



# **SÍNTESE PRELIMINAR DE UM PROCESSO DE PIRÓLISE DE BAGAÇO DE LARANJA**

Gabriel Azevedo Bonazza

Projeto de Final de Curso

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Heloísa Lajas Sanches, D.Sc.

Fevereiro de 2020

# **SÍNTESE PRELIMINAR DE UM PROCESSO DE PIRÓLISE DE BAGAÇO DE LARANJA**

***Gabriel Azevedo Bonazza***

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Graduação de Engenharia Química.

Aprovado por:

---

, D.Sc.

---

, M.Sc.

---

, D.Sc.

Orientado por:

---

Prof<sup>a</sup> Heloísa Lajas Sanches, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Fevereiro de 2020

Azevedo, Gabriel.

Síntese preliminar de um processo de pirólise de bagaço de laranja / Gabriel Azevedo Bonazza. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

vii, 48 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.  
Orientadora: Heloísa Lajas Sanches.

1. Laranja. 2. Pirólise. 3. Bagaço. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Heloísa Lajas Sanches. I. Síntese preliminar de um processo de pirólise de bagaço de laranja.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha mãe, à minha namorada, à professora Heloísa pela dedicação, paciência e compreensão durante todo o processo de desenvolvimento do trabalho e pelo conhecimento passado, e à banca examinadora por se dispor a avaliar o trabalho.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Graduação em Engenharia Química.

## **SÍNTESE PRELIMINAR DE UM PROCESSO DE PIRÓLISE DE BAGAÇO DE LARANJA**

Gabriel Azevedo Bonazza

Fevereiro, 2020

Orientadora: Profª Heloísa Lajas Sanches, D.Sc.

### **RESUMO**

O Brasil é o maior produtor mundial de suco de laranja, e gera mais de 1,4 milhões de toneladas de resíduos do processamento do suco todo ano. Pensando nisso, estudaram-se formas de aproveitamento desses resíduos, e foi proposto um processo de pirólise rápida de bagaço da laranja para aproveitamento do potencial energético dessa biomassa, priorizando a produção de bio-óleo. Realizou-se uma pesquisa bibliográfica sobre os principais conceitos relacionados ao tema, elaborou-se um fluxograma preliminar do processo e desenvolveu-se no *software* Excel um ambiente capaz de estimar as condições operacionais do processo, como vazão do gás de secagem, temperatura de secagem, área de secagem, potência requerida pelos equipamentos, constantes cinéticas de pirólise, tempo de reação, volume do reator de pirólise, poder calorífico dos produtos de pirólise e potências requeridas pelos equipamentos de pirólise. A temperatura de secagem encontrada foi de 92 °C e a vazão de gás 39,56 t/h. Os equipamentos consomem cerca de 33 MJ por tonelada de biomassa úmida nessas condições. O volume preliminar do reator foi de 60 litros, processando 14 kg/s de biomassa seca a um tempo de reação de 0,35 s. A análise energética dos produtos revelou um poder calorífico em torno de 18,3 MJ/kg para a mistura de produtos. A análise das potências requeridas no processo revelou um saldo energético positivo de 13,5 MJ/kg em média. Levando em conta esses resultados e o grande potencial brasileiro como maior produtor de laranja no mundo, considera-se que o aproveitamento de resíduos da laranja por meio da via pirolítica é viável energeticamente.

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Industria de suco de laranja.....</b>	<b>4</b>
2.1.1 Laranja e o Bagaço .....	4
2.1.2 Biomassa.....	4
2.1.3 Panorama da Indústria de suco de laranja.....	6
2.1.4 Processo de produção.....	7
2.1.5 Subprodutos da indústria de suco de laranja .....	7
<b>2.2 Secagem.....</b>	<b>9</b>
2.2.1 Processo Industrial e equipamento .....	10
2.2.2 Parâmetros da Secagem .....	12
2.2.3 Cinética da Secagem .....	13
<b>2.3 Pirólise .....</b>	<b>15</b>
2.3.1 Tipos de Processo .....	17
2.3.2 Equipamentos.....	17
2.3.3 Parâmetros da Pirólise .....	19
2.3.4 Cinética da Pirólise .....	20
2.3.5 Produtos e Aplicações .....	21
<b>3 METODOLOGIA .....</b>	<b>25</b>
<b>3.1 Secagem.....</b>	<b>25</b>
<b>3.2 Pirólise .....</b>	<b>30</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>37</b>
<b>4.1 Secagem.....</b>	<b>37</b>
<b>4.2 Pirólise .....</b>	<b>40</b>
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>45</b>
<b>6 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>46</b>
<b>APÊNDICE - FOTOGRAFIAS DA INTERFACE DESENVOLVIDA NO EXCEL.....</b>	<b>51</b>

## NOMECLATURA

- W<sub>ge</sub> vazão de gás que entra no secador em base seca (t/h)  
T<sub>ge</sub> Temperatura do gás de entrada no secador (K)  
Y<sub>e</sub> Umidade absoluta do gás de entrada no secador (gH<sub>2</sub>O/g gás seco)  
W<sub>se</sub> vazão de sólido que entra no secador em base seca (t/h)  
T<sub>se</sub> Temperatura do sólido de entrada no secador (K)  
X<sub>e</sub> Umidade absoluta do sólido de entrada no secador (gH<sub>2</sub>O/g gás seco)  
W<sub>ss</sub> vazão de sólido que sai do secador em base seca (t/h)  
T<sub>ss</sub> Temperatura do sólido que sai do secador (K)  
X<sub>s</sub> Umidade absoluta do sólido de saída do secador (gH<sub>2</sub>O/g gás seco)  
W<sub>gs</sub> vazão de gás que sai do secador em base seca (t/h)  
T<sub>gs</sub> Temperatura do gás que sai do secador (K)  
Y<sub>s</sub> Umidade absoluta do gás de saída do secador (gH<sub>2</sub>O/g gás seco)  
m<sub>s</sub> massa de sólido em base seca  
r<sub>D</sub> taxa de secagem (kg umidade/s.m<sup>-2</sup>)  
A Área de secagem  
f fração volumétrica  
d<sub>p</sub> diâmetro da partícula (m)  
ψ esfericidade da partícula  
ε fração de vazios  
V<sub>sec</sub> volume do secador (m<sup>3</sup>)  
V<sub>s</sub> volume dos sólidos em base seca (m<sup>3</sup>)  
t<sub>r</sub> tempo de residência (h)  
ρ<sub>s</sub> densidade do sólido base seca (kg/m<sup>3</sup>)  
L comprimento do secador (m)  
N velocidade de rotação (rpm)  
D diâmetro (m)  
S inclinação (m/m).  
Pot potência (Kw)  
Q vazão volumétrica do ar em m<sup>3</sup>/h

P é a pressão exercida pelo ventilador (cm H<sub>2</sub>O)

Ps pressão de vapor da água (Pa)

Tbs temperatura de bulbo seco (K)

Pv pressão parcial do vapor de água no ar (Pa)

Patm pressão atmosférica local (Pa).

$Q_{N_2}$  calor cedido para o N<sub>2</sub> (kJ)

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de laranja e suco de laranja. A produção global de laranjas para os anos de 2018/19 é esperada aumentar em 6,3 milhões de toneladas, chegando a 54,3 milhões de toneladas, o maior valor em 8 anos (USDA, 2019). No Brasil, é esperado um aumento de 26% na produção nesse período, chegando a 20,2 milhões de toneladas. Cerca de 70% das laranjas cultivadas no país são utilizadas em processamentos industriais, totalizando uma produção esperada de 1,4 milhão de tonelada de suco (USDA, 2019). Considerando que a produção de resíduo (sementes, cascas, bagaço) no processamento do suco é de 50% (MARÍN *et al.*, 2007), espera-se uma produção também de 1,4 milhão de tonelada do mesmo, o que é tanto um problema ambiental, devido a sua elevada fermentação e degradabilidade, como econômico. Os resíduos são usados majoritariamente na produção de ração animal e na compostagem, apesar de também ocorrer a disposição em aterros (DUPONT *et al.*, 2009). Contudo, no caso do uso em ração animal, sua utilização deve se restringir a no máximo 30% da matéria seca administrada ao animal adulto (FEGEROS *et al.*, 1995).

O resíduo da casca de laranja (OPW, do inglês *orange peel waste*) é rico em açúcares, polissacarídeos, polifenóis, óleos essenciais, fibras, o que abre caminho para muitas oportunidades de reaproveitamento (DUPONT *et al.*, 2009). Apesar disso, possui elevada umidade, o que gera empecilhos a sua utilização. Cristóbal *et al.*, (2018) comenta sobre o uso de resíduos de frutas como matéria-prima em biorefinarias, realizando um estudo de viabilidade econômica para diversos resíduos de frutas, incluindo a laranja. De fato, vem-se estudando várias alternativas para converter esses resíduos em produtos de alto valor agregado, como fertilizantes orgânicos, combustíveis, carvão vegetal, óleos essenciais, pectinas, bioetanol, enzimas, fibras dietéticas, flavonoides, limoneno, entre outros (REZZADORI & BENEDETTI., 2009). Além disso, regulações ambientais cada vez mais severas e a dependência de fontes de energia de origem fóssil atual são fatores que influenciam a procura por fontes renováveis de energia, o que reforça as oportunidades de aproveitamento dos resíduos da casca de laranja como fontes de geração.

A proposta em questão visa contemplar os resíduos provindos da indústria de processamento da laranja, aproveitando seus resíduos e obtendo produtos de valor agregado. Sendo assim, o presente trabalho tem por objetivo geral a síntese de um processo

de aproveitamento do bagaço de laranja através da pirólise do mesmo. Os objetivos específicos desse trabalho são:

- i) a proposição de um diagrama que descreva o processo;
- ii) o dimensionamento de equipamentos relacionados às etapas de secagem e pirólise.

A pirólise é um processo termoquímico de conversão de um combustível em ambiente isento total ou parcialmente de oxigênio, a temperaturas elevadas, tipicamente entre 573 K e 773 K, para obtenção de combustíveis de melhor conteúdo energético (ANEEL, 2005). Frente a outros processos termoquímicos como gaseificação e combustão, a pirólise se sobressai pois permite priorizar, por meio do controle de parâmetros operacionais, a formação de bio-óleo, um composto com características próximas as do petróleo, que pode ser integrado nas indústrias de refino atuais para separação de frações que podem ser usadas como combustível.

De maneira geral, vários locais do Brasil já iniciaram algum tratamento de resíduos sólidos com processos de carbonização, ou seja, pirólise. Alguns exemplos de indústrias incluem: Bioware, EcoSolar Energias Renováveis, Usina de transformação de resíduos sólidos urbanos, USITRAR. Aterros sanitários necessitam de grandes áreas e precisam atender a um grande número de requisitos ambientais. Além disso, é importante ressaltar que a biomassa ligninocelulósica não faz parte da alimentação humana e por isso seu aproveitamento por meio da pirólise não implica em pressões para o fornecimento de alimentos.

O panorama brasileiro de produção de suco de laranja será analisado, comentando sobre as maiores indústrias e seu processo de produção. Incorporando esses conhecimentos e os conhecimentos encontrados na literatura, propõem-se uma rota de valorização de OPW. Serão debatidas as principais condições operacionais e recursos demandados para essa rota, realizando uma análise da potência energética demandada pelo processo em diversos equipamentos.

Dessa forma, este trabalho usa os dados de produção de uma unidade de aproveitamento do bagaço de uma indústria de São Paulo, procurando estimar a matéria prima disponível e simular a valorização dos resíduos por meio da pirólise de OPW. Para isso, vale-se de uma simulação no *software* Excel, para obtenção das condições operacionais do processo, como vazão do gás de secagem, temperatura de secagem, área de secagem, potência requerida pelos equipamentos, constantes cinéticas de

pirólise, tempo de reação, volume do reator de pirólise, poder calorífico dos produtos de pirólise e potências requeridas pelos equipamentos de pirólise.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo está dividido em 3 seções: Indústria de suco de laranja, processo de secagem e o processo de pirólise. Na seção de indústria de suco de laranja são abordados os temas laranja e bagaço, biomassa, panorama, processo de produção e subprodutos. Na seção de secagem são abordados: processo industrial e equipamento; parâmetros da secagem e cinética da secagem. Na seção de pirólise são abordados os tipos de processo, equipamentos, parâmetros, cinética, produtos e aplicações e indústria da pirólise.

### 2.1 Industria de suco de laranja

Para compreender melhor a indústria de suco de laranja, é necessária uma caracterização de sua matéria-prima, dos processos de produção, produtos e subprodutos, assim como uma visão geral de seus volumes de produção. Esta seção apresenta esses principais conceitos, assim como uma visão do Brasil nesse contexto.

#### 2.1.1 Laranja e o Bagaço

A laranja (*Citrus sinensis*) é uma fruta composta por uma parte externa colorida, a qual lhe dá nome, chamada de flavedo (ou epicarpo) e uma parte branca interior, albedo. O albedo contém a maior parte da pectina da laranja, enquanto o flavedo os óleos essenciais. É no albedo que se encontram a polpa e suco, bem como uma fina camada de material membranoso, que constitui o endocarpo (QUEIROZ & MENEZES, 2005).

Para que se possa estudar o processamento dos resíduos da laranja é necessária a caracterização desses resíduos quanto a sua composição química. Por ser uma matéria orgânica de origem vegetal, esses resíduos são classificados como biomassa, em especial como biomassa lignocelulósica, constituída principalmente de pectina, celulose, hemicelulose e lignina (MESA & PÉREZ, 2004).

#### 2.1.2 Biomassa

Biomassa inclui toda matéria orgânica de origem animal e vegetal. A biomassa de OPW é do tipo ligninocelulósica, sendo constituída principalmente por lignina, celulose, hemicelulose e pectina (MESA & PÉREZ, 2004). Esse tipo de biomassa é comum para todos os resíduos de frutas. (SÁNCHEZ *et al.*, 2014). Em síntese, as nanofibras de celulose

englobam a parede celular, enquanto a hemicelulose conecta essas fibras. A lignina é um polímero amorfó que fornece suporte estrutural e defesa contra microorganismos. A figura 2.1 oferece uma visualização dos componentes na parede celular dos vegetais.

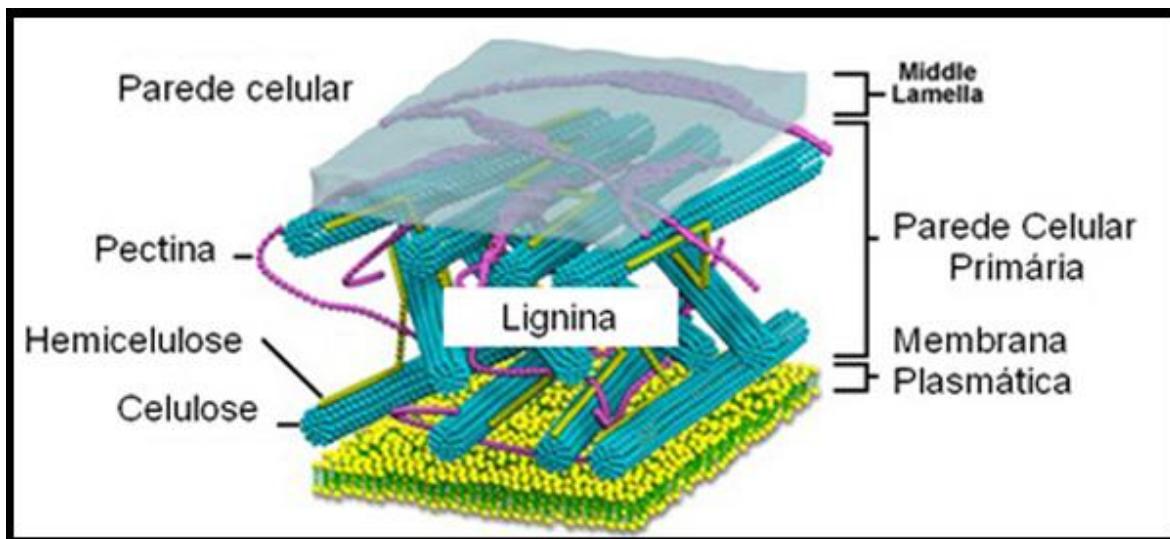


Figura 2.1. Componentes ligninocelulosicos na parede celular vegetal. Fonte: CELULOSE ONLINE (2016)

Segundo Benelli (2010) a casca da laranja contém 16,9% de açúcares solúveis (glicose, frutose e sacarose), e 62,21% polissacarídeos insolúveis, dos quais: 9,21% de celulose, 10,5% de hemicelulose e 42,5% de pectina como os componentes mais importantes. Outro autor, Awan *et al.*, (2013), encontrou que a composição de OPW contém muita umidade ( $80,9 \pm 0,5$  % em peso), proteínas ( $6,4 \pm 0,6$  % em peso), pectina ( $4,7 \pm 0,5$  % em peso), hemicelulose ( $3,5 \pm 1,0$  % em peso), celulose ( $2,9 \pm 0,5$  % em peso), e óleo essencial ( $1,5 \pm 0,5$  % em peso). A Figura 2.2 mostra um gráfico comparando as diferentes composições dos materiais ligninocelulósicos encontrados por diferentes autores. Foi apontado (LAM *et al.*, 2016) que essa composição é afetada por fatores como condições de crescimento, maturidade, clima, entre outros, o que faz com que a OPW possua grande variação nas proporções dos componentes ligninocelulósicos. Contudo, com relação a outras fontes de matéria orgânica ligninocelulósica para reaproveitamento, o OPW possui a vantagem de ser altamente poroso e hidratado, o que a torna um substrato mais facilmente acessado por microorganismos, enzimas e ácidos (PASCUAL *et al.*, 2019)

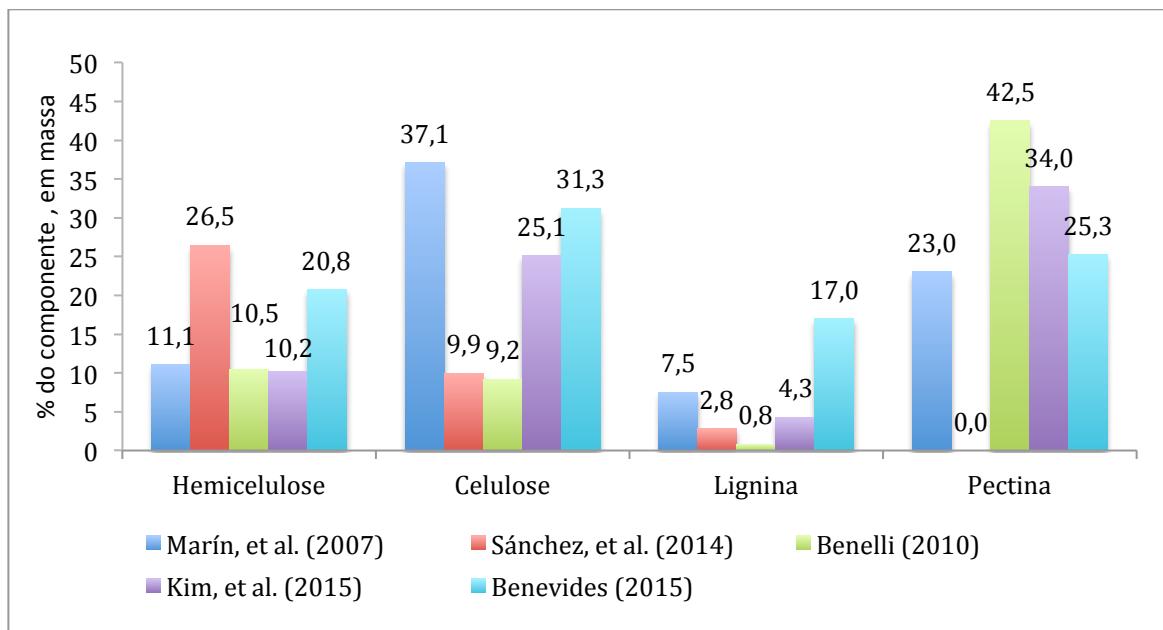


Figura 2.2: Frações de componentes ligninocelulósicos da casca da laranja, por autor.

Fonte: Adaptado de BENEVIDES (2015)

### 2.1.3 Panorama da Indústria de suco de laranja

A produção mundial de suco de laranja é dominada pelos estados de São Paulo, no Brasil e Flórida, nos Estados Unidos, produzindo cerca de 86% do total, sendo que São Paulo representa 53% da produção mundial de suco e exporta 98% dessa produção (NEVES & TROMBIN, 2017).

No Brasil, a citricultura é um dos setores mais tradicionais do agronegócio, sendo responsável por 34% da produção de laranja do mundo (NEVES & TROMBIN, 2017). O Estado de São Paulo é responsável por quase 70% da produção nacional da fruta, o que corresponde a cerca de 12,6 milhões de toneladas, como apresentado na Tabela 2.1. O Cutrale e Citrosuco são as maiores empresas do setor (concentram 61% da produção) seguidas de Citrovita e Coinbra (ESTADÃO, 2004).

Tabela 2.1: Produção de Laranja das Lavouras Brasileiras por Estados, 2018

Estados	Produção (toneladas)	Participação (%)
Brasil	18.510.052	100,00%
São Paulo	12.584.895	67,99%
Bahia	985.650	5,32%
Minas Gerais	862.875	4,66%
Paraná	857.050	4,63%
Sergipe	490.946	2,65%
Rio Grande do Sul	348.784	1,88%
Pará	171.541	0,93%
Goiás	144.242	0,78%
Amazonas	71.104	0,38%
Rio de Janeiro	50.464	0,27%

Fonte: IBGE - Levantamento Sistemático da Produção Agrícola

#### 2.1.4 Processo de produção

Atualmente grande parte da laranja é reaproveitada pelas indústrias brasileiras. O processamento industrial da laranja rende entre 40% e 60% do peso da laranja. Durante o processo de produção do suco, os óleos essenciais são separados em uma etapa posterior a extração do suco. Esse óleo possui subprodutos obtidos pela remoção de compostos oxidantes, em grande parte D-limoneno, que é usado pelas indústrias alimentícia e farmacêutica (CUTRALE, 2019).

Vários subprodutos são obtidos desse processamento e podem ser utilizados por outras indústrias, principalmente o D-limoneno e os resíduos de polpa (NEVES *et al.*, 2010). O processo atual utiliza um processo de secagem para gerar o farelo de polpa cítrica, que é usado para a alimentação animal (DUPONT *et al.*, 2009) sendo o maior destino para esses resíduos. No entanto, por possuir elevado percentual de carboidratos e baixa proteína, a aplicação nesse ramo é limitada, além de possuir pouco retorno econômico (CITROSUCO, 2019). Isso ocorre porque o processo de secagem geralmente apresenta um elevado custo, visto que demanda muita energia, além da margem de lucro da ração depender fortemente da proximidade com o consumidor, o que gera grande incerteza quanto a viabilidade do processo (FIORENTIN *et al.* 2012).

#### 2.1.5 Subprodutos da indústria de suco de laranja

Apesar do produto principal da indústria de suco de laranja ser o suco, como 50% em massa das frutas resta após a extração do mesmo, há uma grande quantidade de biomassa e processos produtivos para os subprodutos, pois, mesmo que não transformados em subprodutos, esses resíduos representariam um alto custo de disposição. Como veremos adiante, vários estudos foram e vêm sendo realizados para valorizar esses resíduos; contudo, atualmente o processo industrial mais utilizado é o de produção de farelo e polpa cítrica e remoção de óleos essenciais, como comentado na seção 2.1.4.

Como apontado por CALABRO *et al.*, (2017) OPW só pode ser usado pouco tempo após o processamento do suco, devido a ação dos microorganismos fermentativos. As distâncias entre produtor de ração e as fazendas de gado comprimem as margens de lucro desse método de valorização de OPW (CALABRO *et al.*, 2017). Para minimizar o efeito do preço do transporte, produtores de suco de laranja peletizam a OPW, essencialmente diminuindo a umidade seca desse produto e diminuindo custos de transporte. CALABRO *et al.* (2017) reportou que o custo de transporte na Itália de OPW úmido é de 19 euros por tonelada seca enquanto o custo para OPW seca é de 3 euros por tonelada seca. Contudo, a secagem demanda altos gastos energéticos, o que também comprime as margens de lucro dos *pellets* de laranja, especialmente quando a energia está cara.

Outro subproduto explorado pelas indústrias de suco de laranja são os óleos essenciais, em grande parte o D-limoneno. O método industrial utilizado para obtenção desses óleos é a prensagem a frio (CITROSUCO, 2018). Contudo, esse processamento possui rendimento limitado (RUIZ *et al.*, 2016) e vários estudos foram realizados com o objetivo de melhorar o rendimento dessa extração. Os métodos estudados incluem centrifugação, destilação a vapor, explosão a vapor, extração com diversos solventes, entre outros (RUIZ *et al.*, 2016; RUIZ & FLOTATS, 2014). Dentre esses, a explosão a vapor obteve altos rendimentos, mais de 90% (RUIZ *et al.*, 2016) e a extração com etanol 70% obteve 100% de rendimento (RUIZ *et al.*, 2016). Tecnologias como extração supercrítica com água, explosão a vapor, extração assistida por micro-ondas, ultrassons e impulsos elétricos foram avaliadas e, de maneira geral, o uso de micro-ondas e ultrassons apresentam as maiores eficiências energéticas (PASCUAL *et al.*, 2019).

A extração de D-limoneno é essencial para vias fermentativas, já que foi mostrado que esse é um inibidor do crescimento de vários microorganismos (PASCUAL *et al.*, 2019). Além disso, esse óleo possui alto valor agregado, e foi apontado por (PASCUAL *et al.*, 2019). que a viabilidade do processo de valorização de OPW depende da venda dos

subprodutos, especialmente o limoneno, que pode ser usados por várias indústrias de cosméticos e fármacos. De fato, de acordo com Awan *et al.* (2013) 1 tonelada de OPW pode produzir 3kg de óleo essencial e este pode ser vendido por 26 dólares o litro.

OPW também pode ser usado como fertilizante dos solos (TUTTOBENE *et al.*, 2009). A adição da matéria orgânica ao solo melhora a fertilidade e a resistência a infiltração, diminuindo a erosão. Consequentemente, a retenção de água é maior, bem como de nutrientes é maior. Apesar de bons resultados na literatura, esse não é um subproduto muito aplicado na indústria.

LAM *et al.*, (2017) propôs um processo de passo único de carbonização de OPW por pirólise assistida por micro ondas com objetivo de gerar carbono ativado para suporte de catalisadores. Nesse caso, foi testado o pré-tratamento da OPW com KOH, além de uma padronização por moagem e secagem em forno a 110 °C por 24 h, de maneira a avaliar seus efeitos na produção de carbono ativado, que também foi testado como suporte de catalisador metálico. Os resultados da pesquisa mostram que a utilização de OPW como suporte para catalisador é viável, atingindo bons valores de área superficial.

Outra forma de aproveitamento de OPW abordada é a geração de biogás. Biogás é uma mistura de metano e dióxido de carbono, produto da digestão anaeróbica de componentes orgânicos. KOPPAR & PULLAMMANAPPALLIL, (2013) estudaram uma planta de processamento de cítricos e encontraram que o biogás produzido excedia a demanda energética da planta, sugerindo um potencial de estudo na área.

A produção de etanol a partir de resíduos cítricos também foi avaliada, mas as avaliações econômicas apontam para uma inviabilidade do processo. Segundo LAM *et al.* (2017) talvez isso ocorra pois o processo de fermentação demanda concentrações muito baixas (da ordem de 0,1%) de D-limoneno, que é um inibidor. Apesar do processo industrial já remover em parte esse óleo, como a concentração para não inibir a fermentação é bem baixa, custos adicionais seriam necessários para uma remoção maior. Uma possibilidade de estudo seria utilizar o etanol cuja eficiência de remoção foi de 100% (RUIZ *et al.*, 2016).

## 2.2 Secagem

Os resíduos do processamento de laranja apresentam elevada umidade, em torno de 85% (base úmida) (FIORENTIN *et al.*, 2012). Por conta disso, o processo de pirólise requer uma etapa de secagem (NEGRO *et al.*, 2017). Para se adequar aos parâmetros de

pirólise, a umidade deve ser menor que 15% (MIRANDA *et al.*, 2011). Além disso, a secagem também ajuda na armazenagem e transporte do rejeito, bem como no tratamento, como discutido na seção 2.1.5 (ESPINDOLA *et al.*, 2014).

De fato, (DUPONT *et al.*, 2009) mostra que todos os processos de beneficiamento de OPW passam por uma etapa prévia de secagem. É, geralmente, nessa etapa que são extraídos os óleos essenciais, presentes no flavedo.

A secagem é uma etapa essencial no tratamento do bagaço e precede a peletização do bagaço para produção de ração animal. Grande parte da energia consumida na indústria de processamento de laranja tem origem na secagem e chegava-se a consumir grandes quantidades de óleo combustível nesta etapa (CITROSUCO, 2019). A energia gasta nesta etapa é superior inclusive ao processo principal de produção de suco. Atualmente combustíveis de origem renovável (como o bagaço de cana) são utilizados, bem como energia elétrica (CITROSUCO, 2019)

### 2.2.1 Processo Industrial e equipamento

Antes de começar a etapa da secagem, a OPW passa por um pré-tratamento, no qual os resíduos, que incluem: frutas rejeitadas em uma etapa prévia de seleção; a polpa residual da linha de suco de polpa lavada “*pulp wash*”; cera do processo do óleo essencial; entre outros, são levados para silos metálicos onde adiciona-se cal, o que libera água, devido à aperda do poder hidrofílico (CAVICHIOLI, 2010) e o pH é corrigido. A adição de cal é importante pois ajuda na etapa de secagem, já que libera o excesso de água, deixando a umidade do bagaço em torno de 70%, reduzindo os custos energéticos. Os resíduos também passam por um moinho de facas que diminuiu o tamanho de partícula, o que é essencial na etapa de secagem, já que aumenta a superfície de contato e consequentemente favorece as trocas térmicas e de massa.

O processo industrial da secagem se da por meio de um secador de tambor rotativo, que recebe OPW previamente prensada a frio para remoção de óleos essenciais. Ar aquecido é bombeado no secador e aquece e volatiliza umidade da biomassa, em um processo de transferência de calor e massa simultâneos.

A OPW seca é peletizada por meio de máquinas extrusoras, que reduzem pela prensagem ainda mais a umidade de 12% para 8% (CAVICHIOLI, 2010). O procedimento de secagem aumenta a densidade e a durabilidade do produto, facilitando o

transporte e armazenamento. A figura 2.3 mostra o processo industrial de obtenção do farelo de polpa cítrica da indústria Citrosuco.

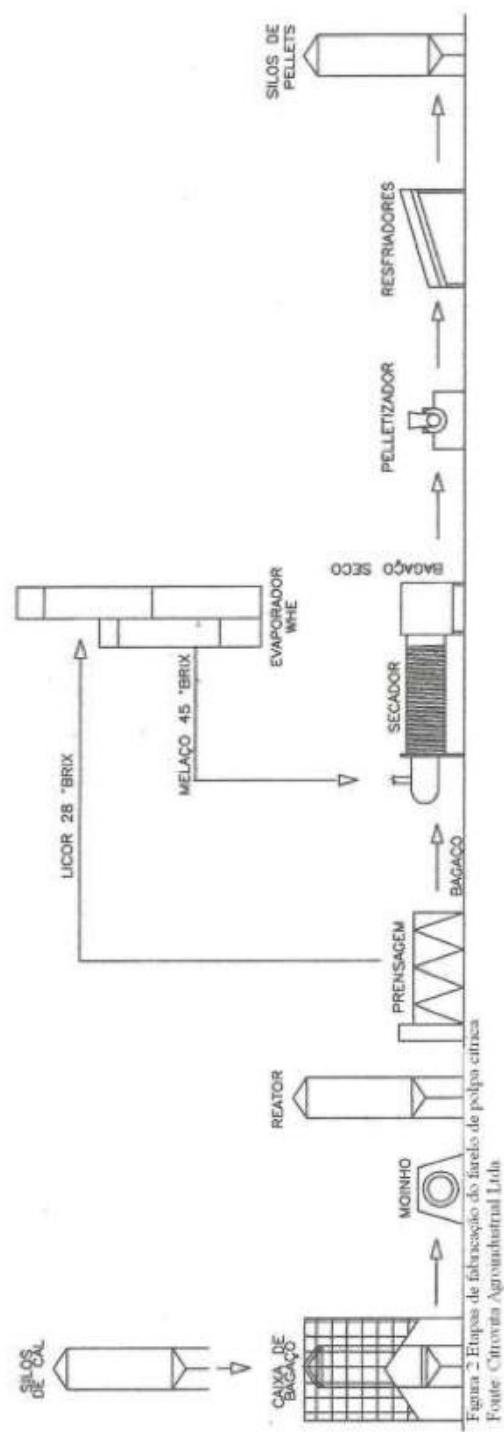


Figura 2. Etapas de fabricação do farelo de polpa cítrica

Fonte: Citroval Agroindustrial Ltda

Figura 2.3. Etapas do processo de fabricação do Farelo de Polpa cítrica. Fonte: Indústria Citrosuco

## 2.2.2 Parâmetros da Secagem

Diversos parâmetros são usados para dimensionar e otimizar o processo de secagem de biomassa. Primeiramente, a moagem do resíduo da laranja é essencial para padronização do tamanho de partícula e aumento da superfície de contato. A temperatura de secagem e a velocidade do ar também são importantes, sendo a primeira mais relevante. O estudo de BENEVIDES (2015) mostra que um aumento de 10% na temperatura de secagem diminui em 1,15% a umidade, enquanto o mesmo aumento na velocidade do ar diminui 0,25%.

Outra consideração é a distribuição do tempo de residência (DTR). Nem todas as partículas são iguais e estão sujeitas a condições iguais dentro do secador. Apesar do planejamento, é fato que no moedor a biomassa pode sair com tamanhos diferentes, algumas partículas podem ficar presas em alguma parte do equipamento, podem se aglomerar e alterar a característica de partícula para qual o secador foi dimensionado, alterando seu tempo de residência, entre outros problemas operacionais. Dessa forma, conhecendo a DTR de um processo, pode-se prever as consequências desses problemas e melhor caracterizar o escoamento no meio (CAVICHIOLI, 2015).

O tempo de residência em si está relacionado com o dimensionamento do secador, no caso do secador rotativo, o diâmetro e o comprimento. Esse parâmetro é dado pela razão entre o volume do reator e a vazão volumétrica.

Finalmente, a umidade é essencial nos cálculos de dimensionamento e projeto de secadores. A representação em base seca, ou seja massa de água por massa de ar seco, permite o uso da carta psicrométrica e suas relações. Dadas duas propriedades psicrométricas da mistura ar/água (como por exemplo temperatura de bulbo seco/molhado condição de saturação, umidade absoluta, etc.) e a pressão atmosférica, pode-se determinar todas as demais. A Figura 2.4 mostra uma carta psicrométrica.

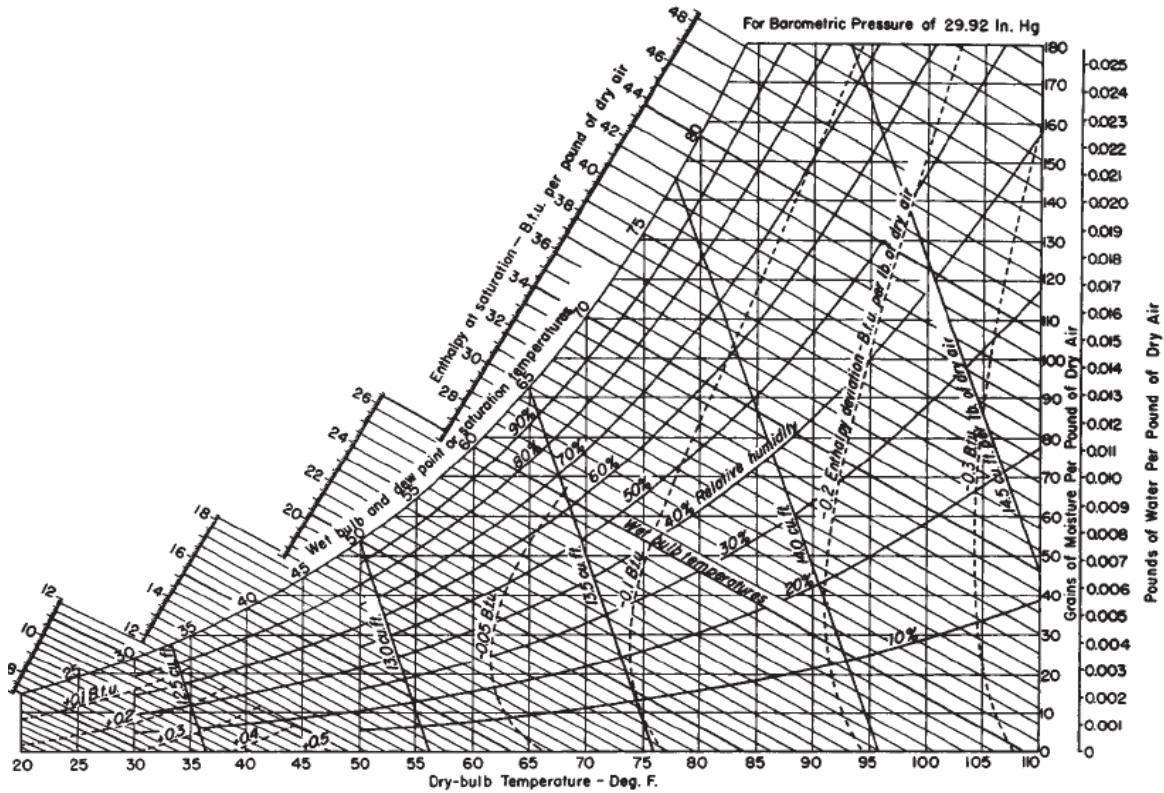


Figura 2.4 Carta psicrométrica para temperaturas médias.

Fonte: PERRY; GREEN, (1997)

### 2.2.3 Cinética da Secagem

A secagem envolve simultaneamente a transferência de calor e de massa. No caso de OPW, envolve a passagem de água de um sólido úmido para o ar de secagem. A movimentação da umidade do interior do material é regido por mecanismos de difusão líquida e térmica (MARTINAZZO, 2007). FOUST *et al.*, (1982) descrevem o processo de secagem apresentando um comportamento dividido em fases para a umidade do sólido em função do tempo, representado na Figura 2.5 e a taxa de secagem em função da umidade, na Figura 2.6.

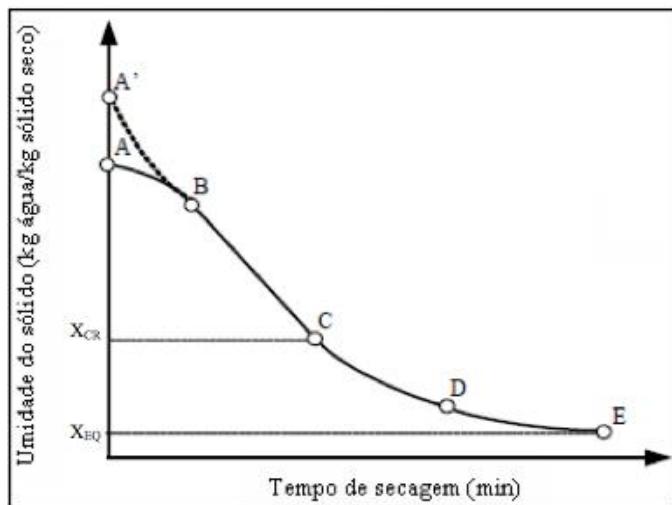


Figura 2.5 Curva experimental de cinética de secagem. Fonte: PERAZZINI (2011)

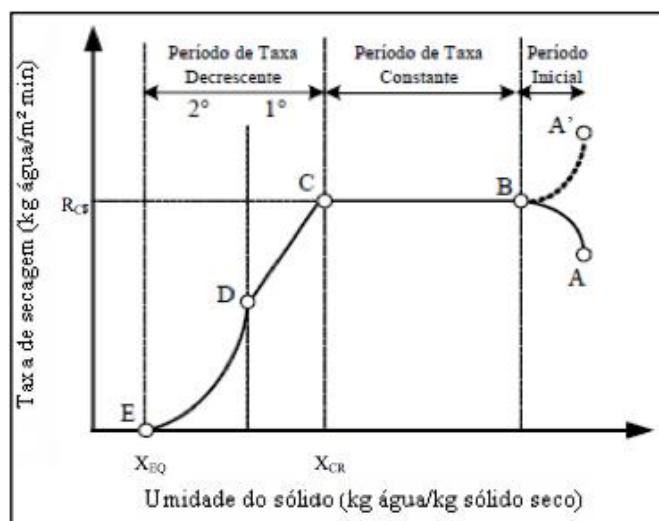


Figura 2.6 Curva experimental de taxa de secagem. Fonte: PERAZZINI (2011)

Nas duas imagens, os trechos A-B e A'B representam o período inicial no qual as temperaturas das fases entram em equilíbrio; o sólido se aquece e sua superfície fica saturada de umidade, enquanto o gás absorve energia do sólido. O trecho B-C é o período no qual a taxa de secagem é constante; nesse período a superfície do sólido encontra-se saturada com líquido, então não há limitações de transferência de massa já que a água migra do interior do sólido tão rápido quanto é evaporada; o mecanismo dominante é a convecção. Na parte C-D, o sólido atinge o grau de umidade crítica ( $X_{cr}$ ), o que significa que a partir deste ponto sua superfície não é mais coberta de líquido e aumenta de temperatura; a taxa de secagem diminui pois a transferência de massa de água do interior do sólido para a superfície é menor que a evaporação da mesma. Por fim, o trecho D-E é o

segundo período de taxa decrescente, finalizado quando o sólido atinge a umidade de equilíbrio.

Geralmente os modelos são baseados na Lei de Fick, e relacionam o conteúdo médio de umidade com o tempo de secagem (CRANK, 1975). Nesses modelos, o coeficiente de difusão e a energia de ativação são obtidos por testes nos quais a massa do material a ser secado é medida em função do tempo. A hipótese é que o gradiente de temperatura não é considerado e que a transferência de umidade se dá apenas pela diferença de concentração de líquido. Para uma placa infinita de largura L com transferência de umidade em uma direção (y) a equação diferencial (2.1) fica:

$$\frac{\partial X_s}{\partial t} = D \frac{\partial X_s^2}{\partial y^2} \quad (2.1)$$

Na qual  $X_s$  é a umidade do sólido,  $D$  é o coeficiente de difusão,  $y$  é a distância do centro da placa na coordenada  $y$  e  $t$  é o tempo de secagem.

Assumindo o coeficiente de difusão como uma difusividade efetiva (Def), têm-se o modelo difusional (2.2) representado como:

$$X_R = \frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ -\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D e f t}{4L^2} \right] \quad (2.2)$$

onde  $X_R$  é o teor de umidade do produto no tempo  $t$  (g H<sub>2</sub>O/ g sol. seco min)  $X_0$  e  $X_{eq}$  é o teor de umidade inicial e na condição de equilíbrio (g H<sub>2</sub>O/ g sol. seco), respectivamente.

Essa cinética pode ser descrita por diversos modelos empíricos e semi-empíricos (MADAMBA, 2003). A partir dessa solução geral, pode-se estimar os casos de secagem em que a constante de secagem depende do tempo com determinadas condições de contorno, tais como o modelo semi-empírico de PAIGE (1949) (2.3) :

$$X_R = \exp(-kt^n) \quad (2.3)$$

Em que  $k$  é a constante de secagem (min<sup>-1</sup>) e  $t$  é o tempo de secagem, (min).

### 2.3 Pirólise

Biomassa pode ser convertida em energia através de processos térmicos, biológicos e físicos (BRIDGWATER, 2004). Quando o objetivo é o beneficiamento energético, a produção de bio-óleo e outras frações relacionadas (biocarvão e gases) é uma opção. Essa

produção pode ser atingida por meio de vários processos termoquímicos, a saber: combustão, gaseificação, pirólise, entre outros (BASU, 2013).

A combustão é a principal e mais antiga utilização energética de biomassa, representando cerca de 90% da energia produzida de biomassa. Ela consiste em uma reação exotérmica entre oxigênio e o carbono da biomassa, gerando água, gás carbônico e calor (BASU, 2013, tradução livre). Do ponto de vista ambiental, esse produz mais impactos ambientais que o processo de pirólise.

Gaseificação converte combustíveis sólidos, líquidos e gasosos em gases, principalmente gás de síntese. Essa mudança de estado é desejada para aumentar o poder calorífico do combustível. Ela envolve o aumento da proporção (H/C) do combustível, além da remoção de oxigênio (BASU, 2013).

Já a pirólise é um processo de beneficiamento energético de um combustível por meio de reações químicas complexas em ambiente isento total ou parcialmente de oxigênio. Ela transforma grandes moléculas de hidrocarbonetos em moléculas menores. O produto principal depende do tipo de pirólise realizada, mas abrange: um resíduo sólido rico em carbono, também chamado de biocarvão; frações voláteis líquidas (bio-óleo) e gasosas (gás de síntese, metano).

Durante a pirólise ocorrem múltiplas reações paralelas e concorrentes, como isomerização, polimerização, craqueamento, coqueificação, entre outros. Tamanha é a complexidade que o processo não é muito bem compreendido na literatura e apresenta grandes variações dependendo das condições de processo, cuja temperatura gira em torno de 300-600 °C (BENEVIDES, 2015). Um esquema simplificado da pirólise é apresentado pela equação (2.4):



Pirólise também pode ser conduzida em outros meios não inertes, sendo então chamada de pirólise hídrica (utiliza água) e hidropirólise (utiliza gás hidrogênio). Esses meios específicos são na produção de químicos (BASU 2013).

LAM *et al.* (2016) estudou a pirólise de diversos resíduos de frutas, como banana, laranja e manga. A pirólise desses resíduos ocorre em torno de 400 °C e produz voláteis que podem ser recuperados como bio-óleo e bio-gás além de biocarvão, demonstrando um grande potencial de aproveitamento.

### 2.3.1 Tipos de Processo

Existem três tipos principais de pirólise: rápida, lenta e suave, também chamada de torrefação. A classificação do tipo de pirólise pode ser feita pela taxa de aquecimento utilizada (BASTISTA JÚNIOR, RONYDES 2017) e, consequentemente, pelo tempo de residência.

Na pirólise rápida produz-se principalmente combustível líquido, chamado de bio-óleo. O tempo de residência é relativamente bem reduzido, próximo de segundos. Esse tempo é importante pois quanto maior a residência no reator mais reações secundárias as frações voláteis sofrem, tornando-se gás ou carvão. As condições operacionais variam, mas a temperatura máxima deve ser menor que 650°C se o produto de interesse é o bio-óleo. Quando o gás é o produto de interesse, a temperatura máxima pode ser de até 1.000 °C (BASU 2013).

Na pirólise lenta, gás e biocarvão são produzidos. Considera-se pirólise lenta se o tempo que se leva aquecendo o meio até a temperatura de pirólise ultrapassa o tempo que se permanece nessa temperatura (BASU 2013). Temperaturas mais baixas e longos tempos de residência favorecem a formação de carvão, enquanto a pirólise rápida ocorre sob altas taxas de aquecimento. O tempo de residência gira em torno de minutos, podendo chegar a horas. É uma técnica muito antiga e utilizada para produzir carvão a partir da madeira em fornos de argila na antiguidade.

Na torrefação, a biomassa é aquecida entre 230 e 300 °C, produzindo principalmente ácido acético e metanol (BASU, 2013). Apesar da separação, todas as frações (bio-óleo, carvão e gases) são produzidos nos diferentes tipos de pirólise.

Também vale mencionar um quarto tipo de pirólise, a pirólise ultrarrápida. Nesse tipo de pirólise são combinadas altas taxas de aquecimento, partículas de diâmetro pequeno (<2mm) e baixos tempos de residência (<2s), e uma temperatura em torno de 650°C. Esse processo foi desenvolvido na University of Western Ontario, e consegue atingir rendimentos de líquido de até 90%. Nele, é combinado o poder de alta troca térmica do reator de leito fluidizado com um gás inerte em alta velocidade, o que inibe reações secundárias de conversão de bio-óleo nos demais produtos.

### 2.3.2 Equipamentos

Os reatores mais utilizados no processo de conversão da biomassa são leito fixo, leito fluidizado (borbulhante e circulante), ciclones, cone rotativo, reator de prato rotativo,

reator de vórtice, reator de pirólise a vácuo e o leito de jorro (MESA-PÉREZ *et al.*, 2004). Cada tipo de reator apresenta uma vantagem e característica operacional diferente, mas o mais utilizado é o de leito fluidizado (FERNANDEZ-AKARREGI *et al.*, 2013).

Os reatores mais comuns na pirólise rápida de biomassa são o reator de leito fluidizado borbulhante e circulante (CUI & GRACE, 2007; DE SOUZA-SANTOS, 2010; BRIDGWATER, 2012). Daw *et al.*, (2016) reportou que existem três fatores determinantes na conversão de biomassa na pirólise rápida nestes tipos de reatores: taxa de aquecimento e temperatura máxima; distribuição do tempo de residência no reator; distribuição do tempo de residência do contato gás-sólido dos vapores liberados da biomassa.

Devido a esses requerimentos, entende-se por que o reator de leito fluidizado é o mais utilizado na pirólise. Geralmente o material sólido inerte é a areia, responsável pela troca de calor com a biomassa. O fluxo de gás intenso busca uma mistura perfeita entre o meio inerte e a biomassa, de forma a homogeneizar a temperatura e a taxa de aquecimento por toda a biomassa. Além disso, pode-se controlar o tempo de residência de acordo com o desejado por meio da vazão do gás inerte. BASU (2013) reportou também que o *scale-up* desses reatores é relativamente simples.

Existem diferentes configurações para os reatores de pirólise rápida, mas geralmente eles são projetados para utilizar os produtos (gás ou carvão) para aquecer o gás de arraste e o sólido inerte, sendo neste caso um processo autotérmico. Após o reator, encontram-se ciclones para separar o particulado (carvão, biomassa não reagida, material inerte arrastado). A figura 2.7 mostra um reator de leito fluidizado borbulhante

60

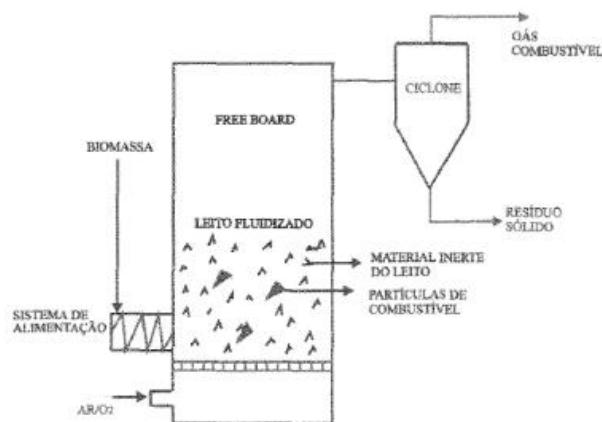


Figura 2.7 Reator de leito fluidizado borbulhante  
Fonte: (CORTEZ, LORA E GÓMEZ, 2008)

### 2.3.3 Parâmetros da Pirólise

Os principais pontos que definem o processo de pirólise de biomassa são:

- reator de pirólise;
- características da biomassa;
- taxa de aquecimento;
- temperatura Final;
- tempo de residência; e
- composição do gás de arraste.

Como as partículas de biomassa geralmente possuem elevada umidade, as características cinéticas da reação de pirólise podem ser limitadas pela transferência de massa da umidade do interior das partículas para sua parte externa; dito isso, o ideal é que se pirolise partículas pequenas para que se possa obter o máximo dos processos de transferência de calor e massa. Partículas pequenas, além de possuírem maior superfície de contato, possuem uma transferência de massa de umidade interna superior e não limitante ao processo de transferência de calor.

Além disso, as diferentes partes constituintes da biomassa (lignina, celulose e hemicelulose) possuem diferentes faixas de temperatura de degradação, bem como cinéticas específicas que resultam em rendimentos diferentes dos principais produtos (carvão, gás e óleo) para cada uma destas partes. Há também biomassas que possuem componentes específicos em grande quantidade em sua constituição, como a pectina na laranja, chegando a possuir mais de 20% deste componente (BENEVIDES, 2015). Dito isso, determinar as características da biomassa é essencial para propor modelos e dimensionar os equipamentos da reação de pirólise.

KUMAR and PRATT (1996) reportaram que a pirólise da celulose se inicia na faixa de 275-350°C, da hemicelulose em 150-350°C e da lignina na faixa de 250-500°C. Segundo Basu (2013) , a pirólise da hemicelulose produz mais gás e menos carvão e bio-óleo do que a da celulose. De acordo com ROCHA *et al.*, (2004) os materiais ligninocelulósicos possuem temperatura de início de pirólise em uma faixa mais alta, pois são uma mistura de macromoléculas que se degradam de maneira complexa, com múltiplas reações paralelas, consecutivas e competitivas, além de seus produtos reagirem entre si por meio de reações secundárias.

Quando se objetiva maximizar o rendimento do bio-óleo, a temperatura de pirólise deve ser em torno de 500 °C (BASU, 2013), o tempo de residência em torno de 0,1 a 2,0 segundos e a taxa de aquecimento elevada em torno de 1.000 °C/s. Esses fatores dependem da biomassa e da cinética de devolatilação da mesma, então vários modelos cinéticos foram propostos para pirólise e previsão dos rendimentos dos produtos de biomassa, o que será abordado mais adiante.

Para que se evitem as reações secundárias de conversão do bio-óleo nos demais produtos da pirólise, é necessário fazer um resfriamento rápido. Essas reações secundárias são mais relevantes conforme maiores as partículas pirolisadas (BASU, 2013), devido ao aquecimento lento do interior. Além disso, o biocarvão formado funciona como um catalisador para essas reações secundárias (BASU, 2013) o que reforça a necessidade de realizar a pirólise com um baixo tempo de residência caso a fração volátil seja o objetivo. Segundo Rocha *et al.* (2004) pode-se obter bio-óleo primário, ou seja, que não sofreu devolatilação nos outros produtos da pirólise, a partir da pirólise rápida de biomassa, em quantidades entre 55% e 80% em peso da biomassa alimentada.

#### 2.3.4 Cinética da Pirólise

Alguns estudos (BENEVIDES 2015; MARTINI 2009) foram realizados no intuito de averiguar o comportamento do bagaço durante a pirólise. Os trabalhos parecem convergir no sentido de etapas do processo de pirólise. Inicialmente há perda de massa relacionada a volatilização da umidade restante; esse processo foi descrito como físico por CHEN *et al.*, (2013), logo não é adequadamente descrito por modelos cinéticos. Em seguida, uma perda de massa acentuada relacionada a perda de hemicelulose, seguida da celulose. Esse mecanismo faz sentido com o grupo que os rejeitos de laranja fazem parte; fibras em geral possuem celuloses encapsuladas por hemicelulose e cercadas por lignina, esta ultima que não apresenta nenhum pico de degradação. Apesar do aparente comportamento previsível, todas as reações de conversão desses componentes acontecem simultaneamente e concorrem entre si, contribuindo para a complexidade do processo.

Vários modelos cinéticos foram propostos para descrever a pirólise, contudo (LAM *et al.*, 2016) diz que não há um consenso quanto ao modelo dominante. Em geral, os modelos apresentam a degradação de biomassa com relação as suas classes de produtos, ou seja, carvão, gás e óleo. É adotada uma expressão de taxa de primeira ordem para cada um dos produtos, conforme as equações (2.5) , (2.6), (2.7) e (2.8):

$$\frac{dm_B(t)}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)m_B(t) \quad (2.5)$$

$$\frac{dm_G(t)}{dt} = (k_1)m_B(t) \quad (2.6)$$

$$\frac{dm_{Ch}(t)}{dt} = (k_2)m_B(t) \quad (2.7)$$

$$\frac{dm_{BO}(t)}{dt} = (k_3)m_B(t) \quad (2.8)$$

onde as constantes de velocidade k são obtidas pela equação de Ahrenius (2.9):

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (2.9)$$

onde  $A_i$  é o fator pré-exponencial do produto i (i=gás, carvão e bio-óleo),  $E_i$  é a energia de ativação do componente i, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

No entanto, como cada biomassa possui uma composição diferente, esse uso de um modelo de conversão em produtos é limitado a biomassa que fosse testada. No intuito de corrigir esses erros, KOUFOPANOS, MASCHIO e LUCCHESI (1989), propuseram um modelo de conversão de partículas finas (menores que 1 mm) como a soma das taxas de conversão dos seus componentes principais, lignina, celulose e hemicelulose, propondo também um modelo cinético de primeira ordem seguindo a equação de Arhenius, obtendo bons resultados. Desse modo, seria possível prever os produtos de pirólise conhecendo as proporções dos componentes.

### 2.3.5 Produtos e Aplicações

Segundo ROCHA *et al.*, (2004), pirólise é o processo de oxidação-redução no qual parte da biomassa é reduzida a carbono, enquanto outra é oxidada e hidrolisada dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Esses produtos primários combinam-se para dar moléculas mais complexas tais como ésteres, produtos poliméricos, gases, entre outros.

O bio-óleo é formado por uma mistura de compostos com diferentes propriedades físicas como polaridade e solubilidade, englobando ácidos carboxílicos, fenóis, etc. A Figura 2.8 mostra os principais produtos da pirólise e sua origem de biomassa.

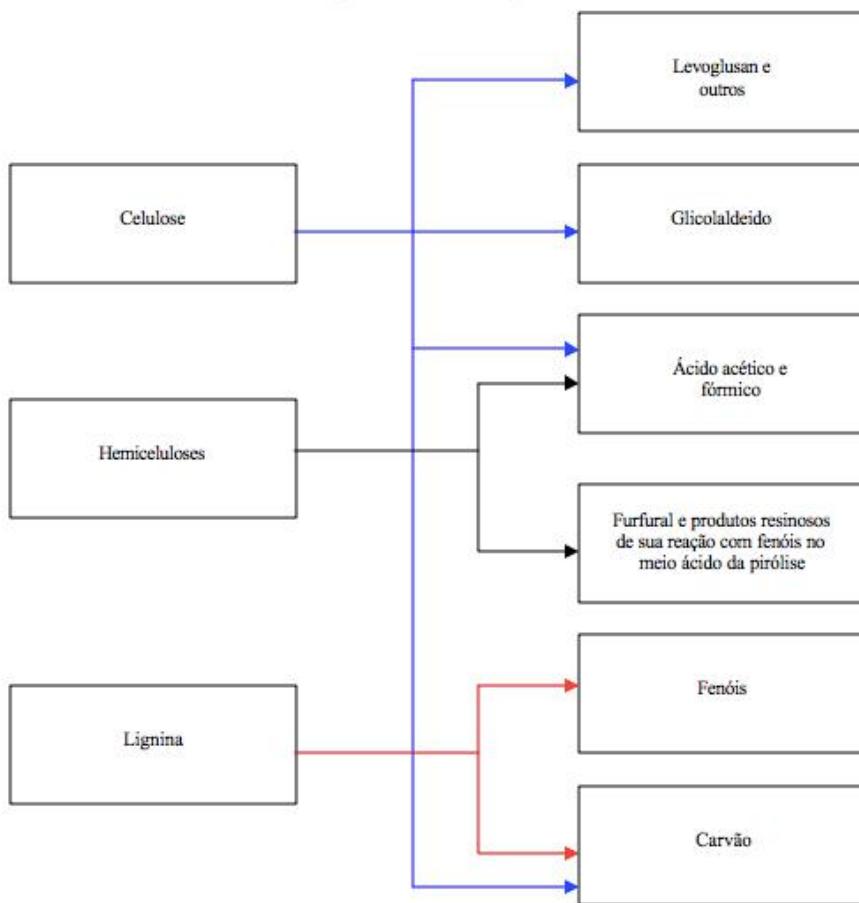


Figura 2.8 principais produtos da pirólise. Fonte: ROCHA *et al.* (2004)

Os gases produzidos pela pirólise incluem CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em sua composição, mas também estão presentes etano, propano, butano entre outros (MARTINI, 2009). Esses gases possuem poder calorífico considerável, e podem ser usados no próprio processo para aquecer o gás de arraste ou secar a biomassa. Também pode ser usado como gás de síntese, muito usado na fabricação de amônia.

O carvão oriundo do processo pirolítico também pode ser usado para aquecer o meio inerte (no caso do reator de leito fluidizado) de maneira a viabilizar o processo. Além disso, pode ser usado em caldeiras ou como adsorvente em outras aplicações industriais.

O bio-óleo, quando não refinado, contém características bem inferiores (poder calorífico menor, densidade maior, viscosidade relativamente alta, pode polimerizar) aos outros óleos combustíveis (BASU, 2013). Contudo, algumas empresas já procuraram solucionar esse problema e são capazes de destilar frações com alto poder calorífico do bio-óleo, como gasolina e biodiesel. Devido as características semelhantes a do petróleo, o bio-óleo pode ser inserido na atual cadeia de refino sem muitas modificações, sendo isso um estímulo para a priorização desse produto.

Várias empresas estão atuando no ramo da pirólise de biomassa e de outros materiais indicando que deve haver viabilidade no processo. Em 2017, a Citrosuco lançou um desafio focado no reaproveitamento inteligente da biomassa de laranja. A empresa apontou que lida com 4 milhões de toneladas de laranja por safra, ressaltando que reconhece o grande potencial energético dos resíduos do seu processamento (CITROSUCO, 2017). A campeã do desafio foi a startup ZEG, que desenvolveu um sistema de pirólise ultrarrápida da biomassa, volatilizando-a quase totalmente. Segundo a empresa, a Flash Dissociation System (FDS™) pode gerar energia elétrica ou vapor de forma distribuída em módulos de diferentes potências. O processo funciona em um reator de pirólise que opera a uma temperatura superior a 1.000 °C, produzindo apenas a fração gasosa e um pouco de carvão. A capacidade é de 50 toneladas por dia de resíduo, sendo capaz de processar qualquer biomassa. Os equipamentos utilizam 10% do gás produzido no próprio processo e o restante, que não pode ser armazenado, pode ser utilizado em turbinas ou em um ciclo de vapor comum para gerar energia. As figuras 2.9 e 2.10 mostram trechos da apresentação da empresa, explicando mais sobre o processo.



Figura 2.9. Detalhes do reator e produtos gerados pela pirólise ultrarrápida da ZEG ambiental

## Desintegração Instantânea de Resíduos

ZEG

FDS – Flash Dissociation System

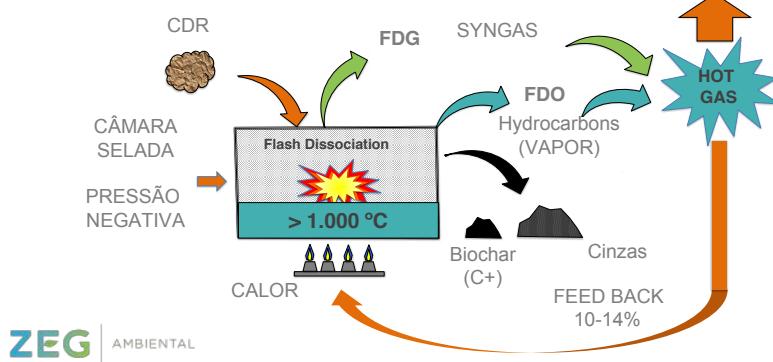


Figura 2.10. Detalhes do processo reacional da pirólise ultrarrápida da ZEG ambiental

### 3 METODOLOGIA

Com base na literatura revisada e no objetivo central do trabalho foi proposto um fluxograma para o processo de beneficiamento energético dos resíduos do suco de laranja, apresentado na figura 3.1. De forma semelhante ao processo industrial atual, OPW é moída e passa por um processo de extração de óleos essenciais, que são vendidos como subprodutos. O sólido úmido entra em um secador tambor rotativo para condicionamento para a próxima etapa: a pirólise. Do reator de pirólise saem os três produtos principais: gases não condensáveis, bio-óleo e biocarvão. A possibilidade de recirculação dos gases não condensáveis e carvão foi estudada, tanto para atingir as temperaturas do reator de pirólise quanto para o secador.

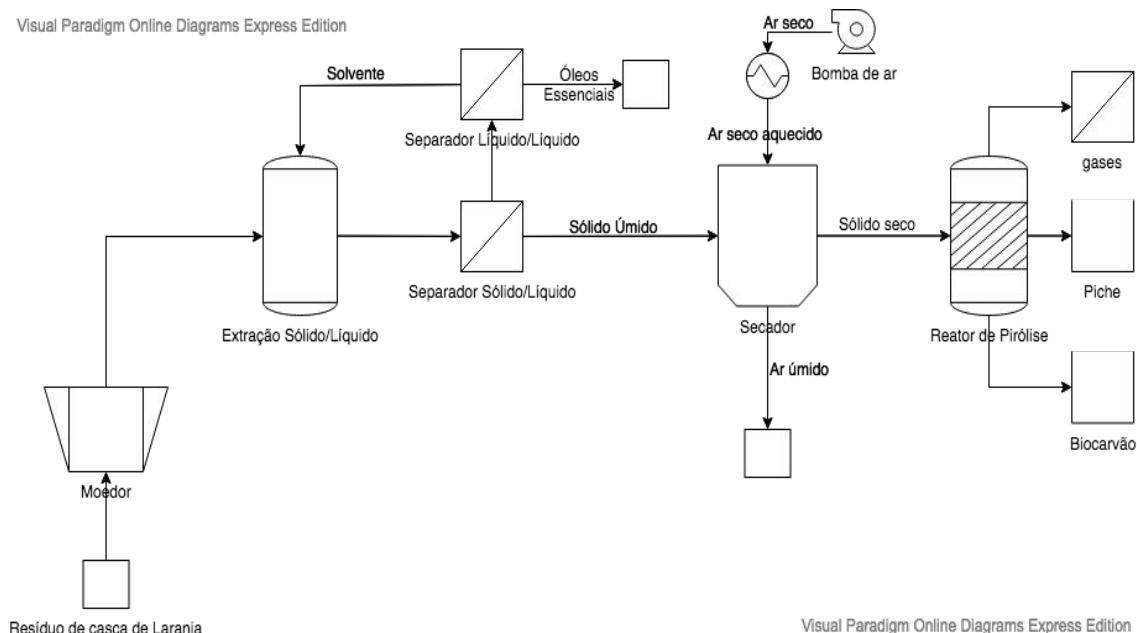


Figura 3.1. Fluxograma Proposto de Pirólise de resíduos da indústria de laranja.

#### 3.1 Secagem

A Tabela 3.1 resume os principais parâmetros operacionais discutidos nesta etapa e a literatura usada para cada um:

Tabela 3.1 Resumo dos principais parâmetros abordados, seus símbolos e a literatura utilizada na etapa da secagem

Parâmetro	Equação	Literatura utilizada
Taxa de Secagem	$\frac{dX}{dt} = \text{inclinação} = \frac{r_D \cdot A_s}{m_s}$	FIORENTIN <i>et al.</i> (2011)
Área de Secagem	$A_s = \frac{6 \cdot f}{\psi \cdot d_p}$	LUZ <i>et al.</i> (2006)
Umidade do gás	$UA = \frac{0,6219 \cdot P_v}{P_{atm} - P_v}$	KEENAN e KEYES (1936)
Vazão do gás	$r_D A = W_G (Y_s - Y_e)$	PERRY e GREEN (1997)
Potência demandada	$Pot = 2,7210^{-5} Q P$	PERRY e GREEN (1997)

Foi utilizado o *software* Excel para realizar os cálculos relacionados ao procedimento de secagem e estimação de parâmetros. Foi elaborada uma planilha de simulação valendo-se de dados experimentais de pesquisas e da indústria de suco de laranja para a simulação do procedimento de secagem de OPW.

A planilha utiliza dados do artigo de FIORENTIN *et al.* (2011) que fornece os valores da taxa de secagem do bagaço de laranja para estimar a taxa de secagem industrial. Para isso, são necessários dados de *input* das dimensões do secador, da densidade em base seca, das umidades de entrada e de saída, do diâmetro da partícula da biomassa, umidade do ar de entrada, temperatura do ar de entrada, pressão atmosférica e vazão mássica total de biomassa.

Com as informações de *input*, a planilha determina principalmente a taxa e a área de secagem e a vazão de gás em base seca do caso industrial.

Para a quantidade de biomassa a ser secada foram utilizados os dados do processo de secagem da Citrosuco reportados por CAVICHIOLI (2015). Segundo o autor, seca-se 26.372,09 kg de água por hora durante a safra de uma OPW, cuja umidade média em base seca é 0,685. O secador é da marca Gumaco, com frequência de rotação de 4,0 rpm e dimensões de 24 metros de comprimento e 4 metros de diâmetro. A secagem é feita em torno de 1200 °C no processo industrial da indústria de suco de laranja, com uma vazão de ar de 40.350 kg h<sup>-1</sup>, consumindo 28.509.125,02 kJ de energia. Essa temperatura é bem elevada, mas como o tempo de residência médio do bagaço é de 30 min não há tempo suficiente para ocorrer combustão do bagaço. A umidade de saída de objetivo foi de 0,14 (base seca). O autor também analisa as densidades de OPW (tanto úmido quanto seco) que foram utilizadas na simulação.

A Figura 3.2 mostra um fluxograma do processo de secagem de OPW que será simulado nas planilhas. O ar em temperatura ambiente é primeiro ventilado para um

aquecedor, que eleva a temperatura do fluido para a temperatura de secagem. A biomassa entra em paralelo com o ar em um secador do tipo tambor rotativo, dimensionado para levá-la a umidade desejada para a próxima etapa, a pirólise. Foi considerado que o gás sai saturado de umidade do secador, que é o projetado industrialmente, segundo CAVICHOLO (2015).

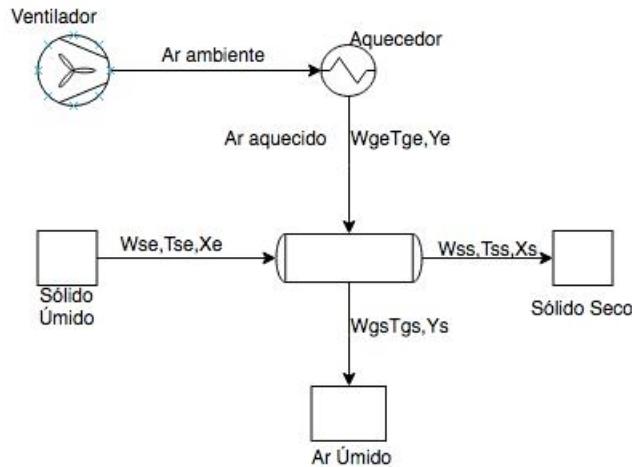


Figura 3.2 Fluxograma detalhado do processo de secagem proposto  
Para determinar as equações do processo, foi realizado um balanço de massa da umidade para a fase sólida (3.1), que fica:

$$\frac{d(m_s X)}{dt} = W_{SE} X_E - W_{SS} X_S - r_D A \quad (3.1)$$

onde  $m_s$  é a massa de sólido,  $X$  é a umidade do sólido base seca (massa de umidade por massa de sólido seco),  $t$  é o tempo de secagem,  $W$  é a vazão mássica em base seca,  $r_D$  é a taxa de secagem (massa/tempo.área<sup>-1</sup>),  $A$  é a área de secagem. O primeiro subscrito s representa o sólido e o segundo subscrito E e S entrada e saída respectivamente.

Para o ar de secagem, o balanço de massa fica (3.2):

$$\frac{d(m_g Y)}{dt} = W_{GS} Y_S - W_{GE} Y_E - r_D A \quad (3.2)$$

onde  $m_g$  é a massa de gás,  $Y$  é a umidade do gás (massa de umidade por massa de gás seco), e os demais parâmetros são iguais ao do balanço do sólido.

Para o caso estacionário não há acúmulo, ou seja, a taxa é igual a zero. Além disso, podemos considerar que as vazões mássicas em base seca de entrada e saída são iguais. O balanço de massa fica então (3.3):

$$r_D A = W_G (Y_S - Y_E) = W_S (X_E - X_S) \quad (3.3)$$

Os dados da taxa de secagem,  $r_D$ , foram obtidos do trabalho de FIORENTIN *et al.*, (2011). Nesse trabalho foi analisada a cinética de secagem do resíduo industrial da laranja, em um procedimento batelada a temperatura e velocidade de ar constantes. Vários modelos cinéticos foram testados, e o que obteve maior correlação (mais próxima de 1) foi o modelo de PAIGE (1949), já detalhado na revisão bibliográfica na seção 2.2.3. De posse dos parâmetros do modelo, as curvas de secagem em diferentes temperaturas foram linearizadas no intervalo de umidade de interesse (0,68 - 0,14).

Foi considerado então que a inclinação dessas retas representaria uma constante vezes a taxa de secagem, dada pela relação (3.4):

$$\frac{dX}{dt} = \text{inclinação} = \frac{r_D \cdot A_s}{m_s} \quad (3.4)$$

onde X é a umidade relativa em base seca ( $\text{gH}_2\text{O/g sólido seco}$ ), r é a taxa de secagem na temperatura analisada ( $\text{g/min.cm}^{-2}$ ),  $A_s$  é a área de secagem do experimento ( $\text{cm}^2$ ) e  $m_s$  é a massa de sólido seco (g).

Como a área de secagem e a massa foram fornecidas, foi possível então calcular a taxa de secagem  $r_D$  para as diversas temperaturas analisadas no artigo e usar essas taxas para comparar com o caso industrial.

Para essa comparação, foi necessário estimar a área superficial de secagem da biomassa. O procedimento foi feito de acordo com o usado por LUZ *et al.*, (2006), onde foi analisada a secagem de farelo de soja em secador rotativo, de acordo com a equação 3.5:

$$A_s = \frac{6.f}{\psi \cdot d_p} \quad (3.5)$$

sendo  $d_p$  o diâmetro da partícula em metros, f a fração volumétrica que é definida como relação entre o volume de farelo e o volume do secador e  $\psi$ , a esfericidade da partícula que pode ser estimada conforme Geankoplis (1993):

$$\psi = \frac{1}{10^{1.82(1-\varepsilon)}} \quad (3.6)$$

A fração de vazios,  $\varepsilon$ , foi calculada pela equação:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{sec}} - V_s}{V_{\text{sec}}} \quad (3.7)$$

O volume de sólido,  $V_s$ , foi calculado como pela equação:

$$V_s = \frac{W_s \cdot t_r}{\rho_s} \quad (3.8)$$

Onde  $W_s$  é a vazão de sólido seco ( $\text{kg/min}$ ),  $\rho_s$  é a densidade aparente do sólido seco ( $\text{kg/m}^3$ ) e  $t_r$  (min) é calculado pela fórmula:

$$t_r = \frac{0,19L}{N^{0,9}DS} \quad (3.9)$$

Onde L é o comprimento do secador (m), N é a velocidade de rotação (rpm), D é o diâmetro (m) e S é a inclinação (m/m).

Combinando agora a taxa de secagem  $r_d$  obtida pelo artigo e a área industrial de secagem ( $A_i$ ), pode-se comparar essa taxa  $r_d \cdot A_i$  com o objetivo da secagem, pela relação:

$$r_d \cdot A_i = W_s(X_e - X_s) \quad (3.10)$$

Onde  $X_e$  e  $X_s$  são as umidades de entrada e saída do sólido na base seca, respectivamente. Essa relação é válida para o caso contínuo e deriva do balanço de massa diferencial do sólido em um secador sólido-gas.

Da mesma forma, podemos pelo balanço de massa do gás em um secador contínuo podemos chegar na relação:

$$r_d \cdot A_i = W_g(Y_s - Y_e) \quad (3.11)$$

Onde  $W_g$  é a vazão de gás de secagem (g/min) e  $Y_s$  e  $Y_e$  são a umidade de saída e entrada do gás na base seca, respectivamente. O conhecimento da taxa e das umidades nos permite chegar ao valor de vazão que o ventilador terá que exercer no processo, podendo também estimar valores de potência. A relação usada para encontrar a potência foi (PERRY; GREEN, 1997):

$$Pot = 2,7210^{-5}QP \quad (3.12)$$

onde  $Pot$  é a potência em  $Kw$ ,  $Q$  é a vazão em  $m^3/h$  e  $P$  é a pressão exercida pelo ventilador, em  $cm\ H_2O$ .

Já para as umidades de entrada e saída do ar de secagem foram usadas correlações psicrométricas, assumindo que o ar sai saturado do secador.

Os cálculos das propriedades do ar foram feitos nas unidades do Sistema Internacional, de acordo com as equações psicrométricas apresentadas no ASAE Standards D271.2 DEC94 (1998). O uso de correlações foi preferido com o intuito de evitar erros de aproximações que acontecem quando a carta psicrométrica é usada. A pressão de vapor da água de saturação foi encontrada pela seguinte relação, adaptado de KEENAN e KEYES (1936):

$$\ln \frac{P_s}{R} = \frac{A+B*T_{bs}+C*T_{bs}^2+D*T_{bs}^3+E*T_{bs}^4}{F*T_{bs}-G*T_{bs}^2} \quad (3.13)$$

para  $273,16 \leq T_{bs} \leq 533,16$ , onde  $P_s$  é a pressão de vapor da água (Pa),  $T_{bs}$  é a temperatura de bulbo seco (K) e  $A, B, C, D, E, F, G, R$  são constantes, a saber:

$$R = 22.105.649,25;$$

$$A = -27.405,526;$$

$$B = 97,5413;$$

$$C = -0,146244;$$

$$D = 0,12558 \times 10^{-3};$$

$$E = -0,48502 \times 10^{-7};$$

$$F = 4,34903;$$

$$G = 0,39381 \times 10^{-2};$$

De posse da pressão de vapor da água, pode-se calcular a umidade absoluta por meio da equação:

$$UA = \frac{0,6219 * P_v}{P_{atm} - P_v} \quad (3.14)$$

para  $255,38 \leq T_{bs} \leq 533,16$  e  $P_v < P_{atm}$ , onde  $P_v$  é a pressão parcial do vapor de água no ar (Pa) e  $P_{atm}$  é a pressão atmosférica local (Pa).

Para determinar a vazão volumétrica do ar foi necessário o volume específico, calculado pela correlação adaptada de De Sousa e Silva (2014):

$$V_{esp} = \frac{287,05 T(1+1,6078UA)}{P_{atm}} \quad (3.15)$$

Onde  $V_{esp}$  é o volume específico ( $m^3/kg$ ) e  $T$  é a temperatura em Kelvin (K).

Finalmente, para avaliar o calor fornecido ao gás para alcançar a temperatura do processo, foi calculada a entalpia dos gases de entrada e saída do secador, pela seguinte correlação, também obtida de DE SOUSA E SILVA (2014):

$$H = 1,006(T - 273,15) + UA(2501 + 1,775(T - 273,15)) \quad (3.16)$$

Onde  $H$  é entalpia do gás de secagem (kJ/kg),  $T$  é a temperatura do gás (K) e  $UA$  é a umidade em base seca (g umidade/g gás seco).

O calor trocado foi calculado pela equação 3.17:

$$Q_{aq} = W_g(H_E - H_{amb}) \quad (3.17)$$

Onde  $Q_{aq}$  é o calor trocado (kJ/h),  $H_E$  é a entalpia de saída do trocador (kJ/kg) e  $H_{amb}$  é a entalpia ambiente (kJ/kg).

A planilha do Excel permite que o usuário entre com os parâmetros industriais a serem analisados, como tamanho da partícula, dimensões do secador e vazão da biomassa.

### 3.2 Pirólise

A Tabela 3.2 resume os principais parâmetros operacionais discutidos nesta etapa e a literatura usada para cada um:

Tabela 3.2 Resumo dos principais parâmetros abordados, seus símbolos e a literatura utilizada na etapa da pirólise

Parâmetro	Símbolo	Literatura utilizada
Constantes Cinéticas	$u \frac{dm_B(t)}{dx} = -(k_1 + k_2 + k_3)m_B(t)$	ALVAREZ <i>et al.</i> , (2018)
Poder Calorífico dos Produtos	(3.25)	ÖZYUĞURAN <i>et al.</i> , (2017)
Aproveitamento Energético	$\eta = \frac{HHV_p}{HHV_b} 100$	Negro <i>et al.</i> (2018)
Calor para Aquecer N <sub>2</sub>	$Q_{N_2} = m \cdot cp \cdot \Delta T$	PERRY e GREEN (1997)

Após a secagem a OPW seca é encaminhada para o reator de pirólise, que foi modelado seguindo hipóteses simplificadoras, a saber:

- operação em regime permanente sem acúmulo de massa no reator;
- o modelo do reator foi considerado unidimensional na direção axial;
- o gás de arraste é inerte e com escoamento empistonado;
- as partículas de biomassa possuem diâmetro pequeno o suficiente para aquecer imediatamente a temperatura de operação (reator isotérmico);
- o tamanho das partículas é constante ao longo do reator;
- a biomassa se devolatiliza em três produtos sem reações secundárias;
- o tempo de residência da biomassa e do gás de arraste coincidem e são iguais a um tempo de residência médio;
- ao final do reator 99% da biomassa é convertida em produtos;
- não há perdas de energia;

Quanto a modelagem cinética, foi adotado o modelo de conversão em produtos (bio-óleo, carvão e gás) da pirólise da biomassa, discutido na seção 2.3. A equação 2.1 da taxa de consumo de biomassa foi modificada para representar o consumo ao longo do reator. Com as modificações, fica:

$$u \frac{dm_B(t)}{dx} = -(k_1 + k_2 + k_3)m_B(t) \quad (3.18)$$

Onde x é a distância axial no reator, u é a velocidade média da biomassa no reator e as demais já foram descritas. O cálculo de u é feito pela relação:

$$u = \frac{L}{\tau_r} \quad (3.19)$$

onde L é o comprimento axial do reator e  $\tau_r$  é o tempo de residência médio no reator, dado pelo volume do reator dividido pela vazão volumétrica do gás inerte:

$$\tau_r = \frac{V_R}{Q_{N_2}} \quad (3.20)$$

As mesmas modificações foram feitas para as taxas dos produtos. Como está sendo considerado o reator isotérmico, a constante de velocidade  $k$  pode ser considerada constante no comprimento do reator. A forma integrada das equações diferenciais fica:

$$m_B(x) = \exp\left(-(k_1 + k_2 + k_3)\frac{x}{u}\right) m_0 \quad (3.21)$$

$$m_i(x) = \frac{k_i m_0}{(k_1 + k_2 + k_3)} \left(1 - \exp\left(-(k_1 + k_2 + k_3)\frac{x}{u}\right)\right) \quad (3.22)$$

onde o subscrito  $i$  representa, respectivamente, os produtos de pirólise: gás(1), carvão(2) e óleo(3). Os demais parâmetros já foram definidos.

Foram coletados os dados experimentais do trabalho de ALVAREZ *et al.*, (2018), no qual foi estudada a pirólise rápida de OPW em processo contínuo em um *spout bed reactor*. A Figura 3.3 mostra a configuração usada no estudo. O reator utilizado possui elevadas taxas de transferência de calor e massa e baixos tempos de residência, podendo evitar as reações secundárias de degradação do bio-óleo, atingindo maiores frações de produto do mesmo. Essa característica do reator *spout bed* é atribuída ao rápido movimento cíclico do sólido inerte, que permite o tratamento de partículas maiores e irregulares quando comparado a reatores usados com a mesma finalidade, como o de leito fluidizado. A capacidade de processamento máxima do reator é de 200 g/h. O autor determinou as frações percentuais de produtos, representados na figura 3.4, para a pirólise em diferentes temperaturas, a saber: 425 °C; 500 °C e 600 °C.

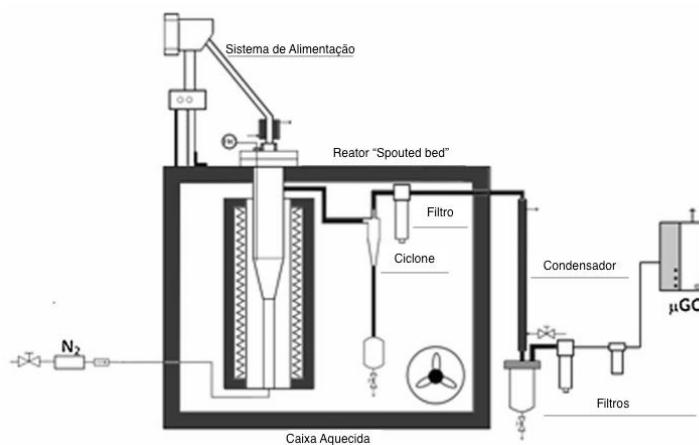


Figura 3.3 Diagrama de pirólise de bancada. Adaptado de ALVAREZ *et al.* (2018)

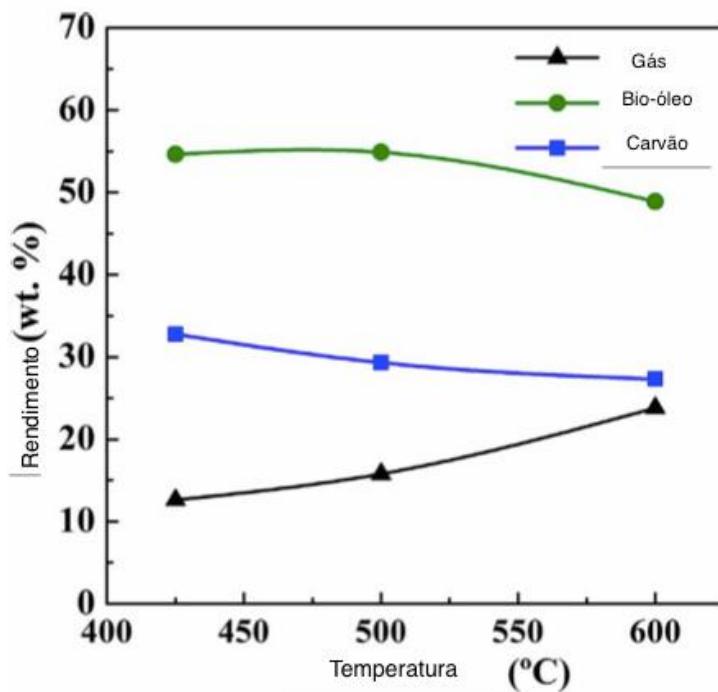


Figura 3.4 Efeito da Temperatura nos rendimentos em fração mássica de gás, bio-óleo e carvão da pirólise rápida da laranja. Adaptado de ALVAREZ *et al.* (2018)

Os dados de rendimento (massa %) de produtos do artigo foram usados para determinar as constantes de tempo de cada produto ( $k_i$ ), para as três temperaturas estudadas. As considerações feitas foram que ao final do comprimento do reator estudado (43 cm) 99% da biomassa teria reagido, ou seja  $m_B(43) = 0,01m_0$ .

A vazão de inerte foi fornecida e as dimensões do reator foram obtidas de outro trabalho do mesmo autor (LOPEZ *et al.*, 2017) que foram usadas para calcular o volume do reator e assim chegar ao tempo de residência pela equação 3.20.

Foi utilizado o SOLVER do Excel para realizar os cálculos das constantes  $k_i$ . Primeiro, como estimativa inicial para esses valores, foram usados os dados da Figura 3.5 (KAUSHAL & ABEDI, 2010) que representa as energias de ativação e fatores pré-exponenciais para pirólise genérica de madeira a temperatura de 500°C. Então ajustaram-se esses valores pelo seguinte procedimento:

- Na interface do SOLVER, solicitou-se que se ajustasse a célula de proporção do bio-óleo no produto na distância final ( $x=43$ ) para a proporção encontrada no trabalho de Alvarez *et al.*, (2018), por meio da mudança das células das constantes de velocidade ( $k_i$ ) sujeitas as restrições: proporção de carvão igual a proporção de carvão final e proporção de gás igual a proporção de gás final;

- Com esse resultado, partiu-se para o ajuste do valor da biomassa na distância final; solicitou-se o ajuste da célula de fração percentual de biomassa para o valor de 1, mudando as células das constantes de velocidade ( $k_i$ ) sujeitas as mesmas restrições da etapa anterior.

Reação	$A_i (s^{-1})$	$E_i (kJ kmol^{-1})$
1	$1,43 \times 10^4$	88.000
2	$4,12 \times 10^6$	112.000
3	$7,37 \times 10^5$	106.000
4	$3,66 \times 10^4$	75.000
5	3,615	32.000

Figura 3.5 Parâmetros cinéticos de pirólise de madeira a 500 °C (KAUSHAL & ABEDI, 2010)

A Figura 3.6 mostra a interface do SOLVER para o primeiro ajuste, na temperatura de 425 °C.

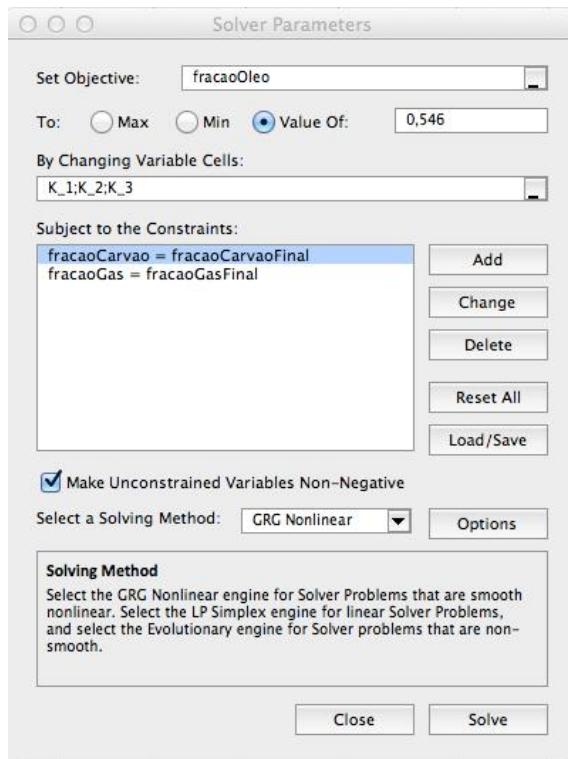


Figura 3.6 Ajuste de parâmetros no solver

O procedimento foi repetido para cada temperatura (425 °C, 500 °C e 600 °C) do estudo de ALVAREZ *et al.*, (2018), alterando apenas as condições iniciais de constante

para as encontradas na temperatura anterior; além disso as proporções dos produtos foram devidamente ajustadas para refletir as proporções em cada temperatura do trabalho estudado.

Após a determinação dos parâmetros cinéticos, estes foram usados para determinar o tempo de reação para a pirólise de biomassa por meio de uma pequena modificação na equação 3.22:

$$m_i(t) = \frac{k_i m_0}{(k_1+k_2+k_3)} (1 - \exp(-(k_1 + k_2 + k_3)t)) \quad (3.23)$$

onde  $\frac{x}{u}$  foi substituído por t, o tempo de reação em segundos.

A análise dos produtos foi feita de maneira a determinar o poder calorífico (MJ/kg) da mistura, ou seja, a soma do poder calorífico dos produtos individuais ponderados pelo percentuais de massa. Para isso, foi adota uma base de massa de biomassa e as frações obtidas de produto.

Para a fração gasosa, foi verificado que a composição dos gases muda com o tempo, o que consequentemente altera seu poder calorífico, que foi de 2,9; 4,9 e 8,5 MJ/m<sup>3</sup> para as temperaturas estudadas, em ordem crescente. ALVAREZ *et al.*, (2018) estudou essa composição, o que permitiu determinar a massa molar média da mistura nas diferentes temperaturas, ponderando as massas molares individuais pela composição. Esse valor foi usado para determinar o número de mol adotando-se uma base mássica. Foi considerado que os gases formam uma mistura perfeita, aplicando a lei dos gases ideais para descobrir o volume, pela equação 3.24:

$$V = \frac{nRT}{P} \quad (3.24)$$

De posse do volume para uma base mássica, foi possível converter o dado de poder calorífico fornecido (m<sup>3</sup>) para base mássica (kg) e assim melhor avaliar o aproveitamento energético dessa fração de produto.

Para o bio-óleo, foi decidido calcular o poder calorífico com base na análise elementar fornecida pelo artigo de ALVAREZ *et al.*, (2018), disponível na planilha de cálculo. Além disso, foi usada a correlação de ÖZYUĞURAN *et al.*, (2017) para cálculo de poder calorífico de biomassa para estimar esse valor. A correlação é dada pela equação :

$$\text{HHV} = -4,914 + 0,2611N + 0,4114C + 0,6114H + 0,3888S + 0,020970 \quad (3.25)$$

Onde HHV é o poder calorífico superior (MJ/kg) e as letras N,C,H,S e O são as frações mássicas dos respectivos elementos.

Para a fração do carvão, o artigo já fornecia os valores de poder calorífico em base

mássica, então apenas foi adotada uma massa para calcular a energia fornecida. A figura 3.7 fornece dados sobre o poder calorífico do carvão nas diferentes temperaturas estudadas.

	425 °C	500 °C	600 °C
<i>Ultimate analysis (wt%)</i>			
C	71.6	71.8	72.9
H	3.6	2.9	2.6
N	1.8	1.5	1.4
O	14.7	13.9	12.2
<i>Proximate analysis (wt%)</i>			
Volatile matter	23.8	18.9	26.9
Fixed carbon	67.9	71.2	72.2
Ash	8.3	9.9	10.9
HHV (MJ/kg)	26.1	26.8	27.5

Figura 3.7 Propriedades do carvão obtidas por Pirólise de bagaço de laranja a diferentes temperaturas. Adaptado de ALVAREZ *et al.*, (2018).

A eficiência energética química foi analisada para avaliar quanto de energia pode ser recuperada da energia disponível no substrato:

$$\eta = \frac{HHV_p}{HHV_b} 100 \quad (3.26)$$

onde  $\eta$  é a eficiência energética (%),  $HHV_p$  é o poder calorífico da mistura de produtos da pirólise (GJ/kg) e  $HHV_b$  é o poder calorífico de OPW.

O valor de  $HHV_b$  foi fornecido pelo trabalho de ALVAREZ *et al* (2018) é igual a 19,4 MJ/kg.

Finalmente, foi feita uma estimativa da energia gasta no processo de pirólise, calculando a potencia do soprador e o calor para aquecer o gás inerte. A potência do soprador foi calculada de maneira análoga a calculada para a etapa de secagem, ou seja, por meio da equação 3.2. O calor para aquecer o gás inerte foi estimado por meio da fórmula:

$$Q_{N_2} = m \cdot cp \cdot \Delta T \quad (3.27)$$

na qual  $Q_{N_2}$  é o calor cedido para o  $N_2$  para aquecer da temperatura ambiente para a temperatura de operação, ou seja  $\Delta T$  ; m é a massa de  $N_2$  comprimida para operação de uma determinada quantidade de biomassa.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados da etapa da secagem, seguida da modelagem da pirólise.

### 4.1 Secagem

A Figura 4.1 mostra a curva de secagem para a temperatura de 92 °C. A regressão linear no intervalo de interesse de X (0,68-0,14) sugere boa concordância entre os dados ( $R^2 > 0,95$ ).

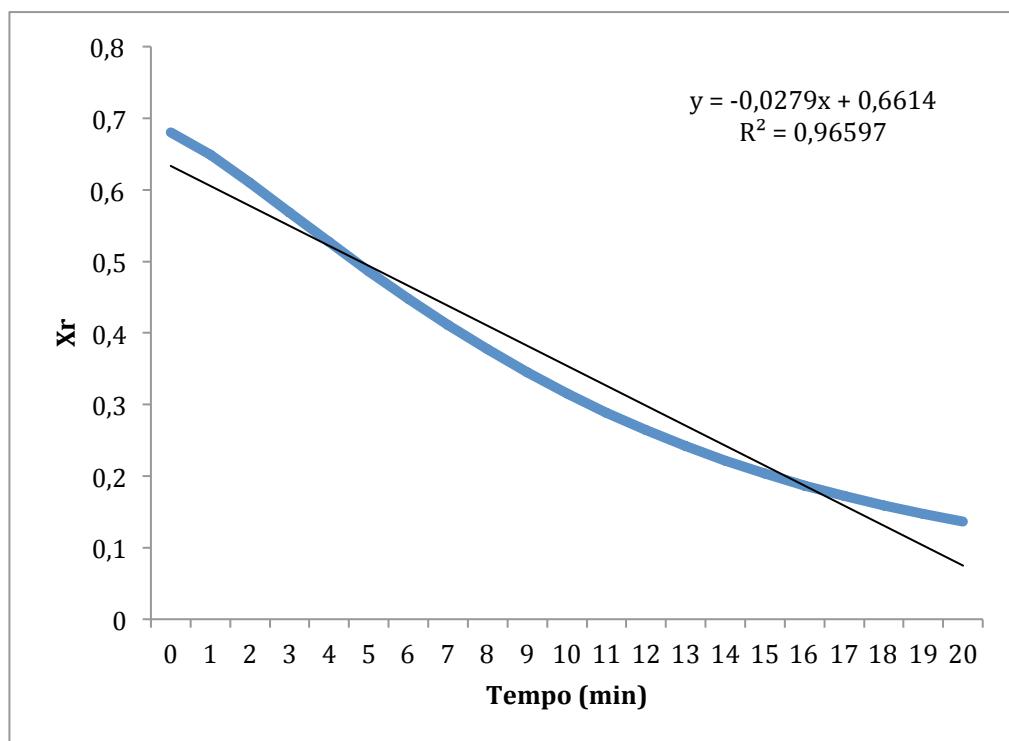


Figura 4.1 Conversão de umidade em função do tempo e ajuste linear.

Os coeficientes lineares aumentam em módulo conforme a temperatura aumenta. Isso significa que a taxa de secagem aumenta com a temperatura. Os coeficientes lineares são, então, utilizados no cálculo da taxa de secagem. A tabela 4.1 mostra a interface do Excel montada para esses cálculos.

Tabela 4.1 Inclinações das retas do ajuste linear e taxa de secagem correspondente para diferentes temperaturas de secagem

Temperatura de Secagem (°C)	Inclinação ajuste linear	$r_d$ (g/min.cm <sup>-2</sup> )
33	-0,0055	0,007221639
41	-0,0080	0,010504202
50	-0,0102	0,013392857
66	-0,0156	0,020483193
80	-0,0200	0,026260504
92	-0,0279	0,036633403

O próximo passo foi a estimar a área de secagem para cálculo da taxa de secagem industrial. Os dados de CAVICHILO (2015) sobre o secador industrial apontaram que este demandaria uma taxa de 26,4 t/h de secagem de água. A tabela 4.2 representa a interface montada para o cálculo da área industrial de secagem, onde foram usadas as equações 3.5 a 3.11.

Como o valor da área industrial é igual para todas as temperaturas, a taxa só depende da inclinação da reta, que aumenta com a temperatura. Assim, as maiores taxas de secagem foram obtidas na maior temperatura estudada, 92°C. Além disso, a comparação das taxas de secagem indicou que essa deverá ser a temperatura de secagem, pois sua taxa (26,25 t/h) foi a que mais se aproximou da taxa demandada. Apesar disso, as demais temperaturas foram testadas nas etapas seguintes, para que se pudesse comparar o gasto energético da secagem.

Tabela 4.2 Interface para cálculo da área de secagem industrial de biomassa. Células com fundo laranja são *inputs* do usuário, fundo cinza são cálculos do Excel e azuis são links para outras planilhas.

Pressão Atmosférica (Pa)	101325
Umidade Relativa Ar (%)	75%
T Ar (Kelvin)	301,15
Ye (gH <sub>2</sub> O/gArSeco)	0,018
Xe (gH <sub>2</sub> O/gSólidoSeco)	0,680
Xs (gH <sub>2</sub> O/gSólidoSeco)	0,140
densidade bagaço seco (kg/m <sup>3</sup> )	120,000
densidade bagaço umido (kg/m <sup>3</sup> )	220,000
WeT(m.seca+m.umida) (t/h)	82,046
WsT(m.seca+m.umida) (t/h)	55,674
diametro de particula (m)	0,002
WeS(m.seca)(t/h)	48,837
rd.A industrial (t/h)	26,372
Pi	3,142
Comprimento do Secador (m)	24,000
Diâmetro do Secador (m)	4,000

<b>Inclinação do Secador (m/m)</b>	0,040
<b>Rotação do Secador (rpm)</b>	4,000
<b>tempo de residência OPW (min)</b>	8,184
<b>massa no secador (t)</b>	399,707
<b>massa no secador (kg)</b>	399706,875
<b>Volume de Sólido no Reator (m<sup>3</sup>)</b>	3330,891
<b>Velocidade do Solido(m/min)</b>	2,932
<b>Volume do secador(m<sup>3</sup>)</b>	301,593
<b>Volume do solid(m<sup>3</sup>)</b>	55,515
<b>E (fracao de vazios)</b>	0,816
<b>F</b>	0,184
<b>PHI (esfericidade)</b>	0,462
<b>Area de secagem (m<sup>2</sup>)</b>	1194,320

A vazão de gás industrial depende das condições da corrente de saída. Como foi assumido que a corrente de gás sairia saturada de umidade, seria necessária apenas mais uma característica da corrente para determinar as propriedades psicrométricas. Foi então estimada a temperatura de saída do gás da secagem a 92 °C para a qual a umidade resultasse em uma vazão próxima a reportada por CAVICHIOLI (2015) (40,35 t/h) usando a equação 3.11. A vazão encontrada foi de 39,56 t/h e a temperatura de saída de 82,5 °C. Esse valor de diferença na temperatura (aproximadamente 10%) é próximo ao valor reportado por LUZ *et al.*, (2006) para a secagem do farelo de soja em secador rotativo indireto. Essa mesma proporção foi usada para encontrar a vazão das demais temperaturas.

Em seguida foi o cálculo da potência necessária para aquecer o gás para a temperatura de trabalho. O valor encontrado foi aproximadamente de 2.627 MJ/h para 92 °C. As demais temperaturas, apesar de menores, possuíram um valor maior de energia requerida. Isso ocorre pois a vazão requerida dessas temperaturas menores é maior, o que aumenta a massa a ser aquecida e, consequentemente, a energia requerida. O valor de energia fornecida por massa de biomassa úmida foi de 32 MJ/t.

Para a potência do ventilador, foi considerada uma eficiência de 0,7 e uma variação de pressão fornecida pelo ventilador de 20 cmH<sub>2</sub>O. A potência requerida para o caso de 92 °C foi de 27 kW, um valor bem diferente do reportado por CAVICHIOLI (1000 kW). O valor de energia fornecida ao ventilador por massa de biomassa úmida foi de 1,18 MJ/t. Provavelmente essa diferença acontece devido as aproximações da correlação usada para calcular a potência (equação 3.12) e aos valores assumidos de eficiência e variação de

pressão exercidas pelo ventilador. Além disso, a energia requerida para a rotação do secador não foi contabilizada, o que contribui para as discrepâncias.

Finalmente, foi avaliada a energia total requerida (para aquecimento do gás de secagem e para operação do ventilador) para o funcionamento da secagem em cada uma das temperaturas estudadas. Os valores estão agrupados na figura 4.2.

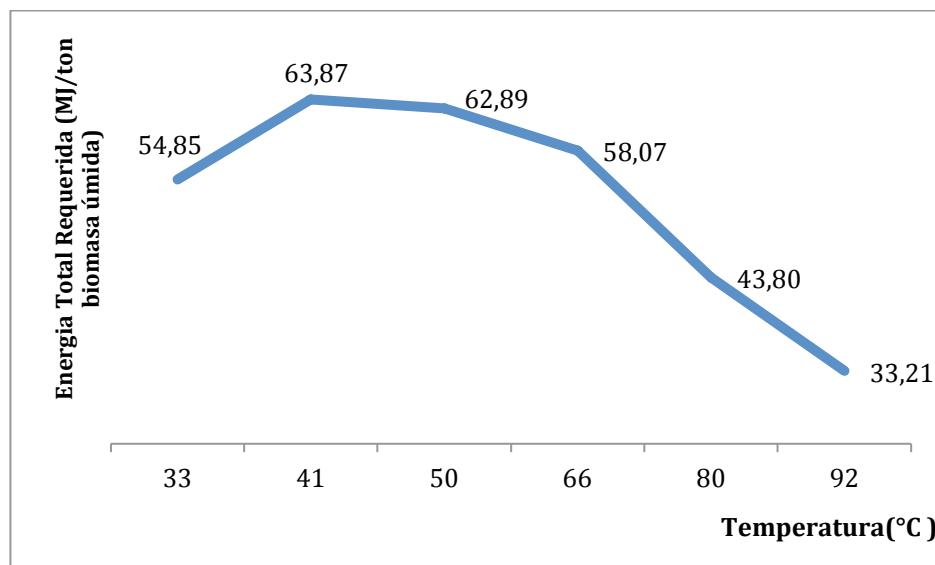


Figura 4.2- Energia requerida para secagem do resíduo de processamento da laranja para diferentes temperaturas

Pode-se notar que a partir de 41°C, o aumento de temperatura leva a valores de energia total requerida menores. Isso ocorre pois, mesmo que a energia por massa requerida seja maior, as vazões são menores, o que leva a menores valores de calor e de potencia requeridos. Contudo, pode-se notar um perfil parabólico entre 33 °C e 92 °C, o que significa que mesmo as vazões menores alcançadas pelo aumento de temperatura não compensam a energia adicional requerida.

## 4.2 Pirólise

As figuras 4.3, 4.4 e 4.5 mostram a pirólise de OPW nas três temperaturas estudadas. Pode-se perceber que o aumento da temperatura causa redução da proporção final de carvão, o que era um efeito esperado.

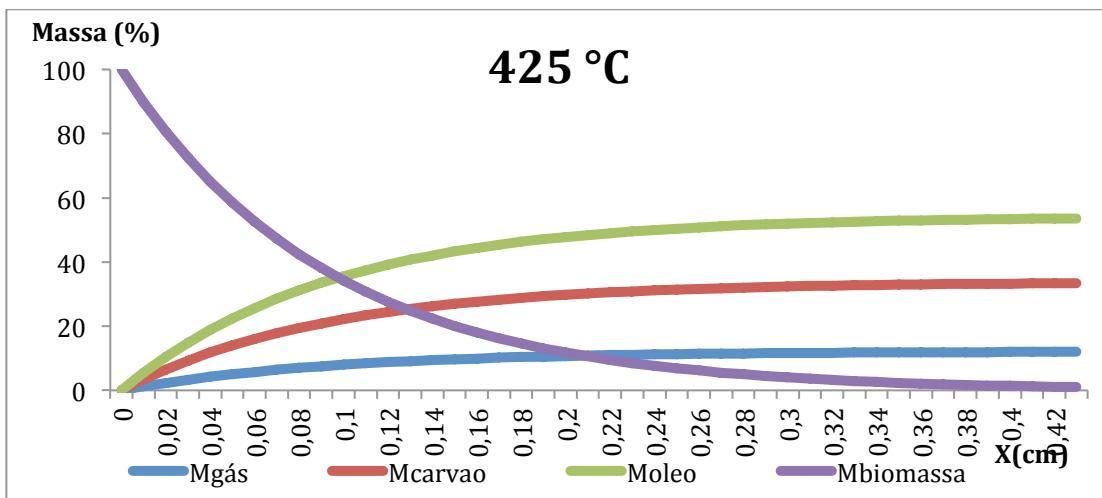


Figura 4.3: Evolução dos percentuais de massa de biomassa e dos produtos de pirólise rápida a 425°C.

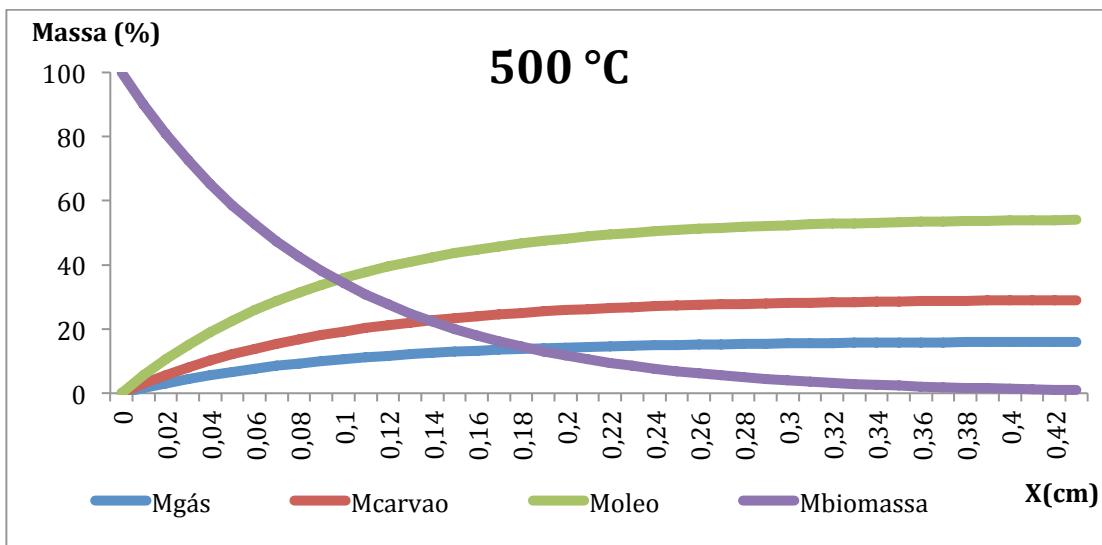


Figura 4.4: Evolução dos percentuais de massa de biomassa e dos produtos de pirólise rápida a 500°C.

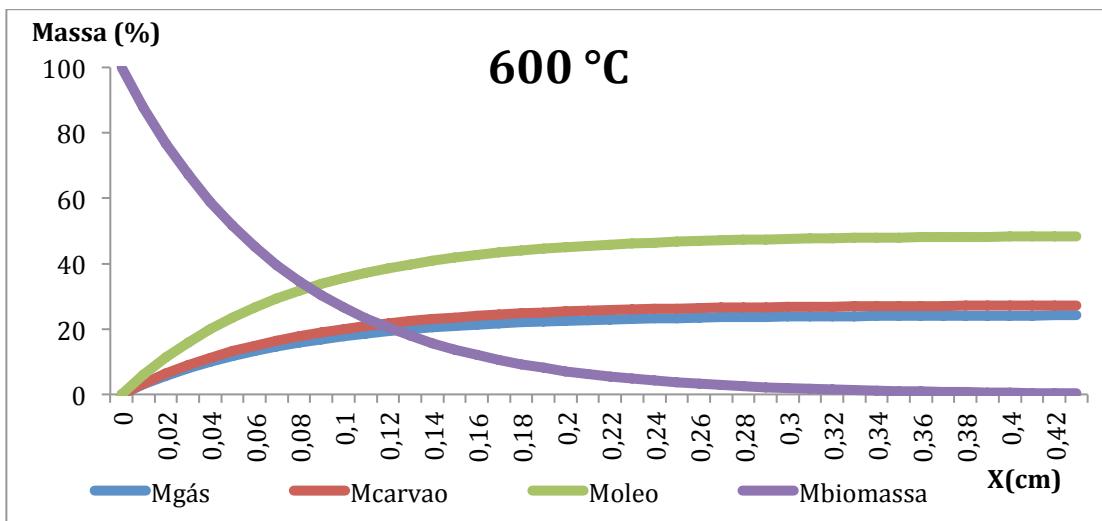


Figura 4.5: Evolução dos percentuais de massa de biomassa e dos produtos de pirólise rápida a 600°C.

A tabela 4.3 reúne as informações das constantes calculadas e inclui as constantes usadas como referência para o chute inicial. Como podemos notar, as constantes  $k_i$  ficaram bem próximas as de Kaushal, Priyanka & Abedi, Jalal. (2010) o que indica boas concordâncias entre os modelos propostos e a realidade. As constantes  $k_1$  e  $k_2$ , de formação do gás e do carvão, respectivamente, são relativamente mais elevadas na biomassa da laranja. Isso foi reportado por Alvarez *et al.*, (2018) como consequência da presença de pectina. A decomposição térmica de pectina leva a altas frações de gases como CO e CO<sub>2</sub> e carvões.

Tabela 4.3 Valores das constantes cinéticas de pirólise de resíduo de processamento de laranja para gás(1) carvão(2) e bio-óleo(3) em diferentes temperaturas e comparação com literatura (madeira).

	<b>425 °C</b>	<b>500 °C</b>	<b>600 °C</b>	<b>Kaushal e Abedi, 2010</b>
$k_1$ (1/min)	1,603	2,138	3,010	0,963
$k_2$ (1/min)	4,463	3,875	3,387	3,013
$k_3$ (1/min)	7,163	7,216	6,147	6,619

Os valores das constantes permitem a previsão da conversão de biomassa em produtos para as condições operacionais, bem como o tempo requerido para o processo. O tempo para a conversão de biomassa presumida (99 %) foi de 0,35 s em média, o que está de acordo com o tempo reportado por ALVAREZ *et al.*, (2017).

Esse tempo permitiu calcular o volume mínimo de um reator que processaria o bagaço da etapa de secagem por meio da pirólise rápida. Foi considerado que o reator industrial teria que ter um volume ocupado de no máximo 67 % para se assemelhar ao volume máximo ocupado do reator de ALVAREZ *et al.*, (2018). Assim, o volume mínimo encontrado para o reator foi de 60 L, processando 14 kg/s de biomassa seca a um tempo de reação de 0,35 s.

A seguir foi avaliado o poder calorífico de cada produto da pirólise, com o objetivo de determinar a eficiência energética. O artigo de estudo forneceu o poder calorífico do gás como MJ/m<sup>3</sup>, ou seja, fez-se necessária a determinação da densidade da mistura gasosa para se calcular o valor de energia em MJ/kg. Usando de base a massa pirolisada no artigo (50g) e a equações gases ideias, chegou a um valor de volume e, depois, poder calorífico para cada uma das temperaturas de operação, resumidas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Poderes Caloríficos Superiores dos gases não condensáveis da pirólise de resíduo de laranja a diferentes temperaturas.

	<b>425 °C</b>	<b>500 °C</b>	<b>600 °C</b>
<b>HHV (MJ/kg)</b>	4,118	8,039	19,217

Percebe-se o aumento do poder calorífico dos gases com a temperatura, o que faz sentido, já que a fração volumétrica de compostos com bom poder calorífico, como hidrogênio, metano, e hidrocarbonetos leves, aumenta devido a devolatização mais intensa (ALVAREZ *et al.*, 2018).

Os valores de poder calorífico do carvão foram fornecidos em base mássica então puderam ser usados diretamente, para a mesma base dos gases, 50g.

Por ultimo, calculou-se o poder calorífico superior por meio da correlação de ÖZYUĞURAN *et al.*, (2017). A média dos resultados foram comparados com valores da literatura na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Poderes Caloríficos Superiores do bio-óleo da pirólise de resíduo de laranja a diferentes temperaturas.

	<b>Média Dados Calculados</b>	<b>Negro <i>et al.</i>, (2017)</b>	<b>Martini (2009)</b>
<b>HHV (MJ/kg)</b>	15,455	15,05	16,7

Pode-se perceber uma boa aproximação entre os valores da literatura e os valores obtidos pela correlação de ÖZYUĞURAN *et al.*, (2017), indicando que esse é um bom método de avaliação de poder calorífico de biomassas.

Finalmente, pode ser calculado o valor de poder calorífico da mistura, ponderando as massas das frações de produtos da pirólise em relação a uma massa de referencia. Os valores encontrados estão na tabela 4.6. Também são avaliadas as eficiências energéticas por meio da equação 3.26, tomando como base o poder calorífico do bagaço de laranja seco (19,4 MJ/kg).

Tabela 4.6: Poderes Caloríficos Superiores dos produtos ponderados no peso da pirólise de resíduo de laranja a diferentes temperaturas e suas eficiências energéticas

	<b>425 °C</b>	<b>500 °C</b>	<b>600 °C</b>
<b>HHV produtos (MJ/kg)</b>	17,28	17,78	19,74
<b>Eficiência (%)</b>	89,08	91,66	101,77

Os valores de eficiência altos são um indicativo de viabilidade do aproveitamento energético do bagaço de laranja. Na temperatura de 600°C foi encontrada um valor de HHV superior ao do bagaço da laranja, provavelmente fruto das aproximações da correlação de ÖZYUĞURAN *et al.*, (2017) e da consideração de gás ideal para a fração não condensável.

Em seguida foi feito o cálculo da energia gasta no processo. A potência do soprador foi calculada de maneira análoga a potência do ventilador da etapa de secagem. A vazão de operação do artigo foi de 7 L/min o que demanda uma potência de 3,3 W considerando 70% de eficiência. Isso significa uma demanda de  $2.10^{-4}$  MJ/kg de biomassa.

O calor para aquecer o gás foi calculado usando um valor de  $C_p$  para o  $N_2$  encontrado na literatura (PERRY; GREEN, 1997). Foi então calculado o saldo energético, subtraindo dos poderes caloríficos dos produtos os valores de gastos encontrados. A Tabela 4.7 resume o saldo energético da pirólise de biomassa.

Tabela 4.7: Saldo energético do processo de pirólise de resíduo de laranja

	425 °C	500 °C	600 °C
HHV produtos (MJ/kg)	17,28	17,78	19,74
Requerimentos do Processo MJ/kg biomassa	3,98	4,73	5,73
MJ/kg Biomassa	13,30	13,05	14,01

Pode-se notar que o saldo energético é positivo, o que abre possibilidades de estudos para integração energética dos produtos para as etapas de secagem e de pirólise. De fato, há reatores de pirólise reportados na literatura que utilizam, por exemplo, o produto não condensável para aquecimento do reator de pirólise. Como visto na seção 2.3.5, a empresa ZEG Ambiental realiza um processo de pirólise ultrarrápida que recircula os produtos gasosos para realizar a pirólise de biomassa, ainda gerando um excedente que pode ser utilizado em turbinas ou em caldeiras para gerar energia distribuída.

Esse saldo energético de 13,5 MJ/kg (em média) permite abastecer a cidade do Rio de Janeiro por 5 meses, assumindo que todos os 1,4 milhões de toneladas de OPW seriam pirolisados. Para esse cálculo assume-se que a média de consumo mensal de uma casa é de 300 kWh, e que moram 3 pessoas em média por casa no Rio de Janeiro.

Em Anexo foram incluídas *prints* de tela das etapas da simulação no Excel das principais as etapas do processo.

## 5 CONCLUSÃO

Foi realizado um estudo sobre o aproveitamento de resíduos do processamento industrial do suco de laranja. Foram analisadas as características dessa indústria, seus processos e subprodutos, verificando-se um enorme potencial de aproveitamento. Optou-se pelo aproveitamento pela via da pirólise da biomassa, de maneira a gerar energia a partir de OPW.

Foi proposto um fluxograma para o processo de pirólise, desde o recebimento da matéria-prima úmida até aos produtos da pirólise. No Excel foi organizada uma planilha para simulação do processo de secagem. A planilha permitiu o cálculo de taxas de secagem industriais para uma biomassa, bem com estimativas da área a ser secada. É possível obter as propriedades psicrométricas do ar para que se obtenham os parâmetros operacionais desejados. Estudos da entalpia fornecida ao ar de secagem também são apresentadas, bem como potências de ventiladores. Tudo isso permitiu simular a vazão operacional de secagem de OPW para a síntese de um processo de aproveitamento.

Além disso, a planilha também incluiu uma análise cinética da pirólise rápida de OPW, estimando parâmetros cinéticos e tempo de reação. Com isso, foi possível simular o volume de um reator para o caso industrial. Foi avaliado o poder calorífico dos produtos da pirólise, e verificou-se que há um saldo energético positivo quando são considerados os custos para aquecer o reator de pirólise e comprimir meio inerte. Os valores de poderes caloríficos dos produtos estão de acordo com os dados da literatura. O saldo energético indica a viabilidade energética do processo, indicando uma oportunidade de estudo.

Entende-se que o estudo apresenta limitações, como por exemplo:

- Gastos energéticos para manter o reator aquecido;
- Não linearidade da taxa de secagem;

Dito isso, apresentam-se as sugestões:

- Realizar uma análise de viabilidade econômica para a venda do bio-óleo;
- Propor um sistema de integração energética para aproveitar os produtos da pirólise na etapa de secagem e no próprio reator;
- Propor um sistema de separação para refino das frações com maior valor agregado do bio-óleo;
- Propor um sistema para extração contínua do óleo essencial da casca da laranja

## 6 REFERÊNCIAS

ALVAREZA, JON & HOOSHDERAN, BAHAR & CORTAZAR, MARIA & LOPEZ, GARTZEN & FREIRE, FÁBIO & HAGHSHENASFARD, MASOUD & HOSSEINI, SEYYED HOSSEIN & MARTINOLAZAR. (2018). Valorization of citrus wastes by fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Fuel*. 224. 10.1016/j.fuel.2018.03.028.

ALVAREZ, J., LOPEZ, G., AMUTIO, M., BILBAO, J., & OLAZAR, M. (2014). Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, 128, 162–169. doi:10.1016/j.fuel.2014.02.074

ANEEL – Agencia Nacional de Energia Elétrica. *Atlas de Energia Elétrica* - 2a ed., Brasília: 2005. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/Atlas/download.htm>>. Acesso em: 06 dez. 2019.

AWAN, ALMAS & TSUKAMOTO, JUNKO & TASIC, LJUBICA. (2013). Orange waste as a biomass for 2G-ethanol production using low cost enzymes and co-culture fermentation. *RSC Advances*. 3. 10.1039/C3RA43722A.

BASU, P. *Biomass Gasification and Pyrolysis: practical design and theory*. 2<sup>a</sup>. ed. Burlington: Academic Press, 2013. 365 p.

BENELLI, P. Agregação de valor ao bagaço de laranja (*citrus sinensis* l. osbeck) mediante obtenção de extractos bioativos através de diferentes técnicas de extração. Dissertação (Mestrado em Engenharia de alimentos), Florianópolis, SC, 2010.

BENEVIDES, L.C. *Pirólise do Bagaço de Laranja: Análise Cinética dos Estágios de Secagem e Devolatização*, Tese de Mestrado, São Mateus: Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.

CAVICHOLO, J.R. *Secagem do Bagaço de Laranja em Secador Tipo Flash*, Tese de Mestrado, (Engenharia Agrícola), FEAGRI – UNICAMP, Campinas. SP. 2010.

CELULOSE ONLINE (2016). A Stora Enso em 2015: Concentração em negócios sustentáveis. Disponível em: <<https://www.celuloseonline.com.br/47089-2/>> Acesso em Jan 2020

CHASE, HOWARD & CHONG, CHENG TUNG. (2016). Progress in waste oil to sustainable energy, with emphasis on pyrolysis techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 53. 741–753. 10.1016/j.rser.2015.09.005.

CITROSUCO (2019). Relatório de Sustentabilidade: 2017-2018. Disponível em: <http://www.citrosuco.com.br/sustentabilidade/> Acesso em jan. 2020

Citrus br (2017). Anuario da citricultura. Relatorio. Disponivel em <[http://www.citrusbr.com/revista/dezembro2017/revista\\_citrus\\_1217.pdf](http://www.citrusbr.com/revista/dezembro2017/revista_citrus_1217.pdf)> Acesso em jan.2020

CRANK, J. The mthematics of difusion. 2. ed. Oxford: Clarendon Press, 1975. 414 p.

CRISTÓBAL, JORGE & CALDEIRA, CARLA & CORRADO, SARA & SALA, SERENELLA. (2018). Techno-economic and profitability analysis of food waste biorefineries at European level. *Bioresource Technology*. 259. 10.1016/j.biortech.2018.03.016.

DAW, STUART & WIGGINS, GAVIN & XIONG, QINGANG & RAMIREZ, EMILIO. (2016). Development of a Low-Order Computational Model for Biomass Fast Pyrolysis: Accounting for Particle Residence Time.

DE SOUSA E SILVA, JUAREZ & LOPES, ROBERTO & LOPES, DANIELA & RESENDE, RICARDO. (2014). Princípios básicos de psicometria. 10.13140/2.1.2463.0408.

DE LA TORRE PASCUAL, ISABEL & MARTIN-DOMINGUEZ, VICTOR & ACEDOS, MIGUEL G. & ESTEBAN, JESÚS & SANTOS MAZORRA, VICTORIA & LADERO, MIGUEL. (2019). Utilisation/upgrading of orange peel waste from a biological biorefinery perspective. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 103. 10.1007/s00253-019-09929-2.

DE SOUZA-SANTOS, MARCIO. (2010). Solid Fuels Combustion and Gasification: Modeling, Simulation, and Equipment Operation. 10.1201/9781420047509.

DUPONT, CAPUCINE & CHEN, LI & CANCES, JULIEN & COMMANDRÉ, JEAN-MICHEL & CUOCI, ALBERTO & PIERUCCI, SAURO & RANZI, ELISEO. (2009). Biomass pyrolysis: Kinetic modelling and experimental validation under high temperature and flash heating rate conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 85. 260-267. 10.1016/j.jaat.2008.11.034.

ESPINDOLA, JULIANA DA SILVEIRA. Desenvolvimento de catalisadores a base de HZSM-5 modificada por metais por processo de pirólise rápida. 2014. 199 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

FERNANDEZ-AKARREGI, A.R. & MAKIBAR, JON & LOPEZ, GARTZEN & AMUTIO, MAIDER & OLAZAR, MARTIN. (2013). Design and operation of a conical spouted bed reactor pilot plant (25 kg/h) for biomass fast pyrolysis. *Fuel Processing Technology*. 112. 48-56. 10.1016/j.fuproc.2013.02.022.

FIORENTIN, LEILA & MENON, BRUNA & ALVES, JOÃO & TEREZA, SUELI & BARROS, DAVANTE & PEREIRA, NEHEMIAS & CURTTY, OSWALDO & MOTTA LIMA, OSWALDO & MODENES, APARECIDO. (2011). Análise da secagem do bagaço de laranja em camada fina utilizando modelos semi-teóricos e empíricos. *Engevista*. 14. 10.22409/engevista.v14i1.294.

FIORENTIN, L. D.; MENON B. T.; ALVES J. A., BARROS, S. T. D. DE; PEREIRA, N. C.; MOTTA LIMA, O. C. DA; MODENES, A. N.; Análise de secagem do bagaço de laranja em camada fina utilizando modelos semi-teóricos e empíricos. *Revista Engevista*, v. 14, n. 1, p. 22-23, 2012.

FOUST, A. S. Et al. Princípios das operações unitárias. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982. 670p.

F.R. MARÍN, C. SOLER-RIVAS, O. BENAVENTE-GARCÍA, J. CASTILLO, J.A. PÉREZ ALVAREZ, By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres, *Food Chem.* 100 (2) (2007) 736–741, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.04.040>.

KAUSHAL, PRIYANKA & ABEDI, JALAL. (2010). A simplified model for biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry - J IND ENG CHEM.* 16. 748-755. 10.1016/j.jiec.2010.07.008.

KIM, Y.-M. Pyrolysis and catalytic upgrading of Citrus unshiu peel. 2014. Tese (Departamento de Energia e Engenharia de Sistemas Ambientais), Universidade de Seoul, Coréia do Sul, 2014.

LAM, SU SHIUNG & LIEW, ROCK KEEY & LIM, XIN YI & ANI, FARID & JUSOH, AHMAD. (2016). Fruit waste as feedstock for recovery by pyrolysis technique. *International Biodeterioration & Biodegradation.* 113. 10.1016/j.ibiod.2016.02.021.

LOPEZ, GARTZEN & ALVAREZ, JON & AMUTIO, MAIDER & MKHIZE, N.M. & DANON, B. & GRYP, PERCY & GÖRGENS, J.F. & BILBAO, J. & OLAZAR, MARTIN. (2017). Waste truck-tyre processing by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Energy Conversion and Management.* 142. 523-532. 10.1016/j.enconman.2017.03.051.

MARÍN, F. R; SOLER-RIVAS, C.; BENAVENTE-GARCÍA, O.; CASTILLO, J.; PÉREZ-ALVAREZ, J. A. By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. *Food Chemistry*, v. 100, p. 736–741.

MESA-PÉREZ, J.M., Testes em uma Planta de Pirólise Rápida de Biomassa em Leito Fluidizado: Critérios para sua Otimização. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola), Universidade Federal de Campinas, Campinas, SP, 2004.

ÖZYUĞURAN, AYŞE & YAMAN, SERDAR. (2017). Prediction of Calorific Value of Biomass from Proximate Analysis. *Energy Procedia.* 107. 130-136. 10.1016/j.egypro.2016.12.149.

PERRY, R.H.; GREEN, D., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*.6ed.New York, McGraw-Hill Book Company Inc., 1997.

REZZADORI, KATIA & BENEDETTI, SILVIA. (2009). Proposições para Valorização de Resíduos do Processamento do Suco de Laranja. *Adv Clean Prod.* 1-11. (MIRANDA, 2011)

SÁNCHEZ et al. Fruit residue to ethanol. BioResource, v. 9, p. 1873-1885, 2014.

SHARMA, KAVITA & MAHATO, NEELIMA & CHO, MOO HWAN & LEE, YONG. (2016). Converting citrus wastes into value added products: Economical and environment-friendly approaches. Nutrition. 34. 10.1016/j.nut.2016.09.006.

TUTTOBENE, ROSALENA & AVOLA, GIOVANNI & GRESTA, FABIO & ABBATE, VALERIO. (2009). Industrial Orange Waste as Organic Fertilizer in Durum Wheat. <http://dx.doi.org/10.1051/agro/2009014>. 29. 10.1051/agro/2009014.

USDA (2020). Citrus: World Markets and Trade. Disponível em <<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/citrus.pdf>> Acesso em jan. 2020.

ZEMA, DEMETRIO & CALABRÒ, PAOLO & FOLINO, A & TAMBURINO, VINCENZO & ZAPPIA, G & ZIMBONE, S. (2018). Valorisation of citrus processing waste: A review. Waste Management. 80. 252-273. 10.1016/j.wasman.2018.09.024.

CUI, HEPING & GRACE, JOHN. (2007). Fluidization of Biomass Particles: A Review of Experimental Multiphase Flow Aspects. Chemical Engineering Science. 62. 45-55. 10.1016/j.ces.2006.08.006.

## APÊNDICE - FOTOGRAFIAS DA INTERFACE DESENVOLVIDA NO EXCEL

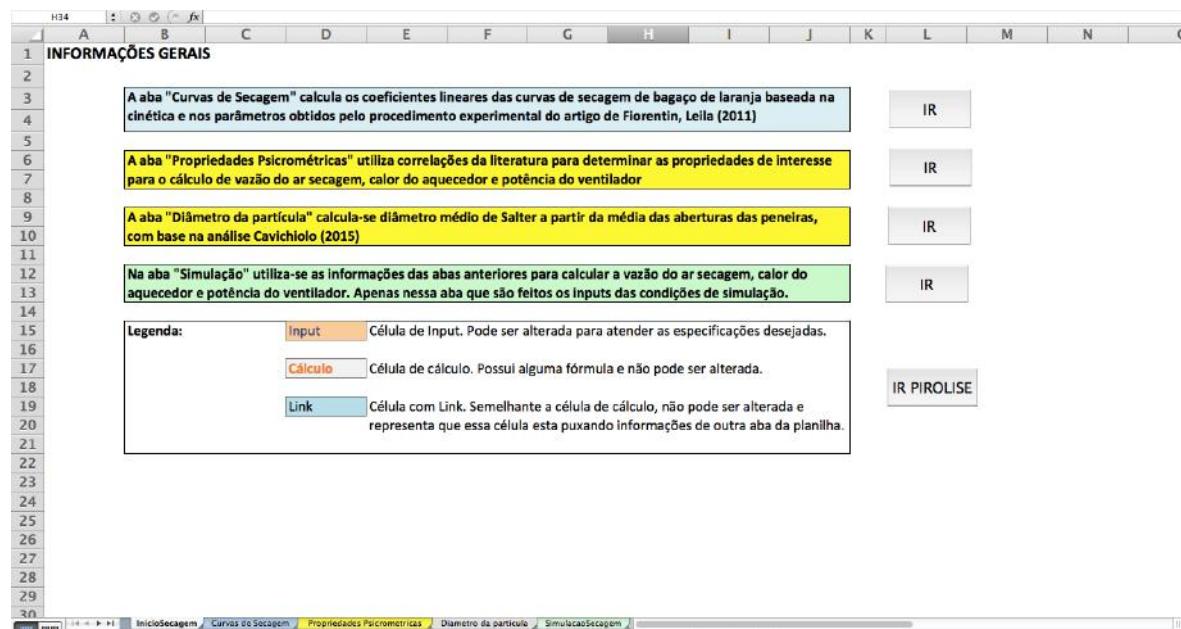


Figura 1. Tela inicial com informações gerais sobre a etapa de secagem e funcionamento da simulação.

**1-ARTIGO**

**1.1-Condições Experimentais**

massa amostra(g)	150
Umidade base seca	0,68
massa sólido seco(g)	89,28571
Área de secagem (cm <sup>2</sup> )	68

**1.2-Curvas de Secagem**

Temperatura de Secagem (Celsius)	Inclinação	rd.A (g/min)	rd (g/(min.cm <sup>2</sup> ))
33	-0,0055	0,491	0,007
41	-0,0080	0,714	0,011
50	-0,0102	0,911	0,013
66	-0,0156	1,393	0,020
80	-0,0200	1,786	0,026
92	-0,0279	2,491	0,037

**2-INDUSTRIAL**

**2.1-Objetivos de Secagem**

Pressão Atmosférica (Pa)	101325
Umidade Relativa Ar (%)	75%
T Ar (Kelvin)	301,15
Ye (gH <sub>2</sub> O/gArSeco)	0,018
Xe (gH <sub>2</sub> O/gSólidoSeco)	0,680
Xe (gH <sub>2</sub> O/gSólidoSeco)	0,140
densidade bagaço seco (kg/m <sup>3</sup> )	120,000
densidade bagaço úmido (kg/m <sup>3</sup> )	220,000
Wet(m.seca+m.umida) (ton/h)	82,046
WsT(m.seca+m.umida) (ton/h)	55,674
diâmetro de partícula (m)	0,002
Wes(m.seca)(ton/h)	48,837
rd.A industrial (ton/h)	26,372
Pi	3,142

**2.3-Área de Secagem**

Comprimento do Secador (m)	24,000
Diâmetro do Secador (m)	4,000
Inclinação do Secador (m/m)	0,040
Rotação do Secador (rpm)	4,000
tempo de residência OPW (min)	8,184
massa no secador (ton)	399,707
massa no secador (kg)	399706,875
Volume de Sólido no Reator (m <sup>3</sup> )	3330,891
Velocidade do Sólido(m/min)	2,932
Volume do secador(m <sup>3</sup> )	301,593
Volume do sólido(m <sup>3</sup> )	55,515
E (fracao de vazios)	0,816
f	0,184
PHI (esfericidade)	0,462
Área de secagem (m <sup>2</sup> )	1194,320
Área de secagem (cm <sup>2</sup> )	1,19E+07

Figura 2. Cálculo do Fluxo de secagem e da Área de secagem no software.

### 3-SIMULAÇÃO

#### 3.1-Cálculo da taxa de Secagem

T de Secagem (Celsius)	rd (g/(min.cm <sup>2</sup> ))	rd.Aindustrial (g/min)	rd.Ai (simulado) (ton/h)	
33	0,007	86249,44		5,17
41	0,011	125453,73		7,53
50	0,013	159953,51		9,60
66	0,020	244634,78		14,68
80	0,026	313634,33		18,82
92	0,037	437519,89		26,25

#### 3.2-Cálculo da Vazão de Gás

T saída secador (Celsius)	Ys (gH2O/gArSeco)	Wg(ton/h)
29,7	0,027	588,73
36,9	0,041	328,62
45	0,065	204,06
59,4	0,147	113,75
72	0,313	63,70
82,8	0,681	39,56

#### 3.3-Cálculo do Calor para Aquecer o Ar

		Para 92 Celsius	
		EnergiaFornecida (MJ/ton de biomassa úmida)	
H Ar ambiente (kJ/kg)	73,796		32,026
T de Secagem (Celsius)	Wg(ton/h)	H Ar aquecido (kJ/kg)	Q (kJ/h)
33	588,73	78,985	3,05E+06
41	328,62	87,287	4,43E+06
50	204,06	96,626	4,66E+06
66	113,75	113,230	4,49E+06
80	63,70	127,759	3,44E+06
92	39,56	140,212	2,63E+06

Figura 3. Simulação da taxa de secagem, vazão de gás e calor para aquecimento do ar de secagem.

#### 3.4-Cálculo da Potência do Ventilador

		Para 92 Celsius		
DeltaP ventilador (cmH2O)	20	EnergiaFornecida (MJ/ton de biomassa úmida)	1,184	
Vol. Esp. Ar (m <sup>3</sup> /kg)	0,878			
Eficiência Ventilador	0,7			
T de Secagem (Celsius)	Wg(ton/h)	Wg(m <sup>3</sup> /h)	Potência Requerida (Kw)	Potência Ventilador (Kw)
33	588,73	516715,46	281,09	401,5617271
41	328,62	288424,06	156,90	224,1466959
50	204,06	179098,69	97,43	139,1852705
66	113,75	99832,95	54,31	77,58446311
80	63,70	55909,70	30,41	43,44982742
92	39,56	34724,05	18,89	26,98554703

#### 3.5-Avaliação da Potência Total Requerida

T de Secagem (Celsius)	Potência Ventilador (kJ/h)	Q (kJ/h)	Energia Total Requerida (kJ/h)	Energia Total Requerida (MJ/ton biomassa úmida)
33	1,45E+06	3,05E+06	4,50E+06	54,85
41	8,07E+05	4,43E+06	5,24E+06	63,87
50	5,01E+05	4,66E+06	5,16E+06	62,89
66	2,79E+05	4,49E+06	4,76E+06	58,07
80	1,56E+05	3,44E+06	3,59E+06	43,80
92	9,71E+04	2,63E+06	2,72E+06	33,21

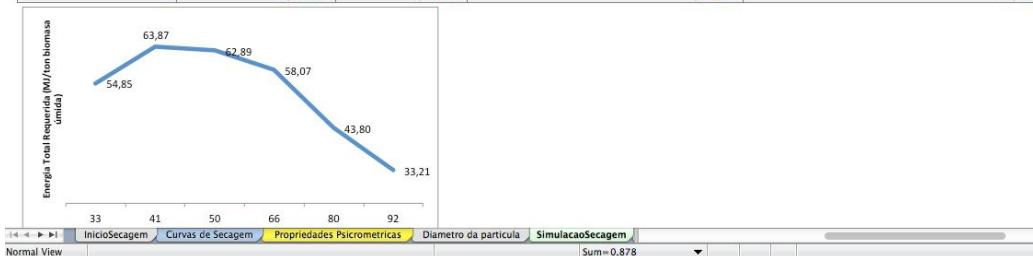


Figura 4. Simulação da potência do ventilador e potência total requerida pelo processo de secagem

1	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	<b>INFORMAÇÕES GERAIS - PIRÓLISE</b>														
2	A aba "Pirolyse" calcula as constantes cinéticas da pirólise de bagaço de laranja em diferentes temperaturas baseada nos parâmetros obtidos pelo procedimento experimental do artigo de Alvarez et al. (2018)														
3	IR														
4	A aba "DimensionamentoReator" utiliza as informações da corrente de saída da secagem e o tempo de pirólise obtido na abas "SimulacaoSecagem" e "Pirolyse" respectivamente para estimar o volume do reator de pirólise.														
5	IR														
6	Aba "AnaliseX" calcula-se o poder calorífico dos produtos da pirólise com base em diferentes metodologias.														
7	IR														
8	Na aba "AnaliseEnergia" utiliza-se as informações das abas anteriores para calcular a vazão do ar secagem, calor do aquecedor e potência do ventilador. Apenas nessa aba que são feitos os inputs das condições de simulação.														
9	IR														
10	Legenda:														
11	Input Célula de input. Pode ser alterada para atender as especificações desejadas.														
12	INICIO SECAGEM														
13	Cálculo Célula de cálculo. Possui alguma fórmula e não pode ser alterada.														
14	Link Célula com Link. Semelhante a célula de cálculo, não pode ser alterada e representa que essa célula está puxando informações de outra aba da planilha.														
15															
16															
17															
18															
19															
20															
21															
22															
23															
24															
25															
26															
27															
28															
29															
30															

Figura 5. Tela inicial com informações gerais sobre a etapa de pirólise e funcionamento da simulação

1	A	B
<b>2- DIMENSIONAMENTO DO REATOR</b>		
3	Vazão de biomassa seca (ton/s)	0,014
4	Tempo de pirólise (s)	0,350
5	Massa para tempo de pirólise (ton)	0,005
6	densidade da biomassa seca (kg/m <sup>3</sup> )	120,000
7	V de biomassa a ser pirolisada (m <sup>3</sup> )	0,040
8	Volume (%) máximo ocupado do reator	0,667
9	Volume mínimo de Reator Hipotético (L)	59,351
10	Comprimento do Reator Hipotético (dm)	14,181
11	Diâmetro do reator hipotético (dm)	3,545
12	Comprimento/Diâmetro	4,000
13	Volume do Reator Hipotético (L)	140,000
14	INICIO	
15		
16		
17		
18		
19		
20		
21		
22		
23		
24		
25		
26		
27		
28		
29		
30		

Figura 6. Aba de dimensionamento do reator

2-ANÁLISE DOS PRODUTOS																														
2.3 Fracão Bio-Óleo																														
Table 5																														
Ultimate analysis of the bio-oils obtained at different temperatures.																														
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Ultimate analysis (wt%)</th> <th>425 °C</th> <th>500 °C</th> <th>600 °C</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td> <td>31.71</td> <td>34.90</td> <td>33.76</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>8.82</td> <td>8.52</td> <td>9.12</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>59.42</td> <td>56.49</td> <td>55.04</td> </tr> <tr> <td>N</td> <td>0.04</td> <td>0.09</td> <td>0.08</td> </tr> </tbody> </table>											Ultimate analysis (wt%)	425 °C	500 °C	600 °C	C	31.71	34.90	33.76	H	8.82	8.52	9.12	O	59.42	56.49	55.04	N	0.04	0.09	0.08
Ultimate analysis (wt%)	425 °C	500 °C	600 °C																											
C	31.71	34.90	33.76																											
H	8.82	8.52	9.12																											
O	59.42	56.49	55.04																											
N	0.04	0.09	0.08																											
425 °C																														
C (%massa)	31,71	C (%massa)	34,90	600 °C																										
H (%massa)	8,82	H (%massa)	8,52	C (%massa)	33,76																									
O (%massa)	59,42	O (%massa)	56,49	H (%massa)	9,12																									
N (%massa)	0,04	N (%massa)	0,09	O (%massa)	55,04																									
				N (%massa)	0,08																									
Paper: Prediction of calorific value of biomass based on elemental analysis																														
$HHV = -4,914 + 0,2611 N + 0,4114 C + 0,6114 H + 0,3888 S + 0,02097 O$																														
Aysel Ozuyurhan, Serdar Yaman, Sadriye Küçükbayrak																														
$LHV = -5,5232 + 0,2373 N + 0,4334 C + 0,2360 H + 0,3732 S + 0,000838 O$																														
Determinação de HHV do bio-óleo																														
HHV (kJ/g)	14,78	HHV (kJ/g)	15,86	Determinação de HHV do bio-óleo																										
LHV (kJ/g)	10,36	LHV (kJ/g)	11,68	HHV (kJ/g)	15,73																									
Massa de Produto(kg)	0,027	Massa de Produto(kg)	0,028	LHV (kJ/g)	11,33																									
Energia(MJ)	0,40	Energia(MJ)	0,44	Massa de Produto(kg)	0,025																									
				Energia(MJ)	0,39																									
Média Dados Calculados																														
Negro et al. (2017) Martini (2009)																														
HHV MJ kg <sup>-1</sup>	15,45583817	HHV MJ kg <sup>-1</sup>	15,05	16,7																										
Módulo da Diferença (%)	2,63%	Módulo da Diferença (%)	8,05%																											
INICIO																														

Figura 7. Análise do poder calorífico do bio-óleo.

2-ANÁLISE ENERGÉTICA DA PIRÓLISE																																																																		
2.4-Eficiência Energética																																																																		
425 °C																																																																		
<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>500 °C</th> <th>600 °C</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Gás*(MJ)</td><td>0,025</td><td>Gás*(MJ)</td><td>0,064</td></tr> <tr> <td>Carvão* (MJ)</td><td>0,436</td><td>Carvão* (MJ)</td><td>0,389</td></tr> <tr> <td>Bio-Óleo* (MJ)</td><td>0,404</td><td>Bio-Óleo* (MJ)</td><td>0,436</td></tr> <tr> <td>Massa de biomassa</td><td>50,000</td><td>Massa de biomassa</td><td>50,000</td></tr> <tr> <td>Total (MJ/g)</td><td>0,01728181</td><td>Total (MJ/g)</td><td>0,01778187</td></tr> <tr> <td>HHV produtos (MJ/kg)</td><td>17,28</td><td>HHV produtos (MJ/kg)</td><td>17,78</td></tr> <tr> <td>HHV Bagaço (MJ/kg)</td><td>19,4</td><td>HHV Bagaço (MJ/kg)</td><td>19,4</td></tr> <tr> <td>Eficiência</td><td>89,08%</td><td>Eficiência</td><td>91,66%</td></tr> </tbody> </table>												500 °C	600 °C	Gás*(MJ)	0,025	Gás*(MJ)	0,064	Carvão* (MJ)	0,436	Carvão* (MJ)	0,389	Bio-Óleo* (MJ)	0,404	Bio-Óleo* (MJ)	0,436	Massa de biomassa	50,000	Massa de biomassa	50,000	Total (MJ/g)	0,01728181	Total (MJ/g)	0,01778187	HHV produtos (MJ/kg)	17,28	HHV produtos (MJ/kg)	17,78	HHV Bagaço (MJ/kg)	19,4	HHV Bagaço (MJ/kg)	19,4	Eficiência	89,08%	Eficiência	91,66%																					
	500 °C	600 °C																																																																
Gás*(MJ)	0,025	Gás*(MJ)	0,064																																																															
Carvão* (MJ)	0,436	Carvão* (MJ)	0,389																																																															
Bio-Óleo* (MJ)	0,404	Bio-Óleo* (MJ)	0,436																																																															
Massa de biomassa	50,000	Massa de biomassa	50,000																																																															
Total (MJ/g)	0,01728181	Total (MJ/g)	0,01778187																																																															
HHV produtos (MJ/kg)	17,28	HHV produtos (MJ/kg)	17,78																																																															
HHV Bagaço (MJ/kg)	19,4	HHV Bagaço (MJ/kg)	19,4																																																															
Eficiência	89,08%	Eficiência	91,66%																																																															
2.5-Energia gasta no processo																																																																		
<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Cp N2 (cal/g°C)</th> <th>Cp N2 (cal/g°C)</th> <th>Cp N2 (cal/g°C)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Temperatura Ambiente (K)</td><td>300</td><td>Temperatura Ambiente (K)</td><td>300</td></tr> <tr> <td>N2 (g/mol)</td><td>28,00</td><td>N2 (g/mol)</td><td>28,00</td></tr> <tr> <td>p (atm)</td><td>1,20</td><td>p (atm)</td><td>1,20</td></tr> <tr> <td>R (atmL/molK)</td><td>0,08</td><td>R (atmL/molK)</td><td>0,08</td></tr> <tr> <td>T (K)</td><td>698,00</td><td>T (K)</td><td>773,00</td></tr> <tr> <td>V(L/min)</td><td>7,00</td><td>V(L/min)</td><td>7,00</td></tr> <tr> <td>N (mol/min)</td><td>0,34</td><td>N (mol/min)</td><td>0,34</td></tr> <tr> <td>Vazao Mássica (g/min)</td><td>9,56097561</td><td>Vazao Mássica (g/min)</td><td>9,56097561</td></tr> <tr> <td>Calor (kcal/min)</td><td>0,95131707</td><td>Calor (kcal/min)</td><td>1,130585366</td></tr> <tr> <td>Calor (KJ/min)</td><td>3,98031063</td><td>Calor (KJ/min)</td><td>4,730369171</td></tr> <tr> <td>Tempo de Operação (min)</td><td>50</td><td>Tempo de Operação (min)</td><td>50</td></tr> <tr> <td>Calor gasto (KJ)</td><td>199,015532</td><td>Calor gasto (KJ)</td><td>236,5184585</td></tr> <tr> <td>MJ/kg biomassa</td><td>3,98031063</td><td>MJ/kg biomassa</td><td>4,730369171</td></tr> </tbody> </table>												Cp N2 (cal/g°C)	Cp N2 (cal/g°C)	Cp N2 (cal/g°C)	Temperatura Ambiente (K)	300	Temperatura Ambiente (K)	300	N2 (g/mol)	28,00	N2 (g/mol)	28,00	p (atm)	1,20	p (atm)	1,20	R (atmL/molK)	0,08	R (atmL/molK)	0,08	T (K)	698,00	T (K)	773,00	V(L/min)	7,00	V(L/min)	7,00	N (mol/min)	0,34	N (mol/min)	0,34	Vazao Mássica (g/min)	9,56097561	Vazao Mássica (g/min)	9,56097561	Calor (kcal/min)	0,95131707	Calor (kcal/min)	1,130585366	Calor (KJ/min)	3,98031063	Calor (KJ/min)	4,730369171	Tempo de Operação (min)	50	Tempo de Operação (min)	50	Calor gasto (KJ)	199,015532	Calor gasto (KJ)	236,5184585	MJ/kg biomassa	3,98031063	MJ/kg biomassa	4,730369171
	Cp N2 (cal/g°C)	Cp N2 (cal/g°C)	Cp N2 (cal/g°C)																																																															
Temperatura Ambiente (K)	300	Temperatura Ambiente (K)	300																																																															
N2 (g/mol)	28,00	N2 (g/mol)	28,00																																																															
p (atm)	1,20	p (atm)	1,20																																																															
R (atmL/molK)	0,08	R (atmL/molK)	0,08																																																															
T (K)	698,00	T (K)	773,00																																																															
V(L/min)	7,00	V(L/min)	7,00																																																															
N (mol/min)	0,34	N (mol/min)	0,34																																																															
Vazao Mássica (g/min)	9,56097561	Vazao Mássica (g/min)	9,56097561																																																															
Calor (kcal/min)	0,95131707	Calor (kcal/min)	1,130585366																																																															
Calor (KJ/min)	3,98031063	Calor (KJ/min)	4,730369171																																																															
Tempo de Operação (min)	50	Tempo de Operação (min)	50																																																															
Calor gasto (KJ)	199,015532	Calor gasto (KJ)	236,5184585																																																															
MJ/kg biomassa	3,98031063	MJ/kg biomassa	4,730369171																																																															
Potência do Soprador de N2																																																																		
DeltaP Soprador (cmH2O)	200																																																																	
Eficiência Soprador	0,7																																																																	
Vazão de Operação (L/min)	7																																																																	
Vazão de Operação (m <sup>3</sup> /h)	0,42																																																																	
Potência Requerida (w)	2,28																																																																	
Potência Soprador (w)	3,26																																																																	
Tempo de Operação (min)	50,000																																																																	
Energia Gasta (MJ)	0,009792																																																																	
MJ/kg biomassa	0,00019584																																																																	
2.6-Saldo Energético																																																																		
<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>425 °C</th> <th>500 °C</th> <th>600 °C</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>HHV produtos (MJ/kg)</td><td>17,28</td><td>17,78</td><td>19,74</td></tr> <tr> <td>Requerimentos do Processo MJ/kg biomassa</td><td>3,98050647</td><td>4,73056501</td><td>5,73064306</td></tr> <tr> <td>MJ/kg Biomassa</td><td>13,301</td><td>13,051</td><td>14,012</td></tr> </tbody> </table>												425 °C	500 °C	600 °C	HHV produtos (MJ/kg)	17,28	17,78	19,74	Requerimentos do Processo MJ/kg biomassa	3,98050647	4,73056501	5,73064306	MJ/kg Biomassa	13,301	13,051	14,012																																								
	425 °C	500 °C	600 °C																																																															
HHV produtos (MJ/kg)	17,28	17,78	19,74																																																															
Requerimentos do Processo MJ/kg biomassa	3,98050647	4,73056501	5,73064306																																																															
MJ/kg Biomassa	13,301	13,051	14,012																																																															
INICIO																																																																		
<a href="#">Início</a> <a href="#">Pirolyse</a> <a href="#">DimensionamentoReator</a> <a href="#">AnaliseGas</a> <a href="#">AnaliseCarvao</a> <a href="#">AnaliseBioOleo</a> <a href="#">AnaliseEnergia</a> <a href="#">Conclusao</a>																																																																		

Figura 8. Aba de Análise de eficiência energética dos produtos, energia demandada pelo processo e saldo energético.