

Caracterização e aplicação de biomassa em tecnologias de conversão termoquímica

Laboratório de Bioprocessos
Cervejeiros e Catálise em
Energias Renováveis –
LaBCCERva

EDITORA



UnB



Pesquisa,
Inovação
& Ousadia



Universidade de Brasília

Reitora : Márcia Abrahão Moura
Vice-Reitor : Enrique Huelva

EDITORA



UnB

Diretora : Germana Henriques Pereira

Conselho editorial : Germana Henriques Pereira (Presidente)
: Fernando César Lima Leite
: Beatriz Vargas Ramos Gonçalves de Rezende
: Carlos José Souza de Alvarenga
: Estevão Chaves de Rezende Martins
: Flávia Millena Biroli Tokarski
: Jorge Madeira Nogueira
: Maria Lidia Bueno Fernandes
: Rafael Sanzio Araújo dos Anjos
: Sely Maria de Souza Costa
: Verônica Moreira Amado



Caracterização e aplicação de biomassa em tecnologias de conversão termoquímica

Augusto César de Mendonça Brasil
Grace Ferreira Ghesti
Juliana Petrocchi Rodrigues
Munique Gonçalves Guimarães
Rafael Benjamim Werneburg Evaristo

Laboratório de Bioprocessos Cervejeiros e
Catálise em Energias Renováveis – LaBCCERva



	Equipe editorial
Coordenação de produção editorial	Luciana Lins Camello Galvão
Editora de publicações	Marília Carolina de Moraes Florindo
Preparação e revisão	Sátia Marini
Projeto gráfico	Wladimir de Andrade Oliveira
Diagramação	Haroldo Brito
	© 2020 Editora Universidade de Brasília
	Foto da capa: Campus Ceilândia, por Raquel Aviani.
	Direitos exclusivos para esta edição: Editora Universidade de Brasília
	SCS, quadra 2, bloco C, nº 78, edifício OK, 2º andar, CEP 70302-907, Brasília, DF
	Telefone: (61) 3035-4200
	Site: www.editora.unb.br
	E-mail: contatoeditora@unb.br
	Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta publicação poderá ser armazenada ou reproduzida por qualquer meio sem a autorização por escrito da Editora.
	Esta obra foi publicada com recursos provenientes do Edital DPI/DPG nº 3/2019.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade de Brasília

C257 Caracterização e aplicação de biomassa em tecnologias de
conversão termoquímica / Augusto César de Mendonça Brasil
... [et al.]. – Brasília : Editora Universidade de Brasília, 2021.
116 p. ; 23 cm. – (Pesquisa, inovação & ousadia).

Inclui bibliografia.
ISBN 978-65-5846-014-5

1. Biomassa. 2. Processos de conversão. 3. Bioenergia. I.
Brasil, Augusto César de Mendonça. II. Série.

CDU 620.9

Sumário

Agradecimentos 7

Apresentação 9

Capítulo 1

Energias renováveis 11

Capítulo 2

Biomassa 15

Estrutura da biomassa 20

Capítulo 3

Processos de pré-tratamento da biomassa 27

3.1 Pré-tratamento físico 28

3.2 Pré-tratamento químico 29

3.3 Pré-tratamento biológico 31

3.4 Pré tratamento físico-químico 31

Capítulo 4

Mecanismos de conversão dos componentes da biomassa 35

4.1 Mecanismos primários 35

4.2 Mecanismos secundários 38

Capítulo 5

Análises da composição da biomassa 39

5.1 Análises imediatas 41

5.2 Análise elementar 44

5.3 Poder calorífico 45

5.4 Composição química 46

5.5 Análises térmicas 48

5.6 Densidade 50

Capítulo 6

Tecnologias de conversão termoquímica 53

6.1 Combustão **56**

6.2 Liquefação **58**

6.3 Pirólise **59**

6.4 Gaseificação **67**

Capítulo 7

Modelagem e simulação 83

7.1 O modelo matemático OD **84**

7.2 Balanço de massa **87**

Capítulo 8

Conclusões e perspectivas 93

Autores 95

Referências 97



Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer:

Às nossas famílias por todo o suporte e por acreditarem nesta árdua caminhada que é fazer ciência no Brasil.

À Universidade de Brasília, ou seja, Instituto de Química, Faculdade UnB Gama, Editora da UnB, Decanato de Pesquisa e Inovação, Decanato de Pós-Graduação dentre outras instâncias por todo o suporte fornecido durante essa longa jornada de pesquisa.

Ao Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, em especial ao professor Mário Costa, por todos os ensinamentos, por nos receber em suas instalações, pelo suporte para realização de nossas pesquisas sobre o tema e por ter contribuído de forma significativa para a nossa formação.

Aos nossos parceiros, Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC/UnB), Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Agroenergia), Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), Empório do Cerrado, Agrícola Sempre Viva, Central Analítica do Instituto de Química da UnB (CAIQ/UnB), Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM-IB/UnB) e Laboratório de Raios-X (IG/UnB) por todo suporte a execução das análises a respeito de caracterização de biomassas e processos termoquímicos.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) sob o Código de Financiamento 001; do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF).






A Apresentação

Com o novo cenário mundial voltado às práticas sustentáveis, a uma economia de baixo carbono, e à exigência de mudança na matriz energética mundial voltada à diminuição de dependência dos derivados de petróleo, está se tornando um foco importante de pesquisa a busca por tecnologias que utilizem recursos renováveis e que diminuam ou eliminem a produção de contaminantes e poluentes ambientais, em processos de obtenção de energia. Logo, os processos termoquímicos aparecem como uma alternativa renovável e sustentável às formas tradicionais de tratamento de resíduos e produção de energia. Ou seja, biomassas das mais diversas origens são utilizadas e convertidas em formas úteis de energia por diversos processos, que incluem a queima direta para geração de calor e eletricidade ou conversões por rotas físico-químicas, termoquímicas e bioquímicas, para dar origem a biocombustíveis nas formas sólida (por exemplo, o carvão), líquida (biodiesel, bio-óleo, metanol e etanol) e gasosa (metano e hidrogênio). Das tecnologias de conversão, a pirólise e a gaseificação constituem importantes processos termoquímicos que agregam valor ao subproduto e diversificam as aplicações energéticas.

Diante do exposto, e levando em consideração o fortalecimento de grupos de pesquisa, o Laboratório de Bioprocessos Cervejeiros e Catálise em Energias Renováveis (LaBCCERva), vinculado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília foi criado em 2013, sendo liderado pela Professora Doutora Grace Ferreira Ghesti. Atualmente, ela é



bolsista de Produtividade de Desenvolvimento Tecnológico e Extensão Inovadora do CNPq - Nível 2 e já orientou diversos alunos de graduação, mestrado e doutorado na área de energias renováveis, com ênfase em processos termoquímicos.

Sob a coordenação da líder do grupo, os projetos financiados pelo CNPq (486935/2012-4 – Gaseificação de Caroço de Açaí: caracterização do processo e desenvolvimento de catalisador para redução de condensáveis, e 315393/2018-1 – Desenvolvimento de Tecnologias para Manufatura de Cereais e Resíduos Agroindustriais) produziram diversas metodologias de avaliação de tecnologias de conversão. Elas apresentam as melhores rotas tecnológicas para obter o maior aproveitamento energético associado a biomassa por meio das quais foram estudados resíduos da agroindústria e do cerrado brasileiro.

Diante das metodologias e tecnologias desenvolvidas, uma foi patenteada pela Fundação Universidade de Brasília e outras treze, por não atenderem aos requisitos de patenteabilidade, foram publicadas em artigos científicos em revistas indexadas nacionais e internacionais.

Assim, a publicação desta obra é da maior relevância para a formação de recursos humanos que passam a dispor de um texto atualizado, abrangente e rigoroso, em português, que lhes permitirá avançar em áreas especializadas fundamentais para a sobrevivência humana: tratamento de resíduos e geração de energia.

Profa. Dra. Grace Ferreira Ghesti



1

Capítulo 1

Energias renováveis

Os padrões de produção e consumo de energia ainda são baseados em fontes não renováveis, tais como petróleo, gás natural e carvão mineral. Porém, um novo conceito sobre energia está sendo adotado atualmente, diante da possibilidade de escassez das energias convencionais e dos impactos ambientais gerados por essas, como o aquecimento global e a poluição. Assim, as energias renováveis passam a receber mais atenção, pois permitem impactos mínimos no meio ambiente, são capazes de se renovarem em ciclos naturais e/ou têm como fonte primária o Sol, fonte inesgotável de energia na escala de tempo e níveis de consumo energético da humanidade (GALDINO *et al.*, 2000).

Sendo assim, a classificação da fonte de energia em renovável ou não renovável é dada, basicamente, pela capacidade de sua renovação na escala temporal em que é usada e pelos padrões de utilização dos recursos, conforme a figura 1.


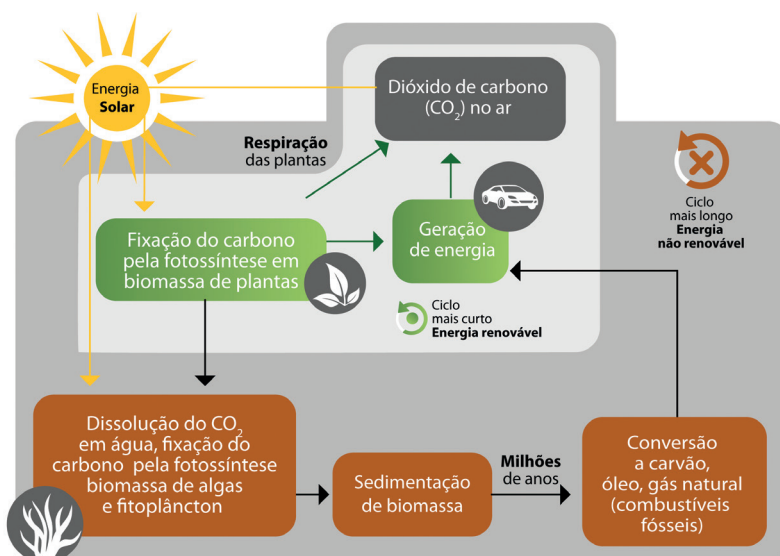


Figura 1: Contexto das energias renováveis e não renováveis



Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

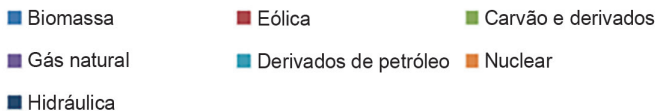
Alguns exemplos de energias renováveis e suas fontes são:

- energia solar: sol;
- energia eólica: vento;
- energia hidráulica: rios e correntes de água doce;
- energia maremotriz: mares e oceanos;
- biomassa: matéria orgânica.

O Brasil dispõe de uma matriz elétrica de origem predominantemente renovável, com destaque para a fonte hídrica que responde por 65% da oferta interna, conforme figura 2. As fontes renováveis representam 80% da oferta interna de eletricidade no Brasil, que é a resultante da soma dos montantes referentes à produção nacional e das importações, que são essencialmente de origem renovável (EPE, 2018a). Porém, ainda há muito espaço para investimento em energias alternativas no país, uma vez que apenas 8% da matriz energética é proveniente da biomassa. Esse valor é relativamente baixo, tendo em vista o potencial

do Brasil, que conta com vasta extensão territorial, mão de obra farta e desenvolvimento tecnológico.

Figura 2: Oferta interna de energia elétrica por fonte



Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

Informações como essas demonstram que o Brasil tem potencial para substituir as energias fósseis por energias alternativas, limpas e sustentáveis, e que a biomassa é um dos principais candidatos a essa substituição. Porém, para que haja o crescimento na expansão e melhoria do uso da biomassa no país, é necessário tanto avanço nas tecnologias quanto desenvolvimento de modelos de gestão que garantam a sustentabilidade técnica, econômica e ambiental dessa fonte energética (CORTEZ *et al.*, 2008).

Outro conceito que se tem discutido e impulsiona trabalhos nesse sentido da sustentabilidade é o de química verde, a qual está pautada em doze princípios que podem ser resumidos nos seguintes tópicos:

- prevenção da produção de resíduos no lugar de remediação;
- eficiência atômica;

- produtos químicos menos perigosos/tóxicos;
- produtos seguros;
- solventes e auxiliares inofensivos;
- eficiência energética;
- preferência por matéria-prima renovável;
- síntese curta, evitando derivatização;
- uso da catálise no lugar de reagentes estequiométricos;
- produtos degradáveis;
- metodologias analíticas como prevenção de poluentes;
- química segura na prevenção de acidentes.

Pensando nisso, a mudança do uso de matérias-primas não renováveis para a exploração de biomassa pode ser considerada um ponto importante para se desenvolver uma sociedade sustentável, indo ao encontro dos princípios apresentados da química verde (CAMPOS, 2019).

Os processos de conversão de biomassa poderão gerar entre vários produtos, energia, biocombustíveis e novos materiais como elementos centrais. Parte disso torna cada vez mais necessária esta discussão do uso da biomassa alinhado com princípios de produção voltados para sustentabilidade e diminuição dos impactos na sua própria exploração. De qualquer maneira, mesmo no melhor dos cenários, os processos de produção, para qualquer insumo que seja produzido, precisam ser readaptados, uma vez que a substituição da matéria-prima por fontes renováveis impulsiona o desenvolvimento de processos mais verdes que os classicamente implementados. Além disso, mesmo para a produção de energias renováveis, é importante avaliar seu real impacto e eficiência (HADIAN e MADANI, 2015).

2

Capítulo 2

Biomassa

Este material enfatiza a biomassa, que é todo material orgânico, renovável, não fóssil, que possua em sua estrutura, energia química. Inclui todos os tipos de vegetação, resíduos de agricultura, resíduos florestais, lixo orgânico, resíduos produzidos por animais e outras formas de resíduos industriais (OMASHI *et al.*, 2004).

Estruturalmente, tanto o petróleo quanto a biomassa são compostos orgânicos, diferenciando-se mais pela presença de átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre na composição química da biomassa. Este fator faz com que a biomassa requeira menos oxigênio do ar para entrar em combustão, o que gera menos poluição, mas também diminui o poder de geração de energia a partir dele. Algumas biomassas também contêm quantidades consideráveis de compostos inorgânicos, sendo os principais elementos encontrados: Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg. A concentração nas cinzas desses compostos inorgânicos pode variar desde menos de 1% em madeiras macias até 15% em biomassa herbácea e resíduos agroindustriais (ROCHA, 1997).

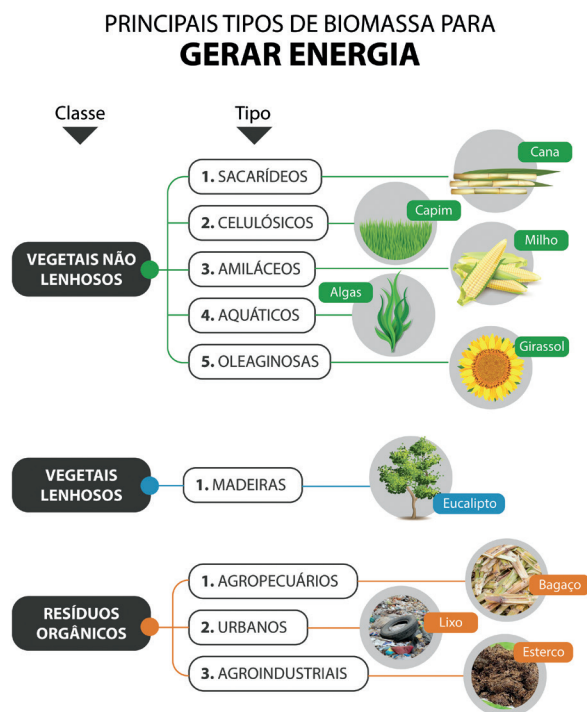
Além disso, o uso da biomassa como energia contribui para a redução da emissão dos gases do efeito estufa, pois a sua queima gera a emissão de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera. Entretanto, como esse composto já havia sido absorvido pelas plantas que deram origem ao combustível, o balanço de emissões é nulo ou até mesmo negativo

(ROCHA *et al.*, 2013). Ou seja, mais CO₂ é absorvido durante o crescimento da planta do que é produzido após a sua combustão.

Dentre as fontes energéticas sustentáveis, esse material combustível tem atraído o interesse da sociedade mundial e apresenta potencial de crescimento nos próximos anos, de acordo com os estudos do Ministério de Minas e Energia (MME, 2017). Ele é considerado modelo de matéria-prima para suprir a demanda energética mundial, pois pode ser transformado em diversas formas de energia, tanto por processos termoquímicos quanto por biológicos.

Na figura 3, são apresentados alguns exemplos de fontes de biomassa, tais como: vegetais não lenhosos, vegetais lenhosos e resíduos orgânicos.

Figura 3: Fontes de biomassa com seus respectivos processos de conversão e formação de produto



Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

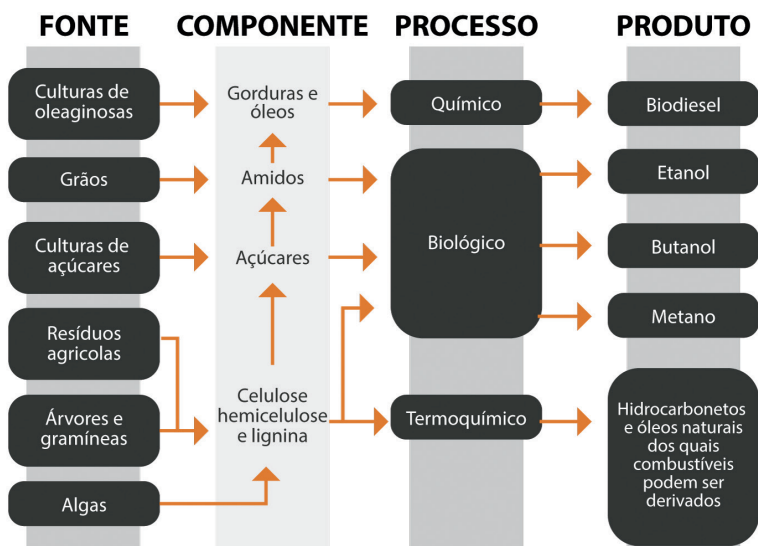
Nos vegetais não lenhosos, encontram-se sacarídeos, celulósicos, amiláceos e aquáticos. Os vegetais lenhosos são as madeiras e seus resíduos e os biofluidos são representados pelos óleos vegetais como mamona, soja, dendê, por exemplo. São resíduos orgânicos: restos provindos da agricultura (palha, folhas e caules), dos centros urbanos (lixo domiciliar e comercial), das indústrias de serraria e mobiliário (casca, cavaco, pó de serra, aparos), das indústrias alimentícias, das indústrias de papel e celulose (casca, cavaco, lixívia e licor negro), das siderúrgicas, resíduos animais (excrementos) e os restos da coleta de madeira nas florestas (CORTEZ *et al.*, 2008).

Será de grande relevância avaliar a classificação e conseqüente composição das biomassas, uma vez que aliar isso aos processos de conversão será uma tarefa imprescindível no processo de aproveitamento delas, buscando uma eficiência e rendimento consideráveis para o produto final desejado. Segue então um exemplo de como se pode fazer a assimilação entre essas duas informações primárias, processo de conversão *versus* composição da biomassa.

EXEMPLO – ESCOLHENDO A MELHOR ROTA DE APROVEITAMENTO PARA BIOMASSA DE ACORDO COM SUA COMPOSIÇÃO

A figura 4 apresenta as principais rotas de aproveitamento da biomassa levando em conta sua composição primária. Já na tabela 1 são apresentadas as composições da soja, do milho e da cana-de-açúcar. Unindo essas duas informações, na perspectiva do que pode ser extraído/aproveitado de cada uma das matérias-primas vegetais, pode-se fazer uma análise prévia de qual processo será mais adequado.

Figura 4: Esquema de aproveitamento da biomassa



Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

Tabela 1: Composição de algumas biomassas amplamente utilizadas

Componentes (%)	Soja	Milho	Cana-de-açúcar
Proteínas	38	8,5	0,4
Lipídeos	19	8,5	0,5
Carboidratos	32	70	91
Umidade	11	13	8,1

Claramente, conhecer as rotas de conversão será determinante para identificar qual componente será fundamental para a produção de determinado produto de interesse e qual a melhor forma de aproveitar integralmente esse elemento. Analisando a tabela 1, é fácil perceber que a cana-de-açúcar tem um alto teor de carboidratos (essencialmente sacarose), assim como o milho. Portanto, o melhor aproveitamento, segundo o esquema simplificado na figura 4, será por processo biológico, no qual os carboidratos serão quebrados (podendo utilizar ou não uma rota

enzimática prévia) e, desse modo, consumidos por agentes biológicos (como micro-organismos) gerando produtos como etanol, butanol e/ou metano (a depender do tipo de processamento).

Carboidratos, no caso os açúcares presentes nesse tipo de biomassa, são compostos polares com maior afinidade para meios aquosos. O milho, cuja constituição também apresenta certo teor de lipídeos, óleos ou gorduras com características apolares, pode também ser recuperado e tratado para ser destinado a rotas tecnológicas adequadas a ele, como é o caso da indústria alimentícia ou de produção de biocombustíveis.

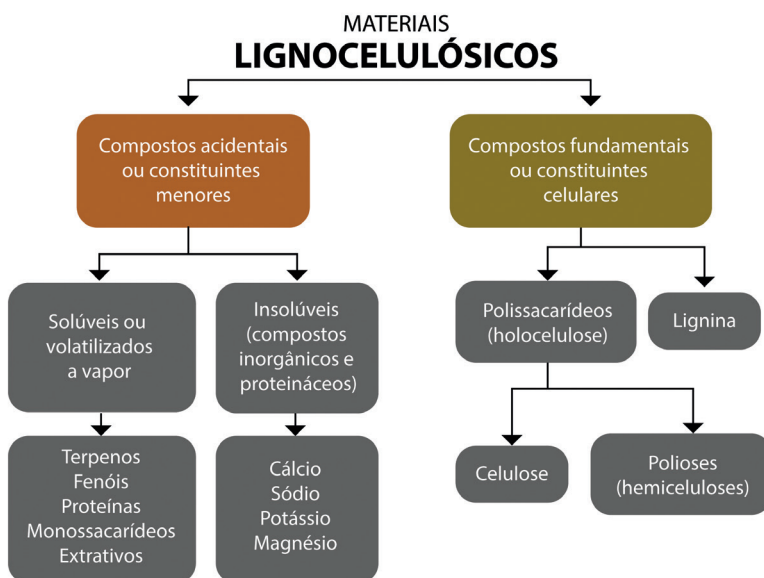
A soja tem uma composição muito interessante para diversas rotas de produção. Principalmente no Brasil, representa um insumo agrícola de grande importância no contexto das exportações nacionais e para os diversos produtos que dela são originados. Seu alto teor de lipídeos possibilita a extração do óleo de soja, comumente utilizado em alimentos, mas também alimenta o setor dos biocombustíveis, como na produção do biodiesel (exemplificado na rota de conversão para as fontes de culturas oleaginosas da figura 4), que já integra o diesel comercial, medida prevista por lei. Na soja, surge uma outra questão quanto a sua composição: o alto teor de carboidratos e proteínas dificulta sua separação, uma vez que são componentes com afinidade físico-química considerável. Isso justifica a remoção primária da fase apolar, nesse caso, a recuperação e o processamento do óleo. Com a extração do óleo, o conteúdo rico em proteínas de soja ainda pode ser utilizado, tanto é que tem alto valor agregado e um comércio voltado para isso (principalmente no que diz respeito à alimentação animal). A soja é um dos alimentos com maior teor de proteínas, podendo chegar a 40% (PIPOLO e MANDARINO, 2016).

Ou seja, saber sobre a composição da biomassa estudada é de fundamental importância para a escolha da melhor rota de geração de energia. Nas próximas seções serão discutidos em detalhes os componentes principais da biomassa, seu pré-processamento pensando nas rotas de conversão e a quantificação desses componentes.

Estrutura da biomassa

A biomassa lignocelulósica (Figura 5), em termos de composição química da parede celular, é formada principalmente por celulose, hemicelulose, lignina e extrativos, podendo apresentar outros componentes químicos, como: amidos, proteínas, ácidos, sais, minerais entre outros (ROWELL *et al.*, 2005).

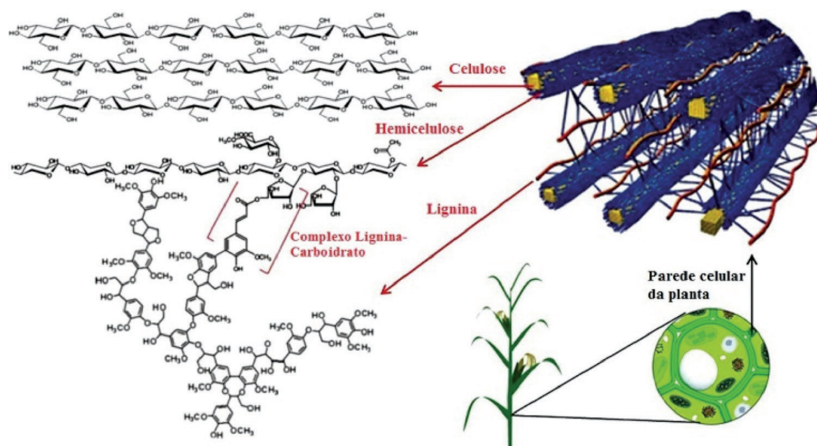
Figura 5: Composição química da biomassa lignocelulósica



Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

Na madeira, a hemicelulose e a celulose formam a holocelulose, que compõe as fibras, enquanto a lignina forma uma matriz macromolecular amorfa que mantém as fibras unidas (Figura 6).

Figura 6: Estrutura química e arranjo estrutural de uma biomassa lignocelulósica



Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

A composição básica dos materiais lignocelulósicos dependerá de diversos fatores, como: vegetal de origem, espécie da planta, região de cultivo, clima, idade, período do ano em que foi colhida, dentre outros fatores que a influenciam (HASSUANI *et al.*, 2005).

2.1 Lignina

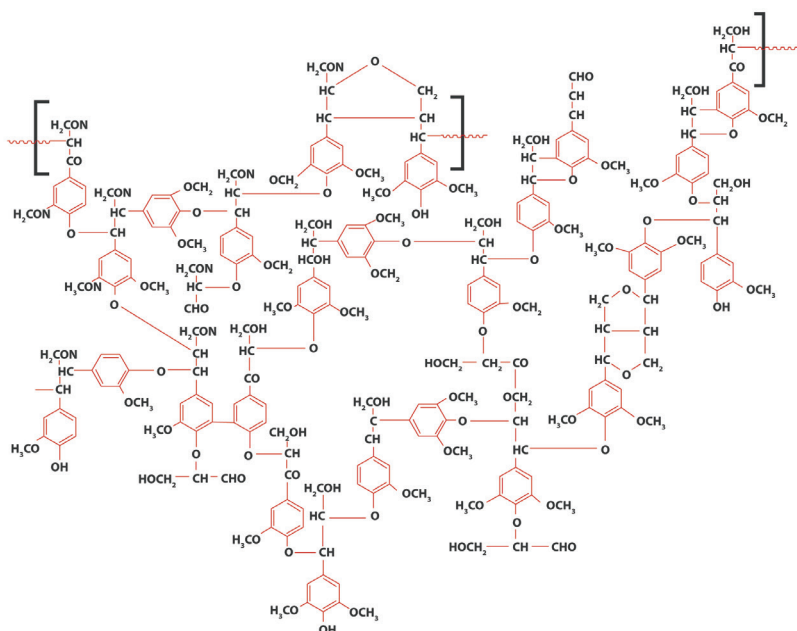
A lignina é um recurso valioso para a área química, principalmente para a geração de energia, sendo um dos principais componentes da madeira, juntamente com a hemicelulose e a celulose. A lignina é o segundo material mais abundante do reino vegetal; além disso, é a substância química que gera rigidez à parede celular e atua como um composto de ligação entre celulose e polioses, conferindo uma estrutura rígida, resistente ao impacto, a compressão e a dobra, como a madeira (BREBU e VASILE, 2010).

Essa estrutura representa cerca de 20% a 35% da biomassa vegetal (Figura 7). Ela é classificada de acordo com a quantidade dos monômeros guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila, derivados de álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico. Além disso, é formada

por macromoléculas tridimensionais de fenilpropano, e apresenta uma estrutura complexa e de alta massa molecular, isso, apresenta-se predominantemente amorfa (DELRÍO *et al.*, 2005).

Diferentemente da celulose, a lignina só aparece em plantas vascularizadas que desenvolvem tecidos especializados no transporte de soluções aquosas e suporte mecânico. As plantas primitivas, como os fungos e as algas, não possuem lignina em sua constituição (KLOCK e ANDRADE, 2013).

Figura 7: Estrutura parcial da lignina da madeira



Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

2.2 Celulose

A celulose é a macromolécula mais abundante de todas as plantas, incluindo madeira, algodão, linho, cânhamo, juta, bagaço de cana, rami, palha de cereais etc. Ela constitui de um terço a metade dos tecidos da planta e é constantemente produzida pela fotossíntese, com estimativa

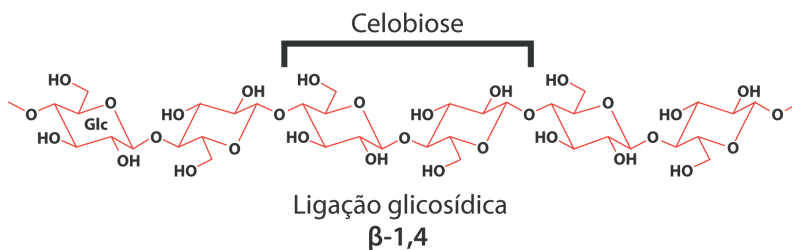
de biossíntese anual mundial de 10^{11} toneladas. A celulose está presente no miolo das células vegetais, enquanto a hemicelulose está nas extremidades da parede celular (JOUBERT *et al.*, 2014; GHESTI *et al.*, 2019).

Quimicamente, a celulose é um polímero linear, isto é, uma cadeia muito grande formada pela condensação de unidades de glicose – os monômeros. Esses monômeros são unidos covalentemente pelos átomos de carbono 1 e 4 que formam as ligações glicosídicas (FESTUCCI-BUSELLI *et al.*, 2007).

A celulose é composta por três grupos hidroxila por unidade de glicose, os quais têm diferenças na acidez e na reatividade: OH secundárias ligadas aos C-2 e C-3, e OH primário ligado ao C-6 (PÉREZ *et al.* 2010).

Durante a hidrólise, esse polissacarídeo é quebrado em moléculas livres de açúcar pela adição de água. Entretanto, é difícil ocorrer a hidrólise devido à estrutura rígida e cristalina, consequência da forte ligação β -1-4. O produto glicose é um açúcar de seis carbonos ou hexose. A celulose pode apresentar partes amorfas e cristalinas. Na figura 8, é possível observar a estrutura da celobiose – dois monômeros (glicose) unidos por uma ligação glicosídica – que compõe a celulose. As enzimas quebram o polímero de celulose em dímeros de glicose, os quais são conhecidos como celubiose (FESTUCCI-BUSELLI *et al.*, 2007).

Figura 8: Estrutura da celobiose e da ligação glicosídica na celulose



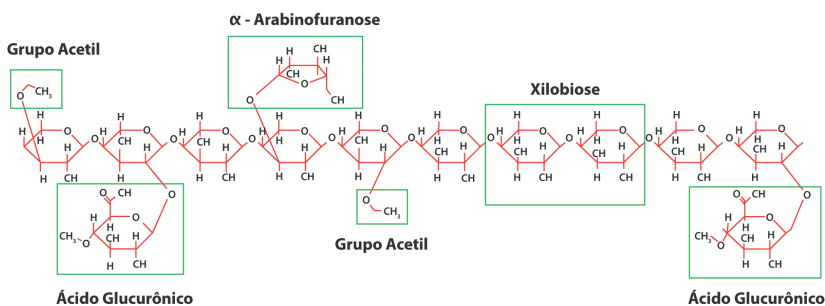
Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

2.3 Hemicelulose

A hemicelulose (Figura 9) é um polissacarídeo que possui uma estrutura complexa, com baixa massa molar, que inclui carboidratos poliméricos com cinco a seis átomos de carbono na estrutura das suas unidades de açúcares. Ela é constituída de pentoses (xilose e arabinose) e/ou hexoses (glucose, manose e galactose), ácidos urônicos e grupos acetila. Em decorrência da complexidade estrutural das hemiceluloses, elas apresentam ausência de cristalinidade, baixa massa molar e alta absorção de água (CARVALHO, 2004).

A hemicelulose associada com a celulose é denominada holocelulose. Os principais açúcares que formam a hemicelulose são: D-xilopirranose, D-glucopirranose, D-galactopirranose, D-mannopirranose, L-arabinofuranose e os ácidos D-glucopiranosilurônico e D-galactopiranosilurônico. A hemicelulose é formada geralmente por mais de um tipo de açúcar e, devido a isso, é nomeada pelos açúcares que contém. Por isso, essa macromolécula difere significadamente de uma espécie vegetal para outra (ROWELL *et al.*, 2005).

Figura 9: Estrutura de uma hemicelulose, na qual a cadeia linear representa a xilana.



Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

2.4 Extratíveis e cinzas

Os extrativos dos materiais vegetais são formados por uma ampla variedade de compostos químicos, embora representem uma pequena parte dos vegetais, principalmente os lenhosos, como a madeira. Esses compostos não fazem parte da composição estrutural dos vegetais e, de maneira geral, são relativamente fáceis de serem extraídos dos vegetais, pois são solúveis em solventes orgânicos (etanol, acetona e o diclorometano) ou água, motivo pelo qual são chamados de extrativos. Na maioria das vezes, essas substâncias são as responsáveis pelo cheiro, cor, sabor e resistência natural ao apodrecimento de certas espécies (KLOCK e ANDRADE, 2013).

Os extrativos são componentes da biomassa que têm baixa massa molecular e não estão presentes na parede celular, apresentam-se em outras regiões, como no cerne das árvores, o que explica a coloração escura em algumas espécies. Dentre os principais compostos extrativos, pode-se destacar os compostos aromáticos (principalmente os compostos fenólicos que compõem grande parte os taninos e flavonoides), os terpenos, os ácidos alifáticos (ácidos graxos saturados e insaturados que podem estar também na sua forma esterificada) e os álcoois (KLOCK e ANDRADE, 2013).

Para Mesa-Pérez (2004) os extrativos podem ser substâncias aromáticas, alifáticas, nitrogenadas, terpenos, carboidratos, esteroides e glicosídeos. Para o autor, os extrativos são responsáveis por determinar as características da biomassa, e a sua quantidade depende de diversos fatores, como, por exemplo, espécie da biomassa, região de procedência etc.

Os minerais conhecidos como cinzas são constituídos de matéria inorgânica encontrada entre as cadeias carbônicas. Em resíduos agrícolas, pode-se encontrar cerca de 23% de cinzas em casca de arroz, menos de 3% no bagaço de cana ou apenas 0,7% na casca de coco (RAVEENDRAN *et al.*, 1996).

Segundo Giancesella (2010), a cinza é o resíduo que fica após a ignição de uma amostra, determinada por um procedimento devidamente

estabelecido. Dependendo da magnitude do teor de cinzas, a energia química disponível na biomassa é reduzida proporcionalmente. Em um processo de conversão termoquímica, a presença de quantidades significativas de cinzas pode causar sérios problemas operacionais, como reduzir a taxa de transferência de calor nas caldeiras, resultando em altos custos operacionais de termelétrica.

3

Capítulo 3

Processos de pré-tratamento da biomassa

Visto que a estrutura das biomassas lignocelulósicas por vezes dificulta seu processamento, pensando na separação dos componentes de interesse, a etapa de pré-tratamento pode ser necessária a fim de desestruturar a barreira natural formada principalmente por lignina e hemicelulose. Além disso, pode possibilitar o aumento da área superficial e diminuir o grau de polimerização e cristalinidade da celulose que, dessa maneira, também poderá ser acessada. Em casos em que a biomassa necessita ser previamente digerida por um complexo enzimático, o pré-tratamento possibilita uma melhor acessibilidade aos carboidratos estruturais (a não ser que o complexo enzimático seja utilizado como a própria forma de pré-tratamento). Nesse caso, o pré-tratamento poderá elevar os rendimentos em açúcares fermentescíveis, além de melhorar a taxa de produção e acarretarem baixo investimento e custo operacional (BISWAS *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2012; AMIRI *et al.*, 2014).

O pré-tratamento é uma etapa que exerce grande influência nas etapas subsequentes e exige maior investimento, visto que é responsável por até 40% do investimento total e, caso não seja adequadamente realizado, pode causar baixa taxa de hidrólise enzimática ou ácida e

resultar na síntese de compostos inibitórios, tais como: furfural, hidroximetilfurfural, fenóis, ácido fórmico, ácido acético, ácido levulínico (SINGH *et al.*, 2014; BISWAS *et al.*, 2014).

Vários métodos de pré-tratamento têm sido propostos e desenvolvidos. Esses métodos podem ser classificados de diferentes formas: físicos (moagem, pirólise), químicos (ozonização, tratamento ácido, tratamento alcalino, delignificação oxidativa, processo organossolve), físico-químicos (explosão a vapor, explosão de CO₂) e biológicos.

Dentre os pré-tratamentos, os químicos apresentam maior número de publicações em artigos científicos devido à infinidade de combinações possíveis. Dentre esses métodos, os pré-tratamentos químicos, e estes combinados com os demais, têm recebido uma maior atenção, já que podem promover a remoção da lignina sem degradar a cadeia celulósica, quando é necessário acessá-la para sua modificação. Eles diferem entre si pela ação dos reagentes e pelo mecanismo envolvido para a modificação estrutural da parede celular para aumentar o rendimento e a acessibilidade das enzimas a celulose (MOOD *et al.*, 2013).

Os tipos de pré-tratamento dependem do material utilizado e da finalidade proposta, que serão apresentados em detalhes nas seções a seguir, com foco voltado principalmente para as biomassas lignocelulósicas.

3.1 Pré-tratamento físico

O pré-tratamento físico é um dos primeiros a ser realizado com as biomassas em processamento. Trata-se essencialmente da manipulação de sua estrutura física a fim de adequar suas dimensões ao processo desejado, ou seja, refere-se essencialmente aos processos de moagem e consequente quebra da sua estrutura sólida. Nesse processo, não é possível modificar sua composição, mas a estrutura da biomassa pode estar mais acessível aos demais processos de pré-tratamento. A moagem ou trituração será responsável pela redução do tamanho das partículas da biomassa e consequente aumento de sua área superficial. No caso das biomassas lignocelulósicas, esse pré-tratamento também poderá reduzir

a cristalinidade do material. A moagem (podendo ser realizada por moinho de bolas, facas, criogênico, entre outros) possibilitará controlar o tamanho inicial e final das partículas, podendo alterar também o teor de umidade do material. Essas mudanças poderão influenciar fortemente o consumo de energia e a eficácia do processamento subsequente (MOOD *et al.*, 2013; CHIARAMONTI *et al.*, 2012).

Entre as vantagens para o processamento das biomassas pelo pré-tratamento físico, o aumento da área superficial do material trabalhado se destaca pela grande importância para que os processos em seguida possam acessar sua estrutura adequadamente, conforme comentado. No caso das biomassas lignocelulósicas, a redução da cristalinidade e do grau de polimerização da celulose acompanha a redução da granulometria e possibilita maior eficiência dos processos químicos como a hidrólise. O alto consumo energético associado à instrumentação para a moagem da biomassa pode ser uma desvantagem para sua utilização (MOOD *et al.*, 2013; MORO, 2015).

3.2 Pré-tratamento químico

Os pré-tratamentos químicos visam solubilizar a hemicelulose e a lignina com o objetivo de expor a celulose à conversão por componentes ácidos ou alcalinos. As características principais de cada processo são variadas e os principais métodos químicos são: hidrólise ácida, hidrólise alcalina, ozonólise, deslignificação oxidativa e processo hidrotérmico (MOOD *et al.*, 2013; TALEBNIA *et al.*, 2010).

Várias tecnologias estão sendo desenvolvidas com relação aos pré-tratamentos químicos. Há diversos tipos, porém, os mais estudados são geralmente os que envolvem a utilização de reagentes como NaOH (remoção de lignina), HClO₄, C₂H₄O₃, H₂SO₄, H₃PO₄ e HCl (remoção de hemicelulose), além de solventes orgânicos. Contudo, a maior resistência que existe em relação ao uso desses reagentes químicos é a preocupação com o custo total da bioconversão da biomassa celulósica (SUN e CHENG, 2002).

Alcalino

Os pré-tratamentos alcalinos visam à redução da cristalinidade e da polimerização da celulose e ao aumento da reatividade dos polissacarídeos restantes, além de remover os grupos acetil e os ácidos urônicos das hemiceluloses. Consequentemente provoca-se a ruptura da estrutura da lignina e a quebra das ligações lignina-carboidrato (KONDO *et al.*, 2014).

Esse processo é descrito, como no pré-tratamento ácido, como a utilização de soluções diluídas, em condições moderadas e controladas, causando menos degradação do que o pré-tratamento ácido. No entanto, a maior desvantagem é a possível perda de açúcares fermentescíveis e a produção de compostos inibidores (WANDERLEY *et al.*, 2013; GUO *et al.*, 2013).

Os álcalis mais utilizados são NaOH, KOH, Ca(OH)₂ e NH₄OH, porém, o uso de Ca(OH)₂ apresenta menor custo ao processo e sua recuperação e regeneração é mais fácil quando comparado aos pré-tratamentos de NaOH ou KOH (WANDERLEY *et al.*, 2013; GUO *et al.*, 2013).

Ácido

Os pré-tratamentos ácidos (ozonólise, organossolve, líquidos iônicos) visam solubilizar a fração hemicelulósica da biomassa para tornar a celulose mais acessível às enzimas. Esse tipo de pré-tratamento pode ser formado com ácido concentrado ou diluído, mas a utilização de ácido é menos atraente para a produção de etanol devido à formação de compostos inibidores, tais como furfural, gerado pela desidratação de pentoses (xilose e arabinose), e hidroximetilfurfural (HMF), pela desidratação de hexoses (glicose, no caso).

Além disso, há o problema de corrosão de equipamento, dificuldade na recuperação de ácido, altos níveis operacionais e custos de manutenção que reduzem o interesse em aplicar o pré-tratamento ácido em escala comercial (TALEBNIA *et al.*, 2010).

Os pré-tratamentos químicos apresentam como vantagens: ter alto rendimento glicosídico, solubilizar parcial ou totalmente a lignina, reduzir a cristalização e o grau de polimerização da celulose e aumentar a área superficial. No entanto, apresenta diversas desvantagens como: o tratamento com ácido concentrado provoca a corrosão dos equipamentos; o custo dos ácidos, bases e solventes é alto; há dificuldade de recuperação e de reuso dos reagentes e há formação de produtos inibitórios.

3.3 Pré-tratamento biológico

O pré-tratamento biológico objetiva apresentar uma parcial deslignificação da lignocelulose usando um complexo enzimático ou micro-organismos (fungos e bactérias) para degradar a lignina e disponibilizar as frações celulósicas e hemicelulósicas (MOOD *et al.*, 2013; HAMELINCK *et al.*, 2005).

Durante o processo com microrganismos, esses secretam enzimas extracelulares, como é o caso das peroxidases e lactases que ajudam a remover uma quantidade considerável de lignina da biomassa (ZHANG *et al.*, 2012).

Os pré-tratamentos biológicos apresentam como vantagens a remoção parcial da lignina, a necessidade de condições brandas para a realização do procedimento, e a não formação de produtos inibitórios de fermentação. As desvantagens nesse processo são pronunciadas, visto que esse tratamento necessita de maior tempo de residência reacional, precisa de monitoramento durante o crescimento dos microrganismos, além de os fungos e bactérias utilizados consumirem um pouco de carboidrato disponível, reduzindo o rendimento (MOOD *et al.*, 2013).

3.4 Pré tratamento físico-químico

Esses métodos se caracterizam pelo emprego de condições de pressões e temperaturas severas, com posterior despressurização. Dentre as

tecnologias destacam-se: explosão a vapor; explosão de fibra de amônia e explosão por CO₂.

Explosão a vapor

Consiste no aquecimento da biomassa com vapor saturado, seguido de uma descompressão súbita do sistema pressurizado. No processo, são empregadas temperaturas entre 180 e 240°C e pressões em torno de 5 a 20 kgf.cm⁻², por um tempo de reação que varia de 2 a 30 minutos, podendo ser realizado na presença ou não de um catalisador (MOOD *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2014; ROCHA *et al.*, 2012).

Durante a reação, o material permanece em contato com o vapor de água saturado, possibilitando a solubilização de alguns monômeros e variados polissacarídeos da fração hemicelulósica, transformação de uma parte da lignina e aumento da susceptibilidade da celulose para a etapa de hidrólise. A fração hemicelulósica precisa ainda passar por uma etapa de deslignificação (por exemplo, utilizando o processo alcalino com NaOH), para aumentar a solubilização e a remoção da hemicelulose para obtenção dos açúcares provenientes desta fração (ROCHA *et al.*, 2012).

Após a reação, segue-se uma descompressão explosiva, na qual a água é rapidamente evaporada, gerando a destruição da estrutura da biomassa. O processo causa a hidrólise parcial de hemiceluloses e lignina, e a desfibrilação dos feixes de celulose, que resulta no aumento da acessibilidade pelas enzimas nessas estruturas, facilitando a hidrólise e posterior fermentação (CHEN *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2014).

Apesar desse método não utilizar ácidos, durante o pré-tratamento ocorre formação de ácidos (como é o caso do ácido acético). Devido à utilização de altas temperaturas, ocorre a liberação de grupos funcionais da própria matéria-prima que, associados a umidade e alta temperatura, fazem uma reação de autohidrólise. A segunda etapa, a

fase de descompressão, causa a redução do tamanho das partículas da biomassa, aumentando o acesso enzimático à celulose (ROCHA *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2012; TALEBNIA *et al.*, 2010).

Nesse processo pode-se utilizar catalisadores para melhorar a eficiência. Diversos resultados foram reportados na literatura e com eles é possível constatar que os catalisadores provocaram uma maior solubilização das hemiceluloses em condições de baixa severidade. Dessa forma, uma fração maior das hemiceluloses é recuperada na fração líquida na forma de açúcares monoméricos. Os catalisadores mais utilizados são SO₂, CO₂ com H₃PO₄ e H₃PO₄ (AGUIAR *et al.*, 2013; MACRELLI *et al.*, 2012).

Os pré-tratamentos físico-químicos apresentam como vantagens a solubilização parcial ou total das hemiceluloses e a geração de altos rendimentos de glicose e açúcares de hemicelulose. As desvantagens nesse processo são a formação de produtos inibitórios para a fermentação e a necessidade de uma posterior etapa de deslignificação, o que gera maiores custos do processo (MOOD *et al.*, 2013).

Apesar de existirem diversos tipos/métodos de pré-tratamento, nenhum deles ainda atingiu um desenvolvimento suficiente para ser uma técnica economicamente viável em escalas comerciais. Em alguns casos, um método é utilizado para aumentar a eficiência do outro, por exemplo, uma etapa de moagem pode ser empregada para melhorar o pré-tratamento por explosão a vapor em função da redução do tamanho do material lignocelulósico. Além do mais, a seleção do método de pré-tratamento deverá ser compatível com o método de hidrólise da celulose. Um pré-tratamento alcalino não é indicado caso a hidrólise do lignocelulósico seja feita por via ácida (TAHERZADEH e KARIMI, 2007).

Os diversos tipos de pré-tratamento estão condensados no quadro 1, no qual também são abordadas as vantagens e desvantagens de cada processo, a fim de facilitar o processo de comparação e escolha do procedimento a ser empregado no tipo de transformação/conversão escolhido para a biomassa.

Quadro 1: Tipos de pré-tratamento para biomassa lignocelulósica

Reagentes (exemplos)	Vantagens	Desvantagens
Tipo de pré-tratamento: Físico		
Moinho de bolas, moinho de facas, moinho criogênico ou trituração.	<ul style="list-style-type: none"> · diminui o tamanho das partículas; · aumenta a área superficial; · reduz a cristalinidade e o grau de polimerização. 	<ul style="list-style-type: none"> · não remove lignina; · alto gasto energético.
Tipo de pré-tratamento: Químico		
NaOH, KOH, Ca(OH) ₂ e NH ₄ OH	<ul style="list-style-type: none"> · remoção dos grupos acetil e ésteres da hemicelulose; · remoção da lignina. 	<ul style="list-style-type: none"> · difícil recuperação; · altos custos.
H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ e HCl	<ul style="list-style-type: none"> · alto rendimento glicosídico; · solubiliza parcialmente ou totalmente a lignina; · reduza cristalização e o grau de polimerização da celulose; · aumenta a área superficial. 	<ul style="list-style-type: none"> · formação de compostos inibitórios; · corrosivo; · dificuldade de recuperação e reuso.
Tipo de pré-tratamento: Biológico		
Fungos e bactérias	<ul style="list-style-type: none"> · efetiva deslignização; · baixo custo; · condições reacionais brandas. 	<ul style="list-style-type: none"> · perda de celulose; · baixa taxa de hidrólise; · maior tempo de residência.
Tipo de pré-tratamento: Físico-químico		
Explosão a vapor	<ul style="list-style-type: none"> · altos rendimentos de glicose e açúcares de hemicelulose. 	<ul style="list-style-type: none"> · formação de inibidores; · uma etapa adicional é necessária para a deslignificação.
Expansão da fibra com amônia (AFEX)	<ul style="list-style-type: none"> · pouco gasto energético; · baixa formação de inibidores. 	<ul style="list-style-type: none"> · alto custo; · não remove lignina; · remoção parcial da hemicelulose.

Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

Dentre as técnicas descritas anteriormente podem-se destacar a explosão a vapor, a AFEX e a utilização de ácido diluído como os métodos mais estudados e promissores no processo de obtenção de etanol a partir da biomassa lignocelulósica (HAMELINCK *et al.*, 2005).




4 Capítulo 4

Mecanismos de conversão dos componentes da biomassa

Durante o aquecimento da biomassa, as diferentes ligações químicas dentro dos polímeros são quebradas, o que resulta na liberação de compostos voláteis e em reações de rearranjo na matriz. Essas reações são consideradas mecanismos primários (VAN DE VELDEN *et al.*, 2010; HOSOYA *et al.*, 2007). Em seguida, após a sua formação, alguns compostos voláteis são instáveis e podem ser submetidos às conversões adicionais denominadas reações secundárias.

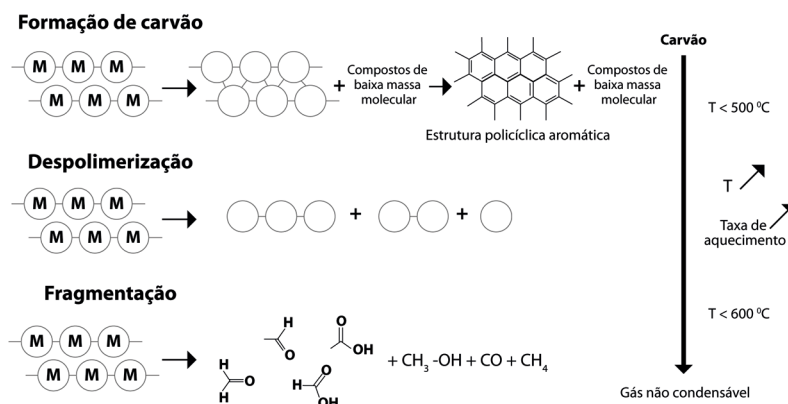
4.1 Mecanismos primários

Os principais constituintes da biomassa são biopolímeros. Conforme a literatura, a sua conversão primária apresenta características comuns e pode ser descrita por três vias principais dependendo da natureza das ligações químicas que são quebradas. Existem mais termos comumente usados para caracterizar essas vias, os quais são apresentados na figura 10, tais como: a formação de carvão, a despolimerização e a fragmentação (VAN DE VELDEN *et al.*, 2010; MAMLEEV *et al.*, 2009; HOSOYA *et al.*, 2009; COLLARD *et al.*, 2012).



Diversos trabalhos são encontrados na literatura detalhando os mecanismos de cada componente. Quase todos descreveram que a composição lignocelulósica e suas interações influenciam na estabilidade térmica dos polímeros e na distribuição dos produtos obtidos, o que sugere que estudar a conversão individual de cada componente não permite prever com precisão o rendimento real obtido na pirólise da biomassa lignocelulósica (COLLARD e BLIN, 2014; WANG *et al.*, 2011).

Figura 10: Mecanismos primários de termoconversão da biomassa e seus constituintes



Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

Formação de carvão (char)

Segundo Collard e Blin (2014), a formação de carvão consiste na conversão de biomassa em um resíduo sólido que apresenta uma estrutura de policíclicos aromáticos. As principais etapas dessa via são a formação de anéis de benzeno e a combinação desses anéis policíclicos numa estrutura.

Despolimerização

A despolimerização consiste na quebra das ligações entre as unidades de monômeros dos polímeros. Depois de cada ruptura, as reações de estabilização das duas extremidades da cadeia ocorrem, desta vez de forma renovada (MAMLEEV *et al.*, 2009; SCHEIRS *et al.*, 2001).

Os resultados de despolimerização em um decréscimo no grau de polimerização das cadeias antes das moléculas produzidas tornam-se voláteis (MAMLEEV *et al.*, 2009). Essas moléculas, que são condensáveis à temperatura ambiente, são mais frequentemente encontradas na fração líquida na forma de derivados de monômero, dímero ou trímero (MULLEN e BOATENG, 2011).

Fragmentação

A fragmentação consiste na articulação de muitas ligações covalentes do polímero, mesmo dentro das unidades de monômero, e os resultados na formação de gás incondensáveis é de uma diversidade de pequenos compostos orgânicos de cadeia que são condensáveis à temperatura ambiente (VAN DE VELDEN *et al.*, 2010). A tabela 2 mostra os produtos obtidos durante a conversão da biomassa.

Tabela 2: Produtos obtidos pelos processos do mecanismo primário com os constituintes da biomassa

Constituintes da Biomassa	Formação de carvão		Despolimerização	Fragmentação
	T<400 °C	T>500 °C		
Celuloses	H ₂ O, CO ₂	CO, CH ₄ , H ₂	LG, 5-HMF, furfural	CO, CO ₂ , HAA, HA, AA
Hemiceluloses	H ₂ O, CO ₂	CO, CH ₄ , H ₂	Furfural LG, levomannosana, furfural	CO ₂ , ácido acético, CH ₃ OH, ácido fórmico, CO, HAA, HA
Lignina	-	CO, CH ₄ , H ₂	Guaicol, catecol, cresol, fenol	Formaldeído, CO, CO ₂ , ácido acético, CH ₃ OH, CH ₄

Nota: LG – levoglucosana; 5-HMF – 5-hidroxiacetilfurfural; HAA – hidroxiacetaldeído; HA – hidroxiacetona; AA – acetaldeído.

Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

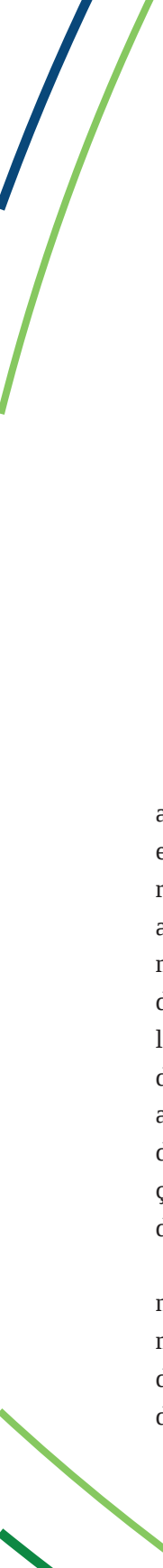
É possível observar que a decomposição da lignina em temperatura abaixo de 400°C não resulta em nenhum produto, visto que sua degradação nessa temperatura ainda está em fase inicial.

4.2 Mecanismos secundários

Quando os compostos voláteis liberados não são estáveis sob condições de temperatura do reator, podem então sofrer reações secundárias, tais como fissuras (VAN DE VELDEN *et al.*, 2010) ou recombinação (MORF *et al.*, 2002).

As reações de craqueamento consistem na quebra de ligações químicas dentro dos compostos voláteis, resultando na formação de moléculas com menor massa molecular (EVANS e MILNE, 1987).

A recombinação (ou recondensação) consiste na ligação de compostos voláteis para se obter uma molécula de massa molecular mais elevada, o que, por vezes, já não é volátil nas condições de temperatura do reator (HOSOYA *et al.*, 2007). Quando a recombinação acontece dentro dos poros do polímero, esta reação pode originar a formação de um char secundário (WEI *et al.*, 2006).



5

Capítulo 5

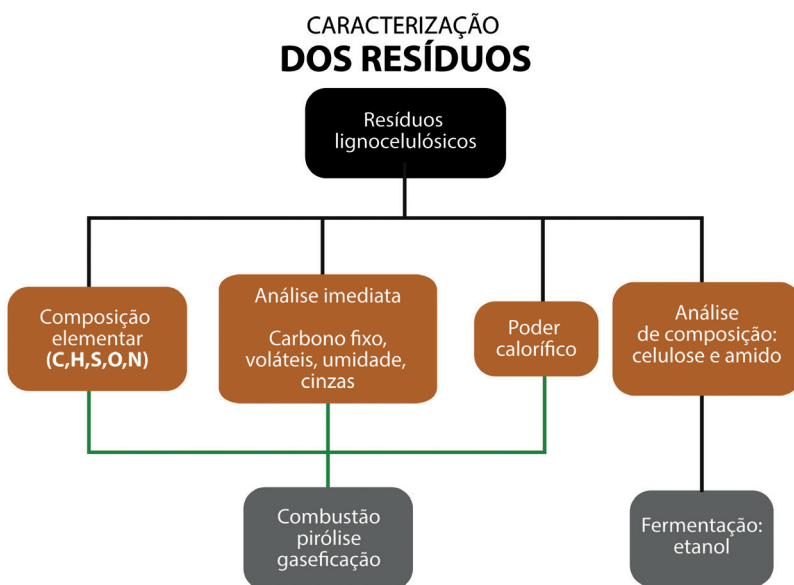
Análises da composição da biomassa

A composição e a escolha da rota de conversão estão altamente atreladas. Certas biomassas são mais adequadas para certos processos em relação a outros, tendo em vista seu aproveitamento com máximo rendimento. Por exemplo, biomassas com alto teor de lignina são mais adequadas para processos termoquímicos, cuja fonte de carbono com maior termorresistência pode ser mais bem aproveitada seja para produção de material sólido com alta densidade energética seja para gás e líquidos combustíveis. Por outro lado, biomassas vegetais com alto teor de celulose são mais bem aproveitadas em processos de conversão em açúcares que podem ser fermentados para produção de álcool (no caso do etanol), entre outros produtos. Dessa forma, a análise de composição das biomassas ajuda na escolha da rota tecnológica mais adequada e com maior taxa de eficiência para geração de produtos e energia.

Para a biomassa ser mais bem aproveitada, algumas análises são necessárias. Por exemplo, ao saber que certa biomassa é composta por maior quantidade de carboidratos enquanto outra tem maior quantidade de proteína, deve-se utilizar métodos diferenciados de aproveitamento delas. Dessa forma, alguns tipos de análises são essenciais para avaliar

a destinação da biomassa para determinado processo, como exemplificado na figura 11, na qual os resíduos lignocelulósicos têm como análises principais a destinação para processos termoquímicos (combustão, pirólise e gaseificação), a análise de composição elementar, a análise imediata e o poder calorífico. Já para processos bioquímicos como a fermentação (na produção de etanol), as análises de composição de celulose e de amido são elementos centrais da caracterização. Logicamente, qualquer biomassa passará por processo de análise completo, independente da sua destinação; entretanto, deixa-se destacado o que será essencial no processo de conversão escolhido.

Figura 11: Esquema geral de análise de composição das biomassas lignocelulósicas



Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

A caracterização completa das biomassas pode ser feita por meio das análises imediatas, análises químicas, análise térmica, poder calorífico e densidades a seguir detalhados.

5.1 Análises imediatas

A análise imediata de um material combustível determina a porcentagem de umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo presentes no combustível. É realizada de acordo com as normas ASTM D 3172-73 a D 3175-73 (*Standard Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke*) ou ABNT NBR 8112/86, com adaptações, pois tais normas foram produzidas para análise de carvão vegetal.

No decorrer do processo de queima da biomassa, de acordo com o aumento da temperatura, vapores de água e outros gases são liberados. Uma fração desses gases é combustível, e corresponde à queima na fração gasosa (voláteis) (PEREIRA *et al.*, 2000). Como produto final do processo de queima tem-se a formação das cinzas oriundas dos constituintes inorgânicos da biomassa. O conhecimento das características do combustível através da análise imediata é extremamente importante, pois todas as variáveis obtidas por meio dessa análise irão influenciar significativamente o processo de queima (BRITO e BARRICHELO, 1978).

A eficiência energética do equipamento de queima é diretamente influenciada pelo teor de umidade da biomassa, pois essa característica é uma das propriedades mais importantes de um material combustível. Uma alta umidade interfere na reação, já que a biomassa gasta mais energia para iniciar o seu processo de decomposição dos componentes e o alto teor de extrativos e cinzas inibe a formação de determinados compostos durante a decomposição térmica (BARAKAT *et al.*, 2015; BRIDGWATER *et al.*, 2008).

Para Schutz *et al.* (2010), a eficiência energética do equipamento de queima é diretamente influenciada pelo teor de umidade da biomassa, pois essa característica é uma das propriedades mais importantes de um material combustível. Quanto menor for o teor de umidade de um combustível, maior será a quantidade de calor líquido liberado na sua combustão, pois parte da sua energia é empregada para aquecer e vaporizar a água do material.

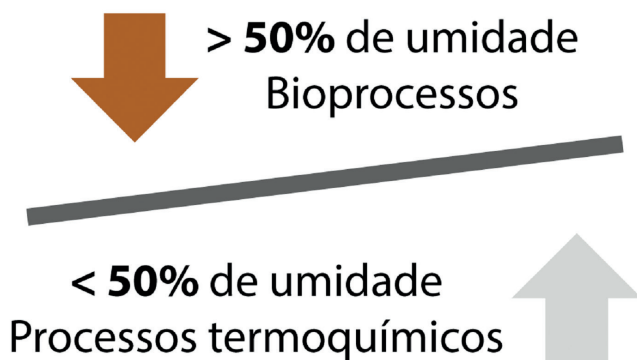
Desta forma, vê-se que o teor de umidade tem sua importância na destinação da biomassa para o processo de conversão. Nem sempre o

processo termoquímico será o melhor processo a depender das características intrínsecas à origem da matéria-prima (algo detalhado no início do Capítulo 3). Biomassas com alto teor de umidade (> 50%) podem ser destinadas a processos bioquímicos (como biodigestão e fermentação) e, a depender do microorganismo ou agente biológico introduzido, o meio aquoso é o mais apropriado, como exemplificado no esquema da figura 12.

Figura 12: Dependência do teor de umidade da biomassa para destinação em processos termoquímicos ou outra rota de conversão

O USO ENERGÉTICO DAS BIOMASSAS

Determinado pela umidade



Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

Materiais combustíveis com teores de voláteis próximos ao da madeira resultam em maior emissão de gases na combustão. Em decorrência disso, há formação e eliminação de gases, formando chamas, pois o calor é obrigado a se difundir em um espaço maior da região de

queima; logo, não há formação de altas temperaturas em pontos específicos. Devido a isso, combustíveis com altos teores de voláteis são queimados mais rapidamente (VALE *et al.*, 2000).

Os voláteis são as substâncias que se desprendem do material combustível na forma de gases durante a queima da amostra. Eles estão intimamente ligados ao tempo de residência do material dentro de um equipamento de queima, para geração de energia, e influenciam diretamente a estabilidade da chama no processo de combustão (RABAÇAL, 2010).

As cinzas da biomassa são formadas pelos componentes minerais adquiridos ao longo da vida do vegetal, ou em decorrência da contaminação durante os processos de colheita, transporte e armazenamento. De acordo com Fredo (1999), os principais íons minerais presentes nas cinzas de biomassa, principalmente madeira, são: cálcio, magnésio, potássio, enxofre, baixas quantidades de sódio, manganês, alumínio, ferro, cromo, zinco, cobre, entre outros. Além desses minerais, algumas biomassas podem conter em suas cinzas, radicais como: silicatos, sulfatos, carbonatos e cloretos. A quantidade desses elementos químicos na biomassa vegetal varia com a espécie, a disponibilidade no solo e a época do ano.

Quanto menor o teor de cinzas apresentado pela biomassa, melhor será o seu aproveitamento em equipamentos de queima, pois as cinzas são componentes indesejáveis nos processos de produção energética. Por isso, a biomassa que apresentaria um melhor desempenho em processos de queima seria a casca da árvore do jatobá, que obteve o menor teor de cinzas.

O teor de cinzas e os voláteis estão diretamente relacionados com a composição química de cada material, que pode ser afetada significativamente pela disponibilidade de minerais no solo e pelo processo de adubação química. Ou seja, o sítio florestal onde as espécies foram plantadas irá influenciar diretamente a composição das cinzas, uma vez que os macronutrientes e micronutrientes relacionados ao desenvolvimento da planta irão atuar fortemente nos compostos químicos constituintes das cinzas (ANDRADE, 1993).

Os teores de umidade e de cinzas estão diretamente relacionados à diminuição dos valores do Poder Calorífico Superior (PCS), enquanto os valores de materiais voláteis e carbono fixo contribuem para o aumento do PCS.

O teor de carbono fixo alto indica que o combustível irá queimar de maneira mais lenta, isso é vantajoso para o processo termoquímico, pois o tempo de residência da biomassa no interior do reator será maior; logo, não é necessário ficar recarregando o equipamento a todo momento, e a queima mais lenta garante um melhor controle do processo termoquímico (BRITO e BARRICHELLO, 1982).

Acredita-se que o alto valor do carbono contribui para a maior eficiência da combustão, pois libera maior energia (YU *et al.*, 2002; BORGES *et al.*, 2008).

Uma baixa densidade e outras propriedades da biomassa como, por exemplo, teor de umidade, estrutura fibrosa, entre outras, podem afetar a eficiência das operações e limitar o seu uso direto em processos industriais como combustível sólido para calor e eletricidade (NEVES *et al.*, 2011; CHANNIWALA e PARIKH, 2002; CARPENTER *et al.*, 2014).

5.2 Análise elementar

A análise elementar (CHNO) caracteriza-se pela combustão dinâmica de determinada quantidade do material de estudo (seco, moído e pesado), o qual é inserido em um reator de combustão. O produto final da análise é a composição do material (C, H, N), expressa em termos da porcentagem em massa de cada um dos elementos constituintes do material. A porcentagem de Oxigênio (O) é calculada por diferença em relação aos outros elementos constituintes do material como: Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N), Enxofre (S) e Cinzas (GOMES *et al.*, 2013).

A análise de FRX/EDX é realizada por um equipamento chamado espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva. Os elementos individuais que constituem a estrutura da amostra emitem sua radiação característica (fluorescente). O equipamento detecta esta radiação, e qualitativamente, determina quais elementos estão

presentes no material. Além disso, estabelece a concentração que cada elemento apresenta na amostra (SCHIMIDT *et al.*, 2002).

Segundo Buchanam (1975), os compostos inorgânicos estão presentes na biomassa, pois proporcionam à biomassa maior resistência ao desenvolvimento de organismos. Geralmente, os compostos inorgânicos aparecem na forma de cristais de oxalato de cálcio ou potássio e sílica, e a proporção desses na biomassa está relacionada diretamente às condições ambientais que o vegetal encontrou no decorrer de seu crescimento.

Os resultados obtidos por meio das análises CHNO e FRX/EDX são essenciais para o conhecimento da percentagem desses compostos na biomassa utilizada para a geração de energia, pois a relação C/H influencia diretamente o PCS do combustível e é utilizada para entender a constituição química da biomassa e para o cálculo do PCI de cada material.

5.3 Poder calorífico

O poder calorífico é uma das variáveis mais importantes quando se trabalha com geração de energia, pois ele é a quantidade de energia na forma de calor que é liberada pela combustão de uma unidade de massa do combustível (QUIRINO, 2002).

O poder calorífico é dado por KJ/Kg e corresponde à quantidade de calor liberada durante a combustão completa da unidade de massa do combustível. Esse valor varia bastante com o teor de umidade da biomassa. Essa variável divide-se em: superior, inferior e útil. O Poder Calorífico Superior (PCS) é aquele em que o processo de combustão se efetua a volume constante e no qual a água formada durante o processo é condensada, e o calor derivado dessa condensação é recuperado (BRIANE e DOAT, 1985). O Poder Calorífico Inferior (PCI) é a energia efetivamente disponível por unidade de massa de combustível, após deduzir as perdas com a evaporação da água (JARA, 1989).

De acordo com Cunha (1989), o poder calorífico da biomassa, principalmente da madeira, é influenciado diretamente pelo teor de lignina e extrativos, pois esses contêm menos oxigênio que os polissacarídeos

presentes na holocelulose (celulose + hemicelulose). Jara (1989) relata também que a constituição química da biomassa vegetal varia conforme a parte da árvore que esteja em processo de queima (casca da árvore, madeira, casca dos frutos, raiz, nós, ramos, galhos etc.). Isso influencia significativamente os valores dos poderes caloríficos do material. De acordo com RAAD *et al.* (2006), Gani e Naruse (2007) a holocelulose apresenta baixa estabilidade térmica em relação à estrutura da lignina. Com isso, maiores teores de holocelulose tendem a diminuir o rendimento de carvão vegetal, e altos teores de lignina favorecem a formação de carvão.

Quanto maior o teor de umidade, menor será o valor de PCI, indicando que menos energia poderá ser retirada da biomassa. Com um teor de umidade maior que 70%, não há combustão.

5.4 Composição química

A análise lignocelulósica é feita com o objetivo de verificar a composição química do material vegetal. A biomassa vegetal é composta basicamente por macro moléculas, constituídas de celulose, hemicelulose e lignina. Além das macromoléculas constituintes, têm-se as moléculas de baixa massa molecular, nas quais se encaixam os extrativos presentes no material, e a parte inorgânica composta de sais, óxidos e íons metálicos; cujos últimos elementos são contabilizados como cinzas (ROWELL, 2005).

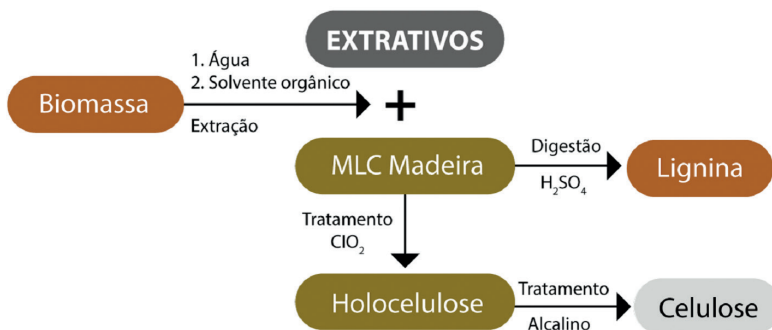
Os métodos de análise lignocelulósica existentes na literatura são desenvolvidos especificamente para o estudo da madeira, e dessa maneira não podem ser utilizados diretamente com outros tipos de biomassas. É necessário o desenvolvimento de uma metodologia específica para que essa análise possa ser utilizada com outros tipos de materiais florestais, que não sejam a madeira, pois os reagentes e temperaturas utilizadas nessa análise podem atingir outros materiais constituintes desconhecidos. Portanto, os dados obtidos pelas análises podem ser subestimados ou superestimados pela heterogeneidade de composição (SANTOS, 2008).

A composição química interfere nos produtos dos processos termoquímicos e, como exemplo disso, pode-se citar a lignina que, quanto maior for o seu teor, maior será o rendimento de carvão e, ao contrário disso, quanto maior o teor de holocelulose, maior será o rendimento de bio-óleo. As porcentagens de celulose, hemicelulose e lignina dependerão da biomassa estudada; e o processo de degradação térmica é influenciado principalmente pela composição da biomassa. Dessa forma, torna-se necessário conhecer os componentes lignocelulósicos, dada a importância de prever a eficácia do processo de conversão da biomassa (PÉREZ *et al.*, 2002; FARAVELLI *et al.*, 2010).

A separação dos componentes da biomassa para quantificação seguem três rotas principais: separação dos extrativos, rota ácida e rota básica. A figura 13 apresenta o esquema clássico do processo de separação para avaliação quantitativa. A primeira etapa envolve a separação com um solvente (extrativos), em seguida, o material sólido pode ser tratado via processo de hidrólise ácida (aplicação de ácidos fortes como o H_2SO_4) para decomposição da celulose e hemicelulose e separação da lignina (fração sólida e dissolvida). Já para a quantificação da celulose e da hemicelulose, o material sólido pós-extração (após a separação dos extrativos) é tratado com uma solução de ClO_2 (degradação da lignina) e, em seguida, com um tratamento alcalino para a separação da celulose.

Figura 13: Esquema de separação e quantificação da composição química das biomassas lignocelulósicas

SEPARAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS (MLC)



Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

Segundo Silvério *et al.* (2006), os extrativos são os componentes químicos que não fazem parte da constituição química da parede celular, e são constituídos por elevado número de compostos, como: resinas, açúcares, taninos, ácidos graxos, dentre outros, que podem ser extraídos em água ou solventes orgânicos. Em razão da complexa gama de extrativos existentes, muitos autores recomendam realizar várias extrações deles com diversos solventes, como: acetona, água quente, etanol, tolueno, entre outros, para que se possa retirar o máximo de extrativos da biomassa. Quanto maior for o teor de extrativos, menor será o rendimento de carvão e maior será o rendimento de bio-óleo (MOREIRA, 2015).

5.5 Análises térmicas

A Análise Termogravimétrica (TG) é uma técnica utilizada pela ciência para conhecer o comportamento de um material, através da variação da propriedade física (massa), da amostra de determinado material em função do tempo (com a temperatura constante), ou em função da temperatura. A curva de DTG corresponde à derivada primeira da curva de

TG, na qual os degraus presentes na curva de TG são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às variações de massa sofridas pela amostra. Já a curva de DTA (Análise Térmica Diferencial), corresponde à segunda derivada da curva de TG, que consiste em medir a diferença de temperatura (ΔT) entre a substância e o material de referência. Além disso, é possível determinar a ocorrência de processos endotérmicos e exotérmicos (PEREIRA *et al.*, 2013).

Quando a biomassa é submetida a altas temperaturas, sofre decomposição térmica dos seus constituintes químicos (hemicelulose, celulose e lignina), ocorrendo o processo de carbonização. Os constituintes da biomassa se decompõem em faixas diferentes de temperatura. A faixa de degradação dos constituintes da biomassa ocorre de forma generalizada da seguinte maneira: degradação da hemicelulose (200 a 300°C), da celulose (240 a 350°C) e da lignina (350 a 500°C) (CONESA *et al.*, 1995). Claramente, pela infinidade de matrizes vegetais e consequente variação na proporção de cada um desses constituintes, as faixas de degradação podem variar de uma biomassa para outra. A decomposição térmica da biomassa acontece por fases, caracterizadas por regiões bem distintas em grau de decomposição, conforme as faixas definidas (OLIVEIRA, 1982).

Durante o processo de aquecimento da biomassa, seja em ar sintético, seja em nitrogênio, ocorrem os mesmos eventos de degradação térmica na estrutura da biomassa. A primeira zona de decomposição da curva TG/DTG ocorre geralmente em temperatura inferior a 100°C, atribuída à perda de água fisicamente adsorvida na superfície (externa e interna) da biomassa e à saída dos materiais voláteis.

A segunda zona de decomposição da curva de TG/DTG está relacionada à degradação térmica da hemicelulose, extrativos orgânicos de maior massa molecular e liberação de voláteis (CO, CO₂ e alguns hidrocarbonetos) a baixas temperaturas. Segundo Fengel e Wegener (1989), a degradação térmica da hemicelulose ocorre na faixa entre 160 e 260°C, estando quase completa em torno de 325°C, pois é formada por estruturas amorfas, ricas em ramificações que a tornam mais flexível ao processo de degradação. Por isso, esse constituinte do material vegetal é o primeiro a ser degradado em processos térmicos (YANG *et al.*, 2007).

Durante o processo de queima, as hemiceluloses produzem mais gases não combustíveis e mais alcatrão do que a celulose, devido a sua estrutura mais simples.

A terceira zona de degradação da curva TG/DTG está relacionada à degradação da celulose e parte da lignina. A celulose se degrada na faixa de temperatura de 260 a 350°C, com uma faixa de degradação progressiva que inclui despolimerização e desidratação da celulose nas regiões amorfas. Além disso, ocorre ruptura da lignina em blocos complexos (BROWNE, 1958). A celulose é responsável pela produção da maior parte dos compostos voláteis inflamáveis (MARTINS, 1982).

A quarta zona de temperatura da curva TG/DTG corresponde à degradação térmica da lignina e decomposição completa da celulose, principalmente a que se encontra em empacotamento cristalino. O mecanismo de degradação térmica da lignina é pouco conhecido, pois a sua estrutura é altamente complexa. A faixa de degradação da lignina é bastante ampla: entre 150 e 300°C, ocorre ruptura das ligações éter e, próximo aos 300°C, quebras das ligações aromáticas. Nessa fase, também ocorre o destaque das cadeias alifáticas das cadeias aromáticas e, por fim, rompem-se as ligações carbono-carbono às temperaturas compreendidas entre 370 e 400°C. Esse composto é termicamente mais resistente a mudanças de temperatura do que a hemicelulose e a celulose (LEVAN e WINANDY, 2007).

Os picos endotérmicos encontrados pelo DTG estão relacionados com os seguintes eventos: evaporação da água e decomposição de compostos orgânicos de baixa massa molecular. Entretanto, os picos exotérmicos correspondem à combustão da matéria orgânica.

5.6 Densidade

A densidade (d) é definida como a razão entre a massa específica da biomassa (ρ) pela massa específica da água (ρ_{H_2O}) na condição padrão (25°C e 100kPa), ou seja, 1000kg/m³. A densidade também será utilizada como aparente para o caso de fragmentos, utilizando a massa específica aparente.

$$d = \frac{\rho}{\rho_{H_2O}}$$

A densidade é uma variável que tem sido citada por vários autores como um dos parâmetros mais importante em termos de determinação da qualidade da biomassa para energia.

Densidade a granel

A densidade a granel expressa a relação entre o peso da biomassa contida em um recipiente de 1 m³ de volume (SILVA *et al.*, 2007). Essa propriedade do material é extremamente importante para a quantificação de volumes de materiais que apresentam formas irregulares, pois transmite informações relevantes que serão úteis para a logística e o transporte do material. Essa variável do material considera os espaços vazios entre uma partícula e outra e, além disso, fornece dados reais dos volumes para transporte (MANI *et al.*, 2006; OBERNBERGER e THEK, 2004). A densidade a granel pode ser obtida seguindo os parâmetros da norma NBR 6922 – Determinação da Massa Específica (Densidade a Granel), com adaptações (PINHEIRO *et al.*, 2005) .

Densidade energética

A densidade energética é a quantidade de energia por unidade de volume de um combustível. Essa variável é obtida para essa análise pelo produto do PCU com a densidade a granel de cada biomassa analisada.





6

Capítulo 6

Tecnologias de conversão termoquímica

A biomassa pode ser convertida em formas úteis de energia por diversos processos, que incluem a queima direta para geração de calor e eletricidade ou conversões por rotas físico-químicas, termoquímicas e bioquímicas, para dar origem a biocombustíveis nas formas sólida (por exemplo, o carvão), líquida (biodiesel, bio-óleo, metanol e etanol) e gasosa (metano e hidrogênio). A figura 14 apresenta os principais processos de conversão da biomassa em energéticos.


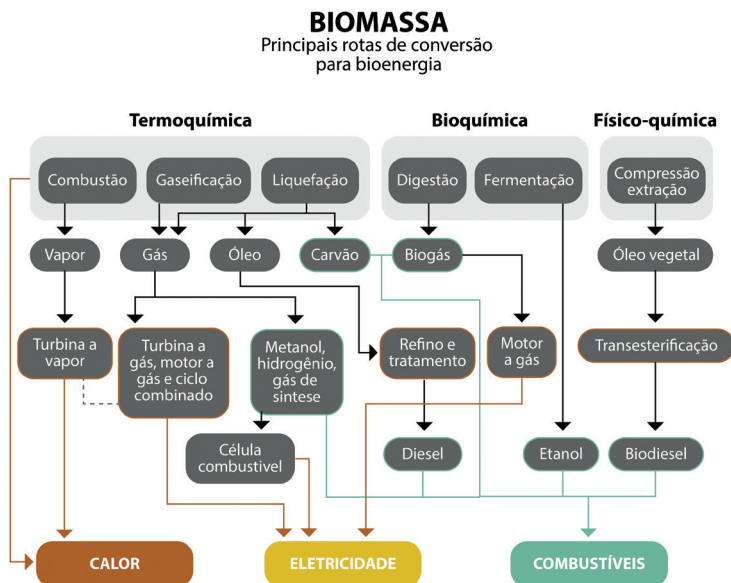


Figura 14: Principais rotas dos processos de conversão de biomassa



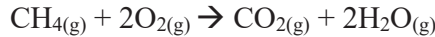
Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

Os processos termoquímicos de conversão de biomassa caracterizam-se pela transformação da biomassa em produtos energéticos, pela aplicação de altas temperaturas. Esses produtos podem ser gasosos, líquidos e sólidos e, além disso, promovem a obtenção direta de calor. A transformação da biomassa pode se dar na presença ou não de oxigênio. A escolha do processo de transformação e os produtos formados dependem de fatores reacionais, entre eles a composição da biomassa e a razão estequiométrica (γ_{est}).

A biomassa, material lignocelulósico, é formada por macromoléculas com propriedades distintas (como apresentado no Capítulo 2). A energia térmica necessária para promover a reatividade das moléculas dependerá da energia química existente. Quando a energia cinética do processo supera a energia da ligação, o rompimento acontece, tornando-a reativa.

A razão estequiométrica de uma reação termoquímica pode ser calculada como sendo a razão ar-combustível da queima completa do combustível. Para o cálculo, devemos levar em consideração o princípio de conservação de massas, no qual a massa dos reagentes deve ser igual à massa dos produtos. Desta forma, a reação de combustão deve ser balanceada para a determinação de γ_{est} .

Como exemplo, vamos usar a combustão do metano. A equação química balanceada da reação é a seguinte:



Porém, quando se queima um combustível, normalmente utiliza-se o ar como fonte de oxigênio. Dessa forma, temos uma proporção de 3,76 moléculas de N_2 para cada molécula de O_2 (considerando que o ar atmosférico é constituído por 79% de N_2 e 21% de O_2). Assim, e considerando que todo o oxigênio presente reage e o nitrogênio passa inerte, a equação da combustão do metano pode ser escrita como:



Se a razão estequiométrica é a razão ar/combustível, podemos calculá-la com base nas massas atômicas dos elementos envolvidos:

$$\begin{aligned} \gamma_{est} &= \frac{m_{ar}}{m_{comb}} \\ \gamma_{est} &= \frac{m(2(\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2))}{m\text{CH}_4} \\ \gamma_{est} &= 2 \cdot \frac{32 + 3,76 \cdot 28}{16} \\ \gamma_{est} &= 17,16 \frac{g_{ar}}{g_{comb}} \end{aligned}$$

O resultado sugere, então, que, para a combustão completa do combustível, são precisos 17,16 gramas de ar atmosférico para cada 1,0 grama de metano a ser queimado. Quanto mais ar é fornecido para a reação, maior é o excesso de O_2 e diz-se que temos uma mistura pobre (em combustível). Se a quantidade de ar fornecida for menor do que a

estequiométrica, teremos uma reação combustão incompleta para uma mistura rica (em combustível).

A seguir, veremos mais sobre os principais processos termoquímicos: combustão, pirólise, liquefação e gaseificação.

6.1 Combustão

A combustão é o processo de obtenção de energia mais antigo que se conhece, desde a descoberta do fogo quando era usada para cozer alimentos, fabricar armas e aquecer o ambiente. A combustão é uma reação exotérmica, na qual há queima de um combustível na presença de oxigênio. Para que o processo ocorra, deve haver uma fonte de energia inicial, que dará início à reação e esta se manterá por reações em cadeia. O processo termoquímico envolve várias reações radiculares mediante as quais o carbono e o hidrogênio, presentes no combustível, reagem com o oxigênio formando CO_2 , H_2O e liberando energia na forma de calor.

Em termos moleculares, a combustão é a reação do oxigênio com o hidrogênio e o carbono presentes nas moléculas orgânicas, transformando a energia química do combustível em energia térmica pela quebra de suas ligações. A composição do combustível determinará qual será a energia liberada. A quantidade de calor liberado durante a combustão, quando a temperatura dos produtos é a mesma dos reagentes, é chamada calor de combustão. O calor de combustão pode ser quantificado de acordo com a primeira lei da termodinâmica, que estabelece que, em um processo a pressão constante, a energia liberada é igual à variação de entalpia entre produtos e reagentes.

$$Q_r = H_{prod} - H_{reag}$$

Alguns fatores podem influenciar na otimização da maior liberação de calor em uma reação de combustão. A composição do combustível e a quantidade de ar são alguns deles. Em combustíveis com alto teor de umidade ($> 20\%$) a combustão pode ser comprometida, uma vez que a energia da reação será utilizada para a evaporação da água. Quanto

maior a razão H/C no combustível, melhor será o seu poder calorífico, pois outros átomos podem reagir com o O₂, diminuindo a eficiência do processo. Da mesma forma, se a quantidade de ar fornecida for muito maior do que a razão ar/combustível estequiométrico ($\gamma > \gamma_{est}$), a reação poderá produzir menos calor, pois os outros componentes além do oxigênio não passam totalmente inertes. Usualmente, utiliza-se um excesso de 3% de ar em relação à quantidade estequiométrica.

A energia liberada pela reação de combustão é a mais utilizada no mundo para produção de energia elétrica. Segundo dados do Ministério de Minas e Energia (MME, 2017), mais de 80% da eletricidade mundial vem da queima de combustíveis, principalmente de gás natural e carvão mineral. O calor pode ser utilizado para fins energéticos em caldeiras e turbinas, como, por exemplo, no processo de geração em usinas termoelétricas ou cogeração de energia em usinas de cana-de-açúcar.

O produto energético da combustão, o calor, só pode ser utilizado durante a sua produção. Além disso, a eficiência do processo é muito pequena visto que há muita dissipação de energia após a queima. Devido à impossibilidade de armazenamento, outros processos foram desenvolvidos para a transformação da energia química da biomassa em produtos gasosos mais energéticos, para posterior uso. A tabela 3 apresenta as principais diferenças em alguns parâmetros entre os principais processos termoquímicos de transformação de biomassa.

Tabela 3: Parâmetros reacionais de processos termoquímicos

Processo	Temperatura média (°C)	Quantidade de ar (γ)	Principais produtos e energéticos
Combustão	> 1000	$\gamma > \gamma_{est}$	Gases, calor
Liquefação	250-330	H ₂ O	Líquidos
Gaseificação	~ 900	$\gamma < \gamma_{est}$	CH ₄ , CO, H ₂
Pirólise	~ 500	$\gamma = 0$	Carvão, líquidos, gases

Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

6.2 Liquefação

Os processos de liquefação e pirólise da biomassa são os que proporcionam produtos diretamente em forma líquida. A liquefação é a transformação da biomassa em produtos líquidos através de um processo a altas pressões e moderadas temperaturas (HUBER *et al.*, 2006). O bio-óleo produzido na liquefação possui menor teor de oxigênio e maior viscosidade em relação ao bio-óleo de pirólise. Entretanto, o processo de liquefação é mais complexo e tem maior custo de implantação do que o de pirólise (BRAGA, 2012).

O mecanismo de reação ideal para a liquefação da biomassa pode ser assim descrito (MEIER; RUPP, 1991): os componentes macromoleculares – celulose, lignina e hemiceluloses – são ionizados ou clivados em radicais. Os íons e radicais são saturados e estabilizados por espécies ativadas, como hidrogênio ou oxigênio, para dar produtos de baixa massa molecular. Nos processos redutores, o oxigênio da biomassa é removido como CO e CO₂. O que resta são hidrocarbonetos puros com um alto valor calorífico e prontos para serem usados como combustível ou matéria-prima na indústria química. Nos processos oxidativos, o oxigênio é incorporado à biomassa gerando grupos polares, como hidroxil, carboxil e carbonil. Obtêm-se fenóis mononucleares e ácidos mono- e dicarboxílicos que podem ser usados como matéria-prima na indústria química.

Esses fatos conduzem não somente à formação de hidrocarbonetos puros (no caso de processos redutivos) mas também à formação de hidrocarbonetos oxigenados (tais como fenóis, catecóis e furanos), gases (metano e etano), compostos de alta massa molecular (alcatrão) e resíduos sólidos (coque). Adicionalmente, produz-se água devido ao alto conteúdo de oxigênio na biomassa (ca. de 45%). Nos processos oxidativos, formam-se também polifenóis, quinonas e CO₂ devido à sobreoxidação dos produtos (ELLIOTT *et al.*, 2015; GOLLAKOTA *et al.*, 2018)

6.3 Pirólise

A pirólise é uma reação termoquímica de transformação da biomassa, através da quebra de suas ligações, que ocorre a altas temperaturas (em torno de 500 °C) e na ausência de material oxidante (O₂). O processo promove uma produção de biocombustíveis que depende diretamente das condições reacionais empregadas, principalmente temperatura, tempo de reação, taxa de aquecimento e composição da biomassa. De maneira geral, altas temperaturas e longos tempos de residência favorecem a formação de produtos gasosos. Baixas temperaturas e altos tempos de residência favorecem a formação de produtos sólidos (carvão). Para o favorecimento de produtos líquidos (bio-óleo), procura-se um meio termo, com temperaturas medianas e rápido tempo reacional. O processo de pirólise envolve uma série de reações químicas que envolvem processos de transferência de calor e massa, dando como resultado, uma complexa mistura de produtos. Além dos parâmetros reacionais, a composição da biomassa tem forte influência sobre os produtos formados durante a reação. Um alto teor de lignina favorece a fixação de carbono, dando origem a cerca de 50% de carvão vegetal. Já biomassas com altos teores de celulose e hemicelulose, onde se concentra a maior parte dos produtos voláteis, favorecem a formação de bio-óleo.

A pirólise pode ser realizada em ausência completa do agente oxidante ou em uma quantidade mínima. A prática de empregar ar na realização da pirólise tem crescido, visto que, ao alimentar o ar numa quantidade abaixo da estequiométrica, ocorre combustão em apenas uma pequena parte da biomassa e, com isso, o calor desprendido na reação de combustão é utilizado para manter a temperatura do reator constante, enquanto se processam as reações relativas à pirólise (BIOWARE, 2019).

É importante esclarecer que a pirólise é um processo de decomposição térmica que implica concentração das ligações carbono-carbono, originando um produto sólido (C fixo), e formação de ligações carbono-oxigênio, originando um produto líquido bastante ácido (bio-óleo) e gases. Na composição do bio-óleo, pode-se encontrar fenóis, furanos, cetonas, ácidos carboxílicos, éteres, entre outros tipos de moléculas

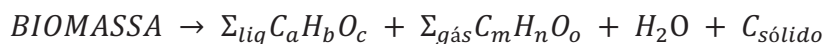
oxigenadas. Há ainda presença de água. A fase gasosa (gás de pirólise) é composta principalmente por CO_2 , CO , H_2O e hidrocarbonetos leves.

Segundo Rocha *et al.* (2004), os produtos formados durante a pirólise, a saber, finos de carvão, gases, e voláteis (extrato ácido e bio-óleo), possuem alto poder calorífico e têm tido várias aplicações, tanto na indústria química quanto na geração de energia.

A decomposição térmica ocorre entre 280 e 450°C. A secagem e a pirólise da biomassa com liberação da água, dos voláteis e do alcatrão ocorre em três fases (MILNE, 1981; SIMMONS e LEE, 1985):

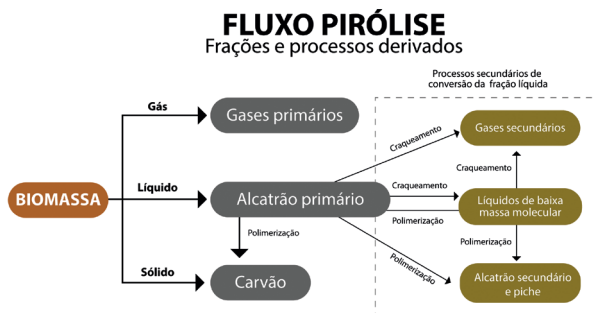
- evaporação da água;
- decomposição dos carboidratos (hemicelulose, celulose, lignina) (250 a 300°C);
- produção de alcatrão e ácidos leves (350 a 430°C).

Uma reação geral para a reação de pirólise pode ser representada como se segue:



Na figura 15 é apresentado um esquema geral das frações e derivados do processo de pirólise em conformidade com a degradação estagiada da biomassa anteriormente detalhada.

Figura 15: Protos e derivados do processo de pirólise



Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

Sem dúvida, hoje, o principal produto energético das reações de pirólise de biomassa é o carvão vegetal. Ele é produzido a partir do *Eucalyptus sp.*, tem ampla produção no Brasil e, devido a sua alta pureza e reatividade, é utilizado principalmente como redutor na indústria siderúrgica. Além do seu uso industrial, o poder combustível do carvão é conhecido há muito tempo, quando se percebeu que a madeira, ao ser queimada em ambientes fechados, gera um produto preto e friável, que não produz fumaça nem chama durante sua combustão e gera um calor mais intenso do que a queima da própria biomassa. Pensando em sustentabilidade energética, as pesquisas têm buscado o estudo de novas fontes renováveis, com altos teores de lignina, que produzam um carvão de boa qualidade, com rendimentos maiores do que os alcançados no atual estágio de produção.

O carvão obtido pela pirólise da biomassa pode também passar por um processo de ativação para a obtenção de materiais adsorventes (BRUM, 2008; SKOULOU e ZABANIOTOU, 2012).

Estudos mostram que o carvão produzido com matéria vegetal tem propriedades muito atrativas para a adsorção de substâncias químicas. Os carvões ativados (CA) são materiais carbonáceos reconhecidos por serem eficazes adsorventes, devido à sua porosidade altamente desenvolvida, grande área superficial (chegando a $3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e variada química de superfície. Tais características únicas fazem do CA um material extremamente versátil, o qual pode ser utilizado na remoção de poluentes de fases gasosas ou líquidas, purificação e recuperação de produtos químicos, suporte catalítico, entre outros.

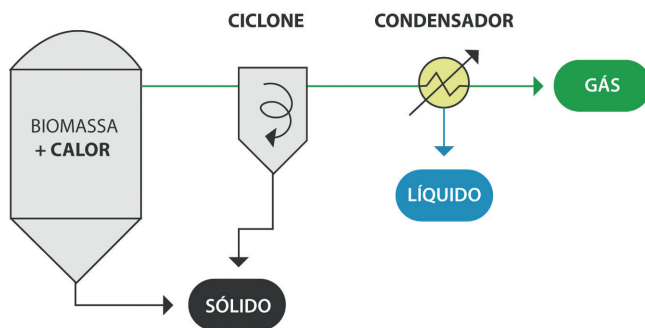
Diferentes matérias-primas podem ser utilizadas para a produção de CA, tais como madeira, turfa, caroços de frutas e ossos. No entanto, devido ao elevado custo de produção, esses materiais tendem a ser mais caros do que outros adsorventes. Logo, as pesquisas têm se direcionado para a busca de matérias-primas alternativas, tais como os resíduos agrícolas.

Quando há pouca concentração de lignina na biomassa, uma mistura de produtos líquidos, chamada bio-óleo, obtida pela quebra das moléculas de celulose e hemicelulose, é favorecida em detrimento da fixação de carbono para formar o carvão. O bio-óleo é um produto atrativo

devido a sua grande densidade energética, podendo ser utilizado como biocombustível. Além de ser apontado como um dos prováveis substitutos aos combustíveis fósseis no futuro, o bio-óleo pode gerar produtos químicos como fenóis e seus derivados. De fato, existem relatos de caldeiras e turbinas que têm utilizado o bio-óleo diretamente como combustível, com resultados reprodutíveis e satisfatórios. Porém, o uso de bio-óleo diretamente em motores de combustão interna ainda enfrenta problemas técnicos e está em fase de pesquisas.

Um esquema geral do sistema de reação e os produtos da pirólise podem ser vistos na figura 16. A partir do reator aquecido de pirólise pode ser separada a fração sólida por meio de decantação no reator e com o auxílio de um ciclone. As frações líquidas e gasosas passam por um condensador o qual condensará os produtos de maior massa molecular separando-os da fase gasosa.

Figura 16: Esquema do sistema de reatores clássico envolvido no processo de pirólise para separação de seus derivados principais



Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

É importante o conhecimento de aspectos relativos a cinética química, termodinâmica, mecânica dos fluidos, transferência de calor e massa no interior do reator de pirólise, pois as características de qualidade dos produtos dependem de seus parâmetros de operação. No caso da pirólise, as diferentes condições operacionais do processo dão origem a diversos tipos de pirólise em que se pode maximizar um produto em detrimento de outros.

Principais tipos de pirólise

O processo de pirólise pode ser dividido em dois grupos principais, de acordo com a taxa de reação: pirólise lenta (carbonização) e pirólise rápida. A pirólise rápida é operada a taxas de aquecimento extremamente altas para maximizar a produção de gases e/ou líquidos. Em taxas de aquecimento muito baixas, o processo é chamado pirólise lenta. Em ambos os casos, a quantidade de gás aumenta com a temperatura da pirólise, enquanto a quantidade de outras frações diminui.

A carbonização e a pirólise rápida são tecnicamente identificadas como processos de pirólise propriamente ditos. O primeiro como sendo do tipo de pirólise lenta ou pirólise convencional, e o segundo sendo considerado um processo avançado de pirólise. Já o processo de pirólise *flash* é considerado um processo de gaseificação (CORTEZ *et al.*, 2008).

Para facilitar a comparação, as tecnologias de base da pirólise e os produtos principais são mostrados na tabela 4..

Na pirólise, o tempo e a temperatura são os principais parâmetros de funcionamento com maior influência no rendimento do produto e distribuição.

Tabela 4: Parâmetros operacionais dos processos de pirólise e principais produtos

Parâmetro	Carbonização	Pirólise rápida	Gaseificação
Temperatura(°C)	300-700	600-1000	800-1000
Taxa de aquecimento (°C/s)	0, 1-1	10-200	>1000
Tempo de residência (s)	600-6000	0,5-10	<0,5
Tamanho da partícula (mm)	5-50	< 1	<0,5
Principais produtos	Sólido, líquido, gás	Líquido	Líquido, gás

Fonte: Adaptado de Balatet al. (2009).

Pirólise convencional

A pirólise convencional, ou carbonização, consiste na lenta degradação térmica dos componentes da biomassa, sendo, em sua maioria, polímeros, na ausência de oxigênio. A pirólise lenta tem sido tradicionalmente usada para a produção de carvão vegetal, mas vários estudos detalhados sobre a pirólise de biomassa, a partir dos anos 1970, têm levado à proporção desejada dos produtos obtidos pelo controle das variáveis (STEVENS, 1994). Entretanto, essa ainda é a tecnologia mais atrativa devido ao problema do tratamento dos resíduos, que são maiores nos processos com temperatura mais elevada (RAMAGE e SCURLOCK, 1996).

Nos mecanismos de reações da pirólise convencional, pode-se distinguir a seguinte sequência de fenômenos:

- a aproximadamente 160°C ocorre a eliminação quase total da umidade;
- entre 200 e 280°C decompõe-se a maior parte das hemiceluloses, gerando predominantemente produtos voláteis (CO, CO₂ e vapores condensáveis);
- na faixa de 280 a 500°C, a celulose, que já experimentou algumas transformações químicas, decompõe-se a uma velocidade maior, atingindo seu máximo em torno dos 320°C. Os produtos de decomposição são, principalmente, vapores condensáveis. Nesse intervalo de temperatura, a lignina, que sofreu mudanças em sua estrutura (perdeu o grupo -OCH₃), começa a emitir quantidades significativas de vapores condensáveis a temperaturas superiores a 320°C (SÁNCHEZ, 2003).

Pirólise rápida

A pirólise rápida é caracterizada por altas taxas de aquecimento, numa temperatura final de pirólise moderada, com baixo tempo de residência da fase gasosa e da biomassa no reator. Ao entrar em contato com o gás, a partícula de biomassa é, então, aquecida até que a pressão

de vapor dos voláteis contidos nela seja alcançada e cria-se um fluxo de voláteis na direção radial de encontro à superfície da partícula. O baixo tempo de residência do gás evita que os compostos orgânicos primários sofram reações secundárias e, assim, a fração de bio-óleo é maximizada. Para tal, o reator de pirólise rápida deve favorecer o contato entre fluido e a partícula (MESA-PÉREZ, 2004).

Nos processos de pirólise rápida, sob temperaturas entre 800 e 900°C, cerca de 60% do material se transforma num gás rico em hidrogênio e monóxido de carbono (apenas 10% de carvão sólido), o que a torna uma tecnologia que pode competir com a gaseificação.

As principais características do processo de pirólise rápida são: curtos tempos de aquecimento das partículas e de residência para os vapores que se formam dentro do reator, elevadas taxas de aquecimento, elevados coeficientes de transferência de calor e massa, e temperaturas moderadas da fonte de aquecimento (GOYAL *et al.*, 2008). Em geral, o tempo de residência dos vapores no reator deve ser inferior a 2 a 5 segundos. Todas as tecnologias de pirólise em desenvolvimento no mundo atualmente aplicam esses princípios básicos, visando maximizar o rendimento gravimétrico de bio-óleo. A produção de um derivado líquido que poderia ser facilmente armazenado e transportado é, com certeza, a principal vantagem potencial da pirólise rápida em comparação aos outros processos de conversão termoquímica da biomassa.

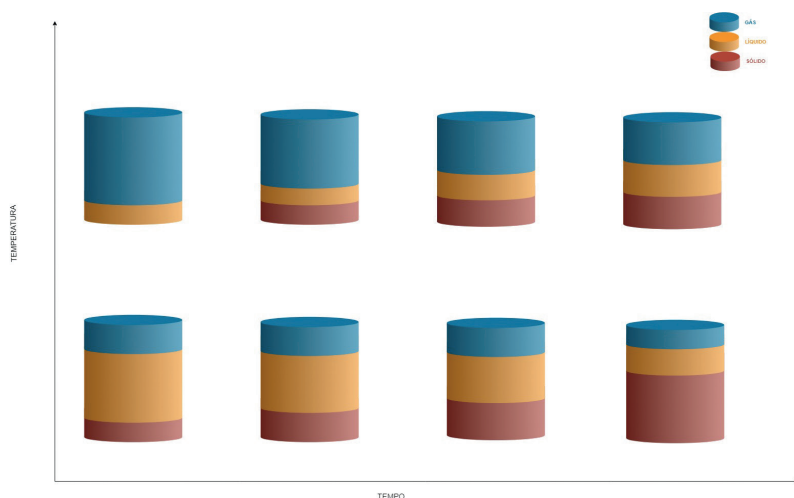
Parâmetros que influenciam a pirólise

Em trabalhos anteriores sobre os mecanismos e a cinética da pirólise de biomassa, a medição da variação de peso, como uma função do tempo durante um período de 1000 horas durante a pirólise de celulose pura, a temperaturas de até 260°C, em vácuo, observou-se um mecanismo de múltiplos passos consistentes com os dados experimentais (BROIDO, 1976). Foi proposto um mecanismo de dois caminhos, um que envolveu despolimerização e conduziu a produtos completamente voláteis e outro que implicou em uma sequência que leva à formação de sólido. Atualmente, a maioria dos pesquisadores afirma a existência

de, pelo menos, duas vias para a pirólise de celulose. Uma delas envolve a desidratação e reações de carbonização via anidrocelulose para formar alcatrões, óxidos de carbono e água, enquanto a outra envolve a despolimerização e volatilização através do levoglucosano para formar os combustíveis voláteis (ZAROR e PYLE, 1982; ANTAL e VARHEGYI, 1995). A primeira via ocorre a temperaturas mais baixas e as reações de desidratação são dominantes. A segunda via resulta na formação de espécies oligoméricas bem como nos seus produtos de degradação, que entram imediatamente na fase de vapor (ANTAL e VARHEGYI, 1995).

A taxa de aquecimento também tem uma influência direta no processo. Quando a pirólise ocorre com aumento muito rápido da temperatura, as reações químicas favorecem a formação de frações voláteis (gás e líquidos). Por outro lado, quando o aquecimento ocorre de forma gradual, as reações favorecem a formação de frações sólidas (C fixo). A figura 17 mostra o efeito do tempo de residência e da temperatura na proporção das diferentes frações formadas durante a pirólise.

Figura 17: Distribuição das frações sólidas, líquidas e gasosas em função do tempo de residência e temperatura de processamento



Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

Segundo Samaniego (2007), a pirólise rápida visa obter grandes quantidades de líquidos nos produtos. Desta forma, a pirólise rápida é considerada um novo conceito de processo para transformar biomassa sólida de origem vegetal em um líquido conhecido como bio-óleo. Do ponto de vista das variáveis que participam do processo, a pirólise rápida apresenta-se com diferenças marcantes em relação a outros processos de pirólise, como é o caso do processo de carbonização, conduzido especificamente para a produção de carvão vegetal (GÓMEZ, 2002).

Segundo Bridgwater (1995), o líquido obtido por pirólise rápida tem características físicas e energéticas comparáveis às do óleo diesel, ou seja, é de fácil utilização e transporte e tem elevada densidade energética (em torno de 28 GJ/m^3 , metade do óleo diesel). Atualmente, várias são as aplicações do bio-óleo e suas características têm sido cada vez melhoradas para o uso como biocombustível em motores, caldeiras e turbinas, substituindo o combustível fóssil. Além do uso energético, há uma grande variedade de produtos químicos que podem ser obtidos a partir do bio-óleo como resinas, fertilizantes e produtos agro-químicos.

6.4 Gaseificação

O processo de gaseificação já é conhecido desde o século XVIII, tendo sido, em 1839, construído o primeiro gaseificador industrial. Por muito tempo, os gases produzidos a partir da gaseificação, principalmente de carvão e madeira, foram utilizados para iluminação das ruas de cidades da Europa, sobretudo de Londres, onde também eram queimados nas inúmeras indústrias que estavam surgindo. Apenas em 1881 os gases foram utilizados para alimentar um motor de combustão interna. Com o surgimento do petróleo, na época a baixo custo e abundante, as pesquisas sobre gaseificação foram deixadas de lado em detrimento do uso do combustível fóssil.

Apenas na Segunda Guerra Mundial e devido à escassez do petróleo, a gaseificação ressurgiu com força, alimentando mais de um milhão de automóveis na Europa, tendo sido abandonada ao fim do conflito. Com a grande crise do petróleo nas décadas 70 e 80, as pesquisas por

combustíveis alternativos ressurgiram ganhando força no sentido de reduzir a dependência do combustível fóssil. Desde então, a gaseificação de biomassa vem sendo vista como uma alternativa promissora e viável na descentralização energética.

O processo de gaseificação consiste na conversão termoquímica de materiais carbonáceos, líquidos ou sólidos, em gás combustível, denominado gás de síntese ou *syngas*. O agente de gaseificação utilizado nessa conversão pode ser: ar, vapor, oxigênio, CO₂, ou uma mistura desses. O gás produzido pelo processo é formado por uma mistura de CO, H₂, CH₄, pequenas frações de outros hidrocarbonetos leves (C_nH_m), CO₂, vapor d'água e N₂ (PEREIRA *et al.*, 2012; GUIMARÃES *et al.*, 2018).

Além do gás de síntese produzido no processo, também há a formação de ácidos pirolenhosos, alcatrão e cinzas. A formação do alcatrão é um dos maiores problemas gerados durante a gaseificação da biomassa, pois ele afeta o uso final do gás produzido e influencia no desempenho do reator (DEVI *et al.* 2003).

De acordo com Silva *et al.* (2004), nesse processo de conversão termoquímica, o carbono presente no combustível sofre oxidação térmica parcial com o oxigênio fornecido ao sistema, pois a quantidade fornecida é abaixo da estequiométrica recomendada para a combustão completa. Em decorrência disso, o gás combustível formado é constituído principalmente por componentes que ainda são passíveis de combustão, como CO e H₂. A constituição do gás depende de vários parâmetros utilizados no processo de gaseificação, como: medida do tamanho das partículas da biomassa, pressão, temperatura, tempo de residência e tempo de aquecimento (SILVA *et al.*, 2004).

As razões práticas para se utilizar o processo de gaseificação para a conversão da biomassa em energia são numerosas e dependem muito das condições locais. A gaseificação pode reduzir a área de disposição de resíduos, o volume de resíduos dispostos no meio ambiente, a dependência de regiões e países às flutuações nos preços dos combustíveis importados. Além disso, existem muitas situações em que a gaseificação apresenta vantagens significativas sobre a queima direta da biomassa ou de combustíveis fósseis. Um exemplo é a geração de eletricidade

em pequena escala, que pode ser realizada, sem a necessidade de um ciclo a vapor, simplesmente pela queima do gás em um motor de combustão interna (SILVA *et al.*, 2004; SÁNCHEZ, 2003).

Segundo Sánchez (2003), as vantagens oriundas da utilização da gaseificação são diversas, como:

- a alta eficiência térmica, variando de 60 a 90%, dependendo do reator implementado no processo;
- a energia gerada com a combustão dos gases é limpa, comparada àquela produzida pela queima dos combustíveis fósseis;
- a demanda de energia pode ser controlada e a taxa de gaseificação pode ser facilmente monitorada.

As desvantagens dessa tecnologia são:

- a matéria-prima combustível deve ser limpa, sem a presença de terras ou de outros resíduos que possam comprometer o processo de gaseificação;
- pode ocorrer a fusão das cinzas e, em decorrência disso, o desempenho do reator pode ficar comprometido;
- o alcatrão resultante do processo, se não completamente queimado no interior do reator, pode limitar as aplicações do gás combustível.

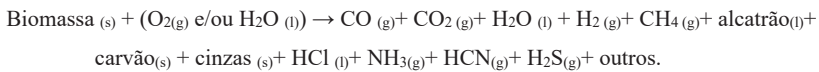
Reações químicas envolvidas no processo de gaseificação

O processo termoquímico de gaseificação da biomassa envolve diversas reações químicas complexas responsáveis pela formação do gás de síntese. A gaseificação é uma prática altamente eficiente, alcançando valores de eficiência a frio de 60 a 70% e conversão de carbono de 98 a 99%. As reações envolvidas na gaseificação podem ser distintas em zonas dentro do reator, como: secagem, pirólise, combustão e redução (REZAIYAN, 2005; KLASS, 1998).

- secagem (até 150°C): é um processo endotérmico, responsável pela evaporação da água;

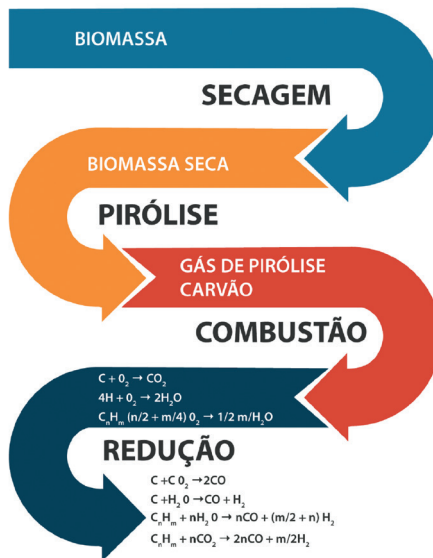
- pirólise ($T < 700^{\circ}\text{C}$): é um processo endotérmico que tem como produtos: bio-óleo, alcatrão, resíduo sólido de carbono (carvão) e uma parte gasosa composta por H_2 , CO , N_2 ;
- combustão ($700 < T < 2000^{\circ}\text{C}$): é um processo exotérmico, no qual o carbono da biomassa reage com o oxigênio disponível;
- redução ($800 < T < 1200^{\circ}\text{C}$): é um processo endotérmico, responsável pela formação de gases combustíveis.

A gaseificação é um processo globalmente endotérmico, podendo ser resumido da seguinte maneira (COELHO *et al.*, 2002):



As principais reações ocorridas no processo são apresentadas na figura 18.

Figura 18: Etapas e reações desenvolvidas durante o processo de gaseificação de biomassa



Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

A pureza do gás de síntese produzido pelo processo de gaseificação irá depender da tecnologia do reator de gaseificação utilizada e principalmente da temperatura de operação do processo. Gaseificadores que operam com temperaturas baixas (800 a 1000°C) geram um gás de síntese composto por CO₂, CO, H₂, H₂O, CH₄, olefinas, benzeno, alcatrão e impurezas inorgânicas. Já em reatores de gaseificação nos quais a temperatura de operação é alta (1200 a 1400°C), o gás de síntese contém primordialmente CO, CO₂, H₂O e H₂.

Parâmetros que influenciam no processo de gaseificação

Granulometria da partícula

A granulometria está relacionada ao tamanho da partícula utilizada no processo de gaseificação. Para cada tipo de reator existe um tamanho de partícula ideal que irá influenciar diretamente no funcionamento do gaseificador e, além disso, afetará a composição final do gás de síntese. A granulometria ideal aumenta a área reativa superficial do combustível sólido, gerando melhores condições de operação e rendimento no processo (RAPAGNÀ e DI CELSO, 2008; WARNECKE, 2000).

A utilização de partículas maiores de biomassa em gaseificadores pode formar pontes que impedem o movimento de biomassa no interior do reator, enquanto a utilização de partículas menores dificulta a passagem do ar no interior do reator facilitando a formação de caminhos preferenciais. Portanto, quando se realiza o processo de gaseificação, deve-se considerar o equilíbrio entre o efeito do tamanho da partícula da biomassa sobre a eficiência do processo (RAPAGNÀ e DI CELSO, 2008; WARNECKE, 2000).

Nos estudos de LV *et al.* (2004), os autores observaram que partículas de pequenas dimensões produziam mais CH₄, CO e C₂H₄ no gás de síntese, e menor concentração de CO₂, em comparação com partículas maiores. Eles trabalharam o efeito da granulometria sobre a composição do gás, utilizando resíduos em quatro faixas de 0,6 a 0,9, de 0,45 a 0,6, de 0,3 a 0,45 e de 0,2 a 3 mm. Dessa forma o rendimento do gás,

o poder calorífico superior e a conversão de carbono foram analisados, objetivando melhorar o processo de gaseificação. Os autores concluíram que as pequenas partículas de combustível contribuem para aumentar a área superficial e facilitar a taxa de aquecimento que, dessa forma, produzem mais gases leves e menos carvão e produtos condensados. Portanto, o rendimento e a composição do gás podem ser melhorados com o controle do tamanho das partículas de biomassa.

Efeito da temperatura

A temperatura de operação do gaseificador é um dos parâmetros operacionais mais significantes no processo, pois tem efeito na composição do gás combustível e na conversão de carbono através das reações de oxidação e gaseificação. Vários fatores no processo de gaseificação são afetados pela ação da temperatura, tais como: o rendimento do material gasoso, o poder calorífico do gás produzido, a eficiência do gás quando queimado e, finalmente, o rendimento de alcatrão e do carvão oriundos do processo. O efeito da temperatura sobre o processo também depende do comportamento das reações e do balanço das reações endotérmicas e exotérmicas (VERÍSSIMO *et al.*, 2014).

A temperatura durante o processo de gaseificação irá depender dos seguintes fatores: teor de materiais voláteis dos combustíveis, tipo de reator escolhido para o processo, teor de umidade presente no combustível, materiais de construção usados no gaseificador, teor de cinzas presente na biomassa, entre outros.

De acordo com Veríssimo *et al.* (2014), a temperatura é o parâmetro da gaseificação que deve ser controlado cuidadosamente pois, quando se reduz esse fator no processo da gaseificação, há uma menor conversão de carvão e um aumento na concentração de alcatrão no gás gerado (*syngas*). Segundo Gómes (2011), gases com elevada concentração de alcatrão não são indicados para a produção de energia elétrica através de alguns equipamentos (TABA, 2012; GÓMES *et al.*, 2011).

Em relação à constituição do *syngas*, com o aumento da temperatura do reator, aumenta-se a concentração de CO e H₂, e reduzem-se as concentrações de CH₄, H₂O e CO₂. O reator que mais uniformiza a distribuição da temperatura em seu interior é o de leito fluidizado, pois, a todo tempo, o leito está sendo movimentado (RUIZ *et al.*, 2013).

Tempo de residência

O tempo de residência está relacionado com o funcionamento de cada reator, e se refere ao período médio que as partículas do combustível permanecem no interior do gaseificador. Esse período deve ser suficiente para assegurar que as reações que norteiam a gaseificação ocorram, gerando como produto final, o gás de síntese (ZHOU *et al.*, 2009).

Esse parâmetro está diretamente ligado ao grau de fluidização do combustível no interior do reator. Em leitos fluidizados, o tempo de residência da biomassa é menor que nos leitos fixos. A justificativa para isso é a distribuição não uniforme da temperatura nos reatores de leito fixo. Para resolver esse problema dos gaseificadores de leito fixo, muitos projetos de plantas-piloto adicionam ventiladores ou sopradores no reator para que haja a agitação da biomassa no leito e assim ocorra redução no tempo de residência (WANG *et al.*, 2008).

Pressão

A pressão influencia a composição do gás de síntese resultante do processo de gaseificação e favorece as reações que ocorrem dentro do gaseificador, principalmente com relação ao gás metano.

De acordo com Assumpção (1981), os gaseificadores que trabalham sob pressão atingem temperaturas elevadas de trabalho, enquanto os que ficam submetidos a pressão atmosférica de autoajuste são mais fáceis de manipular.

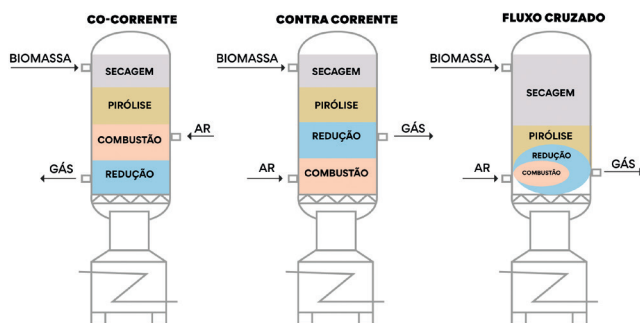
Principais tipos de reatores para sistemas de gaseificação

Gaseificadores de leito fixo

De acordo com o Coelho *et al.* (2002), a maioria dos gaseificadores construídos e em operação no mundo são de leito fixo. Dos projetos de gaseificadores, 77,5% são do tipo leito fixo, 20% do tipo fluidizado, e 2,5% de outros tipos. Os gaseificadores de leito fixo são mais indicados para serem usados em pequena escala. Quando se aumenta a escala, o mais indicado é o gaseificador co-corrente (COELHO *et al.*, 2002; SÁNCHEZ, 2003).

Os principais tipos de gaseificadores de leito fixo são apresentados na figura 19, com indicação das zonas de reações do processo.

Figura 19: Tipos de gaseificadores de leito fixo especificando as zonas das etapas de reação durante o processo



Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

Gaseificadores contracorrentes (Updraft)

O gaseificador de fluxo ascendente é aquele em que o combustível é inserido na parte superior do reator e se movimenta pela ação da gravidade conforme é consumido. Ele é o gaseificador mais antigo e mais simples construído até hoje. O ar entra pela parte inferior do

reator, com isso, o fluxo de gases é ascendente, contrário ao fluxo de combustível (XU *et al.*, 2013).

O gaseificador contracorrente é uma tecnologia viável e adequada para a gaseificação de biomassa úmida, pois esse tipo de reator não tem tantas peculiaridades em relação ao tamanho do combustível e ao teor de umidade da biomassa. Esses gaseificadores apresentam uma eficiência térmica alta, devido aos gases quentes oriundos da zona de combustão pré-aquecerem o combustível durante a passagem. Seu grande problema é a notável quantidade de alcatrão resultante do processo, fator pouco relevante se o gás combustível for utilizado imediatamente para queima em uma caldeira. O teor de alcatrão desse tipo de reator fica entre 20 e 100 g/Nm³ e o teor de particulados (fuligem) situa-se na faixa de 0,1 a 0,2 g/Nm³. A temperatura de saída dos gases é de aproximadamente 400°C (GÓMEZ, 2011; DIAS *et al.*, 2011; MCKENDRY, 2002).

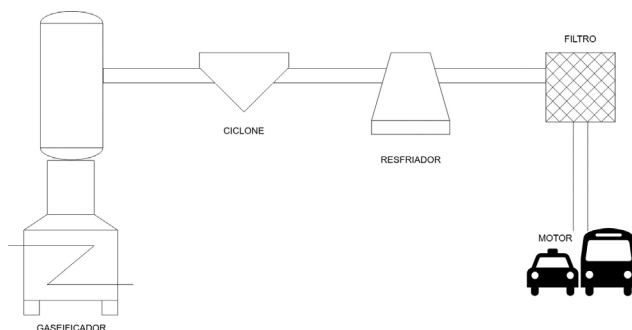
Segundo Gómez *et al.* (2011), neste tipo de reator a biomassa deve ter uma granulometria entre 10 e 100 mm e o teor de umidade deve ser $\leq 40\%$. Geralmente o teor de cinzas coletado nesse tipo de reator é $\leq 2\%$ e a temperatura de fusão das cinzas é de 1000 °C, mas esses fatores dependem das características da biomassa utilizada na operação. Esses gaseificadores podem utilizar uma ampla variedade de combustíveis, desde resíduos agroindustriais até resíduos sólidos urbanos.

Gaseificadores co-correntes (Downdraft)

Os gaseificadores de fluxo descendente são os mais conhecidos no mundo, devido principalmente a sua ampla utilização em veículos durante a Segunda Guerra Mundial (Figura 20). Nesse tipo de reator, as zonas de combustão e redução estão dispostas de maneira inversa à dos reatores contracorrentes. Esses gaseificadores são projetados e construídos com o intuito de reduzir a produção de alcatrão e particulados. O alcatrão e os particulados da zona de pirólise são direcionados à zona de combustão, onde serão craqueados e convertidos. O alcatrão é convertido em compostos de massa molecular menor e em coque. Dessa

forma, a mistura de gases na saída do reator é relativamente livre de alcatrão, situa-se na faixa de 0,1 a 1,2 g/Nm³ (GÓMEZ *et al.*, 2011).

Figura 20: Esquema do processo de gaseificação aplicado a veículos de combustão interna



Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

Neste tipo de reator são produzidas quantidades significativas de cinzas e particulados (fuligem), pois a saída dos gases ocorre diretamente da zona de redução. O teor de cinzas é $< 6\%$ e a temperatura de fusão das cinzas é por volta de 1000 °C. A temperatura de saídas dos gases do reator é de aproximadamente 700°C, pois não ocorre a troca de calor com as zonas de pirólise e secagem. Em relação às características que a biomassa deve apresentar para a utilização eficiente nesse tipo de reator, ela precisa ter uma granulometria de 10 a 100 mm e o teor de umidade ser $\leq 25\%$ (GÓMEZ *et al.*, 2011).

Fluxo cruzado (Cross flow)

No gaseificador de fluxo cruzado, a retirada do gás da câmara de gaseificação é feita pelo lado, na mesma altura do leito em que é injetado o ar. Em torno da entrada de ar se forma uma zona de combustão extremamente quente, devido à maior quantidade de ar injetada nessa zona em comparação aos outros reatores. As zonas de secagem e pirólise apresentam-se na parte superior do gaseificador. O gás combustível

produzido apresenta características intermediárias comparadas com o contracorrente e o co-corrente.

Esses gaseificadores apresentam como vantagens: rápida resposta a variação de carga, construção relativamente simples, e peso reduzido em relação a outros reatores. Entretanto, são muito sensíveis a variações das características da biomassa utilizada como: umidade, granulometria e composição, sendo assim, são mais indicados para uso com carvão vegetal limpo e seco. Esses reatores apresentam como desvantagem o custo com o sistema de resfriamento e limpeza do gás, que é necessário, pois a zona de combustão apresenta uma temperatura extremamente alta. Logo, a liberação dos gases da zona de redução é muito rápida. Além disso, eles produzem um gás com alto teor de fuligem e cinzas. Esses gaseificadores são mais utilizados em escala laboratorial (DIAS *et al.*, 2011; SÁNCHEZ, 2003).

Leito fluidizado

Os gaseificadores de leito fluidizado podem ser classificados em circulante ou borbulhante. No caso dos gaseificadores borbulhantes, as partículas do combustível arrastadas pelo processo não retornam para o leito e esse tipo de reator trabalha com velocidades menores (1m/s). A alimentação de biomassa é feita diretamente na zona do leito. No entanto, nos gaseificadores de leito fluidizado circulante as partículas arrastadas de combustível pelos gases, retornam ao leito por meio de um ciclone, mantendo-se em circulação. A conversão de carbono é eficiente, pois o tempo de residência das partículas é maior comparado ao borbulhante. Nesse tipo de reator o combustível atravessa o leito em velocidade mais alta (7 a 10 m/s), promovendo assim uma melhor mistura do ar com o combustível a ser gaseificado (COELHO *et al.*, 2002; ANDRADE *et al.*, 2007).

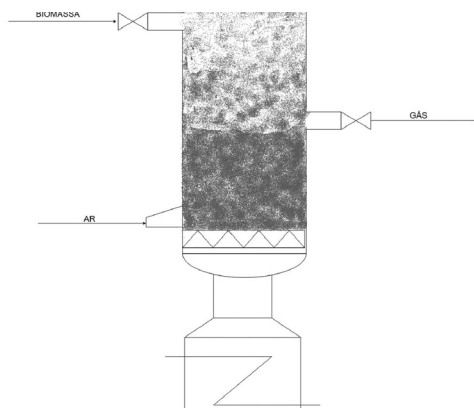
Nos gaseificadores de leito fluidizado, há melhores condições de transferência de calor e uniformidade da temperatura na câmara de reações, devido ao ambiente reacional gerado pelo fluxo do agente de gaseificação e das partículas inertes (areia, sílica, alumina etc.),

quando em contato com o combustível. O teor de alcatrão é alto, fica em torno de 15 g/Nm^3 , devido ao alcatrão produzido na zona da pirólise não ser gaseificado e esses reatores operarem com temperaturas relativamente baixas. Já os teores de materiais particulados ficam entre 30 e 35 g/Nm^3 . Esses gaseificadores têm sido bastante utilizados, pois podem operar com biomassa que tenha umidade elevada (até 65%), entretanto, a granulometria exigida do combustível é de 5 a 10 mm. O teor de cinzas é $< 0\%$ e a temperatura de saída dos gases fica entre 500 e 900°C (GÓMEZ *et al.*, 2011; DIAS *et al.*, 2011).

Esses reatores foram construídos antes da Segunda Guerra Mundial para operar com carvão mineral em sistemas de gaseificação de grande capacidade (gaseificadores Winkler). Posteriormente, ao longo da história, eles foram adotados pelas indústrias petroquímica e química para o processo do craqueamento catalítico de hidrocarbonetos pesados, secagem e uma infinidade de aplicações. Esses equipamentos apresentam uma alta eficiência energética, pois as taxas de produção e de troca de calor são elevadas. O processo de operação desses gaseificadores é mais complicado, motivo pelo qual eles são empregados majoritariamente em grandes instalações (COELHO *et al.*, 2002).

A figura 21 mostra um esquema geral de um gaseificador de leito fluidizado.

Figura 21: Esquema de um gaseificador de leito fluidizado



Fonte: Elaborado pelos autores (2019).

Aplicações da tecnologia da gaseificação

A tecnologia da gaseificação da biomassa vem se consolidando no decorrer dos anos, por meio das pesquisas nas universidades e do incentivo do governo em muitos países desenvolvidos, como na Finlândia (RUIZ *et al.*, 2013). A gaseificação é uma área muito atrativa para fins energéticos, principalmente, porque o seu objeto de estudo é a utilização da biomassa residual. Há diversos projetos de sistemas de gaseificação sustentáveis sendo implantados pelo mundo com o enfoque de gerar diversas formas de energia.

Geração de energia elétrica e calor

Nos últimos 20 anos, as pesquisas relacionadas à geração de energia a partir da gaseificação da biomassa têm avançado devido à utilização de diversas matérias-primas nos experimentos realizados nas várias plantas-piloto distribuídas pelo mundo. Nos países da Europa, no fim dos anos 90, aumentou o interesse pela utilização da biomassa para geração de energia por meio da tecnologia da gaseificação (PEREIRA, 2012). Beenackers (1999) mostra que o principal interesse da Europa no processo de gaseificação é a combinação da geração de calor e eletricidade, devido às épocas frias vividas pela sociedade europeia e à dependência dos países comunitários quanto ao abastecimento de fontes energéticas fósseis, em sua maior parte importada.

No Brasil houve o projeto do GASEIFAMAZ, com o objetivo de comparar as tecnologias de gaseificação de biomassa existentes no Brasil e no exterior e formar recursos humanos na região Norte. Foi avaliada a tecnologia de gaseificação indiana com leitos fixos para utilização em pequena escala. O intuito da análise era suprir eletricidade de forma sustentável em comunidades isoladas na região Norte. O sistema de gaseificação foi instalado em uma pequena comunidade chamada Aquidabam, na região amazônica, sendo a biomassa utilizada a casca do cupuaçu e resíduos de madeira. O projeto obteve bons resultados na geração de energia elétrica, mas atualmente a comunidade não utiliza

mais o reator. A Índia já apresenta diversos equipamentos de leito fixo implantados em seu país em operação há mais de 10 anos, e tem obtido sucesso com a maioria (CORTEZ *et al.*, 2008).

Na Áustria, utiliza-se biomassa principalmente para aquecer ambientes e gerar energia elétrica. Uma das plantas de gaseificação de maior sucesso implantada nesse país está instalada em uma vila chamada Güssing. O reator implantado é do tipo leito fluidizado circulante, e produz por volta de 2.0 MW de energia elétrica e 4.5 MW de energia térmica. A biomassa utilizada para produção de energia é cavacos de madeira. O gás oriundo do reator em Güssing é submetido a um processo de limpeza, e posteriormente passa por um motor a gás associado a uma caldeira, para a geração de calor e energia elétrica. Essa associação para geração de calor e energia é denominada cogeração, e é uma das possibilidades de se gerar energia elétrica com a tecnologia da gaseificação (RENTIZELAS *et al.*, 2009).

A utilização da biomassa para geração de energia, na Áustria, alcançou resultados positivos devido a uma política de apoio, financiamento e comprometimento do governo. Isso é extremamente importante para esse país, que depende de combustível importado, cerca de 90% do petróleo e 80% do gás e carvão mineral que consome (ROSILLO-CALLE *et al.*, 2008).

Diversos gaseificadores de grande porte foram desenvolvidos nos Estados Unidos e na Europa, primeiramente para geração de calor e eletricidade. Como na Áustria, atualmente alguns desses gaseificadores geram vapor, calor e eletricidade para diversas atividades na indústria e no âmbito residencial. Johnsson *et al.* (2006) analisaram um sistema de gaseificação polonês para a geração de energia, utilizando carvão e outra biomassa, mecanismo denominado *co-firing*. O experimento mostrou um potencial de geração de energia de 2,3 a 6,6 TWhe, o que representa de 1,6 a 4,6% da geração de eletricidade na Polônia em 2010. O custo para gerar energia dessa forma seria bem menor que 20 euros por MWhe, valor significativo comparado com os 96 euros gastos pelo país em 2003 para geração energética.

A Finlândia é outro país que merece destaque na produção e utilização de gaseificadores para a geração de energia e calor. A Foster Wheeler Energy OY (FW) é uma grande empresa fabricante de gaseificadores em escala comercial. Esta empresa opera atualmente um reator de gaseificação com capacidade de 43 MW, na termoelétrica Kymijaevi, na cidade de Lahti, na Finlândia. A biomassa utilizada nesse reator consiste em pó de serraria, resíduos de madeira e combustível reciclado (plástico, papelão, madeira). O poder calorífico do gás produzido é de aproximadamente 2,2 MJ/Nm³. O gás é queimado em uma caldeira para a geração de eletricidade. Mais de 20% da energia desse país é oriunda da biomassa. São utilizados desde o licor negro resultante da produção de celulose e papel, até os resíduos florestais (ROSILLO-CALLE et al., 2008; HALDER et al., 2014).

Geração de produtos químicos

Produzir o etanol por meio da fermentação do gás de síntese gerado através da gaseificação é uma grande promessa proposta pela ciência para aumentar o volume de etanol produzido no mundo. Na literatura ainda não há a descrição perfeita de uma rota para a geração de etanol por meio do gás de síntese, mas o Departamento de Energia dos Estados Unidos tem realizado pesquisas para determinar uma rota viável para a geração desse produto. Muitas bactérias têm sido estudadas por esta instituição para a conversão do gás de síntese em etanol.

A instituição realizou experimentos com a bactéria anaeróbica *Clostridium ljunduhdi* que já apresentou bons resultados na produção de etanol e ácido acético a partir dos gases CO, CO₂ e H₂, por meio do processo acetogênico. Os estudos nessa área estão se intensificando ao longo dos anos para que se encontrem a melhor rota, o menor custo e a melhor bactéria para a produção de etanol do *syngas* (MABEE et al., 2011).

Produção de hidrogênio

Vários cientistas vêm pesquisando os fatores que influenciam no processo de gaseificação, pois o objetivo de todos é a geração de um gás limpo e principalmente de elevado poder calorífico. Em seus estudos, Byrd *et al.* (2011) verificaram que a temperatura é o fator mais influente para o processo de gaseificação visando a produção de hidrogênio, pois o aumento dessa variável resultou em um aumento significativo no conteúdo de hidrogênio e metano. LV *et al.*, (2004) observaram que, aumentando a temperatura, o poder calorífico inferior do gás aumenta e a percentagem de hidrogênio também, mas que estes fatores diminuem aumentando a razão de equivalência (ER). Lu *et al.* (2012) observaram que o tamanho das partículas influencia na eficiência da conversão de carbono dentro do reator e na produção de hidrogênio. Com a diminuição do tamanho das partículas ocorreu aumento significativo no teor de hidrogênio no gás.

Change *et al.*(2011) analisaram a gaseificação da biomassa, α -celulose e outros resíduos agrícolas em um reator de leito fluidizado. O agente gaseificante utilizado foi o vapor d'água. O enfoque deste estudo era a geração de bio-hidrogênio e *syngas*. Neste experimento pode-se verificar que, quando a razão equivalente foi de 0,2 e a temperatura utilizada foi de 1000°C, sem o uso de vapor, conseguiu-se o máximo rendimento de bio-hidrogênio (29,5%) e CO (23,6%). A concentração de CO₂ adotando essas mesmas condições de operação foi de 10,9%. O gás de síntese é caracterizado pelas percentagens de H₂ e CO presentes no gás oriundo da gaseificação. Quanto maiores as percentagens desses gases, maior o poder calorífico do gás e melhor a sua qualidade para produção de combustíveis líquidos e, além disso, pode-se utilizar esse gás para limpeza de gases para produção de hidrogênio.

7

Capítulo 7

Modelagem e simulação

Devido às complexas reações químicas em um reator gaseificador em função das mais variadas composições de biomassa, o desenvolvimento de modelos matemáticos se faz necessário para explorar as diferentes condições e principais variáveis de entrada no processo de gaseificação. Podem ser divididos em dois grupos: cinético e de equilíbrio.

O modelo cinético é bastante empregado pelo programa Aspen Plus™, o qual aborda as características cinéticas das principais reações químicas envolvidas.

O modelo de equilíbrio utilizado na simulação, baseado na minimização da energia livre de Gibbs, entende que o equilíbrio deve ser deslocado para a produção de CO e H₂ a altas temperaturas; mas, a baixas temperaturas, o equilíbrio tende a ficar deslocado para a formação de CH₄. Esse modelo foi construído tomando como base dados experimentais de características das biomassas e, posteriormente, os dados de suas respectivas gaseificações. Ou seja, um reator de gaseificador foi usado sob diferentes parâmetros para calibrar um programa de computador e avaliar o efeito desses parâmetros na eficiência de conversão. O programa mais utilizado é o Aspen Plus™, porém, o COMGAS apresenta algumas particularidades que tornam a simulação mais fidedigna.

Sendo assim, antes de construir um reator de gaseificação ou submeter uma biomassa ao processo sem saber quais são as condições experimentais mais adequadas para o melhor aproveitamento energético, faz-se a simulação tomando como base suas características. Logo, os resultados da simulação indicarão a melhor razão equivalência, e a temperatura ótima de gaseificação que influencia nas frações de produtos desejados (BLASI, 2008).

Embora a simulação numérica de reações de gaseificação tenha se desenvolvido muito na última década por causa dos pacotes numéricos e códigos em *Computational Fluid Dynamics* (CFD), os modelos 0D têm sido largamente usados devido à pouca demanda de processamento computacional. Nos modelos 0D simplificados, as reações ocorrerem em condição de equilíbrio químico, minimizando a energia livre de Gibbs, com o processo estacionário (SOUZA-SANTOS, 2010).

As simplificações de modelo 0D assumem que o tempo de residência dos reagentes é longo o bastante para chegar ao equilíbrio químico (RUGGIERO e MANFRIDA, 1999 e ZAINAL *et al.*, 2001, bem como assumem que todo o carbono da biomassa é transformado em gás. Vários autores desenvolveram modelos 0D simplificados, tais como Zainal *et al.* (2001), Giltrap *et al.* (2003), Altafini *et al.* (2003), Pellegrini e Oliveira Jr. (2007), Melgar *et al.* (2007), Jarungthammachote e Dutta (2007, 2008), Sharma (2008 a, b). Os resultados numéricos dos modelos 0D, nesses trabalhos, foram consistentes e comparados aos resultados experimentais, tais como Zainal *et al.* (2002) e Chee (1987) e Senelwa (1997).

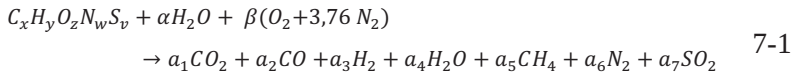
7.1 O modelo matemático 0D

7.1.1 Equações básicas

O modelo simplificado de simulação numérica 0D, resolve um grupo de equações considerando o equilíbrio químico das espécies. O modelo baseia-se na entrada dos valores de CHONS, ou seja, baseia-se

no balanço e equilíbrio dos átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Nove componentes são considerados na reação entre reagentes e produtos: biomassa seca ($C_xH_yO_zN_wS_v$), água (H_2O), oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2), metano (CH_4), e dióxido de enxofre (SO_2). (GUIMARÃES *et al.*, 2017).

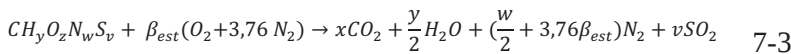
Considera-se que a biomassa úmida reage com o ar formando componentes gasosos de acordo com a reação global:



Onde x , y , z , w e v são respectivamente as frações molares de C, H, O, N e S na composição equivalente de uma biomassa seca. Esses coeficientes são calculados em função da massa de biomassa seca, aqui denominado por $m_{bio,s}$ e as frações mássicas C, H, O, N e S.

Ao considerar $x=1$, determinam-se os coeficiente s , y , z , w e v com base no percentual de carbono da análise elementar da biomassa, de acordo com as equações 7-2 e 7-3:

$$x = 1, y = \frac{H * m_{bio,s}}{C * MW_H}, z = \frac{O * m_{bio,s}}{C * MW_O}, w = \frac{N * m_{bio,s}}{C * MW_N} e v = \frac{S * m_{bio,s}}{C * MW_S} \quad 7-2$$



Considerando a combustão completa da biomassa seca com o oxigênio presente na reação (Eq. 7-3), tem-se o valor do número de mol do ar para o caso estequiométrico, aqui denominado, de acordo com a equação 7-4:

$$\beta_{est} = x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2} + v \quad 7-4$$

Determinado o valor de *beta estequiométrico* (β_{est}), pode-se voltar a contabilizar o número de mol do ar da reação global na equação 7-1. Deve-se impor um valor de razão de equivalência (Φ), o qual é

definido pela razão combustível-oxidante (*beta*) sobre a razão combustível-oxidante estequiométrico (*beta estequiométrico*):

$$\Phi = \frac{\frac{N_{bio}}{N_{oxd}}}{\frac{N_{bio}}{N_{oxd}}_{est}} = \frac{\frac{1+\alpha}{4,76*\beta}}{\frac{1+\alpha}{4,76*\beta_{est}}} \Rightarrow \Phi = \frac{\beta_{est}}{\beta} \quad 7-5$$

Reed e Das (1988) e outros autores indicaram que a faixa de variação da razão equivalência (Φ) para os processos de gaseificação varia entre 2,5 e 5,0.

A quantidade molar de água contida em um mol de combustível, definida aqui como α , é determinada pela equação 7-6, em função da umidade relativa da biomassa (aqui chamada de *RM*):

$$RM = \frac{m_{H_2O}}{m_{bio,u}} * 100 = \frac{\alpha * MW_{H_2O}}{m_{bio,u}} * 100 \quad 7-6$$

$$\alpha = \frac{RM * m_{bio,s}}{MW_{H_2O} * (100 - RM)} \quad 7-7$$

A massa total de biomassa considerando a umidade é descrita na equação 7-8, enquanto que a massa total de biomassa seca é descrita na equação 7-9:

$$m_{bio,u} = m_{bio,s} + m_{H_2O} = m_{bio,s} + \alpha * MW_{H_2O} \quad 7-8$$

$$m_{bio,s} = m_{bio,u} - m_{H_2O} = m_{bio,u} - \alpha * MW_{H_2O} \quad 7-9$$

$$RM = \frac{100 * \alpha * MW_{H_2O}}{m_{bio,s} + \alpha * MW_{H_2O}} \quad 7-10$$

$$RM * m_{bio,s} + RM * \alpha * MW_{H_2O} = 100 * \alpha * MW_{H_2O} \quad 7-11$$

7.2 Balanço de massa

As equações na tabela 5, de balanço de massa das espécies, consideram a composição molar da biomassa, $CH_yO_zN_wS_v$, e a quantidade molar de água por mol de biomassa, α :

Tabela 5: Equações do balanço de átomos

Átomos	Equações	
Carbono	$x = a_1 + a_2 + a_5$	(7-12)
Hidrogênio	$y + 2 * \alpha = 2 * a_3 + 2 * a_4 + 4 * a_5$	(7-13)
Oxigênio	$z + \alpha + 2 * \beta = 2 * a_1 + a_2 + a_4 + 2 * a_7$	(7-14)
Nitrogênio	$w + 7,52 * \beta = 2 * a_6$	(7-15)
Enxofre	$v = a_7$	(7-16)
Total	$a_8 = a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6 + a_7$	(7-17)

Fonte: Itai (2011).

Para a determinação dos sete coeficientes das espécies dos produtos e da sua soma, oito equações são necessárias. Considerando a reação global da equação 7-1, as primeiras cinco equações são formuladas pelo balanço de átomos de cada elemento químico. Há somente seis equações (7-12, 7-13, 7-14, 7-15, 7-16 e 7-17) e oito variáveis, portanto, as outras duas equações são obtidas pelas constantes de equilíbrio químico das reações.

No modelo simplificado de gaseificação, as principais reações químicas envolvem carbono, monóxido de carbono, dióxido de carbono

hidrogênio, água (ou vapor) e metano. Como a conversão do carbono é assumidamente completa, resultando em gás, pode-se descrever o equilíbrio e as reações acopladas entre monóxido de carbono, hidrogênio e metano, envolvendo a presença de água, pelas equações 7-18 e 7-19. As constantes de equilíbrio são determinadas pela equação de energia livre de Gibbs de formação, generalizada pela equação 7-20:



$$K = \left[\frac{\prod_{j=1}^m N_j^{v_j}}{\prod_{i=1}^n N_i^{v_i}} \right] \left(\frac{P}{P_0 N} \right)^{[\sum_{j=1}^m v_j] - [\sum_{i=1}^n v_i]} = e^{-\frac{\sum_{j=1}^m v_j \bar{g}_{T,j} - \sum_{i=1}^n v_i \bar{g}_{T,i}}{R_u T}} \quad 7-20$$

$$K_1 = \frac{a_1 a_3}{a_2 a_4} \quad K_1 = \exp \left(-\frac{(\bar{g}_{T,CO_2} + \bar{g}_{T,H_2} - \bar{g}_{T,CO} - \bar{g}_{T,H_2O})}{R_u T} \right) \quad 7-21$$

$$K_2 = \frac{a_5}{a_3^2} \left(\frac{P_p}{P_0 N_p} \right)^{-1} \quad K_2 = \exp \left(-\frac{(\bar{g}_{T,CH_4} - 2\bar{g}_{T,H_2})}{R_u T} \right) \quad 7-22$$

A temperatura é um dos parâmetros que afetam as reações químicas e, para determinação da temperatura de gaseificação, utiliza-se a primeira lei da termodinâmica ou balanço de energia. A entalpia dos produtos na temperatura de equilíbrio é igual à entalpia sensível e de formação da biomassa, da umidade e do ar:

$$Q - W = 0$$

$$\sum_{React.} N_i \bar{h}_i = \sum_{Prod.} N_f \bar{h}_i$$

Onde, \bar{h}_i nos reagentes é a entalpia de formação em kJ/kmol para todos os reagentes no estado de referência (298 K, 1 atm) e \bar{h}_i é a entalpia

em kJ/kmol para todos os produtos na pressão de 1 atm e temperatura de equilíbrio.

Com base na reação global da Equação 4-1 temos que:

$$H_{reagentes} = \sum_{Reagentes} N_i \bar{h}_{f,i}^o + \sum_{Reagentes} N_i \int_{T_{ref}}^{T_i} C_{p,i} dT$$

$$H_{reagentes} = \bar{h}_{f,bio,s}^o + \alpha \bar{h}_{f,H_2O}^o + \beta (\bar{h}_{f,O_2}^o + \int_{T_{ref}}^{T_i} C_{p,O_2} dT) + 3,76\beta (\bar{h}_{f,N_2}^o + \int_{T_{ref}}^{T_i} C_{p,N_2} dT)$$

$$H_{produtos} = \sum_{Produtos} N_i \bar{h}_{f,i}^o + \sum_{Produtos} N_i \int_{T_{ref}}^{T_p} C_{p,i} dT$$

$$\begin{aligned} H_{produtos} = & a_1 (\bar{h}_{f,CO_2} + \int_{T_{ref}}^{T_p} C_{p,CO_2} dT) + a_2 (\bar{h}_{f,CO} + \int_{T_{ref}}^{T_p} C_{p,CO} dT) + a_3 (\bar{h}_{f,H_2} + \int_{T_{ref}}^{T_p} C_{p,H_2} dT) \\ & + a_4 (\bar{h}_{f,H_2O} + \int_{T_{ref}}^{T_p} C_{p,H_2O} dT) + a_5 (\bar{h}_{f,CH_4} + \int_{T_{ref}}^{T_p} C_{p,CH_4} dT) + a_6 (\bar{h}_{f,N_2}^o \\ & + \int_{T_{ref}}^{T_p} C_{p,N_2} dT) + a_7 (\bar{h}_{f,SO_2}^o + \int_{T_{ref}}^{T_p} C_{p,SO_2} dT) \end{aligned}$$

Então, temos que:

$$\begin{aligned} & \bar{h}_{f,bio,s}^o + \alpha \bar{h}_{f,H_2O}^o + \beta (\bar{h}_{f,O_2}^o + \int_{T_{ref}}^{T_i} C_{p,O_2} dT) + 3,76\beta (\bar{h}_{f,N_2}^o + \int_{T_{ref}}^{T_i} C_{p,N_2} dT) \\ & = a_1 (\bar{h}_{f,CO_2} + \int_{T_{ref}}^{T_p} C_{p,CO_2} dT) + a_2 (\bar{h}_{f,CO} + \int_{T_{ref}}^{T_p} C_{p,CO} dT) \\ & + a_3 (\bar{h}_{f,H_2} + \int_{T_{ref}}^{T_p} C_{p,H_2} dT) + a_4 (\bar{h}_{f,H_2O} + \int_{T_{ref}}^{T_p} C_{p,H_2O} dT) \quad 6-23 \\ & + a_5 (\bar{h}_{f,CH_4} + \int_{T_{ref}}^{T_p} C_{p,CH_4} dT) + a_6 (\bar{h}_{f,N_2}^o + \int_{T_{ref}}^{T_p} C_{p,N_2} dT) \\ & + a_7 (\bar{h}_{f,SO_2}^o + \int_{T_{ref}}^{T_p} C_{p,SO_2} dT) \end{aligned}$$

Onde a entalpia de formação da biomassa seca é determinada em função do poder calorífico da biomassa seca ($PCS_{bio,s}$), que é medido em laboratório, e da massa molecular representativa da biomassa.

$$\bar{h}_{f,bio,s} = PCS_{bio,s} * m_{bio,s} + x \bar{h}_{f,CO_2}^o + \frac{y}{2} \bar{h}_{f,H_2O}^o + v \bar{h}_{f,SO_2}^o \left[\frac{kJ}{kmol} \right] \quad 7-24$$

As propriedades termodinâmicas, em função da temperatura, são determinadas a partir dos polinômios descritos por Burcat e Ruscic (2005).

Para calor específico é empregada uma equação polinomial de quarta ordem:

$$\frac{\bar{c}_P}{Ru} = c_1 + c_2T + c_3T^2 + c_4T^3 + c_5T^4 \quad 7-25$$

A entalpia e a entropia são definidas segundo os seguintes polinômios:

$$\frac{\bar{h}_T}{RuT} = c_1 + \frac{c_2T}{2} + \frac{c_3T^2}{3} + \frac{c_4T^3}{4} + \frac{c_5T^4}{5} + \frac{c_6}{T} \quad 7-26$$

$$\frac{\bar{s}_T}{Ru} = c_1 \ln T + c_2T + \frac{c_3T^2}{2} + \frac{c_4T^3}{3} + \frac{c_5T^4}{4} + c_7 \quad 7-27$$

Uma vez determinada a entalpia e a entropia, a energia livre de Gibbs é calculada também em função da temperatura:

$$\bar{g}_T = \bar{h}_T - T\bar{s}_T \quad 7-28$$

Finalmente, têm-se nove equações (7-12, 7-13, 7-14, 7-15, 7-16, 7-17, 7-21, 7-22, 7-23) com nove incógnitas (a1, a2, a3, a4, a5, a6, a7, a8 e T). Observa-se que as equações 7-26, 7-27 e 7-28 dependem das propriedades termodinâmicas que estão em função da temperatura de equilíbrio.

Como resultado, as equações 7-12, 7-13, 7-14, 7-15, 7-16, 7-17, 7-21, 7-22 podem ser descritas pelo seguinte sistema não linear:

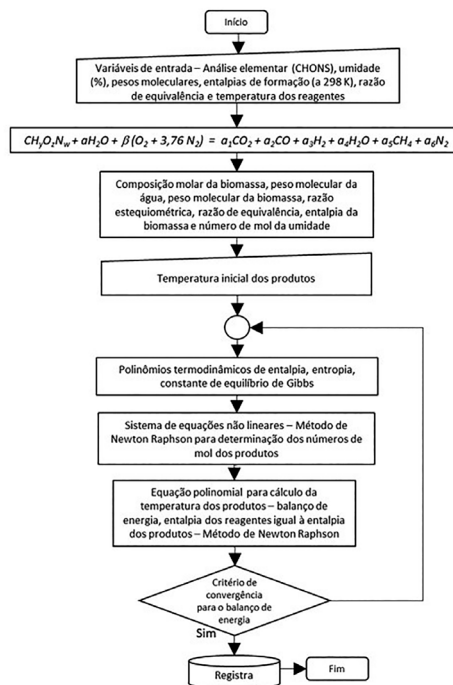
$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 2 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_1 a_3 & 0 & -N_{total} & 0 & -a_5 & 0 \\ -a_3 & k_2 a_4 & -a_1 & k_2 a_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \\ a_5 \\ a_6 \\ a_7 \\ N_{total} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Essa solução do sistema de equações não lineares pode ser obtida facilmente por qualquer algoritmo numérico.

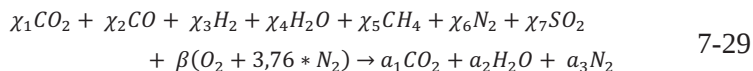
O conjunto de integrais dos calores específicos na equação 4-23 gera uma equação polinomial, que requer o uso de um método para a solução de raízes, o qual pode ser o método de Newton-Raphson, por exemplo, obtendo-se o valor da temperatura de reação. Tanto a temperatura quanto os número de mol do produto são resolvidos iterativamente, satisfazendo uma condição de erro imposta, e ao mesmo tempo, atendendo à condição de equilíbrio térmico e químico.

Paralelamente à determinação da temperatura de reação e ao número de mol, o modelo numérico determina outros parâmetros, tais como: massa do ar estequiométrico, massa de água proveniente da umidade, massa de água formada na reação, massa de biomassa úmida, massa de ar, massa dos reagentes, massa do gás, Poder Calorífico Inferior (PCI) da biomassa úmida e Poder Calorífico Inferior (PCI) da biomassa seca.

Figura 22: Fluxograma do modelo OD



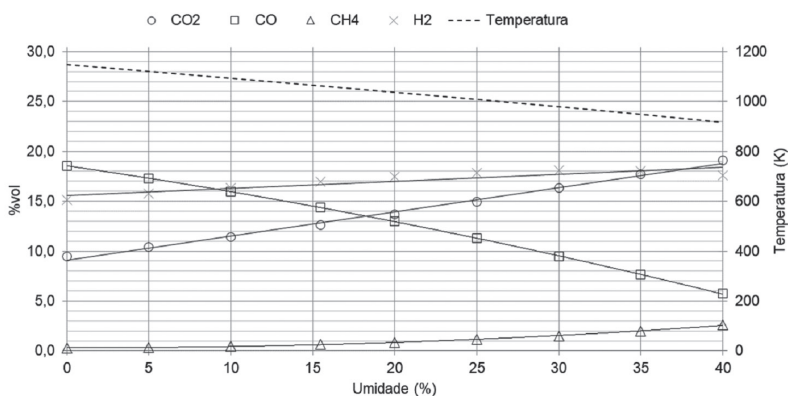
O PCI do gás é calculado segundo a equação a seguir, supondo que o gás formado no processo de gaseificação reage com o ar formando dióxido de carbono, água e nitrogênio:



A figura 22 mostra o fluxograma do modelo simplificado de gaseificação que pode ser implementado numericamente.

Um exemplo de aplicação do modelo descrito pode ser visto em Itai *et al.* (2014), que simulou a gaseificação de sementes da planta amazônica *Açaí*, figura 23.

Figura 23: Percentual volumétrico de espécies de gás resultante da gaseificação da semente de açaí



Fonte: Itai *et al.* (2014).



Capítulo 8

Conclusões e perspectivas

Sem dúvida, o Brasil tem um papel diferenciado na produção de energia a partir de biomassa em relação ao mundo. Cerca de 8% da energia mundial a partir de biomassa é produzida no País, tendo uma representação de cerca de 30% na oferta interna de energia. Há a perspectiva de que a bioenergia continue crescente no país, uma vez que a área disponível para plantio ainda está em expansão e o país apresenta políticas para pesquisa e desenvolvimento de tecnologias que permitem aumento da produtividade e busca por novas rotas de obtenção energética. Acrescenta-se, ainda, o fato de que o Brasil tem condições climáticas e territoriais para suportar tal crescimento (EPE, 2018b).

Com o crescimento das áreas plantadas e o desenvolvimento da agricultura, cresce também o volume de resíduos gerados. A tendência é de que isso traga mais incentivos para a produção energética a partir desses resíduos. O estímulo à produção de energia descentralizada e para consumo próprio pode trazer um melhor balanço econômico para o processo. Podemos ainda destacar os resíduos urbanos, que têm destinações cada vez mais restritivas e são fontes promissoras de bioenergia. As vantagens ambientais que o desenvolvimento de tecnologias de energia alternativas traz também afetam o estímulo pela busca de fontes renováveis, pois o balanço positivo de carbono e o desenvolvimento

rural são características que colocam o Brasil como destaque no cenário mundial de bioenergia.

Ambientalmente, é desejável que o processo de combustão seja minimizado, devido às emissões de gases provenientes da queima de combustíveis. Assim, a transformação de biomassa em combustíveis que emitem menos gases tóxicos e tenham um poder energético superior vem ganhando destaque. O processo de pirólise é bem estabelecido no Brasil, uma vez que o carvão produzido no País provém de eucalipto termicamente transformado. O processo deve continuar a ser utilizado, mas a tecnologia deve ser melhorada dos pontos de vista ambiental e social, e a atuação do poder público se faz fundamental neste sentido. No que diz respeito ao processo de gaseificação, a tecnologia deve ser mais bem disseminada e popularizada e, nisso, centrais de pequeno porte podem suprir necessidades energéticas isoladas, e as de grande porte podem ser uma solução para o problema dos resíduos de centros urbanos. O desenvolvimento deve vir por meio de pesquisas e políticas públicas de incentivo à produção de energia limpa.

Dessa maneira, para que o país obtenha êxito na expansão e continue sendo destaque na produção de energias alternativas, a academia, o setor público, o setor privado e os cidadãos comuns devem assumir o compromisso de trabalhar juntos para o favorecimento das condições necessárias para o crescimento da bioenergia.



A Autores

Augusto César de Mendonça Brasil


Graduado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Pará (1988), mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo (1992) e doutor em Engenharia Mecânica pelo Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa (2000). Atualmente é Professor Associado da Universidade de Brasília.

Grace Ferreira Ghesti

Bacharela em Química pela Universidade de Brasília (2004), mestre em Química (2006) e doutora em Química (2009) pela mesma instituição. Atualmente é Professora Associada no Instituto de Química da Universidade de Brasília.

Juliana Petrocchi Rodrigues

Bacharela em Química pela Universidade de Brasília (2004), mestre em Química (2007) e doutora em Química (2011) pela mesma instituição. Atualmente é Professora Adjunta na Faculdade do Gama (Engenharia de Energia) da Universidade de Brasília.



Munique Gonçalves Guimarães

Bacharela em Química Tecnológica pela Universidade de Brasília (2015) e mestre em Química (2017) pela mesma instituição. Atualmente é doutoranda em Tecnologias Química e Biológica pela Universidade de Brasília.

Rafael Benjamin Werneburg Evaristo

Bacharel em Química Tecnológica pela Universidade de Brasília (2017) e mestre em Química (2018) pela mesma instituição. Atualmente é doutorando em Química pela Universidade de Brasília.



R Referências

AGUIAR, R. S.; SILVEIRA, M. H. L.; PITARELO, A. P.; CORAZZA, M. L.; RAMOS, L. P. Kinetics of enzyme-catalyzed hydrolysis of steam-exploded sugarcane bagasse. *Bioresource technology*, v.147, p.416-423, 2013.

ALTAFINI, C. R.; WANDER, P. R.; BARRETO, R. M. Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model. *Energy Conversion and Management*, v.44, n.17, p.2763-2777, 2003.

AMIRI, H.; KARIMI, K.; ZILOUEI, H. Organosolv pretreatment of rice straw for efficient acetone, butanol, and ethanol production. *Bioresource technology*, v.152, p.450-456, 2014.

ANDRADE, A. M. *Efeitos da Fertilização Mineral e da Calagem na Produção e na Qualidade da Madeira e do Carvão de Eucalipto*. Dissertação (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1993.

ANDRADE, R. V.; LORA, E. S. L.; MELO, B. A.; SALES, C. S. V. B.; Gomez, E. O. Gaseificação de biomassa em leito fluidizado: Avaliação de um reator operando com casca de arroz como combustível. In: *Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica*, n.8, 2007.

ANTAL, M. J.; VARHEGYI, G. Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.34, n.3, p.703-717, 1995.

ASSUMPÇÃO, R. M. V. Gaseificação de madeira e carvão vegetal. *FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS/CETEC*. Gaseificação de madeira e carvão vegetal. Belo Horizonte, p. 51-72, 1981.

BALAT, M.; BALAT, M.; KIRTAY E.; BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*, v.50, n.12, p.3147-3157, 2009.

BARAKAT, A.; MONLAU, F.; SOLHY, A.; CARRERE, H. Mechanical dissociation and fragmentation of lignocellulosic biomass: effect of initial moisture, biochemical and structural proprieties on energy requirement. *Applied Energy*, v.142, p.240-246, 2015.

BEENACKERS, A. A. C. M. Biomass gasification in moving beds, a review of European technologies. *Renewable energy*, v.16, n.1-4, p.1180-1186, 1999.

BIOWARE. Pirólise e Gaseificação. Disponível em: <https://www.bioware.com.br/pirolise-e-gaseificacao>. Acesso em: 19 ago. 2019.

BISWAS, R.; UELLEND AHL, H.; AHRING, B.K. Wet explosion pretreatment of sugarcane bagasse for enhanced enzymatic hydrolysis. *Biomass and bioenergy*, v.61, p.104-113, 2014.

BLASI, C. D. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in energy and combustion science*, v.34, n.1, p.47-90, 2008.

BORGES, F.; SELLIN, N.; MEDEIROS, S. H. W. Caracterização e avaliação de lodos de efluentes sanitário e industrial como biomassa na geração de energia. *Ciência & Engenharia*, v.17, n.1/2, p.27-32, 2008.

BRAGA, R. M. *Pirólise rápida catalítica do capim elefante utilizando materiais mesoporosos e óxidos metálicos para de oxigenação em bio-óleo*. 2012. Dissertação (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal Degradation of Lignin — a review. *Cellulose Chemistry & Technology*, v.44, n.9, p.353-363, 2010.

BRIANE, D.; DOAT, J. *Guide technique de la carbonisation*. La fabrication du charbon de bois. Paris: Edisud, 1985.

BRIDGWATER, A. V. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. *Fuel*, v.74, n.5, p.631-653, 1995.

BRIDGWATER, C.; CSERNIK, S.; DIEBOLD, J.; MEIER, D.; OASMAA, A.; PEACOCKE, C.; PIISKORZ, J.; RADLEIN, D. *Fast Pyrolysis of Biomass: a handbook*. AstonUniversity, Bio-Energy Research Group, UK, 188p. 2008.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Características do eucalipto como combustível: análise química imediata da madeira e da casca. *ESALQ/USP*, v.16, p.63-78, 1978.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Carvão Vegetal de Madeira de Desbaste de Pinus. *Circular Técnica IPEF*, v.146, p.1-12, 1982.

BROIDO, A. Kinetics of solid-phase cellulose pyrolysis. In: *Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins*, 1976, San Francisco. [Anais]. New York: Academic Press, p.19-36, 1976.

BROWNE, F.L. *Theories of the combustion of wood and its control: A Survey of the Literature*. Madison: Forest Products Laboratory, 1958.

BRUM, S. S.;BIANCHI, M. L.; DE SILVA, V. L.; GONCALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Preparation and characterization of activated carbon produced from coffee waste. *Química Nova*, v.31, n.5, p.1048-1052, 2008.

BUCHANAN, M. A. Extraneous Components of Wood. In: BROWNING, B. L. *The chemistry of wood*. New York: Robert E. Krieger, 1975. p.313-367.

BURCAT, A.; RUSCIC, B. *Third millenium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion (with update from active thermochemical tables)*. Argonne National Lab. (ANL), Argonne, IL (United States), 2005.

BYRD, A. J.; KUMAR, S.; KONG, L.; RAMSURN, H.; GUPTA, R. B. Hydrogen production from catalytic gasification of switchgrass bio-crude in supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.36, n.5, p.3426-3433, 2011.

CAMPOS, G. P. *Uso de materiais ácidos lamelares na hidrólise de dissacarídeos*. 2019. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2019.

CARPENTER, D.; WESTOVER, T. L.; CZERNIK, S.; JABLONSKI, W. Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. *Green Chemistry*, v.16, n.2, p.384-406, 2014.

CARVALHO, L. F. M. *Fibras da Palha da Carnaúba: Caracterização e Aplicações em Compósitos*. 2004. Dissertação (Mestrado em Físico Química) – Universidade Federal do Piauí. Teresina, 2004.

COELHO, S. T.; MARTINS, O. S.; SANTOS, S. M. A. *Estado da Arte da Gaseificação*. CENBIO. São Paulo, 108p, 2002.

CHANG, A. C.; CHANG, H. F.; LIN, F. J.; LIN, K. H.; CHEN, C. H. Biomass gasification for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.36, n.21, p.14252-14260, 2011.

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, v.81, n.8, p.1051-1063, 2002.

CHEE, C.S. The air gasification of wood chips in a gasifier bed. Dissertação de Mestrado — Department of chemical Engineering. Kansas State University, Manhattan, 1987.

CHEN, H.; LI, G.; LI, H. Novel pretreatment of steam explosion associated with ammonium chloride preimpregnation. *Bioresource technology*, v.153, p.154-159, 2014.

CHIARAMONTI, D.; PRUSSI, M.; FERRERO, S.; ORIANI, L.; OTTONELLO, P.; TORRE, P.; CHERCHI, F. Review of pretreatment processes for lignocellulosic ethanol production, and development of an innovative method. *Biomass and bioenergy*, v.46, p.25-35, 2012.

COLLARD, F-X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.38, p.594-608, 2014.

COLLARD, F-X.; BLIN, J.; BENSACKHRIA, A.; VALETTE, J. Influence of impregnated metal on the pyrolysis conversion of biomass constituents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.95, p.213-226, 2012.

CONESA, J. A.; CABALLERO, J.; MARCILLA, A.; FONT, R. Analysis of different kinetic models in the dynamic pyrolysis of cellulose. *Thermochimica Acta*, v.254, p.175-192, 1995.

CORTEZ, L. A. B; LORA, E. E. S.; GOMEZ; E. O. *Biomassa para energia*. 1.ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2008.

CUNHA, M. P. S. C.; PONTES, C. L. F.; CRUZ, I. D. A.; CABRAL, M. T. F. D.; NETO, Z. D. C.; BARBOSA, A. P. Estudo Químico de 55 Espécies Lenhosas Para Geração de Energia em Caldeiras. *In: Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeiras*, 3, [Anais]. São Carlos: UFSCar, p.93-121, 1989.

DEL RÍO, J. C.; GUTIÉRREZ, A.; HERNANDO, M.; LANDÍN, P.; ROMERO, J.; MARTÍNEZ, A. T. Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using PyGC/MS.

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.74, p.110-115, 2005.

DEVI, L.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and bioenergy*, v.24, n.2, p.125-140, 2003.

DIAS, M.O.S.; MODESTO, M.; ENSINAS, A. V.; NEBRA, S. A.; MACIEL FILHO, R.; ROSSELL, C. E. Improving bioethanol production from sugarcane: evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration systems. *Energy*, v.36, n.6, p.3691-3703, 2011.

ELLIOTT, D. C.; BILLER, P.; ROSS, A. B.; SCHMIDT, A. J.; JONES, S. B. Hydrothermal liquefaction of biomass: developments from batch to continuous process. *Bioresource technology*, v. 178, p. 147-156, 2015.

EPE [Empresa de Pesquisa Energética]. Balanço Energético Nacional 2018 (ano base 2017). Rio de Janeiro: EPE, 2018a. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2018>. Acesso em: 21 ago. 2019.

EPE [Empresa de Pesquisa Energética]. *Nota Técnica PR 04/18 – Potencial do Recursos Energéticos no Horizonte 2050*. Rio de Janeiro: EPE, 2018b. Disponível em: http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-227/topico-416/NT04%20PR_RecursosEnergeticos%202050.pdf. Acesso em: 10 ago. 2020.

EVANS, R.J.; MILNE, T.A. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. *Energy & Fuels*, v.1, n.2, p.123-137, 1987.

FARAVELLI, T.; FRASSOLDATI, A.; MIGLIAVACCA, G.; RANZI, E. L. I. S. E. O. Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of lignins. *Biomass and Bioenergy*, v.34, n.3, p.290-301, 2010.

FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. New York: De Gruyter, 1989.

FESTUCCI-BUSELLI, R. A.; OTONI, W. C.; JOSHI, C. P. Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, v.19, n.1, p.1-13, 2007.

FREDO, A.; FOELKEL, C. E.; FRIZZO, S.; SILVA, M. Elementos minerais em madeiras de eucaliptos e acácia negra e sua influência na indústria de celulose kraft branqueada. *Ciência Florestal*, v.9, n.1, p.193-209, 1999.

GALDINO, M. A. E.; LIMA, J. H.; RIBEIRO, C. M.; EDUARDO, T. S. O contexto das energias renováveis no Brasil. *Revista da DIRENG*, p.17-25, 2000.

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

GIANESELLA, M. *Pyrolytic kinetics of ligno-cellulosic biomass*. Politechnic of turin first school of engineering. 2010.

GOMES, B. L.; MARTELLI, F. H.; DA SILVA, W. T. L. Caracterização Físico-Química e Morfológica de Biomassa de Capim-Elefante, Capim-Mombaça, Brachiaria, Sorgo- Embrapa e Bagaço de Cana-de-Açúcar. *III Symposium on Agricultural and Agroindustrial Waste Management*, March 12-14, Sao Pedro, SP, Brazil, 2013.

GOLLAKOTA, A. R. K.; KISHORE, N.; GU, S. A review on hydro-thermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 81, p. 1378-1392, 2018.

GUIMARÃES, M. G.; EVARISTO, R. B. W.; VIANA, N. A.; MALAFAIA, F. R.; ITAI, Y.; BRASIL, A. C. M., MACEDO, J. M.; GHESTI, G. F. Evaluation of Brasilia wastewater sludge as a biomass resource for the production of energy by gasification simulation. *International Journal of Sustainable Engineering*, v.11, n.1, p.32-39, 2017.

GILTRAP, D. L.; MCKIBBIN, R.; BARNES, G. R. G. A steady state model of gas-char reactions in a downdraft biomass gasifier. *Solar Energy*, v.74, n.1, p.85-91, 2003.

GÓMEZ, E.O.; LORA, E.E.S.; CORTEZ, L.A.B. *Biomassa para Energia*. Capítulo I: Biomassa no Brasil e no Mundo. Editora Unicamp, 2ª reimpressão, 2011.

GÓMEZ, E.O. *Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão*. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Agrícola. 2002.

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuel from thermochemical conversion of renewable resources: a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, v.12, n.2, p.504-517, 2008.

GHESTI, G. F.; GUIMARÃES, M. G.; EVARISTO, R. B. W.; DE MACEDO, J. L.; NASCIMENTO, P. G. B. D. Estudo Prospectivo e Tecnológico da Celulose com Ênfase em Nanocelulose e Catálise. *Cadernos de Prospecção*, v. 12, n. 3, p. 576, 2019.

GUIMARÃES, M. G.; GHESTI, G. F.; FERREIRA, C. L. D. Estudo Prospectivo e Tecnológico da Geração de Syngas Utilizando Catalisadores. *Cadernos de Prospecção*, v. 11, n. 5, p. 1684, 2018.

GUO, B.; ZHANG, Y.; YU, G.; LEE, W. H.; JIN, Y. S.; MORGENROTH, E. TWO-stage acidic-alkaline hydrothermal pretreatment of lignocellulose for the high recovery of cellulose and hemicellulose sugars. *Applied biochemistry and biotechnology*, v.169, n.4, p.1069-1087, 2013.

HADIAN, S.; MADANI, K. A system of systems approach to energy sustainability assessment: Are all renewables really green? *Ecological Indicators*, v.52, n.194-206, 2015.

HALDER, P. K.; HOSSAIN, M. A.; PAUL, N.; KHAN, I. Agricultura Residue Potential for Electricity Generation in Bangladesh. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)*, v.11, n.2, p.89-95, 2014.

HAMELINCK, C. N.; VAN HOOIJDONK, G.; FAAIJ, A. P. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-middle and long-term. *Biomass and bioenergy*, v.28, n.4, p.384-410, 2005.

HASSUANI, S. J., LEAL, M. R. L. V., MACEDO, I. C. *Biomass power generation: sugar cane bagasse and trash – CTC – Centro de Tecnologia Canavieira*, Piracicaba, 2005.

HOSOYA, T.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.78, n.2, p.328-336, 2007.

HOSOYA, T.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Role of methoxyl group in char formation from lignin-related compounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.84, n.1, p.79-83, 2009.

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

ITAI, Y.; SANTOS, R.; BRANQUINHO, M.; MALICO, I.; GHESTI, G. F.; BRASIL, A. M. Numerical and experimental assessment of a down-draft gasifier for electric power in Amazon using açai seed (*Euterpe oleracea* Mart.) as a fuel. *Renewable energy*, v.66, p.662-669, 2014.

ITAI, Y. *Simulação numérica da gaseificação de biomassa em leito fixo*. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

JARA, E.R.P. *O Poder Calorífico de Algumas Madeiras que Ocorrem no Brasil*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, 1989. (Comunicação Técnica, 1797).

JARUNGTHAMMACHOTE, S.; DUTTA, A. Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers. *Energy Conversion and Management*, v.49, n.6, p.1345-1356, 2008.

JARUNGTHAMMACHOTE, S.; DUTTA, A. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. *Energy*, v.32, n.9, p.1660-1669, 2007.

JOHNSON, F.; BERND, G.; BERGGREN, M. Cost competitive bioenergy: linking lignocellulosic biomass supply with co-firing for electricity in Poland. In: *World bioenergy conference and exhibition*, Jönköping, Sweden. 2006.

JOUBERT, F.; MUSA, O. M.; HODGSON, D. R.; CAMERON, N. R. The preparation of graft copolymers of cellulose and cellulose derivatives using ATRP under homogeneous reaction conditions. *Chemical Society Reviews*, v.43, n.20, p.7217-7235, 2014.

KLASS, D. L. *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*. Elsevier, 1998.

KLOCK, U.; ANDRADE, A.S. *Química da Madeira*. Apostila, 4ª edição revisada, Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2013.

KONDO, R.; DE LEON, R.; ANH, T. K.; SHIMIZU, K.; KAMEI, I. Bioethanol production from alkaline-pretreated sugarcane bagasse by consolidated bioprocessing using *Phlebia sp.*MG-60. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v.88, p.62-68, 2014.

LEVAN, S.L.; WINANDY, J. E. Effects of fire retardant treatments on wood strength: a review. *Wood and fiber science*, v.22, n.1, p.113-131, 2007.

LU, Y.; GUO, L.; ZHANG, X.; JI, C. Hydrogen production by supercritical water gasification of biomass: explore the way to maximum hydrogen yield and high carbon gasification efficiency. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.37, n.4, p.3177-3185, 2012.

LV, P. M.; XIONG, Z. H.; CHANG, J.; WU, C. Z.; CHEN, Y.; ZHU, J. X. An experimental study on biomass air–steam gasification in a fluidized bed. *Bioresource technology*, v.95, n.1, p.95-101, 2004.

MABEE, W. E.; MCFARLANE, P. N.; SADDLER, J. N. Biomass availability for lignocellulosic ethanol production. *Biomass and bioenergy*, v.35, n.11, p.4519-4529, 2011.

MACRELLI, S.; MOGENSEN, J.; ZACCHI, G. Techno-economic evaluation of 2nd generation bioethanol production from sugar cane bagasse and leaves integrated with the sugar-based ethanol process. *Biotechnology for biofuels*, v.5, n.1, p.22, 2012.

MAMLEEV, V.; BOURBIGOT, S.; LE BRAS, M.; YVON, J. The facts and hypotheses relating to the phenomenological model of cellulose pyrolysis: Interdependence of the steps. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.84, n.1, p.1-17, 2009.

MANI, S.; TABIL, L. G.; SOKHANSANJ, S. Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets from grasses. *Biomass and bioenergy*, v.30, n.7, p.648-654, 2006.

MARTINS, H. Madeira como Fonte de Energia. In: PENEDO, W.R. *Uso da madeira para fins energéticos*. Belo Horizonte, M.G. CETEC – Centro Tecnológico de Minas Gerais, p.9-26, 1982.

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

MELGAR, A.; PÉREZ, J. F.; LAGET, H.; HORILLO, A. Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process. *Energy conversion and management*, v.48, n.1, p.59-67, 2007.

MEIER, D.; RUPP, M. *Direct catalytic liquefaction technology of biomass: status and review*. In: Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization. Springer, Dordrecht, p. 93-102. 1991.

MESA-PÉREZ, J.M. *Testes em uma Planta de Pirólise Rápida de Biomassa em Leito Fluidizado: Critérios para sua Otimização*. (Tese de doutorado). Universidade Federal de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas – SP, 162p, 2004.

MILNE, T. Pyrolysis - the thermal behavior of biomass below 600°C. In: REED, T.B. (ed.) *Biomass Gasification: Principles and Technology*. p.91-111, Noyes Data Corporation, 1981.

MME [Ministério de Minas e Energia]. *Energia no Mundo – Matrizes e Indicadores 2017 (ano ref. 2015-16)*. Brasília: MME, 2017. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/planejamento-e-desenvolvimento-energetico/publicacoes/boletins-mensais-de-energia>. Acesso em: 19 out. 2019.

MOOD, S. H.; GOLFESHAN, A. H.; TABATABAEI, M.; JOUZANI, G. S.; NAJAFI, G. H.; GHOLAMI, M.; ARDJMAND, M. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.27, p.77-93, 2013.

MOREIRA, R. *Estudo da pirólise lenta da casca da castanha de caju*. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

MORF, P.; HASLER, P.; NUSSBAUMER, T. Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel*, v.81, n.7, p.843-853, 2002.

MORO, M. K. *Pré-tratamento da biomassa de cana-de-açúcar por extrusão com dupla-rosca*. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química - COPPE) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

MULLEN, C.A.; BOATENG, A. A. Characterization of water insoluble solids isolated from various biomass fast pyrolysis oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.90, n.2, p.197-203, 2011.

NEVES, D.; THUNMAN, H.; MATOS, A.; TARELHO, L.; GÓMEZ-BAREA, A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in energy and combustion Science*, v.37, n.5, p.611-630, 2011.

OBERNBERGER, I.; THEK, G. Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour. *Biomass and bioenergy*, v.27, n.6, p.653-669, 2004.

OLIVEIRA, J. B. *Propriedades e Controle de Qualidade do Carvão Vegetal*. Belo Horizonte, M.G., CETEC – Centro Tecnológico de Minas Gerais, p.77-89, 1982.

OLIVEIRA, F. M.V.; PINHEIRO, I. O.; SOUTO-MAIOR, A. M.; MARTIN, C.; GONÇALVES, A. R.; ROCHA, G. J. Industrial-scale steam explosion pretreatment of sugarcane straw for enzymatic hydrolysis of cellulose for production of second generation ethanol and value-added products. *Bioresource technology*, v.130, p.168-173, 2013.

OMASHI, I. H.; RODRIGUES, L. G.; STOLF, M.; CANNAVAL, R.; SOBREIRO, R. Produção de biomassa florestal para exportação: o caso da Amcel. *Biomassa & Energia*, v.1, n.1, p.29-36, 2004.

PELLEGRINI, L. F.; DE OLIVEIRA JR., S. Exergy analysis of sugarcane bagasse gasification. *Energy*, v.32, n.4, p.314-327, 2007.

PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. D. C. O.; CARVALHO, A. M. M. L.; TRUGILHO, P. F.; MELO, I. C. N. A.; OLIVEIRA, A. C. Estudo da degradação térmica da madeira de Eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria. *Revista Árvore*, v.37, n.3, p.567-576, 2013.

PEREIRA, E. G.; DA SILVA, J. N.; DE OLIVEIRA, J. L.; MACHADO, C. S. Sustainable energy: a review of gasification technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* v.16, n.7, p.4753-4762, 2012.

PEREIRA, J. C. D.; STURION, J. A.; HIGA, A. R.; HIGA, R. C. V.; SHIMIZU, J. Y. Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil. *Embrapa Florestas-Documentos (INFOTECA-E)*, 2000.

PÉREZ, J.; MUNOZ-DORADO, J.; DE LA RUBIA, T. D. L. R.; MARTINEZ, J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. *International microbiology*, v.5, n.2, p.53-63, 2002.

PÉREZ, S.; SAMAIN, D. Structure and engineering of celluloses. In: *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry*. Academic Press, p.25-116,2010.

PINHEIRO, G. F.; RENDEIRO, G.; PINHO, J. T. Densidade energética de resíduos vegetais. *Biomassa & Energia*, v. 2, n. 2, p. 113-123, 2005.

PIPOLO, A. E.; MANDARINO, J. M. G. Os teores de proteína da soja e a qualidade para a indústria. *Boletim informativo da SBCS*, v. 42, n. 2, p. 32-34, 2016.

QUIRINO, W. F. *Utilização energética de resíduos vegetais*. IBAMA, Laboratório de Produtos Florestais, 2002.

RAAD, T. J.; PINHEIRO, P.C.C.; YOSHIDA, M. I. Equação geral de mecanismos cinéticos da carbonização do *Eucalyptus spp.* *Cerne*, v. 12, n. 2, p. 93-106, 2006.

RABAÇAL, M. *Influência das características do combustível no desempenho energético e ambiental de caldeiras domésticas*. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2010.

RAMAGE, J; SCURLOCK, J. Biomass. In: BOYLE, G. *Renewable Energy: Power for a Sustainable Future*. New York: Oxford University Press, 1996.

RAPAGNÀ, S.; DI CELSO, G. M. Devolatilization of wood particles in a hot fluidized bed: Product yields and conversion rates. *Biomass and Bioenergy*, v.32, n.12, p.1123-1129, 2008.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, v.75, n.8, p.987-998, 1996.

REED, T. B.; DAS, A. *Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems*. Biomass Energy Foundation, 1988.

RENTIZELAS, A. A.; TOLIS, A. J.; TATSIOPOULOS, I.P. Logistics issues of biomass: The storage problem and the multi-biomass supply chain. *Renewable and sustainable energy reviews*, v.13, n.4, p.887-894, 2009.

REZAIYAN, J.; CHEREMISINOFF, N. P. *Gasification technologies: a primer for engineers and scientists*. CRC press, 2005.

ROCHA, G. J. M.; GONÇALVES, A. R.; OLIVEIRA, B. R.; OLIVARES, E. G.; ROSSELL, C. E. V. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. *Industrial Crops and Products*, v. 35, n. 1, p. 274-279, 2012.

ROCHA, G. O.; ANDRADE, J. B. D.; GUARIEIRO, A. L. N.; GUARIEIRO, L. L. N.; RAMOS, L. P. Química sem fronteiras: o desafio da energia. *Química Nova*, v.36, p.1540-1551, 2013.

ROCHA, J. D. *Bio-óleo obtido por hidropirólise de biomassa como precursor de materiais carbonosos*. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1997.

ROCHA, J. D.; PEREZ, J. M. M.; CORTEZ, L. A. B. Aspectos Teóricos e Práticos do processo de pirólise de biomassa. *Energia na Indústria do açúcar e álcool*, p.11-22, 2004.

ROSILLO-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. *Uso da Biomassa para Produção de Energia na Indústria Brasileira*. São Paulo: Editora da Unicamp, 2008.

ROWELL, R. M., PETERSEN, R., HAN, J. S., ROWELL, J. S., & TSHABALALA, M. A. Cell Wall Chemistry. In: ROWELL, R. M. (Ed.), *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites* (First ed., p.487). CRC Press, 2005.

RUGGIERO, M.; MANFRIDA, G. An equilibrium model for biomass gasification processes. *Renewable energy*, v. 16, n. 1, p. 1106-1109, 1999.

RUIZ, J. A.; JUÁREZ, M. C.; MORALES, M. P.; MUÑOZ, P.; MENDÍVIL, M. A. Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.18, p.174-183, 2013.

SAMANIEGO, M. R. P. *Uso de biocombustível da pirólise rápida da palha de cana em um motor de ciclo Otto*. 2007. Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

SÁNCHEZ, C. G. *Apostila do curso de Tecnologia de Gaseificação–IM 338*. Curso de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Campinas, UNICAMP, 2003.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. D.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova*, v.35, n.5, p.1004-1010, 2012.

SANTOS, I, D. *Influência dos Teores de lignina, Holocelulose e Extrativos na Densidade Básica, Contração da Madeira e nos Rendimentos e Densidade do Carvão Vegetal de Cinco Espécies Lenhosas do Cerrado*. 2008. Departamento de Ciências Florestais, Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, Universidade de Brasília, UnB, p.57, Dissertação de Mestrado, 2008.

SCHEIRS, J.; CAMINO, G.; TUMIATTI, W. Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. *European Polymer Journal*, v.37, n.5, p.933-942, 2001.

SCHIMIDT, F.; BUENO, M. I.; POPPI, R. J. Aplicação de alguns modelos quimiométricos à espectroscopia de fluorescência de raios-x de energia dispersiva. *Química Nova*, v.25, n.6A, p.949-956, 2002.

SCHUTZ, F. C. A; ANAMI, M.H; TRAVESSINI, R. Desenvolvimento e ensaio de briquetes fabricados a partir de resíduos ligno-celulóticos da agroindústria. *Revista Eletrônica Científica Inovação e Tecnologia*, v.1, n.1, p.3-8, 2010.

SENELWA, K.; SIMS, R. E. H. Tree biomass equations for short rotation eucalypts grown in New Zealand. *Biomass and Bioenergy*, v. 13, n. 3, p. 133-140, 1997.

SHARMA, A. Kr. Equilibrium and kinetic modeling of char reduction reactions in a downdraft biomass gasifier: a comparison. *Solar Energy*, v.82, n.10, p.918-928, 2008a.

SHARMA, A. Kr. Equilibrium modeling of global reduction reactions for a downdraft (biomass) gasifier. *Energy Conversion and Management*, v.49, n.4, p.832-842, 2008b.

SILVA, J.N.; SOBRINHO, J. C.; SAIKI, E.T. Utilização de biomassa na secagem de produtos agrícolas via gaseificação com combustão adjacente dos gases produzidos. *Engenharia Agrícola*, v.24, n.2, p.405-411, 2004.

SILVA, M. G.; NUMAZAWA, S.; ARAUJO, M. M.; NAGAISHI, T. Y. R.; GALVÃO, G. R. Carvão de resíduos de indústria madeireira de três espécies florestais exploradas no município de Paragominas, PA. *Acta Amazonica, Manaus*, v.37, p.61-70, 2007.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. D. A.; GOMIDE, J. L.; REIS, F. P.; PILÓ-VELOSO, D. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. *Revista Árvore*, v.30, n.6, p.1009-1016, 2006.

SIMMONS, G. M.; LEE, W. H. Kinetics of gas formation from cellulose and wood pyrolysis. In: *Fundamentals of thermochemical biomass conversion*. Springer, Dordrecht, p.385-395, 1985.

SINGH, R.; SHUKLA, A.; TIWARI, S.; SRIVASTAVA, M. A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.32, p.713-728, 2014.

SKOULOLOU, V.; ZABANIOTOU, A. Fe catalysis for lignocellulosic biomass conversion to fuels and materials via thermochemical processes. *Catalysis Today*, v.196, n.1, p.56-66, 2012.

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

STEVENS, D. J. *Review and analysis of the 1980-1989 biomass thermochemical conversion program*. Washington: National Renewable Energy Laboratory, 1994.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource technology*, v.83, n.1, p.1-11, 2002.

TABA, L. E.; IRFAN, M. F.; DAUD, W. A. M. W.; CHAKRABARTI, M. H. The effect of temperature on various parameters in coal, biomass and CO-gasification: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.16, n.8, p.5584-5596, 2012.

TAHERZADEH, M.; KARIMI, K. Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review. *BioResources*, v.2, n.3, p.472-499, 2007.

TALEBNIA, F.; KARAKASHEV, D.; ANGELIDAKI, I. Production of bioethanol from wheat straw: an overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. *Bioresource technology*, v.101, n.13, p.4744-4753, 2010.

VAN DE VELDEN, M.; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSSENS, B.; DEWIL, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable energy*, v.35, n.1, p.232-242, 2010.

VALE, A. T.; BRASIL, M. A. M.; DE CARVALHO, C. M.; DE ARRUDA VEIGA, R. A. Produção de energia do fuste de *Eucalyptus grandis* Hill Ex-Maiden e *Acacia mangium* Willd em diferentes níveis de adubação. *Cerne*, v.6, n.1, p.83-88, 2000.

VERÍSSIMO, G. L.; DE PINHO, J.; LEIROZ, A. J.; CRUZ, M. E. C. A Numerical Study on Bed Temperature and Gasifying Agent Effects on the Sugarcane Bagasse Gasification Process. In: *International Heat Transfer Conference Digital Library*. Begel House Inc., 2014.

WANDERLEY, M. C. A.; MARTÍN, C.; ROCHA, G. J. M.; GOUVEIA, E. R. Increase in ethanol production from sugarcane bagasse based on combined pretreatments and fed-batch enzymatic hydrolysis. *Bioresource technology*, v.128, p.448-453, 2013.

WANG, L.; WELLER C. L.; JONES D. D.; HANNA M. A. Contemporary Issues in Thermal Gasification of Biomass and its Application to Electricity and Fuel Production. *Biomass Bioenergy*, v.32, p.573-81, 2008.

WANG, S.; GUO, X.; WANG, K.; LUO, Z. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.91, n.1, p.183-189, 2011.

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

WEI, L.; XU, S.; ZHANG, L.; ZHANG, H.; LIU, C.; ZHU, H.; LIU, S. Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor. *Fuel Processing Technology*, v.87, n.10, p.863-871, 2006.

XU, G.; WU, Y.; YANG, Y.; ZHANG, K.; SONG, X. A novel integrated system with power generation, CO₂ capture, and heat supply. *Applied Thermal Engineering*, v.61, n.2, p.110-120, 2013.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v.86, n.12-13, p.1781-1788, 2007.

YU, Y. H.; KIM, S. D.; LEE, J. M.; LEE, K. H. Kinetic studies of dehydration, pyrolysis and combustion of paper sludge. *Energy*, v.27, n.5, p.457-469, 2002.

ZAINAL, Z. A.; RIFAU, A.; QUADIR, G. A.; SEETHARAMU, K. N. Experimental investigation of a downdraft biomass gasifier. *Biomass and bioenergy*, v.23, n.4, p.283-289, 2002.

ZAINAL, Z. A.; ALI, R.; LEAN, C. H.; SEETHARAMU, K. N. Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. *Energy conversion and management*, v.42, n.12, p.1499-1515, 2001.

ZAROR, C. A.; PYLE, D. L. The pyrolysis of biomass: A general review. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences Section C: Engineering Sciences*, v.5, n.4, p.269, 1982.

ZHANG, S.; XU, Y.; HANNA, M. A. Pretreatment of corn stover with twin-screw extrusion followed by enzymatic saccharification. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.166, n.2, p.458-469, 2012.

ZHOU, J.; CHEN, Q.; ZHAO, H.; CAO, X.; MEI, Q.; LUO, Z.; CEN, K. Biomass-oxygen gasification in a high-temperature entrained-flow gasifier. *Biotechnology advances*, v.27, n.5, p.606-611, 2009.

Este livro foi composto em UnB Pro e Liberation Serif.

Caracterização e aplicação de biomassa em tecnologias de conversão termoquímica

Com o novo cenário mundial voltado às práticas sustentáveis, a uma economia de baixa emissão de carbono e à exigência de mudança na matriz energética mundial, está se tornando foco de pesquisa a busca por tecnologias que utilizem recursos renováveis e que diminuam ou eliminem a produção de contaminantes e poluentes ambientais em processos de obtenção de energia. Logo, os processos termoquímicos aparecem como uma alternativa renovável e sustentável às formas tradicionais de tratamento de resíduos e geração de energia. Das tecnologias de conversão, a pirólise e a gaseificação constituem importantes processos termoquímicos que agregam valor ao subproduto e diversificam as aplicações energéticas. Esta obra trata de todos esses aspectos, abordados da seguinte forma: conceitos e caracterização físico-química da biomassa; aplicações e recomendações tomando como base as características inerentes às biomassas a serem estudadas; processos termoquímicos abordando os conceitos químicos e de reatores referentes a combustão, pirólise e gaseificação e os sistemas acoplados de geração de energia.

É extremamente valiosa para a formação de recursos humanos, que passam a dispor de um livro abrangente, rigoroso e atualizado, em português. Além disso, permite ao leitor iniciar ou avançar em áreas especializadas e aprimorar o conhecimento em uma matéria científica e tecnológica da maior relevância: resíduos e energia.



EDITORA



UnB