki et al. (2015), que apresenta a simulação do processo de produção de biocombustível através da pirólise rápida de resíduos de óleo de palma.

Apesar dos recentes estudos sobre processos integrados para aproveitamento químico e energético da biomassa, raros estudos apresentam modelagem cinética do processo de pirólise rápida em estudos de simulação.

3.6 OBTENÇÃO DOS INSUMOS QUÍMICOS

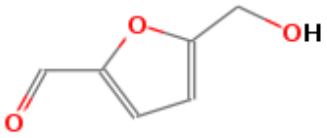
O bio-óleo é composto por hidrocarbonetos oxigenados, pequenas partículas oxigenadas e alguns minerais, sendo a fase orgânica constituída por uma mistura de ácidos alifáticos e aromáticos, álcoois, ésteres, éteres, aldeídos, cetonas e açucares. Essa composição varia de acordo com a matéria prima e processo utilizado na produção do bio-óleo, podendo chegar a 50% em massa de oxigênio presente (CROCKER, 2010).

Para que os insumos químicos que constituem o bio-óleo possam ser utilizados, é necessária uma etapa de separação, que pode ser realizada por estágios de separação líquido-vapor, por extração líquido-líquido, ou por processo de *upgrading*. A escolha do processo depende dos resultados e produtos que se deseja obter.

Conforme apresentado na Tabela 4, os componentes presentes no bio-óleo são vastos, de grande utilidade nas indústrias química e farmacêutica, além de alguns possuírem alto valor comercial, tornando sua produção ainda mais interessante. Dentre eles, destacam-se o 5-hidroximetilfurfural (HMF), 1,3-ciclopentadione, 2-metoxi-4-vinilfenol, levoglucosan, 4-hidroxi-3metoxicinamaldeído e 2-metoxi-4-propilfenol.

O composto 5-hidroximetilfurfural (HMF) consiste em um anel furânico que possui os grupos funcionais aldeído e álcool como indicado na Figura 15. É um produto de grande valor agregado principalmente por ser uma molécula multifuncional capaz de formar diversos intermediários químicos e produtos como polímeros acrílicos, poliésteres, poliamidas, poliuretanos, solventes e combustíveis (VAN PUTTEN et al., 2013). Possui valor médio de mercado de U$ 894/kg (MOLBASE CHEMICAL MARKETPLACE, 2016).

Figura 15: Estrutura do 5-hidroximetilfurfural (HMF).



Fonte: NIST Chemistry WebBook.

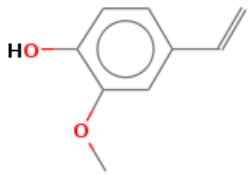
O composto 1,3-cilcopentadione é encontrado em aplicações sintéticas generalizadas que incluem a síntese de prostaglandinas, antibióticos, herbicidas, entre outros componentes biologicamente ativos. Sua síntese requer processo de alquilação controlada e seletiva. Possui valor médio de mercado de U$ 1210/kg (MOLBASE CHEMICAL MARKETPLACE, 2016). A Figura 16 ilustra a estrutura desse composto.

Figura 16 - Estrutura do 1,3-cilcopentadione.

Fonte: NIST Chemistry WebBook.

O composto 2-metoxi-4-vinilfenol é um composto aromático utilizado como agente aromatizante, sendo um dos compostos responsáveis pelo aroma natural de trigo. A Figura 17 ilustra a estrutura desse composto que possui valor médio de mercado de U$ 1300/kg (MOLBASE CHEMICAL MARKETPLACE, 2016).

Figura 17 - Estrutura do 2-metoxi-4-vinilfenol.



Fonte: NIST Chemistry WebBook.

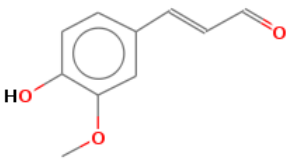
O composto levoglucosan consiste de anel de seis carbonos formado a partir da pirólise de hidratos de carbono, tais como o amido e a celulose, conforme indicado na Figura 18, sendo frequentemente utilizado como um marcador químico para queima em estudos de química atmosférica. É também um agente farmacêutico ativo especialmente utilizado no tratamento de doenças infecciosas ou inflamatórias e particularmente útil para o tratamento de Herpes Simplex e Herpes Zoster. Possui valor de mercado estimado de U$ 3273/kg (MOLBASE CHEMICAL MARKETPLACE, 2016).

Figura 18 - Estrutura do levoglucosan.

Fonte: NIST Chemistry WebBook.

O composto 4-hidroxi-3-metoxicinamaldeído possui potencial antioxidante apropriado para uso em estudo de investigação antioxidante e anti-radicais das atividades de ferulatos. Possui valor médio de mercado de U$ 3348/kg (MOLBASE CHEMICAL MARKETPLACE, 2016). A Figura 19 ilustra sua estrutura química.

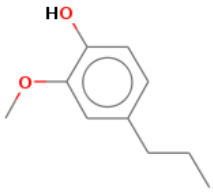
Figura 19 - Estrutura do 4-hidroxi-3-metoxicinamaldeído.



Fonte: NIST Chemistry WebBook.

O composto 2-metoxi-4-propil-fenol possui aplicações potenciais que incluem o reforço de sabores de fumos, cravo, nuances picantes de canela e pimenta, baunilha e nuances de frutas. A Figura 20 ilustra sua estrutura química cujo valor de mercado estimado é de U$ 5000/kg (MOLBASE CHEMICAL MARKETPLACE, 2016).

Figura 20 - Estrutura do 2-metoxi-4-propil-fenol.



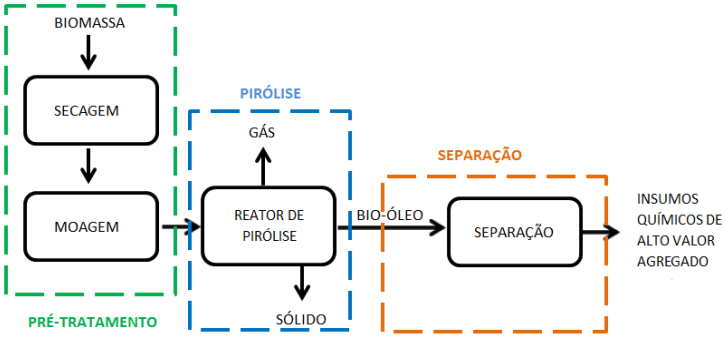
Fonte: NIST Chemistry WebBook.

4 METODOLOGIA

No presente estudo, o *software* PRO/II® foi utilizado para simular um processo de pirólise rápida de biomassa e de separação dos insumos químicos presentes no bio-óleo. O PRO/II® é um simulador de estado estacionário, concebido para desempenhar rigorosos cálculos de equilíbrio de massa e energia para uma ampla gama de processos químicos, permitindo realizar análise operacional de processos e melhorias de projeto (SCHNEIDER-ELECTRIC, 2016).

O processo foi estruturado de forma a permitir a produção integrada de bioprodutos, conforme representado de forma simplificada no diagrama de blocos ilustrado na Figura 21, e dividido em três etapas principais: pré-tratamento, pirólise e separação.

Figura 21 - Diagrama de blocos representando o processo proposto.



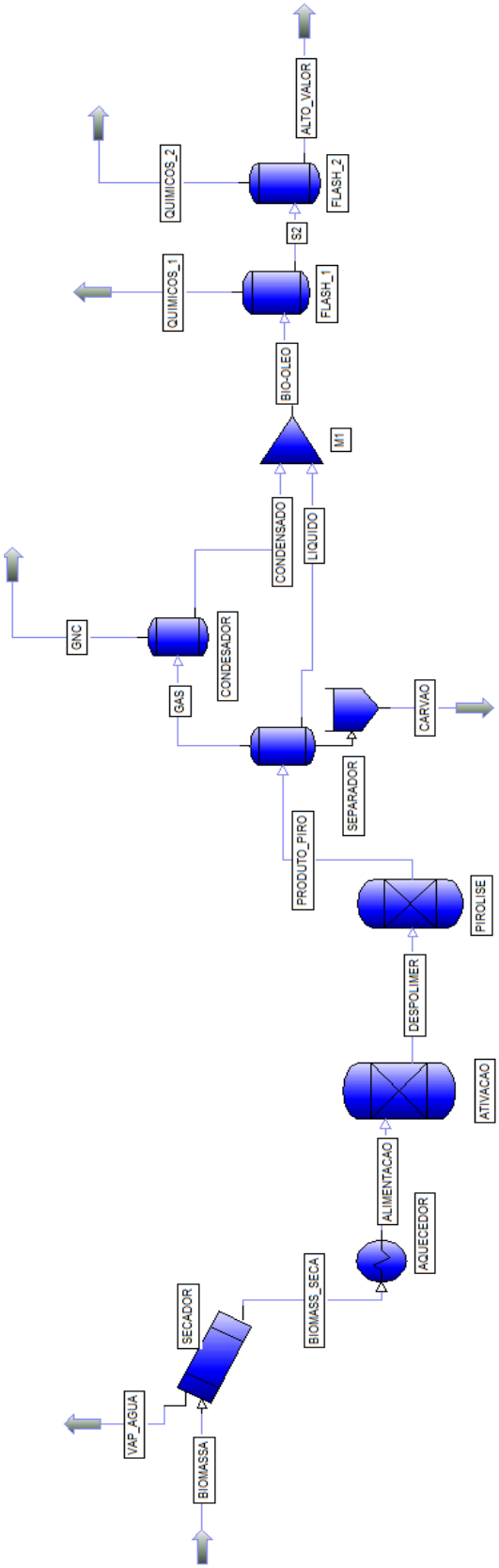
Fonte: Autor.

A reação de pirólise rápida foi simulada utilizando um reator de equilíbrio. A cinética da reação selecionada segue o modelo clássico de Bradbury et al (1979) e descrito por Brown et al. (2001) e baseado no estudo de Diebold (1994). O modelo foi descrito por duas reações consecutivas, seguindo o modelo de Arrhenius. A separação dos produtos químicos foi realizada através de uma sequência de vasos de separação *flash*.

4.1 MODELAGEM DO PROCESSO

A modelagem do processo de pirólise foi realizada conforme diagrama ilustrado na Figura 22.

Figura 22 - Diagrama de processo para modelagem da pirólise



Fonte: Autor.

As reações foram simuladas em dois reatores de equilíbrio a fim de descrever cada reação de forma isolada, facilitando a análise e o entendimento dos resultados. Portanto, as unidades nomeadas como ATIVAÇÃO e PIROLISE constituem um único reator de pirólise, sendo que a unidade ATIVAÇÃO descreve a reação de despolimerização da biomassa em celulose ativa e a unidade PIROLISE descreve a reação de conversão desse monômero em produtos químicos desejados. Entende-se por celulose ativa o monômero da celulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$, sendo este parte do modelo cinético adotado.

4.1.1 Pré-tratamento

O pré-tratamento engloba as etapas de secagem e a moagem da biomassa, porém a moagem não foi simulada. Foi adotado como premissa que as partículas simuladas possuem tamanhos inferiores a um milímetro. O valor para o tamanho da partícula foi selecionado com base nos estudos anteriores realizados por Mabrouki et al. (2015), Brown et al. (2011) e Órfão et al. (1999), que verificaram que o tamanho das partículas está diretamente ligado com a eficiência no transporte de massa e calor do processo, sendo que partículas menores minimizam limitações nesse sentido.

A composição da corrente nomeada como BIOMASSA foi representada pela média da composição elementar dos resíduos de madeira, em base mássica seca, a partir de dados da literatura, conforme apresentados na Tabela 3. A composição elementar média do resíduo de madeira utilizada na simulação está descrita na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição elementar média (em porcentagem mássica) e teor médio de umidade em relação à massa seca de resíduo de madeira.

	Carbono	Hidrogênio	Oxigênio	Nitrogênio	Enxofre	Umidade
Resíduo de madeira	49,00	6,02	43,33	0,30	0,06	20 %

Fonte: Autor.

A corrente BIOMASSA alimenta a unidade nomeada SECADOR. O secador aquece a biomassa para remover parte da umidade presente na alimentação, de modo que a corrente VAP_AGUA seja composta exclusivamente por vapor de água e a corrente BIOMASS_SECA composta dos dados da Tabela 6 e água. A porcentagem de umidade na corrente de saída do secador foi variada de a 0% a 20%, em intervalo de 5%, para que fosse realizada uma análise do efeito da quantidade de água na biomassa sobre a sua conversão em

produtos. Como a literatura apresenta regularmente teor de umidade entre 12% e 15%, foi avaliado também 12% de umidade final.

As tabelas 7 e 8 indicam os parâmetros utilizados na configuração da corrente BIOMASSA e da unidade SECADOR.

Tabela 7 - Parâmetros de configuração da corrente BIOMASSA.

Parâmetro	Valor
Vazão	50 kg/h
Temperatura	25 °C
Pressão	Atmosférica
Composição	*Vide* Tabela 6
Tamanho das partículas	Menor que 1 mm

Fonte: Autor.

Tabela 8 - Parâmetros de configuração do SECADOR.

Parâmetro	Valor
Perda de carga	0
Especificação	% umidade resultante

Fonte: Autor.

4.1.2 Pirólise rápida

A corrente BIOMASS_SECA é aquecida no trocador de calor nomeado AQUECEDOR, através de troca térmica com vapor de água superaquecido à 800°C. A corrente de saída do trocador, ALIMENTAÇÃO, é alimentada ao reator de pirólise. A temperatura dessa corrente de alimentação varia de 400°C a 800°C de acordo com a temperatura de reação inserida para o estudo de caso dos reatores. A Tabela 9 reúne os parâmetros e valores utilizados na configuração do trocador de calor.

Tabela 9 - Parâmetros de configuração do trocador AQUECEDOR.

	Parâmetro	Valor
Casco	Utilidade	Vapor de água superaquecido
	Temperatura entrada	800 °C
Tubo	Temperatura produto	Entre 400°C e 800°C
	Perda de carga	0

Fonte: Autor.

As condições da corrente de entrada são coletadas de forma automática no reator de equilíbrio ATIVACAO onde foi configurada a reação inicial responsável por despolimerizar a biomassa em monômeros de celulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$, denominados de celulose ativa, segundo a equação estequiométrica (3). Nesse estudo, considera-se por biomassa apenas celulose em seu estado natural e celulose ativa a molécula de celulose que sofreu quebra de sua estrutura, tornando-se um monômero de celulose.

O coeficiente estequiométrico da reação (3) foi calculado com base no equilíbrio entre os elementos químicos que compõe as estruturas da biomassa e da celulose ativa e a conversão foi considerada completa de acordo com dados da literatura.

$$\text{Biomassa} \rightarrow 197{,}49 \text{ Celulose Ativa} \qquad (3)$$

Como a temperatura de reação foi um parâmetro estudado a fim de avaliar sua interferência na composição final dos produtos, foi realizado estudo de caso com temperatura variando entre 400°C e 800°C a cada 100°C, em ambos os reatores.

A Tabela 10 ilustra os parâmetros utilizados na configuração do reator ATIVACAO.

Tabela 10 - Parâmetros de configuração do reator ATIVACAO.

Parâmetro	Valor
Temperatura	Entre 400°C e 800°C
Conversão	100%
Reação	*Vide* equação (3)

Fonte: Autor

A corrente de saída do reator ATIVACAO, nomeada DESPOLIMER, contém a celulose ativa e alimenta o reator de equilíbrio PIROLISE. Nesse reator, a celulose ativa é convertida em produtos gasosos não condensáveis, fase líquida orgânica, carvão e fase aquosa.

A reação de conversão foi descrita com base no equilíbrio estequiométrico entre celulose ativa e composição das correntes de saída do reator, obtidas da literatura e reunidas na Tabela 11. A composição de bio-óleo utilizada nos cálculos estequiométricos da reação de pirólise é apresentada na Tabela 5.

Tabela 11 - Composição de produtos obtidos da pirólise rápida não catalítica de resíduos de madeira.

Produtos	Bio-óleo	Água	Carvão	GNC
Composição (% mássica)	33	23	13	26

Fonte: Autor, adaptado de YILDIZ et al., 2015.

O cálculo dos coeficientes estequiométricos dessa reação foi realizado usando como base de cálculo 100 g de amostra de biomassa como alimentação. Conhecendo-se a porcentagem mássica dos componentes do produto final da pirólise, descritos na Tabela 12, foi calculada a massa individual de cada um. Essa massa foi posteriormente normalizada para que a soma dos valores iniciais resultasse em 100g. Com os valores normalizados, foi calculado o número de moles de cada componente de forma individual. O número de moles corresponde ao coeficiente estequiométrico da reação. O coeficiente estequiométrico da celulose foi obtido pelo balanço individual dos elementos presentes: C, H e O.

A reação balanceada é descrita na equação (4).

$$0{,}62 \text{ Celulose Ativa} \rightarrow 0{,}04\ C_3H_6O_2 + 0{,}01\ C_4H_6O_2 + 0{,}05\ C_2H_4O_2 + 0{,}01\ C_5H_4O_2 + 0{,}02\ C_5H_6O_2 + 0{,}01\ C_7H_8O_2 + 0{,}02\ C_8H_{10}O_2 + 0{,}01\ C_9H_{12}O_2 + 0{,}01\ C_8H_{10}O + 0{,}01\ C_{10}H_{12}O_2 + 0{,}01\ C_9H_{10}O_2 + 0{,}03\ C_{10}H_{12}0_2 + 0{,}01\ C_{10}H_{10}O_3 + 0{,}01\ C_6H_6O_3 + 0{,}01\ C_8H_8O_3 + 0{,}01\ C_{10}H_{14}O_2 + 0{,}01\ C_9H_{10}O_3 + 0{,}03\ C_6H_{10}O_5 + 0{,}52\ CO + 0{,}25\ CO_2 + 0{,}11\ CH_4 + 0{,}01\ C_{2+} + 0{,}33\ H_2 + 1{,}05\ C + 1{,}35\ H_2O \quad (4)$$

O componente C_{2+} equivale à soma da porcentagem mássica dos componentes C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, que também se mostraram presentes nos estudos de Yildiz et al. (2015).

Tabela 12 - Dados experimentais de referência para composição das fases após o processo de pirólise rápida.

Componente	Fórmula	Composição (% mássica)
Fase Líquida		
1-hidroxi-2propanona	$C_3H_6O_2$	4.95
Butanediol	$C_4H_6O_2$	1.36
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	5.68
Furfural	$C_5H_4O_2$	2.23
1,2-ciclopentadione	$C_5H_60_2$	3.32
2-metoxi-fenol	$C_7H_8O_2$	3.34
2-metoxi-4-metil-fenol	$C_8H_{10}O_2$	4.62
4étil-2-metoxi-fenol	$C_9H_{12}O_2$	1.86
4-etil-fenol	$C_8H_{10}O$	1.05
Eugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	1.96
2-metoxi-4-vinilfenol	$C_9H_{10}O_2$	3.79
Isoeugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	9.04
4-hidroxi-3metoxicinamaldeído	$C_{10}H_{10}O_3$	2.56
5-hidroximetilfurfural	$C_6H_6O_3$	2.57
Vanilin	$C_8H_8O_3$	2.94
2-metoxi-4propil-fenol	$C_{10}H_{14}O_2$	1.78
3-metoxi-4-hidroxiacetofenona	$C_9H_{10}O_3$	2.04
Levoglucosan	$C_6H_{10}O_5$	8.94
Água	H_2O	23.00
Gases não condensáveis		
Monóxido de carbono	CO	13.00
Dióxido de carbono	CO_2	10.00
Metano	CH_4	1.60
C2+	C_{2+}	0.38
Hidrogênio	H_2	1.00
Fase sólida		
Carbono	C	13.00

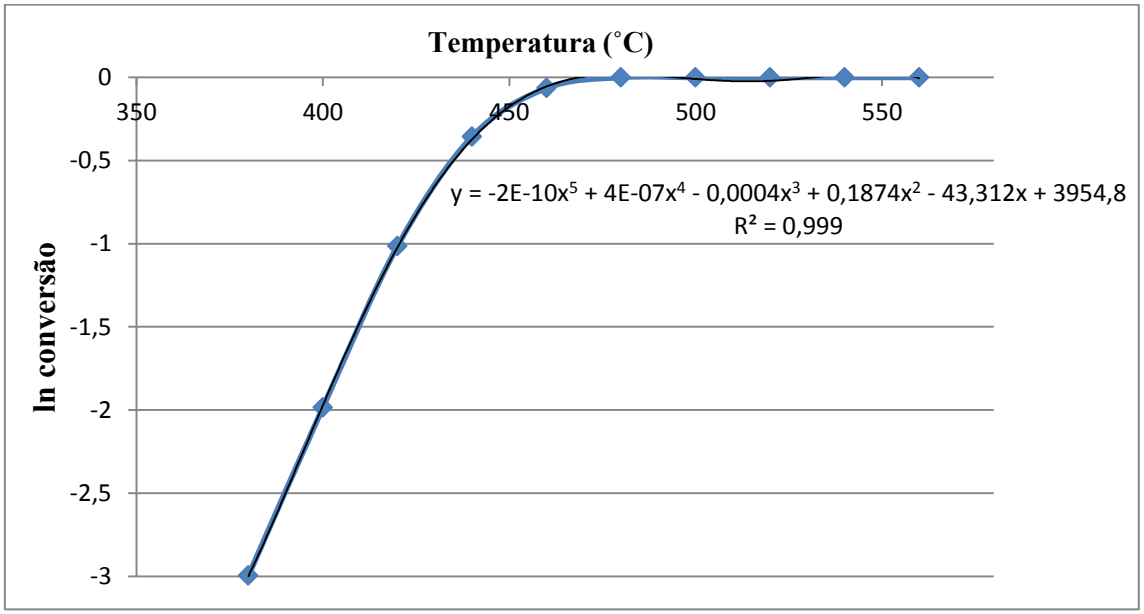
Fonte: Autor, adaptado de LYU et al., 2015; YILDIZ et al., 2015.

Com a estequiometria calculada e os resultados de Conversão contra Temperatura obtidos no estudo de Brown et al.(2001) para o modelo Clássico, reproduzidos na Figura 12, foram calculados os coeficientes requeridos pelo software para o cálculo da conversão, descritos na equação (5), através da equação da curva gerada.

$$\ln(conversão) = A + \frac{B}{T} + C * \ln(T) + D * T + E * T^2 + F * T^3 + G * T^4 + H * T^5 \qquad (5)$$

A Figura 23 ilustra o gráfico utilizado e equação da curva gerada.

Figura 23 – Equação da curva para obtenção dos coeficientes para o modelo Clássico.



Fonte: Autor.

A Tabela 13 resume os parâmetros e valores utilizados na configuração do reator.

Tabela 13 - Parâmetros de configuração do reator PIROLISE.

Parâmetro	Valor
Temperatura	Entre 400°C e 800°C
Conversão	Calculada para cada temperatura
Reação	*Vide* equação (4)

Fonte: Autor

A corrente de produto do reator da pirólise, PRODUTO_PIRO, é então alimentada à unidade de separação de fases, nomeada SEPADOR. As correntes de saída dessa unidade são:

GAS, composta pelos gases não condensáveis e resquícios de produtos químicos; LIQUIDO, composta pelos componentes da Tabela 5 e água e CARVAO, composto por carbono e celulose não convertida. A Tabela 14 descreve os parâmetros de configuração do vaso SEPARADOR.

Tabela 14 - Parâmetros de configuração do SEPARADOR.

Parâmetro	Valor
Temperatura	100 °C
Perda de carga	0 kgf/cm^2

Fonte: Autor

A temperatura do separador foi selecionada para que a corrente GAS contivesse os gases não condensáveis do processo, permitindo assim que a corrente LIQUIDO não tivesse traços desses gases.

4.1.3 Separação

Como a corrente GAS continha resquícios de produtos químicos importantes, foi utilizado um vaso *flash*, nomeado CONDENSADOR, operado à baixa temperatura para que os químicos pudessem ser recuperados. Dessa forma, a corrente de saída GNC passou a ser composta apenas por gases não condensáveis e a corrente CONDESADO, que contém apenas os compostos químicos recuperado da linha de vapor, misturada com a corrente LIQUIDO, originando a corrente BIO-OLEO. A Tabela 15 indica os parâmetros de configuração do vaso CONDENSADOR.

Tabela 15 - Parâmetros de configuração do CONDENSADOR.

Parâmetro	Valor
Temperatura	5 °C
Perda de carga	0 kgf/cm^2

Fonte: Autor

A corrente BIO-OLEO é alimentada em dois vasos de *flash* sequenciais, FLASH_1 e FLASH_2, com a finalidade de concentrar os produtos químicos de maior valor agregado: 5-hidroximetilfurfural (HMF), 1,3-ciclopentadione, 2-metoxi-4-vinilfenol, Levoglucosan, 4-

hidroxi-3metoxicinamaldeído e Isoeugenol. As temperaturas utilizadas nos vasos *flashes* foram selecionadas com base no ponto de bolha desses compostos químicos. As Tabelas 16 e 17 indicam os parâmetros utilizados na configuração desses vasos separadores.

Tabela 16 - Parâmetros de configuração do vaso FLASH_1.

Parâmetro	Valor
Temperatura	95 °C
Pressão	0,92 kgf/cm^2

Fonte: Autor

Tabela 17 - Parâmetros de configuração do vaso FLASH_2.

Parâmetro	Valor
Temperatura	150 °C
Pressão	0,92 kgf/cm^2

Fonte: Autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussões foram divididos de acordo com as etapas propostas no presente estudo e são apresentados nos itens abaixo.

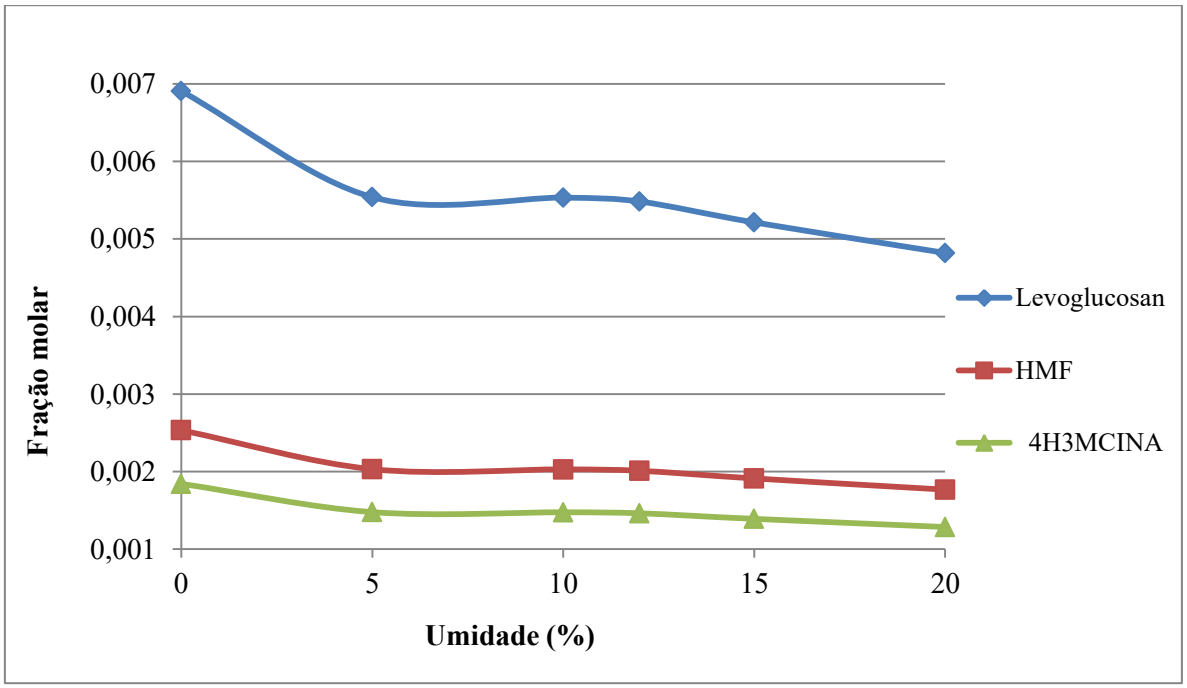
5.1 MODELAGEM DA PIRÓLISE DA BIOMASSA

Nos próximos itens são abordadas os resultados das etapas de pré-tratamento, pirólise rápida e separação.

5.1.1 Pré-tratamento

A etapa de pré-tratamento teve como único objetivo a secagem da biomassa, pois a moagem da mesma não foi simulada nesse estudo. Nessa etapa foi realizado um estudo de caso em que a porcentagem mássica de umidade na corrente de saída do SECADOR variou de 0 a 20%, com intervalo de 5%. Como resultado, a fração molar dos produtos Levoglucosan, HMF e 4-hidroxi-3-metoxicinamaldeído (4H3MCINA) da corrente PRODUTO_PIRO foram selecionadas como base. O gráfico da Figura 24 ilustra os resultados obtidos.

Figura 24 – Efeito da unidade da biomassa sobre a composição dos produtos finais



Fonte: Autor.

Os resultados acima indicam que maiores composições dos produtos desejados são obtidas com biomassa livre de água. Dentre os compostos estudados, o Levoglucosan apresentou maior variação composicional com a adição de umidade na biomassa. A presença de umidade afetou apenas levemente a produção de HMF e 4-hidroxi-3metoxicinamaldeído. Como a composição do produto não é fortemente afetada pela umidade, a secagem total da biomassa poderia ocasionar um gasto excedente com energia. Uma vez que a literatura, baseada em resultados experimentais, aponta como condição ideal a biomassa cuja umidade está entre 12-15%, optou-se por seguir os estudos utilizando 12% de umidade na corrente de saída do secador.

Dessa forma, a Tabela 18 fornece condições selecionadas de pressão e temperatura utilizadas, bem como a fração molar dos componentes biomassa e água presentes nas correntes BIOMASSA, VAP_AGUA e BIOMASS_SECA.

Tabela 18 - Resultados obtidos para secagem da biomassa.

Corrente		BIOMASSA	VAP_AGUA	BIOMASS_SECA
Temperatura	°C	25	100	100
Pressão	kgf/cm²	1,03	1,03	1,03
Vazão mássica	kg/h	50	3,33	46,37
Vazão molar	kmol/h	0,46	0,18	0,28
Fração mássica				
BIOMASSA		0,83	0,000	0,89
H_2O		0,17	1,000	0,11

Fonte: Autor.

5.1.2 Pirólise rápida

A etapa de pirólise rápida englobou o aquecimento da biomassa e as reações de conversão, que foram divididas em dois reatores: ATIVACAO, responsável pela despolimerização da biomassa em celulose ativa e PIROLISE, responsável pela conversão da celulose ativa em três fases distintas (gases não condensáveis, bio-óleo e sólido).

Para o reator ATIVACAO, a Tabela 19 indica os resultados obtidos, onde é possível observar que a corrente ALIMENTACAO contém biomassa e água em sua composição, e que a corrente DESPOLIMER contém celulose ativa e água.

Tabela 19 - Resultados obtidos no REATOR_PIRO1.

Corrente		ALIMENTACAO	DESPOLIMER
Temperatura	°C	520	520
Pressão	kgf/cm²	1,03	1,03
Vazão mássica	kg/h	46,67	46,67
Vazão molar	kmol/h	0,28	0,53
Composição molar			
BIOMASSA		0,89	0
CELULOSE ATIVA		0	0,89
H_20		0,11	0,11

Fonte: Autor.

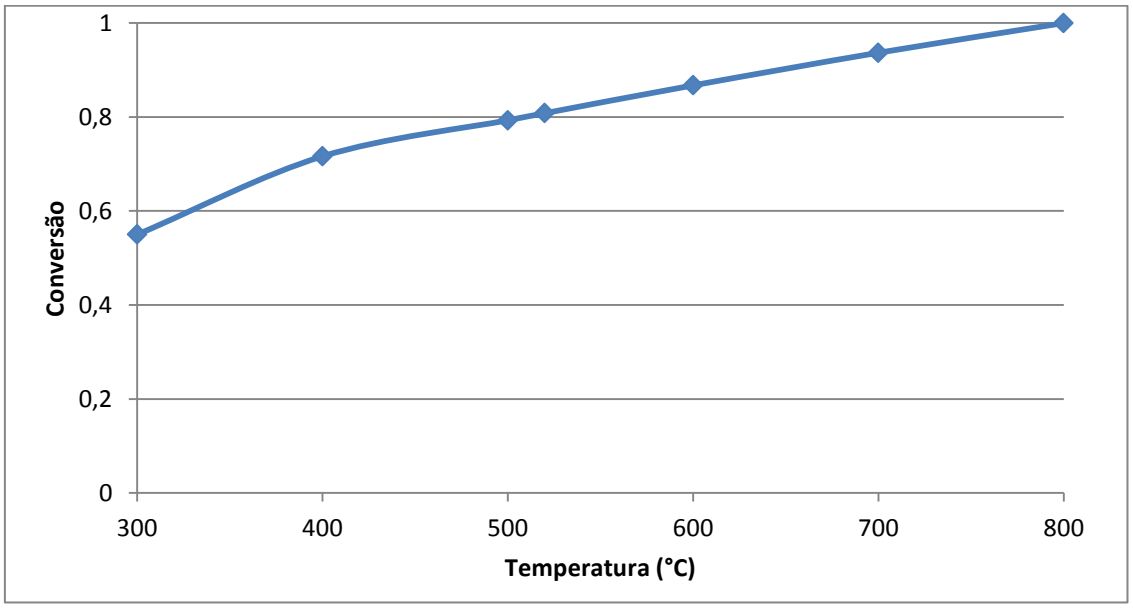
Para o reator PIROLISE, foi realizado um estudo de caso onde a temperatura de reação foi alterada entre 400°C e 800°C a fim de se observar sua influência na conversão da celulose ativa em produtos químicos.

A Figura 25 ilustra a conversão de celulose ativa em produtos químicos. A curva de conversão mostra um comportamento polinomial para a transformação de celulose ativa em produtos químicos, que pode ser descrita pela equação (6).

$$Conversão = 3{,}63 * 10^{-9} * T^3 - 6{,}91 * 10^{-6} * T^2 + 4{,}98 * 10^{-3} * T - 0{,}415 \quad (6)$$

R^2=0,997

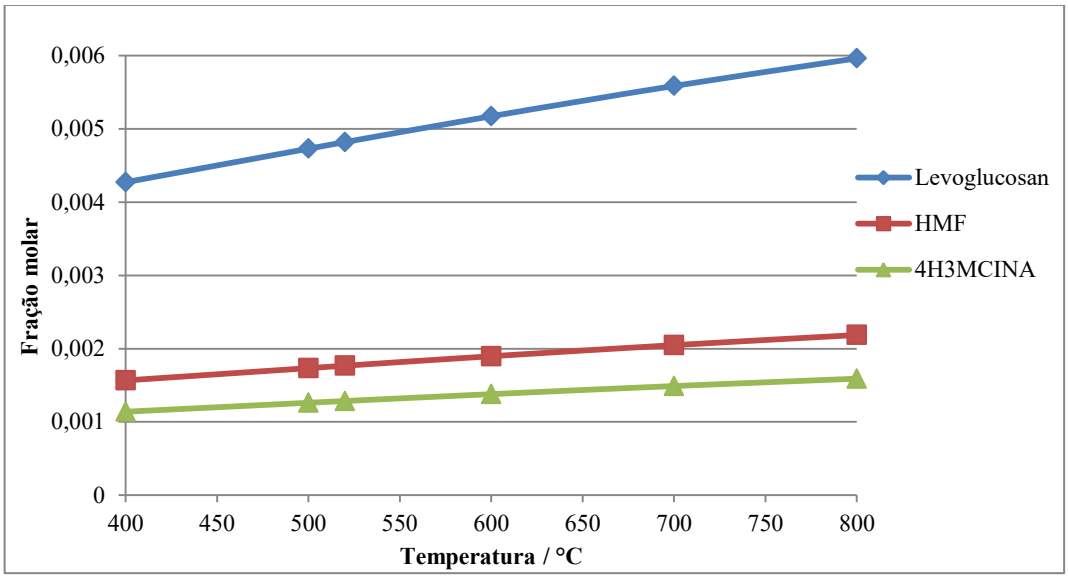
Figura 25 – Conversão da celulose ativa em produtos químicos com variação da temperatura de reação.



Fonte: Autor.

A Figura 26 ilustra a conversão de Levoglucosan, HMF e 4-hidroxi-3-metoxicinamaldeído (4H3MCINA) na corrente PRODUTO_PIRO de acordo com a variação na temperatura de reação.

Figura 26 – Efeito da temperatura de reação na composição dos produtos finais.



Fonte: Autor.

A Figura 26 mostra que a composição de Levoglucosan, HMF e 4-hidroxi-3-metoxicinamaldeído no bio-óleo varia linearmente com o aumento de temperatura de reação, sendo que o Levoglucosan apresenta maior variação da composição com a temperatura.

Os resultados obtidos mostram que, apesar de os dados da literatura não terem sido reproduzidos de maneira exata, o comportamento da simulação segue o modelo esperado, ou seja, a conversão da celulose em produtos químicos aumenta com o aumento da temperatura até atingir 100% de conversão. A falta de exatidão entre simulação e literatura se deve principalmente à cinética complexa e ainda desconhecida para esse tipo de processo, uma vez que a literatura está baseada em ensaios experimentais, sem resultados composicionais para todas as temperaturas investigadas neste estudo, dificultando o ajuste de tais parâmetros no simulador.

Uma vez que a estequiometria da reação foi calculada com base na composição do bio-oleo obtida no estudo de Lyu et al. (2015) a 520°C, o presente estudo seguiu com essa temperatura para a etapa de separação. Dessa forma, a Tabela 20 indica os parâmetros e composição das correntes de entrada e saída do reator PIROLISE.

Tabela 20 - Resultados obtidos no reator PIROLISE.

Corrente		DESPOLIMER	PRODUTO_PIRO
Temperatura	°C	520	520
Pressão	kgf/cm²	1,03	1,03
Vazão mássica	kg/h	46,67	46,67
Vazão molar	kmol/h	0,53	1,35
Fração mássica			
CELULOSE ATIVA		0,893	0,364
1-hidroxi-2propanona		0,000	0,014
Butanediol		0,000	0,0041
Ácido acético		0,000	0,0161
Furfural		0,000	0,0066
1,2-ciclopentadione		0,000	0,0093
2-metoxi-fenol		0,000	0,0098
2-metoxi-4-metil-fenol		0,000	0,0131
4-étil-2-metoxi-fenol		0,000	0,0056
4-etil-fenol		0,000	0,0032
Eugenol		0,000	0,0052
2-metoxi-4-vinilfenol		0,000	0,0111
Isoeugenol		0,000	0,026
4-hidroxi-3-metoxicinamaldeído		0,000	0,0075
5-hidroximetilfurfural		0,000	0,0073
Vanilin		0,000	0,0088
2-metoxi-4propil-fenol		0,000	0,0039
3-metoxi-4-hidroxiacetofenona		0,000	0,0075
Levoglucosano		0,000	0,0256
CO		0,000	0,0762
CO_2		0,000	0,0587
CH_4		0,000	0,0093
C_{2+}		0,000	0,0028
H_2		0,000	0,0035
C		0,000	0,0667
H_2O		0,107	0,2349

Fonte: Autor.

Por fim, foi realizada a separação das três fases em um vaso separador, onde as condições de pressão e temperatura selecionadas foram tais que garantissem que a corrente GAS contivesse os gases não condensáveis e apenas resquícios de produtos químicos a serem recuperados posteriormente, a corrente LIQUIDO contivesse a água e os produtos químicos desejados e que a corrente CARVÃO contivesse apenas o carvão e celulose ativa não

convertida. A Tabela 21 indica os resultados das correntes de entrada e saída do vaso SEPARADOR.

Tabela 21 - Resultado obtido no vaso CONDENSADOR.

Corrente		PRODUTO_PIRO	GAS	LIQUIDO	CARVAO
Temperatura	°C	520	100	100	100
Pressão	kgf/cm²	1,03	1,03	1,03	1,03
Vazão mássica	kg/h	46,67	19,99	6,56	20,13
Vazão molar	kmol/h	1,35	0,93	0,05	0,38
Fração mássica					
Celulose ativa		0,3645	0	0	0,8454
1-hidroxi-2propanona		0,0141	0,0250	0,0239	0,000
Butanediol		0,0041	0,0002	0,0283	0,000
Ácido acético		0,0161	0,0345	0,0096	0,000
Furfural		0,0066	0,0113	0,0124	0,000
1,2-ciclopentadione		0,0093	0,0032	0,0564	0,000
2-metoxi-fenol		0,0098	0,0067	0,0495	0,000
2-metoxi-4-metil-fenol		0,0131	0,0037	0,082	0,000
4étil-2-metoxi-fenol		0,0056	0,0011	0,0367	0,000
4-etil-fenol		0,0032	0,0024	0,0156	0,000
Eugenol		0,0052	0,0006	0,0352	0,000
2-metoxi-4-vinilfenol		0,0111	0,0015	0,0743	0,000
Isoeugenol		0,026	0,0016	0,18	0,000
4-hidroxi-3metoxicinamaldeído		0,0075	0,000	0,0534	0,000
5-hidroximetilfurfural		0,0073	0,0002	0,0515	0,000
Vanilin		0,0088	0,0002	0,0623	0,000
2-metoxi-4propil-fenol		0,0039	0,0084	0,0020	0,000
3-metoxi-4-hidroxiacetofenona		0,0061	0,0001	0,0434	0,000
Levoglucosano		0,0256	0,000	0,1825	0,000
CO		0,0762	0,1778	0,000	0,000
CO2		0,0587	0,1370	0,0001	0,000
METHANE		0,0093	0,0217	0,000	0,000
C2+		0,0028	0,0065	0,000	0,000
H2		0,0035	0,0083	0,000	0,000
C		0,0667	0,000	0,000	0,1546
H2O		0,2349	0,548	0,0009	0,000

Fonte: Autor.

5.1.3 Separação

A separação tem início com um vaso *flash* para recuperar os resquícios de produtos químicos presentes na corrente GAS. A temperatura e pressão utilizadas nesse vaso foram tais que garantissem que na corrente GNC estivessem presentes apenas os gases não condensáveis. A Tabela 22 traz os resultados das correntes de entrada e saída do vaso CONDENSADOR.

Tabela 22 - Resultado obtido no vaso SEPARADOR.

Corrente		GAS	GNC	CONDENSADO
Temperatura	°C	100	5	5
Pressão	kgf/cm²	1,03	1,03	1,03
Vazão mássica	kg/h	19,99	7,11	12,88
Vazão molar	kmol/h	0,93	0,30	0,63
Fração mássica				
1-hidroxi-2propanona		0,025	0,0003	0,0386
Butanediol		0,0002	0,000	0,0004
Ácido acético		0,0345	0,0044	0,0512
Furfural		0,0113	0,0003	0,0174
1,2-ciclopentadione		0,0032	0,000	0,005
2-metoxi-fenol		0,0067	0,000	0,0104
2-metoxi-4-metil-fenol		0,0037	0,000	0,0057
4étil-2-metoxi-fenol		0,0011	0,000	0,0016
4-etil-fenol		0,0024	0,000	0,0037
Eugenol		0,0006	0,000	0,0009
2-metoxi-4-vinilfenol		0,0015	0,000	0,0024
Isoeugenol		0,0016	0,000	0,0025
5HMF		0,0002	0,000	0,0003
Vanillin		0,0002	0,000	0,0003
2-metoxi-4propil-fenol		0,0084	0,0014	0,0122
3-metoxi-4-hidroxiacetofenona		0,0001	0,000	0,0001
CO		0,1778	0,5	0,000
CO2		0,1370	0,3844	0,0004
METHANE		0,0217	0,061	0,000
C2+		0,0065	0,0182	0,000
H2		0,0083	0,0232	0,000
H2O		0,548	0,0067	0,8468

Fonte: Autor.

A corrente BIO-OLEO, produto da união das correntes CONDESADO e LIQUIDO, é formada tendo sua composição exposta na Tabela 23.

Tabela 23 – Dados composicionais da corrente BIO-OLEO.

Corrente		BIO-OLEO
Temperatura	°C	11,7
Pressão	kgf/cm²	1,03
Vazão mássica	kg/h	19,44
Vazão molar	kmol/h	0,68
Fração mássica		
1-hidroxi-2propanona		0,034
Butanediol		0,010
Ácido acético		0,037
Furfural		0,016
1,2-ciclopentadione		0,022
2-metoxi-fenol		0,024
2-metoxi-4-metil-fenol		0,031
4étil-2-metoxi-fenol		0,014
4-etil-fenol		0,008
Eugenol		0,012
2-metoxi-4-vinilfenol		0,027
Isoeugenol		0,062
4-hidroxi-3metoxicinamaldeído		0,018
5-hidroximetilfurfural		0,018
Vanilin		0,021
2-metoxi-4propil-fenol		0,009
3-metoxi-4-hidroxiacetofenona		0,015
Levoglucosano		0,062
CO		0,000
CO2		0,000
METHANE		0,000
C2+		0,000
H2		0,000
C		0,000
H2O		0,562

Fonte: Autor.

O bio-óleo obtido então é alimentado em dois vasos *flash* sequenciais a fim de concentrar os produtos de maior valor agregado. A tabela 24 indica as composições das correntes de saída desses vasos.

Tabela 24 – Composição das correntes de saída dos vasos FLASH_1 e FLASH_2.

Corrente		QUIMICOS_1	S2	QUIMICOS_2	ALTO_VALOR
Temperatura	°C	95	95	150	150
Pressão	kgf/cm²	0,92	0,92	0,92	0,92
Vazão mássica	kg/h	5,14	14,32	9,36	4,94
Vazão molar	kmol/h	0,24	0,44	0,40	0,03
Fração mássica					
1-hidroxi-2propanona		0,047	0,016	0,041	0,005
Butanediol		0,000	0,029	0,006	0,028
Ácido acético		0,096	0,020	0,024	0,001
Furfural		0,022	0,013	0,019	0,004
1,2-ciclopentadione		0,003	0,029	0,022	0,043
2-metoxi-fenol		0,006	0,010	0,032	0,025
2-metoxi-4-metil-fenol		0,003	0,017	0,031	0,061
4étil-2-metoxi-fenol		0,001	0,014	0,011	0,031
4-etil-fenol		0,002	0,030	0,011	0,008
Eugenol		0,000	0,024	0,008	0,034
2-metoxi-4-vinilfenol		0,001	0,024	0,019	0,068
Isoeugenol		0,001	0,084	0,027	0,193
4-hidroxi-3metoxicinamaldeído		0,000	0,084	0,001	0,069
5-hidroximetilfurfural		0,000	0,004	0,005	0,059
Vanilin		0,000	0,042	0,005	0,075
2-metoxi-4propil-fenol		0,023	0,036	0,002	0,000
3-metoxi-4-hidroxiacetofenona		0,000	0,018	0,002	0,054
Levoglucosano		0,000	0,029	0,000	0,242
H2O		0,795	0,478	0,734	0,001

Fonte: Autor.

6 CONCLUSÃO

O presente estudo apresenta a simulação de processo de biorrefino, usando pirólise rápida para converter resíduo de material lignocelulósico de madeira em insumos químicos. A alimentação utilizou a análise elementar da biomassa, permitindo uma rápida obtenção dos dados de entrada do processo para diferentes composições de resíduos.

A cinética da reação de pirólise rápida foi ajustada com base na estequiometria calculada para as reações de despolimerização da celulose em celulose ativa e de conversão desse monômero em produtos químicos desejados. O ajuste se baseou nos dados de conversão do modelo clássico de múltiplas etapas, conforme dados de Brown et al. (2001). A influência da umidade da biomassa no processo foi avaliada, não apresentando significantes alterações na composição dos produtos finais. A influência temperatura de reação na conversão química também foi avaliada e, apesar dos resultados obtidos nesse estudo não reproduzirem de maneira exata os dados da literatura, o comportamento atendeu à expectativa, mostrando que a conversão da biomassa em insumos químicos aumenta com o aumento da temperatura de reação. O produto líquido da pirólise foi separado em três fases distintas (gases não condensáveis, bio-óleo e carvão) com sucesso e a corrente de bio-oleo sofreu um processo de separação a fim de concentrar produtos de maior valor de mercado, como 5-hidroximetilfurfural (HMF), 1,3-ciclopentadione, 2-metoxi-4-vinilfenol, Levoglucosan, 4-hidroxi-3metoxicinamaldeído e Isoeugenol, em uma única corrente.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a cinética do processo de pirólise para produção de bio-óleo pode ser descrita pelo modelo de múltiplas etapas reacionais, proposta por Bradbury et al (1979), e segue o modelo de Diebold. Contudo, a complexidade do processo não permitiu a completa descrição cinética para a produção de uma mistura multicomponente a partir destes modelos. Apesar disso, foi possível criar um ambiente virtual baseados nos dados experimentais de estudos já consolidados, facilitando a análise de dados, a comparação de estudos de casos e uma economia no tempo de execução desse processo complexo.

O alto valor agregado dos produtos da pirólise rápida do resíduo lignocelulósico justifica as buscas por melhorias nos parâmetros do processo, e consequentemente, o uso do simulador para o estudo e projeto de uma biorefinaria.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Marlon B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

ANNAMALAI, K; SWEETEN, J.M; RAMALINGAM, S.C. Estimation of gross heating values of biomass fuels. **Trans ASAE**, v. 30, n. 4, p. 1205–1208, 1987.

BALAT, Mustafa. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p. 858-875, 2011.

BEGUM, Sharmina et al. Performance Analysis of an Integrated Fixed Bed Gasifier Model for Different Biomass Feedstocks. **Energies**, v. 6, n. 12, p. 6508-6524, 2013.

BOATENG, Akwasi et al.. Sustainable production of bioenergy and biochar from the straw of high-biomass soybean lines via fast pyrolysis. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 29, p. 175-183, 2010.

BRIDGWATER, Tony. Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 12, p. 1755-1768, 2006.

BROWN, Alexander L.; DAYTON, David C.; DAILY, John W. A Study of Cellulose Pyrolysis Chemistry and Global Kinetics at High Heating Rates. **Energy & Fuels**, v. 15, p. 1286-1294, 2011.

BUSCHKE et al. Metabolic engineering of industrial platform microorganisms for biorefinary applications – Optimization of substrate spectrum and processo robustness by rational and evolutive strategies. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 544-554, 2013.

BUTLER, Eoin et al. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 4171-4186, 2011.

CHEN, Dengyu; ZHOU, Jianbin; ZHANG, Qisheng. Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 313-319, 2014.

CROCKER, Mark. **Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals**. 1 ed. Reino Unido: Royal Society of Chemistry, 2010. (Serie RSC Energy and Environment, livro 1).

DEMIRBAS, Ayhan. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of Hazard Materials**, v. 157, p. 220-229, 2008.

DEMIRBAS, Ayhan. Products from lignocellulosic materials via degradation processes. **Energy Source**, v. 30, p. 27-37, 2008.

DIEBOLD, James P. A unified, global model for the pyrolysis of cellulose. **Biomass and Bioenergy**, v. 7, p. 75-85, 1994.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA.

EBELING, J. M.; JENKINS, B. M.. Physical and chemical properties of biomass fuel. **Transactions of the ASAE**, 28, p. 898-902, 1985.

FELDMAN, D. et al. Structure–properties relations of thermally cured epoxy-lignin polyblends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, p. 1537-1550, 1991.

GANI, Asri; NARUSE, Ichiro. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. **Renewable Energy**, v. 32, n. 4, p. 649-661, 2007.

GIRIO, F.M. et al. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4775-4800, 2010.

GÓMEZ, Edgardo O. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**. 2002. 412f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2002.

GUEDES, Carmen L. B et al.. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

HINGE et al. Waste Not, Want Not: Europe's Unexploited Biomass. **Renewable Energy World**, 2011.

HUBER, George W.; IBORRA, Sara; CORMA, Avelino. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering". **Chemical Reviews,** v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

KAJASTE, R. Chemicals from biomass - managing greenhouse gas emissions in biorefinery production chains - a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 75, p. 1-10, 2014.

KOBAYASHI, H.; FUKUOKA, A. Synthesis and utilization of sugar compounds derived from lignocellulosic biomass. **Green Chemistry**, v. 15, p. 1740-1763, 2013.

LEE D.; OWENS VN.; BOE, A.; JERANYAMA, P. **Composition of herbaceous biomass feedstocks**. Universidade de Minnesota: Editora North Central Sun Grant Center, 2007.

LORA, E.S.; ANDRADE, R.V. Biomass as energy source in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 777-788, 2009.

LORA, Electo Eduardo Silva; VENTURINI, Osvaldo José. **Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2012.

LYU, Gaojin; WU, Shubin; ZHANG, Hongdan. Estimation and comparation of bio-oil components from different pyrolysis conditions. **Frontiers in Energy Research**, v.13, article 28, 2015.

MABROUKI, Jemaa et al. Simulation of biofuel production via fast pyrolysis of palm oil residues. **Fuel**, v. 159, p. 819–827, 2015.

MARTÍNEZ, Juan D. et al. Waste tyre pyrolysis – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews ,** vol. 23, p. 179-213, 2013.

MASCHIO, G. Pyrolysys, a promising route for biomass utilization. **Bioresource Technology,** Italy**,** vol. 42, p. 219-231, 1992.

MCALLISTER, Sara; CHEN, Jyh-Yuan; FERNANDEZ-PELLO, A. Carlos. **Fundamentals of combustion processes**. Springer Science & Business Media, 2011.

MCKENDRY, Peter. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 55-63, 2002.

MILOSAVLJEVIC, Ivan; SUUBERG, Eric M. Cellulose thermal decomposition kinetics: Global mass loss kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 1081-1091, 1995.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Energias renováveis:** biomassa. Disponível em: http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-renovaveis/biomassa.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. Balanço energético nacional, 2015. Disponível em: https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.pdf

MOHAN, Dinesh; PITTMAN, Charles U.; STEELE, Philip. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v.20, p. 848-889, 2006.

MOLBASE CHEMICAL MARKETPLACE. Disponível em: <http://www.molbase.com/>. Acesso em: 15 ago. 2016.

NIST CHEMISTRY WEBBOOK – NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Acesso em: 24 ago. 2016.

OLIVEIRA, Celso. Futuro da biomassa e bioenergia no Brasil. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SMART ENERGY – ENERGIAS INTELIGENTES, 2015, Foz do Iguaçu, Paraná.

ORFÃO, J.J.M.; ANTUNES, F.J.A.; FIGUEIREDO, J.L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials - three independent reactions model. **Fuel**, v.78, n.3, p. 349-358, 1999.

OKOROIGWE, Edmund et al. Pyrolysis of *Gmelina arborea* wood for bio-oil/bio-char production: Physical and chemical characterization of products. **Journal of Applied Sciences**, v. 12, n. 4, p. 369-374, 2012.

PĂRPĂRIŢĂ, Elena et al. Pyrolysis behaviors of various biomasses. **Polymer Degradation and Stability**, v. 100, p. 1-9, 2014.

PETERS, Jens F.; IRIBARREN, Diego; DUFOUR, Javier. Simulation and life cycle assessment of biofuel production via fast pyrolysis and hydroupgrading. **Fuel**, v. 139, p. 441-456, 2015.

QUIRINO, Waldir F. et al. Poder calorífico da madeira e de materiais lignocelulósicos. **Revista da Madeira**, n. 89, p. 100-106, 2005.

RACKEMANN, Darryn W.; DOHERTY, William O.S. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid. **Biofuels, Bioprod & Biorefining**, v. 5, p. 198-214, 2011.

ROUT, Prasant K. et al. Synthesis of hidroxymethyfurfural from cellulose using green processes: A promising biochemical and biofuel feedstock. **Chemical Engineering Science**, v. 142, p. 318-346, 2016.

SANTOS, Fernando A. et al. Potencial da palha da cana de açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, Márcia F. R. F.; BORSCHIVER, Suzana; COUTO, Maria Antonieta P. G. Iniciativas para o uso da biomassa lignocelulósica em biorrefinarias: a plataforma sucroquímica no mundo e no Brasil. **Revista Economia e Energia**, n.82, p. 14- 32, 2011.

SCHNEIDER-ELECTRIC BRASIL. Disponível em: <http://iom.invensys.com/BR/Pages/SimSci_ProcessEngSuite_PROII.aspx>. Acesso em: 06 jun. 2016.

SMITH, Norman H. Preparation of hydroxymethylfurfural. **United States Patent Office**, Washington, US3118912, 1964.

TAHERZADEH, MJ.; KAMIRI, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 9, p. 1621-1651, 2008.

VAN PUTTEN, R. J. et al.. Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. **Chemical Reviews**, n. 113, p. 1499-1597, 2013.

VASSOLER, André; RODRIGUES, Bárbara; GASPAR, Gustavo; BRAILE, Leonardo; CALDERON, Lucas. **Análise da degradação térmica de resíduos para produção de gás de alto poder calorífico**. 2015. TCC (Graduação em Engenharia Química) - Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo - SP.

YAMAN, Serdar. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v. 45, p. 651-671, 2004.

YILDIZ, Güray et al. Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168-169, p. 203-211, 2015.

YIN, Chun-Yang. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 1128–1132, 2011.

YUE, Dajun; YOU, Fengqi; SYNDER, Seth W. Biomass-to-bioenergy and biofuel supply chain optimization: Overview, key issues and challenges. **Computers and Chemical Engineering**, v. 66, p. 36-56, 2014.