



**JÉSSICA TRINDADE MARTINS**

**RELEVÂNCIA DO PROCESSO DE PIRÓLISE PARA O  
REAPROVEITAMENTO ENERGÉTICO DE RESÍDUOS  
AGROINDUSTRIAIS**

**LAVRAS – MG**

**2021**

**JÉSSICA TRINDADE MARTINS**

**RELEVÂNCIA DO PROCESSO DE PIRÓLISE PARA O REAPROVEITAMENTO  
ENERGÉTICO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Zuy Maria Magriotis  
Orientadora

**LAVRAS – MG**

**2021**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Martins, Jéssica Trindade.

Relevância do processo de pirólise para o reaproveitamento  
energético de resíduos agroindustriais / Jéssica Trindade Martins. -  
2021.

77 p. : il.

Orientador(a): Zuy Maria Magriotis.

Monografia (graduação) - Universidade Federal de Lavras, 2021.  
Bibliografia.

1. Conversão termoquímica. 2. Biomassa. 3. Energia renovável. I.  
Magriotis, Zuy Maria. II. Título.

**JÉSSICA TRINDADE MARTINS**

**RELEVÂNCIA DO PROCESSO DE PIRÓLISE PARA O REAPROVEITAMENTO  
ENERGÉTICO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

**RELEVANCE OF THE PYROLYSIS PROCESS FOR ENERGY REUSE OF  
AGROINDUSTRIAL WASTE**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 02 de Março de 2021.

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Zuy Maria Magriotis – DEG/EENG/UFLA

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Cristiane Alves Pereira – DEG/EENG/UFLA

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Lidja Dahiane Menezes Santos Borél – DEG/EENG/UFLA

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Zuy Maria Magriotis  
Orientadora

**LAVRAS – MG**

**2021**

## AGRADECIMENTOS

Nunca fui dona da minha vida. Ao Deus de Israel consagrei toda minha infância, adolescência e juventude, e Ele me presenteou com a Engenharia Química. Senti seu cuidado palpável ao decorrer de cada período da graduação. Minha eterna gratidão por Sua graça, sustento e fortalecimento, sem Ele não teria chegado até aqui.

Ao meu pai Wardelino, que me ensinou os maiores valores que se pode ter na vida, me incentivou a estudar, me ensinou a batalhar pelos meus objetivos e sempre acreditou no meu potencial.

À minha mãe Ilsa, por cada oração, conselho e esforço para a concretização desse sonho. Ela me ensinou a ser uma mulher forte e me deixou livre para fazer minhas escolhas, mas sempre me indicando o caminho certo. Todo meu amor e gratidão. Essa conquista é nossa.

Ao meu noivo João Pedro, que com seu amor, cuidado e cumplicidade, me mostrou que a Bíblia está certa ao dizer que é melhor serem dois do que um.

Às minhas amigas do peito Laryssa Moreira e Taynah Karoline, pelo apoio e orações, e por sempre terem compreendido minha ausência durante esses anos.

Aos amigos que fiz durante essa jornada, Letícia Casarine, Letícia Simões, Giovanna Andrade e Caio Guilherme por toda a ajuda, companheirismo e por terem tornado a rotina mais leve.

À Universidade Federal de Lavras, que se tornou minha segunda casa nesses anos e aos mestres que tanto me ensinaram ao longo da graduação.

À minha orientadora, professora Zuy, pela orientação, dedicação e ensinamentos.

Ao Laboratório de Catálise e Biocombustíveis (LCAB) da Universidade Federal de Lavras, onde o trabalho foi desenvolvido, e aos colegas de laboratório, em especial à Carla Teófilo, pelo auxílio, convivência e amizade.

Foi uma longa jornada até aqui, repleta de lutas e glórias. Realizar esse sonho jamais seria possível sem o apoio daqueles que sempre estiveram ao meu lado. Suas orações e torcida foram fundamentais!

Muito obrigada!

*“Para que todos vejam, e saibam, e considerem, e  
juntamente entendam que a mão do Senhor fez isto.”  
Isaías 41:20*

## RESUMO

Com a crescente demanda energética mundial, a busca por fontes renováveis e alternativas de energia tem tido um notável crescimento nos últimos anos e, atrelado a isso, o aproveitamento energético de resíduos, como madeiras, plásticos e biomassas, em processos termoquímicos, tem se tornado objeto de diversos estudos. Nesse cenário, a pirólise surge como uma alternativa para converter esses resíduos em energia. O processo de conversão ocorre na ausência parcial ou total de oxigênio, pela decomposição térmica direta de seus componentes. A pirólise tem como produto principal o bio-óleo, um líquido marrom escuro, constituído por compostos orgânicos insolúveis de alto peso molecular e uma série de compostos organo-oxigenados de baixo peso molecular. Por meio da pirólise, são obtidos também carvão vegetal como produto sólido e gases, como monóxido e dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves. Posto isso, o presente trabalho objetivou um estudo sobre os princípios e fundamentos dos processos pirolíticos, por meio de uma revisão literária, fornecendo informações relevantes e dados atuais sobre o tema. Além disso, a pesquisa abordou a contextualização histórica do processo de pirólise, bem como as perspectivas de suas aplicações no ambiente industrial. Nesta revisão, foi dada ênfase no processo de pirólise de biomassas oriundas de rejeitos agroindustriais, com o intuito de compreender a relevância desse processo na obtenção de compostos de maior valor agregado que atendam requisitos energéticos, socioeconômicos e ambientais, visando a exploração desses resíduos, uma vez que diminui o impacto ambiental causado pelo descarte inapropriado de materiais lignocelulósicos. O efeito da taxa de aquecimento, temperatura de reação e tempo de residência durante da pirólise, bem como o tipo de reator e a modalidade de pirólise empregados foram discutidos acerca do rendimento dos produtos líquidos, sólidos e gasosos. A caracterização do bio-óleo referenciando às muitas propriedades que impactam seu uso também foi pesquisada. Tais propriedades têm levado a pesquisas cada vez mais extensas, em diversas áreas do conhecimento, gerando números significativos de publicações nas principais bases de dados, o que contribui para uma maior aceitação e, conseqüentemente, maiores investimentos dos processos em escalas industriais. Tendo isso em vista, foi realizado uma análise bibliométrica nas bases *Web of Science* e *Scopus* com um levantamento sistemático da evolução da produção científica acerca do tema com as palavras-chave “pirólise” e “biomassa”, tópicos importantes no desenvolvimento para aplicação de energias limpas. O levantamento feito revela que pesquisas sobre obtenção de energia proveniente de biomassas por meio de processos de pirólises têm se tornado cada vez mais extensas ao longo dos anos, atingindo 23.863 trabalhos publicados na *Web of Science* e 16.523 trabalhos publicados na *Scopus*. Todavia, ainda há espaço para o desenvolvimento de tecnologias de engenharia a partir das pesquisas de aplicações tecnológicas dos processos estudados.

**Palavras-chave:** Conversão termoquímica; Biomassa; Energia renovável; Bioenergia; Economia circular.

## ABSTRACT

With the globally increasing energy demand, the search for alternative and renewable energy grew considerably in the recent years, and tied to that, the obtainment of energy through residues like wood, plastic, and biomass in thermochemical processes became the subject of several studies. In this scenario, the pyrolysis presents itself as an alternative to convert residue into energy. The conversion process occurs in the partial or complete absence of oxygen through the direct thermal decomposition of its components. Pyrolysis produces mainly the bio-oil, a dark brown liquid, constituted by organic, insoluble compounds with low molecular weight and organic, oxygenated compounds of low molecular weight. Through pyrolysis, vegetal coal is produced as a solid product, and gases, such as carbon dioxide and monoxide and light hydrocarbons are also formed. This work studies the principles and fundamentals of pyrolytic processes through a literature review, providing the relevant information and current data about the subject. Furthermore, this research addresses the historical contextualization of the pyrolysis process, as well as its perspectives and applications in the industrial environment, and an evaluation of the scientific production about the subject so far. This review placed an emphasis on the pyrolysis of biomass originated from agroindustrial residues, with the intent of better comprehending the importance of this process in the obtainment of compounds with added value that attend to energetic, socioeconomic, and environmental standards, also aiming at the use of these compounds, as they can reduce the environmental impact caused by the inappropriate disposal of lignocellulosic materials. The heating rate effect, reaction temperature and residence time during pyrolysis, as well as the reactor type and pyrolysis modality employed were discussed, taking into account the yield of the liquid, solid and gaseous products. The bio-oil characterization referencing the properties that can impact its use was also researched. These properties have prompted extensive research in diverse areas of knowledge, with a significant number of publications in the main data bases, which contributes to a better acceptance of the subject and, consequently, greater investments in these processes for industrial scale. Then, in this way, it was made a bibliometric analysis at the bases Web of Science and Scopus, with a systematic survey of the evolution of scientific production about the theme with the key-words “pyrolysis” and “biomass”, that are important topics in the development for the application of clean energy. The survey done reveals that the searching about the obtaining of energy by biomass through the pyrolysis process has become more extensive as long as the years, achieving 23.863 studies published in the Web of Science and 16.523 studies published in the Scopus. However, there is space for the development of engineering technologies from the studies of the technological applications of the studied process.

**Keywords:** Thermochemical conversion; Biomass; Renewable energy; Bioenergy; Circular economy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comparação entre as Matrizes Energéticas Mundial e Brasileira em 2018.....	18
Figura 2 – O fluxo de materiais na economia circular como produtos funcionais.....	21
Figura 3 – Processos de conversão de biomassas e produtos primários obtidos.....	23
Figura 4 – Layout simplificado do processo de pirólise.....	27
Figura 5 – Esquema ilustrativo de um reator de leito fixo.....	31
Figura 6 – Esquema ilustrativo de um reator de leito fluidizado.....	31
Figura 7 – Esquema ilustrativo de um reator de leito fluidizado circulante.....	32
Figura 8 – Esquema ilustrativo de um reator de cone rotativo.....	33
Figura 9 – Esquema ilustrativo de um reator de pirólise ablativa.....	34
Figura 10 – Esquema ilustrativo de um reator a vácuo.....	35
Figura 11 – Estrutura molecular da celulose.....	36
Figura 12 – Unidades constituintes das hemiceluloses.....	37
Figura 13 – Unidades constituintes da lignina.....	38
Figura 14 – Evolução da produção científica ao longo do tempo na base WoS.....	48
Figura 15 – Áreas de conhecimento dos periódicos indexados na WoS sobre processos de pirólise de biomassas.....	49
Figura 16 – Países com maior número de publicações na WoS.....	50
Figura 17 – Agências financiadoras com maior número de publicações na WoS.....	51
Figura 18 – Evolução da produção científica ao longo do tempo na base Scopus.....	53
Figura 19 – Áreas de conhecimento dos periódicos indexados na base Scopus sobre processos de pirólise de biomassas.....	54
Figura 20 – Países com maior número de publicações na base Scopus.....	55
Figura 21 – Agências financiadoras com maior número de publicações na base Scopus.....	56
Figura 22 – Representação esquemática do processo integrado na produção de tubos sem costura.....	64

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Características de operação de alguns tipos de pirólise.....	28
Quadro 2 – Tipos de reatores pirolíticos. ....	30
Quadro 3 – Propriedades físico-químicas do bio-óleo da pirólise de madeira.....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Instituições de ensino e pesquisa brasileiras que mais publicam sobre processos de pirólise de biomassas na WoS. ....	50
Tabela 2 – Revistas com maior número de publicações na WoS sobre processos de pirólise de biomassas. ....	51
Tabela 3 – Publicações mais citadas na WoS. ....	52
Tabela 4 – Instituições de ensino brasileiras que mais publicam sobre processos de pirólise de biomassas na Scopus. ....	55
Tabela 5 – Revistas com maior número de publicações na Scopus sobre processos de pirólise de biomassas. ....	56
Tabela 6 – Publicações mais citadas na base Scopus. ....	57
Tabela 7 – Biomassas com maior número de observações no banco de dados. ....	59
Tabela 8 – Variáveis com maior número de observações no banco de dados. ....	60
Tabela 9 – Plantas de pirólise em funcionamento no mundo. ....	61
Tabela 10 – Produtos químicos e combustíveis provenientes de diferentes processos de pirólise de biomassa. ....	65

## LISTA DE ABREVEATURAS

C	Carbono elementar
CaO	Monóxido de cálcio
CH <sub>4</sub>	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
H	Hidrogênio elementar
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
H <sub>2</sub> O	Água
K <sub>2</sub> O	Monóxido de potássio
MW	Megawatt
MWt	Megawatt térmico
min	Minutos
mPa	Milipascal
MPa	Megapascal
ms	Milissegundo
N°	Número
N	Nitrogênio elementar
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
NO	Monóxido de nitrogênio
NO <sub>2</sub>	Dióxido de nitrogênio
O	Oxigênio
s	Segundos
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício
SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre
SO <sub>3</sub>	Trióxido de enxofre
T	Temperatura
t	Tempo
Ton	Tonelada

## LISTA DE SIGLAS

CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
EUA	Estados Unidos da América
FI	Finlândia
FWO	Flynn-Wall e Ozawa
IEA	Agência Internacional de Energia
KAS	Kissinger-Akahira-Sonnuse
LCAB	Laboratório de Catálise e Biocombustíveis
NSFC	National Nature Science Foundation of China
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
TGA	Análise Termogravimétrica
WoS	Web of Science

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C_1$	Constante
$E_a$	Energia de ativação aparente
$f(\alpha)$	Função de conversão
$g(\alpha)$	Mecanismo reacional
$m_a$	Massa de amostra atual
$m_f$	Massa final da amostra
$m_i$	Massa inicial de amostra
$n$	Ordem de reação
$R$	Constante dos gases
$\alpha$	Grau de conversão
$\alpha_0$	Conversão inicial
$\beta$	Taxa de aquecimento

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
2	<b>OBJETIVOS</b> .....	17
2.1	<b>Objetivo geral</b> .....	17
2.2	<b>Objetivos específicos</b> .....	17
3	<b>O AGRONEGÓCIO E A MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA</b> .....	17
4	<b>A AGROINDÚSTRIA E OS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS</b> .....	19
5	<b>A ECONOMIA CIRCULAR, A BIOECONOMIA E O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL</b> .....	20
6	<b>PROCESSOS DE APROVEITAMENTO DE BIOMASSAS</b> .....	22
7	<b>PRINCÍPIOS E FUNDAMENTOS DA PIRÓLISE</b> .....	25
7.1	<b>Contextualização histórica</b> .....	25
7.2	<b>Processo de pirólise</b> .....	26
7.3	<b>Tipos de pirólises</b> .....	27
7.3.1	<b>Pirólise lenta</b> .....	28
7.3.2	<b>Pirólise intermediária</b> .....	28
7.3.3	<b>Pirólise rápida</b> .....	29
7.3.4	<b>Pirólise instantânea</b> .....	29
7.3.5	<b>Pirólise analítica</b> .....	29
7.4	<b>Tipos de reatores pirolíticos</b> .....	30
7.4.1	<b>Reator de leito fixo</b> .....	30
7.4.2	<b>Reator de leito fluidizado</b> .....	31
7.4.3	<b>Reator de leito fluidizado circulante</b> .....	32
7.4.4	<b>Reator de cone rotativo</b> .....	33
7.4.5	<b>Reator ablativo</b> .....	33
7.4.6	<b>Reator a vácuo</b> .....	34
8	<b>PIRÓLISE DE BIOMASSAS</b> .....	35
8.1	<b>Biomassa lignocelulósica</b> .....	36
8.1.1	<b>Degradação físico-química da biomassa lignocelulósica</b> .....	38
8.2	<b>Cinética de decomposição térmica</b> .....	39
8.2.1	<b>Modelos de reação global</b> .....	39
8.2.1.1	<b>Modelo de Friedman</b> .....	41
8.2.1.2	<b>Modelo de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)</b> .....	42
8.2.1.3	<b>Modelo de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)</b> .....	42
8.2.1.4	<b>Modelo de Starink</b> .....	43

<b>9</b>	<b>PRODUTOS DA PIRÓLISE: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES .....</b>	<b>44</b>
<b>9.1</b>	<b>Bio-óleo .....</b>	<b>44</b>
<b>9.2</b>	<b>Biocarvão.....</b>	<b>46</b>
<b>9.3</b>	<b>Gases .....</b>	<b>46</b>
<b>10</b>	<b>PRODUÇÃO CIENTÍFICA .....</b>	<b>47</b>
<b>10.1</b>	<b>Web of Science (WoS) .....</b>	<b>48</b>
<b>10.2</b>	<b>Scopus.....</b>	<b>53</b>
<b>10.3</b>	<b>Parâmetros operacionais mais estudados.....</b>	<b>58</b>
<b>11</b>	<b>PROCESSOS EM ESCALA COMERCIAL .....</b>	<b>61</b>
<b>12</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>66</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>67</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A energia global e os produtos químicos consumidos atualmente são amplamente derivados da queima de combustíveis fósseis, o que induz duas grandes preocupações: a incerteza quanto ao fornecimento de energia frente à crescente demanda energética e o aumento das emissões de gases causadores do efeito estufa. Os combustíveis fósseis demandam milhares de anos para se acumularem na natureza e são extraídos rapidamente, logo, sua taxa de reabastecimento é mais lenta que sua taxa de extração, sendo considerados combustíveis não renováveis e materiais limitados (PANG, 2019; QUISPE; NAVIA; KAHHAT, 2017).

Com isso, houve um crescente interesse pela busca de fontes sustentáveis de energia. Uma alternativa para a produção de combustíveis renováveis são os processos termoquímicos com o reaproveitamento de materiais orgânicos e sintéticos. A biomassa lignocelulósica se destaca como uma matéria-prima a ser empregada de forma ambientalmente sustentável nesses processos, pois, ao contrário dos combustíveis fósseis, é abundante na natureza e caso não seja aplicada em processos tecnológicos, volta para o meio ambiente por meio da digestão e putrefação de vegetais (ROSILLE-CALLE; BAJAY; ROTHMAN, 2005; SANTOS *et al.*, 2015).

Dentre as fontes renováveis de energia, a biomassa contribui com 12% do abastecimento energético no *status* global, atingindo até 50% do fornecimento de energia em países em desenvolvimento. Os chamados produtos químicos verdes, “*green chemicals*”, são derivados de coprodutos e resíduos agroindustriais, como a biomassa. O principal desafio desse processo de conversão é a transformação de biomassas, que apresentam composição complexa e heterogênea, em produtos comercializáveis e de alto valor agregado. Um processo de conversão eficiente está sujeito a uma reversão gradual das tradicionais cadeias energéticas de combustíveis fósseis em cadeias inovadoras baseadas em sistemas tecnológicos de recuperação de energia de produtos de base biológica (CORATO *et al.*, 2018).

O desenvolvimento e a aplicação de energia proveniente de processos de pirólises de biomassas estão interconectados com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU, que abordam os principais desafios de desenvolvimento enfrentados por pessoas no Brasil e no mundo. São 17 objetivos a serem atingidos até o ano de 2030 que se caracterizam por um apelo a ações que protejam o meio ambiente, garantindo o acesso a fontes renováveis de energia, combatendo as alterações climáticas e seus impactos e promovendo uma agricultura sustentável (ODS, 2021).

A conversão termoquímica é uma rota promissora para a produção de biocombustíveis sustentáveis, baseada em tecnologias bem estabelecidas. Os principais processos de conversão termoquímicos são combustão, gaseificação, liquefação e pirólise. O processo empregado é escolhido de acordo com o objetivo para o qual se destinará o produto final, isto é, a aquisição de produtos químicos de relevância, como biocombustíveis, carvão, geração de calor e eletricidade (PATEL; ZHANG; KUMAR, 2016).

A pirólise é o processo de conversão de materiais orgânicos e sintéticos, como madeiras, biomassas e plásticos, pela quebra das ligações químicas de seus componentes, na ausência parcial ou total de oxigênio, em um processo de aquecimento, que ocorre a temperaturas variantes entre 400 e 650°C. Dos processos termoquímicos, a pirólise se destaca como uma alternativa para a geração de produtos com maior potencial energético e melhores propriedades. A pirólise produz combustíveis líquidos, combustíveis sólidos e voláteis utilizados para fins energéticos, dentre outras aplicações (BIRADAR; SUBRAMANIAN; DASTIDAR, 2014).

O bio-óleo é o produto de maior interesse na maioria dos processos pirolíticos, sendo um líquido castanho escuro, semelhante aos óleos combustíveis, que pode ser usado diretamente para queima em caldeiras e produção de eletricidade. Por meio de um processo de refino e processamento, o bio-óleo pode ser empregado para a substituição de combustíveis oriundos do petróleo e como matéria-prima de produtos com maior valor agregado na indústria química (DHYANI; BHASKAR, 2018).

O rendimento e a composição dos produtos da pirólise são dependentes de alguns fatores, como: temperatura e taxa de aquecimento da reação, tempo de residência dos vapores e características do material a ser processado (KAN; STREZOV; EVANS, 2016; GUEDES; LUNA; TORRES, 2018). A fim de conhecer melhor o processo de pirólise e aumentar sua eficiência, caracterizar o material quanto à sua composição química e seu comportamento térmico e estrutural, é fundamental para melhor compreensão do processo de conversão termoquímica e para selecionar a técnica de pirólise mais adequada.

A bibliometria, método que analisa e constrói indicadores sobre a dinâmica e evolução de informações científicas, pode ser empregada para explorar a estrutura e características de um determinado assunto. Com a ajuda desse método, os pontos críticos e as tendências das pesquisas científicas sobre a utilização do processo de pirólise de biomassas para o reaproveitamento energético dispostos na literatura podem ser resumidos e analisados. As conclusões obtidas por meio de pesquisas comparativas sobre a evolução da produção científica são relevantes para o desenvolvimento da utilização da energia proveniente de biomassas (MAO *et al.*, 2018).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Realizar uma revisão literária acerca das potencialidades e relevância dos variados processos de pirólise empregados para o reaproveitamento de energia, considerando a crescente demanda por fontes sustentáveis e os impactos positivos do aumento da quantidade de resíduos com potencial energético.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Destacar as potencialidades do agronegócio e do setor energético no cenário nacional;
- Analisar a geração de resíduos provenientes da agroindústria e seu aproveitamento para a produção de energia;
- Avaliar o conceito de economia circular atrelado ao desenvolvimento sustentável;
- Realizar um levantamento sistemático da evolução da produção científica, listando o percentual de trabalhos produzidos, além dos países, agências financiadoras e revistas que mais publicam acerca desse tema;
- Identificar os processos de pirólise que já estão em escala comercial.

## **3 O AGRONEGÓCIO E A MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA**

O agronegócio é um setor primordial para a economia brasileira, pois está diretamente ligado a geração de emprego e de renda e coloca o país em um cenário de destaque no comércio mundial. As condições climáticas favoráveis, a disponibilidade de terra adequada para o desenvolvimento de atividades agropecuárias, o grande volume de água e os avanços tecnológicos são alguns dos fatores que impulsionaram o crescimento do agronegócio no país, alavancando o crescimento econômico brasileiro (VIOLA; FRANCHINI, 2012).

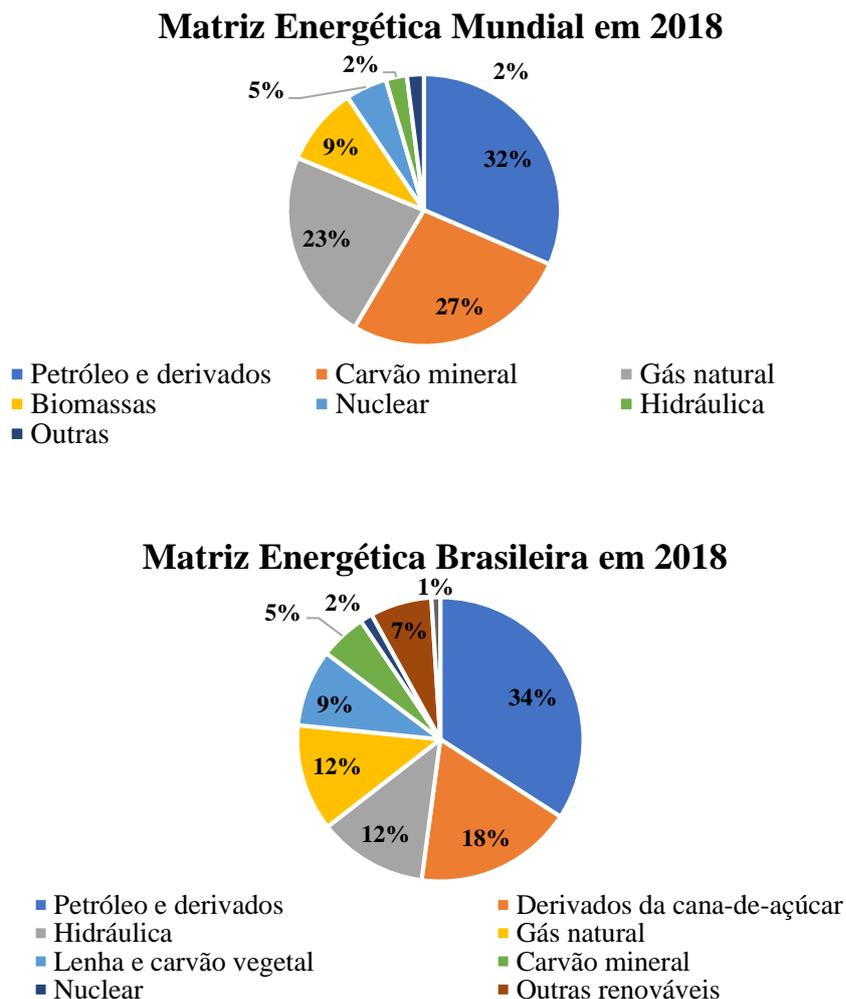
Todavia, essa expansão acarretou numa mudança do uso da terra e colocou o setor da agricultura do Brasil como um dos responsáveis pela emissão dos gases de efeito estufa, tanto pela produção agrícola, com a aplicação de fertilizantes e o manejo de áreas agricultáveis, quanto pela pecuária, pelo uso de terras desmatadas e emissão de CH<sub>4</sub> pelo rebanho de bovinos. A fim de diminuir a emissão de gases poluentes, algumas tecnologias agrícolas, como o

reflorestamento, o tratamento de resíduos e a produção de biocombustíveis, como o bioetanol e o biodiesel, foram promovidas (ASSAD; MARTINS; PINTO, 2012).

Os biocombustíveis são uma fonte renovável de energia, provenientes de matéria orgânica vegetal ou animal, podendo ser empregados em motores de combustão interna com ignição por compressão, sendo uma alternativa para os tradicionais combustíveis fósseis. O Brasil assume uma posição de destaque no comércio mundial e de produção de biocombustíveis, tendo em vista as vantagens competitivas já dominadas como a inclusão de terras agrícolas para a produção de matéria-prima com fins energéticos, a oportunidade de crescimento de múltiplas safras ao longo do ano e as condições climáticas favoráveis (FAGUNDES; PADILHA; PADULA, 2014).

A Figura 1 apresenta a comparação entre a matriz energética mundial e a matriz energética brasileira no ano de 2018.

Figura 1 – Comparação entre as Matrizes Energéticas Mundial e Brasileira em 2018.



Fonte: EPE (2019).

A fim de construir uma matriz energética mais renovável e sustentável, ações como o aumento da produtividade e da eficiência das fontes renováveis, com o investimento em pesquisa, desenvolvimento e inovação, atrelado ao gerenciamento dos recursos disponíveis, precisam ser tomadas (ANDRADE; TELLES; CASTRO, 2020). A matriz energética mundial é composta, predominantemente, por fontes de energia não renováveis, como o petróleo e seus derivados (31,5%), carvão mineral (26,9%) e o gás natural (22,8%). Fontes renováveis, como a biomassa, aparece apenas em quarta posição com 9,3% (IEA, 2018).

A matriz energética brasileira é distinta da mundial. Nas últimas duas décadas, a representação das energias renováveis na matriz energética do Brasil teve um crescimento considerável. Mesmo que o consumo de fontes não renováveis de energia seja maior que o de fontes renováveis, se comparado ao resto do mundo, o Brasil consome mais fontes renováveis de energia, ocupando a terceira posição no *ranking* mundial de geração de energia sustentável, atrás somente da China e dos Estados Unidos (FREITAS *et al.*, 2019).

De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), as fontes renováveis contribuíram com 14% para a matriz energética mundial em 2018. No Brasil, as fontes renováveis somam, aproximadamente, 50% da oferta total de energia. Os dados demonstram o potencial do uso dessas fontes no país e no mundo, mediante à crescente demanda energética e a preocupação com a produção de energia sustentável (ANDRADE; TELLES; CASTRO, 2020).

Ainda que o uso de energias renováveis seja inferior quando comparadas com as fontes de energia provenientes do petróleo, o crescimento das fontes renováveis na matriz energética mundial vem expandindo com o passar dos anos. Baseado nesse cenário, observa-se a relevância da diversificação da matriz energética pelas maiores economias mundiais, bem como a viabilização do uso de fontes renováveis de energia (FREITAS *et al.*, 2019).

Nesse contexto, o uso de biomassas como fonte energética merece ênfase pela capacidade do país em produzir biomassa acessível em grande escala e pela sua aplicação significativa em diversos setores, uma vez que a biomassa pode ser convertida em produtos de maior valor agregado, como bio-óleo, carvão, calor e eletricidade (ANDRADE; TELLES; CASTRO, 2020).

#### **4 A AGROINDÚSTRIA E OS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

A composição agropecuária-agroindústria é umas das principais atividades produtivas que impactam nos setores sociais e econômicos do país. Visando transformar matérias-primas

provenientes da agricultura e pecuária, por meio de diversos processos, a agroindústria tem sido incentivada por diversas políticas públicas com o intuito de estimular o desenvolvimento produtivo, por meio da agregação de valor às atividades agroindustriais, desempenhando um papel significativo na transição para o uso de energias limpas (SANTOS, 2014; GUTIÉRREZ *et al.*, 2020).

O volume de resíduos agrícolas e agroindustriais têm aumentado anualmente, entre 5 e 10%, em escala mundial. O setor agroindustrial brasileiro não é diferente, produzindo um grande volume de resíduos e subprodutos. Parte desses resíduos são provenientes de culturas agrícolas e de setores industriais de produtos alimentícios, abrangendo desde a produção de carnes até a confeitaria, como cascas e restos de frutas e vegetais, alimentos que não atendem a requisitos de qualidade, polpas, fibras e lamas de tratamentos físico-químicos e biológicos de águas residuárias (GUTIÉRREZ *et al.*, 2020; VIRMOND *et al.*, 2013).

O uso de resíduos agroindustriais como matéria-prima para a geração de energia, além de ser uma alternativa viável para minimizar os impactos ambientais das atividades agroindustriais, é uma opção renovável de energia e ainda atribui um destino correto aos resíduos produzidos. Grande parte dos resíduos agrícolas são utilizados no campo, limitando sua aplicação para fins energéticos aos procedimentos da lavoura, sendo empregados para nutrição de solo e prevenção de erosões, por exemplo. Todavia, resíduos como a palha da cana-de-açúcar, caroço de algodão e cascas de diversas frutas são consideradas como fontes potenciais de biomassas (RIBEIRO *et al.*, 2020; GUTIÉRREZ *et al.*, 2020)

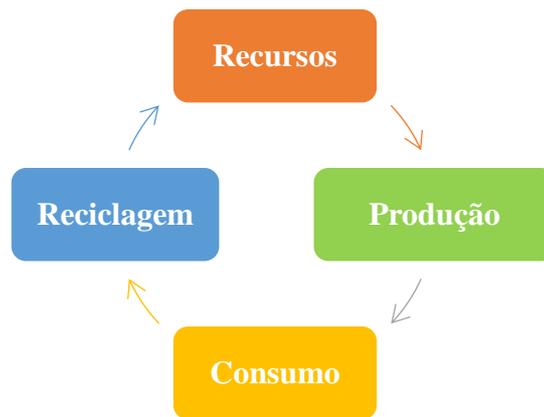
Já os resíduos agroindustriais estão 100% disponíveis para aplicações energéticas, embora sua disponibilidade dependa da participação dos produtos agrícolas na agroindústria. Os resíduos agroindustriais representam cerca de 1,6 vezes os resíduos agrícolas disponíveis. A maior parte desses resíduos são produzidas durante o processamento da cana-de-açúcar, do fruto da palmeira do dendezeiro e do café. No entanto, essa elevada produção de resíduos, com uma composição química heterogênea e complexa, necessita das melhores abordagens e práticas técnicas e econômicas a fim de reduzir seu impacto ao meio ambiente e a saúde pública (GUTIÉRREZ *et al.*, 2020; VAZ JR., 2020).

## **5 A ECONOMIA CIRCULAR, A BIOECONOMIA E O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL**

De acordo com Clark e colaboradores (2016), economia circular é um conceito que se assenta no fornecimento de produtos inovadores, obtidos a partir de fontes renováveis de

matéria-prima e projetados para serem reutilizados, reciclados ou renovados por meio de um processo integrado, eliminando o conceito de “fim-de-vida” da economia linear. A economia circular aumenta o valor de um recurso material, maximizando sua conversão em produtos (valor agregado), minimizando o desperdício e devolvendo-os ao ciclo do produto no fim de seu uso. A Figura 2 apresenta uma visão simplificada do conceito de economia circular.

Figura 2 – O fluxo de materiais na economia circular como produtos funcionais.



Fonte: Adaptado de Sheldon (2020).

Como a economia circular depende da maximização do valor dos recursos empregados e demanda que nenhum desperdício irreversível ocorra, a biomassa se tornou uma opção relevante em termos de produtos materiais e fornecimento de energia. Grandes economias, como a China e a União Europeia, estão investindo em políticas de incentivo à produção de energia sustentável e de produtos com base biológica, ajudando a criar condições que permitam uma economia circular por meio da aplicação de materiais renováveis. Com isso, a demanda por recursos finitos diminui e, conseqüentemente, a economia circular se torna uma rota para a redução da emissão de gases causadores do efeito estufa (SHERWOOD, 2020; CLARK *et al.*, 2016).

A migração de recursos energéticos fósseis para biomassa como matéria-prima renovável, para a manufatura de *commodities* químicos e biocombustíveis, é fundamental para atenuar o crescente esgotamento de recursos fósseis, além dos impactos ambientais provenientes do uso desordenado das fontes não renováveis de energia, contribuindo para um desenvolvimento sustentável. Para garantir uma economia circular, matérias-primas sustentáveis de biomassas precisam ser produzidas em quantidade suficiente, sendo gerenciadas por meio da implementação de estratégias eficientes de reutilização e reciclagem dos produtos obtidos por meio delas (SHELDON, 2020; FREITAS *et al.*, 2019; SHERWOOD, 2020).

A bioeconomia, por sua vez, é definida como um modelo de produção baseado na aplicação de recursos biológicos. O objetivo é desenvolver soluções para a sustentabilidade de sistemas de produção visando a substituição de recursos fósseis e não renováveis. A bioeconomia abrange a produção de plásticos biodegradáveis, biopolímeros, biopesticidas, pigmentos, fragrâncias e cosméticos. Com a evolução da biologia sintética, a tendência é que sejam desenvolvidos cada vez mais biofármacos, bioinsumos e bioprodutos (EMBRAPA, 2020).

No Brasil, a bioeconomia tem potencial para ampliar a geração de energia renovável pelo reaproveitamento de resíduos agrícolas e agroindustriais e pelo uso da biomassa para a obtenção de produtos químicos de interesse. Além disso, a bioeconomia pode viabilizar o desenvolvimento de processos agroindustriais que ampliam a produção de etanol, a partir do processamento de sorgo, milho e cana-de-açúcar (EMBRAPA, 2020).

Um desenvolvimento econômico baseado em um modelo de produção linear não é viável em um cenário de recursos finitos e capacidade limitada de absorção de resíduos. A economia circular possibilita ciclos de materiais de alto valor agregado, juntamente com a tradicional reciclagem, e desenvolve abordagens de sistemas de cooperação de produtores, fornecedores e consumidores, promovendo vantagens ambientais e econômicas, com o objetivo de alcançar um desenvolvimento sustentável, o que implica na promoção da qualidade ambiental, ascensão econômica e equidade social, em benefício das gerações atuais e futuras (SUÁREZ-EIROA *et al.*, 2019).

A economia circular e a bioeconomia tornam-se então interessantes modelos de produção econômica promovendo o crescimento e o desenvolvimento sustentável. A União Europeia julga a bioeconomia como um segmento da economia circular, tendo em vista que ambos os modelos compartilham eixos temáticos comuns. A principal área de interesse para a economia circular e a bioeconomia é a agricultura, devido a sua elevada produção de biomassa, de forma que os resíduos agrícolas representam uma fonte importante na economia de base biológica. O objetivo de ambas é atingir uma sinergia entre economia, meio ambiente e sociedade, sendo ferramentas para elaboração de políticas a serem implementadas visando alcançar os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU (ACEVEDO *et al.*, 2020).

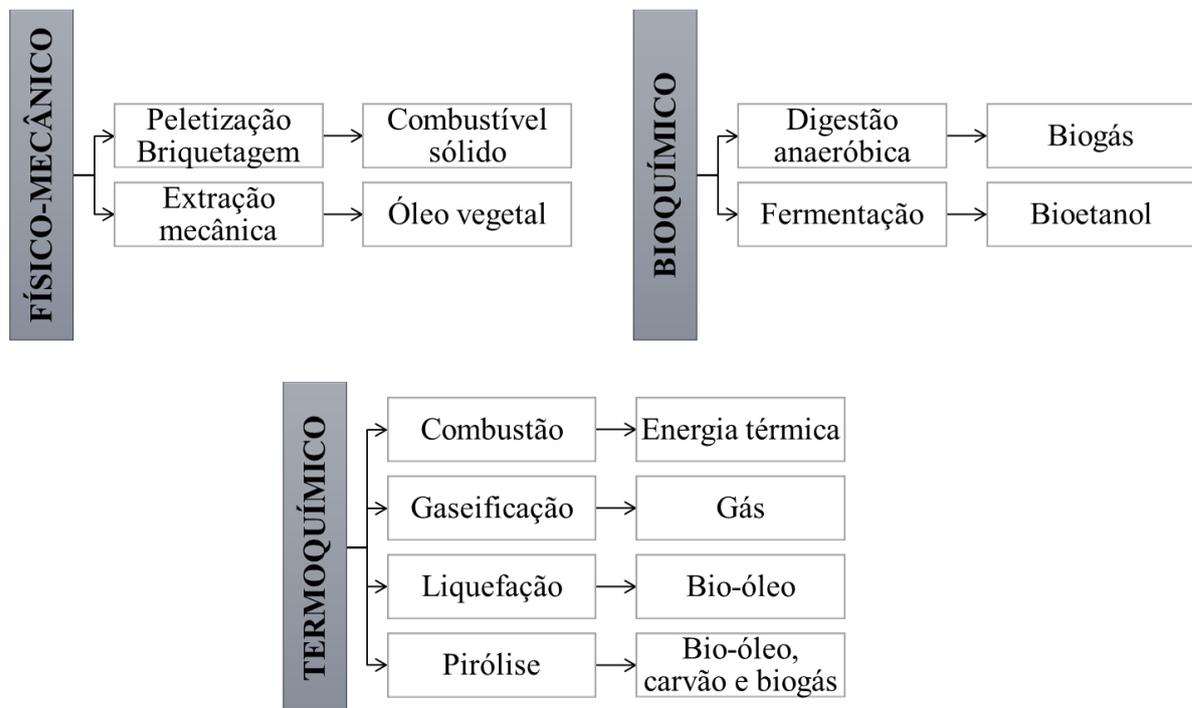
## **6 PROCESSOS DE APROVEITAMENTO DE BIOMASSAS**

A biomassa é uma fonte promissora de energia e de geração de biocombustíveis. A produção mundial de biomassa é estimada anualmente em 146 bilhões de toneladas. Se apenas

10% da biomassa (incluindo resíduos agrícolas e agroindustriais) fosse usada para fornecimento energético com uma eficiência de conversão de 50%, 3,1 trilhões de toneladas de energia seriam gerados, o que equivale a mais de 200 vezes o consumo de energia mundial no ano de 2015. No entanto, atualmente, o processamento de biomassas em escala industrial é, em grande parte, voltado para a geração de calor e energia, com algumas plantas químicas produzindo bio-óleo nos últimos anos (PANG, 2019).

A conversão de biomassa em energia, combustíveis e produtos químicos se dá por meio de processos físico-mecânicos, bioquímicos e termoquímicos, conforme representado na Figura 3.

Figura 3 – Processos de conversão de biomassas e produtos primários obtidos.



Fonte: Adaptado de Sharma *et al.* (2015).

No processo físico-mecânico a obtenção de energia pode ocorrer com a densificação da biomassa a granel com a aplicação de pressão, com ou sem tratamento térmico ou aglutinantes para a conversão da biomassa em combustível sólido. Outro processo via conversão físico-mecânica é a extração mecânica do óleo vegetal que, posteriormente pode ser submetido ao processo de transesterificação, obtendo o biodiesel como produto final. Uma vez que suas características são similares, o biocombustível obtido pode ser aplicado como uma alternativa ao óleo diesel derivado do petróleo (JITPUTTI *et al.*, 2006).

Os processos bioquímicos envolvem a aplicação bactérias e algas por meio de técnicas de digestão anaeróbica e fermentação, consumindo menos energia por operar em condições moderadas de temperatura e pressão, mas sendo caracterizados pela baixa eficiência e maior tempo de processamento. No processo de digestão, a biomassa é convertida numa atmosfera livre de O<sub>2</sub>, produzindo uma mistura gasosa composta principalmente por CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. O biogás produzido pode ser aplicado em turbinas a gás para geração de eletricidade (MCKENDRY, 2002b; PANG, 2019; LUI *et al.*, 2020).

O processo de fermentação é desdobrado em quatro etapas: moagem da biomassa, cozimento, sacarificação (conversão do amido em açúcares) e fermentação, onde ocorre a conversão dos açúcares em etanol, pela ação de leveduras. A fermentação já é aplicada em escala industrial em muitos países para a produção de etanol, tendo em vista sua obtenção por meio de qualquer matéria-prima que contenha açúcares simples ou complexos em sua composição (PICCOLO; BEZZO, 2009).

As rotas de conversão termoquímica são processos alternativos para compensar as desvantagens da biomassa, como sua composição complexa e heterogênea, e melhorar as propriedades do bio-óleo. Os processos de conversão termoquímicos não demandam procedimentos reacionais prolongados e depuração extensa da matéria-prima, sendo considerados promissores para a aplicação energética da biomassa (YANG *et al.*, 2019).

A combustão é o processo de conversão de energia química em calor, energia mecânica ou eletricidade. Esse processo é conduzido na presença de ar (excesso de O<sub>2</sub>), sob temperatura de 800 a 1000°C e com umidade inferior a 50%. A combustão já é uma tecnologia consolidada e tem sido aplicada com sucesso na indústria. No entanto, o processo de combustão incompleta pode levar a emissão de particulados em excesso e a consequente formação de compostos tóxicos como monóxido de carbono (CO) e amônia (NH<sub>3</sub>). Os produtos gerados na combustão são de difícil armazenagem, pelo excesso de cinzas, criando deposições e riscos de corrosão, sendo essas as principais desvantagens desse tipo de processo (PANG, 2019; BRIDGWATER, 2003).

A gaseificação é o processo de conversão em compostos gasosos, na presença de agentes gaseificantes como ar, oxigênio e vapor de água e sob temperaturas elevadas de 800 a 900°C. Tais compostos podem ser empregados como gás combustível ou gás de síntese, mistura de gases que contém quantidades variadas de CO, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e vapor d'água (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2003). Inicialmente, ocorre a formação de gás e biocarvão e, em seguida, há a redução química dos produtos gasosos como o CO e o H<sub>2</sub>, pelo biocarvão. Hidrocarbonetos, como CH<sub>4</sub>,

podem ser formados dependendo do reator e das condições operacionais empregadas (DEMIRBAS *et al.*, 2011; ALAUDDIN; MOHAMED, 2010).

Na liquefação ocorre a conversão de um combustível sólido, como carvão, xisto betuminoso e biomassa, em combustíveis líquidos e produtos químicos. O processo ocorre sob altas pressões na presença de solventes ou em atmosfera rica em hidrogênio. O uso de solventes e H<sub>2</sub> auxiliam na quebra das ligações químicas permitindo que o processo ocorra em temperaturas moderadas. As vantagens da liquefação são operar com biomassas de alto teor de umidade, enquanto a pirólise demanda um baixo teor de umidade, inferior a 10%, a fim de reduzir o teor de água no bio-óleo e obter produtos com menor teor de oxigênio e água (YANG *et al.*, 2019; PANG, 2019).

Para a pirólise, o pré-tratamento da biomassa e o uso de catalisadores durante a reação podem aumentar a seletividade para compostos de interesse do bio-óleo produzido, atingindo altos rendimentos. Durante a pirólise processam-se reações de craqueamento, isomerização, aromatização, desidratação, coqueificação e polimerização. O líquido resultante é denominado bio-óleo, que contém orgânicos insolúveis de elevado peso molecular e uma fase aquosa constituída por uma variedade de compostos organo-oxigenados de baixo peso molecular. O sólido produzido é carbono vegetal residual e os gases não condensáveis deixam o sistema de reação e podem ser empregados para o fornecimento de calor para o processo de pirólise (DHYANI; BHASKAR, 2018).

## **7 PRINCÍPIOS E FUNDAMENTOS DA PIRÓLISE**

### **7.1 Contextualização histórica**

A pirólise remete aos tempos do antigo Egito, em que alcatrão era utilizado para abetumar barcos e os processos de embalsamento eram feitos com certos agentes obtidos por meio da pirólise. A pirólise lenta é aplicada há milhares de anos e empregada, principalmente, para a produção de carvão vegetal, atividade essencial para extração de minério de ferro na era pré-industrial (MOHAN; PITTMAN JR; STEELE, 2006; BASU, 2010).

O processo de pirólise é pioneiro na produção de querosene líquido, um combustível de fácil transporte e armazenagem. Os primeiros avanços foram inspirados pela necessidade de combustíveis para iluminação. O médico canadense Abraham Gesner, em meados de 1840, iniciou os experimentos para a produção de um óleo menos poluente a fim de substituir o óleo de baleia fuliginoso, até então empregado para iluminação (BASU, 2010).

O processo contemplava a destilação de carvão a 427°C e o produto era tratado com ácido sulfúrico e cal, sendo redestilado. O líquido obtido foi queimado em uma lâmpada originando uma luz clara e brilhante, superior a luz produzida pela queima do óleo de baleia, principal combustível empregado na costa leste dos Estados Unidos. Gesner chamou o produto de querosene, o primeiro combustível líquido transportável (GESNER, 1861).

Os primeiros reatores pirolíticos operavam em batelada a uma taxa de aquecimento muito lenta e durante longos períodos a fim de elevar o patamar da produção de carvão, para reduzir os efeitos nocivos das atividades extrativistas. Para otimizar a obtenção de produtos líquidos, tendo em vista as facilidades com armazenagem e transporte, a taxa de aquecimento ou a temperatura da reação eram definidas em conformidade com o objetivo principal, influenciando na escolha do tipo de reator a ser empregado (BASU, 2010; SANTIAGO *et al.*, 2002; BRIDGWATER; MEIER; RADLEN, 1999).

Com a crise do petróleo, em meados dos anos 1970, esforços significativos começaram a ser feitos para reforçar o desenvolvimento de processos para a produção de combustíveis líquidos a partir da biomassa lignocelulósica, levando a ampliação das técnicas de pirólise. Na década de 90, em Wisconsin (EUA) foram instaladas seis plantas com reatores de leito fluidizado circulante com uma capacidade nominal de 50 ton/dia operada pela Red Arrow Products. No Canadá, a DynaMotive demonstrou o processo de leito fluidizado circulante a 10 ton/dia, seguido pela BTG, na Holanda, com um sistema de reator de cone rotativo operando a 5 ton/dia (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004).

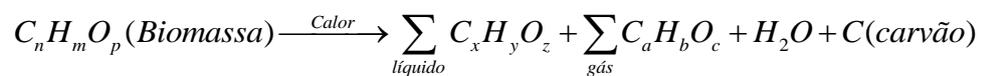
Nos últimos anos, vários projetos de reatores foram explorados para atender aos requisitos de alta taxa de transferência de calor e maximização de produtos líquidos, de forma que o processo de pirólise quase atingisse um patamar comercial. A escolha da tecnologia afeta diretamente os parâmetros operacionais como o tamanho da partícula de matéria-prima, a taxa de transferência de calor e o tempo de residência. As atribuições fundamentais dos reatores para produzir bio-óleo com alto rendimento são elevadas taxas de aquecimento e controle minucioso da temperatura de reação (GUEDES; LUNA; TORRES, 2018).

## 7.2 Processo de pirólise

A pirólise é um processo termoquímico que converte materiais carbonosos (formados por ligações C-C) em produtos de valor agregado, como os biocombustíveis na forma de bio-óleo, carvão e gases. O processo ocorre por meio da decomposição da matéria-prima empregada em uma atmosfera com O<sub>2</sub> em baixa concentração ou ausente. Durante o processo de pirólise,

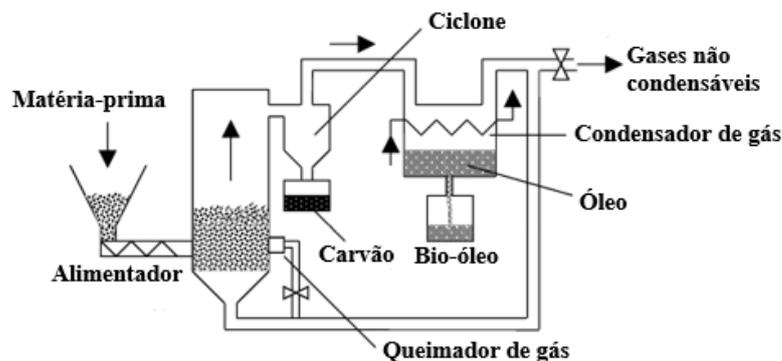
um complexo de moléculas de hidrocarbonetos, provenientes da matéria-prima, se dividem em partes menores, estruturalmente mais simples, de moléculas de gás, líquido e carvão. A decomposição ocorre parcialmente por meio de reações homogêneas em fase gasosa e parcialmente por meio de reações heterogêneas gás-sólido (BASU, 2010).

Nas reações homogêneas, o gás condensável é decomposto em moléculas menores de gases não condensáveis como CO e CO<sub>2</sub>. O uso de catalisadores à base de sais inorgânicos, como o cloreto, carbonatos e cromatos podem acelerar o processo de pirólise que é descrito por uma reação genérica:



A matéria-prima é alimentada em uma câmara de pirólise na qual é aquecida até a temperatura de reação dando início ao processo de decomposição. Os vapores condensáveis e não condensáveis que são liberados da matéria-prima deixam a câmara e o biocarvão é mantido parcialmente em seu interior e parcialmente no gás. O gás é então separado do carvão e resfriado a jusante do reator. O bio-óleo é formado pela condensação de vapores condensáveis e os gases não condensáveis saem da câmara como produto gasoso. Esses gases podem ser queimados em um queimador a fim de aquecer a câmara de pirólise (BASU, 2010). A Figura 4 apresenta um esquema simplificado do processo de pirólise.

Figura 4 – Layout simplificado do processo de pirólise.



Fonte: Adaptado de Basu (2010).

### 7.3 Tipos de pirólises

A pirólise pode ser classificada em lenta, convencional, rápida ou instantânea dependendo das condições operacionais empregadas como o tempo de residência dos vapores

no interior do reator, a taxa de aquecimento e a temperatura da reação. No Quadro 1 estão apresentados os tipos de pirólise com as condições de processamento, bem como os produtos formados.

Quadro 1 – Características de operação de alguns tipos de pirólise.

<b>Tipo</b>	<b>Tempo de residência</b>	<b>Taxa de aquecimento</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Produtos majoritários</b>
Lenta	Dias	Muito baixa	400	Carvão e bio-óleo
Intermediária	< 20 s	Alta	300 - 500	Bio-óleo e carvão
Rápida	< 2 s	Muito alta	~ 500	Bio-óleo
Instantânea	0,03 - 1,5 s	Alta	450 - 650	Bio-óleo e gases

Fonte: Adaptado de Patel; Zhang; Kumar (2016); Funke *et al.*, (2017).

### 7.3.1 Pirólise lenta

A pirólise lenta ocorre com baixas taxas de aquecimento e um forno operando a cerca de 400°C. O processo ocorre a pressão atmosférica e o calor é geralmente fornecido por uma fonte externa de energia, como a combustão dos gases produzidos ou a combustão parcial da matéria-prima. A pirólise lenta tem como produtos principais o carvão e o bio-óleo, devido as taxas de aquecimento mais lentas e longos tempos de processo, que convertem a maior parte dos compostos orgânicos condensáveis em carbono sólido, gases leves e líquidos condensáveis, sobretudo água, ácidos carboxílicos e aldeídos (RONSSE *et al.*, 2012; PATEL; ZHANG; KUMAR, 2016; GUEDES; LUNA; TORRES, 2018).

### 7.3.2 Pirólise intermediária

A pirólise intermediária apresenta características entre a pirólise rápida e a lenta, operando na faixa de temperatura entre 300 e 500°C. Nesse tipo de pirólise, o tempo de residência dos vapores é maior, porém com uma menor taxa de aquecimento, quando comparado com a pirólise rápida. Devido ao maior controle das reações químicas, a pirólise intermediária permite maior otimização do processo (FUNKE *et al.*, 2017; TINWALA *et al.*, 2015; DHYANI; BHASKAR, 2018).

### 7.3.3 Pirólise rápida

A pirólise rápida se caracteriza por um processo que ocorre em elevadas temperaturas e com curto tempo de residência. Os processos de pirólise rápida produzem entre 60 e 75% em peso de bio-óleo, 15 a 25% em peso de biocarvão e 10 a 20% em peso de gases não condensáveis, conforme a matéria-prima empregada (SEKAR *et al.*, 2021).

A pirólise rápida é um processo largamente estudado, devido ao maior interesse na maximização da produção de bio-óleo, por sua elevada densidade energética e potencial para substituir combustíveis líquidos derivados do petróleo, além das vantagens significativas de armazenagem e transporte. O processo de pirólise rápida pode ter custos de investimentos relativamente baixos e elevada eficiência energética, comparado com os outros processos (GUEDES; LUNA; TORRES, 2018).

### 7.3.4 Pirólise instantânea

No processo de pirólise instantânea, a matéria-prima é aquecida rapidamente em uma faixa de temperatura entre 450 e 650°C. Os gases condensáveis e não condensáveis saem do reator em um tempo de residência da ordem de 30 a 1500 ms, e após o resfriamento é formado o bio-óleo. Devido ao rápido aquecimento, o tamanho das partículas deve ser pequeno. A operação aumenta o rendimento do produto líquido enquanto reduz a produção de carvão (GUEDES; LUNA; TORRES, 2018).

### 7.3.5 Pirólise analítica

A pirólise analítica é uma técnica de caracterização de determinado material que permite a identificação quantitativa e qualitativa dos compostos gerados na reação pirolítica de forma direta, isto é, antes mesmo de serem condensados os vapores produzidos já são analisados (ROBERT; ROSE, 1990; UDEN, 1993).

A micropirólise acoplada a cromatografia gasosa e a espectroscopia de massas é uma das formas de realizar a pirólise analítica. O processo de micropirólise é caracterizado pela utilização de pequenas quantidades de material, da ordem de microgramas, o que agiliza o processo (AKALIN; KARAGÖZ, 2014).

A pirólise analítica pode fornecer estimativas úteis de melhores condições de processamento a fim de melhorar as propriedades do bio-óleo e tem sido utilizada de forma

eficaz para o estudo da decomposição dos componentes da biomassa (OLIVEIRA; CARDOSO; ATAÍDE, 2015).

#### 7.4 Tipos de reatores pirolíticos

No processo de pirólise podem ser empregados diversos tipos de reatores com características específicas e que são projetados de modo a maximizar a produção de bio-óleo. O Quadro 2 apresenta alguns tipos de reatores com seus respectivos métodos de aquecimento.

Quadro 2 – Tipos de reatores pirolíticos.

<b>Tipo de reator</b>	<b>Método de aquecimento</b>
Leito fixo	Resistência elétrica
Leito fluidizado	Combustão externa do bio-óleo/carvão vegetal
Leito fluidizado circulante	Queima do carvão para o aquecimento da areia (recirculação da areia quente no reator).
Cone rotativo	Aquecimento da parede do reator e da areia
Ablativo	Aquecimento da parede do reator
A vácuo	Aquecimento da parede do reator

Fonte: Adaptado de Dhyani; Bhaskar (2018).

A fim de controlar o processo de conversão e aprimorar o projeto dos reatores, é necessário conhecer os parâmetros cinéticos da pirólise. Os parâmetros cinéticos são estabelecidos por meio de modelos cinéticos que serão abordados posteriormente nesse trabalho.

##### 7.4.1 Reator de leito fixo

O reator de leito fixo (Figura 5) consiste em uma câmara eletricamente aquecida acoplada a um condensador para a recuperação do bio-óleo. A matéria-prima sofre decomposição por uma fonte externa de calor permitindo combustão limitada dentro da câmara. Os produtos podem ser expelidos para fora do reator por sua expansão de volume, enquanto o carvão vegetal permanece no interior do reator. Temperaturas de reação reduzidas, baixas taxas de aquecimento e tempo de residência prolongado, produzem biocarvão como produto principal, enquanto temperaturas elevadas, altas taxas de aquecimento e tempo de residência

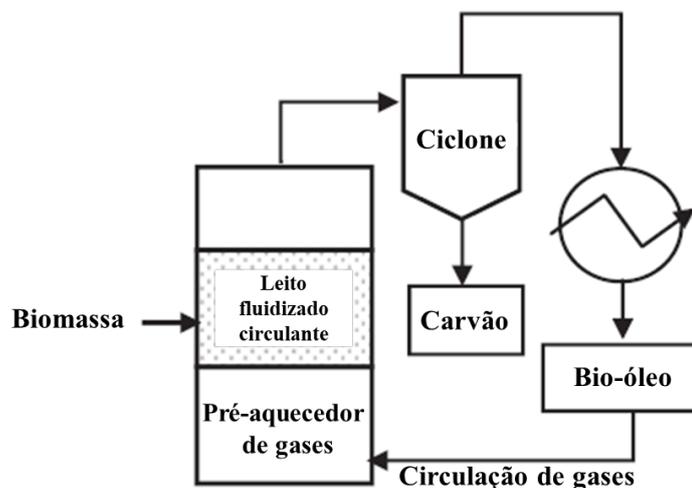


O leito pode ser aquecido pela combustão externa do bio-óleo/carvão vegetal produzido pela transferência de calor para o leito. A mistura de areia com partículas de biomassa leva a elevados coeficientes de transferência de calor e massa e, conseqüentemente, a uma favorável condição para o processo de pirólise rápida. Esses tipos de reatores apresentam rendimento de bio-óleo de até 75% e a fim de obter elevadas taxas de transferência de calor e fluidização adequada, demandam partículas de biomassa de granulometria reduzida (2 - 3 mm). O tempo de residência dos sólidos e dos vapores é monitorado pelo fluxo de gás e, como o carvão age como catalisador nas reações de craqueamento para os vapores, precisa ser removido rapidamente do processo (DHYANI; BHASKAR, 2018; BRIDGWATER, 2012).

### 7.4.3 Reator de leito fluidizado circulante

Os reatores de leito fluidizado circulante (Figura 7) apresentam características operacionais similares aos reatores de leito fluidizado, se diferindo no fato de que o tempo de residência do biocarvão e dos vapores é o mesmo. Nos reatores de leito fluidizado circulante, a velocidade do gás geralmente está na faixa de 1,5 - 2 vezes a velocidade mínima de fluidização, o que acarreta a presença de biocarvão no bio-óleo. Tal desvantagem pode ser resolvida com a instalação de um sistema de filtragem das partículas de biocarvão. Durante o processo, a areia é arrastada com o biocarvão para uma câmara de combustão, na qual o biocarvão é queimado e a areia quente é recirculada para o reator (DHYANI; BHASKAR, 2018; VENDERBOSCH; PRINS, 2010).

Figura 7 – Esquema ilustrativo de um reator de leito fluidizado circulante.

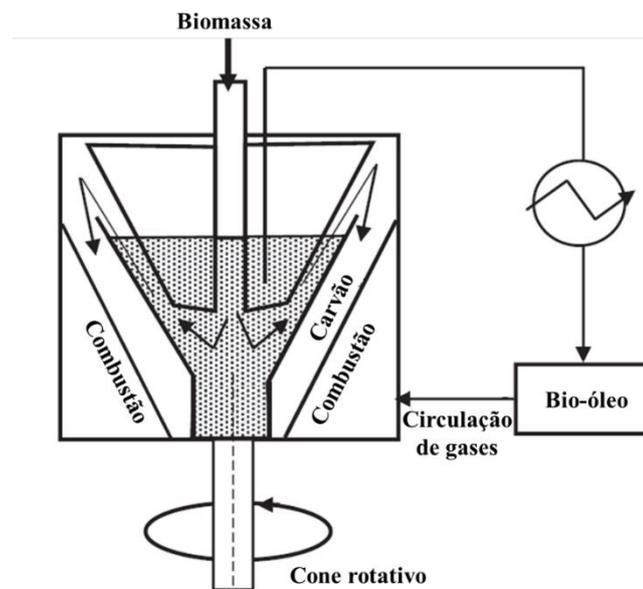


Fonte: Adaptado de Dhyani; Bhaskar (2018).

#### 7.4.4 Reator de cone rotativo

Os reatores de cone rotativo (Figura 8) podem obter rendimentos de até 70% bio-óleo. A biomassa é alimentada próxima a parte inferior do cone rotativo. O processo ocorre com a mistura da matéria-prima com areia por meio de forças centrífugas ao invés de empregar o gás inerte, reduzindo o custo operacional. A centrifugação transporta a matéria-prima e a areia quente até um cone rotativo aquecido; os vapores são coletados e processados. O biocarvão e a areia são movidos para um reator de leito fluidizado que se localiza ao redor do reator de cone rotativo e são transportados para uma câmara de combustão, na qual ocorre a queima do biocarvão com a finalidade de aquecer a areia. Por fim, a areia quente é recirculada para o processo de pirólise (DHYANI; BHASKAR, 2018; BRIDGWATER, 2012).

Figura 8 – Esquema ilustrativo de um reator de cone rotativo.



Fonte: Adaptado de Dhyani; Bhaskar (2018).

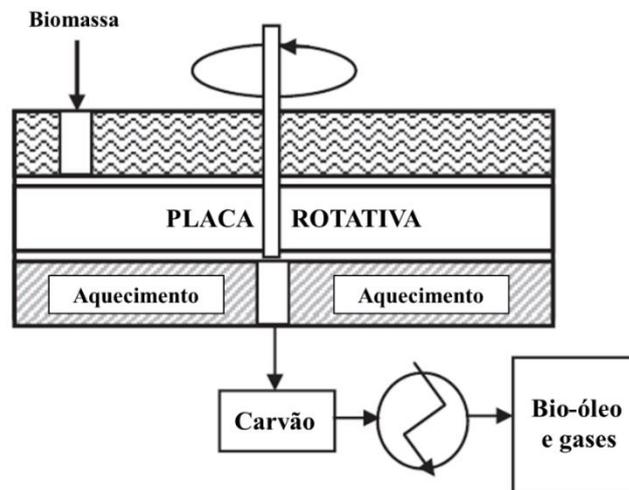
#### 7.4.5 Reator ablativo

O processo nos reatores ablativos se diferencia substancialmente em comparação aos demais reatores. Na maioria dos reatores pirolíticos, a taxa de aquecimento da reação é limitada pela transferência de calor por meio das partículas de biomassa, razão pela qual são demandadas partículas de granulometria pequena. Na pirólise ablativa, o calor é transferido da parede quente do reator para a matéria-prima que está em contato com o reator sob pressão, logo a taxa de

transferência de calor é altamente influenciada pela pressão da matéria-prima sobre a superfície aquecida e partículas de tamanho maiores podem ser empregadas (DHYANI; BHASKAR, 2018).

As principais propriedades do sistema de pirólise ablativa são: movimento elevado entre as partículas de matéria-prima, temperatura da parede do reator inferior a 600°C e ausência de gás inerte, o que aumenta a pressão parcial dos vapores condensáveis e favorece a coleta de bio-óleo. A Figura 9 apresenta um esquema ilustrativo do reator de pirólise ablativa (HORNUNG; DASAPPA, 2014).

Figura 9 – Esquema ilustrativo de um reator de pirólise ablativa.



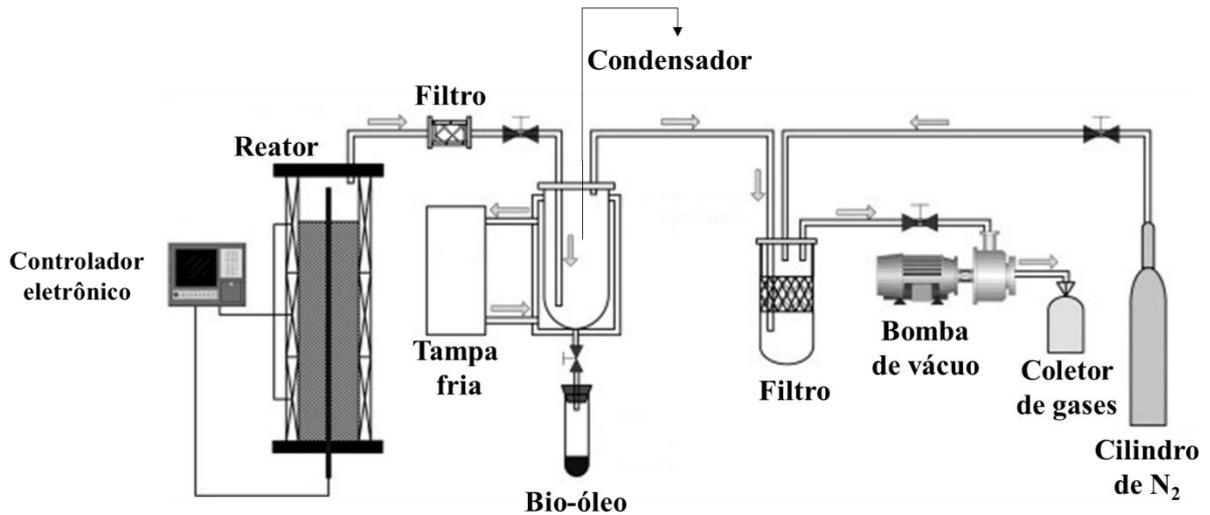
Fonte: Adaptado de Dhyani; Bhaskar (2018).

#### 7.4.6 Reator a vácuo

A pirólise a vácuo é caracterizada pela decomposição térmica da matéria-prima sob pressão reduzida, com lenta taxa de transferência de calor, sendo conduzida geralmente a 450°C e 15kPa, com um curto tempo de residência para os produtos voláteis, não estando atado ao tempo de residência das partículas de matéria-prima, que seguem no processo de decomposição no interior do reator (KAN *et al.*, 2020).

Os produtos voláteis são removidos rapidamente do reator pela ação do vácuo, sendo recuperados em seguida na forma de bio-óleo num processo de condensação. As desvantagens desse tipo de reator são as baixas taxas de transferência de calor e massa e a demanda por instalações em grande escala (MOHAN; PITTMAN JR; STEELE, 2006). A Figura 10 apresenta um esquema ilustrativo de um reator a vácuo.

Figura 10 – Esquema ilustrativo de um reator a vácuo.



Fonte: Adaptado de Fan *et al.* (2014).

## 8 PIRÓLISE DE BIOMASSAS

Por definição, biomassa é um termo empregado para todo material orgânico não fossilizado e biodegradável proveniente de plantas, animais ou microrganismos. A biomassa é produzida por plantas verdes que, por meio da fotossíntese, convertem a luz solar em matéria vegetal (RIBEIRO *et al.*, 2020). Pode ser classificada conforme sua origem, sendo proveniente de biomassas vegetais, atividades agrícolas, produção animal e rejeitos urbanos e industriais. Das biomassas vegetais, há quatro tipos com grande interesse econômico: oleaginosas, sacarídeas, amiláceas e lignocelulósicas (VAZ JR., 2020).

A biomassa é abundante na natureza e se apresenta como uma das principais fontes de energia mundial, com um custo relativamente baixo, se tornando uma interessante alternativa de fonte renovável de energia para as questões energéticas, ambientais e socioeconômicas e sendo objeto de diversas pesquisas científicas (VAMVUKA *et al.*, 2003). O processo de pirólise de biomassa consiste na decomposição de cadeias poliméricas para a produção de voláteis condensáveis (bio-óleo), gases não condensáveis e biocarvão em uma atmosfera inerte (WANG *et al.*, 2020).

O elevado nível de emissão de gases agravadores do efeito estufa estimulou a busca para fontes de energia renováveis de modo geral. Durante seu crescimento, a planta absorve  $\text{CO}_2$  e o emite na mesma quantidade quando é queimada, logo a biomassa é considerada neutra em termos de  $\text{CO}_2$  e não contribui para o acúmulo do mesmo na atmosfera (PANG, 2019).

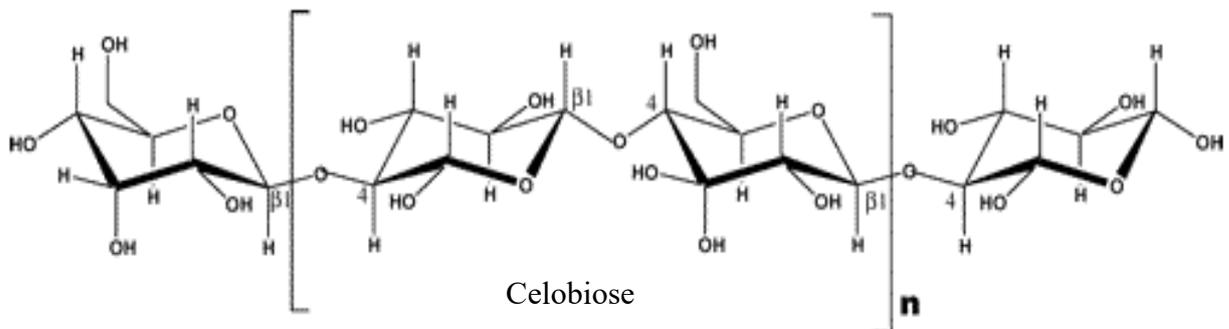
Para a conversão da biomassa, as características que mais influenciam são a microestrutura e a composição química. Por apresentar baixa condutividade térmica, a biomassa deve apresentar tamanho de partícula pequeno, pois assim há melhor transferência de calor para o interior da partícula, a fim de otimizar o processo de pirólise. Além disso, o tempo de residência dos vapores deve ser reduzido, pois evita reações secundárias dos produtos na fase gasosa e o resfriamento dos vapores deve ser rápido para condensar bio-óleo (BRIDGWATER, 2012; PANG, 2019).

### 8.1 Biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é proveniente dos vegetais sendo a celulose, as hemiceluloses e a lignina seus principais componentes moleculares. Em menor quantidade se apresentam extrativos, cinzas, proteínas e amido. A concentração de cada componente varia com o tipo de biomassa e com as condições de crescimento da planta. A biomassa lignocelulósica é uma das matérias-primas mais tradicionais aplicadas em processos de pirólise, sendo convertida em combustíveis de alta qualidade e produtos químicos (BENTESEN; FELBY; THORSEN, 2014; XING; XU; LI, 2021).

A celulose, principal componente da biomassa lignocelulósica, é um polissacarídeo linear constituído por unidades de  $\beta$ -D-glicopirranose unidas por ligação glicosídica  $\beta$ -1,4, com fórmula estrutural  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , em que  $n$  representa o grau de polimerização. A celulose possui a celobiose como unidade básica e duas unidades de D-glicopirranose, conforme representado na Figura 11. A degradação majoritária da celulose ocorre entre 250 e 350°C (KOSTETSKYY; BROADBELT, 2020; PANG, 2019).

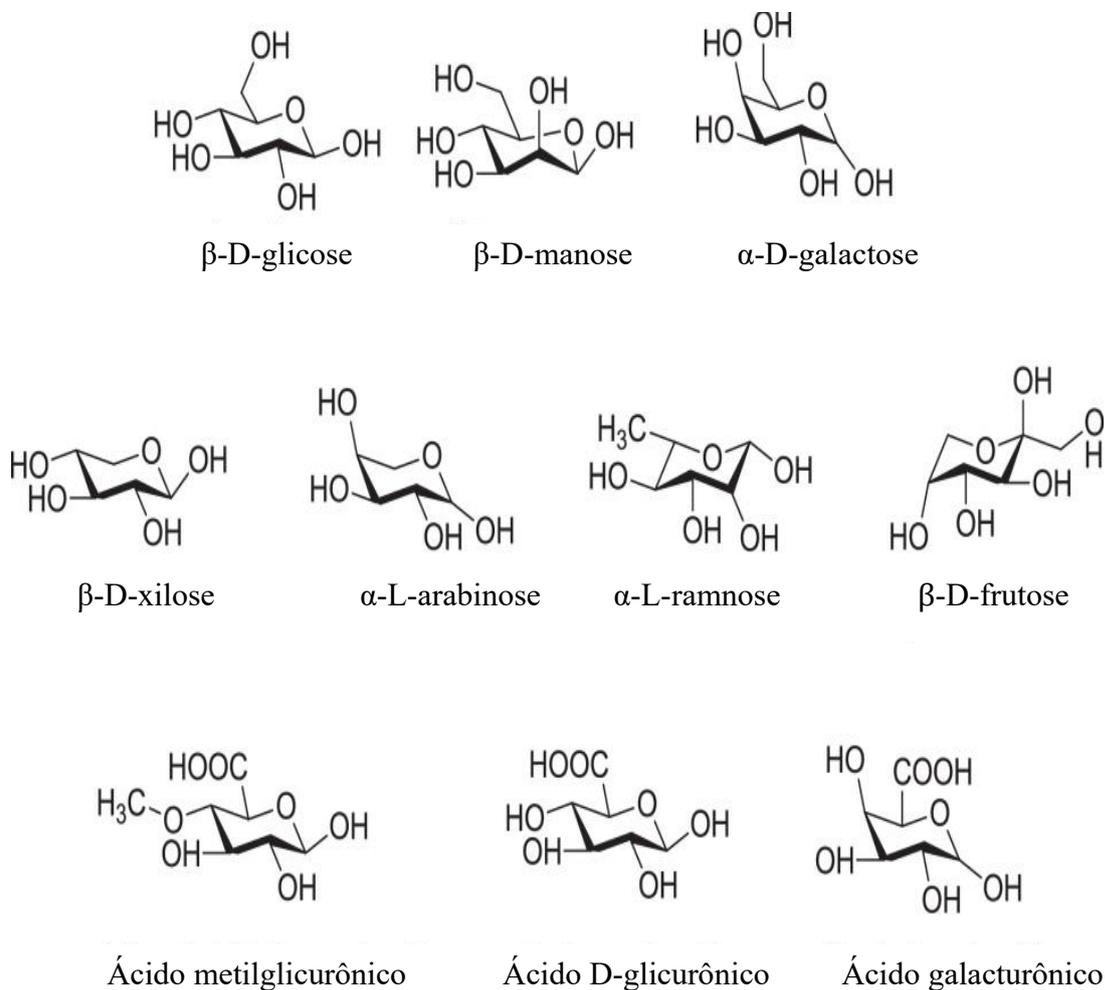
Figura 11 – Estrutura molecular da celulose.



Fonte: Adaptado de Habibi, Lucia e Rojas (2010).

As hemiceluloses são uma estrutura de carboidrato complexa formada por diferentes polissacarídeos como pentoses (xilose e arabinose), hexoses (manose, glicose e galactose) e ácidos urônicos. As hemiceluloses têm peso molecular inferior ao da celulose, e ramificações com cadeias laterais que consistem em polímeros facilmente hidrolisáveis, atuando como uma conexão entre a lignina e as fibras de celulose. A degradação majoritária das hemiceluloses ocorre entre 180 e 320°C, sendo o primeiro componente da biomassa a se decompor (DHYANI; BHASKAR, 2018; PANG, 2019). A Figura 12 representa as unidades que constituem as hemiceluloses.

Figura 12 – Unidades constituintes das hemiceluloses.

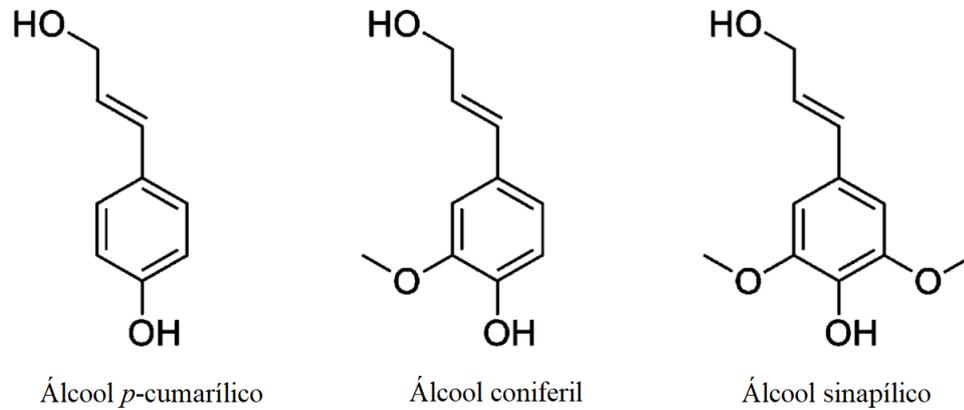


Fonte: Adaptado de Wang e colaboradores (2017).

A lignina é uma estrutura aromática considerada um grupo de compostos amorfos de alto peso molecular, constituída por três unidades de fenilpropano: álcool *p*-cumarílico, álcool coniferil e álcool sinapílico, de acordo com o que é representado na Figura 13. A principal função da lignina é conferir suporte estrutural, impermeabilidade e resistência ao ataque

microbiano e corrosivo. A decomposição da lignina ocorre gradualmente numa faixa de temperatura entre 200 e 500°C (KOSTETSKYY; BROADBELT, 2020; PANG, 2019).

Figura 13 – Unidades constituintes da lignina.



Fonte: Adaptado de Zakzeski e colaboradores (2010).

Além da celulose, hemiceluloses e lignina, na biomassa lignocelulósica encontra-se extrativos que retratam uma série de compostos, que podem ser extraídos por solventes apolares e polares, e são constituídos por terpenos, álcoois, cetonas, derivados de triglicerídeos e hidrocarbonetos alifáticos, e também diversos minerais inorgânicos como potássio, cálcio, sódio, magnésio, silício, fósforo, enxofre e cloro. Os minerais em quantidade superior são, comumente, o SiO<sub>2</sub>, CaO e K<sub>2</sub>O (CHEN, 2010; WANG *et al.*, 2011; VASSILEV *et al.*, 2013).

Os produtos obtidos a partir de biomassas dependem tanto da biomassa usada quanto da tecnologia de processamento empregada, sendo uma complexa combinação dos produtos individuais da pirólise da celulose, hemicelulose e extrativos com suas respectivas características cinéticas. O conhecimento da estrutura e dos constituintes da biomassa lignocelulósica permite tanto maximizar a obtenção de energia por meio de uma melhor escolha dos parâmetros do processo, quanto ter uma melhor compreensão do processo de pirólise, tendo em vista que é por meio da degradação térmica de tais componentes que os produtos da pirólise são obtidos (WANG *et al.*, 2020).

### 8.1.1 Degradação físico-química da biomassa lignocelulósica

No processo de pirólise, até 150°C, ocorre a primeira perda de massa referente a evaporação da umidade da biomassa. Os voláteis leves são degradados em um segundo momento entre 180 e 350°C, devido à decomposição da celulose e hemicelulose, e com a

decomposição da lignina, na faixa de 280 a 500°C, os voláteis pesados são decompostos. No final do processo, sob a forma de cinzas, estão os minerais inorgânicos, como o fósforo, cálcio, silício, potássio e sódio (IOANNIDOU *et al.*, 2009; MOHAN; PITTMAN JR; STEELE, 2006).

## 8.2 Cinética de decomposição térmica

O processo de cinética da decomposição térmica de uma matéria-prima é importante na obtenção de informações para a avaliação da viabilidade de um projeto, dimensionamento para aplicações industriais e otimização de parâmetros, como condições operacionais da conversão química. O estudo cinético pode ser realizado por meio da análise termogravimétrica (TGA) (CAI *et al.*, 2018; GOGOI *et al.*, 2018).

No caso do estudo da pirólise, a análise termogravimétrica mede as variações de massa durante o aquecimento em função do tempo ou da temperatura, sob atmosfera inerte, por exemplo, o gás N<sub>2</sub>, já que o processo pirolítico ocorre na ausência de oxigênio e fornece informações acerca das propriedades físico-químicas das amostras (BACH; CHEN, 2017; CAI *et al.*, 2018).

Os métodos cinéticos isoconversionais são largamente utilizados na modelagem da cinética de decomposição térmica e abrangem alguns modelos cinéticos de reação global. Esses modelos são fundamentados nas hipóteses de que, a taxa de reação depende apenas da temperatura para uma determinada conversão e que a conversão e os parâmetros cinéticos independem da taxa de aquecimento (ALVARENGA *et al.*, 2016; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

Nesses métodos o valor de conversão é mantido constante e são construídas várias curvas cinéticas em diferentes taxas de aquecimento, permitindo o cálculo da energia de ativação para cada ponto de conversão fixado (SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012). No caso de um único estado de decomposição esperam-se valores constantes de energia de ativação e para um processo de variadas etapas esperam-se diferentes valores de energia de ativação (ZHOU *et al.*, 2003).

### 8.2.1 Modelos de reação global

A cinética de decomposição térmica da biomassa é baseada em uma única etapa e expressa em condições exotérmicas em termos da lei de Arrhenius, como produto entre uma função dependente da temperatura  $k(T)$  e uma função dependente da conversão  $f(\alpha)$ . A taxa de

reação em função do tempo é descrita como a Equação 1 (BROWN; DOLLIMORE; GALWEY, 1980).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (1)$$

Em que:  $\alpha$  é o grau de conversão,  $t$  é o tempo de conversão,  $d\alpha/dt$  é a taxa do processo isotérmico,  $f(\alpha)$  é uma função de conversão que representa o modelo da reação usado,  $A$  é o fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação aparente,  $R$  é a constante dos gases ideais e  $T$  a temperatura.

O grau de conversão ( $\alpha$ ) pode ser definido como a fração em massa da biomassa decomposta expresso conforme a Equação 2.

$$\alpha = \frac{m_i - m_a}{m_i - m_f} \quad (2)$$

Em que:  $m_i$  é a massa inicial da amostra,  $m_a$  é a massa atual e  $m_f$  é a massa depois da pirólise (BROWN; DOLLIMORE; GALWEY, 1980).

A taxa de reação (Equação 1), em condições não isotérmicas, isto é, a amostra aquecida a uma taxa constante  $\beta$  ( $dT/dt$ ), pode ser reescrita na forma da Equação 3.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k(T)}{\beta} f(\alpha) = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (3)$$

Em que:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} \quad (4)$$

Muitos autores expressam a função de conversão  $f(\alpha)$  como descrita na Equação 5 (BROWN; DOLLIMORE; GALWEY, 1980).

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

Em que:  $(1 - \alpha)$  é a fração restante do material volátil e  $n$  é a ordem de reação.

Integrando a Equação 3, da conversão de zero a  $\alpha$  e da temperatura inicial  $T_0$  a  $T$ , obtém-se a Equação 6.

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (6)$$

Em que:  $g(\alpha)$  corresponde ao mecanismo reacional e  $f(\alpha)$  representa as reações de pirólise que são muito complexas. A integral não possui uma solução analítica, podendo ser resolvida com diferentes modelos cinéticos por meio de soluções algébricas aproximadas (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

Os modelos cinéticos isoconversionais mais utilizados para estudar a cinética em estado sólido são os modelos de Friedman, Flynn-Wall e Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Starink, posto que mostram boa concordância entre os resultados (SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012; ÖZSIN; PÜTÜN, *et al.*, 2017).

### 8.2.1.1 Modelo de Friedman

O modelo de Friedman (1964) é baseado em um método diferencial, podendo ser representado pela Equação 7.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (7)$$

A Equação 8 é obtida aplicando o logaritmo neperiano à Equação 7.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

A energia de ativação  $E_a$  é obtida a partir da inclinação da reta  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  versus  $1/T$ .

Mantendo a função de conversão  $f(\alpha)$  constante, a degradação da biomassa é independente da temperatura, dependendo apenas da taxa de perda de massa.

### 8.2.1.2 Modelo de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Flynn e Wall (FLYNN; WALL, 1966) e Ozawa (OZAWA, 1965) propuseram o método isoconversional (FWO) que assume que a energia de ativação aparente permanece constante durante toda a reação.

Definindo que  $x \equiv E_a/RT$  e substituindo na Equação 6, obtém-se a Equação 9.

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} \int_0^{\infty} \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (9)$$

Em que:  $p(x)$  é denominado integral de temperatura. Essa integral pode ser estimada por meio de uma aproximação proposta por Doyle (1965) para reações heterogêneas, de acordo com a Equação 10 (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567x, \quad p/20 \leq x \leq 60 \quad (10)$$

Utilizando a aproximação de Doyle para a integral de temperatura e aplicando logaritmo na Equação 9, obtém-se o modelo de FWO representado pela Equação 11.

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

Em que:  $g(\alpha)$  é a constante para um determinado valor de conversão e a energia de ativação  $E_a$  é calculada pelo coeficiente angular de  $-0,4567 \frac{E_a}{R}$  do gráfico de  $\log(\beta)$  versus  $1/T$ .

### 8.2.1.3 Modelo de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Outro método integral que se baseia na aproximação de Doyle (1965) é o modelo de KAS (KISSINGER, 1956; AKAHIRA; SUNOSE, 1971), apresentado na Equação 12.

$$\log p(x) \cong \frac{e^{-x}}{x^2}, \frac{P}{20} \leq x \leq 50 \quad (12)$$

Substituindo a Equação 12 na Equação 8 e aplicando o logaritmo neperiano, obtém-se a Equação de KAS (Equação 13). A inclinação  $-\frac{E_\alpha}{RT}$  é obtida pelo gráfico de  $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$  versus  $1/T$  para um determinado valor de conversão ( $\alpha$ ).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)}\right) - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (13)$$

#### 8.2.1.4 Modelo de Starink

O modelo de Starink (1996) é baseado nas modificações dos métodos de Ozawa (1965) e Kissinger (1956), representado pela Equação 14.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,8}}\right) = -A\left(\frac{E_a}{RT}\right) + C_1 \quad (14)$$

Em que:  $C_1$  é uma constante e  $A = 1,007 - 1,2 \cdot 10^{-5} E_a$ . A energia de ativação  $E_a$  é obtida a partir da inclinação da reta do gráfico  $\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,8}}\right)$  versus  $1/T$ .

Informações cinéticas, em especial a energia de ativação e o fator pré-exponencial, são fundamentais para otimização do processo de pirólise de biomassas lignocelulósicas. Em geral, o projeto de processos de pirólise de biomassas demanda que os parâmetros operacionais atendam requisitos de eficiência de transferência de calor e massa (CAI *et al.*, 2018).

A transferência de calor nos processos de termoconversão ocorre, primeiramente com a transferência de calor gás-sólido, onde o calor é transferido desde o gás quente para a partícula de biomassa sendo pirolisada, principalmente por convecção, e com a transferência de calor sólido-sólido, onde o calor se transfere por condução. A parcela correspondente à transferência de calor por radiação sempre é menor. Já o mecanismo da transferência de massa (processo difusional) ocorre nas fases: gás-sólido, líquido-gás e fases individuais (GÓMEZ *et al.*, 2003).

## 9 PRODUTOS DA PIRÓLISE: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES

### 9.1 Bio-óleo

O bio-óleo, também conhecido como óleo de pirólise, é uma substância líquida, marrom escura e com um odor característico de fumaça. O bio-óleo é uma mistura composta por moléculas de diferentes tamanhos provenientes de reações de despolimerização e fragmentação de três blocos principais de biomassa: celulose, hemicelulose e lignina. As propriedades do bio-óleo são resultado da composição química da biomassa, que é significativamente diferente dos óleos derivados de petróleo (ZADEH *et al.*, 2020).

O bio-óleo se apresenta em duas fases, uma orgânica e outra aquosa, sendo formado por compostos variados como ácidos carboxílicos, aldeídos, fenóis, álcoois, furanos, piranos, éteres, ésteres e açúcares. A fase orgânica é rica em fenóis e a fase aquosa apresenta elevado teor de ácidos carboxílicos (CARVALHO *et al.*, 2017; CHARON *et al.*, 2015). As propriedades físico-químicas do bio-óleo obtido pelo processo de pirólise de biomassa da madeira estão apresentadas no Quadro 3.

Quadro 3 – Propriedades físico-químicas do bio-óleo da pirólise de madeira.

<b>Propriedade física</b>	<b>Valor</b>
Teor de umidade (%)	25
pH	2,5
Composição elementar (%)	
Teor de C	56
Teor de H	6
Teor de O	38
Teor de N	0 - 0,1
Teor de cinzas	0 - 0,2
Viscosidade a 40°C (mPa.s)	40 - 100
Sólidos (%)	0,1
Resíduos de destilação (%)	> 50

Fonte: Adaptado de Zadeh *et al.* (2020).

A presença de compostos oxigenados provocam baixa densidade energética e imiscibilidade com combustíveis a base de hidrocarbonetos. A água no bio-óleo é resultante da umidade original da matéria-prima e produto das reações de desidratação que ocorrem durante o processo pirolítico, variando de acordo com a biomassa e com as condições operacionais empregadas, podendo chegar a 30%. A presença de água no bio-óleo, reduz sua viscosidade, porém, abaixa sua temperatura de chama, o que contribui para o aumento do atraso da ignição e, em alguns casos, para a diminuição poder calorífico, além de promover a separação entre as fases aquosa e orgânica (WANG *et al.*, 2020).

Por ser um produto líquido, o bio-óleo pode ser facilmente transportado e armazenado, sendo testado como combustível em diversas aplicações como caldeiras, motores e turbinas a gás. Além disso, pode ser empregado na produção de surfactantes, polímeros, agroquímicos, fertilizantes e na fabricação de adesivos. Entretanto, algumas características específicas como baixa volatilidade, alta viscosidade, coqueificação e corrosividade limitam a gama de aplicações do bio-óleo (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004; XIU; SHAHBAZI, 2012).

Um bio-óleo com propriedades homogêneas e de melhor qualidade, disponível a um preço acessível são requisitos necessários para aplicações comerciais em grande escala. A fim de melhorar as propriedades do bio-óleo para a produção de energia de alta eficiência, um esforço significativo tem sido investido em pesquisa e desenvolvimento direcionado à aplicação de bio-óleo para geração de calor e energia e para uso como combustível de transporte (WANG *et al.*, 2020).

Processos físicos, químicos e catalíticos são descritos na literatura. Os processos físicos abordam procedimentos de filtração do vapor quente e formação de emulsões, os processos químicos tratam do hidrotreamento, craqueamento catalítico dos vapores, esterificação e gaseificação para síntese de hidrocarbonetos e álcoois, além da remoção de cinzas. E, por fim, os processos catalíticos incluem craqueamento com o uso de catalisadores como, por exemplo, as zeólitas (BRIDGWATER, 2012).

A filtração do vapor a quente auxilia na diminuição do teor de cinzas do bio-óleo para menos de 0,01% e do teor de álcali para menos de 10 ppm, níveis muito inferiores do que os obtidos apenas com a implementação de ciclones. A performance dos filtros de vapor quente é similar ao dos filtros de gás quente em processos de gaseificação. Testes comparativos entre o óleo cru e o óleo filtrado quente em motores a diesel, mostraram aumento da taxa de queima e menor atraso de ignição devido a diminuição do peso molecular do óleo filtrado (XU *et al.*, 2018; GRAMMELIS; MARGARITIS; KOURKOUMPAS, 2018).

A adição de solventes, principalmente metanol, promove o melhoramento do bio-óleo por meio da homogeneização e da redução da viscosidade. A emulsificação do óleo de pirólise com óleo diesel por meio da adição de surfactantes é outra forma de melhoramento. Emulsões com 5% de óleo diesel e 95% de bio-óleo em suas composições foram empregadas como combustíveis de transporte ou como combustíveis para geração de energia em motores, sem demandar nenhuma modificação por operarem com combustível duplo (GRAMMELIS; MARGARITIS; KOURKOUMPAS, 2018).

A principal deficiência do bio-óleo, que limita sua aplicação em escala comercial, é a presença de compostos oxigenados e água em sua composição. Processos químicos de hidrocraqueamento e hidrotreamento são empregados para remoção de átomos de oxigênio e hidrogênio. Durante esses processos, ocorre uma reação catalítica com o hidrogênio que remove o oxigênio na forma de água. A técnica ocorre em elevadas pressões de até 20 MPa e temperatura na faixa de 400°C (GRAMMELIS; MARGARITIS; KOURKOUMPAS, 2018).

## 9.2 Biocarvão

O biocarvão é o produto sólido proveniente do processo de pirólise e pode ser coletado como um produto comercial ou queimado em uma câmara separada para a produção de calor requerido no processo de pirólise. É composto majoritariamente por carbono (65 - 90%) e pode conter hidrogênio e oxigênio. A caracterização do biocarvão é baseada pelo tipo de matéria-prima empregada e pelas condições operacionais do processo de pirólise (ZADEH *et al.*, 2020).

Propriedades como porosidade elevada, presença de grupos funcionais carboxílicos, aminos e hidroxilas e composição mineral têm viabilizado a aplicação do biocarvão como adsorvente de contaminantes. Além disso, o biocarvão pode ser aplicado para sequestro de carbono, no auxílio a nutrição de plantas evitando a lixiviação de minerais e elevando o pH de solos ácidos (LI *et al.*, 2017b; QIAN *et al.*, 2015).

## 9.3 Gases

A decomposição da matéria-prima no processo de pirólise produz gases condensáveis (vapor) e gases não condensáveis. Ao passar por um resfriamento, os vapores, que possuem maior peso molecular, se condensam aumentando o rendimento líquido da pirólise. A mistura de gases não condensáveis, com baixo peso molecular, é constituída por compostos como CO,

CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. O rendimento e a composição do biogás dependem dos parâmetros operacionais da pirólise (POURKARIMI *et al.*, 2019).

Os gases provenientes do processo de pirólise podem ser recirculados no processo a fim de aquecer a câmara de pirólise ou serem coletados para outros fins. Para a aplicação do gás de pirólise é necessário realizar alguns tratamentos a fim de remover componentes indesejáveis como o alcatrão, pó, metais pesados volatilizados, vapor de água e amônia (BASU, 2010; KAN *et al.*, 2016).

## 10 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

O estudo da produção científica favorece a identificação e visualização acerca do comportamento das comunidades científicas, instituições, disciplinas, áreas do conhecimento e países, salientando suas frentes de pesquisa e temáticas mais abordadas. A bibliometria, método de análise quantitativa para a pesquisa científica, consigna os indicadores destinados à análise da ciência (OKUBO, 1997; SPINAK, 1998).

A *Web of Science* (WoS), responsabilidade da *Clarivate Analytics*, é composta por grandes bases de dados, contendo mais de 10.000 periódicos e revistas de diferentes áreas do conhecimento, relatórios, livros e outros materiais editoriais, sendo a mais antiga e de mais ampla cobertura de dados bibliográficos. Durante anos, a WoS deteve a hegemonia da cobertura das diferentes áreas do conhecimento, até a *Elsevier Science* lançar em 2004, a base de dados *Scopus*, que se tornou uma alternativa de bases multidisciplinares da literatura científica no mercado (BOYLE; SHERMAN, 2006).

Para o desenvolvimento dos estudos é necessário o financiamento e oferecimento de recursos, para dar suporte a uma atividade, projeto ou programa de um pesquisador, grupo, instituição ou empresa. No Brasil, o financiamento de pesquisas se dá por diferentes instituições de fomento, que estão ligadas direta ou indiretamente aos ministérios do país, como o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) que responde ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações e a Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), fundação do Ministério da Educação.

Posto isso, destaca-se o papel das bases de dados para o desenvolvimento de métricas com base em publicações, citações, autores, instituições de fomento, países, entre outros, ao disponibilizar informações que permitem estudos comparativos. Nessa perspectiva, foi feito um levantamento sistemático nas bases WoS e *Scopus*, a fim de apresentar a evolução da produção científica sobre os processos de pirólise de biomassas ao longo dos anos. Para metodologia de

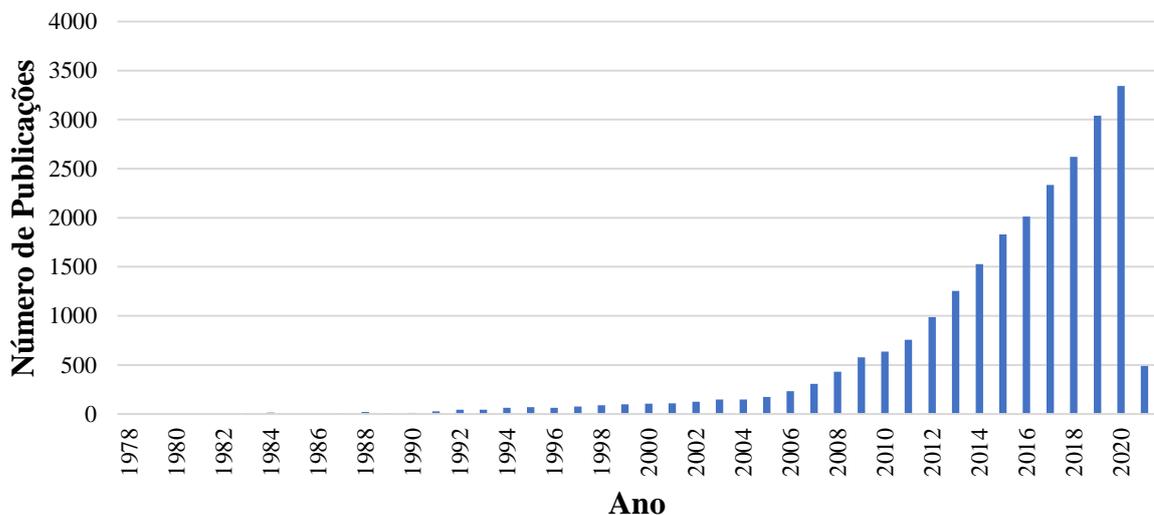
busca, no campo de pesquisa avançada, foram utilizados os rótulos “*pyrolysis*” + “*biomass*” restringindo a pesquisa a todos os trabalhos que contenham as expressões no título, resumo e palavras-chaves.

### 10.1 Web of Science (WoS)

A WoS conta com 23.863 registros de trabalhos publicados relacionados aos processos de pirólise de biomassas. A Figura 14 apresenta a evolução dessas publicações científicas na base de dados ao longo dos anos. Os registros estão classificados majoritariamente em artigos (20.659), artigos de congresso (2.801) e revisões (1.263), com o restante divididos entre materiais editoriais, capítulos de livro, erratas e outras categorias em menor número de publicação, sendo, 4.193 de acesso aberto a comunidade acadêmica.

Figura 14 – Evolução da produção científica ao longo do tempo na base WoS.

#### **Evolução da produção científica ao longo do tempo na WoS**

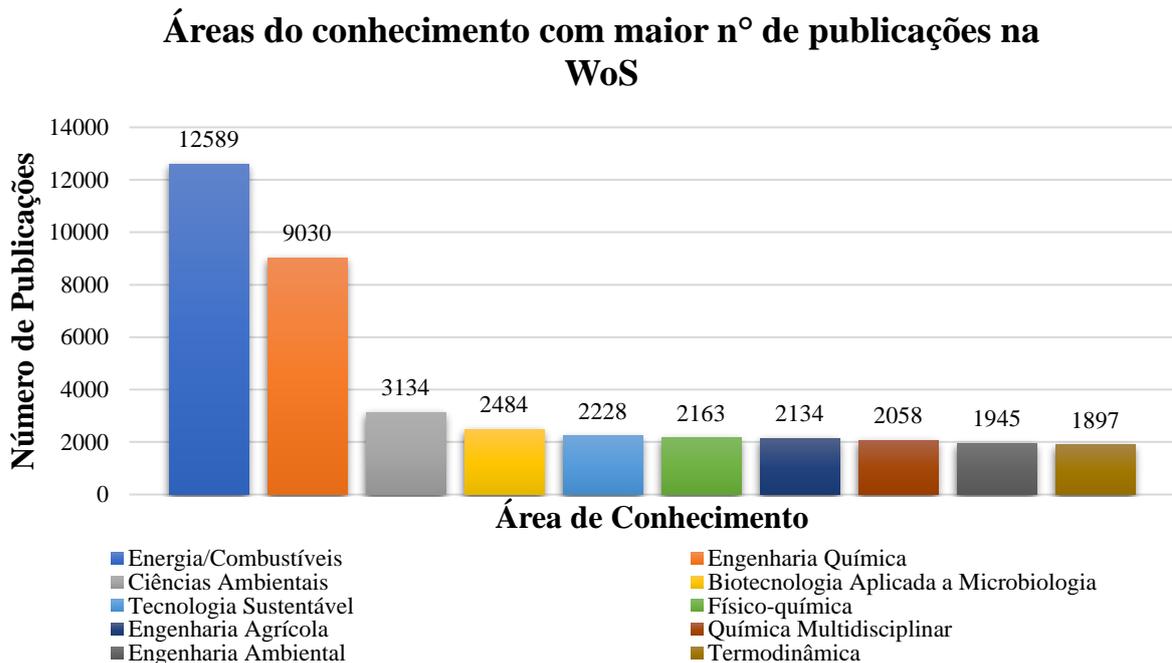


Fonte: *Web of Science* (2021).

Classificando as publicações pela data, do mais antigo para o mais recente, foi encontrado o primeiro trabalho sobre pirólise de biomassas publicado base em 1978, por Beck e colaboradores, intitulado *Variable velocity fluidized-bed for pyrolysis of biomass*, pela *Abstracts of Papers oh the American Chemical Society*. Nota-se que desde então, a produção científica cresceu com o passar dos anos, enquanto em 1978, apenas 2 trabalhos foram publicados, em 2020, 3.343 foram publicados na base WoS registrando 14% das publicações.

Em relação à área de conhecimento dos periódicos, a Figura 15 apresenta as dez áreas mais relevantes nos processos de pirólise de biomassas na base WoS. As áreas de energia/combustíveis, engenharia química e ciências ambientais, juntas ultrapassam os 50% das publicações na base, indicando um maior interesse acerca dos processos de pirólise de biomassas para aplicação nessas áreas.

Figura 15 – Áreas de conhecimento dos periódicos indexados na WoS sobre processos de pirólise de biomassas.



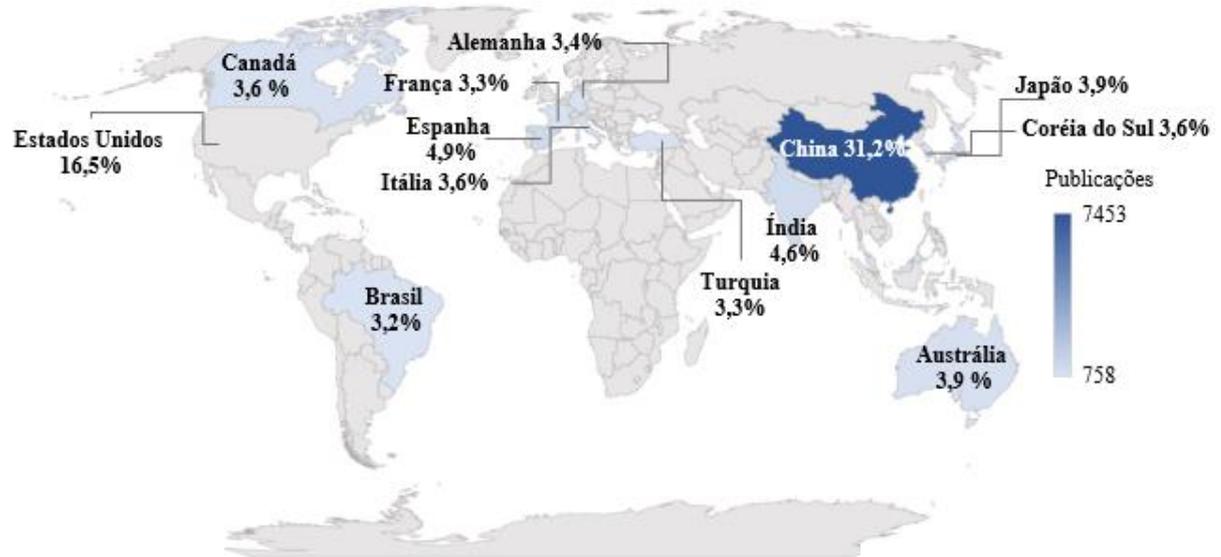
Fonte: *Web of Science* (2021).

A Figura 16 apresenta os quinze países com maior número de publicações acerca do tema na base WoS. Em primeiro lugar está a China com 7.453 publicações, seguida pelos Estados Unidos com 3.929 publicações e pela Espanha com 1.175 publicações. O Brasil aparece na 15ª posição com 758 publicações.

As grandes bases de dados, como a WoS, indexam ciência *mainstream*<sup>1</sup>, enquanto a ciência periférica é menos visível internacionalmente. Apesar da relevância dessas bases, existem bases de dados especializadas e de grande importância nacional e regional de países considerados periféricos, como o Brasil, o que justifica seu baixo volume de publicações observado na Figura 16 (ALMEIDA; GRÁCIO, 2019).

<sup>1</sup> A produtividade dos países é classificada em duas categorias: a ciência *mainstream*, responsável pela parte indexada nas grandes bases de dados, a maior parte da ciência; e a ciência periférica, que abrange países com menor relevância no contexto da ciência internacional (ALMEIDA; GRÁCIO, 2019).

Figura 16 – Países com maior número de publicações na WoS.

**Países com maior n° de publicações na WoS**

Fonte: *Web of Science* (2021).

Para analisar as publicações nacionais, a Tabela 1 traz as dez instituições de ensino e pesquisa que mais publicam sobre processos de pirólise de biomassas. A Universidade Federal de Lavras, instituição de ensino onde o trabalho em questão foi desenvolvido, aparece em 3ª colocação, com 52 trabalhos registrados na WoS, detendo aproximadamente 7,5% das publicações brasileiras na base.

Tabela 1 – Instituições de ensino e pesquisa brasileiras que mais publicam sobre processos de pirólise de biomassas na WoS.

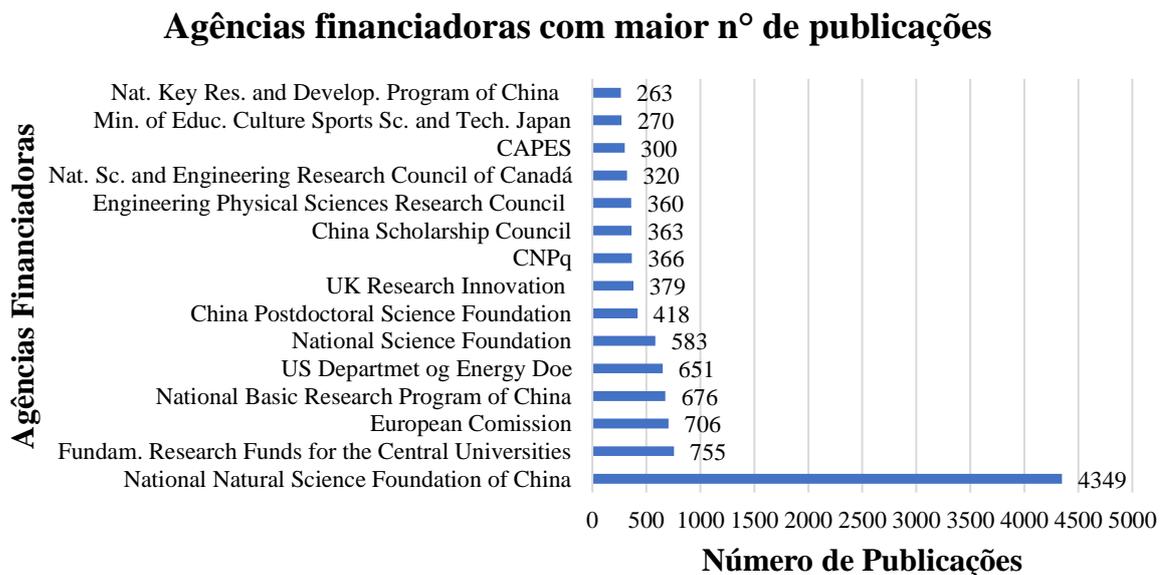
<b>Instituição de Ensino</b>	<b>N° Publicações</b>
Universidade Federal do Rio Grande do Sul	79
Universidade Estadual de Campinas	58
Universidade Federal de Lavras	58
Universidade Federal de Uberlândia	56
EMBRAPA	48
Universidade Federal do Rio de Janeiro	43
Universidade Federal de Santa Catarina	42
Universidade de São Paulo	41
Universidade Estadual Paulista	38
Universidade Federal de Viçosa	37

Fonte: *Web of Science* (2021).

Em termos mundiais, o levantamento realizado na WoS revela 2.213 agências financiadoras ativas com registros na área de processos de pirólise de biomassas. A Figura 17 apresenta as quinze agências com maior número de publicações de processos de pirólise de

biomassas na base WoS. A *National Nature Science Foundation of China* (NSFC) ocupa a primeira posição de agência de financiamento de pesquisas, com 4.369 trabalhos publicados e indexados na base WoS. Em segundo lugar está a *Fundamental Research Found for the Central Universities* com 755 trabalhos, seguida pela *European Comission* com 706 trabalhos. Das agências nacionais, o CNPq ocupa a 9ª posição com 366 trabalhos e o CAPES a 13ª posição com 300 trabalhos publicados.

Figura 17 – Agências financiadoras com maior número de publicações na WoS.



Fonte: *Web of Science* (2021).

A base *Web of Science* dispõe de 2.213 revistas que publicam sobre processos de pirólise de biomassas. A Tabela 2 apresenta as dez revistas que mais publicaram acerca do tema.

Tabela 2 – Revistas com maior número de publicações na WoS sobre processos de pirólise de biomassas.

Revista	N° Publicações
Energy and Fuels	1.465
Fuel	1.422
Bioresource Technology	1.369
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis	1.235
Fuel Processing Technology	634
Biomass Bioenergy	540
Energy	507
Energy Conversion and Management	496
Renewable Energy	403
International Journal of Hydrogen Energy	370

Fonte: *Web of Science* (2021).

O passo seguinte foi a identificação das publicações mais citados na base WoS (Tabela 3) com seus respectivo(s) autor(es), revista, ano de publicação e número de citações.

Tabela 3 – Publicações mais citadas na WoS.

<b>Publicação</b>	<b>Autores</b>	<b>Revista</b>	<b>Ano Publicação</b>	<b>N° Citações</b>
Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts and engineering	HUBER; IBORRA; AVELINO	Chemical Reviews	2006	5.230
Characteristic of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis	YANG <i>et al.</i>	Fuel	2007	3.601
Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review	MOHAN; PITTMAN; STEELE	Energy and Fuels	2006	3.354
Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil	CZERNIK; BRIDGWATER	Energy and Fuels	2004	1.910
Biochar as a sorbent contaminant management in soil and water: A review	AHMAD <i>et al.</i>	Chemosphere	2014	1.679
An overview of hydrogen production technologies	HOLLADAY <i>et al.</i>	Catalysis Today	2009	1.657
Conversion of biomass to selected chemical products	GALLEZOT	Chemical Society Reviews	2012	1.549
Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review	NAIK <i>et al.</i>	Renewable and Sustainable Energy Reviews	2010	1.532
Catalytic conversion of biomass to biofuels	ALONSO; BOND; DUMESIC	Green Chemistry	2010	1.443
Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)	KEILUWEIT <i>et al.</i>	Environmental Science and Technology	2010	1.372

Fonte: *Web of Science* (2021).

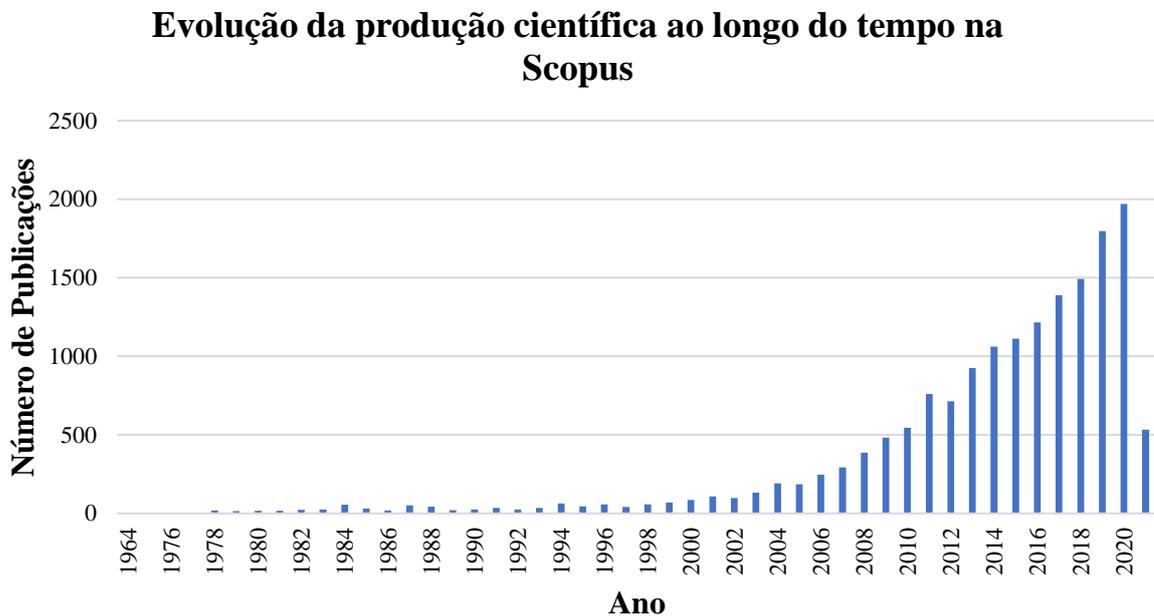
As métricas de contagem de citações são importantes a fim de comparar a visibilidade dos pesquisadores e o impacto da citação de cada uma das publicações. Das publicações

apresentadas na Tabela 3, duas foram utilizadas como referências para a escrita desse trabalho, sendo: *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review* (MOHAN; PITTMAN JR; STEELE, 2006) e *Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil* (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004) todas com mais de mil citações.

## 10.2 Scopus

A base de dados *Scopus* consta com 16.523 registros de trabalhos publicados relacionados aos processos de pirólise de biomassas, aproximadamente 30% a menos que a base WoS. A Figura 18 apresenta a evolução dessas publicações científicas na base de dados ao longo dos anos. Os registros estão classificados majoritariamente em artigos (12.305), artigos de congressos (2.501) e revisões (955), com o restante divididos entre materiais editoriais, notas, erratas e outras categorias em menor número de publicação, sendo, 2.927 de acesso aberto a comunidade acadêmica.

Figura 18 – Evolução da produção científica ao longo do tempo na base *Scopus*.



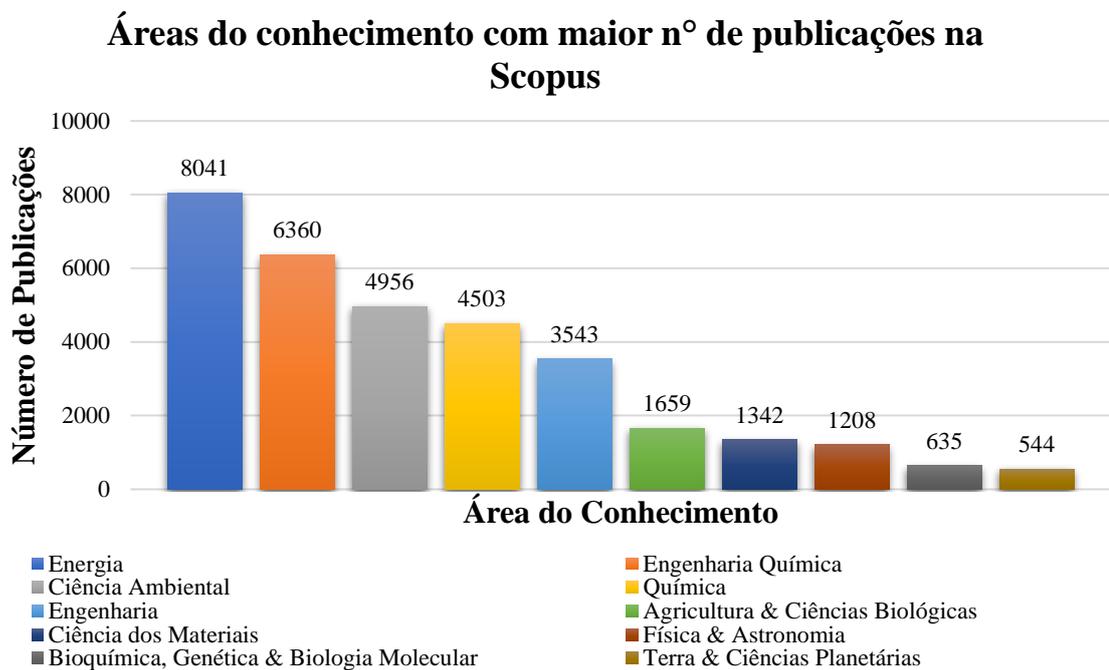
Fonte: *Scopus* (2021).

Observa-se, pela Figura 18, que as publicações acerca dos processos de pirólises de biomassa na *Scopus* foram iniciadas anos antes, comparadas a WoS. Enquanto na *Scopus* a primeira publicação foi registrada em 1964, na WoS as publicações apareceram mais de 10 anos depois, em 1978. Boehm (1964) foi o autor da primeira publicação na *Scopus* envolvendo

processos pirolíticos, intitulada *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* pela *Environmental Forensics: Contaminant Specific Guide*.

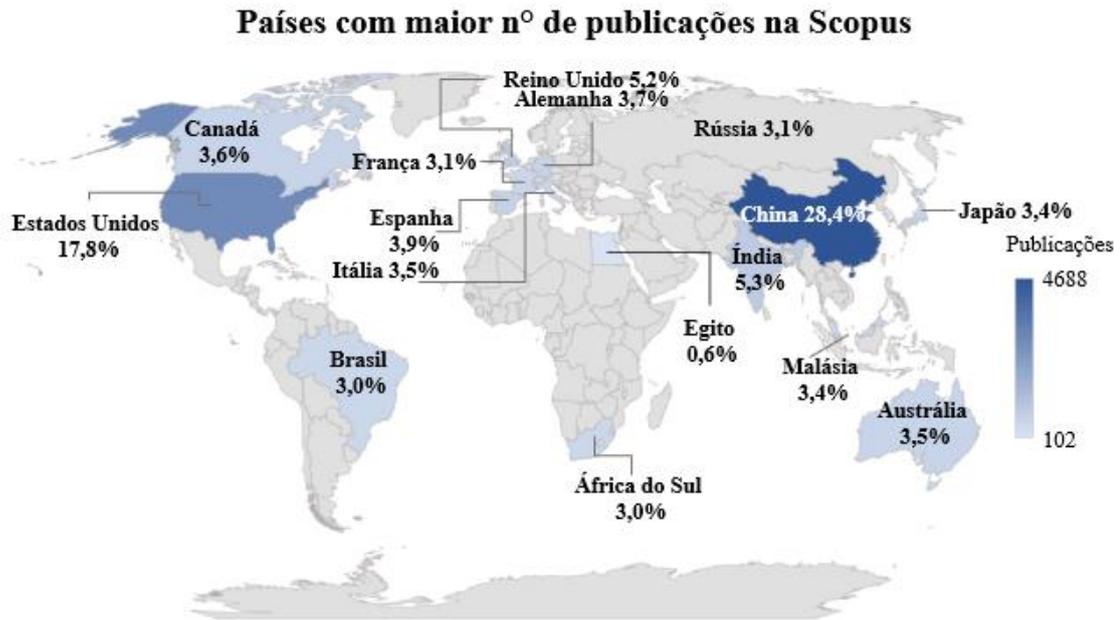
No que concerne à área de conhecimento dos periódicos, a Figura 19 apresenta as dez áreas mais relevantes nos processos pirolíticos de biomassas na base *Scopus*. Análogo ao levantamento feito na WoS, as áreas de energia, engenharia química e ciências ambientais estão entre as áreas mais publicadas.

Figura 19 – Áreas de conhecimento dos periódicos indexados na base *Scopus* sobre processos de pirólise de biomassas.



Fonte: *Scopus* (2021).

Similar ao estudo feito na base WoS, a Figura 20 apresenta os países com maior número de publicações na base *Scopus*. A China (4.688 publicações) e os Estados Unidos (2.938 publicações) seguem na liderança dos países que mais publicam trabalhos na área de processos de pirólise de biomassas, detendo quase 50% das publicações registradas na base *Scopus*. O Brasil aparece na 14ª colocação com 491 publicações, uma posição acima do *ranking* da WoS, ainda com um baixo percentual de publicações (3%), mas sendo o único país da América do Sul a aparecer, em ambas as bases de dados, entre os quinze países que mais publicam sobre processos de pirólise de biomassas.

Figura 20 – Países com maior número de publicações na base *Scopus*.

Fonte: *Scopus* (2021).

Análogo ao levantamento feito na WoS, foi dado um enfoque nas publicações brasileiras na base *Scopus*, a fim de levantar quais instituições de ensino e pesquisa mais publicam acerca do tema. A Tabela 4 traz as dez instituições de ensino e pesquisa brasileiras que mais possuem registros na base dados, com seus respectivos números de publicações. Na *Scopus*, a Universidade Federal de Lavras aparece em 9ª colocação com 27 trabalhos publicados.

Tabela 4 – Instituições de ensino brasileiras que mais publicam sobre processos de pirólise de biomassas na *Scopus*.

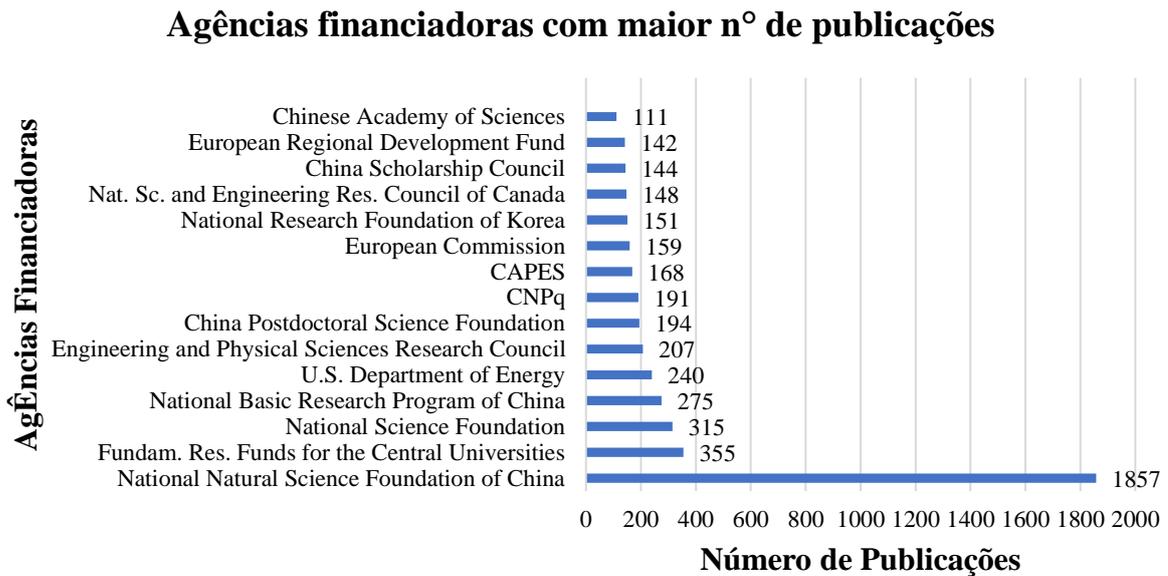
<b>Instituição de Ensino</b>	<b>Nº Publicações</b>
Universidade Federal do Rio Grande do Sul	51
Universidade Estadual de Campinas	48
Universidade Federal de Uberlândia	46
Universidade Federal do Rio de Janeiro	43
Universidade de São Paulo	35
EMBRAPA	31
Universidade Estadual Paulista	28
Universidade Federal do Paraná	27
Universidade Federal de Lavras	27
Universidade Federal de Santa Catarina	26

Fonte: *Scopus* (2021).

A Figura 21 apresenta as quinze agências financiadoras com maior número de publicações na base *Scopus*. O levantamento realizado na *Scopus*, aponta um número de 160

agências financiadoras ativas com publicações na área de processos de pirólise de biomassas, número significativamente inferior à da base WoS. A NSFC ocupa a primeira posição, com 1.857 publicações, aproximadamente 40% inferior comparada a base WoS, seguida pela *Fundamental Research Funds for the Central Universities* com 355 publicações e pela *National Science Foundation* com 315 publicações.

Figura 21 – Agências financiadoras com maior número de publicações na base *Scopus*.



Fonte: *Scopus* (2021).

No âmbito nacional, concordante com o levantamento feito na WoS, aparecem as agências CNPq na 8ª posição com 191 publicações e o CAPES na 10ª posição com 168 publicações indexadas na base *Scopus*. Observa-se uma maior relevância da agência nacional CNPq na base WoS (Figura 16) com um maior número de publicações se comparado a base *Scopus*. Com relação a CAPES, mesmo com um número inferior de publicações, a agência sai da 13ª posição na base WoS para a 10ª posição na *Scopus*.

A *Scopus* apresenta 158 revistas que publicam acerca do processo pirólise. A Tabela 5 apresenta as dez revistas com maior número de publicação na base *Scopus*.

Tabela 5 – Revistas com maior número de publicações na *Scopus* sobre processos de pirólise de biomassas.

Revista	Nº Publicações
Bioresource Technology	920
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis	769

(Continua)

(Continuação)

<b>Revista</b>	<b>N° Publicações</b>
Fuel	699
Energy and Fuels	663
Biomass and Bioenergy	348
Fuel Processing Technology	274
Energy	228
Energy, Conversion and Management	226
Renewable Energy	216
Energy Sources Part a Recovery Utilization and Environmental Effects	187

Fonte: *Scopus* (2021).

A Tabela 6 apresenta as publicações mais citadas na base *Scopus*, com seus respectivo(s) autor(es), revista, ano de publicação e número de citações.

Tabela 6 – Publicações mais citadas na base *Scopus*.

<b>Publicação</b>	<b>Autor(es)</b>	<b>Revista</b>	<b>Ano Publicação</b>	<b>N° Citações</b>
Biodiesel production: A review	MA; HANNA	Bioresource Technology	1999	4.107
Characteristics oh hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis	YANG <i>et al.</i>	Fuel	2007	4.046
Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review	MOHAN; PITTMAN; STEELE	Energy and Fuels	2006	3.708
Review of fast pyrolysis of biomass and product up grading	BRIDGWATER	Biomass and Bioenergy	2012	2.555
Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil	CZERNIK; BRIDGWATER	Energy and Fuels	2004	2.162
Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review	AHMAD <i>et al.</i>	Chemosphere	2014	1.829

(Continua)

(Continuação)

<b>Publicação</b>	<b>Autor(es)</b>	<b>Revista</b>	<b>Ano Publicação</b>	<b>N° Citações</b>
An overview of hydrogen production technologies	HOLLADAY <i>et al.</i>	Catalysis Today	2009	1.800
Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems – A review	LEHMANN; GAUNT; RONDON	Mitigation and Adaption Strategies for Global Change	2006	1.779
Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review	NAIK <i>et al.</i>	Renewable and Sustainable Energy Reviews	2010	1.711
Conversion of biomass to selected chemical products	GALLEZOT	Chemical Society Reviews	2012	1.603

Fonte: *Scopus* (2021).

Os trabalhos mais citados na base *Scopus* se diferem minimamente dos trabalhos na base WoS. As mesmas publicações da Tabela 3 citadas como referências para a escrita desse trabalho aparecem na Tabela 6, acrescida da publicação *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading* (BRIDGWATER, 2012).

### 10.3 Parâmetros operacionais mais estudados

Guedes e colaboradores (2018) desenvolveram um banco de dados experimentais provenientes de 206 pesquisas de pirólise de biomassa disponíveis na literatura, incluindo os artigos mais citados desde 1984 nas principais bases de dados. Os parâmetros operacionais afetam diretamente a composição dos produtos de pirólise obtidos devido às variadas reações químicas que são favorecidas em cada condição específica. A Tabela 7 apresenta as dez biomassas mais observadas no banco de dados criado.

Tabela 7 – Biomassas com maior número de observações no banco de dados.

<b>Biomassa</b>	<b>Nº Observações</b>
Casca de arroz	151
Casca de palmeira	107
Torta de pinhão manso ( <i>Jatropha curcas L.</i> )	103
Colza ( <i>Brassica napus</i> )	79
Pinheiro	77
Bagaço de cana-de-açúcar	73
Palha de arroz	68
Madeira de carvalho	62
Madeira de faia	55
Casca de avelã	53

Fonte: Adaptado de Guedes; Luna; Torres (2018).

A casca de arroz, a casca de palmeira e a torta de *Jatropha* são as biomassas mais observadas para processos de pirólise. A casca de arroz é um dos resíduos agrícolas mais disponíveis devido a relevância do arroz no consumo alimentício mundial, dispondo uma grande quantidade de subprodutos para o fornecimento de energia (HUANG *et al.*, 2018). A produção do óleo de palma cresceu muito nos últimos anos, resultando na expansão da área de plantio e, conseqüentemente, na necessidade de gerenciamento de resíduos. O resíduo da palma tem alto potencial energético, mas, geralmente, não é plenamente aproveitado, sendo queimado sem recuperação de energia (PIRKER *et al.*, 2016; GUEDES; LUNA; TORRES, 2018).

A *Jatropha curcas Linnaeus*, espécie de planta com flor da família *Euphorbiaceae*, conhecida popularmente como pinhão-manso, foi identificada como a cultura energética mais adequada para a produção do biodiesel e está chamando atenção no mundo todo devido ao seu potencial energético. A produção de biodiesel a partir de sementes de *Jatropha* gera uma quantidade significativa de torta que pode ser reaproveitada em processos de pirólise (GUEDES; LUNA; TORRES, 2018).

Os parâmetros operacionais como as características da biomassa (tipo e composição), as condições do processo (tipo de pirólise, reator empregado e taxa de aquecimento) e o rendimento e composição dos produtos obtidos também foram analisados por Guedes e colaboradores (2018). A Tabela 8 apresenta as variáveis mais críticas no processamento de biomassas diversas, parâmetros do processo e caracterização do bio-óleo obtido.

Tabela 8 – Variáveis com maior número de observações no banco de dados.

<b>Biomassa</b>		<b>Processo</b>		<b>Bio-óleo</b>	
<b>Variável</b>	<b>Nº Observações</b>	<b>Variável</b>	<b>Nº Observações</b>	<b>Variável</b>	<b>Nº Observações</b>
Teor de cinzas	2.122	Tipo de reator	2.394	Rendimento bio-óleo	2.113
Teor de C	2.057	Temperatura	2.379	Teor de H <sub>2</sub> O	570
Teor de H	2.029	Tamanho médio da partícula	1.648	Poder calorífico	360
Teor de N	1.947	Tamanho máximo da partícula	1.640	Rendimento fase orgânica	314
Teor de O	1.933	Tipo de pirólise	1.528	Teor de C	299
Teor de umidade	1.742	Fluxo de gás	1.334	Teor de O	298
Teor de voláteis	1.687	Tamanho mínimo da partícula	1.308	Teor de H	298
Teor de C fixo	1.570	Taxa de aquecimento	1.235	Rendimento fase aquosa	288
Celulose	1.102	Tempo de reação	991	Teor de cinzas	262
Lignina	923	Fluxo de biomassa	462	pH	147
Hemicelulose	820	Tempo de residência de vapores	398	Viscosidade	86

Fonte: Guedes; Luna; Torres (2018).

De acordo com a Tabela 8, as variáveis mais reportadas sobre as características da biomassa foram o teor de cinzas após o processo pirolítico, com 2.122 dados analisados, e os teores de C, H, N e O, que caracterizam a análise elementar com 2.057, 2.029, 1.947 e 1.933 dados analisados, respectivamente. Mesmo com a relevância dos teores de celulose, lignina e

hemicelulose para a caracterização da biomassa, tais variáveis não apareceram em muitos estudos que analisaram os componentes da biomassa.

As variáveis operacionais mais observadas foram tipo de reator (2.394), temperatura (2.379), tamanho médio da partícula (1.648), tamanho máximo da partícula (1.640) e tipo de pirólise empregada (1.528). A maioria das pesquisas se atem ao rendimento do bio-óleo com 2.113 observações. Apesar da importância do conhecimento da composição do bio-óleo para melhor definição de suas aplicações e atualizações de processos, pode-se observar um menor número de observação das variáveis listadas, sendo as mais relevantes os teores de H<sub>2</sub>O (570), C (299), O (298) e N (298) (GUEDES; LUNA; TORRES, 2018).

O banco de dados fornecido é uma ferramenta útil para a otimização da pirólise de biomassas. Devido à complexidade do processo pela influência de diversos parâmetros como temperatura de reação, taxa de aquecimento, tamanho da partícula e composição da biomassa, a maioria dos estudos está concentrada apenas no rendimento do bio-óleo sem considerar sua qualidade. Logo, o banco de dados pode ser empregado para um melhor entendimento da interação da composição da biomassa e dos parâmetros operacionais da pirólise na interferência na composição e rendimento do bio-óleo obtido (GUEDES; LUNA; TORRES, 2018).

## 11 PROCESSOS EM ESCALA COMERCIAL

O bio-óleo se adequa como um combustível desde que atenda aos requisitos econômicos e forneça um nível de emissões aceitável. Várias empresas têm despertado o interesse no uso de bio-óleo para aquecimento em substituição ao óleo combustível pesado (WANG *et al.*, 2020). A Tabela 9 apresenta algumas plantas de pirólise em funcionamento ou estabelecimento no mundo no ano de 2016.

Tabela 9 – Plantas de pirólise em funcionamento no mundo.

País	Empresa	Tecnologia	Capacidade (Kg/h)	Status
Canadá	ABRITech/ Advanced Biorefinery Inc., Forespect	Parafuso	70 - 700 2.000	Operação Comissionamento

(Continua)

(Continuação)

<b>País</b>	<b>Empresa</b>	<b>Tecnologia</b>	<b>Capacidade (Kg/h)</b>	<b>Status</b>
Canadá	Agri- Them/University of Western Ontario	Leito fluidizado	420	<i>Upgrade</i>
Canadá e EUA	Ensyn Several	Leito fluidizado circulante	3 - 3.100	Operação
Chile	UDT	Leito fluidizado	15	Operação
China	University of Science & Technology of China, Hefei	Leito fluidizado	120	Operação
Finlândia	Fortum	Leito fluidizado	10.000	Construção
Finlândia	VTT	Leito fluidizado	20	Operação
Finlândia	Metso	Leito fluidizado	300	Operação
Alemanha	Fraunhofer UMSICHT	Ablativo	250	Comissionamento
Alemanha	KTT	Parafuso duplo	200	Operação
Alemanha	Pytec	Ablativo	250	Comissionamento
Holanda	BTG BioLiquids EMPYRO	Cone rotativo	6.500	Em desenvolvimento
Inglaterra	Biomass Engineering Ltd.	Leito fluidizado	420	<i>Upgrade</i>
EUA	Mississip State University	Parafuso	200	Construção
EUA	Red Arrow/Ensyn Several	Leito fluidizado circulante	128 - 1.250	Operação
EUA	Virgínia Tech	Leito fluidizado	250	Operação
EUA	Renewable Oil International LLC	Parafuso/leito móvel	105	Operação

Fonte: Patel; Zhang; Kumar (2016).

A VTT Energy (Espoo, FI), uma empresa de distribuição de energia, em parceria com a Oilon Oy (Lahti, FI) gerou uma série de testes em uma ampla gama de bio-óleos em fornos operando com capacidade nominal de 4 MW concluindo que:

- A chama do bio-óleo era mais longa comparada a da queima do óleo combustível;
- Houve diferença na performance de combustão e emissão para os diferentes bio-óleos testados, sendo que os que apresentavam alta viscosidade e maior conteúdo aquoso mostraram desempenhos significativamente inferiores;
- Em geral, as emissões foram menores do que a da queima de óleo combustível pesado;
- A qualidade da combustão está atrelada ao preparo adequado do bio-óleo (pré-aquecimento a 50°C e atomização por ar comprimido) (GUST, 1997; OASMAA; KITÖ; SIPILÄ, 2001).

A empresa Red Arrow Products (Wisconsin, EUA) opera há mais de dez anos utilizando regularmente bio-óleo proveniente do processo de pirólise da madeira para geração de calor. O queimador de 5 MWt aplica diferentes misturas de subprodutos, fração insolúvel de bio-óleo em água, como a lignina, carvão e gás proveniente da planta industrial para produzir aromatizantes alimentícios (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004; RED ARROW®, 2020).

No âmbito nacional, o projeto de lei n. 513/2020<sup>2</sup>, que dispõe sobre o incentivo a empresas de recuperação energética a partir de fontes alternativas, tramita no Senado e objetiva estimular a atividade para o provável crescimento da demanda de geração de energia. 96% dos municípios brasileiros têm população inferior a 100 mil habitantes, gerando em média 100 ton/dia de lixo. Tal volume, pode gerar até 3 MW em reatores de pirólises. A proposta dessa tecnologia para municipalidades é contrapor às usinas termoelétricas de grande porte para incineração de lixo, que demandam minimamente 700 ton/dia de resíduos para serem economicamente viáveis (PROCELINFO, 2020).

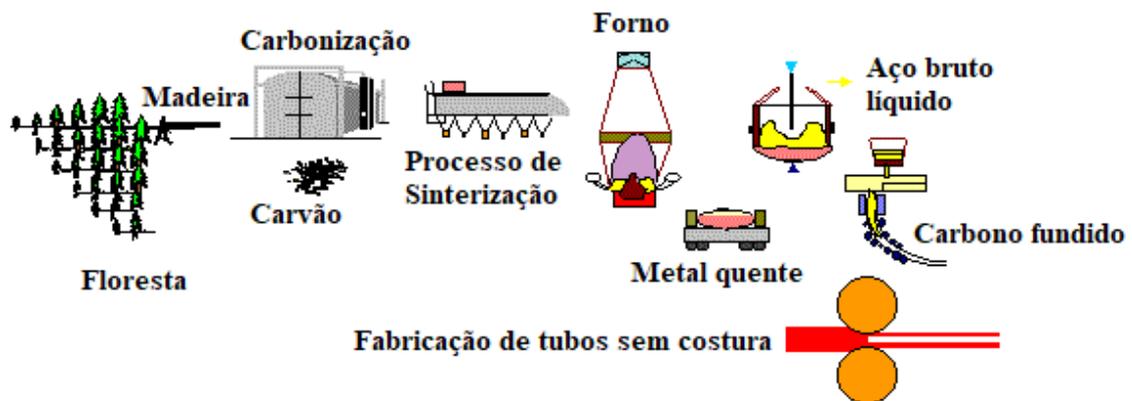
A empresa Delta Bravo, montadora e fabricante de equipamentos para tratamento ecológico de resíduos sólidos urbanos, está investindo em tratamento térmico de materiais inservíveis por meio do processo de pirólise controlada, obtendo produtos como óleo combustível, carvão, negro de fumo e energia. A tecnologia quebra as moléculas dos resíduos por meio do superaquecimento, acelerando sua reciclagem. A reintegração de um pneu ao meio ambiente que antes demoraria 400 anos, com o processo de pirólise se dá em 20 horas (DELTA BRAVO, 2020).

---

<sup>2</sup> PL n.513/2020 Disponível em: <https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/fichadetramitacao?idProposicao=2238395> Acesso em: 02 dez. 2020, 19:57.

Indústrias siderúrgicas, como a Vallourec & Mannesmann Tubes do Brasil (V&MT), referência na produção de tubos de aço sem costura, desenvolveu um processo de pirólise lenta contínuo, por meio da queima da madeira e outras biomassas vegetais em fornos de carbonização retangulares de alta capacidade, para a obtenção de carvão vegetal. O carregamento é feito em batelada, a biomassa é pré-seca até atingir uma faixa de 25 a 30% de umidade e o processo ocorre em uma atmosfera controlada. A produção de carvão vegetal é uma alternativa viável de substituição do óleo combustível em conjuntura a escassez de petróleo, com rendimento médio de 25% em massa (FERREIRA, 2020). A Figura 22 apresenta esquematicamente o processo integrado, da floresta ao produto acabado, utilizado pela V&MT na produção de tubos de aço sem costura.

Figura 22 – Representação esquemática do processo integrado na produção de tubos sem costura.



Fonte: Adaptado de Ferreira (2020).

Além do uso comercial do carvão vegetal na siderurgia e na metalurgia, existe interesse na sua aplicação como condicionante de solo, também conhecido como biochar. Um grupo de pesquisa e desenvolvimento da Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária (Embrapa) desenvolve atividades com esse produto. Já o bio-óleo, produto líquido da pirólise, está sendo aplicado na produção de aditivos e aromatizantes alimentícios, como o alilsiringol, siringaldeído e siringol, em escala comercial pela empresa nacional Biocarbo Indústria e Comércio LTDA (ROCHA; SCHULTZ; PIGHINELLI, 2015).

A empresa Fibria, do setor de papel e celulose, em parceria com a canadense Ensyn, divulgou a construção de uma unidade industrial no Brasil para o estudo da aplicação do leito fluidizado circulante no processo pirolítico, com ênfase nos produtos das biorrefinarias integradas à fabricação de celulose e papel. Dentre as rotas e plataformas tecnológicas mais

promissoras a curto e médio prazo está a pirólise rápida da biomassa para a produção de bio-óleo e biogás (CGEE, 2016).

A Tabela 10 apresenta produtos químicos e combustíveis provenientes de diferentes processos de pirólise de biomassas já em escala industrial.

Tabela 10 – Produtos químicos e combustíveis provenientes de diferentes processos de pirólise de biomassa.

<b>Produto</b>	<b>Matéria-prima</b>	<b>País</b>	<b>Tecnologia</b>	<b>Ano</b>	<b>Capacidade (ton/dia)</b>
Metanol	Pinheiro	Ithaca, EUA	Pirólise a 450°C + síntese de metanol	2012	500 – 9.600
Etanol	Biomassa agrícola	Almería, Espanha	Leito fluidizado de circulação indireta vapor/ar	2010	2.140
	Biomassa agrícola	Karlsruhe, Alemanha	Pirólise rápida	2008	600
Bio-óleo	Biomassa para geração de energia	Reino Unido	Pirólise rápida	2009	100 - 800
Biochar	Pinheiro	Ithaca, EUA	Pirólise lenta	2012	-
Hidrogênio	Madeira	Wastern, Canadá	Pirólise rápida + reforma a vapor	2008	2.000
	Resíduo florestal	Wastern, Canadá	Pirólise rápida + reforma a vapor	2008	2.000
	Palha	Wastern, Canadá	Pirólise rápida + reforma a vapor	2008	2.000
Gasolina e diesel	Biomassa de madeira	Ames, EUA	Pirólise com catalisador	2011	2.000
	Biomassa de madeira	Ames, EUA	Pirólise com catalisador + cogeração de eletricidade e H <sub>2</sub>	2011	2.000
	Palha de milho	Ames, EUA	Pirólise rápida + <i>upgrading</i> , com geração de H <sub>2</sub>	2007	2.000

Fonte: Patel; Zhang; Kumar (2016).

Há diversas ações em todo o mundo que promovem a pirólise lenta (carbonização para o biochar) e a pirólise rápida, em pequena e em larga escala. A proposição dessas soluções, baseadas em técnicas termoquímicas, partem das aplicações de seus produtos, como o carvão vegetal nas indústrias de siderurgia e metalurgia e o bio-óleo, na produção de aditivos e aromatizantes. Assim, além da obtenção de produtos, o processo de pirólise contribui para o emprego de resíduos plásticos e biomassas vegetais, visando diminuir o impacto ambiental causado pelo descarte inapropriado de tais resíduos na natureza (ROCHA; SCHULTZ; PIGHINELLI, 2015).

## 12 CONCLUSÕES

A evolução da tecnologia é descrita por um controle cada vez mais rigoroso sobre as formas de produção de energia. O acesso ao suprimento energético é um pilar importante para a existência humana e indispensável à satisfação das necessidades básicas da sociedade. Com isso, a diversificação da matriz energética se tornou uma via a ser estudada na busca pela substituição dos combustíveis tradicionais derivados de petróleo. Em muitos países, incluindo o Brasil, são vistas instalações de tratamento de resíduos integradas a unidades de geração de energia, bem como unidades de processamento de combustíveis derivados de resíduos.

A pirólise de resíduos orgânicos e artificiais tem potencial para contribuir com a demanda mundial de combustíveis, sendo uma fonte alternativa para os tradicionais derivados de petróleo. No entanto, a complexidade e variabilidade operacional e de matéria-prima, torna complexo a padronização dos processos, sendo necessário um elevado investimento em pesquisas e desenvolvimento de tecnologias.

O conhecimento químico e de engenharia se encontra em um avançado nível atualmente, de maneira que os avanços tecnológicos ocorrem mais rapidamente. O bio-óleo apresenta a vantagem considerável de ser um combustível de fácil transporte e armazenagem, além de ser uma fonte em potencial para uma gama de produtos químicos, sendo aplicado como combustível em caldeiras e se mostrando promissor em aplicações de motores a diesel e turbinas a gás.

Os próximos passos são o aumento da escala de produção, a redução dos custos do processo, a melhoria da qualidade do bio-óleo e do carvão vegetal, a definição de normas e padrões de qualidade para os produtos de pirólises em uso final, o incentivo ao desenvolvimento e implantação dos processos em larga escala, regulamentações ambientais que impulsionem nessa direção e a disseminação das informações já existentes acerca do tema.

O acesso à informação científica de qualidade e atualizada é imprescindível para o desenvolvimento científico e tecnológico. As bases de dados são ferramentas facilitadoras sendo interfaces que interligam diversas revistas com suas respectivas publicações, garantindo confiabilidade, credibilidade e qualidade nas publicações. O levantamento feito analisou os artigos publicados em periódicos indexados nas bases WoS e *Scopus*, que versam sobre os processos de pirólise e destacam sua presença no estudo, seja pela aparição do termo no título, resumo ou palavras-chaves do artigo a fim de identificar a relevância e a evolução das publicações acerca do tema ao longo dos anos.

O potencial do processo de pirólise está sendo cada vez mais reconhecido, com um acelerado crescimento nas pesquisas a fim de melhorar suas propriedades, em especial, para aplicações destinadas a biocombustíveis. Há um futuro promissor tanto para os processos de pirólise quanto para a melhoria do bio-óleo, desde que as tecnologias de conversão sejam adaptadas aos recursos disponíveis e às aplicações do produto alvo e os projetos estejam focados na entrega de produtos úteis e de boa qualidade.

## REFERÊNCIAS

ACEVEDO, M. D.; UREÑA, L. J. B.; YAKOLEVA, N.; FERRE, F. C. Analysis of the circular economic production models and their approach on agriculture and agricultural waste biomass management. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 24, Dec. 2020.

AKALIN, M. K.; KARAGÖZ, S. Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 61, p. 11–16, 2014.

ALAUDDIN, Z. A. B. Z.; MOHAMED, A. R. Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 9, p. 2852-2862, Dec. 2010.

ALMEIDA, C. C.; GRÁCIO, M. C. C. Produção científica brasileira sobre o indicador “fator de impacto”: um estudo nas bases SciELO, *Scopus* e *Web of Science*. **Revista Eletrônica de Biblioteconomia e Ciência da Informação**, v. 24, n. 54, p. 62-77, Abr. 2019.

ALVARENGA, L. M.; XAVIER, T. P.; BARROZO, M. A. S.; BACELOS, M. S.; LIRA, T. S. Determination of activation energy of pyrolysis of carton packaging wastes and its pure components using thermogravimetry. **Waste management**, v. 53, p. 68-75, 2016.

ANDRADE, D. S.; TELLES, T. S.; CASTRO, G. H. L. The Brazilian microalgae production chain and alternatives for its consolidation. **Journal of Cleaner Production**, v. 250, Mar. 2020.

ASSAD, E. D.; MARTINS, S. C.; PINTO, H. C. Sustentabilidade no agronegócio brasileiro. **Fundação Brasileira para o Desenvolvimento Sustentável – FBDS**, 2012. Disponível em: <https://www.fbds.org.br/IMG/pdf/doc-25.pdf>. Acesso em: 11 jan. 2021.

BACH, Q.-V.; CHEN, W.-H. Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via thermogravimetric analysis (TGA): a state-of-the-art review. **Bioresource technology**, v. 246, p. 88-100, 2017.

BASU, P. Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. **Elsevier Inc**, p. 65-96, 2010.

BIRADAR, C. H.; SUBRAMANIAN, K. A.; DASTIDAR, M. G. Production and fuel quality upgradation of pyrolytic bio-oil from *Jatropha Curcas* de-oiled seed cake. **Fuel**, v. 119, p. 81-89, Mar. 2014.

BOYLE, F.; SHERMAN, D. The product and its development. **The Serials Librarian**, v. 49, n. 3, p. 147-153, 2006.

BRIDGWATER, A. V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. **Journal of Analytical and Applied Physics**, v. 51, n. 1-2, p. 3-22, July 1999.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemical by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, Mar. 2003.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68-94, Mar. 2012.

BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D. RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1479-1493, 1999.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis process for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 1-73, 2000.

BROWN, M. E.; DOLLIMORE, D.; GALWAY, A. K. **Reactions in the Solid State, Comprehensive Chemical Kinetics**, 1<sup>a</sup> ed., vol. 22, Amsterdam: Elsevier, 1980.

CAI, J.; DI, X.; DONG, Z.; YANG, Y.; BANKS, S. W.; BRIDGWATER, A. V. Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2705-2715, 2018.

CARVALHO, W. S.; SANTANA JÚNIOR, J. A.; OLIVEIRA, T. J. P.; ATAÍDE, C. H. Fast pyrolysis of sweet sorghum bagasse in a fluidized bed reactor: Product characterization and comparison with vapors generated in analytical pyrolysis. **Energy**, v. 131, p. 186-197, July 2017.

CLARK, J. H.; FARMER, T. J.; HERRERO-DAVILA, L.; SHERWOOD, J. Circular economy design considerations for research and process development in the chemical sciences. **Green Chemistry**, n. 12, v. 18, p. 3914-3934, 2016.

CGEE. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos – Centro Tecnológico em Celulose e Papel: Proposta de criação. Brasília, DF: 2016, 116p.

CHARON, N.; PONTUS, J.; ESPINAT, D.; BROUST, F.; VOLLE, G.; VALETTE, J.; MEIER, D. Multi-technique characterization of fast pyrolysis oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 116, p. 18-26, Nov. 2015.

CHENG, J. **Biomass to renewable energy processes**, Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis, 2010.

CORATO, U.; BARI, I.; VIOLA, E.; PUGLIESE, M. Assessing the main opportunities of integrated biorefining from agro-bioenergy co/by-products and agroindustrial residues into high-value added products associated to some emerging markets: A review. **Reviews**, v. 88, p. 326-346, 2018.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 2, p. 590-598, Feb. 2004.

DELTA BRAVO, 2020. Disponível em: <https://deltabravoreciclagem.com/pirolise> Acesso em: 02 dez. 2020, 19:25.

DERMIBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 42, n. 11, p. 1357-1378, July 2001.

DEMIRBAS, M. F.; BALAT, M.; BALAT, H. Biowastes-to-biofuels. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 4, p. 1815-1828, Apr. 2011.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695-716, Dec. 2018.

DOYLE, C. D. Series Approximations to the Equation of Thermogravimetric Data. **Nature**, v. 207, p. 290-291, July 1965.

EMBRAPA, 2020. Disponível em: <https://www.embrapa.br/tema-bioeconomia/sobre-o-tema> Acesso em: 06 mar. 2021, 10:01.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética, 2019. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2018>. Acesso em: 11 jan. 2021.

FAGUNDES, P. M.; PADILHA, A. C. M.; PADULA, A. D. Co-marketing alliances in the Brazilian biofuel sector: An analysis based on strategic alliances. **Science and Public Policy**, n. 5, v. 41, p. 553-560, Oct. 2014.

FAN, Y.; CAI, Y.; LI, X.; YIN, H.; YU, N.; ZHANG, R.; ZHAO, W. Rape straw as a source of bio-oil via vacuum pyrolysis: Optimization of bio-oil yield using orthogonal design method and characterization of bio-oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 106, p. 63-70, 2014.

FERREIRA, O. C. Emissões de gases de efeito estufa na produção e no uso de carvão vegetal. **Economia & Energia**, n. 20, 2020. Disponível em: <https://ecen.com/eee20/emiscarv.htm>  
Acesso em: 03 dez. 2020, 19:31.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters**, n. 5, v. 4, p. 323-328, May 1966.

FREITAS, F. F.; DE SOUZA, S. S.; FERREIRA, L. A.; OTTO, R. B.; ALESSIO, F. J.; DE SOUZA, S. N. M.; VENTURINI, O. J.; ANDO JUNIOR, O. H. The Brazilian market of distributed biogas generation: Overview, technological development and case study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 101, p. 146-157, Mar. 2019.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, n. 1, v. 6, p. 183-195, 1964.

FUNKE, A.; MORGANO, M. T.; DAHMEN, N.; LEIBOLD, H. Experimental comparison of two bench scale units for fast and intermediate pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 182-189, May 2017.

GESNER, A. A practical treatise on coal petroleum and other distilled oils (n.p.). 1861.

GOGOI, M.; KONWAR, K.; BHUYAN, N.; BORAH, R. C.; KALITA, A. C.; NATH, H. P.; SAIKIA, N. Assessments of pyrolysis kinetics and mechanisms of biomass residues using thermogravimetry. **Bioresource Technology Reports**, v. 4, p. 40-49, 2018.

GÓMEZ, E. O.; CORTEZ, L. A. B., PÉREZ, J. M. M.; SEYE, O.; LINERO, F. A. Projeto de pirólise rápida contínua de biomassa com ar em reator de leito fluidizado atmosférico. In **Proceedings of the 3. Encontro de Engenharia do Meio Rural**, Campinas, 2003.

GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: a review. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 129, p. 134-149, 2018.

GUTIÉRREZ, A. S.; ERAS, J. J. C.; HENS, L.; VANDECASTEELE, C. The energy potential of agriculture, agroindustrial, livestock, and slaughterhouse biomass wastes through direct combustion and anaerobic digestion. The case of Colombia. **Journal of Cleaner Production**, n. 1, v. 269, 2020.

GUST, S. Combustion experiences of flash pyrolysis fuel in intermediate size boilers. In: **Developments in Thermochemical Biomass Conversion**; BRIDGWATER A. V., Boocock, D.G.B., Eds.; Blackie Academic & Professional: London, p. 481-488, 1997.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, n. 6, v. 110, p. 3479-3500, June 2010.

HIGMAN, C.; VAN DER BURGT, M. **Gaseification**. Oxford: Gulf Professional Publishing, 2003.

HORNUNG, A.; DASAPPA, S. Thermochemical conversion of biomass. In: **Transformation of Biomass: Theory to Practice**, John Wiley & Sons Ltd., 2014.

HUANG, A-N.; HSU, C-P.; HOU, B-R.; KUO, H-P. Production and separation of rice husk pyrolysis bio-oils from a fractional distillation column connected fluidized bed reactor. **Powder Technology**, v. 323, p. 588-593, Jan. 2018.

IEA – International Energy Agency, 2018. Disponível em: <https://www.iea.org> Acesso em: 11 jan. 2021.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A.; ANTONAKOU, E. V.; PAPZISI, K. M.; LAPPAS, A. A.; ATHANASSIOU, C. Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 750-762, 2009.

JITPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, n. 1, p. 61-66, Feb. 2006.

JOARDDER, M. U. H. Design and construction of fixed-bed pyrolysis system and plum seed pyrolysis for bio-oil production. **Renewable Energy Research**, v. 1, n. 7, p. 405-409, Aug. 2012.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126-1140, May 2016.

KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 57, n. 4, p. 217-221, Oct. 1956.

KOSTETSKYY, P.; BROADBELT, L. J. Progress in modeling of biomass fast pyrolysis: A review. **Energy and Fuels**, n. 12, v. 34, p. 15195-15216, Sept. 2020.

LI, H.; DONG, X.; SILVA, E. B.; OLIVEIRA, L. M.; CHEN, Y.; MA, L. Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, v. 178, p. 466-478, July 2017b.

LUI, J.; CHEN, W-H.; TSANG, D. C. W.; YOU, S. A critical review on the principles, applications, and challenges of waste-to-hydrogen technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 134, 2020.

MAO, G.; HUANG, N.; CHEN, L.; WANG, H. Research on biomass energy and environment from the past to the future: A bibliometric analysis. **Science of the Total Environment**, v. 635, p. 1081-1090, Sept. 2018.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresources Technology**, Bethesda v. 83, n. 1, p. 55-63, May 2002b.

MOHAN, D.; PITTMAN JÚNIOR, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848-889, May 2006.

OASMAA, A.; KYTÖ, M.; SIPILÄ, K. Pyrolysis oil combustion tests in an industrial boiler. In: **Progress in Thermochemical Biomass Conversion**; BRIDGWATER A. V., Ed.; Blackwell Science: Oxford, p. 1468-1481, 2001.

ODS, 2021. Disponível em: <https://odsbrasil.gov.br/>. Acesso em: 06 mar. 2021, 08:50.

OLIVEIRA, T. J. P.; CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Fast pyrolysis of soybean hulls: analysis of bio-oil produced in a fluidized bed reactor and of vapor obtained in analytical pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 1, v. 120, p. 427-438, Apr. 2015.

OKUBO, Y. Bibliometric Indicators and analysis of research systems: methods and examples. In: **Sti Working Papers**, 1997.

OZAWA, T. A. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, n. 11, v. 38, p. 1881-1886, Feb. 1965.

ÖZSIN, G.; PÜTÜN, A. E. Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR. **Waste management**, v. 64, p. 315-326, 2017.

PANAGIOTIS, G.; MARGARITIS, N.; KOURKOUMPAS, D-S. Pyrolysis energy conversion systems. In book: **Comprehensive Energy Systems**, p. 1065-1106, Feb. 2018.

PANG, S. Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals. **Biotechnology Advances**, n. 4, v. 37, p. 589-597, 2019.

PATEL, M.; ZHANG, X.; KUMAR, A. Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1486-1499, Jan. 2016.

PICCOLO, C.; BEZZO, F. A techno-economic comparison between two technologies for bioethanol production from lignocellulose. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 478-491, Mar. 2009.

PIRKER, J.; MOSNIER, A.; KRAXNER, F.; HAVLÍK, P.; OBERSTEINER, M. What are the limits to oil palm expansion? **Global Environmental Change**, v. 40, p. 73-81, Sept. 2016.

POURKARIMI, S.; HALLAJISANI, A.; ALIZADEHDAKHEL, A.; NOURALISHANI, A. Biofuel production through micro – and macroalgae pyrolysis – A review of pyrolysis methods and process parameters. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 142, Sept. 2019.

PROCELINFO: Centro Brasileiro de Informação de Eficiência Energética, 2020. Disponível em: <http://www.procelinfo.com.br/> Acesso em: 02 dez. 2020, 20:09.

QIAN, K.; KUMAR, A.; ZHANG, H.; BELLMER, D.; HUHNKE, R. Recent advances in utilization of biochar. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1055-1064, Feb. 2015.

QUISPE, I.; NAVIA, R.; KAHHAT, R. Energy potential from rice husk through direct combustion and fast pyrolysis: A review. **Waste Management**, v. 59, p. 200-210, 2017.

RED ARROW®, 2020. Disponível em: <https://www.redarrowusa.com/> Acesso em: 01 dez. 2020, 18:51.

RIBEIRO, M. C. P.; NADAL, C. P.; ROCHA JUNIOR, W. F.; FRAGOSO, R. M.; LINDINO, C. Institutional and legal framework of the Brazilian energy market: biomass as a sustainable alternative for Brazilian agribusiness. **Sustainability**, v. 12, p. 1-10, 2020.

ROCHA, J. D.; SCHULTZ, E. L.; PIGHINELLI, A. L. M. Plataforma Tecnológica Termoquímica (Pirólise e Gaseificação). **Comunicado Técnico 13**, ISSN 2177-4447, Brasília, Mar. 2015.

ROBERT, A. W. J.; ROSE, M. E.; **Mass spectrometry for chemists and biochemists**, 2ª ed., Cambridge: Cambridge (UK), 1990.

RONSSSE, F.; HECKE, S. V.; DICKINSON, D.; PRINS, W. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. **GCB Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 104-115, Mar. 2012.

ROSILLE-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. **Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira**. Campinas: Editora da UNICAMP, p. 339-411, 2005.

SANTIAGO, B. H. S.; SELVAM, P. V. P.; MARINHO NETO, J.; OLIVEIRA, C. V. D.; SILVA, C. P. Conservação e cogeração de energia com produção de biocombustíveis derivados da lenha. **Encontro de Energia do Meio Rural**, v. 4, 2002.

SANTOS, G. R. Agroindústria no Brasil: um olhar sobre indicadores de porte e extensão regional. **Radar**, n. 31, p. 8-19, 2014. Disponível em: <https://www.ipea.gov.br/radar> Acesso em 12 jan. 2021.

SANTOS N. A. V.; MAGRIOTIS Z. M.; SACZK A. A.; FÁSSIO G. T. A.; VIEIRA S. S. Kinetic study of pyrolysis of castor beans (*Ricinus communis* L.) presscake: an alternative use for solid waste arising from the biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 29, p. 2351-2357, Dec. 2015.

SCOPUS. Disponível em: <https://www-scopus.ez26.periodicos.capes.gov.br/search/> Acesso em: 10 mar. 2021.

SEKAR, M.; MATHIMANI, T.; ALAGUMALAI, A.; CHI, N. T. L.; DUC, P. A.; BHATIA, S. K.; BRINDHADEVI, K.; PUGAZHENDHI, A. A review on the pyrolysis of algal for biochar and bio-oil – Bottlenecks and scope. **Fuel**, v. 23, Jan. 2021.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081-1096, Oct. 2015.

SHELDON, R. A. Biocatalysis and biomass conversion: enabling a circular economy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Sciences**, n. 2176, v. 378, July 2020.

SHERWOOD, J. The significance of biomass in a circular. **Bioresource Technology**, v. 300, 2020.

SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, v. 97, p. 491-497, 2012.

SPINAK, E. Indicadores cienciométricos. **Ciência da Informação**, Brasília, v. 27, n. 2, p. 141-148, 1998.

STARINK, M. J. A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate. **Thermochimica Acta**, n. 1-2, v. 288, p. 97-104, Oct. 1996.

SUÁREZ-EIROA, B.; FERNÁNDEZ, E.; MÉNDEZ-MARTINEZ, G.; SOTO-OÑATE, D. Operations principles of circular economy for sustainable development: Linking theory and practice. **Journal of Cleaner Production**, v. 214, p. 952-961, 2019.

TINWALA, F.; MOHANTY, P.; PARMAR, S.; PATEL, A.; PANT, K, K. Intermediate pyrolysis of agro-industrial biomasses in bench-scale pyrolyser: product yields and its characterization. **Bioresource Technology**, v. 188, p. 258-264, July 2015.

TITILADUNAYO, I. F.; McDONALD, A. G.; FAPETU, O. P. Development of a fixed-bed pyrolysis reactor from local materials for thermochemical conversion of lignocellulosic biomass. **Journal of Biobased Material and Bioenergy**, v. 7, p. 336-347, 2013.

UDEN, P. C.; *Pure Appl. Chem.* 1993, 65, 2405.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the composition and application of biomass ash, Part 1, Phase-mineral and chemical composition and classification. **Fuel**, v. 105, p. 40-76, Mar. 2013.

VAMVUKA, D.; KAKARAS, E.; KASTANAKI, E.; GRAMMELIS, P. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. **The 4th UK Meeting on Coal Research and its Applications**, v. 82, p. 1949–1960, 2003.

VAZ JR., S. Aproveitamento de resíduos agroindustriais: Uma abordagem sustentável. **EMBRAPA Agroenergia**, Brasília, Ago. 2020.

VENDERBOSCH, R. H.; PRINS, W. Fast pyrolysis technology development. **Biofuels, bioproducts and biorefining**, n. 2, v. 4, p. 178-208, Mar. 2010.

VIOLA, E.; FRANCHINI, M. Planetary boundaries, Rio+20 and the role of Brazil. **Cadernos EPABE.BR**, n. 3, vol. 10, Sept. 2012.

VIRMOND, E. ROCHA, J. D.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSE, H. J. Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical

conversion: a review, citing Brazil as a case study. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, p. 197-229, 2013.

WANG, G.; DAI, Y.; YANG, H.; XIONG, Q.; WANG, K.; ZHOU, J.; LI, Y.; WANG, S. A review of recent advances in biomass pyrolysis. **Energy and Fuels**, n. 12, v. 34, p. 15557-15578, Dec. 2020.

WANG, S.; GONGXIN, D.; HAIPING, Y.; ZHONGYANG, L. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33-86, Sept. 2017.

WANG, Y.; WU, L.; WANG, C.; YU, J.; YANG, Z. Investigating the influence of extractives on the oil yield and alkane production obtained from three kinds of biomass via deoxy-liquefaction. **Bioresource Technology**, n. 14, v. 102, p. 7190-7195, July 2011.

WEB OF SCIENCE. Disponível em: <https://www-periodicos-capes-gov-br.ez26.periodicos.capes.gov.br/>. Acesso em: 09 mar. 2021.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1-33, 2011.

XING, J.; XU, G.; LI, G. Comparison of pyrolysis process, various fractions and potential soil applications between sewage sludge-based biochars and lignocellulose-based biochars. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 208, Jan. 2021.

XIU, C.; LIAO, B.; PANG, S.; NAZARI, L.; MAHMOOD, N.; TUSHAR, M.; DUTTA, A.; RAY, M. B. Biomass energy. In book: **Comprehensive Energy Systems**, p. 770-794, Feb. 2018.

XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 7, v. 16, p. 4406-4414, Sept. 2012.

YANG, Z.; WU, Y.; ZHANG, Z.; LI, H.; LI, X.; EGOROV, R. I.; STRIZHAK, P. A.; GAO, X. Recent advances in co-thermochemical conversions of biomass with fossil fuels focusing on the synergistic effects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 103, p. 384-398, Apr. 2019.

ZADEH, Z. E.; ABDULKHANI, A.; ABOELAZAYEM, O.; SAHA, B. Recent insights into lignocellulosic biomass pyrolysis: A critical review on pretreatment, characterization, and products upgrading. **Process**, n. 7, v. 8, 2020.

ZAKZESKI, J.; BRUIJININCX, P. C. A.; JONGERIUS, A. L.; WECKHUYSEN, B. M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. **Chemical Reviews**, n. 6, v. 110, p. 3552-3599, Mar. 2010.

ZHOU, D.; SCHMITT, E. A.; ZHANG, G. G.; LAW, D.; VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A.; GRANT, D. J. W. Crystallization kinetics of amorphous nifedipine studied by model-fitting and model-free approaches. **Journal of pharmaceutical sciences**, v. 92, n. 9, p. 1779-1792, 2003.