

Processos termoquímicos aplicados à biomassa florestal



**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Agroenergia
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

DOCUMENTOS 29

Processos termoquímicos aplicados à biomassa florestal

*Anna Leticia Montenegro Turtelli Pighinelli
Diogo Keiji Nakai
Emerson Léo Schultz
Mônica Caraméz Triches Damaso
Rossano Gambetta*

Embrapa Agroenergia
Brasília, DF
2018

Embrapa Agroenergia
Parque Estação Biológica (PqEB), s/nº
Ed. Embrapa Agroenergia
Caixa Postal 40315
CEP 70770-901, Brasília, DF
Fone: +55 (61) 3448-1581
Fax: +55 (61) 3448-1589
www.embrapa.br/agroenergia
www.embrapa.br/fale-conosco/sac/

Unidade responsável pelo conteúdo e edição:
Embrapa Agroenergia

Comitê Local de Publicações
da Embrapa Agroenergia

Presidente
Alexandre Alonso Alves

Secretária-Executiva
Lorena Costa Garcia Calsing

Membros
Adilson Kenji Kobayashi
André Pereira Leão
Dasciana de Sousa Rodrigues
Emerson Léo Schultz
Felipe Brandão de Paiva Carvalho
Maria Iara Pereira Machado
Thais Fabiana Chan Salum
Wesley Gabriel de Oliveira Leal

Supervisão editorial e revisão de texto
Luciane Chedid Melo Borges

Normalização bibliográfica
Maria Iara Pereira Machado

Tratamento das ilustrações e
editoração eletrônica
Maria Goreti Braga dos Santos

Projeto gráfico da coleção
Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Fotos da capa
Helton Damin da Silva
Anna Leticia Montenegro Turtelli Pighinelli.
Montagem de *Maria Goreti B. dos Santos.*

1ª edição
Publicação digitalizada (2018)

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Embrapa Agroenergia

Processos termoquímicos aplicados à biomassa florestal / Anna Leticia Montenegro Turtelli Pighinelli ... [et al.]. – Brasília, DF : Embrapa Agroenergia, 2018.

36 p. : il. – (Documentos / Embrapa Agroenergia, INSS 2177-4439 ; v. 29).

Disponível em: <http://www.embrapa.br/agroenergia/publicacoes>

1. Biomassa florestal. 2. Processos termoquímicos. I. Pighinelli, Anna Leticia Montenegro Turtelli. II. Série.

541.36 - CDD 22.

Autores

Anna Leticia Montenegro Turtelli Pighinelli

Engenheira agrícola, doutora em Engenharia Agrícola, analista da Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, SP.

Diogo Keiji Nakai

Engenheiro bioquímico, mestre em Ciências Mecânicas, analista da Embrapa Agroenergia, Brasília, DF.

Emerson Léo Schultz

Engenheiro químico, doutor em Engenharia Química, pesquisador da Embrapa Agroenergia, Brasília, DF.

Mônica Carames Triches Damaso

Engenheira química, doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, pesquisadora da Embrapa Agroenergia, Brasília, DF.

Rossano Gambetta

Engenheiro químico, doutor em Engenharia Química, pesquisador da Embrapa Agroenergia, Brasília, DF.

Agradecimentos

Ao Dr. Akwasi A. Boateng, pesquisador líder do grupo de pesquisa sobre pirólise rápida do *Eastern Regional Research Center/Agricultural Research Service/U.S. Department of Agriculture* (ERRC/ARS/USDA), bem como aos demais membros da sua equipe.

Aos membros do projeto que viabilizaram a entrega das biomassas florestais, principalmente os parceiros da Embrapa Florestas.

Ao Dr. José Dilcio Rocha, pelas suas contribuições de grande importância aos trabalhos realizados.

Ao Prof. Jorge Otávio Trierweiler, parceiro da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), por ter auxiliado no financiamento da vinda do Dr. Akwasi A. Boateng, por meio de projeto financiado pelo CNPq, no âmbito do Programa Ciência Sem Fronteiras – Bolsas no País, intitulado: “Desenvolvimento do processo de pirólise rápida de biomassas residuais e microalgas”.

Apresentação

O tema “mudanças climáticas” ganha cada vez mais destaque na mídia mundial, que vem divulgando dados alarmantes sobre os problemas decorrentes do aquecimento global. O principal fator responsável por essas mudanças no clima são as emissões dos chamados gases de efeito estufa (GEE), que são emitidos, principalmente, da queima dos combustíveis fósseis.

Visando reduzir as emissões dos GEE e proporcionar melhor qualidade de vida aos seus habitantes, muitos países estão buscando incluir em suas matrizes energéticas fontes que sejam mais limpas. Atualmente, a matriz energética mundial concentra apenas 14% de fontes de energia renovável, enquanto no Brasil esse número chega próximo a 45%. Esse número tão expressivo faz do Brasil uma referência mundial quando se fala em energia renovável, principalmente a partir de fontes de biomassa e hidráulica. A importância do Brasil no cenário mundial tanto econômico como ambiental fez com que o País assumisse metas de redução dos GEE no Acordo de Paris de 2015.

Uma forma encontrada pelo governo brasileiro de incentivar o setor produtivo a investir em fontes mais limpas de energia e honrar com a redução das metas do Acordo de Paris foi a criação da Política Nacional de Biocombustíveis, o RenovaBio. Resumidamente, o RenovaBio visa incentivar o aumento da produção sustentável de biocombustíveis e, como benefício, emitir créditos de descarbonização (CBios), cuja aquisição é obrigatória por parte dos distribuidores de combustíveis do País.

Nesse contexto de energia renovável, a Embrapa Agroenergia direciona seus principais esforços para as atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em processos de transformação, conservação e utilização de energia da

biomassa. Mesmo o Brasil tendo uma expressiva participação da biomassa em sua matriz energética, a Embrapa Agroenergia acredita que há a necessidade de continuar investindo em pesquisas de forma a diversificar as rotas tecnológicas de aproveitamento dessa matéria-prima. Não só diversificar é importante, mas também propor rotas que operem dentro do conceito de biorrefinarias.

Nesta Série Documentos, é apresentado o trabalho desenvolvido pela equipe da Embrapa Agroenergia em processos termoquímicos aplicados à biomassa florestal. Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto “Florestas Energéticas – Produção e conversão sustentável de biomassa em energia”, associado ao subprojeto “Avanços tecnológicos na produção de bio-óleo, gás de síntese, hidrogênio e etanol a partir de biomassa florestal”. O trabalho é composto por uma parte conceitual dos processos termoquímicos de pirólise e gaseificação e por resultados alcançados pela equipe.

Boa leitura!

Guy de Capdeville

Chefe-Geral da Embrapa Agroenergia

Sumário

Introdução.....	9
Contexto de desenvolvimento do trabalho	10
Pirólise e gaseificação: conceitos.....	11
Pirólise.....	12
Pirólise rápida com reciclo	13
Pirólise rápida catalítica	13
Gaseificação.....	16
Reatores de leito fixo (leito móvel).....	17
Reatores de leito fluidizado	18
Resultados	20
Pirólise rápida tradicional e com reciclo	20
Micropirólise catalítica e pirólise rápida catalítica em leito fixo e leito fluidizado	24
Gaseificação.....	30
Considerações finais	33
Referências	34

Introdução

O Brasil tem grande vocação para o agronegócio, que gera renda e emprego no campo, alcançando 23,5% do PIB nacional em 2017 (Boadle, 2017). O produto gerado por esse setor pode ser genericamente chamado de biomassa, seja ele um cultivo vegetal genérico, uma floresta plantada, animais ou os resíduos gerados pelo processamento de todos eles (e.g. bagaço de cana-de-açúcar, serragem).

Conforme dados do Balanço Energético Nacional, em 2016 a produção de biomassa vegetal, que é representada pelos derivados da cana-de-açúcar, pela lenha e o carvão vegetal, provenientes de florestas plantadas e nativas, correspondeu a 25,5% da oferta interna de energia primária utilizada na matriz energética nacional (Brasil, 2017). Em 2016, o setor brasileiro de árvores plantadas foi responsável por 91% de toda a madeira produzida para fins industriais. Segundo dados do Relatório Anual da Indústria Brasileira de Árvores, esse setor é uma referência mundial em termos de sustentabilidade, competitividade e inovação (Indústria Brasileira de Árvores, 2018).

Atualmente, existe um excedente de oferta de madeira, em virtude da redução do uso dessa biomassa causada pela crise econômica, o que gera, conseqüentemente, queda no valor de mercado (Bacha, 2017; Entenda ..., 2017). Sendo assim, a madeira poderia ser utilizada para complementar a geração de energia e calor nas indústrias de setores do agronegócio, como o de grãos e de biocombustíveis, ou mesmo para abastecer com energia elétrica locais onde não se consegue suprir a demanda, ou mesmo manter a distribuição com a qualidade e estabilidade necessárias. Além disso, a madeira pode ser também aplicada para novos usos, dentro de um contexto de biorrefinaria, já que o setor brasileiro de árvores plantadas se qualifica como de grande potencial para a construção de uma economia verde (Indústria Brasileira de Árvores, 2018).

Com a previsão de aumento crescente da população brasileira e mundial, e tendo em vista o crescimento da demanda por energia, seja de forma centralizada ou descentralizada, pesquisadores da Embrapa e instituições parceiras desenvolveram trabalhos com o objetivo de avaliar a biomassa florestal, principalmente de eucalipto, em processos de pirólise e gaseificação. Os pro-

duto obtidos por esses dois processos termoquímicos podem ser utilizados para produção de energia, bem como de compostos químicos intermediários, dentro do contexto de biorrefinarias.

Contexto de desenvolvimento do trabalho

Este trabalho foi desenvolvido pela equipe da Embrapa Agroenergia no âmbito do projeto “Florestas Energéticas – Produção e conversão sustentável de biomassa em energia”, associado ao subprojeto “Avanços tecnológicos na produção de bio-óleo, gás de síntese, hidrogênio e etanol a partir de biomassa florestal”. O projeto foi financiado pelo Sistema Embrapa de Gestão (SEG), mas também contou com apoio complementar tanto de ordem financeira como de recursos humanos.

De forma a ampliar o conhecimento do grupo de pesquisa da Embrapa Agroenergia em pirólise rápida, foi firmada uma parceria com o Serviço de Pesquisa Agrícola, do Departamento de Agricultura Americano (ARS/USDA), localizado em Wyndmoor no estado da Pensilvânia, Estados Unidos. A equipe do ARS/USDA, coordenada pelo Dr. Akwasi A. Boateng, trabalha com pirólise rápida há mais de 10 anos e vem desenvolvendo estudos para a melhoria da produção e da qualidade do principal produto gerado por essa tecnologia, o bio-óleo. Sendo assim, dois funcionários da Embrapa Agroenergia atuaram como cientistas visitantes no ARS/USDA, aprimorando os conhecimentos no tema e avaliando o potencial de biomassas produzidas no Brasil, principalmente de eucalipto, por meio da pirólise rápida.

O pesquisador Sênior do ARS/USDA, Dr. Akwasi A. Boateng, ponto focal da parceria estabelecida entre a Embrapa e esse órgão, veio ao Brasil uma vez por ano, durante 3 anos consecutivos, para apoiar as ações que estavam sendo realizadas e ministrar cursos sobre pirólise rápida (Figura 1).

Buscou-se também reforçar o tema da termoquímica dentro da Embrapa Agroenergia por meio de dois projetos de pesquisa. Um financiado pelo CNPq: “Produção de gás combustível e pellets aditivados com lignina a partir de biomassa florestal” (Edital 75/2013), com bolsa de mestrado específica para trabalhar com a gaseificação de biomassa florestal. Outro, pela CAPES-Embrapa (Edital 15/2014), intitulado “Estudo de uso integral de biomassa lig-

nocelulósica: pré-tratamentos, processos enzimáticos e termoquímicos”, que viabilizou financeiramente a participação de uma bolsista de mestrado dentro do tema de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar.

Foto: Anna Leticia Montenegro Turtelli Pighinelli



Figura 1. Curso sobre Pirólise ministrado pelo Dr. Akwasi A. Boateng, na Embrapa Agroenergia, Brasília, DF.

Pirólise e gaseificação: conceitos

A pirólise e a gaseificação são processos nos quais um material, seja ele de origem vegetal ou fóssil, é submetido a altas temperaturas, e, à medida que a temperatura do material aumenta, ocorrem transformações dessa biomassa. Os tipos de transformações e os produtos formados dependem do processo utilizado.

A principal diferença entre a pirólise e a gaseificação é que a primeira utiliza atmosfera isenta de oxigênio e temperaturas mais baixas que a gaseificação.

Os produtos obtidos em maior proporção na pirólise são o bio-óleo e o sólido carbonoso (*biochar*), ao passo que na gaseificação são obtidos principalmente gases, alcatrão e cinzas.

Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico que ocorre na ausência de oxigênio e a altas temperaturas. Com o uso do processo de pirólise, são obtidos três produtos: bio-óleo (líquido), *biochar* (sólido), e os gases da pirólise (mistura de CO, CO₂, H₂ e CH₄), independentemente de qual biomassa é utilizada. A temperatura para ocorrer a pirólise é definida em função dos produtos desejados. A pirólise lenta, por exemplo, ocorre em torno de 350 °C e favorece a produção de *biochar*, enquanto que a pirólise rápida ocorre em torno de 500 °C, favorecendo a produção de bio-óleo.

O bio-óleo é um produto versátil e sua aplicação irá depender da sua qualidade inicial, que é avaliada, principalmente, pelo teor de oxigênio. Como o bio-óleo é um derivado da biomassa, seu teor de oxigênio é muito alto. Cada 100 gramas de bio-óleo tem em torno de 30 a 40 gramas de oxigênio, o que diminui o seu poder calorífico quando comparado aos hidrocarbonetos, além de ocasionar reações químicas que deterioram o produto durante seu armazenamento.

No processo de pirólise rápida térmica, ou seja, sem o uso de catalisadores heterogêneos, o bio-óleo obtido é uma mistura de compostos oxigenados. Destes, os principais são: ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos, cetonas, açúcares, furanos, fenólicos, guaiacóis e siringóis. Estes compostos são derivados das reações de despolimerização e fragmentação dos constituintes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) e têm propriedades como: baixo poder calorífico, alta acidez, alta viscosidade e instabilidade, as quais limitam as suas aplicações como combustível (Mohan et al., 2006; Huber et al., 2006).

Visando obter um bio-óleo de melhor qualidade, é necessário o desenvolvimento de tecnologias capazes de gerar um bio-óleo com baixo teor de oxigênio. Entre essas tecnologias, existem a pirólise rápida com reciclo e a pirólise rápida catalítica.

Pirólise rápida com reciclo

Durante a pirólise rápida, são obtidas frações líquidas, sólidas e gasosas. A fração gasosa é uma mistura de vários gases, sendo que as maiores concentrações são de CO, CO₂, H₂ e CH₄. Estudos demonstraram que a recirculação desses gases da pirólise como agente de fluidização no reator cria uma atmosfera reativa redutora. O principal ganho obtido com a técnica do reciclo é a obtenção de um bio-óleo com reduzido teor de oxigênio, quando comparado ao bio-óleo da pirólise rápida convencional. Os gases da pirólise não são 100% reciclados, deve-se realizar uma mistura com o gás inerte utilizado (N₂). Geralmente utilizam-se 65% a 80% dos gases reciclados misturados ao nitrogênio (Mullen; Boateng, 2013).

Na pirólise rápida de eucalipto, utilizando um reciclo de 50% a 60% dos gases da pirólise, o teor de oxigênio obtido no bio-óleo ficou entre 13% e 26%, ou seja, considerando 100 g de bio-óleo, 13 g a 26 g são de oxigênio, frente a 34 g obtidas da pirólise rápida sem reciclo (Pighinelli et al., 2014).

Pirólise rápida catalítica

Catalisadores heterogêneos têm sido usados no processo de pirólise rápida para remover, por meio de reações químicas chamadas de reações de desoxigenação, o oxigênio dos compostos oxigenados citados acima, normalmente encontrados no bio-óleo. Esse processo é chamado de pirólise rápida catalítica (PRC) ou apenas pirólise catalítica. Assim, a pirólise rápida catalítica combina a catálise heterogênea com o processo de pirólise rápida visando produzir um bio-óleo com compostos que proporcionem características para atuação como combustível para transporte (i.e. hidrocarbonetos aromáticos, olefinas) e para produtos químicos especializados (i.e. compostos fenólicos), ou ainda que possa ser usado como matéria-prima “drop-in”¹ de refinarias de petróleo para ser misturado com as matérias-primas usadas em seus processos, ou seja, sem que haja grandes modificações nos processos e infraestrutura das refinarias de petróleo (Liu et al., 2014; Yildiz et al., 2016).

¹ *Drop-in* é um composto químico, ou uma mistura de compostos, que é funcionalmente equivalente a um composto obtido de outras fontes, como o petróleo. Além disso, um composto químico *drop-in* pode ser usado sem grandes modificações em infraestrutura, processos e produtos no qual ele já é usado.

Assim como na pirólise rápida térmica, na pirólise catalítica a biomassa também é transformada em uma fração sólida rica em carbono e uma fração volátil. A fração sólida é conhecida como *biochar*, enquanto a fração volátil é parcialmente condensada para obter uma fração líquida (bio-óleo) em conjunto com uma mistura de gases (Guda; Toghiani, 2017; Hernando et al., 2016; Rezaei et al., 2014; Huber et al., 2006). Dependendo do método de contato entre o catalisador e os vapores produzidos pela pirólise rápida (fração volátil), o processo é classificado como PRC *in situ* ou *ex situ*. No processo de PRC *in situ*, o catalisador é misturado com a biomassa dentro do reator de pirólise rápida, enquanto no modo *ex situ*, a biomassa é pirolisada usando um meio inerte (não catalítico, como areia) e os vapores obtidos são transportados para um leito catalítico localizado após o ciclone que separa o *biochar* (Liu et al., 2014; Wang et al., 2014a). Os diagramas de blocos dos processos de pirólise rápida catalítica *in situ* e *ex situ* são apresentados na Figura 2.

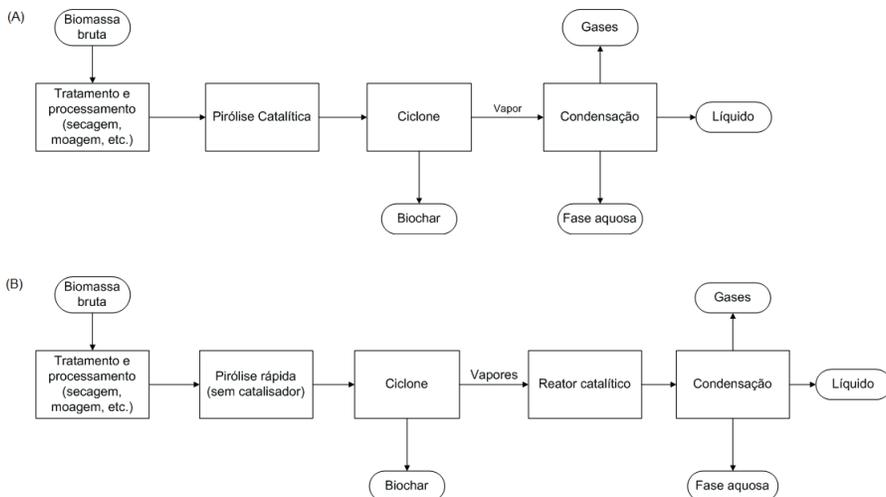


Figura 2. Diagramas de blocos do processo de pirólise rápida catalítica: (A) *in situ*, (B) *ex situ* (Adaptado de Yildiz et al., 2016).

Outros fatores que influenciam o processo de pirólise catalítica rápida são o tipo de catalisador, os parâmetros do processo (i.e. temperatura, taxa de

aquecimento, razão catalisador:biomassa, tempo de residência dos vapores, etc.) e o tipo de reator (Yildiz et al., 2016).

Um dos principais desafios do processo PRC de biomassa é o emprego de catalisadores eficientes e econômicos. O catalisador ideal para o processo de pirólise catalítica deve ser barato, estável, resistente em relação à formação de resíduos carbonáceos (também chamado de coque), regenerável e com boa atividade e seletividade para obtenção dos produtos desejados (Yildiz et al., 2016). O principal problema relacionado com o processo PCR é a desativação do catalisador, que ocorre em maior escala devido à formação de resíduos carbonáceos (coque), mas também devido ao acúmulo de cinzas da biomassa na superfície do catalisador (Kabir; Hameed, 2017; Mullen; Boateng, 2013).

Muitos catalisadores têm sido usados na pirólise catalítica, como zeólitas, sílica-alumina, alumina e outros óxidos metálicos (ZnO, MgO, Fe₂O₃, etc.) e argilas (montmorilonita e hidrotalcitas) (Liu et al., 2014; Lappas et al., 2012; Torri et al., 2010). As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, ou seja, constituídas por átomos de silício e alumínio, e são os catalisadores mais empregados na pirólise catalítica, principalmente ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil 5), Y, beta, mordenita e ferrierita (Williams; Horne, 1995; Aho et al., 2008; Carlson et al., 2010; Mihalcik et al., 2011).

Diversos resultados têm mostrado que a zeólita ZSM-5 na forma ácida (HZSM-5) apresenta tamanho de poro e estrutura porosa interna ideal para conversão da biomassa em hidrocarbonetos aromáticos (Jae et al., 2011; Lappas et al., 2012; Asadieraghi et al., 2015). Hidrocarbonetos aromáticos podem ser usados como aditivos de combustíveis e na produção de diversos produtos químicos de alto valor agregado (Rezaei et al., 2014; Galadima; Muraza, 2015).

Apesar do alto desempenho da zeólita HZSM-5 na pirólise catalítica, suas propriedades catalíticas ainda podem ser melhoradas, como a diminuição da sua desativação e aumento na seletividade na produção dos compostos químicos desejados (Jae et al., 2011). A incorporação de metais na zeólita HZSM-5 é um método proposto para melhorar o seu desempenho, pelo fato de ajustarem a acidez da zeólita HZSM-5 e promoverem reações desejáveis durante a pirólise, aumentando o rendimento dos compostos de interesse

e reduzindo a formação de coque na superfície do catalisador (Wang et al., 2014b). Entre os metais usados para essa finalidade, estão Zn, Mo, Ga, Ni, Co, Cu, Mn e Fe (Vichaphund et al., 2015; Wang et al., 2014b; Du et al., 2013; Huber et al., 2012; French; Czernik, 2010; Mullen; Boateng, 2015).

Gaseificação

A gaseificação é um processo que ocorre em temperaturas mais altas do que a pirólise, usualmente temperaturas acima de 700 °C. Conforme o material gaseificado (também chamado de combustível) vai sendo aquecido, ocorrem etapas de secagem com liberação de vapor d'água, volatilização e gaseificação propriamente dita.

Os componentes do combustível reagem entre si até a formação dos produtos finais gasosos: hidrogênio (H_2), oxigênio (O_2), gás sulfídrico (H_2S), monóxido de carbono (CO), gás carbônico (CO_2) e metano (CH_4), além do produto líquido, o alcatrão, resíduos sólidos carbonosos e cinzas. A proporção entre os produtos varia em função das condições de operação do processo, como temperatura e pressão, composição dos gases injetados (ou vapor), tempo de residência e arranjo do processo.

No que diz respeito ao processo de gaseificação, podem ser utilizados reatores de leito fixo (ou móvel) e de leito fluidizado, sendo que o primeiro apresenta construção e *design* mais simples. Por contar com pouca mobilidade das partículas no seu interior, os reatores de leito fixo possuem gradientes de temperaturas expressivos quando comparados aos reatores de leito fluidizado. Além disso, a baixa taxa de transferência de calor faz com que esses reatores se tornem maiores quando comparados aos de leito fluidizado. Apesar disso, os reatores de leito fixo são mais versáteis e robustos em relação à qualidade (tamanho e composição) do combustível (biomassa) utilizado (Warnecke, 2000).

No mundo, os reatores de gaseificação são utilizados para duas finalidades. A primeira é a produção de gás combustível para queima, e posterior uso do calor e/ou eletricidade. Para isso, os reatores de leito fixo são mais utilizados em pequena e média escala devido à simplicidade de operação, enquanto em larga escala observa-se o uso tanto de reatores de leito fixo como flui-

dizado. A segunda finalidade é para a produção de um gás rico em H_2 e CO (gás de síntese), que possa ser utilizado para síntese de produtos químicos e combustíveis diversos (ex. gasolina, metanol etc.). Para esse propósito, observa-se a predominância dos reatores de leito fluidizado de grande escala.

Reatores de leito fixo (leito móvel)

Existem duas configurações básicas de reatores de leito fixo (móvel) que variam em função dos fluxos de combustível e de gás comburente (atmosfera), conforme ilustra a Figura 3. A primeira é contracorrente. Reatores desse tipo são os mais simples, contando com um leito descendente de combustível sólido que se move por gravidade conforme vai sendo consumido no processo e uma atmosfera que se move no sentido contrário, de forma ascendente.

“Gaseificadores de leito fixo contracorrente (*updraft*) possuem uma alta eficiência de conversão energética devido à eficiente troca térmica no fluxo contracorrente de gás e biomassa. A condensação do alcatrão formado é um problema que ocorre quando os gases produzidos saem do reator e são resfriados. A remoção do alcatrão do gás antes da sua utilização pode penalizar significativamente a eficiência do gaseificador, uma vez que o alcatrão contém grande parte da energia da biomassa. Na prática, o uso de gaseificadores contracorrente é limitado a processos de aquecimento direto, onde a refrigeração do gás não é necessária, como na produção de gás combustível para queima em caldeiras”. (Nakai, 2014).

A segunda configuração básica é concorrente. Reatores desse tipo costumam ser mais modernos e contam com uma injeção de gás comburente no meio de um leito de combustível sólido descendente por gravidade, gerando um ponto de combustão e forçando os gases no sentido descendente.

“Neste *design*, conforme ilustrado na Figura 3, a zona de combustão está fixa na entrada de ar e o gás produzido é retirado pela parte inferior. A pirólise ocorre acima da zona de combustão e continua dentro desta, assim uma parte significativa do alcatrão formado na pirólise é craqueado (quebrado em moléculas menores). No entanto, para aplicações onde um gás frio e livre de alcatrão é necessário, o uso de um sistema de limpeza de gás é imprescindível”. (Nakai, 2014).

Independente do tipo de reator de leito fixo, todos podem ser divididos em diferentes zonas devido aos gradientes de temperatura. A disposição dessas

zonas muda em função do design de cada reator e das características da atmosfera utilizada (Goswami, 1986)

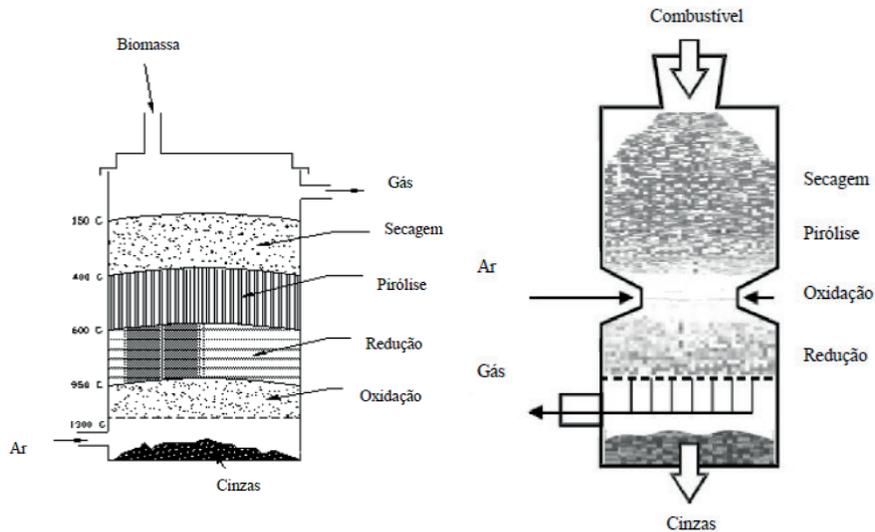


Figura 3. Reatores para gaseificação. Da direita para esquerda: Reator contracorrente e reator concorrente.

Fonte: adaptado de Nakai, 2014.

Reatores de leito fluidizado

Existem diversos tipos de reatores de leito fluidizado (Figura 4), mas todos passam pela necessidade da injeção de um fluido (gás ou líquido) através de um meio sólido. À medida que a vazão de gás aumenta, o leito se expande (afastando as partículas sólidas umas das outras) até que, em uma determinada velocidade, esse leito se torna fluidizado. O aumento da vazão forma bolhas ascendentes do fluido no leito de partículas sólidas e em vazões mais altas ocorre o transporte pneumático, em que o leito é arrastado em um regime turbulento. A Figura 5 apresenta os vários estágios do comportamento do leito em função da velocidade do fluido injetado.

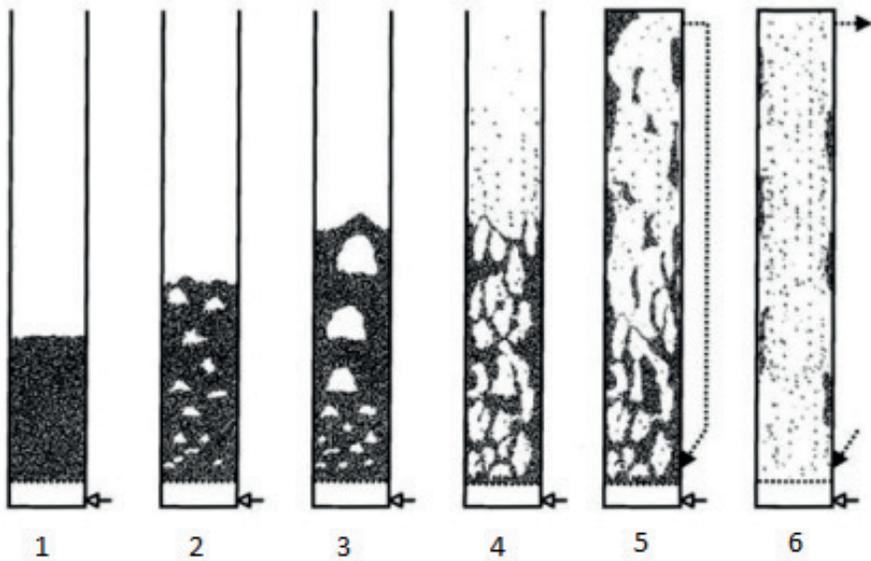


Figura 4. Da esquerda para direita: (1) leito fixo, (2) leito borbulhante, (3) regime pré-turbulento, (4) regime turbulento, (5) fluidização rápida (com reciclo) e (6) arrasto pneumático (com reciclo). Fonte: Escudero, 2010.

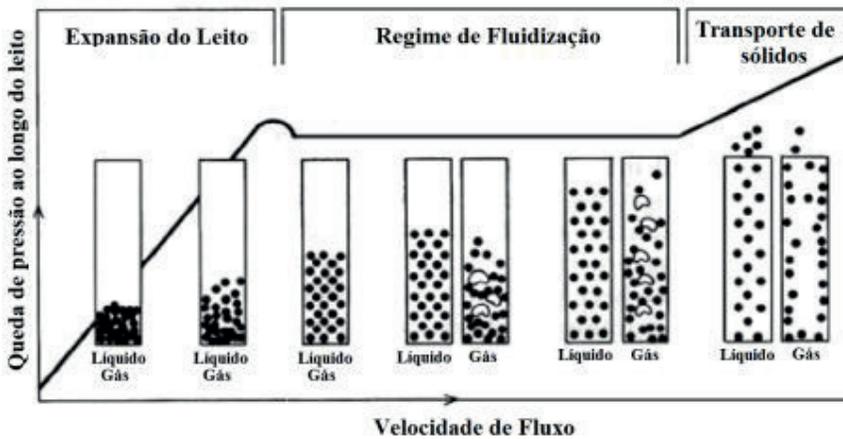


Figura 5. Regimes de operação de um leito fluidizado.

Fonte: Verdério Junior; Palma, 2018.

Devido a esse comportamento fluido, as partículas têm grande mobilidade e por isso a transferência de massa e calor é otimizada. Assim as reações ocorrem rapidamente, permitindo menor tempo de residência e, consequentemente, tamanho menor de reatores. No entanto, normalmente o gás produzido costuma ter alto teor de particulados.

Resultados

Pirólise rápida tradicional e com reciclo

Para a realização das atividades de pesquisa, foram selecionadas algumas biomassas comumente produzidas no Brasil, como madeiras de eucalipto das espécies *E. benthamii*, *E. urograndis* e *E. urophylla* e palha de cana (*Saccharum* ssp.).

O reator de pirólise operou com alimentação de 1 kg de biomassa por hora e separa as frações de bio-óleo, *biochar* e mistura de gases. O grande diferencial do reator é que, além de operar com a atmosfera de nitrogênio (pirólise rápida tradicional), o equipamento possibilita reciclar parte dos gases formados com a pirólise (pirólise rápida com reciclo), o que apresenta como grande vantagem a obtenção de bio-óleo com um menor teor de oxigênio, conforme pode ser visualizado nos resultados obtidos (Tabela 1).

Um ponto importante sobre a pirólise com reciclo consiste na concentração dos gases da pirólise que são reciclados. Estudos anteriores mostraram que há uma concentração máxima ótima dos gases de reciclo de 70%, sendo os 30% restantes de nitrogênio (Mullen et al., 2013).

Na Tabela 1 estão os resultados obtidos para a pirólise de eucalipto *E. benthamii* e palha de cana-de-açúcar para as pirólises rápida tradicional e com reciclo (Pighinelli et al., 2014). As amostras de bio-óleo foram as coletadas no precipitador eletrostático (ESP) da planta piloto de pirólise, e são as consideradas de melhor qualidade quando comparadas às frações coletadas nos condensadores. Para permitir ao leitor uma melhor compreensão dos resultados, foi incluída uma coluna com as propriedades do combustível de caldeira (óleo n. 2).

Analisando-se os resultados da Tabela 1, é possível mostrar que a pirólise com reciclo favorece a obtenção de um bio-óleo de melhor qualidade do que aquele obtido com a pirólise tradicional. Isso porque com o reciclo, o bio-óleo obtido contém mais carbono, menos oxigênio e, por consequência, um maior poder calorífico. Embora o bio-óleo obtido da pirólise com reciclo possua propriedades mais próximas daquelas do combustível de caldeira, ainda é necessário que este óleo passe por processos de purificação para melhorar a sua composição, principalmente em relação ao teor de oxigênio, antes de ser aplicado como combustível.

Tabela 1. Características das amostras de bio-óleos obtidos da pirólise.

Propriedade ^a	Eucalipto		Palha de cana		Combustível de caldeira (óleo BPF) ^c
	Trad.	Reciclo (50-60%)	Trad.	Reciclo (60-70%)	
Água (massa, %)	6,63	2,40 – 2,60	3,68	1,00 – 5,60	0,0
Carbono (%)	59,87	67,93 – 79,15	59,28	71,40 – 78,86	87,30
Hidrogênio (%)	5,95	6,00 – 6,33	6,23	5,76 – 5,75	12,90
Nitrogênio (%)	0,12	0,37 – 0,75	0,58	1,16 – 1,32	<0,01
Oxigênio (%)	34,05	13,77 – 26,40	31,51	13,22 – 16,41	0,0
PCS ^b (MJ/kg)	25,11	27,89 – 33,62	25,63	29,86 – 32,75	43,80

^aTodos os valores são reportados como massa seca, com exceção do teor de água.

^bPCS: poder calorífico superior.

^c Óleo combustível pesado, derivado de petróleo.

Fonte: Shaddix e Hardesty (1999).

As mesmas amostras de bio-óleo foram caracterizadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas para identificar quais compostos químicos estão presentes. Conhecer a composição química do bio-óleo é essencial, pois permite prever possíveis aplicações de forma a agregar valor ao produto, como, por exemplo, a presença de compostos fenólicos ou hidrocarbonetos, que podem ser isolados e comercializados.

Comparativamente à pirólise rápida sem reciclo, a pirólise com reciclo reduziu a presença de ácido acético, acetol e de anidroglicose levoglucosana, enquanto favoreceu o aumento de fenol, naftalenos, tolueno e benzeno, nas amostras de bio-óleo.

Considerando os resultados obtidos com a planta piloto avaliada, pôde-se concluir que a madeira de eucalipto da espécie *E. benthamii* foi mais adequada para a produção de bio-óleo, enquanto a palha de cana-de-açúcar apresentou um rendimento maior em gases. Em média, o eucalipto produziu 50% mais bio-óleo e 50% menos gases do que a palha. As frações de bio-óleo coletadas no precipitador eletrostático para a pirólise com reciclo utilizando a biomassa palha de cana produziram uma maior concentração de compostos aromáticos, porém o bio-óleo apresentou-se mais viscoso e com teor de nitrogênio mais elevado, quando comparado ao bio-óleo de eucalipto.

A Figura 6 mostra o *biochar* obtido da pirólise rápida, enquanto a Figura 7 apresenta o bio-óleo e na Figura 8 está o sistema para coleta do bio-óleo durante um experimento de pirólise rápida sem reciclo.

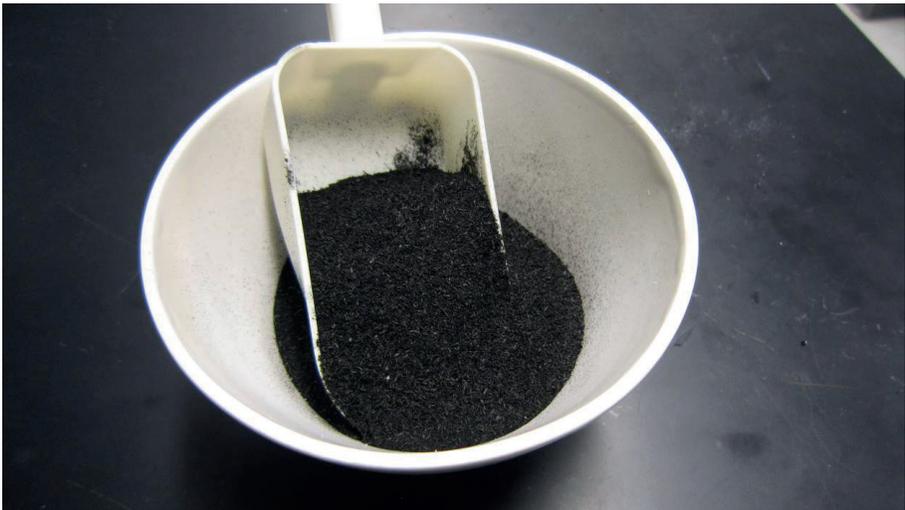


Figura 6. Fração sólida (*biochar*) obtida após pirólise rápida sem reciclo de biomassa florestal. Foto: Anna Leticia Montenegro Turtelli Pighinelli.

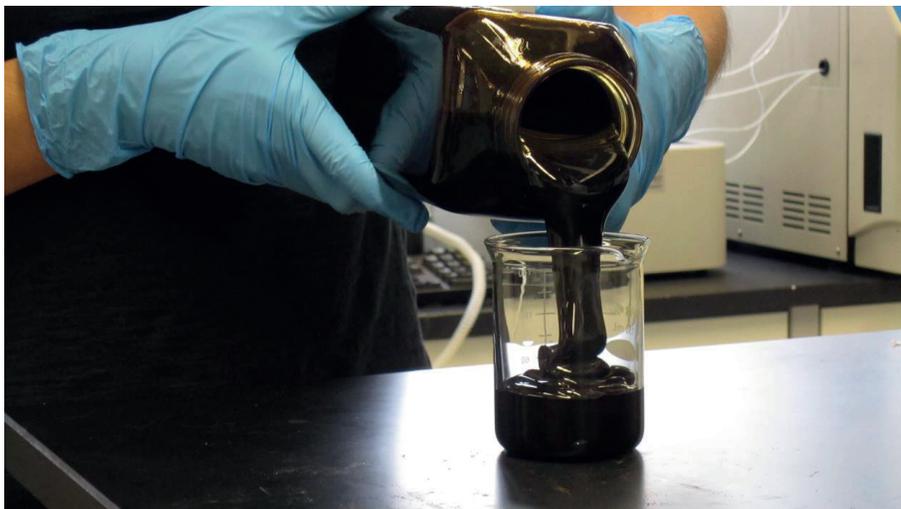


Figura 7. Fração líquida: bio-óleo obtida após pirólise rápida sem reciclo de biomassa florestal. Foto: Anna Leticia Montenegro Turtelli Pighinelli.



Figura 8. Sistema para coleta do bio-óleo durante um experimento da pirólise rápida sem reciclo. Foto: Anna Leticia Montenegro Turtelli Pighinelli.

Micropirólise catalítica e pirólise rápida catalítica em leito fixo e leito fluidizado

Atividades relacionadas com pirólise catalítica usando zeólitas foram realizadas em duas etapas: primeiramente, catalisadores à base de zeólitas foram avaliados no rendimento de produtos na micropirólise catalítica de *Eucalyptus urophylla*, usando a micropirólise acoplada a um cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massas (Py-GC/MS). Posteriormente, na segunda etapa, a pirólise catalítica *in situ* foi realizada em um pirolisador com leito fluidizado usando zeólitas que forneceram maiores rendimentos de aromáticos na etapa anterior, como benzeno, tolueno e xilenos (BTX).

Na micropirólise catalítica de *E. urophylla* com Py-GC/MS, foi usada a zeólita HZSM-5 pura e com incorporação de metais (zinco, gálio e níquel) obtidos a partir da zeólita comercial CBV2314 ($\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, Zeolyst International). Os catalisadores foram caracterizados em termos de área superficial, volume de poros, tamanho de poros, concentração de metais e difratometria de raios X. A biomassa de *E. urophylla* e os catalisadores preparados foram usados nos experimentos com um micropirolisador acoplado a um cromatógrafo gasoso. Os produtos da pirólise foram detectados por meio de um espectrômetro de massas. Duas razões biomassa para catalisador foram usadas nos experimentos: 1:5 e 1:10 (massa:massa). Foram realizados experimentos separados para determinação da composição dos vapores, os quais em um equipamento de escala piloto de pirólise são condensados para obtenção do produto líquido ou bio-óleo, e dos gases (CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 e C_3H_6) da pirólise.

Os resultados da análise imediata da biomassa de *E. urophylla* foram 84,09% de matéria volátil, 0,44% de cinzas e 15,46% de carbono fixo (porcentagem mássica, base seca), enquanto os resultados da análise elementar foram 49,58% de carbono, 5,63% de hidrogênio, 0,11% de nitrogênio e 44,68% de oxigênio (porcentagem mássica, base seca livre de cinzas). Os resultados da análise imediata e elementar são similares aos resultados encontrados na literatura (Pighinelli et al., 2014; Nakai, 2014).

Por simplicidade, a produção total de hidrocarbonetos aromáticos da pirólise catalítica de *E. urophylla* foi representada pelos sete compostos mais abundantemente produzidos, os quais foram benzeno, tolueno, o- e p-xileno, etil-

benzeno, naftaleno e 2-metilnaftaleno. A abundância desses compostos resultantes da pirólise de *E. urophylla* é mostrada na Figura 9 para as duas razões catalisador/biomassa.

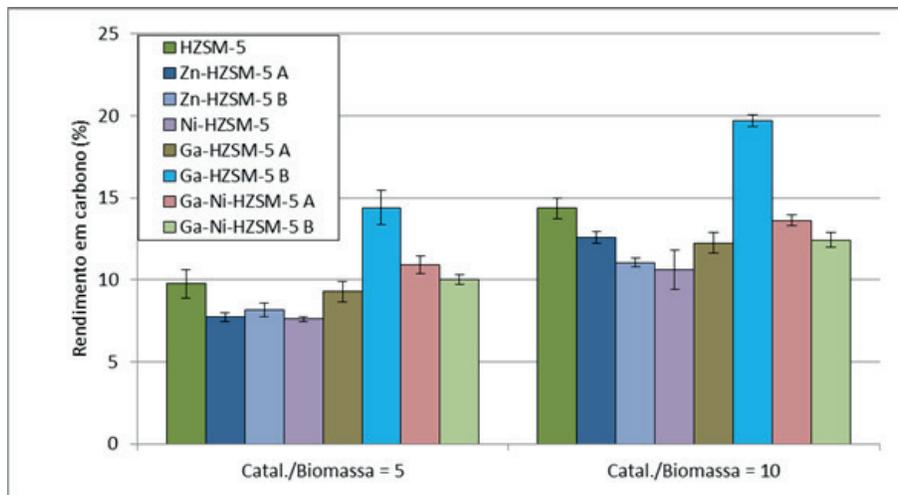


Figura 9. Produção de hidrocarbonetos aromáticos a partir do *E. urophylla* com diferentes catalisadores baseados em ZSM-5 (CBV2314) a catalisador:biomassa = 5 m/m e 10 m/m. Média dos resultados obtidos de três repetições. As barras de erro se referem ao desvio-padrão das medidas.

Como pode ser verificado na Figura 9, a produção de hidrocarbonetos aromáticos aumentou com o aumento da razão catalisador/biomassa para todos os catalisadores testados. Para a razão catalisador/biomassa de 5, Zn-HZSM-5 A (2,28 % de Zn), Zn-HZSM-5 B (2,88 % de Zn) e Ni-HZSM-5 tiveram o menor rendimento de hidrocarbonetos aromáticos, enquanto Ga-HZSM-5 B produziu maior quantidade de hidrocarbonetos aromáticos. Quando a razão catalisador/biomassa foi aumentada para 10, Ni-HZSM-5 e Zn-HZSM-5 B produziram a menor quantidade de hidrocarbonetos aromáticos, enquanto Ga-HZSM-5 B ainda produziu a maior quantidade.

Com o objetivo de elucidar o efeito dos catalisadores modificados com metais, foi realizado experimento sem o uso de catalisador. Como esperado, os resultados da pirólise não catalítica indicam a predominância de compostos oxigenados. Ácido acético é o principal composto oxigenado obtido da de-

composição pirolítica do *E. urophylla* a 600 °C. Este é seguido pela anidroglicose levoglucosana (1,6-anidro- β -D-glicopiranosose – C₆H₁₀O₅) e pelo acetol. Os rendimentos de carbono desses produtos foram 2,61%, 1,73% e 1,07% em massa, respectivamente. Outros compostos oxigenados incluem siringaldeído, furfural, 5-hidroximetilfurfural e 2,3-butanodiona, com rendimento de carbono combinado de 2,03% em massa. Estes são seguidos por 0,14% de compostos fenólicos (fenol, p-, o-, m-cresóis e 2,4-dimetilfenol), e uma quantidade muito pequena (0,08%) de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos). Somente 0,04% de naftalenos foram obtidos na pirólise de *E. urophylla* sem catalisador.

Óxidos de carbono (monóxido de carbono – CO e dióxido de carbono – CO₂) são os gases permanentes predominantes produzidos na pirólise na ausência de catalisadores.

O uso de catalisadores (HZSM-5 e metal-HZSM-5) diminuiu o rendimento de carbono dos principais compostos oxigenados obtidos no experimento controle (sem catalisador).

O uso de zeólitas na micropirólise aumentou a produção de óxidos de carbono, sendo que monóxido de carbono foi o principal gás produzido sobre os catalisadores ZSM-5. A zeólita modificada com níquel apresentou a maior produção de CO. A produção de olefinas (etileno e propileno) aumentou com o uso de catalisadores HZSM-5, mas variou pouco entre os diferentes catalisadores empregados. O catalisador com níquel também apresentou o maior rendimento de CH₄, seguido pelos catalisadores Zn-HZSM-5.

Na segunda etapa das atividades, experimentos de pirólise catalítica foram realizados com uma unidade de pirólise em leito fluidizado. Um pirolisador com leito fluidizado é um reator que possui um leito de material sólido, o qual está em contato com a biomassa que é alimentada no reator. Esse leito se comporta como se fosse um fluido pela ação de um gás inerte (normalmente nitrogênio). No caso da pirólise catalítica, o leito é constituído pelo catalisador, como as zeólitas.

A biomassa usada nos experimentos foi *E. urophylla*, com tamanho de partícula < 2,00 mm (malha 10). A planta-piloto de pirólise consiste em um reator de leito fluidizado, sistema de alimentação de biomassa, um ciclone para

coleta de *biochar*, quatro condensadores em série, dois precipitadores eletrostáticos (ESP) em série, microcromatógrafo gasoso (Agilent 3000) e instrumentação para aquisição e controle de dados. O reator consiste de um tubo com 7,6 cm de diâmetro, o qual foi preenchido com catalisador, que é o meio fluidizante. O rendimento dos produtos da pirólise foi determinado gravimetricamente. Os catalisadores utilizados nos experimentos incluem zeólitas ZSM-5 na forma de péletes da empresa Zeolyst International. Catalisador Ga-HZSM-5 também foi preparado para essa finalidade pelo método de troca iônica da zeólita ZSM-5 (CBV3014) com solução de nitrato de gálio hidratado (Figura 10). Os produtos da pirólise foram caracterizados em análise elementar, poder calorífico, teor de água, número de ácido total (TAN) e quantificação dos compostos das frações do bio-óleo por cromatografia gasosa com espectrômetro de massa (GC/MS).

Foto: Emerson Léo Schultz.

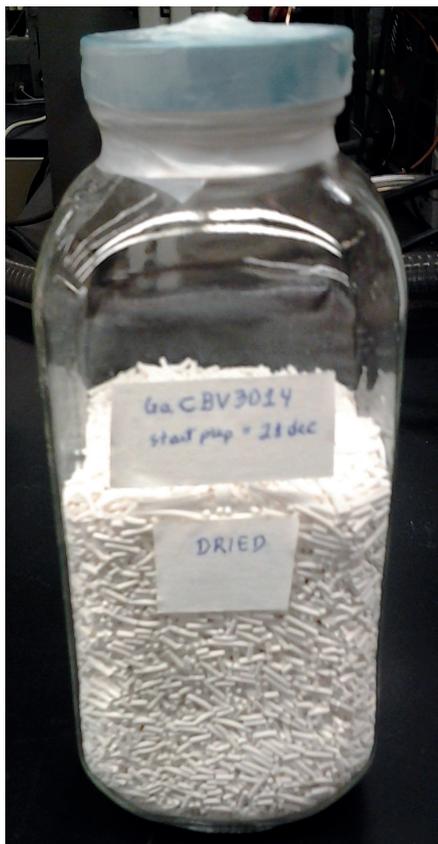


Figura 10. Catalisador Ga-HZSM-5, preparado por troca iônica da zeólita ZSM-5.

Os produtos líquidos obtidos dos experimentos de pirólise catalítica incluem o bio-óleo (Figura 11) obtido nos precipitadores eletrostáticos e as frações aquosas dos condensadores. Além disso, na pirólise catalítica também são obtidos gases (CO , CO_2 , CH_4 e H_2) e *biochar* (Figura 12).

Foto: Emerson Léo Schultz.



Figura 11. Bio-óleo coletado dos precipitadores eletrostáticos em diferentes tempos de processamento: durante a primeira hora de processamento (1 h), durante a segunda hora de processamento (1 h – 2 h) e durante a terceira hora de processamento (2 h – 3 h).

As características e a composição do bio-óleo do ESP são melhores (maior teor de carbono, maior poder calorífico superior e maior concentração de hidrocarbonetos aromáticos) que as obtidas pela pirólise térmica de *Eucalyptus benthamii*. Entretanto, os rendimentos do bio-óleo obtidos nos experimentos foram relativamente baixos, cerca de 5%.

Apesar do baixo rendimento de bio-óleo do ESP, outros produtos da pirólise catalítica, como gases, líquido dos condensadores e *biochar*, também podem

Foto: Emerson Léo Schultz



Figura 12. *Biochar*, coletado em um recipiente abaixo de um ciclone que faz a separação gás-sólido, localizado após o reator de pirólise.

ser usados para melhorar o desempenho energético de uma planta de pirólise. Além disso, esses coprodutos podem ser usados para gerar produtos que possam ser usados em processos de melhoramento do bio-óleo. Por exemplo, o líquido dos condensadores pode ser usado em processos de reforma gerando gás de síntese, o qual pode ser usado para produção de hidrogênio, que, por sua vez, pode ser usado no hidrotreatamento do bio-óleo para obtenção de hidrocarbonetos (PATEL; KUMAR, 2016).

Os catalisadores perdem atividade durante o processo devido à formação de resíduos carbonáceos em sua superfície, o que diminui o teor de carbono e poder calorífico e aumenta o teor de oxigênio do bio-óleo. Além disso, os compostos oxigenados aumentam com o tempo de reação, enquanto os hidrocarbonetos aromáticos e compostos fenólicos tendem a diminuir.

Gaseificação

As atividades foram realizadas em uma planta piloto de gaseificação e pirólise PID Eng&Tech (Madri, Espanha) (Figuras 13 e 14). A esse sistema foi instalado um analisador de gases em linha (GMS800 da SICK, Alemanha) no qual são medidas continuamente as concentrações de hidrogênio (H_2), oxigênio (O_2), gás sulfídrico (H_2S), monóxido de carbono (CO), gás carbônico (CO_2) e metano (CH_4). Todos esses gases são produtos da reação de gaseificação, e em sua mistura formam um gás combustível. A análise em linha permite acompanhar de forma mais eficiente a variação da composição do gás de saída em função das condições de operação definidas.



Figura 13. Planta piloto de gaseificação e pirólise instalada na Embrapa Agroenergia, composta por: (1) sistema de aquisição de dados e controle do processo; (2) reator de leito fluidizado com aquecimento elétrico; (3) lavadora de gases; (4) medidor de fluxo volumétrico e (5) queimador de gases.

Fonte: Gasification (201-?).

A planta ficou pronta para operar em junho de 2016 e foi utilizada para gerar resultados referentes à gaseificação de *Eucalyptus grandis*, usando como agente de gaseificação ar, nitrogênio e vapor d'água, sendo as suas respectivas vazões variadas, respeitando-se limites de vazão para manter o leito fluidizado (Anjos, 2017) e no caso de o ar não ter combustão total da biomass-

sa alimentada. Foram obtidos, nas melhores condições de vazão, poderes caloríficos inferiores (PCI) de 9,82 MJ/kg (4,68 MJ/Nm³) para o ar (razão de equivalência de 0,26), 19,50 MJ/kg (5,29 MJ/Nm³) para o nitrogênio e 28,59 MJ/kg (8,56 MJ/Nm³) para a gaseificação com vapor d'água (razão vapor / biomassa de 1,69).



Figura 14. Detalhamento do *upstream* (alimentação de líquidos e sólido, e mistura/aquecimento dos gases), reação e *downstream* (remoção de carvão e cinzas, condensação dos voláteis e filtragem do gás combustível). Seção *upstream*: (1) silo de biomassa seguido dos dosadores, (2) misturador/aquecedor de gases e (3) bombas de alta pressão para alimentação de líquidos (e.g. água, glicerina, óleos). O reator de leito fluidizado (4) é apresentado em detalhes à direita. O reator pode ser dividido em três regiões: na base está localizado o distribuidor, que é por onde os gases e vapor entram no reator, permitindo que o leito de partículas seja fluidizado, a seguir vem uma zona de menor diâmetro onde o leito fluidizado fica localizado; a parte superior, denominada *freeboard*, é onde as partículas desaceleram e voltam para a região do leito. No *downstream* há um conjunto de ciclones aquecidos onde as partículas sólidas são removidas da corrente gasosa (5), seguido de um condensador para separar os componentes voláteis (6), e por fim um conjunto de filtros para remover qualquer partícula que porventura ainda tenha passado pelos estágios anteriores (7).

Em outra iniciativa relacionada ao projeto foram realizados ensaios com diferentes espécies de eucalipto em reator de leito fixo (Figura 15).

“Três espécies foram utilizadas: *E. urophylla*, *E. grandis* e *E. urograndis*. O reator utilizado foi do tipo leito fixo contracorrente, utilizando ar como agente de gaseificação. Embora tenham sido observadas diferenças estatisticamente significativas entre algumas das propriedades das espécies estudadas, nenhuma diferença chegou a influenciar a níveis perceptíveis a qualidade do gás produzido”. [...] O gás produzido mostrou qualidade semelhante à encontrada na literatura para o gás proveniente da gaseificação em leito fixo para biomassa, cujo poder calorífico inferior é estimado entre 4 – 6 MJ/Nm³ (Nakai, 2014).

Os resultados de PCI obtidos por Nakai (2014) e Anjos (2017) corroboram os encontrados na literatura para a gaseificação de biomassa florestal, utilizando ar ou nitrogênio como agente de gaseificação (tanto em reatores de leito fixo quanto em leito fluidizado). Porém, nessas condições a qualidade do gás produzido é adequada apenas para a produção de energia (elétrica e/ou térmica). No entanto, o gás obtido por Anjos (2017) na gaseificação com vapor d’água em leito fluidizado, encontra-se muito próximo dos valores mínimos de PCI para uso dos gases na síntese de compostos químicos.

Autor: Carolane de Macêdo Almeida.

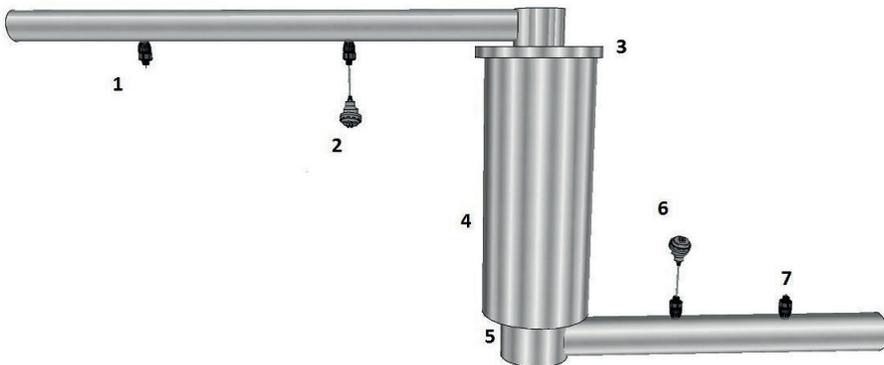


Figura 15. Modelo do gaseificador utilizado. (1) Saída de gás; (2) termopar; (3) flange de alimentação; (4) leito; (5) grelha; (6) termopar; (7) entrada de ar. Altura do leito: 45 cm. Diâmetro do leito: 14 cm. Capacidade aproximada: 7 L.

Considerações finais

O processo de pirólise com reciclo proporcionou um óleo de melhor qualidade se comparado à pirólise tradicional, embora esse óleo ainda tenha que ser purificado em caso de uso como combustível em caldeiras, por exemplo.

Considerando os resultados obtidos com a planta piloto de pirólise rápida avaliada, pode-se concluir que a madeira de eucalipto da espécie *E. benthamii* foi mais adequada para a produção de bio-óleo, enquanto a palha de cana-de-açúcar apresentou um rendimento maior em gases.

A pirólise catalítica usando zeólitas pode ser usada para obtenção de compostos aromáticos, principalmente benzeno, tolueno e xilenos (BTX). Esses compostos podem ser usados como aditivos de combustíveis e na produção de diversos produtos químicos de alto valor agregado. Dessa forma, o emprego da pirólise catalítica pode ampliar o número de produtos obtidos em uma biorrefinaria florestal.

Verificou-se que tanto a pirólise rápida com reciclo como a pirólise rápida catalítica proporcionaram produtos com menor teor de oxigênio do que a pirólise tradicional.

O projeto possibilitou uma parceria internacional, com um grupo de pesquisa renomado nessa área. Como resultado dessa parceria, pesquisadores brasileiros puderam ser treinados em pirólise, e os conhecimentos aprendidos foram compartilhados com pesquisadores brasileiros, através de publicações científicas em periódicos internacionais, publicações da série Embrapa e artigos em revistas do setor agrícola.

Em termos de formação de pessoas, foram formados três mestres com *expertise* em gaseificação.

O curso em pirólise rápida realizado pelo Dr. Akwasi Boateng na Embrapa Agroenergia atraiu muitos cientistas interessados nessa área e os conhecimentos compartilhados por ele trouxe um aprimoramento a essas pessoas. Além disso, o curso trouxe bastante visibilidade dessa unidade da Embrapa ao público externo.

Referências

AHO, A.; KUMAR, N.; ERÄNEN, K.; SALMI, T.; HUPA, M.; MURZIN, D. Y. Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure. **Fuel**, v. 87, p. 2493-2501, 2008.

ANJOS, A. R. **Obtenção de gases combustíveis via transformação termoquímica de *Eucalyptus grandis* em reator de leito fluidizado**. 2017. 158 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química) - Universidade de Brasília, Brasília, DF.

ASADIERAGHI, M.; DAUD, W. M. A. W.; ABBAS, H. F. Heterogeneous catalysts for advanced bio-fuel production through catalytic biomass pyrolysis vapor upgrading: a review. **RCS Advances**, v. 5, n. 28, p. 22234-22255, 2015.

BACHA, C. J. C. **Os mercados de produtos florestais no Brasil em 2017 e 2018**. 2017. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/opiniao-cepea/os-mercados-de-produtos-florestais-no-brasil-em-2017-e-2018.aspx>>. Acesso em: nov. 2018.

BOADLE, A. Agricultura e agronegócio no Brasil contribuíram com 23.5% do PIB, estima CNA. **Notícias Agrícolas**, 05 dez. 2017. Disponível em: <https://www.noticiasagricolas.com.br/noticias/agronegocio/203694-agricultura-e-agronegocio-no-brasil-contribuiram-com-235-do- PIB-em-2017-estima-cna.html#.W_LldWNRuK>. Acesso em: out. 2018

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco energético nacional 2017**: ano base 2016. Rio de Janeiro, 2017.

CARLSON, T. R.; JAE, J.; LIN, Y.-C.; TOMPSETT, G. A.; HUBER, G. W. Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: The combined homogeneous and heterogeneous reactions. **Journal of Catalysis**, v. 270, n. 1, p. 110-124, 2010.

DU, Z.; MA, X.; LI, Y.; CHEN, P.; LIU, Y.; LIN, X.; LEI, H.; RUAN, R. Production of aromatic hydrocarbons by catalytic pyrolysis of microalgae with zeolites: catalyst screening in a pyroprobe. **Bioresource technology**, v. 139, p. 397-401, 2013.

ENTENDA por que o preço da madeira está queda: pesquisador do Cepea explica a razão para a demanda por eucalipto e pinus estar em queda e qual a saída para os produtores. **Canal Rural**, 6 nov. 2017.

ESCUADERO, D. R. **Bed height and material density effects on fluidized bed hydrodynamics**. 2010. 105 f. Dissertação - Iowa State University, Ames, Iowa.

FRENCH, R.; CZERNIK, S. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n.1, p. 25-32, 2010.

GALADIMA, A.; MURAZA, O. In situ fast pyrolysis of biomass with zeolite catalysts for bioaromatics/gasoline production: a review. **Energy Conversion Management**, v. 105, p. 338-354, 2015.

GASIFICATION pilot plant: process integral development Eng&Tec: user manual. [Viçosa, MG]: Fundação Arthur Bernardes, 201-?. [90-p.]

GOSWAMI, D. Y. **Alternative energy in agriculture**. [s.l.]: CRC Press, 1986. v. 2. p. 83-102.

GUDA, V. K.; TOGHIANI, H. Catalytic pyrolysis of pinewood using metal oxide catalysts in an integrated reactor system. **Biofuels**, v. 8, n. 5, p. 527-536, 2017.

HERNANDO, H.; JIMÉNEZ-SÁNCHEZ, S.; FERMOSE, J.; PIZARRO, P.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P. Assessing biomass catalytic pyrolysis in terms of deoxygenation pathways and energy yields for the efficient production of advanced biofuels. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 8, p. 2829-2843, 2016.

HUBER, G. W.; CHENG, Y.-T.; CARLSON, T.; VISPUTE, T. JAE, J., TOMPSETT, G. **Catalytic Pyrolysis of solid biomass and related biofuels, aromatic, and olefin compounds**. Int. C07C 1/00. U.S. Patent 8,864,984 B2. 02 out. 2012.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório 2017**. Brasília, DF, [2018?].

JAE, J.; TOMPSETT, G. A.; FOSTER, A. J.; HAMMOND, K. D., AUERBACH, S. M.; LOBO, R. F.; HUBER, G. W. Investigation into shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. **Journal of Catalysis**, v. 279, n. 2, p. 257-268, 2011.

KABIR, G.; HAMEED, B. H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 945-967, 2017.

LAPPAS, A. A.; KALOGIANNIS, K. G.; ILIOPOULOU, E. F.; TRIANTAFYLLIDIS, K. S.; STEFANIDIS, S. D. Catalytic pyrolysis of biomass for transportation fuels. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment**, v. 1, n. 3, p. 285-297, 2012.

LIU, C.; WANG, H.; KARIM, A. M.; SUN, J.; WANG, Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7594-7623, 2014.

MIHALCIK, D. L.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Screening Acidic Zeolites for Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass and its Components. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, p. 224-232, 2011.

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

MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Accumulation of inorganic impurities on HZSM-5 zeolites during catalytic fast pyrolysis of switchgrass. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 48, p. 17516-17161, 2013.

MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Production of aromatic hydrocarbons via catalytic pyrolysis of biomass over Fe-modified HZSM-5 zeolites. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 7, p. 1623-1631, 2015.

MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A.; GOLDBERG, N. M. Production of deoxygenated biomass fast pyrolysis oils via product gas recycling. **Energy Fuels**, v. 27, p. 3867-3874, 2013.

NAKAI, D. K. **Avaliação do Potencial Energético de Eucalyptus spp. Em Gaseificador do Tipo Contracorrente**. 2014. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) - Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Mecânica, Brasília, DF.

PATEL, M.; KUMAR, A. Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1293-1307, 2016.

PIGHINELLI, A. L. M. T.; BOATENG, A. A.; MULLEN, C. A.; ELKASABI, Y. Evaluation of Brazilian biomasses as feedstocks for fuel production via fast pyrolysis. **Energy for Sustainable Development**, v. 21, p. 42-50, 2014.

REZAEI, P. S.; SHAFAGHAT, H.; DAUD, W. M. A. W. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: a review. **Applied Catalysis A**, v. 469, p. 490-511, 2014.

SHADDIX, C. R.; HARDESTY, D. R. Combustion properties of biomass flash pyrolysis oils: final project report. Virginia: National Technical Information Service, 1999.

TORRI, C.; REINIKAINEN, M.; LINDFORS, C.; FABBRI, D.; OASMAA, A.; KUOPPALA, E. Investigation on catalytic pyrolysis of pine sawdust: catalyst screening by Py-GC-MIP-AED. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, n. 1, p. 7-13, 2010.

VERDÉRIO JUNIOR, S. A.; PALMA, G. L. Comparação entre a porosidade e a velocidade de mínima fluidização para um leito... **Material de estudo ebah**. Disponível em: <<https://www.ebah.com.br/content/ABAAAfYIAA/comparacao-entre-a-porosidade-a-velocidade-minima-fluidizacao-leito-fluidizado-borbulhante>>. Acesso em: set. 2018.

VICHAPHUND, S.; AHT-ONG, D.; SRICHAROENCHAIKUL, V.; ATONG, D. Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of Jatropha residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods. **Renewable Energy**, v. 79, p. 28-37, 2015.

WANG, K.; JOHNSTON, P. A.; BROWN, R. C. Comparison of in-situ and ex-situ catalytic pyrolysis in a micro-reactor system. **Bioresource Technology**, v. 173, p. 124-131, 2014a.

WANG, L.; LEI, H.; BU, Q.; REN, S.; WEI, Y.; ZHU, L.; ZHANG, X.; LIU, Y.; YADAVALLI, G.; LEE, J.; CHEN, S.; TANG, J. Aromatic hydrocarbons production from ex situ catalysis of pyrolysis vapor over Zinc modified ZSM-5 in a packed-bed coupled with microwave pyrolysis reactor. **Fuel**, v. 129, p. 78-85, 2014b.

WARNECKE, R. Gasification of biomass: comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier. **Biomass and Bioenergy**, v. 18, n. 6, p. 489-497, 2000.

WILLIAMS, P. T.; HORNE, P. A. Analysis of aromatic hydrocarbons in pyrolytic oil derived from biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 31, p. 15-37, 1995.

YILDIZ, G.; RONSSE, F.; VAN DUREN, R.; PRINS, W. Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1596-1610, 2016.

Embrapa

Agroenergia

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO



CGPE 14983