UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ÉRICA LEONOR ROMÃO

**Tratamentos para redução de metais alcalinos, enxofre e cloreto em
celulignina destinada à obtenção de gás de síntese como substituto do gás
natural para geração de energia termoelétrica em turbinas a gás**

**Lorena - SP
2011**

ÉRICA LEONOR ROMÃO

**Tratamentos para redução de metais alcalinos, enxofre e cloreto em
celulignina destinada à obtenção de gás de síntese como substituto do gás
natural para geração de energia termoelétrica em turbinas a gás**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em Ciências do
Programa de Pós-graduação de Engenharia
de Materiais na Área de Concentração:
Materiais Aplicados ao Meio Ambiente.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosa Ana Conte

Edição reimpressa e corrigida

Lorena - SP

Abril, 2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Romão, Erica Leonor

Tratamentos para redução de metais alcalinos, enxofre e cloreto em celulignina destinada à obtenção de gás de síntese como substituto do gás natural para geração de energia termoelétrica em turbinas a gás / Érica Leonor Romão; orientador Rosa Ana Conte. – ed. reimpr., corr.– 2011.

153 f.: il.

Tese (Doutor em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Aplicados ao Meio Ambiente) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Refinaria de biomassa 2. Pré-hidrolise ácida 3.
Gás de síntese I. Título.

CDU 574.2

DEDICATÓRIA

*Dedicação especial ao meu filho
e à minha mãe.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS a oportunidade de ter me colocado neste caminho e de ter me dado forças para continuar.

À minha orientadora, professora Dra. Rosa Ana Conte pelo apoio, paciência e confiança depositada em meu trabalho.

Aos meus familiares, pelo apoio e incentivo no decorrer de toda a minha vida, em especial à minha mãe e ao meu filho, que sempre me apoiaram e compreenderam minhas necessidades.

Às minhas amigas, Marivi, Kelly e Adriana, que sempre me deram forças e me ajudaram para que eu pudesse conseguir finalizar mais este desafio.

Ao Prof. Dr. Daltro Garcia Pinatti pelas idéias brilhantes, que possibilitaram a criação da Tecnologia PROBEM.

À RM – Materiais Refratários juntamente com o Grupo Peixoto de Castro e Senergen, por investirem na pesquisa, apoiando e acreditando no desenvolvimento de inovações tecnológicas;

Aos meus colegas de trabalho, Isaías, Maria Luiza, João Carlos e a todos os técnicos que sempre me apoiaram e ajudaram. Porque eles sabem da importância de cada ensaio e acreditam que dali saem grandes descobertas e otimizações para a Tecnologia PROBEM®.

Àqueles profissionais da EEL-USP, Dr. Sebastião Ribeiro, Dr. Flávio Teixeira da Silva, Dr. Durval Rodrigues Júnior, Dr. Fernando Vernille, Dr. Paulo Suzuki e MSc. Jorge Rosa que também participaram dando sugestões e auxiliando em análises.

E a todos sem exceção um grande abraço e muito obrigada pela ajuda.

“Vive quem ousadamente vive”.

Johan Wolfgang Von Goethe,
poeta e dramaturgo alemão.

RESUMO

ROMÃO, E. L.; **Tratamentos para redução de metais alcalinos, enxofre e cloreto em celulignina destinada à obtenção de gás de síntese como substituto do gás natural para geração de energia termoelétrica em turbinas a gás.** 2011. 153p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

O presente trabalho se insere no Programa de Biomassa – Energia – Materiais - PROBLEM®, cuja Refinaria de Biomassa desenvolve tecnologias para o aproveitamento integral de biomassas lignocelulósicas e oleosas, objetivando sua exploração autossustentada. Os principais produtos obtidos são combustíveis para geração de energia termoelétrica, produtos químicos, materiais inorgânicos e reciclagem de fertilizantes. Neste trabalho explorou-se a celulignina, que é um combustível obtido pela pré-hidrólise ácida da biomassa, visando à obtenção de gás de síntese (singás) da celulignina para geração de energia termoelétrica com turbinas a gás, como substituto do gás natural. Para essa aplicação, e também para aplicações em síntese de produtos químicos e combustíveis pelo processo *Fischer Tropsch*, teores de metais alcalinos, enxofre e cloretos são críticos. A biomassa considerada foi a madeira de *Eucalyptus grandis*. O trabalho propõe a lixiviação aquosa daqueles contaminantes por pré-hidrólise ácida da biomassa, seguida da moagem a úmido da celulignina para razões líquido/sólido (L/S) otimizadas em relação ao consumo de água e aos teores finais dos contaminantes na biomassa tratada. A eficiência da sequência de tratamentos foi verificada medindo os teores de potássio, sódio, cloreto e enxofre total após cada etapa de lixiviação da celulignina. A pré-hidrólise ácida do *E. grandis* foi realizada na presença de ácido sulfúrico como catalisador, com produção de cerca de 67% de celulignina e 34% de solução de açúcares, em relação à quantidade de biomassa seca inicial. Os resultados desta etapa do processamento mostraram uma redução no teor de potássio de 3,3 vezes e no teor de sódio de 1,9 vez na celulignina em relação ao *E. grandis* in natura. A celulignina assim obtida foi submetida a uma sequência de moagem a úmido em moinho de martelos. Resultados apontaram a razão L/S = 12 como mais eficiente. O singás obtido da celulignina apresentou teores estimados de $K^+ + Na^+ = 600$ ppb, $Cl^- = 1,4$ mg/Nm³ e enxofre total = 4 mg/Nm³. Isso significa uma redução de 1000 vezes em $K^+ + Na^+$ em relação à biomassa bruta. Nessas condições, o gás de síntese obtido já seria similar ao singás do gás natural, podendo ser usado em turbinas a gás. As aplicações com o gás de síntese no processo *Fischer Tropsch* não estão descartadas já que as especificações do gás natural para essa mesma aplicação permitem um máximo de enxofre de 70 mg/Nm³. Melhoramentos nos procedimentos de análise química em todas as etapas do processo são necessários para levar a resultados mais acurados. Melhoramentos nos equipamentos de controle das emissões gasosas na geração do singás tendem a diminuir os teores de enxofre para os níveis previstos em norma (< 1mg/Nm³).

Palavras-chave: Refinaria de Biomassa, Pré-hidrólise ácida, Lixiviação aquosa, Metais alcalinos, Enxofre, Gás de síntese.

ABSTRACT

ROMÃO, E. L.; Treatments for reduction of alkali metals, sulfur and chloride in cellulignin designed to obtain synthesis gas as a substitute for natural gas for thermoelectric power generation with gas turbines. 2011. 153p. Thesis (Doctor of Science) - School of Engineering of Lorena, University of São Paulo, Lorena, 2011.

This work is part of the Program Biomass - Energy - Materials - PROBEM™, whose Biomass Refinery develops technologies for a self-sustaining exploration of lignocellulosic and oily biomass. The main products are fuels for thermal and electricity energy generation, chemicals, materials and recycled inorganic fertilizers. This work explores the cellulignin, which is a fuel obtained by acidic prehydrolysis of biomass aiming to produce synthesis gas (syngas) as a substitute for natural gas for thermoelectrical energy generation with gas turbines. This application, and also for the Fischer Tropsch process, of alkali metals, sulfur and chlorine concentrations in the syngas must be very low. The selected biomass is *Eucalyptus grandis*. The main objectives are to promote the aqueous leaching of those contaminants from cellulignin by a sequence of treatments, and to obtain the syngas by gasification of the cleaned cellulignin. The aqueous leaching of contaminants is carried out by acidic prehydrolysis of the wood, followed by the wet grinding of cellulignin at different liquid / solid (L/S) ratios optimized with respect to water consumption and the final concentration of contaminants in the treated biomass. The efficiency of the sequence of treatments was checked by measuring potassium, sodium, chloride and sulfur contents in the cellulignin after each leaching step. Prehydrolysis of *E. grandis* was carried out using sulfuric acid as a catalyst, producing 67% of cellulignin and 34% of hydrolysate in relation to the initial dry biomass mass. Results after prehydrolysis showed a reduction of 3.3 times in the potassium content and of 1.6 times for sodium in the unwashed cellulignin in relation to the *E. grandis* 'in natura'. The cellulignin so obtained was wet-ground in hammer mill. Results showed the L/S = 12 as the more efficient ratio in the grinding step. After gasification of the cellulignin the estimated values of the contaminants in the syngas were $K^+ + Na^+ = 600$ ppb, $Cl^- = 1,4$ mg/Nm³, and total S = 4 mg/Nm³, similar to the syngas from natural gas specifications for those elements. This means that the syngas from the cellulignin can be used as a fuel in gas turbines, replacing the syngas obtained from natural gas. Yet, its application in the Fischer Tropsch process is not discarded because maximum sulfur content allowed in the natural gas for that application is 70 mg/Nm³. Improvements have to be made on the analytical procedures to ensure more accurate results, and it is also necessary to improve the efficiency of the equipments for gas emission control in the syngas generation process. The last improvement should lower the S content to the specification values for the syngas (< 1 mg/Nm³).

Keywords: Biomass Refinery, Acid prehydrolysis, aqueous leaching, alkali metals, sulfur, syngas.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1	Predição da produção e consumo de petróleo.....	25
Figura 2	Oferta interna de energia no Brasil e no mundo.....	26
Figura 3	Diagrama esquemático dos processos de conversão energética da biomassa.....	29
Figura 4	Área de expansão de agricultura de energia.....	30
Figura 5	Estrutura das fibras do material lignocelulósico.....	36
Figura 6	Microestrutura das paredes celulares.....	37
Figura 7	Formas de ocorrência do potássio em biomassa.....	39
Figura 8	Formas de ocorrência do sódio em biomassa.....	39
Figura 9	Estrutura celular da biomassa.....	40
Figura 10	Composição química das paredes de células vegetais.....	40
Figura 11	Estrutura da hemicelulose.....	41
Figura 12	Principais componentes da hemicelulose.....	41
Figura 13	Estrutura da celulose.....	42
Figura 14	Estrutura da lignina.....	43
Figura 15	Esquema da reação de hidrólise.....	53
Figura 16	Matriz da refinaria de biomassa do PROBEM®.....	55
Figura 17	Reator de pré-hidrólise ácida.....	58
Figura 18	Micrografia da celulignina catalítica.....	59
Figura 19	Distribuição dos produtos da gaseificação.....	66
Figura 20	Matérias-prima utilizadas para produção de singás.....	68
Figura 21	Aplicações da gaseificação de biomassa segundo o poder calorífico do gás.....	71
Figura 22	Classificação dos gaseificadores atendendo à direção relativa de movimentação do gás e da biomassa.....	72
Figura 23	Gaseificador de leito fluidizado arrastado.....	73
Figura 24	Desenvolvimento tecnológico e atratividade dos diferentes tipos de gaseificadores.....	74
Figura 25	Diagrama de fases para o sistema K_2O-SiO_2	81
Figura 26	Comportamento da volatilização do K_2O contra o teor de SiO_2 da cinza de madeira	83
Figura 27	Diagrama esquemático das etapas experimentais do trabalho.....	86
Figura 28	Reator piloto de pré-hidrólise ácida.....	87
Figura 29	Diagrama de execução dos ensaios de moagem a úmido.....	88
Figura 30	Esquema da parte interna do moinho de martelos.....	88

Figura 31	Moinho de martelos utilizado nos ensaios de moagem a úmida.	89
Figura 32	Tipos de dosadores automáticos utilizados na alimentação da celulignina no moinho de martelos	91
Figura 33	Moagem a úmido com alimentação automática.....	92
Figura 34	Esquema do teste de gaseificação da celulignina.....	97
Figura 35	Fotos dos materiais estudados nesse trabalho.....	98
Figura 36	Descarregamento da celulignina de <i>E. grandis</i>	100
Figura 37	Micrografia da madeira bruta do <i>E. grandis</i>	101
Figura 38	Micrografia da celulignina de <i>E. grandis</i>	102
Figura 39	Capacidade de moagem a seco em moinho de martelos do <i>E. grandis</i> e da celulignina do <i>E. grandis</i>	104
Figura 40	Comparação do consumo de energia na moagem de madeira não tratada, seca, torrificada e celulignina do <i>E. grandis</i>	105
Figura 41	Distribuição granulométrica e porcentagem acumulada após moagem a seco em moinho de martelos do <i>E. grandis</i> bruto e da celulignina na peneira de 0,3 mm.....	107
Figura 42	Redução de K ⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻ , enxofre total e cinzas em <i>E. grandis</i> e celulignina com moagem a úmido em moinho de martelos com alimentação manual.....	109
Figura 43	Redução de K ⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻ , enxofre total e cinzas em <i>E. grandis</i> e celulignina com moagem a úmido em moinho de martelos sequencial com alimentação manual	111
Figura 44	Redução de K ⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻ , enxofre total e cinzas em <i>E. grandis</i> e celulignina com moagem a úmido em moinho de martelos com alimentação automática.....	115
Figura 45	Tipos de carvões minerais em função do poder calorífico superior e da percentagem de carbono elementar.....	118
Figura 46	Micrografia da celulignina do <i>E. grandis</i>	120
Figura 47	Difratograma de raios X da celulignina do <i>E. grandis</i> após moagem a úmido em moinho de martelos com alimentação automática.....	121
Figura 48	Difratograma de raios X da celulose.....	121
Figura 49	Relação entre a reação de reforma e temperatura.....	123
Figura 50	Difratograma de raios X do carvão retido no ciclone após gaseificação da celulignina do <i>E. grandis</i> com pico identificado	130
Figura 51	Micrografia do carvão retido no ciclone após a gaseificação da celulignina com lavagem a úmido em moinho de martelos.....	131
Figura 52	Distribuição granulométrica do carvão retido no ciclone.....	132
Figura A1	Microscopia eletrônica de varredura realizada na celulignina da madeira e na madeira bruta, ambas da espécie do <i>E. grandis</i> ..	148

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1	Oferta interna de energia no brasil.....	25
Tabela 2	Produção de energia das principais regiões no mundo.....	27
Tabela 3	Teores médios de elementos encontrados no <i>Eucalyptus grandis</i> com idade aproximadamente de 7 anos.....	32
Tabela 4	Características do <i>E. grandis</i> com idade de 10,5 anos.....	32
Tabela 5	Oferta de biomassa por resíduo agrícola, agroindustrial e silvicultural no Brasil.....	34
Tabela 6	Índices de produção per capita de resíduos sólidos domiciliares em função da população urbana.....	35
Tabela 7	Composição de diferentes materiais lignocelulósicos.....	43
Tabela 8	Constituintes básicos de alguns materiais lignocelulósicos.....	44
Tabela 9	Plantas de gaseificação.....	67
Tabela 10	Classificação de carvão.....	69
Tabela 11	Características químicas relevantes de combustíveis sólidos e seus efeitos no processo de combustão.....	70
Tabela 12	Condição operacional dos gaseificadores.....	74
Tabela 13	Características do gás produzido no gaseificador, visando à aplicação em turbinas a gás-combustível madeira.....	75
Tabela 14	Características do gás produzido no gaseificador - combustível madeira.....	75
Tabela 15	Limites desejáveis por aplicação do gás.....	78
Tabela 16	Composição química das cinzas de alguns biocombustíveis...	80
Tabela 17	Análise da água deionizada utilizada nos ensaios de moagem a úmido.....	89
Tabela 18	Listagem das análises realizadas em combustíveis.....	96
Tabela 19	Dados das reações de pré-hidrolise ácida do <i>E. grandis</i>	99
Tabela 20	Dados do ensaio de moagem a úmido em moinho de martelos com alimentação manual.....	109
Tabela 21	Dados do ensaio de moagem a úmido sequencial em moinho de martelos com alimentação automática.....	111
Tabela 22	Dados do ensaio de moagem a úmido em moinho de martelos com alimentação automática.....	113
Tabela 23	Análise química da celulignina do <i>E. grandis</i> após moagem a úmido com alimentação automática razão L/S=7,5.....	114
Tabela 24	Análise química da celulignina do <i>E. grandis</i> após moagem a úmido com alimentação automática razão L/S=12.....	115
Tabela 25	Análise imediata, elementar e poder calorífico do <i>E. grandis</i> e da celulignina do <i>E. grandis</i> após moagem a úmido com alimentação automática.....	117

Tabela 26	Análise imediata de alguns carvões brasileiros.....	119
Tabela 27	Variáveis dos ensaios de gaseificação.....	122
Tabela 28	Teores de inorgânicos estudados no material particulado retido no ciclone.....	124
Tabela 29	Massa dos inorgânicos estudados na celulignina alimentada no gaseificador, e material particulado recolhido no ciclone e no singás após gaseificação.....	124
Tabela 30	Concentração de K ⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻ e enxofre total no singás obtido na gaseificação da celulignina em gaseificador de leito arrastado da RM.....	125
Tabela 31	Composição das cinzas do carvão retido no ciclone após gaseificação	129
Tabela A1	Distribuição granulométrica do <i>E. grandis</i> (sem casca) e da celulignina do <i>E. grandis</i>	151
Tabela B1	Distribuição granulométrica do carvão retido no ciclone durante o ensaio de gaseificação da celulignina após moagem a úmido em moinho de martelos.....	152

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<i>E. grandis</i>	<i>Eucalipytus grandis</i>
MTHF	Metiltetrahidrofurano
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
Ph	Pré-hidrolisado
RB	Refinaria de Biomassa
TBS	Tonelada de Biomassa Seca
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
OIE	Oferta Interna de Energia
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
AIE	Agência Internacional de Energia
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CL	Celulignina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
1.1	OBJETIVOS.....	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1	DISPONIBILIDADE DE BIOMASSA NO BRASIL E NO MUNDO	24
2.2	COMPOSIÇÃO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	36
2.3	PROCESSOS CONVENCIONAIS DE PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	44
2.3.1	Pré-tratamentos físicos	44
2.3.2	Pré-tratamentos físico-químicos	45
2.3.2.1	<i>Explosão a vapor</i>	<i>45</i>
2.3.2.2	<i>Explosão por amônia (AFEX).....</i>	<i>47</i>
2.3.2.3	<i>Explosão por CO₂.....</i>	<i>48</i>
2.3.2.4	<i>Tratamento alcalino (LIME).....</i>	<i>49</i>
2.3.2.5	<i>Hidrotermólise ("Hot Water").....</i>	<i>50</i>
2.3.2.6	<i>Hidrólise ácida.....</i>	<i>51</i>
2.4	TECNOLOGIA PROBEM - BIOMASSA - ENERGIA – MATERIAIS	54
2.4.1	Refinaria de biomassa.....	54
2.4.2	Pré-hidrólise ácida.....	57
2.4.3	Conversão energética da biomassa em energia elétrica.....	60
2.4.3.1	<i>Plantas de gaseificação.....</i>	<i>66</i>
2.4.3.2	<i>Combustíveis utilizados em gaseificadores.....</i>	<i>68</i>
2.4.3.3	<i>Tipos de gaseificadores.....</i>	<i>70</i>
2.4.3.4	<i>Variáveis da gaseificação.....</i>	<i>75</i>
2.5	EFEITO DOS METAIS ALCALINOS, ENXOFRE E CLORETOS NO SINGÁS.....	77
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	86
3.1	PRÉ-HIDRÓLISE ÁCIDA.....	87
3.2	PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO AQUOSA VIA MOAGEM A ÚMIDO....	88
3.2.1	Moagem a úmido em moinho de martelos com alimentação manual (1º ensaio).....	89
3.2.2	Moagem a úmido sequencial em moinho de martelos com alimentação manual (2º ensaio).....	90
3.2.3	Moagem a úmido em moinhos de martelos com alimentação automática (3º ensaio).....	90
3.3	CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E QUÍMICAS.....	92
3.3.1	Preparação das amostras para análise.....	92

3.3.2	Caracterização química.....	93
3.3.2.1	<i>Análise química.....</i>	93
3.3.3	Caracterização microestrutural.....	93
3.3.3.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</i>	94
3.3.3.2	<i>Difração de raios X (DRX).....</i>	94
3.3.4	Determinação do teor de umidade e cinzas.....	94
3.3.5	Análise imediata, elementar e poder calorífico da biomassa bruta e tratada.....	95
3.4	GASEIFICAÇÃO.....	95
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	99
4.1	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA CELULIGNINA OBTIDA POR PRÉ-HIDRÓLISE ÁCIDA DE <i>E. grandis</i>	99
4.2	ENSAIOS DE MOAGEM A ÚMIDO EM MOINHO DE MARTELOS EM DIFERENTES SEQUÊNCIAS DE TRATAMENTO.....	108
4.2.1	Moagem a úmido da celulignina de <i>E. grandis</i> em moinho de martelos com alimentação manual	108
4.2.2	Moagem a úmido da celulignina de <i>E. grandis</i> em moinho de martelos sequencial com alimentação manual	110
4.2.3	Moagem a úmido da celulignina de <i>E. grandis</i> em moinho de martelos com alimentação automática.....	112
4.3	ANÁLISE IMEDIATA, ELEMENTAR E PODER CALORÍFICO DO <i>E. grandis</i> E DA CELULIGNINA DO <i>E. grandis</i>	117
4.4	GASEIFICAÇÃO DA CELULIGNINA.....	119
4.5	RESÍDUO DA GASEIFICAÇÃO.....	129
5	CONCLUSÕES.....	133
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	136
	REFERÊNCIAS.....	137
	APÊNDICE A.....	148
	APÊNDICE B.....	152
	ANEXO A.....	153

1 INTRODUÇÃO

Há pouco mais de 100 anos a biomassa perdeu sua liderança para a energia do carvão mineral, e depois, com o crescimento contínuo do uso do petróleo e do gás natural, a utilização da biomassa foi reduzida praticamente às residências particulares em regiões agrícolas. Hoje, a maioria dos países desenvolvidos ou emergentes está promovendo ações nas quais as energias renováveis tenham participação significativa em suas matrizes energéticas. Analisando as tecnologias aplicáveis a fontes energéticas renováveis, já suficientemente maduras para serem empregadas comercialmente, somente a biomassa utilizada em processos modernos com elevada eficiência tecnológica possui a flexibilidade para suprir energéticos tanto para a produção de energia elétrica quanto para mover o setor de transportes. O Brasil possui 540 milhões de hectares de florestas que equivalem a 64% do território brasileiro, sendo desse total 99% de florestas nativas e 1% de reflorestamento (SBS, 2006). Segundo a FAO, Órgão das Nações Unidas ligado à alimentação e à agricultura, 4,3 milhões hectares de seu território são reflorestados com eucalipto e 1,9 milhões hectare com pinus (RODRIGUES, 2009). A demanda atual de madeira de eucalipto já é maior que a oferta, o que torna imprescindível introduzir ou aperfeiçoar técnicas que contribuam eficientemente para o aumento da produtividade e melhoria da qualidade tanto das plantações quanto da conversão energética de forma sustentável.

Resíduos de biomassas oriundos da atividade humana são matérias-primas para a Refinaria de Biomassa conceituada por Pinatti et al. (2003). A Refinaria de Biomassa engloba uma sequência de 12 processos termoquímicos gerando 12 grupos de produtos. Similar a uma refinaria de petróleo, a refinaria de biomassa executa uma sequência de craqueamento da biomassa em produtos nobres que permitem remunerar os custos da matéria-prima, do transporte e do processamento da biomassa (PINATTI; CONTE, 2008). O fracionamento da biomassa permite valorizar as frações nobres possibilitando que a geração de energia elétrica seja competitiva com energias fósseis e hidráulicas.

A biomassa pode ser agrupada em dois tipos: biomassas lignocelulósicas (madeira, palha e bagaço de cana, resíduos agrícolas, matéria orgânica do lixo

municipal e outros), (ROMÃO, 2000), que são processadas por pré-hidrólise ácida, e as biomassas de média e alta concentração de lipídios e proteínas (excrementos suíno, bovino e aviário, lodos orgânicos, tortas de sementes e pneus inservíveis), que são processadas pela conversão de baixa temperatura. (PINATTI et al., 2003).

A pré-hidrólise ácida leva à obtenção de um produto sólido com porosidade molecular, denominada celulignina – CL (PINATTI, 1997), e de um pré-hidrolisado (hemicelulose digerida), que pode ser convertido em furfural ou etanol. Após passar por um processo de moagem e lixiviação de constituintes inorgânicos, a CL pode ser convertida em gás de síntese – singás, por reforma autotérmica, visando à geração de energia elétrica por ciclo combinado, à síntese de combustíveis líquidos e produtos químicos, à produção de etanol por fermentação do singás e à geração de H_2 . O pré-hidrolisado e a celulignina podem também ser convertidos em etanol por hidrólise enzimática.

Para geração de energia elétrica por ciclo combinado em turbinas a gás usando gás natural como combustível é necessário que os teores de metais alcalinos no singás estejam entre 0,020 e 1 ppm, os compostos sulfurados e cloretos tenham concentração $<1 \text{ mg/Nm}^3$ (GURGEL, 2008). A fim de atingir especificações próximas à citada, todas as etapas de processamento devem buscar a minimização dos teores desses constituintes inorgânicos.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é ampliar a gama de aplicações de biomassas tratadas por pré-hidrólise ácida propondo uma sequência de operações unitárias para promover a lixiviação aquosa de impurezas inorgânicas contidas na biomassa tratada (celulignina) obtida do *E. grandis* de tal forma que a partir dela se possa obter um singás (gás de síntese) com especificações adequadas para aplicações como geração de energia termoelétrica e obtenção de insumos químicos e combustíveis.

Objetivos específicos:

- Realizar a lixiviação aquosa em celulignina obtida de *E. grandis* visando a reduzir os teores de inorgânicos nessa biomassa tratada;
- Gaseificar a celulignina para obter gás de síntese;
- Monitorar na biomassa tratada e no gás de síntese os teores de K^+ , Na^+ , Cl^- e enxofre total. Essas impurezas presentes na biomassa bruta e na celulignina são constituintes inorgânicos deletérios para aplicação do singás de biomassa em turbinas a gás (K^+ , Na^+ e Cl^-) e para sua utilização como gás de síntese (enxofre total, K^+ , Na^+).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DISPONIBILIDADE DE BIOMASSA NO BRASIL E NO MUNDO

Há pouco mais de 100 anos a biomassa perdeu sua liderança para a energia do carvão mineral, e depois, com o crescimento contínuo do petróleo e do gás natural, a utilização da biomassa foi reduzida praticamente às residências particulares em regiões agrícolas.

Porém hoje, na maioria dos países desenvolvidos ou não, estão sendo promovidas ações para que a energia a partir de fontes renováveis tenha participação significativa em suas matrizes energéticas. A motivação para essa mudança de postura é a necessidade de redução do uso de derivados do petróleo e, conseqüentemente, da dependência energética desses países em relação aos países exportadores de petróleo. (CORTEZ; LORA; GOMES, 2008). O esgotamento progressivo das reservas mundiais de petróleo é uma realidade cada vez menos contestada. Antes de sua exploração, estimava-se que existiriam reservas de 2,3 trilhões de barris de petróleo. As atuais reservas comprovadas do mundo somam 1,137 trilhão de barris, 78% dos quais no subsolo dos países do cartel da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP). Estas reservas permitem suprir a demanda mundial por cerca de 40 anos, mantido o atual nível de consumo. Porém, é evidente que tanto as reservas quanto o consumo crescerão ao longo desse período. Projetando-se os números dos últimos 30 anos, prevê-se que a produção de petróleo deve crescer a taxas mais tímidas que o consumo de petróleo (Figura 1). (PEREIRA, R., 2006)

Analisando as tecnologias das fontes energéticas renováveis, já suficientemente maduras para serem empregadas comercialmente, desponta a biomassa utilizada em processos modernos com elevada eficiência tecnológica, pois possui a flexibilidade de suprir energéticos tanto para a produção de energia elétrica quanto para produção de combustíveis no setor de transportes. (CORTEZ; LORA; GOMES, 2008).

Figura 1 - Predição da produção e consumo de petróleo (PEREIRA R., 2006)

A Oferta Interna de Energia (OIE) de 2008 no Brasil foi de 252,2 milhões de toneladas equivalentes de petróleo - tep^a, conforme Tabela 1. O crescimento verificado da OIE em 2008 de 5,6%, foi a mesma da taxa do crescimento da economia divulgado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) para o mesmo período. Dois fatores contribuíram para o crescimento da demanda por energia: os bons resultados alcançados pelos setores exportadores, especialmente os intensivos em energia (aço, celulose, álcool) e o bom desempenho da demanda interna de bens e serviços.

Tabela 1 - Oferta interna de energia no Brasil - 2008

ESPECIFICAÇÃO	milhões de tep		08/07 %
	2008	2007	
NÃO- RENOVÁVEL	138,0	129,1	6,9
Petróleo e Derivados	92,5	89,2	3,7
Gás Natural	25,9	22,2	16,9
Carvão Mineral e Derivados	15,7	14,4	9,5
Urânio (U ₃ O ₈) e Derivados	3,7	3,3	13,1
RENOVÁVEL	114,2	109,7	4,2
Hidráulica e Eletricidade	34,9	35,5	-1,7
Lenha e Carvão Vegetal	29,2	28,6	2,2
Derivados da Cana-de-Açúcar	41,3	37,8	9,1
Outras Renováveis	8,8	7,7	14,5
TOTAL	252,2	238,8	5,6

tep - tonelada equivalente de petróleo. Fonte: (BEN, 2009)

O petróleo e seus derivados lideraram a oferta interna de energia em 2008, com aumento de 3,7% em relação a 2007. Em segundo lugar, em termos de

^a tonelada equivalente de petróleo (tep) é uma unidade de energia definida como o calor liberado na combustão de uma tonelada de petróleo cru, aproximadamente 42 gigajoules

participação, ficaram os produtos da cana-de-açúcar, com 9,1% sobre o valor de 2007. Esses superaram a oferta de energia hidráulica e eletricidade (34,9 milhões de tep em 2008) que teve uma queda de 1,7% em 2007, decorrente do período hidrológico desfavorável. Lenha e carvão vegetal aumentaram suas ofertas em 2,2%, mas como cresceram menos que a média isso significou perda de participação na matriz energética. A oferta interna de gás natural foi a que exibiu maior crescimento no período analisado, 16,9% em função do incremento de 9,7% nas importações de gás boliviano e de 19% na produção nacional. Completando a análise, carvão mineral e seus derivados cresceram 9,5%, outras renováveis, 14,5% e urânio e seus derivados, 13,1%, conforme figura 2 (BEN, 2009).

Oferta Interna de Energia no Brasil - 2008 (%)

Oferta Interna de Energia no Mundo-2007 (%)

Biomassa: Lenha: 11,98%; Produtos da Cana: 15,84%;
outras: 3,23%

Figura 2 - Oferta interna de energia no Brasil e no Mundo (BEN, 2009)

A Agência Internacional de Energia (AIE) calcula que dentro de aproximadamente 20 anos cerca de 30% do total da energia consumida pela humanidade será proveniente das fontes renováveis, que hoje representam 14% da energia produzida no mundo, em que a biomassa tem 10% na participação da oferta. Os principais consumidores de energia da biomassa são os setores da indústria, 40,6%; de transporte, 28,3%, o residencial, 11,2%, que vem baixando o consumo ao longo do tempo, por representar uma utilização de biomassa insustentável; o agropecuário, 4,5%; o comercial, 2,9% e o público, 1,7% (BEN,

2009). O petróleo continua sendo a principal fonte energética em produção e consumo no mundo inteiro ($26.389,37 \times 10^6$ bep – barril equivalente de petróleo) (OLADE, 2004 citado por CORTEZ; LORA; GOMES, 2008).

Gás natural e carvão mineral têm reservas maiores e poderiam substituir o petróleo. No caso do carvão mineral, o grande problema é o impacto ambiental devido à formação de CO_2 e gases sulfurados na sua queima ou transformação. O gás natural seria a fonte mais promissora, com maior capacidade de expansão, mais “limpa” entre os fósseis, mas apresenta uma distribuição espacial não homogênea, demandando grandes investimentos em infraestrutura. Aumentar a geração distribuída demanda novas tecnologias (PEREIRA R., 2006).

No que se refere à energia de biomassas, as principais regiões produtoras de energia de biomassa são Ásia e Austrália, América Latina e Caribe, que também são as regiões com o maior potencial para incrementar o uso dessa fonte renovável. As regiões como Europa e Oriente Médio têm a menor disponibilidade de biomassa e, conseqüentemente, a produção de energia com essa fonte é a mais baixa no mundo.

Os principais resíduos utilizados em nível mundial na tentativa de se estimar o potencial energético são os resíduos vegetais, que ultrapassam 10×10^9 bep. Atualmente a produção mundial dos principais produtos agrícolas utilizados na obtenção de energia é grande, e tem muitas possibilidades de incrementar sua competitividade energética, como é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Produção mundial dos principais produtos e seus resíduos para a obtenção de energia

Matéria-prima	Produção (t*)	Produção de resíduos (t*)
Cana (bagaço)	1.318.178.070	395.453.421
Arroz (casca)	608.496.284	172.934.644
Mandioca (rama)	195.574.112	58.261.528
Milho (palha e sabugo)	705.293.226	934.442.995
Soja (restos de cultura)	206.409.525	320.966.811
Algodão	67.375.042	16.843.761
Beterraba	237.857.862	-

Fonte: FAO, 2004; t*=tonelada métrica

A cana-de-açúcar é a matéria-prima de maior produção em todo o mundo, produção esta encabeçada pelo Brasil com quase 400 milhões toneladas métricas de produção anual, seguido por Índia, China, Tailândia, Paquistão e México. A China é o maior produtor de arroz (187 milhões de t), os Estados Unidos são os

maiores produtores de milho (300 milhões de t) e de soja (86 milhões de t); a União Européia é a maior produtora de beterraba com quase 127 milhões de t. A Europa e os Estados Unidos são os principais concorrentes na produção de etanol a partir da cana-de-açúcar.

Outros resíduos importantes são os resíduos sólidos urbanos e industriais, que estão sendo utilizados em alguns países devido ao avanço nas tecnologias para seu reaproveitamento.

Os resíduos florestais constituem parte importante na disponibilidade da biomassa em alguns países pelas grandes quantidades geradas na colheita e na indústria.

Os resíduos animais representam importante quantidade de matéria-prima para obtenção de energia gerada pelos principais rebanhos (bovino, ovino e suíno), e os países que possuem maior possibilidade para o seu aproveitamento são o Brasil em gado bovino e a China nos gados, ovino e suíno, ultrapassando 160 milhões de cabeças para cada rebanho (CORTEZ; LORA; GOMES, 2008).

A biomassa pode ser obtida de vegetais não-lenhosos, de vegetais lenhosos, como é o caso da madeira e seus resíduos, e também de resíduos orgânicos, nos quais se encontram os resíduos agrícolas, urbanos e industriais.

Existem diversas tecnologias para o aproveitamento da bioenergia. A Figura 3 apresenta um diagrama com os principais processos de conversão da biomassa em energéticos. Os processos de conversão podem ser realizados utilizando três processos principais: bioquímico/biológico, físico e termoquímico. A conversão bioquímica contém duas opções de processo: digestão (produção de biogás, uma mistura principalmente de metano e dióxido de carbono) e fermentação (produção de etanol). Os processos físicos são compreendidos pela densificação, redução granulométrica e a prensagem para a obtenção de óleos vegetais. Dentro da conversão termoquímica, quatro processos são os mais utilizados: combustão, pirólise, gaseificação e liquefação (PEREIRA M., 2006).

Figura 3 - Diagrama esquemático dos processos de conversão energética da biomassa (PEREIRA M., 2006)

O Brasil tem muitas vantagens em relação aos outros países no que diz respeito ao uso de energia de fontes renováveis. A primeira vantagem comparativa é a perspectiva de incorporação de áreas à agricultura de energia, sem competição com a agricultura de alimentos (Figura 4). O segundo aspecto a considerar é a possibilidade de múltiplos cultivos dentro do ano calendário. O sistema de safra e safrinha, ou de cultivo de inverno e duplo cultivo de verão, já é o paradigma dominante na produção de grãos no País.

Por situar-se, predominantemente, na faixa tropical e subtropical do planeta, o Brasil recebe intensa radiação solar ao longo do ano, o que promove uma maior densidade, por unidade de área, da produção de bioenergia.

Figura 4 - Área de expansão de agricultura de energia (PEREIRA R., 2006)

Também em decorrência de sua extensão e localização geográfica, o Brasil apresenta outras três vantagens importantes. A primeira é a diversidade de clima, o que permite administrar de forma mais flexível o risco climático. O segundo aspecto é a exuberância de sua biodiversidade, o que significa que o Brasil necessita exercitar opções de novas alternativas associadas à agricultura de energia, ao invés de depender, incondicionalmente, de uma única espécie, como é o caso da Europa e dos EUA. Finalmente, o Brasil detém um quarto das reservas superficiais e subsuperficiais de água doce no planeta, o que permite o desenvolvimento de culturas irrigadas, na superveniência de condições climáticas desfavoráveis (PEREIRA R., 2006).

Como o foco do trabalho é a celulignina proveniente do tratamento de biomassa lignocelulósica, tem-se a seguir a descrição das fontes de biomassas lignocelulósicas tais como vegetais lenhosos, resíduos orgânicos agrícolas, urbanos e industriais.

- **Vegetais Lenhosos: Madeira e Resíduos Florestais**

O eucalipto foi introduzido no Brasil no início do século passado, por volta de 1905, com a finalidade de produção de dormentes de madeiras para estradas de ferro no Estado de São Paulo, pela Companhia Paulista Estradas de Ferro. O próximo grande passo da cultura do eucalipto seria o estabelecimento, a partir de 1940, de plantações em regiões onde havia mineração de ferro, principalmente na região da Bacia do Rio Doce, como uma alternativa de insumo energético (carvão vegetal) para substituir o coque no processo de beneficiamento do minério de ferro na siderurgia.

O gênero tem sido apontado como uma das melhores opções para a produção de energia devido, principalmente, ao grande número de espécies, o que possibilita uma ampla distribuição ecológica, favorecendo sua introdução em várias regiões com diferentes condições edafoclimáticas^a. Além disso, a grande dimensão do gênero possibilita seu uso para os mais variados fins, como madeira serrada, postes, laminação, fabricação de chapas de compensado, aglomerados, MDF, moirões de cerca, lenha, carvão vegetal, celulose e óleos vegetais. Do mesmo modo, sua produtividade e as características de sua madeira tornam o gênero *Eucalyptus* uma das melhores alternativas para a produção de biomassa que será destinada à geração de energia. (CORTEZ; LORA; GOMES, 2008)

No estado de São Paulo, as espécies mais difundidas para a produção de carvão vegetal são o *E. grandis*, *E. saligna*, *E. citriodora* e o *E. urophylla*.

A opção pelo *E. grandis* no Brasil está relacionada à excelente resposta silvicultural da espécie, boa forma e rápido crescimento, além de propriedades desejáveis para usos múltiplos, como massa específica média, fácil usinagem, boa aceitação de acabamento e cor levemente avermelhada. A madeira de *E. grandis* até os 11 anos de idade produz madeira menos densa do que outras espécies e entre as idades de 12 e 13 anos, parece haver uma estabilização da massa específica básica. O poder calorífico do carvão de *E. grandis* com idade de 13 anos, obtido por bomba calorimétrica e com temperatura de 700°C é de 8.146 kcal/kg (LOPES, 2003).

^a Condição edafoclimáticas refere-se a características definidas através de fatores do meio, tais como o clima, relevo, temperatura, etc.

FREDDO (1997) estudou a concentração de diversos elementos em troncos de *Eucalyptus* sem casca, procedentes de povoamentos florestais diversos. No caso do *E. grandis*, este tem procedência de Itatinga, SP, e a Tabela 3 apresenta os valores obtidos nas análises dos elementos minerais em eucalipto com 7 anos e na Tabela 4 algumas características da madeira de *E. grandis*, em base seca, com idade de 10,5 anos.

Tabela 3 - Teores médios de elementos encontrados no *Eucalyptus grandis* com idade aproximadamente de 7 anos (ppm).

Elementos	<i>E. grandis</i>
K	823
Ca	541
Mg	182
Na	243
Al	53
Mn	16,6
Si	13,0
Fe	3,52
Cu	1,11
Ni	0,12
% cinzas	0,38

Fonte: FREDDO, 1997

Tabela 4 - Características do *E. grandis* com idade de 10,5 anos.

Espécies	<i>E. grandis</i>
Massa específica (g/cm ³)	0,479
Teor de lignina (%)	23,9
Rend. carvão vegetal CV (%)	33,7
Teor de carbono fixo (%)	80,7
Teor de voláteis (%)	18,7
Teor de cinzas (%)	0,6
PCS de madeira (MJ.kg ⁻¹)	18,14
PCS do carvão (MJ.kg ⁻¹)	27,70

Fonte: CORTEZ; LORA; GOMES, 2008

BAILEY, REEVE (1994) e FREDDO (1997) estudaram a distribuição dos metais na estrutura da madeira de *Picea mariana*. Quando usada como combustível, citam que o valor de cinzas varia geralmente de 0,1 a 0,5% (base em peso seco) e que potássio, cálcio, magnésio constituem 70-80% do total dos elementos das cinzas. As cinzas, quando se acumulam no processo, são causadoras de problemas de corrosão (decomposição de partes metálicas dos equipamentos), incrustações (deposição de compostos nas paredes das

tubulações, tanques, etc) e entupimentos (oclusão total de uma tubulação) e, portanto, reduzem a vida útil dos materiais (FREDDO, 1997).

Os resíduos florestais são constituídos por todo aquele material que é deixado para trás na coleta da madeira, tanto em florestas e bosques naturais como em reflorestamento, e pela serragem e aparas produzidas no processamento da madeira. Os resíduos deixados no local de coleta são as folhas, os galhos e o material resultante da destoca.

Para todos esses casos, incluindo os resíduos de serragem, que podem ser superiores à produção de madeira trabalhada, deve ser assumido o poder calorífico da madeira de $13,8 \text{ MJ.kg}^{-1}$ de resíduo produzido. De um modo geral, os resíduos gerados em uma cadeia produtiva de serrados constituem-se de 7% de casca, 10% de serragem e 28% de pedaços, isso sem considerar as perdas na extração da madeira. Um mínimo de 18 milhões de toneladas/ano de resíduos de madeira ficaria nas serrarias. Se essa quantidade for somada aos resíduos de madeira provenientes do processamento industrial e da exploração florestal sustentável no país todo, a quantidade de resíduos pode chegar a 50 milhões de toneladas/ano.

O Brasil é o maior produtor de madeira proveniente de bosques cultivados (sobretudo de *Eucalyptus*), com mais de 4,26 milhões ha e uma área plantada de pinus de 1,87 milhão ha (RODRIGUES, 2009). Estima-se que 1 milhão de ha está destinado à produção de lenha e carvão vegetal. A maior parte das florestas de *Eucalyptus* está situada na região Sudeste e no estado da Bahia.

Os cinco principais agentes reflorestadores do Brasil são: indústria de celulose e papel (28,1%), indústria siderúrgica (19,1%), indústria de produtos sólidos da madeira (5%), governos (fomento através de institutos florestais – 43,6%) e pequenos produtores (4,2%). A grande maioria dos plantios energéticos (para produção de carvão vegetal) está localizada em Minas Gerais. Diferentemente da indústria de celulose e papel, que é autossustentável no abastecimento de madeira, a indústria siderúrgica necessita complementar a sua demanda com madeira proveniente de florestas nativas (cerca de 28%) (CORTEZ; LORA; GOMES, 2008).

• Resíduos Orgânicos: Resíduos Vegetais – Agrícolas

Os resíduos vegetais são produzidos no campo, resultantes das atividades da colheita dos produtos agrícolas. O Brasil é um grande produtor agrícola, e nos últimos anos a área plantada e a produção agrícola tiveram um crescimento importante. Essa produção agrícola gera uma grande quantidade de resíduos que são aproveitados energeticamente em virtude das tecnologias existentes. Mas atualmente o Brasil não aproveita mais de 200 milhões de toneladas de resíduos agroindustriais (CORTEZ; LORA; GOMES, 2008). Na Tabela 5 é possível observar a oferta de biomassa por resíduo agrícola, agroindustrial e silvicultural no Brasil com projeções até o ano de 2030.

Tabela 5 – Oferta de biomassa por resíduo agrícola, agroindustrial e silvicultural no Brasil (10⁶ t/ano-base seca)

	2005	2010	2015	2020	2030
Total	558	731	898	1.058	1.402
Resíduos agrícolas	478	633	768	904	1.196
Soja	185	251	302	359	482
Milho	176	251	304	361	485
Arroz (palha)	57	59	62	66	69
Cana-de-açúcar (palha)	60	73	100	119	160
Resíduos agroindustriais	80	98	130	154	207
Cana-de-açúcar (bagaço)	58	70	97	115	154
Arroz (casca)	2	2	3	3	3
Lixívia ⁽¹⁾	13	17	21	25	34
Madeira ⁽²⁾	6	8	10	12	16
Florestas energéticas	13	30	31	43	46
Madeira excedente ⁽³⁾	13	30	31	43	46

Notas: (1) Licor negro com concentração entre 75 e 80% de sólidos secos; (2) Resíduos de madeira da indústria de celulose: lenha, resíduos de madeira e cascas de árvore; (3) Representa a diferença entre a quantificação teórica da produção potencial nas áreas ocupadas pela silvicultura e o consumo de madeira em tora para uso industrial oriundo de florestas plantadas. Fonte: EPE 2030, 2007

Avaliando-se os dados, verifica-se que a oferta das biomassas citadas acima deveria dobrar até 2020 e quase triplicar até 2030, em relação ao ano de 2005. Os resíduos agrícolas representam a parcela mais importante deste montante, totalizando aproximadamente 85% do total. Verifica-se que os resíduos de soja e milho giram em torno de 65% do total e palha da cana-de-açúcar representa aproximadamente 11%. Dos quase 15% restantes, o bagaço de cana-de-açúcar produzido no processo de fabricação de etanol e açúcar responde por, aproximadamente, 10% (EPE, 2007).

- **Resíduos Orgânicos / Resíduos Urbanos:**

Os resíduos sólidos urbanos são obtidos dos resíduos domiciliares e dos resíduos comerciais. Segundo a Veja Engenharia, empresa de limpeza pública de atuação nacional, há um crescimento em torno de 5% ao ano na quantidade de lixo urbano gerado. Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, para estimar a quantidade de resíduos sólidos dispostos, adotaram-se os índices de produção por habitante no estado de São Paulo, conforme mostrado na Tabela 6.

O teor de matéria orgânica do lixo brasileiro está em 60% aproximadamente, o que lhe confere bom potencial energético. O poder calorífico inferior (PCI) médio do resíduo domiciliar é de $5,44 \text{ MJ.kg}^{-1}$ com 60% de umidade (CORTEZ; LORA; GOMES, 2008).

Tabela 6 - Índices de produção per capita de resíduos sólidos domiciliares em função da população urbana

População (hab.)	Produção $\text{kg. (hab. dia)}^{-1}$	Municípios do Estado de SP	Quant. de resíduos gerados (t. dia^{-1})
Até 100.000	0,4	575	3.730
De 100.001 a 200.000	0,5	33	2.202
De 200.001 a 500.000	0,6	28	4.864
Maior que 500.001	0,7	9	16.832
Total	-	645	27.629

Fonte: CETESB, 2009

- **Resíduos Orgânicos / Resíduos Industriais:**

Os resíduos industriais são considerados aqueles provenientes do beneficiamento de produtos agrícolas e florestais, do uso de carvão vegetal no setor siderúrgico de ferro-gusa e aço e do gás de alto-forno a carvão vegetal. A indústria madeireira – serrarias e mobiliário – produz resíduos a partir do beneficiamento de toras. Os tipos de resíduo produzidos são casca, cavaco, costaneira, pó de serra, maravalha e aparas.

O uso energético dos resíduos agroindustriais é obtido, na maioria dos casos, por meio da queima direta em fornos e caldeiras, ou, através da biodigestão anaeróbia.

O que determina o processo utilizado de conversão energética dos resíduos é seu teor de umidade, pois, em termos práticos, só é possível queimar resíduos com até 50% de umidade (PEREIRA R., 2006).

2.2 COMPOSIÇÃO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Os materiais lignocelulósicos são formados por celulose, lignina e hemicelulose (Figura 5). A mais abundante é a celulose, um homopolissacarídeo linear formado por unidades de glicose através de ligação β -(1 $\rightarrow$ 4). Uma fração denominada hemicelulose, constituída por diversos açúcares, principalmente por xilose, está configurada em uma cadeia facilmente hidrolisável. Por último, encontra-se a fração denominada lignina, que ligada à hemicelulose, envolve a celulose e a protege de ataques hidrolíticos químicos ou enzimáticos (SHLESER, 1994).

Figura 5 - Estrutura das Fibras do Material Lignocelulósico (SHLESER, 1994).

Além destes três componentes majoritários, existem também outros constituintes em menor proporção, cujos percentuais variam de acordo com cada espécie de material, tais como resinas, taninos, ácidos graxos, fenóis etc. Compostos nitrogenados são encontrados em pequenas quantidades (0,2%), provavelmente sob a forma de proteínas. O conteúdo da parte inorgânica na madeira é analisada nas cinzas calcinada a 600 – 850 °C. Compreendem de 0,1 a

0,5% do peso seco da madeira em zonas temperadas e até 3-4% em florestas tropicais. Os principais componentes nas cinzas da madeira são: potássio, cálcio, magnésio, sódio, ferro, sílica, sulfatos, fosfatos, cloretos e carbonatos. A quantidade e tipos destes componentes inorgânicos dependem do solo, do fertilizante utilizado e da poluição do ar (HON; SHIRAISHI, 2000).

A parede celular é composta de microfibrilas, microfibrilas, miscelas e moléculas de celulose, que se arranjam espacialmente conforme ilustrado na Figura 6 (DARNELL; LODESH; BALTIMORE, 1986).

Figura 6 - Microestrutura das paredes celulares.
(DARNELL, LODESH; BALTIMORE, 1986)

Os elementos minerais têm importância no desenvolvimento dos vegetais e seu papel é bastante conhecido. Nas árvores, a quantidade destes elementos varia com a espécie, as disponibilidades no solo, as necessidades individuais e outros fatores de menor importância (FREDDO, 1997).

Depois do nitrogênio, o potássio é o nutriente mineral requerido em maior quantidade pelas espécies vegetais. Este nutriente tem alta mobilidade na planta, em qualquer nível de concentração, seja dentro da célula, no tecido vegetal, seja, ainda, no xilema e floema (MALAVOLTA, 1997). O cátion K^+ não é metabolizado na planta e forma ligações com complexos orgânicos de fácil reversibilidade.

Devido ao objetivo desse trabalho, o comportamento do K^+ e do Na^+ em biomassas lignocelulósicas ajuda entender os tratamentos aplicados à madeira e possivelmente à celulignina.

A translocação de K^+ nas plantas é facilitada pelo fato de mais de 80 % dele estar presente nos tecidos vegetais em forma solúvel. A facilidade de extração de K^+ do tecido vegetal foi descrita por Moraes & Arens (1969), que constataram ser o K^+ facilmente lavado das folhas de plantas cultivadas, quando estas são imersas em água destilada, mostrando que o fenômeno pode ocorrer em condições de campo graças à ação da água do orvalho ou das chuvas (MALAVOLTA, 1997).

Baxter (1994) também comenta que mais de 90% o potássio em plantas é solúvel em água ou é facilmente trocável (Figura 7). Diferentemente do sódio, que apresenta em menores proporções nas plantas, mas a solubilidade em água é na ordem de 50% (Figura 8).

Os elementos em espécies vegetais são absorvidos na forma de íons com velocidades diferentes, em geral obedecendo à seguinte ordem decrescente:

De um modo geral, as raízes contêm cerca de 16% do K^+ total da planta. Nas plantas, o caule e a palha têm teores relativamente mais altos de potássio do que nos grãos (MALAVOLTA, 1997).

Figura 7 - Formas de ocorrência do potássio em biomassa (BAXTER, 1994).

Figura 8 - Formas de ocorrência do sódio em biomassa (BAXTER, 1994)

Na Figura 9 é apresentado um esquema do corte de uma célula vegetal, mostrando as diversas camadas da parede celular. Na Figura 10 é apresentado um gráfico com a composição das paredes das células vegetais (celulose, hemicelulose e lignina). Pode-se notar que a lamela média é composta unicamente por lignina, a parede primária possui uma concentração média de lignina da ordem de 65%, uma concentração média de hemicelulose da ordem de 25% e apenas 10% de celulose. A concentração de celulose atinge o valor máximo, da ordem de 55%, na região central da porção (S2) da parede

secundária, decaindo para uma concentração da ordem de 45% na parede terciária, onde a lignina atinge concentração mínima, da ordem de 15% (CHUM; DOUGLAS; FEINBERG, 1985).

Figura 9 - Estrutura celular da biomassa (% em peso) (RAVE, 1982).

Figura 10 - Composição química das paredes de células vegetais (CHUM; DOUGLAS; FEINBERG, 1985).

As polioses (**hemiceluloses**) estão em estreita associação com a celulose na parede celular (20-25%). Os principais constituintes das polioses são cinco açúcares neutros, as hexoses: glicose, manose e galactose; e as pentoses: xilose e arabinose, conforme apresentado na Figura 11. As cadeias moleculares da hemicelulose são mais curtas que a de celulose, podendo existir grupos laterais e ramificações. A cadeia principal de uma poliose pode ser constituída somente de

uma unidade (homopolímero), como por exemplo, a xilanas; ou de duas ou mais unidades (heteropolímero), como por exemplo, as glucomananas. As madeiras moles (coníferas) e duras (folhosas) diferem não somente nas porcentagens das polioses totais mas também, nas porcentagens de polioses individuais e na composição destas polioses. As madeiras moles têm uma proporção mais alta de unidades de manose e galactose em relação as madeiras duras, e as madeiras duras têm maior proporção de unidades de xilose e grupos acetil. A hemicelulose possui cadeias com grau de polimerização de 100 a 200 unidades de açúcares dependendo da espécie de madeira (Figura 12). As xilanas de madeiras duras possuem maior susceptibilidade à hidrólise ácida em relação a outras polioses, pois oferecem uma maior acessibilidade aos ácidos minerais comumente utilizados como catalisadores. Essa reatividade é atribuída ao caráter amorfo e baixa massa molar (LEWIN; GOLDSTEIN, 1991).

Figura 11 - Estrutura da Hemicelulose (MACGREGOR, 1987).

Figura 12 - Principais componentes da Hemicelulose (CUNHA, 2007).

A **celulose** é o principal componente da parede celular (40-45%). É o polímero orgânico mais abundante sobre o globo terrestre, representando cerca de 40% do carbono das plantas, composto por cadeias lineares de alta massa molar, constituído basicamente por ligações de $\beta(1 \rightarrow 4)$ glucosídicas que pode ser convertidas em glicose (Figura 13). A estrutura fibrosa e cristalina da celulose

favorece a organização das cadeias em pacotes de ordens cristalinas mantidas juntas por ligações de pontes de hidrogênio. A celulose consiste não apenas em regiões cristalinas ordenadas, mas também regiões desordenadas ou amorfas (LEWIN; GOLDSTEIN, 1991).

Figura 13 - Estrutura da Celulose (MACGREGOR, 1987).

A **lignina** é o terceiro componente da parede celular (20-30%). Ela atua como cimento entre as fibras da madeira conferindo um aumento na resistência mecânica, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais. As moléculas de lignina são constituídas por um sistema aromático composto de unidades fenilpropano. Possui estrutura tridimensional e morfologia amorfa (Figura 14) (LEWIN; GOLDSTEIN, 1991). As madeiras moles contêm cerca de 28% de lignina, as madeiras duras contêm 22%, e as gramíneas até menos. As ligninas possuem estruturas básicas muito diferentes entre si e sua maior concentração está na lamela média da parede secundária na ordem de 70% (CHUM; DOUGLAS; FEINBERG, 1985).

Outros constituintes da Biomassa: Embora os materiais estruturais da parede celular constituam a maior parte da biomassa, existem ainda quantidades significativas de outros constituintes menores.

Os mais importantes são os extrativos (compostos orgânicos de diversas funções químicas e, em quantidade menor, compostos inorgânicos), podendo chegar a 10% do peso da biomassa, a casca, que constitui de 10 a 15% das plantas lenhosas, carboidratos não estruturais, que em casos específicos, como os grãos de cereais, constituem quase que a semente inteira.

Figura 14 - Estrutura da Lignina (HON; SHIRAISHI, 2000)

A Tabela 7 apresenta a composição química de alguns resíduos lignocelulósicos, que varia de acordo com a sua fonte e a Tabela 8 apresenta a distribuição dos açúcares básicos de alguns materiais lignocelulósicos.

Tabela 7 - Composição de diferentes materiais lignocelulósicos

Material	Composição (%)				Referência:
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Outros	
Bagaço de cana	36	28	20	16	Castro, 2006
Bagaço de laranja	53	16	8	-	Pérez, 2009
Bambu	25-40	25-50	10-30	-	Cunha, 2007
Casca de arroz	38	20	19	25	Castro, 2006
Casca de aveia	31	29	23	-	Felipe, 2003
Capim	32	20	9	39	Castro, 2006
<i>Eucalyptus globulus</i>	46	17	23	-	Cruz, 2000
<i>Eucalyptus grandis</i>	40	16	27	-	Canettieri, 2003
Farelo de cevada	23	33	24	-	Cruz, 2000
Folha de milho	38	34	13	-	Cruz, 2000
Madeira de eucalipto	39	36	24	-	Pérez, 2009
Palha de algodão	42	12	15	31	Castro, 2006
Palha de arroz	43	22	17	-	Mussato, 2002
Palha de cana	36	21	16	27	Castro, 2006
Palha de milho	36	28	29	7	Castro, 2006
Palha de sorgo	34	44	20	-	Herrera, 2004
Palha de trigo	39	36	10	15	Castro, 2006
Sabugo de milho	32	35	20	-	Cruz, 2000

-: dado não informado

Tabela 8 - Constituintes básicos de alguns materiais lignocelulósicos

	Bagaço de cana	Jornal impresso	Palha de arroz	Palha de trigo	Resíduos urbanos	Sabugo de milho	Semente de algodão
Glicídeos (%)							
Glicose	38,1	64,4	41,0	36,6	40,0	39,0	20,0
Manose	n.d.	16,6	1,8	0,8	8,0	0,3	4,1
Galactose	1,1	n.d.	0,4	4,4	n.d.	0,8	0,1
Xilose	23,3	4,6	14,8	19,2	14,0	14,8	4,6
Arabinose	4,5	0,5	4,5	4,4	4,0	4,2	4,3
Outros (%)							
Lignina	18,4	21,0	9,9	14,5	20,0	15,1	17,6
Cinzas	4,8	0,4	4,4	9,6	1,0	4,3	14,8
Proteínas	4,0	n.d.	n.d.	4,0	n.d.	4,0	4,0

n.d. – não determinado - Fonte: PEREIRA R., 2006

2.3 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

O pré-tratamento é composto por uma série de operações que, aplicadas aos materiais lignocelulósicos, são capazes de quebrar as ligações que unem as macroestruturas. O efeito dos pré-tratamentos de materiais lignocelulósicos é conhecido há longo tempo. Os objetivos do pré-tratamento são: remover a lignina ou a hemicelulose, reduzir a cristalinidade da celulose, aumentar a porosidade dos materiais e diminuir custos de processos. Processos físicos, físico-químicos, químicos, e biológicos têm sido usados para pré-tratamento de materiais lignocelulósicos.

2.3.1 Pré-tratamentos físicos

Os pré-tratamentos físicos são aqueles caracterizados pela fragmentação do material através de uma ação mecânica, seja por trituração, moagem ou esfarelamento. Essa fragmentação não altera sua composição química e aumenta a área superficial facilitando a difusão dos líquidos e gases na biomassa (SZCZODRAK; FIEUDUREX, 1996). Nessa etapa de pré-tratamento deve ser avaliado o consumo de energia, pois o processo de moagem de biomassa bruta

consome mais energia em relação a uma biomassa tratada por algum pré-tratamento físico-químico.

2.3.2 Pré-tratamentos físico-químicos

Os pré-tratamentos físico-químicos consistem na submissão do material a altas temperaturas com ou sem a presença de agentes químicos que atuam como catalisadores. Dos vários processos citados na literatura, os mais comuns são: explosão a vapor; explosão por amônia líquida (*Ammonia Fibre Explosion - AFEX*); fluido supercrítico; baseados no emprego de álcali e água quente; e hidrólise ácida. Todos têm o propósito de desagregar a estrutura associativa do material lignocelulósico para produzir combustíveis renováveis e insumos químicos a partir da biomassa. A seguir tem-se uma descrição dos principais processos.

2.3.2.1 *Explosão a vapor*

Os materiais lignocelulósicos, quando submetidos a altas pressões de vapor por um determinado período de tempo, sofrem um processo que é comumente denominado autohidrólise. Estas reações ocorrem em temperaturas superiores à temperatura de amolecimento da lignina (120°C) e das hemiceluloses (55°C). Ao longo do processo, as ligações que asseguram a coesão da biomassa são parcialmente fragilizadas e ou quebradas, de forma que, no momento da descompressão, o material é desfibrado. Isto explica o aumento da susceptibilidade do material ao ataque de enzimas e reagentes químicos (SILVA, 1995).

Durante o processo de pré-tratamento a vapor as hemiceluloses são mais susceptíveis a hidrólise. Sob a ação da temperatura e da pressão do vapor, os grupamentos acetil presentes nas hemiceluloses são hidrolisados a ácido acético e o ácido liberado no meio catalisa a quebra das ligações do complexo lignina-

carboidrato, provocando a solubilização de grande parte das hemiceluloses, que são facilmente removidas por extração aquosa. A fração insolúvel em água contém celulose e lignina parcialmente modificada, sendo que a maior parte desta lignina pode ser removida por extração com álcali, etanol ou dioxano. O aumento da severidade do pré-tratamento (aumento da temperatura e/ou do tempo de residência do material no reator) favorece as reações de hidrólise da celulose e das hemiceluloses, provoca o início das reações de desidratação das pentoses e hexoses, com a formação de furfural e hidroxitometilfurfural (SILVA, 1995).

O processo de explosão a vapor foi primeiramente introduzido por Mason^a (1928 apud PITARELO; PAULA, 2007, p.19) para desfibrar resíduos da indústria madeireira para a produção de papelão. Em 1932, Babcock^b (1932 apud PITARELO; PAULA, 2007, p.19) mostrou que este processo podia ser utilizado para produzir açúcares fermentescíveis e álcool a partir da madeira. Já em 1953, Asplund produziu polpas pelo processo de explosão a vapor que apresentavam boas propriedades para a fabricação de papel, trabalhando em temperaturas que variavam de 100 a 160 °C. Desde então, surgiram outros processos similares ao descritos anteriormente, com o propósito de viabilizar comercialmente a conversão da biomassa em produtos químicos, energia e ração animal.

O uso de catalisadores durante o pré-tratamento aumenta a seletividade das reações de hidrólise dos polissacarídeos, propicia a redução da temperatura e do tempo de pré-tratamento e melhora os rendimentos de sacarificação. Na presença de H₂SO₄ como catalisador a 217 °C por 2 min, 70% das hemiceluloses de madeira de álamo podem ser recuperadas como monômeros de xilose e, a 225 °C por 2 min, rendimentos de 70% de glucose foram obtidos a partir da hidrólise enzimática (24 h) do material pré-tratado (EXCOFFIER; TOUSSANT; VIGNON, 1991)

Outros reagentes e/ou catalisadores, tais como ácidos peracético, clorídrico e acético e peróxido de hidrogênio têm sido igualmente empregados no processamento de madeiras e de outros materiais lignocelulósicos.

Dentre uma variedade de catalisadores ácidos descritos na literatura, H₂SO₄ diluído e SO₂ são os mais amplamente utilizados. Experimentos realizados

^a MASON, W. H. Apparatus for and process of explosion fibrillation of lignocellulosic material. U.S. Patent, v.1, p. 618-655.

^b BABCOCK, I. W. U. S. Patent, v.1, 1932, p. 825-864.

em Lund (Suécia) com o pré-tratamento do bagaço da cana por explosão a vapor, utilizando processos autocatalíticos e catalíticos (SO_2 e H_2SO_4) com material contendo 50-70% de umidade, resultaram na remoção de 60 a 80% xilose (fração aquosa) com reduzida perda de glicose (3-5%), produzindo polpas com elevada reatividade das fibras, apesar da pequena quantidade de lignina dissolvida na fase aquosa. Tais experimentos evidenciaram que a remoção das hemiceluloses exerce maior influência sobre a reatividade das fibras de bagaço, em comparação com a deslignificação, sugerindo uma possível vantagem dos processos ácidos que extraem preferencial as hemiceluloses sobre os processos alcalinos que extraem preferencialmente a lignina (BAUDEL, 2006).

A maioria dos trabalhos sobre pré-tratamento a vapor que se encontram na literatura estão direcionados à hidrólise enzimática da celulose para a obtenção de glicose e etanol mas, recentemente, as técnicas de explosão a vapor vêm sendo estudadas para processos de polpação de materiais lignocelulósicos (SILVA, 1995).

2.3.2.2 *Explosão por Amônia (AFEX):*

A explosão por amônia é um processo semelhante à explosão a vapor, com a diferença que aquele utiliza uma solução amoniaca, com objetivo de aumentar a taxa de hidrólise. Basicamente ocorre incremento da reatividade da fração celulósica devido ao seu “intumescimento^a”, combinado com hidrólise da hemicelulose e desintegração da fibra. Submete-se a biomassa à ação da amônia líquida (2 kg/kg biomassa) a 160-180°C, sob pressão de 0,9-1,7 MPa por um período de 10-20 min. Em seguida, a pressão do sistema é rapidamente liberada e o material “explodido” é coletado no “*flash tank*”^b. Entre as vantagens deste método relacionam-se a elevada reatividade da fibra, mínima geração de compostos inibidores de fermentação, além da recuperação da amônia. Entretanto, o AFEX não promove uma elevada solubilização das hemiceluloses,

^a A biomassa absorve água e ocorre um inchamento, aumentando de volume.

^b Onde se dá a separação das fases líquida e gasosa, devido a quedas de pressão entre o reator e o tanque flash (ciclone do reator).

como se verifica nos processos ácidos, de modo que se torna difícil recuperá-las nos hidrolisados produzidos. O processo SHFEX "*Sodium Hydroxide Fiber Explosion*" utiliza hidróxido de sódio sob condições semelhantes, porém com vantagens associadas à recuperação do álcali, e maior segurança do processo. Entretanto, ambos os processos produzem hidrolisados com elevado teor de lignina (BAUDEL, 2006).

2.3.2.3 *Explosão por CO₂:*

A explosão por CO₂ funciona da mesma maneira que o processo com amônia, contudo, o dióxido de carbono é o agente catalisador da hidrólise, o qual em solução forma ácido carbônico. Os pré-tratamentos que utilizam CO₂ como agente de hidrólise (e.g. "*CO₂ Explosion*" e "*CO₂ supercrítico*") podem ser considerados como alternativas tecnológicas potencialmente interessantes a longo prazo para o pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar utilizando o CO₂ produzido na etapa de fermentação alcoólica. Basicamente o CO₂ se converte em ácido carbônico 'in-loco', de modo que a taxa de hidrólise das hemiceluloses é substancialmente incrementada. Este método é mais eficiente, do ponto de vista econômico, que o processo AFEX, além de não produzir os inibidores de fermentação gerados no pré-tratamento com vapor. Entretanto, o pré-tratamento com CO₂ tem sido menos eficiente que os demais, com respeito à produção de polpas com elevada reatividade de fibra. O pré-tratamento do bagaço impregnado com H₂SO₄ 0,05% usando CO₂ supercrítico^a promoveu a recuperação de hemiceluloses da ordem de 82%, porém a polpa pré-tratada apresentou digestibilidade enzimática de apenas 50% (BAUDEL, 2006).

^a Quando uma substância é elevada acima de seu ponto crítico de temperatura e pressão. A temperatura crítica de um gás é aquela temperatura acima da qual ele não pode mais ser liquefeito.

2.3.2.4 Tratamento Alcalino (LIME)

Os processos de pré-tratamento alcalinos geralmente utilizam condições moderadas de operação, em termos de temperaturas e pressões, em comparação aos sistemas ácidos. O principal efeito do pré-tratamento consiste na remoção da lignina da biomassa, promovendo maior reatividade da fibra. O álcali (geralmente soda ou cal) tende a causar um “intumescimento” (“*swelling*”) da biomassa, de modo que a cristalinidade da celulose decresce, enquanto ocorre um incremento da superfície específica de contato e da porosidade da celulose. Evidencia-se uma cisão das ligações lignina-carboidrato, além da fragmentação da estrutura da lignina. Em alguns casos, o pré-tratamento pode ser conduzido à temperatura ambiente, porém demanda tempos reacionais elevados, da ordem de horas ou mesmo dias. Assim como nos sistemas ácidos, nos processos alcalinos também há necessidade de recuperar os álcalis, de modo a garantir adequada economicidade do processo. Uma vez que os processos alcalinos promovem uma intensa deslignificação da biomassa, tais sistemas devem ser preferencialmente utilizados no pré-tratamento de materiais com reduzido teor de lignina, com vistas a minimizar sua quantidade presente no hidrolisado (BAUDEL, 2006).

O pré-tratamento do bagaço de cana utilizando hidróxido de cálcio (“*lime*”) apresenta vantagens em termos de custo do reagente, segurança do processo e possibilidade de recuperar o álcali sob a forma de carbonato de cálcio produzido na etapa de fermentação alcoólica. O carbonato pode, em seguida, ser convertido em hidróxido através de técnicas convencionais estabelecidas na indústria. A adição de oxigênio ou ar (a exemplo da “*Wet Alkaline Oxidation*”) tende a promover uma remoção da lignina da ordem de 80%. Entretanto, tais processos produzem hidrolisados com elevado teor de lignina, demandando a utilização de sistemas de separação lignina-carboidrato, de modo a recuperar hemiceluloses.

O processo de oxidação a úmido (“*Wet Alkaline Oxidation*”) consiste no tratamento da biomassa com água e oxigênio a temperaturas superiores a 120°C. Uma variação do método consiste em utilizar H₂O₂ como oxidante (“*Wet Alkaline Peroxide Oxidation*”) com tempos de reação de 2 a 8 horas sob temperaturas

entre 30 e 70°C. Geralmente, se utiliza carbonato de sódio, hidróxido de cálcio ou de sódio como agente de hidrólise e deslignificação.

Pré-tratamentos alcalinos oxidativos produzem polpas com elevada reatividade da fibra, em virtude da acessibilidade da matriz celulósica às enzimas. Entretanto, uma grande quantidade de lignina é oxidada e solubilizada durante estes processos. Adicionalmente, ocorre formação de alguns inibidores de fermentação (ex. ácidos orgânicos e fenólicos) nos hidrolisados produzidos, comprometendo as etapas subsequentes (BAUDEL, 2006).

2.3.2.5 *Hidrotermólise ("Hot Water")*

O processo de hidrotermólise também denominado solvólise não-catalítica ou aquasolv, utiliza água comprimida em contato com a biomassa durante 1-15 minutos sob temperaturas entre 170 e 230°C. Nestas temperaturas, a água promove a cisão das ligações hemiacetálicas dos carboidratos, liberando ácidos durante a hidrólise a biomassa. Neste processo não existe necessidade de se reduzir o tamanho das partículas da biomassa, as quais tendem a romper ao contato com a água durante o processo de cozimento. Aproximadamente 40-60% da biomassa é dissolvida no processo, com remoção de celulose variando entre 4-22%; e, durante o pré-tratamento, uma grande quantidade de lignina pode ser removida (35-60%). Acima de 90% das hemiceluloses são recuperadas do líquido produzido quando se usa ácido como catalisador da hidrólise, porém concentrações sacarídicas reduzidas, da ordem de 0,5-0,6 g/L, são obtidas. A remoção da celulose varia de 4-22%. A desvantagem desse processo está relacionada com grande consumo de água produzindo hidrolisados muito diluídos, gerando problemas nas etapas subsequentes de bioconversão.

O processo hidrotermólise apresenta desvantagens importantes em relação ao sistema de explosão a vapor. Reduzidas cargas de sólidos (1-8%) devem ser utilizadas, em razão da formação de inibidores nos hidrolisados produzidos ao se utilizar concentrações de sólidos superiores a 10%. A quantidade de água utilizada no processo hidrotermólise geralmente é muito superior àquela empregada no processo de explosão a vapor (BAUDEL, 2006).

2.3.2.6 Hidrólise Ácida

O processo de hidrólise com ácido diluído tem sido utilizado industrialmente na produção de furfural, configurando uma opção tecnológica potencialmente interessante no pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas. Basicamente, ocorre remoção das hemiceluloses, produzindo polpas com elevada reatividade de fibras. Geralmente utiliza-se ácido sulfúrico como agente hidrolítico, embora outros ácidos (por ex. nítrico, clorídrico e fosfórico) possam ser utilizados. A mistura (solução do ácido e biomassa) pode ser aquecida indiretamente no reator, ou diretamente por injeção de vapor. A solução ácida pode ser percolada através do leito fixo de biomassa ou espargindo (“*spraying*”) sobre a massa, ou ainda misturando com a biomassa por meio de agitação mecânica. A utilização de ácido sulfúrico apresenta alguns inconvenientes associados à corrosão de equipamentos, bem como à necessidade de neutralização do líquido (hidrolisado) produzido, além da formação de inibidores de fermentação (BAUDEL, 2006). Blaschek; Thaddeus (2007) fez um levantamento dos processos de tratamento de biomassas e também cita a corrosão como um problema no processo que utiliza ácido diluído. Este problema não ocorre no reator de pré-hidrólise da Tecnologia PROBEM[®], pois foi desenvolvido um reator de duplo casco^a no qual a parte externa é de aço carbono e a parte interna é de titânio, que resiste às severas condições de corrosão (PINATTI; SOARES, 2007). O reator também permite controle da temperatura e tempo de reação, o que reduz a geração de inibidores.

Os inibidores de fermentação são compostos tóxicos provenientes da degradação de hexoses e pentoses, como hidroximetilfurfural e furfural, respectivamente, ou da lignina, como compostos aromáticos, fenólicos e aldeídicos. Também é comum a liberação de substâncias da própria estrutura lignocelulósica como o ácido acético ou dos reatores de hidrólise como íons ferro, cromo, níquel e cobre. Estes compostos, quando presentes no hidrolisado, são inibidores potenciais do metabolismo microbiano. O efeito inibitório pode ser superado submetendo-se o hidrolisado a tratamentos adequados que incluem alterações do pH do meio com adição de ácidos e bases e utilização de carvão ativo (TAMANINI; HAULY, 2004).

^a Duplo casco significa dupla função, resistência mecânica e resistência à corrosão.

Vale ressaltar que, em virtude da relativa facilidade de remoção das hemiceluloses, os processos com ácido diluído podem ser conduzidos sob condições de processo relativamente moderadas (160-170°C). Os processos de hidrólise com ácido diluído demandam matéria-prima com reduzido teor de cinzas e outras impurezas, para prevenir um alto consumo de ácido. A lavagem da biomassa previamente ao pré-tratamento torna-se necessária para prevenir este problema (BAUDEL, 2006). Os ácidos utilizados como catalisadores nos processo de hidrólise liberam prótons que atuam nas ligações glicosídicas entre os monômeros de açúcar nas cadeias poliméricas. O rompimento destas ligações libera uma série de compostos principalmente açúcares como xilose, glicose e arabinose. São liberados também produtos indesejáveis para o processo fermentativo como já mencionado nesse item (BAUDEL, 2006; PITARELO, 2007).

Canettieri et al. (2007), estudaram a extração de xilose em resíduo (casca, galhos e ramos) de *Eucalyptus grandis* pelo processo de hidrólise ácida e observaram que o aumento da temperatura do processo provê um aumento na extração de xilose; fica claro que em temperaturas acima de 160°C, por exemplo, 170°, ocorre a degradação do açúcar com formação de furfural e 5-hidroximetilfurfural, o que não é desejado. A temperatura torna-se um fator limitante para remoção máxima de xilose no processo de hidrólise ácida.

A reação de hidrólise ocorre a partir da ação do íon hidroxônio H_3O^+ . Este tem sua origem na associação da molécula da água com o íon H^+ , proveniente da ionização do ácido presente na solução. O mecanismo de hidrólise consiste nas etapas descritas a seguir e esquema apresentado na Figura 15:

1. Difusão dos prótons através da matriz lignocelulósica úmida;
2. Protonação do oxigênio da ligação éter entre os monômeros de açúcar (I);
3. Quebra da ligação éter e geração de um carbocátion como intermediário (II);
4. Solvatação do carbocátion com água (III);
5. Regeneração do próton e cogeração do monômero de açúcar, oligômero ou polímero, dependendo da posição da ligação éter rompida (IV);
6. Difusão dos produtos na fase líquida;
7. Reinício do processo a partir do passo 2 representado com (I) no esquema (AGUILAR et al., 2002).

Figura 15 - Esquema da reação de hidrólise
(GUIMARÃES, 1986; FENGEL; WEGENER, 1989).

2.4 TECNOLOGIA PROBEM - BIOMASSA - ENERGIA - MATERIAIS.

2.4.1 Refinaria de biomassa

A Tecnologia do Programa de Biomassa Energia e Materiais - PROBEM[®] é consequência do domínio e aplicação de vários ramos da ciência e tecnologia, e busca aproveitar integralmente qualquer tipo de biomassa, madeira e seus resíduos, bagaços e rejeitos da cana de açúcar, resíduos agrícolas, gramas, matéria orgânica do lixo municipal, lodos orgânicos e resíduos de polímeros petroquímicos, como pneus e plásticos usados, com o propósito de se obter uma fonte de energia renovável e produtos químicos de biomassa.

A Refinaria de Biomassa é a matriz executiva do PROBEM[®]. As tecnologias desenvolvidas ou aprimoradas dentro do programa executam uma sequência de craqueamento da biomassa em produtos nobres, os quais permitem remunerar os custos da matéria-prima, do transporte e do processamento da biomassa possibilitando que a geração de energia elétrica seja competitiva com energias fósseis e hidrelétricas.

A refinaria de biomassa é composta de uma sequência de 12 processos termoquímicos gerando 12 grupos de produtos, podendo ser implantada por etapas (PINATTI et al., 2003).

A Figura 16 apresenta a sequência de processos organizados em três blocos: 1^o) geração e uso de 12 tipos de biomassas energéticas^a agrupadas em dois blocos: lenhosas (lignocelulósicas) e oleosas contendo lipídios e proteínas; 2^o) Doze tecnologias de processamento^b sendo que as duas básicas são a pré-hidrólise para as lignocelulósicas (PINATTI; SOARES, 2007), a conversão de baixa temperatura - CBT (PINATTI et al, 2008) para as oleosas.

^a 12 tipos de biomassas: 1) madeira e seus resíduos, 2) gramíneas, 3) resíduos agrícolas, 4) cocos, 5) resíduo sólido urbano, 6) látex/ pneus, 7) tubérculos; 8) grãos/ tortas, 9) plantas aquáticas/ algas, 10) dejetos, 11) lodos, 12) graxarias/ carcaças.

^b 12 classes de tecnologias de processamento: 1) Pré-hidrólise Ácida/ Hidrólise Enzimática, 2) ETE (Ph/AL) - Estação de Tratamento de Efluentes (pré-hidrolisado/ água de lavagem), 3) Furfural, 4) CBT – Conversão de Baixa Temperatura, 5) Hidrólise/ Esterificação, Hidroesterificação e Hidrogenação de Óleos, 6) Secagem, 7) Calcinação, 8) Caldeiras de Leito Fluidizado ou de Grelha, 9) Reforma Autotérmica, 10) Ciclo Combinado (Moto Gerador/ Turbina a Gás), 11) GTL – “Gas to Liquid”/ Fischer Tropsch, 12) Fermentação Alcoólica.

Matriz do PROBEM® - Programa Biomassa - Energia - Materiais

Refinaria de Biomassa:

* - ETPh/AL: Estação de Tratamento de Pré-hidrolisado e Água de Lavagem;
 ** - Principais oleos energéticas: pinhão manso, mamona, cocos (babaçu, etc), girassol, caroço de algodão, canola.

Figura 16 - Matriz da Refinaria de Biomassa do PROBEM®
 Programa Biomassa – Energia – Materiais

Essas duas tecnologias, desenvolvidas em escala piloto e patenteadas pela RM – Materiais Refratários Ltda, empresa do Grupo Peixoto de Castro e Senergen – Energia Renovável, situada em Lorena - SP; 3ª) geração de doze produtos básicos^a.

As biomassas lenhosas são inicialmente craqueadas pelo processo de pré-hidrólise ácida diluída que converte cerca de 80% da biomassa em celulignina sólida (CL) com porosidade nanométrica (PINATTI; VIEIRA; SOARES, 2005) e 20% em solução líquida de açúcares, denominadas aqui de pré-hidrolisado. A solução de açúcares permite gerar furfural ou etanol e gesso agrícola com potássio, fósforo e enxofre para reciclagem de fertilizante para floresta ou lavoura. As biomassas oleosas são craqueadas pelo processo de Conversão de Baixa Temperatura - CBT, gerando óleos com frações esterificáveis a biodiesel e frações aromáticas para combustíveis, e carvão vegetal.

A geração de energia elétrica ocorre pela gaseificação da celulignina por reforma autotérmica gerando o singás (CO , H_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , N_2) – gás combustível que pode ser queimado em motogerador ou turbina a gás, a qual, combinada com uma caldeira de recuperação e turbo-gerador a vapor, formam um ciclo combinado, alcançando rendimento térmico de 45 a 50%. Também é possível a injeção de vapor na turbina a gás (ciclo STIG – *Steam Inject Gas Turbine*) (SOARES; BARBOSA; BRITO, 2010).

A geração de metanol, cru sintético, diesel e outros monômeros da petroquímica pode ocorrer utilizando o singás da celulignina como gás de síntese (Tecnologia GTL – Gas-to-Liquid - processo *Fischer-Tropsch*), com diferentes tipos de catalisadores. Para esta etapa de complementação ou substituição integral das energias fósseis, a biomassa tem deficiência de hidrogênio, que a operação da refinaria supriria com a geração de silício grau solar obtido a partir da sílica da casca do arroz. Utilizando a energia elétrica fotovoltaica na eletrólise da água supre-se a deficiência de H_2 , e o O_2 é utilizado na reforma autotérmica para a geração do singás (PINATTI et al., 2008).

^a 12 classes de produtos básicos: I) Celulignina/ Ração Animal, II) Furfural, III) Gesso Agrícola Fertilizante, IV) Carvões/ Negro de Fumo, V) Óleos (Alifáticos, Aromáticos e Biodiesel), VI) Sílicas, VII) Silício (Metalúrgico, Solar, Eletrônico), VIII) Silicatos/ Zeólitas, IX) Energia Elétrica, X) Combustíveis (Metanol, DME, Querosene, Óleo, Lubrificantes, H_2 , etc.), XI) Produtos Químicos (Monômeros, Amônia, etc.), XII) Etanol. *Clostridium ljungdalii* (Ineos Bio), *Clostridium carbohidivorans* (Coskata/ GM); *Clostridium acetobutylicum* é produtor de acetona e butanol.

A seguir serão descritos os processos desenvolvidos dentro da tecnologia PROBEM[®] para obtenção do combustível celulignina por pré-hidrólise ácida da biomassa e de obtenção de singás por reforma autotérmica da celulignina, no contexto desse trabalho.

2.4.2 Pré-hidrólise ácida

A pré-hidrólise ácida diluída de biomassa consiste na hidrólise da fração hemicelulósica e celulose amorfa, que é mais susceptível ao tratamento ácido, sendo que as frações de celulose cristalina e lignina são menos alteradas.

Os reatores de pré-hidrólise do Programa de Biomassa, Energia e Materiais - PROBEM[®] são fabricados em dois tamanhos: 30 m³ (90 TBS^a/dia) e 180 m³ (540 TBS/dia) em aço carbono revestido com chapa justaposta de titânio com vácuo entre as duas chapas (Figura 17) (PINATTI; SOARES, 2005).

O processo de pré-hidrólise ácida é em batelada e se divide em 7 etapas: 1^a) Carregamento do reator por um compactador helicoidal com taxa de compactação de até 2:1, ou seja, com a compactação é possível dobrar a quantidade de biomassa alimentada, dependendo da biomassa; 2^a) Inundação com solução ácida previamente preparada com aproximadamente 1,7% H₂SO₄ comercial (concentração 98%) em relação à biomassa seca; 3^a) Aquecimento com vapor saturado (0,7 MPa, 170°C); 4^a) Reação, que compreende a etapa de aquecimento e pré-hidrólise, com duração de 50 minutos. Os vapores são condensados e podem ser utilizados na próxima reação como parte da solução ácida, ou na recuperação de açúcares da fração sólida; 5^a) Descarga do pré-hidrolisado: esta fração líquida é descarregada hermeticamente em tanque *flash* com separação de condensado com traços de furfural e enviada para tanque reservatório de pré-hidrolisado; 6^a) Recuperação de açúcar, que é uma primeira lavagem realizada dentro do próprio reator na proporção de 1 parte de líquido em relação ao sólido (L/S=1) visando à retirada de açúcar retido na fração sólida e; 7^a) Descarregamento da fração sólida. O período total de uma batelada é de 90

^a TBS: Tonelada de Biomassa Seca

minutos, o que possibilitaria até 16 reações/dia considerando 3 turnos de trabalho por dia (PINATTI; SOARES, 2007).

Figura 17 - Reator de pré-hidrólise ácida – 30 m³ - 90 TBS/dia (PINATTI; SOARES, 2005)

A pré-hidrólise gera dois produtos: uma fração sólida, denominada celulignina e uma solução de açúcares denominada de pré-hidrolisado, que serão processadas nas etapas seguintes, de acordo com as aplicações a que se destinam.

A celulignina é um material sólido composto basicamente de celulose cristalina e lignina. Na Figura 18 são apresentadas micrografias da celulignina de madeira após a pré-hidrólise ácida. Observa-se na micrografia (a) que a estrutura da fibra da celulose da madeira original é mantida intacta e que a partícula sofre uma fratura frágil devido à retirada de parte do material amorfo da biomassa. Esta

fragilidade torna a celulignina friável facilitando significativamente o processo de moagem. A micrografia (b) expõe uma região da lamela do meio da parede celular e mostra que a lignina forma glóbulos na superfície da parede celular. A micrografia (c) mostra a parede terciária que fica em contato com o citoplasma celular. Esta parede celular sofre um verdadeiro processo de erupção dos produtos do interior da parede celular devido à pré-hidrólise ácida, dando origem à formação de “microvulcões” (PINATTI; VIEIRA; SOARES, 2005). Conforme a biomassa imersa em meio aquoso é aquecida dentro do reator, tem-se a difusão do íon H_3O^+ para o interior da parede celular (SOARES, 2001). Este íon interage com o oxigênio da ligação éter entre os monômeros de açúcar, quebrando-os, e assim ocorrendo a difusão dos açúcares para a fase líquida.

(a) - Fratura frágil da celulignina

(b) - Glóbulos de lignina na lamela média da célula

(c) – “Microvulcões” na parede interna da célula

Figura 18 - Micrografia da celulignina catalítica (SOARES, 2001).

O pré-hidrolisado é uma solução de açúcares proveniente da digestão da hemicelulose e da celulose amorfa, composto principalmente por açúcares como xilose (C_5) e glicose (C_6). Nesta fração estão contidos os açúcares digeridos e os nutrientes que foram lixiviados da biomassa. Sua composição varia em função da biomassa utilizada e pode ser empregado, principalmente, em três rotas diferentes:

1^a. Concentração: Caso o pré-hidrolisado (Ph) não seja utilizado para fermentação etanólica, ele pode ser concentrado em um evaporador de múltiplo efeito até a concentração de 30% de sólidos (melaço), gerando água destilada, que retorna ao processo. Após a concentração, ele é seco em um secador a vapor até 90% de sólidos. O sólido assim obtido é processado por conversão de baixa temperatura – CBT (PINATTI et al, 2008), produzindo carvão e óleo, que podem ser comercializados ou utilizados como combustíveis dentro da própria Refinaria.

2^a. Neutralização: O Ph possui em sua composição sulfato proveniente da adição do ácido sulfúrico utilizado como catalisador da reação de pré-hidrólise. Nesta rota o Ph é neutralizado com $Ca(OH)_2$ produzindo o sulfato de cálcio conhecido como “gesso agrícola” que é utilizado como fertilizante e corretor de solos. A neutralização é a aplicação que gera menor custo ao empreendimento e também menor retorno financeiro (SOUZA, 2009).

3^a. Produção de furfural: O pré-hidrolisado também pode ser utilizado para a transformação do açúcar C_5 (xilose) no aldeído furfural. O furfural e seus derivados podem ser utilizados na produção de resinas, polímeros, cosméticos, nematicidas e, em grandes volumes, pode ser convertido em metiltetrahidrofurano (MTHF) utilizado na produção de gasolina ecológica composta de 55% de etanol, 32,5% de gasolina e 12,5% de MTHF (FERREIRA, 2002).

2.4.3 Conversão energética da biomassa em energia elétrica

Quando a biomassa é usada para fins energéticos, a energia quimicamente nela armazenada é convertida em calor por meio da combustão, o

que configura a conversão termoquímica. Uma variedade grande de tecnologias capazes de converter a biomassa em energia está disponível pela via termoquímica, e sua diferenciação está associada à quantidade de oxigênio que é fornecida ao processo, tendo como referência o valor do coeficiente estequiométrico, resultando na combustão direta, pirólise e gaseificação. Todos estes processos são baseados em:

1. Decomposição térmica da carga combustível primária, e então;
2. Combustão dos produtos resultantes de decomposição.

No caso de combustão direta, as etapas 1 e 2 ocorrem no mesmo reator, enquanto na gaseificação e na pirólise elas ocorrem em espaços fisicamente separados. A vantagem mais importante desta separação espacial é a possibilidade de aplicar os produtos dos processos em máquinas térmicas de combustão interna, como os motores de combustão interna e as turbinas a gás, que requerem combustíveis líquidos ou gasosos, e proporcionam eficiências mais elevadas na geração de energia elétrica.

- Combustão direta é o processo em que é fornecida uma quantidade suficiente de oxigênio para conseguir a conversão completa da carga combustível (razão de equivalência^a $\phi = 1$) em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), assim como em nitrogênio (N_2) presente no ar;
- Gaseificação é o processo em que é fornecida uma quantidade de oxigênio subestequiométrica ($\phi > 1$) obtendo uma combustão parcial. O gás formado contém como principais componentes o monóxido de carbono (CO), o hidrogênio (H_2), e o metano (CH_4). Este gás combustível, também denominado gás de síntese, pode ser queimado em caldeiras, motores ou turbinas a gás;
- Pirólise é o processo em que muito pouco ou nenhum oxigênio é fornecido para a conversão da carga combustível ($\phi \gg 1$). Através do seu aquecimento, na faixa de temperaturas (500 a 1000°C), promove a decomposição térmica do combustível, resultando em produtos combustíveis sólidos, como o carvão vegetal, líquidos (óleo pirolítico) e gasosos (gás pirolítico) (EPE, 2007).

^a Razão de equivalência = $\frac{m_{ar}(\text{estequiométrico})}{m_{ar}(\text{utilizado})}$

Existe uma grande variedade de biomassa sólida combustível empregável como fonte de geração termelétrica, seja na forma de madeira, ou na de resíduos sólidos de processamento agrícola ou industrial (bagaço de cana, cascas de árvores, licor negro, resíduos agrícolas, lixo urbano), sendo seu principal emprego em sistemas de geração de vapor industrial ou de co-geração.

Em todas há um processo de conversão da biomassa em um produto intermediário que é utilizado em uma máquina motriz (turbinas a vapor, turbinas a gás, etc) onde será produzida a energia mecânica que aciona um gerador de energia elétrica (NETO, 2004). Embora o Brasil disponha de grandes potencialidades de produção de biomassa, a rota tecnológica utilizada hoje (turbina a vapor) para a conversão da bioenergia contida na biomassa em energia elétrica é marcada pela baixa eficiência e não sustentabilidade dos processos – rota tecnológica utilizada, por exemplo, pelas usinas de álcool e/ou açúcar no Brasil – além de problemas relacionados à produção de escórias, fuligem e depósitos de cinzas e sais que levam a processos corrosivos nos equipamentos das plantas industriais.

A tecnologia de geração de energia em termoelétrica utilizando combustível fóssil em turbinas a gás surgiu mais recentemente como uma alternativa mais eficiente de produção de energia. O desafio atual é queimar, também em turbinas a gás, combustíveis que tenham origem na biomassa, aproveitando a maior eficiência de conversão de energia obtida nestas máquinas.

As turbinas a gás são máquinas térmicas com rendimento do ciclo térmico dependente das temperaturas de entrada e saída dos gases. A natureza metalúrgica do material utilizado na fabricação das partes quentes das turbinas a gás estabelece a temperatura de entrada do ciclo térmico. Para obter rendimento térmico melhor as partes quentes das turbinas a gás são fabricadas com superligas que podem ser à base de níquel, cobalto ou ferro-níquel, além de conter elementos de liga como alumínio, cromo, molibdênio, nióbio, titânio, tungstênio e outros, chegando a incluir, nas modernas superligas, até cerca de quinze diferentes elementos. Esses elementos buscam dar às ligas melhores propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, principalmente em elevadas temperaturas. As superligas de níquel são as mais complexas e as mais

largamente usadas nas regiões mais quentes das turbinas a gás (até cerca de 1150°C).

Existem três níveis de temperaturas de operação para turbinas queimando combustíveis de biomassa:

- Processo Bioten, no qual a biomassa bruta com alto teor de potássio, moída em moinho de disco, é queimada a 750°C (LAMBERT, 2011).
- Celulignina com lavagem por imersão ou percolação, queima a 850°C (MACEDO, 2005; GOMES, 2009).
- Celulignina cominuída e lavada com água deionizada em moinho de martelos, para queima em temperaturas entre 950°C e 1000°C e também destinada à obtenção de gás de síntese, linha esta que é o objetivo do presente trabalho.

Ao se alcançar uma pureza da celulignina, cujo gás de combustão se assemelha ao gás natural, é possível utilizar a mesma tecnologia de geração de energia elétrica do gás natural: operação de turbinas em 1200°C (turbinas F refrigeradas a ar), em 1400°C (turbinas H refrigeradas a vapor) e turbinas G (construídas com superligas com altas adições de metais refratários Nb, Ta, Ti ou com silicato de nióbio) (GE, 2011).

A queima dos combustíveis sólidos ocorre em câmaras de combustão específicas, pois as características do processo de combustão de sólidos são bastante diversas das dos combustíveis líquidos e dos gasosos. Para conversão de seu potencial energético em energia útil na geração de energia elétrica em média e grande escalas, as principais tecnologias aplicáveis são os ciclos Rankine, compostos por caldeiras e turbinas a vapor em variadas composições, e gaseificadores com empregos dos ciclos Brayton (turbina a gás) e ciclo combinado.

O processo de gaseificação de biomassa ocorre normalmente em quatro etapas físico-químicas distintas, com temperaturas de reação diferentes: secagem da biomassa, pirólise, redução e combustão.

Quando a temperatura da superfície da biomassa atinge a temperatura da saturação da água (~150°C) presente no sólido, inicia-se a etapa de secagem. A região seca, ao sofrer aquecimento contínuo, começa a sofrer decomposição térmica, conhecida como pirólise. Durante a pirólise a fração volátil do

combustível sólido se decompõe em compostos gasosos de baixa massa molar (CO_2 , H_2O , CH_4 , H_2 , CO , etc) e vapores orgânicos complexos de massa molecular mais elevada, denominados genericamente de alcatrão. Para biomassas, a temperatura de início de pirólise, à pressão de 0,1 MPa, é de cerca de 200°C. Os produtos de pirólise gerados em temperaturas baixas (200 a 350°C) normalmente apresentam teores de CO_2 e vapor d'água elevados. Os produtos gerados a temperaturas mais elevadas (400 a 700°C) apresentam teores de monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2) e metano (CH_4), em percentuais que variam com o tipo de gaseificador, com as condições de operação (se está sendo utilizado ar ou oxigênio) e com a umidade da matéria-prima (USHIMA et al, 2009).

O processo de gaseificação, sob condições adequadas, produz-se o gás de síntese (singás), que pode ser usado na síntese de qualquer hidrocarboneto (BIODIESELBR, 2010). Há no mundo um movimento consistente para o desenvolvimento da tecnologia de gaseificação da biomassa, não tanto visando à geração de energia elétrica, mas focada na conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos combustíveis, como gasolina e óleo diesel, através do processo *Fischer-Tropsch*. Desta forma, as perspectivas de consolidação desta tecnologia, bem como de sua viabilização comercial a custos competitivos é bastante promissora e, para o caso da geração de energia elétrica, há que se destacar sua elevada capacidade de conversão do potencial energético da biomassa em energia elétrica, por ciclo combinado, podendo chegar a ser duas vezes maior que os mais eficientes ciclos a vapor. Outra aplicação do gás de síntese é a reforma a vapor (*water shift*) para obtenção de H_2 e CO_2 este último a ser sequestrado ou preferencialmente, utilizado em crescimento de microalgas ou fotoreatores (CHISTI, 2007).

Na tecnologia PROBEM a celulignina produzida na pré-hidrólise, além da aplicação em substituição ao óleo combustível, tem sua valorização na conversão em singás por reforma autotérmica (PINATTI et al, 2010).

O processo de reforma autotérmica é essencialmente uma oxidação parcial na qual ocorre uma reação de combustão pelo oxigênio, incompleta e não catalítica, de derivados de petróleo ou de carvão, a altas temperaturas (entre 1000 a 1500°C) e altas pressões (de 3 a 16 MPa), produzindo um gás final rico em H_2 e CO . Quando se utiliza petróleo e carvão, que possuem alta concentração

de enxofre e metais, estes elementos são venenos catalíticos e por esta razão o processo de oxidação não é catalítico e são conduzidos a altas temperaturas e pressões.

Na reforma autotérmica utiliza-se oxigênio puro ou oxigênio contido no ar, mas se o objetivo é obter um gás puro, tem que ser utilizado oxigênio, pois no ar existe alto teor de gases inertes (70%) que acarretam a redução do poder calorífico do gás. Quando se trabalha com oxigênio, as reações de oxidação fornecem um gás final com teor máximo percentual volumétrico de 50% de CO e 50% de H₂ (JUVILLAR; RATTON, 1977).

O gás produzido no processo de reforma autotérmica e/ou gaseificação cujo agente de oxidação é o ar, tem o poder calorífico entre 4 e 6 MJ/Nm³ e é conhecido como gás pobre, devido ao seu baixo poder calorífico. Enquanto que, se o agente for O₂ puro, é possível obter gás com cerca de 10-20 MJ/Nm³ (SALES, 2005).

O processo de reforma autotérmica no PROBEM[®] ocorre a 420 °C é composto por: a) um maçarico de celulignina e sua câmara de gaseificação com O₂ técnico (95% pureza); b) multiciclone para retenção dos particulados; c) trocador de calor para resfriamento do singás; d) filtro de mangas (este estágio pode ser substituído por filtro eletrostático); e) torre de lavagem sem ou com metanolamina – MEA, para purificação do CO₂ e aumento do poder calorífico superior do singás; f) compressão a alta pressão (2,4 MPa) para injeção no motogerador de dois tempos e baixa velocidade – MGDTBV, ou turbina a gás. A reforma autotérmica pode ser feita à pressão atmosférica ou pressurizada até média pressão (2,2 MPa) para diminuir as taxas de compressão do compressor.

O singás obtido da celulignina de madeira tem as seguintes características e aplicações:

a) A conversão de energia química da celulignina em energia química do singás é de 93%. O motivo desta alta eficiência é que a reforma autotérmica do pó de celulignina com O₂ técnico acontece no valor máximo da razão de equivalência ($\phi > 1$), resultando como bônus a eliminação do alcatrão e o baixo custo dos equipamentos de gaseificação;

b) Os constituintes principais do singás são H₂ (37,31%), CO (41,20%) e CO₂ (16,01%) e o PCS = 11,2 MJ/Nm³ pode aumentar para 13,0 MJ/Nm³ com a

extração do CO₂ na torre de lavagem com MEA, estando este gás na ordem de um gás com médio poder calorífico. A proporção H₂/CO pode ser deslocada na direção do valor 2 com injeção de vapor na reforma autotérmica (*water shift*), porém com maior geração de CO₂ e alto custo energético (PINATTI et al., 2010).

A seguir serão descritos o número de plantas de gaseificação, os tipos de combustíveis utilizados em gaseificadores, tipos de gaseificadores e variáveis da gaseificação.

2.4.3.1 Plantas de gaseificação

Dados do departamento dos EUA de Energia Mundial de gaseificação mostra que tem 192 plantas de gaseificação, sendo 11 em construção, 37 sendo planejadas e 144 em operação com um total de 412 gaseificadores gerando 51.288 MW_t de gás de síntese.

A maior participação dessa capacidade térmica pertence à indústria química com 45%. A produção de líquidos *Fischer-Tropsch* contribui com 30%, de eletricidade com 19% e de combustíveis gasosos com 6% conforme apresentado na Figura 19. A capacidade de gaseificação deverá crescer mais que 75% até 2015. Mais que 80% do crescimento deverá ocorrer na Ásia, com a China. Também terá crescimento nos Estados Unidos devido ao alto preço do óleo e gás natural^a.

Figura 19 – Distribuição dos produtos da gaseificação. (GTC, 2008).

^a O preço de gás importado apresentou entre abril 1999 e maio 2006 aumentos de até 317% e petróleo cru importado entre dezembro 1998 e agosto 2006 aumentos de até 541 %. Já o carvão importado para fins energéticos sofreu um aumento máximo de 96 % entre outubro 1998 a dezembro 2005 (THIELEMANN et al., 2007).

As plantas localizadas nos EUA e na Europa utilizam como matéria-prima carvão, petróleo, gás natural, coque de petróleo, biomassa e resíduos conforme apresentado na Tabela 9 (DOE/NETL, 2010).

Tabela 9 – Plantas de gaseificação

Matéria-prima	Em operação 2010	Em construção 2010	Planejadas 2011-2016	Total
Carvão	53	11	29	93
Petróleo	56			56
Gás natural	23			23
Coque de petróleo	3		6	9
Biomassa/resíduo	9		2	11
Total	144	11	37	192

Fonte: Doe/Netl, 2010.

Durante os anos 90 o número de usinas que utilizavam gás natural como matéria-prima aumentou significativamente. Devido ao preço volátil do gás natural e que tende a aumentar, outras regiões que não se dispunha de gás passaram a utilizar outras matérias-primas tais como carvão, biomassa, coque de petróleo, e outros resíduos. Hoje 37% das usinas utilizam carvão como matéria-prima por apresentar reservas consideráveis nos principais mercados consumidores, preço baixo e estável.

A gaseificação de biomassa, no entanto, não é um processo recente, mas existem poucas plantas pelo fato de esses combustíveis apresentarem dificuldades técnicas tais como: difícil decomposição durante a queima quando comparados ao carvão, baixa densidade, como é o caso de palha de resíduos agrícolas, baixa moabilidade da biomassa em relação ao carvão, dificultando assim o processo de pulverização se for utilizado em gaseificadores de leito arrastado (MINCHENER, 2005).

Atualmente existe interesse na gaseificação da biomassa devido à limpeza e versatilidade do combustível gerado, quando comparado aos combustíveis sólidos. A limpeza se refere à remoção de componentes químicos nefastos ao meio ambiente e à saúde humana, entre os quais o enxofre. A versatilidade se refere à possibilidade de usos alternativos, como em motores de combustão interna e turbinas a gás. Um exemplo é a geração de eletricidade em comunidades isoladas das redes de energia elétrica, por intermédio da queima direta do gás em motores de combustão interna (BIODIESELBR, 2010).

Na tecnologia PROBEM[®] é prevista a utilização da celulignina a partir de biomassas limpas, gerando combustíveis com características para um bom desempenho na geração de energia termoe elétrica, características estas a serem discutidas no item Resultados, durante o processo de reforma autotérmica do singás.

2.4.3.2 Combustíveis utilizados em gaseificadores

A Figura 20 apresenta as matérias-primas utilizadas como combustíveis em gaseificadores. Elas são compostas de materiais:

- Sólidos: Todos os tipos de carvões e coque de petróleo, biomassas, tais como resíduo de madeira, resíduo agrícola, etc.;
- Líquidos: Resíduos líquidos da refinaria de petróleo, tais como asfalto, betume, óleos, etc.;
- Gasoso: gás natural ou gás residual de refinaria (GTC, 2008);

Figura 20 - Matérias-prima utilizadas para produção de singás (GTC, 2008).

Observa-se que o carvão é a matéria-prima mais utilizada. Todos os tipos de carvões podem ser utilizados, mas os carvões com menor concentração de cinzas são os preferidos.

O carvão é formado pela decomposição incompleta de matéria orgânica vegetal soterrada. Dependendo das condições (temperatura, pressão), da biomassa e do tempo de formação, o carvão possui diferentes características. Sendo assim, o carvão é um material heterogêneo, que geralmente é classificado em quatro classes: antracito, carvão betuminoso, carvão sub-betuminoso e linhito.

O poder calorífico e teor de carbono fixo dos carvões diminuem tendencialmente do antracito ao linhito, enquanto os teores de material volátil e umidade aumentam. Isso faz com que antracito e carvão betuminoso sejam classes de carvão mais nobres que carvão sub-betuminoso e linhito. O sistema de classificação dos tipos de carvões é indicado na Tabela 10.

Tabela 10 - Classificação de carvão (adaptado HOFFMANN, 2010)

Classe	Grupo	Carbono fixo (% m/m) ^(a)	Voláteis (% m/m) ^(a)	Poder calorífico (MJ/kg) ^(b)
Antracito	Meta-antracito	> 98	< 2	
	Antracito	92 – 98	2 – 8	
	Semi-antracito	80 – 92	8 – 14	
Carvão betuminoso	Carvão betuminoso de baixo teor de voláteis	78 – 86	14 – 22	
	Carvão betuminoso de médio teor de voláteis	69 – 78	22 – 31	
	Carvão betuminoso de alto teor de voláteis A	< 69	> 31	> 32,6
	Carvão betuminoso de alto teor de voláteis B			30,2 – 32,6
	Carvão betuminoso de alto teor de voláteis C			26,7 – 30,2
Carvão sub-betuminoso	Carvão sub-betuminoso A			24,4 – 26,7
	Carvão sub-betuminoso B			22,1 – 24,4
	Carvão sub-betuminoso C			19,3 – 22,1
Linhito	Linhito A			14,7 – 19,3
	Linhito B			< 14,7

(a) Baseado em material seco desmineralizado;

(b) O poder calorífico refere-se a carvão contendo seu teor de umidade de leito natural, não incluindo água visível na superfície.

O antracito e o carvão betuminoso são classificados por seu teor de carbono fixo até uma percentagem de 69 %. Abaixo dessa percentagem, a classificação é feita pelo poder calorífico, independente do teor de carbono fixo. O teor de cinzas ou outros contaminantes como nitrogênio ou enxofre não interferem diretamente na classificação do carvão. Teores de cinzas, por exemplo, variam entre 3 e 20 %m/m, de enxofre entre 0,3 – 4 %m/m e de nitrogênio entre 0,5 e 1,5 %m/m. Porém, carvões de classe inferior apresentam geralmente um teor

maior de cinzas e contaminantes. A umidade se encontra abaixo de 20% m/m em carvão betuminoso, entre 20 e 30% m/m em carvão sub-betuminoso, e linhito apresenta um teor de umidade de até 45% m/m.

Os combustíveis se diferenciam por características químicas e características físico-mecânicas. Na Tabela 11 é apresentada uma visão geral sobre as características químicas relevantes e seus efeitos no processo de combustão, enquanto que as características físico-mecânicas dizem respeito a como o combustível pode ou deve ser preparado para o processo.

Tabela 11 - Características químicas relevantes de combustíveis sólidos e seus efeitos no processo de combustão (HOFFMANN, 2010).

Características Químicas	Efeitos no processo de combustão
Carbono fixo	Determina a quantidade do carbono após retirada da matéria volátil
Voláteis	Influencia na tendência de ignição
Teor e composição das cinzas	Influencia na emissão de material particulado, formação e utilização de resíduo, formação e depósito de escórias, temperatura de fusão de cinzas
Poder calorífico	Influencia o projeto da planta, depende da relação $C_xH_yO_z$ do combustível.

A quantidade de material volátil na biomassa é maior que no carvão. A umidade do combustível afeta o rendimento líquido do processo, pois o calor necessário para a evaporação da água é retirado do calor liberado pelo combustível.

Teores típicos de oxigênio em carvão de menor qualidade permanecem abaixo de 30% m/m, enquanto o teor de oxigênio em biomassa tende a ultrapassar 40% m/m. Esses dados tornam evidente que biomassa geralmente possui um poder calorífico menor que carvão (HOFFMANN, 2010).

2.4.3.3 Tipos de Gaseificadores

Os gaseificadores para biomassa podem ser classificados de acordo com os seguintes parâmetros:

a) Poder calorífico do gás produzido:

- Gás de baixo poder calorífico - até 5 MJ/Nm³.
- Gás de médio poder calorífico - de 5 a 10 MJ/Nm³.
- Gás de alto poder calorífico - de 10 a 40 MJ/Nm³.

O poder calorífico do gás influi significativamente sobre a sua possível aplicação, como indicado na Figura 21 (LORA; ANDRADE; ARADAS, 2004).

Figura 21 – Aplicações do gás oriundo da gaseificação de biomassa segundo o seu poder calorífico (LORA; ANDRADE; ARADAS, 2004).

b) Tipo de agente de gaseificação: ar; vapor de água e oxigênio.

c) Pressão de trabalho: baixa pressão (atmosférica) e pressurizados (até 3 MPa).

d) Tipo de leito:

- Leito fixo (Figura 22a e b): O gaseificador de leito fixo apresenta a vantagem de utilizar tecnologia simples, porém há limite de dimensionamento para plantas de 10-15 t biomassa seca por hora, e normalmente opera à temperatura de 1000 °C. Dependendo da direção do fluxo do ar, os gaseificadores de leito fixo são classificados em: concorrente (*downdraft*), contracorrente (*updraft*) e fluxo cruzado (*cross-flow*). São sistemas simples e eficientes, trabalhando com combustíveis de alta densidade e granulometria (10-100 mm), sendo indicados para gaseificar madeira e carvão (SANCHES, 2010).

- Leito fluidizado (Figura 22c e d): Este sistema tem a vantagem de fornecer distribuição uniforme da temperatura e possibilitar bom contato entre sólido e gás, boa circulação das partículas de biomassa e velocidade de reação. Esse tipo de gaseificador normalmente utiliza um leito de areia com granulometria média de

250 mm, que geralmente intensifica a troca de calor entre as partículas, aumentando a eficiência do processo. O gaseificador de leito fluidizado permite trabalhar com uma ampla faixa de combustíveis sólidos, além de ser um sistema de maior capacidade produtiva. Esse tipo de gaseificador é classificado em leito fluidizado borbulhante e em leito fluidizado circulante, podendo ser atmosférico ou pressurizado (SALES; ANDRADE; LORA; 2005).

Figura 22 - Classificação dos gaseificadores atendendo à direção relativa de movimentação do gás e da biomassa (ANDRADE, 2009):

Pouco comentado, mas também existe o gaseificador tipo leito fluidizado arrastado (Figura 23) a ser utilizado neste trabalho um modelo desenvolvido pela empresa RM. Nos sistemas de leito arrastado, as partículas de carvão são injetadas junto com uma mistura de vapor de água, ou oxigênio, ou ar. Este tipo de gaseificação produz pouco metano, utiliza um equipamento relativamente

compacto e envolve curtos tempos de reação devido às altas temperaturas de operação (1040-1540 °C).

Figura 23 - Gaseificador de leito fluidizado arrastado (VIEIRA, 2000)

Normalmente estes gaseificadores são insensíveis à maioria das propriedades do carvão, tanto que, quase 80% do carvão pode ser pulverizado até uma granulometria abaixo de 200 mesh (44 μm). O pré-tratamento por torrefação facilita o processo de redução granulométrica. Por este motivo, e também para reduzir os custos de transporte de biomassa “in natura”, propõe-se pirolisar previamente a biomassa para sua posterior gaseificação nebulizada. Embora estes processos tenham menor eficiência térmica do que os de leito fixo e fluidizado, o gás resultante apresenta baixas concentrações de alcatrão, hidrocarbonetos mais pesados do que o metano e compostos nitrogenados (SANCHEZ; BEHAINE, 2010).

Na Figura 24 apresenta-se uma avaliação em relação ao grau de desenvolvimento tecnológico e à atratividade dos diferentes tipos de gaseificadores para biomassa. Os gaseificadores de leito fluidizado e os concorrentes são os que se encontram numa melhor posição para a implementação comercial em grande escala para biomassas (LORA; ANDRADE; ARADAS, 2004).

Figura 24 - Desenvolvimento tecnológico e atratividade dos diferentes tipos de gaseificadores (LORA; ANDRADE; ARADAS, 2004).

Para se ter uma idéia da operação de um gaseificador, na Tabela 12 tem-se as principais condições operacionais dos diferentes tipos de gaseificadores, considerando como combustível a biomassa madeira.

Tabela 12 - Condição operacional dos gaseificadores (SALES; ANDRADE; LORA, 2005).

Tipo de gaseificador	Contra-corrente	Concorrente	Fluxo Cruzado	Fluidizado Borbulhante	Fluidizado Circulante
Tipo de combustível	Madeira	Madeira	Madeira	Madeira	Madeira
Poder calorífico (MJ/Nm ³)	4 a 5 (ar)	5 (ar)	-	4,5 a 7,9 (ar), 4 a 6 (ar e vapor) e 5,5-13 (O ₂ e vapor)	4 a 7 (ar)
Agente Gaseificador	Ar, oxigênio ou vapor	Ar, em alguns casos pode-se usar vapor	Ar	Ar, oxigênio ou vapor	Ar, oxigênio ou vapor
Pressão (MPa)	Atmosférica	Atmosférica	Atmosférica	0,1 a 0,35	0,1 a 0,19
Temperatura (°C)	300-1000	300-1000	300-1000	650-950	800-1000
Conteúdo de alcatrão (mg/Nm ³)	35000	500-1000	-	13500	baixo

O gás produzido a partir da gaseificação contém impurezas como voláteis, alcatrão, amônia e ácido cianídrico, dependendo do tipo de tecnologia empregada, que podem causar graves problemas durante a operação dos equipamentos que utilizam esse gás. A Tabela 13 apresenta a composição do gás

de acordo com o gaseificador utilizado, tendo a madeira como combustível, e na Tabela 14, utilizando o carvão como combustível.

Tabela 13 – Características do gás produzido no gaseificador, visando à aplicação em turbinas a gás – combustível madeira (SALES; ANDRADE; LORA, 2005).

Tipo de gaseificador	Agente gaseificador	Composição do Gás de Síntese (vol. %)					PCS (MJ/Nm ³)	Qualidade do Gás	
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂		Alcatrão	Particulados
Leito Fluidizado	Ar	9	14	20	7	50	5,4	Médio	Pobre
Contracorrente	Ar	11	24	9	3	53	5,5	Pobre	Bom
Concorrente	Ar	17	21	13	1	48	5,7	Bom	Médio
Concorrente	O ₂	32	48	15	2	3	10,4	Bom	Bom
Leito arrastado ^(a)	O ₂	37	41	16	4	2	11,0	Bom	Bom
Leito arrastado ^(b)	Ar	25	27	13	2	33	6,4	Bom	Médio

^(a)Pinatti, 2010; ^(b) resultado desse trabalho.

Tabela 14 – Características do gás produzido no gaseificador – combustível carvão (HOFFMANN, 2010)

Tipo de gaseificador	Agente gaseificador	Composição do Gás de Síntese (vol %)					
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O
Shell - leito de arraste	O ₂	29-30	61-63	1	0	4	3
Texaco - leito de arraste	O ₂	27-29	39-43	12-14	0	1	16-19
Siemens - leito de arraste	O ₂	27	64	3	0	2	n.a.
KRW – leito fluidizado	Ar	15	24	6	1	43	n.a.
BGL – leito fixo	O ₂	27-29	53-57	1-2	5-7	3-5	3-4

2.4.3.4 Variáveis da gaseificação

Segundo Kirubakaran et al. (2009), existem variáveis que afetam a gaseificação que podem ser identificadas e quantificadas, tais como:

- Tamanho de partícula: Biomassas de reduzido tamanho apresentam melhor transferência de calor, e a temperatura tende a ser uniforme, resultando em uma reação completa da partícula. No entanto, em materiais que contêm celulose, a reação é melhor controlada em tamanhos menores que 6 cm.
- Forma: Pode ser gaseificada na forma de pó ou em pedaços. Os resíduos orgânicos geralmente são em pó. Costuma-se peletizar este material para redução do volume do gaseificador, mas a peletização consome energia,

reduzindo assim a energia disponível para a queima. Pedacos não maiores que 6 cm são convenientes. Para um melhor rendimento e uniformidade na composição do gás, a biomassa é picada em pedaços na ordem de 2,5 cm, sendo que esta operação unitária também consome energia.

- Estrutura: Quando a biomassa é porosa, a área da superfície específica é alta e a reação é mais rápida porque a difusão do reagente torna-se fácil. Temperatura uniforme mostra que todas as partículas reagiram igualmente e o gás produzido apresenta melhor uniformidade. Em biomassas de poros pequenos a temperatura varia e a reação ocorre do exterior para o interior, não tendo uniformidade no gás produzido.
- Ambiente: Pode ser considerado reativo, quando se utiliza ar ou oxigênio como no processo de gaseificação. Estas quantidades são subestequiométricas para produção de gás. Em ambientes inertes com nitrogênio ou argônio como no processo de pirólise, ocorre a volatilização levando a produção de carvão, óleo e gás.
- Fluxo de gás: Aqui o fluxo pode ser de ar, oxigênio ou gás inerte de forma estática ou contínua. É possível evitar a degradação secundária do carvão para gás passando um fluxo de gás inerte, impedindo a pirólise da biomassa.
- Taxa de aquecimento: A temperatura e taxa de aquecimento determinam o rendimento e a composição do produto obtido. A formação de carvão é minimizada em alta taxa de aquecimento havendo maior rendimento na produção de gás.
- Temperatura: Normalmente utiliza-se temperatura acima e abaixo de 500 °C. Temperaturas acima de 500 °C são para redução do dióxido de carbono em carbono e depois em monóxido de carbono. Em temperaturas menores que 500 °C ocorre a pirólise, em ambiente inerte, aumentando o rendimento de carvão.
- Cinzas: As cinzas contêm minerais que pode agir como catalisadores ou inibidores da reação. A presença de determinados traços de minerais resulta em redução na decomposição térmica da celulose. Óxidos de cobre, zinco e alumínio atuam como catalisadores em temperaturas de 200 a 300 °C. Biomassas que passaram por processos de desmineralização

apresentam maior rendimento na produção de carvão. A presença de sais como cloreto de zinco, cloreto de potássio aumenta a produção de gás reduzindo a fração líquida (KIRUBAKARAN et al., 2009).

Combustíveis que possuem um teor significativo de cinzas, ou seja, material inorgânico que varia de menos de 3 % m/m para mais de 40 % m/m afeta o processo de conversão formando cinzas que precisam ser removidas. O teor de cinzas determina então o projeto da planta e a complexidade das instalações de remoção. As características mais relevantes das cinzas são a temperatura de fusão, a viscosidade da escória e suas propriedades de incrustação.

Dependendo da temperatura de gaseificação, as cinzas são removidas em forma sólida (*dry-ash*) ou líquida (*slag*). Em gaseificadores nos quais a remoção das cinzas ocorre em estado líquido (chamados de *slagging gasifiers*), as cinzas correm pela parede do reator para baixo e saem do reator em forma fundida. Neste caso, a viscosidade da escória é uma característica determinante; a escória precisa ser mantida em condições que permitam a fluidez da corrente. Em reatores *dry ash*, as cinzas são mantidas em estado sólido e precisam ser removidas por instalações de remoção de partículas (HOFFMANN, 2010).

2.5 EFEITO DOS METAIS ALCALINOS, ENXOFRE E CLORETOS NO SINGÁS

Gabra, et al. (2001) citam em seu trabalho que as turbinas a gás são geralmente designadas para trabalhar com combustíveis limpos, tal como gás natural e petróleo leve.

Para utilização do singás em motores as especificações referentes aos metais alcalinos e compostos sulfurados não são rígidas. No entanto as especificações do gás para uso em turbinas a gás e síntese de metanol exigem baixos teores de metais alcalinos, compostos de enxofre e cloreto, conforme apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 – Limites desejáveis por aplicação do gás. Adaptada de GURGEL, 2008.

Parâmetros	Unidade	Motores	Turbinas a gás	Síntese do metanol
Poder calorífico	MJ/Nm ³	n.e.	4-6	n.e.
Temperatura máxima	°C	Baixa	450-600	n.e.
Partículas	mg/Nm ³	< 50	< 30	< 200
Tamanho da partícula	µm	< 10	< 5	n.e.
Alcatrão	mg/Nm ³	< 100	0 ou vapor	< 0,1
Metais alcalinos	ppb	n.e.	20-1000	n.e.
NH ₃	mg/Nm ³	n.l.	n.l.	< 0,1
HCl	mg/Nm ³	n.e.	< 1	< 0,1
Compostos sulfurados (H ₂ S; COS)	mg/Nm ³	n.e.	< 1	< 1
CO ₂	% vol	n.l.	n.l.	< 12

n.e.: não especificado; n.l.: não limitante

Os fabricantes de turbinas a gás estabelecem certas especificações para os combustíveis serem queimados em turbinas. Como exemplos, pode se citar o tamanho máximo de partículas, a concentração de contaminantes como o enxofre, além de limites de concentrações de sódio, potássio e cloretos nos gases dos combustíveis. As partículas podem causar problemas de corrosão-erosão. A presença de sódio, potássio, enxofre e silício em altas temperaturas (acima de 600°C) pode levar à formação de sulfatos (Na₂SO₄ e K₂SO₄) e álcalis (Na₂O e K₂O). A literatura científica cita os sulfatos como responsáveis pela “quebra” da resistência à corrosão das superligas, e os álcalis e sílica como formadores de uma camada vítrea sobre as superfícies metálicas, levando à perda de eficiência térmica. (MILES et al., 1995)

Oakey; Simms; Kilgallon (2004) também comentam que o singás obtido da gaseificação pode causar corrosão a quente ou erosão nas palhetas da turbina a gás podendo ser limitante para sua vida. Os gases derivados de combustíveis sólidos podem causar ou dano de erosão ou deposição, em função do particulado, causando um aumento na manutenção e custo do equipamento.

Existem na Europa e Estados Unidos várias plantas piloto de pesquisa para desenvolver métodos para produzir um gás limpo oriundo da gaseificação de biomassa, para turbinas a gás. A maioria destes projetos está utilizando gaseificadores de leito fluidizado, incluindo uma limpeza de gás extensa, levando a um alto investimento de capital (GABRA et al., 2001).

O efeito dos metais alcalinos, cloretos e sulfatos é muito estudado em processo de combustão em caldeiras a biomassa. Miles et al (1995), estudaram

os depósitos de alcalinos em caldeiras a biomassa para geração de energia. Muitas plantas com caldeira para geração de energia utilizavam várias técnicas para prevenir e remover os depósitos de alcalinos, incluindo gerenciamento de combustível, controle e limpeza da caldeira com ou sem aditivos, mas não tiveram sucesso. Os autores apontam vários benefícios que seriam alcançados com a redução da formação de *fouling*^a e *slagging*^b, tais como: redução de custos com manutenção e falhas da caldeira, melhoria na eficiência de produção de vapor, menor consumo de combustível (biomassa) e redução da corrosão (MILES et al., 1995).

Baxter (1995), também verificou que algumas caldeiras alimentadas com determinados combustíveis de biomassa lenhosa podem ser uma opção viável, para a geração de energia elétrica. O comportamento do material inorgânico nos combustíveis é um dos maiores desafios para a queima da grande variedade de combustíveis de biomassa disponível para combustão. Depósitos de cinzas e interações entre as cinzas podem causar incrustação e corrosão levando a perda de material interno da caldeira aumentando significativamente os custos de manutenção.

Entre os elementos químicos que compõem a biomassa, os de interesse no estudo da formação dos depósitos de cinzas são: potássio, sódio, magnésio, cálcio, alumínio, titânio, cloro, enxofre, silício, fósforo, carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. O potássio pode existir na biomassa tanto como composto inorgânico como orgânico. Segundo Baxter (1994), uma substancial fração (15-40%) do potássio volatiliza durante a combustão como espécies orgânicas ou como o próprio metal, que em seguida é rapidamente submetido a reação química. Se o combustível ou o ar usado como comburente na queima possuir cloro, o potássio provavelmente reage e forma o sal cloreto de potássio (KCl). Sem a presença de cloro, hidróxido de potássio (KOH) ou alternativamente óxido de potássio (K_2O), sulfato (K_2SO_4) ou carbonato (K_2CO_3) podem ser formados (MILES et al., 1995). De um modo geral, metais alcalinos, enxofre e cloro reagem e vaporizam durante a combustão e em seguida condensam como sulfatos e

^a Fouling – Borra que ocorre em superfícies de tubos trocadores de calor de caldeiras queimando biomassas (Miles et al., 1995).

^b Slagging – Escória que ocorre especialmente em paredes refratárias em altas temperaturas. Composta principalmente por areia e cinzas fundidas (Miles et al., 1995).

cloretos nas partículas de cinzas volantes (*fly ash*) ou como depósitos (*bottom ash*) em superfícies de equipamentos industriais como os trocadores de calor (MILES et al., 1995). Nas biomassas os elementos alumínio, silício e titânio ocorrem principalmente na forma de seus óxidos (Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2), sendo a sílica o componente dominante. Como esses óxidos têm baixa pressão de vapor, eles apresentam pouca tendência a vaporizar e, conseqüentemente, tendem a aparecer nas cinzas de combustão da biomassa. O papel do fósforo não está bem caracterizado durante a combustão de biomassa. O nitrogênio é parcialmente convertido em NH_3 e HCN e depois a NO_x (MILES et al., 1995).

A Tabela 16 apresenta a composição química das cinzas de alguns biocombustíveis.

Como pode ser visto, a composição química quantitativa das cinzas de combustão de biomassa é extremamente variada, dependendo muito do tipo de biomassa queimada. Os metais alcalinos, principalmente potássio e sódio, na forma de óxido, hidróxido podem formar com a sílica (SiO_2) compostos ou misturas de baixo ponto de fusão e algumas biomassas como, por exemplo, a palha de arroz, possuem conteúdo de álcalis e sílica em proporções relativamente altas, que podem promover a formação de misturas de baixo ponto de fusão.

Tabela 16 – Composição química das cinzas de alguns biocombustíveis

Combustível	Eucalipto (a)	Madeira Urbana (b)	Palha de Arroz (b)	Bagaço de cana seco (b)
% de cinzas	0,39	5,54	18,67	2,44
% de cloro	-	0,06	0,58	-
PCI (kJ/kg)	10,92	18,46	18,91	19,86
Composição (%m/m)				
SiO_2	< 6,6	55,12	74,67	46,61
Al_2O_3	2,44	12,49	1,04	17,69
TiO_2	-	0,72	0,09	2,63
Fe_2O_3	0,37	4,51	0,85	14,14
CaO	20,20	13,53	3,01	4,47
MgO	6,85	2,93	1,75	3,33
Na_2O	4,87	3,19	0,96	0,79
K_2O	12,43	4,78	12,30	4,15
SO_3	10,82	1,92	1,24	2,08
P_2O_5	10,05	0,88	1,41	2,72
CO_2	-	-	-	-
Não determinados	24,68	-0,07	13,89	1,39
Total	100	100	100	100

Fonte: (a) Pinatti et al., 1999; (b) Miles et al., 1995.

A quantidade de potássio é um importante indicativo potencial de fusão das cinzas e deposição das cinzas através da vaporização e condensação. O potássio é transformado durante a combustão e combina com outros elementos tais como cloro, enxofre e sílica (MILES et. al.; 1995).

O potássio e sódio na forma de metais alcalinos, hidróxidos e compostos orgânicos podem formar compostos com silicatos de baixo ponto de fusão.

A Figura 25 apresenta o diagrama de fases de equilíbrio do sistema K_2O - SiO_2 , que é um dos mais importantes no estudo do início da fusão das cinzas e mostra o ponto de fusão de várias misturas, entre óxido de potássio (K_2O) e sílica (SiO_2). O ponto de fusão da sílica (SiO_2) é cerca de $1700^\circ C$, porém uma mistura com 32%*m/m* de K_2O e 68%*m/m* de SiO_2 tem ponto de fusão igual a $769^\circ C$ e outra mistura com 54%*m/m* de K_2O e 46%*m/m* de SiO_2 tem ponto de fusão igual a $780^\circ C$ conforme identificadas na figura (MILES et al., 1995). Estes pontos são definidos como ponto eutético, ou seja, é o ponto mais baixo de fusão de dois ou mais materiais que, individualmente, se fundem em temperatura mais elevada do que quando misturados.

Figura 25 – Diagrama de fases de equilíbrio para o sistema K_2O - SiO_2 (LEVIN et al., 1974).

As misturas que se encontram dentro da faixa de 25%*m/m* a 35%*m/m* de álcalis (K_2O+Na_2O) em relação à sílica (SiO_2) são encontradas em muitas cinzas resultantes da queima de biomassas (MILES et al., 1995). Isto implica que, dependendo da temperatura de combustão da biomassa, e da composição química das cinzas, elas podem fundir, formando, posteriormente, um material vítreo sobre a superfície das ligas. No anexo A é apresentada a temperatura de fusão dos minerais presentes em biomassa.

É importante lembrar que as fases apresentadas nos diagramas de fases alcançam o equilíbrio por difusão após várias horas ou dias. Os processos de combustão são rápidos e os componentes das cinzas de biomassa não reagem até ~ 850 °C, isto é, cerca de 80 °C acima do ponto eutético a 769 °C.

Bagaço, pontas e palhas, com origem na cana-de-açúcar, que têm elevados teores de sílica e potássio, exibem diferentes tendências à formação de depósitos do tipo *fouling*, quando queimados. Dentre os resultados encontrados por Miles et al., (1995) merece atenção pela indústria de geração de energia a observação em relação ao bagaço de cana. Eles observaram que a combustão de bagaço da cana-de-açúcar exibe menores problemas de formação de *fouling* e *slagging* quando comparados com outras biomassas, porque os alcalinos (K_2O+Na_2O) e cloretos são lixiviados durante o processo de extração do açúcar. Isto confirma que um processo de lixiviação, como o que ocorre na pré-hidrólise aqui proposta produz uma biomassa com menor teor de alcalinos, abrindo a perspectiva de queima de combustíveis derivados de biomassa assim tratada, em turbinas a gás.

Dos elementos alcalinos e alcalinos terrosos que ocorrem na biomassa, na forma de compostos orgânicos e compostos inorgânicos, uma parte deles é solúvel em água e em meio ácido (Miles et al., 1995). Portanto, o teor de sódio e potássio em biomassas pode ser reduzido pela pré-hidrólise e pela lavagem da celulignina com água deionizada. Os óxidos Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 são insolúveis em água e em solução ácida diluída, e a sílica, principalmente, permanece insolúvel, mesmo após pré-hidrólise. Assim, a pré-hidrólise aplicada à biomassa leva à redução do teor de álcalis (K_2O+Na_2O) em relação à sílica (SiO_2) deslocando o ponto de fusão da cinza de combustão para próximo do eixo de 100% de sílica (Figura 25) com ponto de fusão próximo a 1700 °C. Consequentemente, em

turbinas a gás queimando gás de síntese obtido de celulignina, e operando em temperaturas acima da temperatura de formação de depósitos vítreos contendo potássio e sódio, dificulta a corrosão nas ligas de que são feitas as partes das turbinas.

Thy (1999) estudou as cinzas de mistura de madeira comercial após a combustão e constatou que elas possuem uma ampla faixa de variação composicional devido à mistura com o solo. Cinzas compostas de silicatos aglomeram e sinterizam nas fornalhas para formar escórias. Particulados e vapores de potássio transportados para as partes mais frias da caldeira reagem com outros componentes dos gases e particulados refratários dos gases de combustão formando depósitos de sulfato de potássio, carbonatos, hidróxidos e cloretos. A natureza da fase condensada dita a severidade do depósito de pó, a tenacidade do depósito sólido e a facilidade de sua remoção.

A Figura 26 mostra o excesso de K_2O e SiO_2 para cinzas de madeira combustível plotado contra o teor de SiO_2 da cinzas de madeira usada como combustível. O potássio é dominante particionado para a fase vapor, enquanto se assume que o silício está sob a forma de sílica. As implicações são que cinzas da madeira usada como combustível com menos de 47% de SiO_2 podem aumentar significativamente a volatilização do potássio (THY, 1999).

Figura 26 – Comportamento da volatilização do K_2O contra o teor de SiO_2 da cinza de madeira (THY, 1999).

A perda de metais alcalinos na escória de biomassa fundida (madeira e palha de arroz) é relacionada com a extensão de polimerização do fundido. Cinzas fundidas de palha de arroz são dominadas por uma rede polimerizada de Si e Al tetraédricos que acomodam metais alcalinos e alcalinos terrosos. Em contraste, cinzas fundidas de madeira são dominadas por uma rede despolimerizada mantidas por elementos alcalinos (Mg, Ca) carregados. Essa rede despolimerizada é incapaz de acomodar íons de potássio e sódio em larga escala, explicando sua perda preferencial nas cinzas da madeira em relação à palha de arroz. Embora a cinza da palha de arroz retenha potássio e sódio, o baixo ponto de fusão impede o seu uso em termoelétricas. SO_3^- e Cl^- são perdidos rapidamente pelas duas cinzas. Volatilização do potássio, sódio acontecem através de reações de desidratação como hidróxidos (KOH) ou sublimação de haletos (KCl). A dissociação de sulfatos (K_2SO_4) e carbonatos (K_2CO_3) libera SO_2 e CO_2 , ficando o potássio no sólido (THY, 2000).

Thy (2006) também estudou a mistura de palha de arroz com madeira para redução da volatilização do potássio durante o processo de queima e observou que ocorre volatilização do potássio com misturas menores que 30% de palha de arroz.

A sulfetação é um processo de corrosão que ocorre em ambientes de combustão e pode tornar-se ainda mais acelerada pela presença de contaminantes tais como sódio, potássio e cloretos, que reagem entre si ou com o enxofre durante a combustão, para formar vapores de sais. Estes vapores podem, então, condensar sobre a superfície das ligas metálicas, quando em serviço, resultando em um modo acelerado de sulfetação. Estas formas de corrosão ocorrem em turbinas a gás e em caldeiras que queimam combustíveis fósseis e são conhecidas, respectivamente, por corrosão a quente e corrosão por cinzas de combustíveis (SILVA, 1999).

A corrosão a quente é geralmente definida como uma oxidação acelerada dos materiais estruturais por uma camada fina de sal fundido. Esta corrosão ocorre na presença de sulfetos precipitados na presença de sais condensados compostos de sulfatos de elementos alcalinos. A corrosão de componentes de turbinas a gás depende da composição e do acúmulo destes depósitos. A temperatura é o fator predominante na corrosão a quente, que pode ocorrer em

altas temperaturas (*“High-Temperature Hot Corrosion – HTHC”*); é normalmente observada na faixa de temperatura entre 825 e 950°C, para as quais o filme do sal Na_2SO_4 está na forma líquida (ponto de fusão de 884°C). No caso de biomassa como combustível, o filme é de K_2SO_4 (ponto de fusão de 1069°C). O Na_2SO_4 é predominante nos depósitos encontrados em turbinas a gás operando com combustível de origem fóssil. Na combustão com combustível fóssil, o enxofre é uma das principais impurezas presentes, pois quando a combustão acontece com excesso de ar, para garantir a combustão completa, o enxofre presente no combustível reage com o oxigênio e forma o dióxido de enxofre (SO_2) e trióxido de enxofre (SO_3). Em ambientes redutores ou com baixo teor de oxigênio, o enxofre pode ser encontrado na forma de S_2 ou ainda como H_2S (SILVA, 1999).

A corrosão a quente também é observada em temperaturas relativamente baixas, principalmente dentro da faixa de temperatura 650°C a 800°C. Esta forma de corrosão a quente geralmente ocorre devido à formação de misturas eutéticas de baixo ponto de fusão, como por exemplo, entre o sulfato de sódio (Na_2SO_4) e sulfato de níquel (NiSO_4) em superligas de níquel (SILVA, 1999).

Em se tratando de um gás de síntese obtido de biomassa, há que se considerar a presença de K^+ e Na^+ , ao contrário do que ocorre no gás natural, por exemplo. O pré-tratamento da biomassa é catalisado pelo H_2SO_4 , o que aumenta o teor de enxofre no combustível celulignina. Assim, para obter o singás a partir da celulignina, é necessário controlar os teores dos metais alcalinos, enxofre e cloreto ao longo de todo o processamento da biomassa e do tratamento do singás para que as especificações para uso em turbinas a gás possam ser atingidas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS:

A biomassa considerada neste trabalho foi a madeira de *E. grandis* com idade de 18 anos, sem casca, picada em cavacos de $5 \times 10 \text{ mm}^2$, proveniente do Departamento de Engenharia de Materiais de Lorena – DEMAR – EEL – USP. O eucalipto, após o corte, foi descascado para evitar os altos teores de K^+ que se concentram na casca.

Neste trabalho definiu-se o termo limpeza da biomassa como uma sequência de tratamentos que deverão diminuir os teores de K^+ , Na^+ , enxofre total e Cl^- em todas as etapas de preparação do combustível celulignina para que o singás dela produzido possa ser utilizado também em turbinas a gás.

O primeiro estágio para limpeza da biomassa ocorre no processo de pré-hidrólise ácida. Nesta etapa acontece a digestão da hemicelulose e o K^+ , Na^+ , Cl^- e enxofre total são lixiviados para a fração líquida denominada pré-hidrolisado. A celulignina segue para moagem a úmido, segundo estágio de limpeza. No segundo estágio de limpeza da celulignina adotou-se tratamento de moagem a úmido semelhante ao processo utilizado em hidrometalurgia para tratamento de minérios. O terceiro estágio de limpeza da celulignina ocorre na gaseificação da celulignina.

No diagrama a seguir (Figura 27) estão esquematizadas todas as atividades referentes à metodologia empregada, pontos de coletas de amostras e caracterização química a ser realizada.

Figura 27 – Diagrama esquemático das etapas experimentais do trabalho

3.1 PRÉ-HIDRÓLISE ÁCIDA

As reações de pré-hidrólise ácida da biomassa foram realizadas no reator piloto (Figura 28) da RM - Materiais Refratários Ltda, atual SENERGEN Energia Renovável S.A., Lorena - SP, empresa que dá suporte aos projetos de pesquisa e desenvolvimento do PROBEM[®]. É um reator de pequeno porte, com volume de reação de 1,1 m³ e capacidade de reação de até 250 kg de biomassa seca por batelada.

Figura 28 - Reator piloto de pré-hidrólise ácida (RM, 1998)

Foram realizadas três reações de pré-hidrólise ácida de 320 kg de biomassa com 27% de umidade em cada reação, massa esta equivalente a 233 kg de biomassa seca, mantendo os mesmos procedimentos descritos nos trabalhos desenvolvidos pela empresa RM, conforme item 2.4.2., procurando garantir o máximo de produção de combustível em relação à fração líquida e ao mesmo tempo evitando a formação de inibidores, furfural e hidroximetilfurfural, pela degradação dos açúcares.

As condições experimentais do processo de pré-hidrólise ácida do *E. grandis* foram de 0,7 MPa e 160 °C. Considerando a produção de celulignina de 65%, tem-se 130 kg do combustível catalítico, por batelada. A celulignina obtida em cada reação foi homogeneizada totalizando numa massa de 390 kg. Desse total, retirou-se porções de 5 kg para realização dos testes de moagem a úmido.

3.2 PROCESSOS DE LIXIVIAÇÃO AQUOSA VIA MOAGEM A ÚMIDO

O segundo estágio de limpeza foi a moagem a úmido. Para este estágio optou-se em trabalhar com moinho de martelos por ser um equipamento de alto impacto com a função de redução do tamanho de partícula. A partícula fica batendo na parte interna do moinho, ao mesmo tempo que recebe um fluxo de água deionizada até que tenha tamanho inferior ao da peneira. Este efeito de impacto pode ajudar a saída dos inorgânicos da biomassa.

Para verificar a eficiência da moagem a úmido, diferentes sequências de tratamentos foram testadas conforme apresentados na Figura 29. A Figura 30 mostra um esquema da parte interna do moinho de martelos.

Figura 29 – Diagrama de execução dos ensaios de moagem a úmido.

Figura 30 - Esquema da parte interna do moinho de martelos.

3.2.1 Moagem a úmido em moinho de martelos com alimentação manual (1º Ensaio)

Na moagem a úmido foi utilizado moinho de martelos, marca Tigre nº 9030 tipo C7 (Figura 31), dotado de peneira com abertura de 3 mm para classificação das partículas da celulignina após a pré-hidrólise. A celulignina úmida é alimentada manualmente no moinho, juntamente com a adição de água desmineralizada na forma de chuveiro, tomando-se o cuidado para que a alimentação fosse de forma uniforme juntamente com a água.

Figura 31 – Moinho de martelos utilizado nos ensaios de moagem a úmido;

Em todos os ensaios de moagem a úmido utilizou-se água deionizada, cujos teores de K^+ , Na^+ e Cl^- estão mostrados na Tabela 17.

Tabela 17 – Análise da água deionizada utilizada nos ensaios de moagem a úmido.

Parâmetro	Resultado (mg.L ⁻¹)
Cloreto (Cl ⁻)	3,0
Sódio (Na ⁺)	0,1
Potássio (K ⁺)	0,1

Foram avaliadas três razões líquido/sólido L/S=7,5; 12 e 18. A adição de água foi medida por hidrômetro e conferida pelo balanço de massa. A celulignina após a moagem por impacto fica retida em um saco de tecido e a água é armazenada em tanque para posterior tratamento. O contato da celulignina com a água ocorre somente durante a etapa de moagem. Após moagem a úmido a celulignina foi prensada até 2 toneladas reduzindo o teor de umidade da ordem de 80% para 63% reduzindo assim o tempo de secagem na estufa. Foi realizada a

análise química nas amostras de celulignina após lavagem a úmido, celulignina após pré-hidrólise e da madeira bruta utilizada em cada ensaio. Estas duas últimas foram moídas a seco para que não ocorresse lixiviação dos alcalinos, enxofre e cloretos (Figura 29 – 1º Ensaio).

Nos primeiros ensaios de moagem a úmido em moinho de martelos, descrito anteriormente, a alimentação foi realizada manualmente, pois não se dispunha de outro equipamento para alimentação da biomassa.

3.2.2 Moagem a úmido sequencial em moinho de martelos com alimentação manual (2º Ensaio):

Neste teste, a moagem a úmido foi utilizada em moinho de martelos com alimentação manual, marca Tigre nº 9030 tipo C7, semelhante ao 1º Ensaio do esquema apresentado na Figura 29, classificando em peneira de 3 mm e utilizando o mesmo lote na segunda etapa de moagem de maneira sequencial, classificando em peneira de 1 mm. Foram avaliadas duas razões L/S de 12 na primeira moagem e mais 12 partes de água na segunda moagem totalizando na razão L/S total = 24. Após moagem a úmido da celulignina o procedimento realizado após descarga é o mesmo descrito no 1º Ensaio.

O objetivo do ensaio sequencial foi verificar o comportamento da lixiviação dos metais alcalinos, enxofre total e cloreto em duas etapas, mesmo utilizando um maior volume de água.

3.2.3 Moagem a úmido em moinho de martelos com alimentação automática (3º Ensaio)

Neste teste, a moagem a úmido foi realizada em moinho de martelos, marca Tigre nº 9030 tipo C7, semelhante ao descrito no 1º Ensaio (Figura 29), com a diferença de que a alimentação da celulignina foi realizada por dosadores automáticos. A moagem também foi realizada em um só passe no moinho

utilizando peneira de 3 mm para classificação das partículas da celulignina após a pré-hidrólise ácida. Objetivou-se com este ensaio ter um controle do parâmetro razão L/S em todo o decorrer do teste de lavagem a úmido.

Realizou-se o teste com dois tipos de dosadores automáticos, sendo um deles um dosador vibratório, marca NTG, modelo TV250 com acionamento eletromagnético e comando eletrônico de vibração e o outro uma ensacadeira tipo rosca parafuso com diâmetro de 72 mm da marca NIPPON, modelo 301/S (Figura 32). Em ambos havia controle eletrônico de dosagem de escoamento da celulignina.

Dosador vibratório

Ensacadeira tipo rosca

Figura 32 – Tipo de dosadores automáticos utilizados na alimentação da celulignina no moinho de martelos

A celulignina úmida foi alimentada com dosador automático no moinho juntamente com a adição de água desmineralizada na forma de chuveiro (Figura 33). A vazão de água foi medida por fluxômetro e conferida pelo balanço de massa.

Foi realizado um ensaio na razão líquido/sólido de 7,5 para comparação com a alimentação manual e 15 ensaios na razão líquido/sólido de 12. O motivo destes 15 ensaios foi produzir amostra suficiente para o ensaio posterior de gaseificação da celulignina.

A celulignina foi alimentada no moinho com adição de água desmineralizada na forma de chuveiro. Trabalhou-se com cargas independentes, utilizando uma carga nova a cada ensaio.

Figura 33 – Moagem a úmido com alimentação automática

Após moagem a úmido a celulignina foi prensada até 2 toneladas reduzindo o teor de umidade da ordem de 80% para 63% reduzindo assim o tempo de secagem na estufa. Foi realizada a análise química nas amostras de celulignina após lavagem a úmido.

3.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E QUÍMICAS:

3.3.1 Preparação das amostras para análise

Para a realização dos ensaios físicos e químicos as amostras de madeira em cavacos foram quarteadas e homogeneizadas até a quantidade desejada para análises (NBR 10007, ABNT 2004). Em seguida foram moídas em pequenas porções para que não ocorresse aquecimento e alteração nas características do material, de tal forma que 90-95% da amostra moída ficasse entre 0,250 a 0,177 mm (60-80 *mesh*). As amostras de celulignina também foram quarteadas e homogeneizadas conforme a NBR 10007 (ABNT 2004).

3.3.2 Caracterização química

A caracterização química das amostras foi um dos pontos críticos no presente trabalho pois a partir dos resultados de análise foram feitas as decisões sobre a melhor razão líquido / sólido para redução dos inorgânicos na celulignina a ser utilizada como combustível. Neste trabalho foram realizadas as seguintes análises:

3.3.2.1 Análise química

As análises químicas de madeira bruta do *E. grandis*, celulignina e carvão da celulignina na forma de pó, material gerado no processo de obtenção do singás, foram realizadas por laboratórios especializados, sendo elas:

- Espectrofotometria de absorção atômica (potássio e sódio); por colorimetria/turbidimetria de sulfato de bário (enxofre total, que neste trabalho está identificado com (S)) e titulometria (cloretos) no Laboratório de Ecologia Aplicada do Departamento de Ciências Florestais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ (2009).

- Espectrometria de fluorescência de raios X, no equipamento Minipal 4/PANalytical do Departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP. As análises foram realizadas na forma de pó solto nas amostras na forma de cinzas da celulignina do *E. grandis* e no material particulado retido no ciclone após gaseificação da celulignina (carvão da celulignina). As cinzas foram obtidas por calcinação a 600 °C em forno mufla durante 6 horas.

3.3.3 Caracterização microestrutural

Realizou-se a caracterização microestrutural com a finalidade de acompanhar as alterações ocorridas nos materiais após as etapas de pré-hidrólise ácida, moagem a úmido e gaseificação.

3.3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de madeira bruta do *E. grandis* em cavacos, celulignina e carvão da celulignina em cavacos e em pó, foram analisadas por micrografia eletrônica de varredura – MEV, em aparelho da marca LEO 1450 VP, no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP – Lorena.

As amostras foram depositadas, na forma de cavaco e em pó, sobre fita de carbono e metalizadas com ouro para garantir a condução dos elétrons para melhor contraste da imagem.

3.3.3.2 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um sistema Rich-Seifert existente no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP – Lorena, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ e fazendo-se a varredura de raios X com ângulo 2θ variando de 5° a 70° . As amostras estavam na forma de pó e foram compactadas para análise.

Esta análise possibilita verificar a presença de compostos nas amostras de interesse. Com os dados obtidos no difratogramas utilizou-se o programa X Pert High Score Plus do Departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP – Lorena para identificação dos compostos.

3.3.4 Determinação do teor de umidade e cinzas

Os teores de umidade e cinzas nas amostras de madeira bruta e celulignina foram determinados conforme (BROWNING, 1967). Os cadinhos de porcelana foram pesados em balança analítica, anotando-se os pesos (P1). Para a pesagem dos cadinhos e das amostras foi utilizada Balança Analítica da Shimadzu TYPE LS-6 com capacidade máxima de $(120 \pm 0,0001)\text{g}$. Lotes de

300 g de cada amostra foram quarteados e homogeneizados (NBR 10007, ABNT 2004) e alíquotas de $(10,0000 \pm 0,0001)$ g foram utilizadas para determinação do teor de umidade e cinzas (P2). Os cadinhos foram colocados em estufa a 105°C até peso constante e levados tampados ao dessecador para evitar absorção de ar, até atingir a temperatura ambiente (P3). O teor de umidade foi calculado como:

$$\text{Teor de Umidade (\%)} = \frac{(P2 - P1) - (P3 - P1)}{(P2 - P1)} \times 100$$

P1 = peso do cadinho vazio (g); P2 = peso do cadinho com a amostra úmida (g);

P3 = peso do cadinho com a amostra seca (g)

Para a determinação do teor de cinzas utilizou-se a mesma amostra na qual já havia sido determinado o teor de umidade. Pesou-se cada cadinho com a amostra seca (P3) e este foi calcinado em mufla a 550°C por 6 horas (BROWNING, 1967). Os cadinhos foram removidos da mufla, tampados e resfriados em dessecador até temperatura ambiente, e posteriormente pesados (P4). O teor de cinzas foi calculado como:

$$\text{Teor de Cinzas (\%)} = \frac{(P4 - P1)}{(P3 - P1)} \times 100$$

P1 = peso do cadinho vazio (g)

P3 = peso do cadinho + amostra seca (g)

P4 = peso do cadinho + amostra na forma de cinzas (g)

3.3.5 Análise imediata, elementar e poder calorífico da biomassa bruta e tratada.

As análises elementar e imediata fornecem informações importantes para a caracterizar combustíveis e constituem a base para dimensionar os processos de combustão, tais como cálculo dos volumes de ar, gases e entalpia, determinando o poder calorífico do combustível.

As análises elementar, imediata e do poder calorífico foram realizadas pelo LACOL – Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes do Instituto Nacional de

Tecnologia (INT), Rio de Janeiro. Na Tabela 18 estão apresentadas as normas utilizadas para essas determinações.

Tabela 18 – Listagem das análises realizadas em combustíveis.

Análise Imediata (%m/m)	Norma	Análise Elementar (%m/m)	Norma
Preparo da amostra	NBR-8292	Teor de carbono,	ASTM D-5373
Umidade total	NBR-8293	Hidrogênio e nitrogênio	
Umidade de análise	NBR-8293	Teor de oxigênio	calculado
Matéria volátil	NBR-8290	Teor de enxofre	ASTM D-4239
Teor de cinzas	NBR-8289		
Teor de carbono fixo	NBR-8299		
Poder calorífico superior e inferior (MJ/kg)			ASTM D-1989

Obs.: * O teor de oxigênio é determinado através do seguinte cálculo:

Teor de oxigênio (%) = $100 - (\text{umidade} + \text{cinza} + C + H + N + S)$

3.4 GASEIFICAÇÃO

O teste de gaseificação da celulignina em gaseificador de leito arrastado foi realizado na RM – Materiais Refratários Ltda. A celulignina, após secagem até teor de umidade de 12%, foi estocada em saco de 200 kg. Para utilização no gaseificador, frações de 30 kg de celulignina foram moídas em moinho de martelos em peneira de 0,3 mm e peneiradas, para que o tamanho de partículas fossem inferior a 100 μm (150 mesh). Este tamanho de partícula é necessário por se estar utilizando gaseificador de leito arrastado, conforme mencionado por Sanches e Behaine (2010). Após a etapa de moagem a úmido e secagem em estufa, a celulignina finalizou com teor de umidade na ordem de 3,6%. Após etapa de moagem, a celulignina foi enviada para um tanque que possui uma base vibrante com uma válvula rotativa que controla a taxa de alimentação da celulignina no gaseificador na proporção $\text{O}_2/\text{celulignina} = 0,53 \text{ kg de ar / kg de celulignina}$, com 3,57 % de umidade.

A Figura 34 apresenta um esquema do teste de gaseificação realizado, com os pontos de coleta de amostras.

Figura 34 – Esquema do teste de gaseificação da celulignina

Introduziu-se na câmara de gaseificação pelos orifícios do queimador, oxigênio técnico na proporção de 0,1 kg de oxigênio / kg de celulignina. O fluxo de oxigênio misturou-se com a celulignina arrastada com ar, ocorrendo então a ignição dada pelos micromaçaricos de gás liquefeito de petróleo - GLP. Após a ignição, iniciou-se o processo de gaseificação da celulignina mantendo a temperatura na câmara por volta de 650 °C. O singás formado na câmara passa pelo canal e chegou ao ciclone, onde parte do material particulado fica retido. O fluxo de gás passou por um trocador de calor (gás/água) reduzindo sua temperatura de 450 °C para 150 °C e seguiu para a chaminé. Na instalação da RM não se dispunha de filtro de mangas para reter os particulados que passaram pelo ciclone promovendo sequencialmente a limpeza do gás. Em uma instalação apropriada, prevê-se a injeção da celulignina também com oxigênio técnico na proporção de 0,4 kg de oxigênio / kg de celulignina úmida mantendo a temperatura na câmara na ordem de 420 °C.

O objetivo do ensaio no gaseificador foi verificar a qualidade do singás obtido quanto aos teores de K⁺, Na⁺, Cl⁻, enxofre total e material particulado. Estando este gás com teores de potássio mais sódio da ordem de 20 a 1000 ppb (GURGEL, 2008 e SYRED et al., 2004), enxofre e cloretos inferior a 1 mg/Nm³ e nível de particulados inferior a 30 ppm (GURGEL, 2008), pode-se utilizá-lo como substituto de gás natural.

Para uma melhor compreensão do aspecto físico dos materiais envolvidos nesse trabalho, na Figura 35 tem-se uma foto ilustrativa da biomassa bruta - *E. grandis*, biomassa tratada - celulignina do *E. grandis* em cavaco e em pó e do carvão retido no ciclone após ensaio de gaseificação.

Figura 35 – Fotos dos materiais estudados neste trabalho

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA CELULIGNINA OBTIDA POR PRÉ-HIDRÓLISE ÁCIDA DE *E. grandis*

A madeira bruta da espécie de *E. grandis* foi recebida sem casca já em cavacos com tamanhos aproximados de 5x10 mm². Foram feitas três reações de pré-hidrólise ácida para obtenção da celulignina que foi homogeneizada e utilizada nos ensaios de moagem a úmido. A Tabela 19 apresenta os dados das reações e a Figura 36 mostra o descarregamento da celulignina do reator piloto da RM – Materiais Refratários Ltda.

Tabela 19 - Dados das reações de pré-hidrolise ácida do *E. grandis*.

Dados	Código da reação:	050109-1	240409-1	060809-1	Média e desvio padrão
Insumos					
Madeira úmida (kg/reação)		323	317	291	
Madeira seca (kg/reação)		238	232	207	
Teor de umidade da madeira (%) (n=3)		26	27	29	27 ± 1
Teor de cinzas da madeira (%) (n=3)		0,38	0,32	0,32	0,34 ± 0,1
Água para solução ácida (kg/reação)		400	400	400	
Ácido - H ₂ SO ₄ comercial (kg/reação)		3,5	3,5	3,5	
Massa de H ₂ SO ₄ /massa seca (%)		1,47	1,51	1,69	
Tempo de aquecimento + reação (min)		50	50	50	
Temperatura (°C)		168	170	170	169 ± 1,1
Vapor consumido/massa seca (kg vapor/kg mad.)		0,87	1,27	1,13	
Produtos					
Pré-hidrolisado (kg/reação)		385	395	320	
Teor de Brix % e (pH)		7,8 (1,4)	7,2 (1,0)	9,0 (1,3)	
Celulignina úmida (kg/reação)		448	485	468	
Celulignina seca (kg/reação)		151	164	135	
Teor de umidade (%) (n=3)		66	66	71	68 ± 3
Teor de cinzas (%) (n=3)		0,27	0,22	0,31	0,26 ± 0,1
Conversão de madeira seca em celulignina (%)		63	71	65	66 ± 4
Conversão açúcar total (%)		37	29	35	34 ± 4

n = número de réplicas

A razão L/S utilizada no processo de pré-hidrólise ácida é dada pela massa de vapor/massa de madeira seca, pois as outras águas utilizadas são tratadas e reutilizadas dentro da própria refinaria de biomassa. A única água de consumo é o vapor.

Figura 36 – Descarregamento da celulignina de *E. grandis*.

As reações de pré-hidrólise realizadas com cavacos de $5 \times 10 \text{ mm}^2$ do *E. grandis* apresentaram um rendimento de celulignina na ordem de 66% em massa, não mantendo o desejável de 80% para atingir o rendimento em combustível celulignina e consequentemente em energia. Isto pode ser justificado devido ao reduzido tamanho dos cavacos nas cargas, promovendo uma digestão maior da madeira durante a pré-hidrólise. Isto deverá ser ajustado na operação industrial na qual as cargas serão picadas em um picador convencional de madeira para produção de cavaco de dimensão em torno de $50 \times 100 \text{ mm}^2$.

As Figuras 37 a, b e c apresentam as principais micrografias da estrutura da madeira bruta de *E. grandis* em cavacos e as Figuras 38 a, b e c mostram estrutura da celulignina do *E. grandis*, ainda em cavacos. As demais micrografias estão no apêndice A desse trabalho.

As micrografias mostraram as características de espécie de madeira dura sendo composta por:

- Elementos de vasos: São células individuais que se sobrepõem podendo chegar até 11 metros. Deve ser ressaltado que os elementos de vasos não são retos podendo sofrer um desvio no plano tangencial ou radial e servem para transporte de água. Em geral, ocupam cerca de 18% do volume da madeira. Quanto mais elementos de vasos, mais porosa é a madeira (Figuras 37 a e b) (LEWIN; GOLDSTEIN, 1991).
- Células radiais: são células horizontais que servem para dar sustentação à árvore e compõem cerca de 10 a 20% do volume da madeira (Figura 37 a) (LEWIN; GOLDSTEIN, 1991).

- Fibras: são células longas com extremidades fechadas (pontiagudas) e servem para dar sustentação à planta. Ocupam cerca de 26 a 75% da madeira (LEWIN; GOLDSTEIN, 1991). Podem ser observadas nas Figuras 36 a e c.

Figura 37 (a), (b) e (c) – Micrografia MEV da madeira bruta do *E. grandis* (em cavacos)

(a) Fibras da celulignina

(b) Fratura frágil da celulignina

(c) Glóbulos de lignina

Figura 38 - (a), (b), (c) – Micrografia MEV da celulignina de *E. grandis* (em cavacos) após pré-hidrólise ácida.

Já para a celulignina do *E. grandis*, as micrografias mostram uma estrutura desarranjada, ou seja, sofreu alteração em função do tratamento de pré-hidrólise ácida, deixando o material mais frágil. Nas micrografias (b) e (c) da Figura 38 é possível observar a formação de glóbulos. Isto ocorre porque durante a pré-hidrólise ácida a lignina está próxima da sua temperatura de transição vítrea (135 a 190 °C) e nessa temperatura o polímero amorfo começa a amolecer formando glóbulos (MICHALOWICZ; TOUSSAINT; VIGNON, 1991). Esta faixa de temperatura de transição vítrea também sofre influência da umidade: quanto maior a umidade do meio, menor a temperatura de transição vítrea da lignina (LEWIN; GOLDSTEIN, 1991). Mesmo tendo ocorrido uma hidrolisação além do desejável, a cristalinidade da celulose foi mantida. Isso é importante, pois terá influência na facilidade para moagem da celulignina em partículas finas, melhorando as condições de lixiviação permitindo gaseificação em temperaturas mais baixas.

Após descarregamento da celulignina do reator de pré-hidrólise, observou-se que os cavacos estavam bem quebradiços e muito frágeis facilitando o processo de moagem. Para quantificar esta informação, decidiu-se fazer um ensaio de moagem em moinho de martelos da celulignina na forma de cavacos e comparar com a moagem da madeira bruta, também em cavacos, ambos com teor de umidade na ordem de 16 %.

Nesse trabalho a celulignina foi utilizada como combustível em gaseificador de leito arrastado. Como comentado no item 2.4.3.2, Sanches e Behaine (2010) relataram que a dificuldade em se utilizar o gaseificador de leito arrastado é devido ao consumo de energia requerida para redução de partícula do combustível. Sendo assim, decidiu-se verificar a capacidade de moagem e tamanho de partícula obtidos no *E. grandis* (bruto) e na celulignina do *E. grandis* após pré-hidrólise ácida.

Realizou-se um ensaio de moagem em moinho de martelos na peneira de 0,3 mm de uma mesma massa de *E. grandis* bruto e da celulignina do *E. grandis* em tempo determinado. A capacidade de moagem, em kg.h⁻¹, da celulignina foi 11,7 vezes^a maior que a do *E. grandis* bruto. Este dado pode ser observado na Figura 39 para a peneira de 0,3 mm e também para as peneiras de 0,2; 0,7; 1,0;

^a 29,6 kg.h⁻¹ CL ÷ 2,5 kg.h⁻¹ *E. grandis* (bruto) = 11,7 vezes a capacidade de produção de CL/Biomassa bruta.

2,0 e 3,0 mm. No gráfico observa-se que, à medida que a malha da peneira diminui, e consequentemente o tamanho da partícula, ocorre um aumento na capacidade de moagem. Como o pré-tratamento feito na biomassa leva a um produto friável, o gasto de energia para moagem da celulignina fica reduzido, em relação ao que seria necessário para moer madeira bruta, por exemplo. Esse dado está apresentado no eixo secundário da Figura 39.

Figura 39 - Capacidade de moagem a seco em moinho de martelos do *E. grandis* bruto e da celulignina do *E. grandis*.

Os maiores custos da gaseificação são o investimento de capital no gaseificador e as complicações para a alimentação da biomassa bruta. A celulignina permite a gaseificação com a utilização de um maçarico simples para dar ignição ao combustível.

Para aplicação da celulignina como insumo para a produção de singás, qualquer tipo de gaseificador pode ser utilizado. Na Tecnologia PROBEM®, optou-se por utilizar gaseificador de leito arrastado justamente por se ter um combustível friável. Os gaseificadores que trabalham com material pulverizado conseguem uma capacidade de carga maior com instalações menores. Consequentemente ocorre uma redução de custo do gaseificador.

Collot (2006) cita que as características físico-mecânicas mais determinantes de um combustível são a moabilidade e a facilidade de entrar em suspensão (*slyrryability*). A moabilidade descreve o comportamento do material

na moagem. Uma boa moabilidade significa que o material se fragmenta com baixo consumo de energia e apresenta um tamanho de partícula uniforme. Materiais fibrosos como biomassa consomem tipicamente mais energia que materiais porosos como o carvão. Este comportamento foi observado entre a biomassa bruta e a celulignina conforme apresentado na Figura 39.

Svoboda (2009) observou em seu trabalho que madeira não tratada demanda muito mais energia que madeira seca ou torrificada, e que a demanda aumenta exponencialmente com a diminuição do tamanho da partícula. Para utilizar madeira não tratada em processos que operam com material pulverizado, precisa-se de uma grande quantidade de energia na preparação do material, seja para a moagem, seja para a secagem ou torrefação (Figura 40).

Como dado estimativo e baseado nos dados da curva de madeira não tratada (Figura 40) aplicou-se a relação de capacidade de moagem da celulignina em relação à biomassa bruta (Figura 39) e plotou-se a curva referente ao que corresponderia o consumo de energia da celulignina. Utilizou-se este parâmetro pois o moinho de martelos não é instrumentado.

Figura 40 – Comparação do consumo de energia na moagem de madeira não tratada, seca, torrificada e celulignina do *E. grandis* entre 0,2 a 0,8 mm de abertura de malha. O consumo de energia é relacionado com a energia térmica do fluxo mássico do material (em $\text{kJ s}^{-1}/\text{kWt}$). Adaptado de (SVOBODA, 2009).

Observou-se que o consumo de energia para moer a celulignina é inferior ao consumo para moer a madeira bruta torrificada. Além disso, na torrefação há perda de massa sem resultado econômico. Na pré-hidrólise, além da celulignina, há a remuneração dada pela transformação da fração líquida, pré-hidrolisado, em produtos químicos, tais como furfural, etanol, etc.

Após moagem das amostras secas, conforme apresentado na Figura 39, determinou-se a densidade aparente e sua distribuição granulométrica.

Observou-se que a densidade aparente da celulignina (239 kg.m^{-3}) classificada na peneira de 0,3 mm é 47% maior do que a densidade aparente da biomassa bruta (162 kg.m^{-3}). Com o aumento da densidade da celulignina em relação à biomassa bruta, tem-se um aumento da densidade energética^a da biomassa estando sob a forma de celulignina. A vantagem desse aumento na densidade aparente da celulignina fica mais evidente quando se peletizam os dois materiais.

A Figura 41 mostra a distribuição acumulada para os ensaios de moagem em moinho de martelos com a peneira de 0,3 mm para a celulignina e para o *E. grandis* bruto. O tamanho de partícula obtido na moagem com peneira de 0,3 mm confere à celulignina uma característica de fluidização semelhante à fluidização de gases ou de líquidos nas operações de dosagem e alimentação, sendo bem mais fácil que a dosagem e alimentação de combustíveis sólidos convencionais, especialmente biomassas brutas (VIEIRA, 2000). A distribuição granulométrica para outros tamanhos de peneiras pode ser observada no apêndice B.

A fração de *E. grandis* bruto moído em moinho de martelos na peneira de 0,3 mm e classificado, tem 75% de sua massa com tamanho de partículas $\leq 0,104 \text{ mm}$ (150 mesh) (Figura 41 a) enquanto que a celulignina do *E. grandis*, apresenta 89% de sua massa com partículas deste tamanho (Figura 41 b).

^a Entende-se por densidade energética a quantidade de energia por unidade de volume de um combustível, sendo obtida pelo produto do PCI pela densidade aparente.

Figura 41 - Distribuição granulométrica e porcentagem acumulada após moagem a seco em moinho de martelos do *E. grandis* bruto (a) e da celulignina na peneira de 0,3 mm (b).

A vantagem de utilizar o combustível na forma pulverizada é o aumento da superfície específica^a do combustível. Como as reações de gaseificação ocorrem na superfície da partícula, uma alta superfície específica favorece o processo permitindo uma gaseificação completa e rápida do material.

Observou-se que a celulignina por ser friável, apresentou maior uniformidade do tamanho de partículas. Segundo Collot (2006), a uniformidade do tamanho de partícula tem importância em reatores que operam com material a

^a A superfície específica é a relação entre a superfície e o volume da partícula.

granel grosso ou *slurries*^a a fim de obter condições homogêneas de operação. Uma distribuição de tamanho muito heterogêneo em leitos de sólidos provoca, por exemplo, falhas na aeração o que leva a problemas no controle de temperatura.

4.2 ENSAIOS DE MOAGEM A ÚMIDO EM MOINHO DE MARTELOS EM DIFERENTES SEQUÊNCIAS DE TRATAMENTO:

Baseado no diagrama de execução dos ensaios de moagem a úmido em moinho de martelos da Figura 29, item 3.2 desse trabalho, será apresentado a seguir o resultado obtido em cada ensaio.

4.2.1 Moagem a úmido da celulignina de *E. grandis* em moinho de martelos com alimentação manual

Nos ensaios iniciais de moagem a úmido visando à lixiviação da celulignina, foram testadas as razões líquido/sólido de 7,5, 12 e 18. Quando se fala em razão líquido/sólido considera-se toda a água do sistema, ou seja, a água contida na biomassa mais a água adicionada. A celulignina foi alimentada manualmente no moinho (1º ensaio do item 3.2), pois nesta etapa não se dispunha de nenhum equipamento de dosagem automática. Tomou-se o cuidado para que a alimentação fosse de forma uniforme juntamente com adição de água desmineralizada na forma de chuveiro. Neste ensaio trabalhou-se com cargas independentes, utilizando uma carga nova para cada razão L/S.

Na Tabela 20 têm-se os dados para controle da moagem a úmido realizada conforme procedimento descrito no item materiais e métodos.

^a Suspensões de sólidos em líquidos.

Tabela 20 - Dados do ensaio de moagem a úmido em moinho de martelos com alimentação manual

Moagem a úmido em moinho de martelos (peneira de 3mm)	Unid.	Amostra: Celulignina de <i>E. grandis</i> (sem casca)		
		L/S=7,5	L/S=12	L/S=18
Volume de água adicionada no ensaio	(L)	10,8	19,5	29,8
Massa de amostra úmida antes da moagem	(kg)	5,4	5,4	5,4
Massa de amostra seca antes da moagem	(kg)	1,9	1,9	1,8
Umidade da amostra antes da moagem (n=2)	(%)	65 ± 0,3	65 ± 0,3	66 ± 0,7
Teor de cinzas da amostra antes da moagem (n=2)	(%)	0,25 ± 0,1	0,17 ± 0,1	0,20 ± 0,1
Tempo de moagem	(s)	99	71	60
Capacidade de moagem a úmido	(kg/h)	69	96	109
Umidade da amostra após moagem (n=2)	(%)	79 ± 1,7	81 ± 0,4	82 ± 0,2
Teor de cinzas da amostra após moagem (n=2)	(%)	0,17 ± 0,1	0,20 ± 0,1	0,17 ± 0,1
Razão L/S Total (= H ₂ O adicionada + H ₂ O contida na amostra)	-	7,5	12,3	18,3

n: número de réplicas

Na Figura 42 é apresentada a tendência de redução nos teores de K⁺, Na⁺, Cl⁻ e enxofre total em cada estágio do processo nas amostras da biomassa bruta, celulignina após pré-hidrólise ácida e na celulignina após o ensaio de moagem a úmido em moinho de martelos com alimentação manual.

Figura 42 - Redução de K⁺, Na⁺, Cl⁻, enxofre total e cinzas em *E. grandis* e celulignina moída a úmido em moinho de martelos com alimentação manual.

Observou-se que a pré-hidrólise ácida promoveu a lixiviação do K^+ e Na^+ . A redução no teor de K^+ foi de 2,2 vezes^a e a redução no teor de Na^+ foi de 1,6 vez em relação à madeira bruta. Após moagem a úmido com alimentação manual nas razões L/S = 12 e 18 houve redução no teor de K^+ em relação à matéria-prima inicial, de 12 e 16 vezes, respectivamente. A redução do Na^+ foi de 2,6 e 5, respectivamente. Dentre as razões L/S ensaiadas, aquelas que levaram a teores mais baixos dos inorgânicos estudados foram as de 12 e 18. Não houve diferença significativa na redução do K^+ e Na^+ da razão L/S=12 para 18 (ROMÃO et al., 2009).

Para o íon cloreto observou-se que houve redução de 4 vezes depois da moagem a úmido na razão L/S 7,5 mantendo a mesma concentração mesmo após adição um maior volume de água. O aumento no teor de enxofre total na celulignina não lavada após pré-hidrólise ácida da madeira foi esperado, já que o catalisador da reação é ácido sulfúrico.

Para o enxofre total houve uma redução para cerca de 600 mg.kg⁻¹ na razão L/S=18 contra 800 mg.kg⁻¹ na razão L/S=12.

Baseado nesses resultados optou-se por manter a razão L/S=12 para os outros ensaios a fim de se ter uma maior economicidade no consumo de água. Para a razão L/S=18 foi necessária a adição de 53% a mais de água em relação ao volume de água adicionada na razão L/S=12 (Tabela 20).

4.2.2 Moagem a úmido sequencial da celulignina de *E. grandis* em moinho de martelos com alimentação manual

Esse ensaio de moagem a úmido sequencial visou verificar a tendência da lixiviação de inorgânicos na celulignina em duas moagens a úmido sequenciais utilizando a mesma carga de amostra. Foram testadas as razões líquido/sólido de 12 na primeira moagem e depois mais 12 totalizando uma razão L/S = 24. A celulignina foi alimentada manualmente no moinho (Figura 29, ensaio 2 do item 3.2), pois nessa etapa não se dispunha de nenhum equipamento de dosagem automática. Tomou-se o cuidado para que a alimentação fosse uniforme juntamente com adição de água desmineralizada na forma de chuva.

^a 490 mg.kg⁻¹ ÷ 220 mg.kg⁻¹ = 2,2 vezes de redução

Na Tabela 21 têm-se os dados para controle da moagem a úmido realizada conforme procedimento descrito no item materiais e métodos.

Tabela 21 - Dados do ensaio de moagem a úmido sequencial em moinho de martelos com alimentação manual

Moagem em moinho sequencial em martelos	Unid.	peneira de 3mm	peneira de 1mm
Volume de água adicionada no ensaio	(L)	25,7	14,8
Massa de amostra úmida antes da moagem	(kg)	10,1	9,5
Massa de amostra seca antes da moagem		2,9	1,8
Umidade da amostra antes da moagem (n=2)		72 ± 0,4	80 ± 0,4
Teor de cinzas da amostra antes da moagem (n=2)	(%)	0,21 ± 0,0	0,18 ± 0,04
Tempo de moagem	(s)	58	116 ^(a)
Capacidade de moagem a úmido	(kg/h)	130	101
Massa de amostra úmida após a moagem	(kg)	11	9
Massa de amostra seca após a moagem		2,09	1,64
Umidade da amostra após moagem (n=2)	(%)	81 ± 0,4	82 ± 2,7
Teor de cinzas da amostra após moagem (n=2)		0,18 ± 0,04	0,18 ± 0,01
Razão L/S Total (=H ₂ O adicionada + H ₂ O contida na amostra)	-	11,52	23,69 ^(a)

n: número de réplicas; (a) valor total do ensaio sequencial.

Na Figura 43 é apresentada a tendência de redução nos teores de K⁺, Na⁺, Cl⁻ e enxofre total em cada estágio do processo para as amostras da biomassa bruta, celulignina após pré-hidrólise e na celulignina após o ensaio de moagem a úmido sequencial em moinho de martelos com alimentação manual.

Figura 43 - Redução de K⁺, Na⁺, Cl⁻ e enxofre total em *E. grandis* e celulignina com moagem a úmido sequencial em moinho de martelos com alimentação manual.

Observou-se que a pré-hidrólise ácida promoveu a lixiviação do K^+ e Na^+ . A redução no teor de K^+ foi de 2,1 vezes e a redução no teor de Na^+ foi de 2,0 vezes em relação à madeira bruta. Após moagem a úmido sequencial com alimentação manual nas razões $L/S = 12$ e 24 houve redução no teor de K^+ em relação à matéria-prima inicial, de 3,3 e 5,5 vezes, respectivamente. A redução do Na^+ e Cl^- foi de 3,2 e 2,5 respectivamente nas razões $L/S = 12$ e 24 .

O íon cloreto foi lixiviado após a moagem a úmido mantendo o mesmo comportamento em relação ao 1º ensaio.

O enxofre total foi lixiviado com o tratamento de moagem em moinho de martelos sequencial, mas ainda permaneceu 1,5 vez acima do teor encontrado na madeira bruta. Apenas para razões $L/S = 24$ é que o teor de enxofre cai para cerca de 300 mg.kg^{-1} , aproximadamente o mesmo teor encontrado na madeira bruta.

A fim de trabalhar em condições de menor consumo de água que levasse aos menores teores dos inorgânicos, continuou-se optando por manter a razão $L/S=12$ para os outros ensaios. A razão $L/S=24$ na moagem a úmido sequencial confirmou que ocorre redução dos inorgânicos, mas com uma adição do dobro de água em relação ao volume de água adicionada na razão $L/S=12$. (Tabela 23).

4.2.3 Moagem a úmido da celulignina de *E. grandis* em moinho de martelos com alimentação automática

Nesse ensaio foi realizada a moagem a úmido em moinho de martelos, similar ao descrito no item 4.2.1, nas razões líquido/sólido de 7,5 e 12, mas agora com alimentação automática da celulignina (3º ensaio – Figura 29). Esse ensaio está identificado nas figuras como “martelo automático”.

Devido ao fato de o lote de celulignina para ensaio após a pré-hidrólise ficar estocada em sacos de 200 kg, o material tende a diminuir sua umidade. No dia do ensaio o teor de umidade era da ordem de $53 \pm 2 \%$ ($68 \pm 3 \%$ logo após a pré-hidrólise). Para trabalhar com o teor de umidade próximo ao teor obtido nas reações de pré-hidrólise, adicionou-se água deionizada em lotes de 20 kg de celulignina até umidade de $64 \pm 0,1 \%$ e homogeneizou-se a amostra com a água

adicionada deixando em repouso por 24 horas, em sacos plásticos, para melhor absorção da água na amostra. A água adicionada foi totalmente absorvida e não houve perda de água neste período, pois se controlava o peso da amostra nos sacos.

Os primeiros testes foram realizados com o dosador vibratório da NTG, (Figura 32 – item 3.2.2), regulou-se o dosador para manter a vazão de $5,4 \text{ kg.min}^{-1}$ de celulignina, mas o sistema de dosagem oscilou muito, com diferença de até 50%. Observou-se que esta oscilação aumentava quando se trabalhava com material úmido e quando se ligava o moinho, pois a vibração do moinho interferia na vibração do dosador. Sendo assim, optou-se por trocar o sistema de alimentação por um sistema com rosca tipo parafuso. Com a rosca tipo parafuso conseguiu-se calibrar, com uma variação de cerca de 7%, a alimentação da celulignina úmida; a vibração do moinho não interferiu na dosagem (Tabela 22).

Tabela 22 – Dados do ensaio de moagem a úmido em moinho de martelos com alimentação automática

Amostra:		Celulignina de <i>E. grandis</i> após pré-hidrólise							
Operação unitária:		Moagem a úmido em moinho de martelos com peneira de 3 mm e dosador de alimentação com rosca automática							
Líquido:		Água deionizada na vazão de 20 kg.min^{-1}							
Lote	Ensaio	Amostra adicionada (em base úmida) (kg.min^{-1})	Umidade (%)	Amostra adicionada (em base seca) (kg.min^{-1})	Água adicionada (kg.min^{-1})	Relação L/S	Umidade antes da prensa (%)	Teor de cinzas (%)	Umidade após a prensa (%)
1°	1	5,2	63,8	1,9	20	12,5	79,9		62,9
	2	5,1		1,8	20	12,7			
	3	5,5		2,0	20	11,7			
	4	5,1		1,9	20	12,4			
	5	5,3		1,9	20	12,1			
2°	6	5,7	64,1	2,0	20	11,5	79,6	0,17 ± 0,02	62,4
	7	5,2		1,9	20	12,4			
	8	4,7		1,7	18	12,5			
	9	5,6		2,0	20	11,8			
	10	4,8		1,7	20	13,3			
3°	11	5,0	64,0	1,8	19	12,4	81,2		62,6
	12	5,2		1,9	19	12,0			
	13	4,4		1,6	19	13,7			
	14	5,3		1,9	19	11,6			
	15	4,6		1,7	19	13,2			
Soma		76,8	-	27,7	-	-	-	-	-
Médias		5,1	64,0	1,8	19,5	12,4	80,2	-	62,6
Erro padrão ^a		0,2	-	0,1	0,3	0,3	-	-	-
Desvio padrão		-	0,2	-	-	-	0,9	-	0,3

^a Erro padrão da distribuição amostral, assumindo que a população das vazões de celulignina e de água sejam normais: $\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$; $n \equiv$ número de observações na amostra = 5 (WEBSTER, 2007).

A Tabela 23 apresenta os resultados das análises realizadas em triplicata, da madeira bruta e da celulignina após pré-hidrólise ácida utilizadas neste ensaio.

Tabela 23 – Análise química das amostras envolvidas no ensaio de moagem a úmido com alimentação automática na razão L/S = 7,5 (mg.kg⁻¹).

Amostras	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	Enxofre total	Cinzas (%)
Madeira bruta	600	110	1800	1320	0,33
	600	125	1400	1298	
	575	105	1600	1320	
Média (n=3)	592	113	1600	1313	
Desvio padrão (n=3)	14	10	200	13	
Coeficiente de variação (%) ^a	2	9	12	10	
CL após pré-hidrólise	180	60	1200	1285	0,25
	180	60	1000	1229	
	170	60	1200	1481	
Média (n=3)	177	60	1133	1332	
Desvio padrão(n=3)	6	0	115	132	
Erro de variação (%)	3	0	10	10	
CL após moagem a úmido	80	60	1600	1500	0,24
	60	70	1400	1400	
	70	50	1600	1500	
Média das amostras (n=3)	70	60	1533	1467	
Desvio padrão (n=3)	10	10	115	58	
Coeficiente de variação (%)	14	17	7	4	

Na Tabela 24 são mostrados os resultados da celulignina após moagem a úmido de cada lote e na amostra após homogeneização de todos os lotes da moagem a úmido com alimentação automática na razão L/S = 12 e na Figura 44 o gráfico com os dados médios para as razões L/S 7,5 e 12.

^a Coeficiente de variação, %(CV) = (desvio padrão/média) x 100%.

Tabela 24 – Análise química da celulignina do *E. grandis* após moagem a úmido com alimentação automática nas razões L/S = 12, (mg.kg⁻¹).

Lote	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	Enxofre total
1°	50	10	1600	600
	50	10	1800	600
	50	10	1600	659
Média do 1° lote	50	10	1667	620
2°	40	10	1400	508
	40	10	1200	563
	40	10	1000	521
Média do 2° lote	40	10	1200	531
3°	50	10	1400	549
	50	10	1400	467
	50	10	1800	535
Média do 3° lote	50	10	1533	517
4°	40	10	1200	295
	40	10	1400	413
	40	10	1400	298
Média do 4° lote	40	10	1333	335
Média dos lotes	45	10	1433	501
Erro padrão dos lotes ^(a)	3	0	120	69
Amostra homogeneizada	50	40	1600	600
	50	30	1800	631
	50	30	1800	672
Média da amostra homogeneizada (n=3)	50	33	1733	634
Desvio padrão da amostra homogeneizada (n=3)	0	6	115	36
Coefficiente de variação (%)	0	18	7	6

O gráfico da Figura 44 mostra a tendência de redução do teor de inorgânicos estudados no ensaio de lixiviação com alimentação automática.

Figura 44 - Redução de K⁺, Na⁺, Cl⁻ e enxofre total em *E. grandis* e celulignina com moagem a úmido em moinho de martelos com alimentação automática (amostra homogeneizada).

Os resultados obtidos na razão L/S 7,5 mostram redução de 8,5 e 1,9 vezes para o K^+ e Na^+ , respectivamente, em relação à madeira bruta.

Para a razão L/S 12, os resultados mostram uma redução de 12, 3,4 e 2 vezes para o K^+ , Na^+ e enxofre total, respectivamente. A precisão dos resultados, representada pelo coeficiente de variação (%) variou entre 0 (para o K^+), 18 (para o Na^+) e 6 e 7 (para o enxofre total e Cl^- , respectivamente) valores considerados razoáveis para os propósitos desse trabalho, e levando em conta uma certa heterogeneidade da matéria-prima inicial (madeira).

Os resultados obtidos para K^+ e Na^+ com alimentação automática (Tabela 24) são próximos daqueles obtidos para a mesma razão L/S = 12 com alimentação manual (Figura 42), que foram os melhores resultados obtidos para a celulignina lixiviada. No entanto, quando se repetiam os ensaios com alimentação manual, não se conseguia reproduzir as condições de alimentação da celulignina, o que causava variações grandes na razão L/S final de cada ensaio. Essas variações se refletiam no espalhamento dos resultados de análise, não permitindo conclusão alguma sobre a eficiência do tratamento de lixiviação aplicado à celulignina. Por esse motivo é que foi introduzida a alimentação automática da celulignina no moinho de martelos.

No que se refere ao enxofre total, o ensaio com alimentação automática mostrou um aumento desse teor após moagem. Na madeira bruta o resultado também foi alto (1313 mg.kg^{-1}) contradizendo os valores obtidos em análises anteriores e valores típicos de enxofre em madeira de eucalipto, de $\sim 300 \text{ mg.kg}^{-1}$ (NCE, 1998). Está se atribuindo esse comportamento a um problema analítico já que nos outros ensaios foi verificada a tendência de redução do enxofre total após moagem. Para as futuras discussões, nesse trabalho, será utilizado como teor de enxofre total na biomassa bruta, o valor médio do 1º e 2º ensaio (246 mg.kg^{-1}).

Em relação ao Cl^- os valores obtidos no ensaio de alimentação automática mostraram um aumento desse teor após a pré-hidrólise. Mesmo na madeira bruta, os valores foram muito superiores aos obtidos nos ensaios anteriores (média 650 mg.kg^{-1}) e muito superiores aos valores típicos para madeira de eucalipto ($\sim 550 \text{ ppm}$) (NCE; 1998, MILES et al.; 1995). Enquanto que no 1º e 2º ensaio após a moagem a úmido o teor do íon mantinha-se estável (200 mg.kg^{-1}). Parece ter ocorrido erro sistemático nas análises químicas de Cl^- e enxofre total.

Dos ensaios realizados, o que mostrou mais eficiente levando em conta a quantidade de água adicionada para moagem e teores finais dos inorgânicos, foi o ensaio com moinho de martelos com razão L/S=12 com alimentação automática, o que permitiu reprodutibilidade nos resultados de análise, embora os teores de Cl^- e enxofre total pareçam estar comprometidos nesse ensaio. Para futuras discussões será considerado como teor de Cl^- e enxofre total na biomassa bruta as médias dos 1º e 2º ensaios de 650 mg.kg^{-1} e 246 mg.kg^{-1} respectivamente e para o teor de enxofre total e Cl^- da celulignina após moagem a úmido na razão L/S=12 também será considerada a média dos 1º e 2º ensaios, de 620 mg.kg^{-1} e 200 mg.kg^{-1} respectivamente.

4.3 ANÁLISE IMEDIATA, ELEMENTAR E PODER CALORÍFICO DO *E. grandis* E DA CELULIGNINA DO *E. grandis*

Este trabalho visou à redução dos teores de inorgânicos da celulignina do *E. grandis* e avaliar sua utilização como combustível para produção de singás como substituto ao gás natural. A Tabela 25 apresenta as análises típicas realizadas em combustíveis, tais como análise elementar, imediata e poder calorífico para a madeira bruta do *E. grandis* e da celulignina do *E. grandis* após moagem a úmido obtidas nesse trabalho.

Tabela 25 – Análise imediata, elementar e poder calorífico do *E. grandis* e da celulignina do *E. grandis* após moagem a úmido com alimentação automática

	<i>E. grandis</i>	Celulignina do <i>E. grandis</i>
Análise Imediata (%m/m)		
Umidade total	13,30	3,57
Matéria volátil	$84,65 \pm 0,36$	$79,80 \pm 0,45$
Cinzas	$0,69 \pm 0,23$	$0,24 \pm 0,01$
Carbono fixo	12,35	17,76
Análise Elementar (%m/m)		
Carbono	48,08	50,24
Hidrogênio	6,04	5,84
Nitrogênio	0,00	0,00
Oxigênio (calculado)	31,85	40,08
Enxofre	0,04	0,03
Poder calorífico (MJ.kg^{-1})		
Superior	19,01	18,41
Inferior	17,71	17,15

Obs.: ensaio realizado em duplicata (n=2)

No item 2.4.3.2 desse trabalho, de acordo com a classificação da Tabela 10 apresentada por HOFFMANN (2010), tem-se que o combustível que apresenta teor de carbono fixo menor que 69% deve ser classificado segundo seu poder calorífico. Enquadra-se neste caso a celulignina do *E. grandis*, que apresenta poder calorífico superior da ordem de 19 MJ/kg, o que a classificaria próxima ao lignito, porém sem as desvantagens desse tipo de carvão que apresenta altos teores de cinzas (5 a 25%) e enxofre (0,4 a 2,6%).

Montgomery (1995 apud TEIXEIRA, s.d., p.34) apresenta uma classificação de tipos de carvões minerais em função do poder calorífico superior e porcentagem de carbono elementar (Figura 45). Nesta figura, os dados representados por um “triângulo” se referem aos carvões de Cabo Frio e Rezende, os dados representados por um “quadrado” se referem aos carvões do Rio Grande do Sul, Paraná e Santa Catarina e o representado por um “círculo” se refere à celulignina do *E. grandis*.

Figura 45 – Tipos de carvão mineral em função do poder calorífico superior (PCS) e da porcentagem de carbono elementar (MONTGOMERY, 1995 apud TEIXEIRA; LORA, s.d., p.34)

As principais propriedades de carvões brasileiros são apresentadas na Tabela 26.

Tabela 26 – Análise imediata de alguns carvões brasileiros

Propriedade	Carbono Fixo (%)	Cinzas (%)	Voláteis (%)	Umidade (%)	Carbono (%)	Enxofre (%)	PCS (kcal.kg ⁻¹)
Paraná (PR)	49,8-60,4	9,1-13,8	26,4-36,4	5,8-13,6	56,6	3,3-6,0	7100-7280
Vapor (SC)	37,7-42,1	35,4-44,0	20,0-23,7	5-7	51,8	2,9-3,6	3800-4500
Leão (RS)	34,8	39,6	25,6	5,5	46,0	2,6	4300
Charqueada (RS)	27,5-30,8	46,5-53,3	19,0-22,7	6,4-6,8	-	0,7-0,8	3100
Candiota (RS)	27,5-28,4	50,1-52,6	19,3-23,0	12-17	-	0,7-2,9	2600-3200
Cabo Frio	17,6-20,5	N.D.	42,0-49,5	15,8	20,5	N.D.	2895-3470
Rezende	12,6	N.D.	33,2	12,0	12,6	N.D.	2520
Celulignina <i>E. grandis</i> ^(a)	17,8	0,24	79,8	3,57	50,2	0,03	4404

N. D. Não determinado

Fonte: Conselho Nacional do Petróleo, 1978.

^(a) dado desse trabalho

As propriedades da celulignina obtida a partir do *E. grandis* neste trabalho se assemelham às propriedades do carvão de Cabo Frio quanto ao carbono fixo e poder calorífico superior. Quanto ao teor de enxofre e cinzas, a celulignina apresenta teores muito reduzidos quando comparados aos carvões minerais brasileiros, podendo assim ser considerado para aplicações como combustível para termoeletricas ou transformado em gás de síntese para queima em turbinas a gás em ciclo combinado e para produção de insumos químicos e combustíveis pelo processo de *Fischer Tropsch*, desde que os teores de enxofre sejam reduzidos aos níveis do gás natural, após processo de dessulfurização, para < 1 mg/Nm³ (GURGEL, 2008) evitando o envenenamento dos catalisadores das reações de síntese.

O carvão leva milhões de anos para ser produzido tendo sua maior aplicação para produção de energia termoeletrica. Em aplicações menos significativas tem-se o uso na indústria cimenteira. A celulignina produzida a partir do *E. grandis*, que tem seu ciclo de produção da ordem de 7 anos, pode ser utilizada como substituta do carvão para geração de energia termoeletrica sem os inconvenientes dos altos teores de cinzas e enxofre.

4.4 GASEIFICAÇÃO DA CELULIGNINA

A celulignina, com partículas ≤ 104µm, seguiram para a gaseificação em leito arrastado. A planta industrial prevê a utilização de um moinho com

aeroclassificador no qual as duas operações unitárias, moagem e peneiramento, são realizadas simultaneamente em um mesmo equipamento.

A Figura 46 apresenta a micrografia eletrônica de varredura da celulignina, na forma de pó.

Observa-se nas Figuras 46 (a) e (b) que a celulignina em pó manteve sua estrutura fibrosa com partículas $\leq 104 \mu\text{m}$ e à medida que se aumenta a resolução é possível verificar em alguns pontos, os glóbulos de lignina (Figura 46 c).

Figura 46 (a), (b) e (c) – Micrografia MEV da celulignina do *E. grandis* (em pó)

A Figura 47 mostra o difratograma de raios X da celulignina do *E. grandis* após moagem a úmido em moinho de martelos.

Observa-se que a celulignina apresentou picos de difração em torno dos ângulos de $15,3^\circ$, $22,6^\circ$ e $34,5^\circ$ com intensidades de 2118, 4346 e 642 u.a., respectivamente. Esses picos são semelhantes aos de uma polpa da celulose utilizada para fabricação de viscosa, estudada por Oh (2005). Oh (2005) verificou a alteração da estrutura cristalina da celulose após tratamento com diferentes tipos de reagentes, tais como NaOH e CO_2 , em diferentes concentrações. Na Figura 48 é apresentado o difratograma da celulose sem adição de reagentes.

Comparação entre os difratogramas da celulignina e da celulose confirma que, após a pré-hidrólise ácida do *E. grandis*, a celulose cristalina se manteve, formando a celulignina.

Figura 47 – Difratograma de raios X da celulignina do *E. grandis* após moagem a úmido em moinho de martelos com alimentação automática

Figura 48 – Difratograma de raios X da celulose (Oh; 2005)

Os picos em torno dos ângulos 2θ de $44,0^\circ$ e $64,4^\circ$ (Figura 47) são picos de alumínio do porta amostra utilizado, devendo ser desconsiderados.

A Tabela 27 apresenta as variáveis utilizadas no ensaio da gaseificação utilizando a celulignina moída a úmido em moinho de martelos na razão L/S = 12, com alimentação automática.

Tabela 27 – Variáveis do ensaio de gaseificação

Parâmetros	Celulignina
Vazão mássica de celulignina na saída do bico injetor (kg.h^{-1})	11,5
Pressão no combustor (mm H_2O)	- 55
Vazão de ar de arraste (kg.h^{-1})	12,3
Vazão de oxigênio na câmara de gaseificação (kg.h^{-1})	2,1
Temperatura na câmara de combustão ($^\circ\text{C}$)	590 a 680
Temperatura do singás na entrada do ciclone ($^\circ\text{C}$)	243
Tempo do ensaio (min)	40
Quantidade de singás produzido no ensaio (40 min) (kg)	17,27
Quantidade de singás produzido (kg.h^{-1})	25,9
Quant. de particulado seco (carvão) retido no ciclone (g)	52,4
Teor de cinzas no carvão (%)	$28,4 \pm 1,8$
Taxa de consumo de O_2^a	$0,393 \text{ kg O}_2.(\text{kg CL})^{-1b}$
Teor de N_2 no singás ^c	0,35 ou 35% ^d

Obs. Na gaseificação ocorre queima parcial do combustível; CL: celulignina

O ensaio de gaseificação realizado apresentou as seguintes vantagens, e algumas deficiências que devem ser corrigidas:

- A celulignina em pó permite a gaseificação com ignição feita por um maçarico simples, evitando os custos e complexidade de operação dos gaseificadores convencionais.
- O arraste da celulignina com ar resulta num alto teor de N_2 (30%) no singás, baixando seu poder calorífico. O oxigênio de grau técnico não pode ser utilizado como gás de arraste, pois há perigo de explosão nos equipamentos anteriores à injeção da celulignina na câmara de gaseificação. A solução é utilizar CO_2 como gás de arraste, que é um subproduto da combustão parcial do singás nos motores de combustão interna ou em turbinas na cogeração de energia elétrica da planta de

^a Oxigênio do ar (21%) = $11,5 \text{ kg.h}^{-1} \times 0,21 + 2,1 \text{ kg.h}^{-1} \text{ de O}_2 = 4,52 \text{ kg O}_2.\text{h}^{-1}$

^b $4,52 \text{ kg O}_2.\text{h}^{-1} \div 11,5 \text{ kg.h}^{-1} \text{ CL} = 0,3983 \text{ kg O}_2.(\text{kg CL})^{-1}$

^c $\text{N}_2 + \text{Ar do ar (79\%)} = 11,5 \text{ kg.h}^{-1} \times 0,79 = 9,085 \text{ kg N}_2.\text{h}^{-1}$

^d $9,085 \text{ kg N}_2.\text{h}^{-1} \div 25,9 \text{ kg.h}^{-1} \text{ singás} = 0,35$

gaseificação. Devido à temperatura da chama de celulignina ser em torno de 800 °C, grande parte do CO₂ será convertido em CO ($C_{CL} + CO_2 \rightarrow 2 CO$) (Figura 49) (JUVILLAR; RATTON, 1997).

- Mesmo com estas dificuldades, a taxa de conversão de celulignina em singás foi de 78%, levando a um singás de composição: H₂ (24,63%v), CO (26,65%v), CO₂ (12,71%v), CH₄ (2,0%v) e N₂ (34,01%v), com poder calorífico superior da ordem de 6,4 MJ.Nm⁻³ e temperatura adiabática de 668 °C (NASA, 2004).

Figura 49 – Relação entre a reação de reforma e temperatura (JUVILLAR; RATTON, 1997).

Devido à dificuldade e ao alto custo da determinação de inorgânicos em gás, decidiu-se medir os teores dos inorgânicos no material particulado após a retenção pelo ciclone (carvão), e assumir que a diferença entre a massa de cada constituinte inorgânico estudado no combustível celulignina e no material particulado estaria contido no gás.

O material particulado precipitado (carvão) foi coletado no ciclone para análise dos teores de K⁺, Na⁺, Cl⁻ e enxofre total (Tabela 28).

Tabela 28 - Teores de inorgânicos estudados no material particulado retido no ciclone (mg.kg⁻¹)

Parâmetros	Carvão do ciclone (moinho de martelos) (n=3)
K ⁺	1683 ± 104
Na ⁺	483 ± 6
Cl ⁻	1933 ± 115
Enxofre total	11967 ± 315

Foi feito um balanço de massa sumário para cada elemento determinado com vistas a monitorar a presença dos inorgânicos estudados no gás de síntese gerado. A Tabela 29 apresenta a massa de cada elemento na celulignina alimentada no gaseificador, no material particulado retido no ciclone e no gás + material particulado após o ciclone (calculado por diferença).

Tabela 29 - Massa dos inorgânicos estudados na celulignina alimentada no gaseificador, e material particulado (carvão) recolhido no ciclone e no singás após gaseificação.

Massa de celulignina alimentada no gaseificador (kg)	Massa na celulignina (mg)	Massa no carvão retido no ciclone (mg)	Massa no singás + particulado após ciclone (mg) ^(a)
7,6	380 K ⁺	88 K ⁺	292 K ⁺
	251 Na ⁺	25 Na ⁺	226 Na ⁺
	1520 Cl ⁻ ^(b)	102 Cl ⁻	1418 Cl ⁻
	4818 enxofre total	627 enxofre total	4191 enxofre total

(a): calculado por diferença; (b): valor referente à média dos 1º e 2º ensaios de moagem a úmido.

Com estes dados observou-se que mais que 80% da massa dos inorgânicos de interesse não ficaram retidos pelo ciclone usado. Este equipamento não teve a eficiência esperada. Numa instalação completa, parte do material particulado também deveria ficar retido no filtro de mangas, que não está disponível no momento.

Segundo Hinrichs e Kleinbach (2003), os dispositivos para controle de poluição de emissões gasosas apresentam as seguintes características e eficiências:

1º) Multiciclone: este é o primeiro dispositivo de controle de poluição, no qual os gases são forçados a executar um movimento circular. As partículas mais pesadas, e que têm maior inércia, colidem com as paredes cilíndricas do coletor e caem ao fundo. O coletor ciclônico pode remover mais de 99% das partículas maiores do que 50 µm, mas é muito ineficiente para partículas com menos de 5 µm.

2º) Filtro de mangas: segundo equipamento de controle de poluição que atua como um filtro de aspirador de pó. Consiste de sacos de tecido de kevlar ou fibra de vidro que interceptam as partículas, as quais ficam presas no interior dos sacos. Os filtros de mangas apresentam eficiência de 99,9% de remoção, especialmente quando se trata de partículas submicrométricas, com tamanhos de até 0,1 μm ;

3º) Lavador de gases: este equipamento de controle de poluição pode ou não conter substâncias químicas, tais como cal, calcário, para remoção do SO_2 contido nos gases. A taxa de remoção de SO_2 é de 98% e a eficiência para reter particulados é da ordem de 80%.

A Tabela 30 apresenta uma estimativa da concentração de K^+ , Na^+ , Cl^- e enxofre total após o ciclone para o teste realizado nesse trabalho, considerando a ineficiência do ciclone. Com a quantidade de singás produzido após o ciclone (Tabela 27), a massa no singás de K^+ , Na^+ , Cl^- e enxofre total (Tabela 29) e considerando as reduções citadas por Hinricks e Kleinbach (2003) após o filtro de mangas e lavador de gases, se estes dois últimos estivessem instalados teríamos a concentração apresentada na Tabela 30.

Tabela 30 Concentração de K^+ , Na^+ , Cl^- e enxofre total no singás obtido na gaseificação da celulignina em gaseificador de leito arrastado.

Elementos	Concentração após ciclone	Concentração após filtro de mangas	Concentração após lavador de gases
K^+ (mg.kg^{-1})	17 ^a	1,7	0,34 ^b (340 ppb)
Na^+ (mg.kg^{-1})	13	1,3	0,26 (260 ppb)
Cl^- (mg/Nm^3)	68 ^c	6,8	1,4
Enxofre total (mg/Nm^3)	201	20,1	4,0

Baseado nos resultados obtidos, verifica-se que a concentração de potássio + sódio no singás seria da ordem de 600 ppb, o que atenderia aos limites desejáveis para aplicação do singás como substituto do gás natural em turbinas a gás conforme GURGEL, 2008 (Tabela 15 – item 2.5). Isto significa que os teores sódio+ potássio no singás foram reduzidos em 1.175^d vezes em relação a biomassa bruta.

^a Concentração do K^+ : $292 \text{ mg} \div 17,27 \text{ kg} = 17 \text{ mg.kg}^{-1}$

^b $17 \text{ mg.kg}^{-1} \times 0,1 \times 0,2 = 0,34 \text{ mg.kg}^{-1}$

^c Concentração do Cl^- : $1418 \text{ mg} \div (17,27 \text{ kg} \div 0,8284 \text{ kg.Nm}^3) = 68 \text{ mg.Nm}^3$

(0,8284 kg.Nm^3 - densidade do singás)

^d $600 \text{ mg.kg}^{-1} \div 0,600 \text{ mg.kg}^{-1} = 1000$ vezes.

Quanto ao íon cloreto e ao enxofre total a concentração estimada no singás foi de 1,4 mg/Nm³ e 4,0 mg/Nm³, respectivamente.

Agora, partindo da concentração da celulignina após moagem a úmido e considerando uma instalação de gaseificação com os equipamentos de controle de poluição com as eficiências citadas por Hinricks e Kleinbach (2003), teríamos uma concentração de potássio + sódio de 80 mg.kg⁻¹ no combustível celulignina.

Durante o processo de gaseificação para a produção do singás, os contaminantes são diluídos em 1,41 vez devido à utilização de ar e oxigênio no processo. Após a gaseificação, o singás segue para os equipamentos de controle de poluição para mais uma etapa de limpeza antes de o singás ser queimado na turbina. Se adotarmos uma postura conservadora na eficiência de remoção de impurezas desses equipamentos, ou seja, mult ciclone com eficiência de redução de 80%, filtro de mangas com redução de 90% e por último uma torre de lavagem com redução de 80%, o teor de potássio + sódio no singás seria da ordem de 228 ppb^a, o que atenderia aos limites desejáveis para aplicação do singás em turbinas a gás conforme GURGEL, 2008 (Tabela 15 – item 2.5).

Quanto ao íon cloreto, o teor alcançado no combustível celulignina seria de 200 mg.kg⁻¹, valor tomado do 1º e 2º ensaios, o qual, após os equipamentos de controle de poluição, alcançaria 0,47^b mg/Nm³, o que também atenderia aos limites desejáveis para aplicação do singás em turbinas a gás.

Quanto ao teor de enxofre, o valor médio alcançado no combustível celulignina foi de 470 mg.kg⁻¹, o qual, após a gaseificação e os equipamentos de controle de poluição, alcançaria uma concentração de 1,3 mg/Nm³.

Nesse ponto da discussão devemos salientar o papel do enxofre e do potássio nas aplicações do singás em turbinas a gás e em reações de síntese de insumos químicos e combustíveis.

Turbinas a gás queimando gás natural e querosene têm sua grande aplicação na propulsão de aviões e geração de energia. Nesses casos, é levado em conta na especificação das impurezas dos gases de combustão o fato de as turbinas operarem nas orlas em ambientes salinos, ou seja, com altos teores de sódio e cloretos. Se no combustível houver enxofre, o sódio tenderá a formar o sal Na₂SO₄ líquido, causando corrosão a quente nas temperaturas típicas de

^a 80 mg.kg⁻¹ ÷ 1,4 x 0,2 x 0,1 x 0,2 = 0,23 mg.kg⁻¹ = 228 ppb

^b 200 mg.kg⁻¹ ÷ 1,4 x 0,2 x 0,1 x 0,2 = 0,57 mg.kg⁻¹ x 0,8284 kg.Nm³ (densidade singás) = 0,47 mg.Nm³

operação das turbinas (1100-1200 °C). Por isso, o teor de enxofre no combustível deve sempre ser muito baixo.

Nas operações das termoeletricas e em siderurgia utiliza-se carvão mineral, que contém enxofre em teores que podem chegar a 3% m/m ou mais, e teores de cinzas altos (até 12 % m/m). Os principais constituintes das cinzas são os óxidos refratários (SiO_2 , Al_2O_3 e outros). Para essas aplicações, as temperaturas de operação estão entre 1000-1200 °C, sem grandes problemas de corrosão a quente. O motivo é a 'captura' parcial do sódio e enxofre pela escória, enquanto que nos combustíveis limpos para turbinas (gás natural, querosene) não há quantidade suficiente de cinzas para capturar o sódio e o enxofre.

Quando se considera biomassa como matéria-prima para gerar a celulignina e, a partir dela, o singás, as exigências sobre as especificações de enxofre também são parcialmente aliviadas, pois a celulignina contém óxidos refratários na sua composição e o potássio presente na biomassa bruta e na celulignina reagirão com o SiO_2 na temperatura de 770 °C para formar $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ (cf. Fig. 25 – diagrama de fases), diminuindo o potássio que pode reagir com o enxofre e formar o sal K_2SO_4 , que causaria corrosão a quente.

Assim, o teor de enxofre estimado no gás de síntese obtido da celulignina lixiviada neste trabalho não deverá apresentar problemas de corrosão a quente, basicamente pelos seguintes motivos:

Gomes (2002) observou corrosão na liga IN 738LC a 820 °C com as cinzas da celulignina de eucalipto. Macedo (2005) e Gomes (2009) não observaram corrosão a quente utilizando celulignina lavada após pré-hidrólise de bagaço-de-cana, com cerca de 400 mg.kg^{-1} de enxofre, em testes de corrosão a quente sobre as ligas IN 738LC e MAR M247C, respectivamente. Embora o processo de pré-hidrólise e lavagem das celuligninas de eucalipto e bagaço-de-cana tenha sido idêntico, o teor de cinzas na celulignina do bagaço-de-cana é de cerca de 13 % m/m, enquanto que na celulignina do eucalipto é de 0,25 % m/m. Similar ao acima descrito em relação ao carvão mineral, o potássio se dissolve na cinza do bagaço-de-cana, evitando a corrosão a quente. No presente trabalho, a redução do teor de potássio através da lavagem intensiva durante a moagem objetiva compensar a falta de cinzas para captura do potássio. De fato, Thy (1999) mostrou que há redução do potássio volatilizado com o aumento do teor de SiO_2 nas cinzas de madeira de eucalipto.

No entanto, para combustíveis oriundos de biomassa, teores baixos de potássio + sódio são importantes justamente porque nas temperaturas de operação de turbinas a gás a formação de $K_2O.4SiO_2$ no ponto eutético de 32 %m/m de álcalis em relação ao teor de SiO_2 , tende a depositar o composto vítreo sobre a superfície das ligas que compõem os materiais das turbinas, causando desbalanceamento ou erosão nas turbinas.

Para a celulignina e seu singás com baixos teores de potássio+sódio, os atuais trabalhos de pesquisa sobre corrosão a quente com ensaios estáticos (seguindo a linha dos trabalhos com combustíveis limpos) necessitariam ser substituídos por ensaios dinâmicos, com rotação efetiva simulando a operação da turbina, para serem medidos os efeitos combinados de dois efeitos pequenos: corrosão a quente eletroquímica do K_2SO_4 e erosão do $K_2O.4SiO_2$ (SILVA, 1999 e MARCONDES, 2002). A expectativa é de que o efeito combinado não causará corrosão a quente até cerca de 850°C, abrindo possibilidade para operação de turbinas em temperaturas próximas a 950°C. A dinâmica de combustão é da ordem de segundos, motivo pelo qual se forma a fase vítrea (e não a fase líquida). A fase vítrea não possui alta condutividade elétrica, não causando corrosão a quente. Nessas temperaturas, o uso do ciclo STIG – *Steam Injection Gas-Turbines* – com celulignina permitirá alcançar rendimentos acima de 45% (SOARES; BARBOSA; BRITO, 2009), igual aos rendimentos do ciclo combinado com turbinas a gás natural.

Uma revisão bibliográfica extensa sobre os efeitos dos contaminantes inorgânicos nas ligas usadas em turbinas a gás foi feita por Gomes (2009).

No presente trabalho, a proposta foi processar a biomassa bruta por pré-hidrólise e uma sequência de lixiviações aquosas da celulignina para reduzir o teor de K+Na. A discussão acima apresentada mostrou que, para se evitar a corrosão a quente, é mais significativo o controle da proporção K_2O /cinzas, cujo valor ótimo deverá ser quantificado em trabalhos futuros. Por sua vez, o teor de cinzas é limitado pela erosão que pode ser causada nos materiais das turbinas. Esse efeito deverá ser pequeno abaixo de 850°C, se forem mantidas as condições amorfas das cinzas.

4.5 RESÍDUO DA GASEIFICAÇÃO

A Refinaria de Biomassa busca aproveitar integralmente as biomassas e seus resíduos após os vários processamentos propostos. Baseado neste conceito será feito um estudo preliminar do material particulado retido no ciclone (carvão) gerado durante a gaseificação da celulignina, procurando encontrar uma possível aplicação para esse resíduo.

O carvão retido no ciclone após gaseificação da celulignina foi calcinado a 600 °C em mufla para análise semi-quantitativa por fluorescência de raios X, apresentando um teor de cinzas de $28,4 \pm 1,8$ %m/m (Tabela 31).

O Fe_2O_3 apresentou um teor significativo (85%) nas cinzas do carvão, provavelmente houve contaminação da celulignina durante o processo de moagem a úmido em moinho de martelos.

Tabela 31 – Composição das cinzas do carvão retido no ciclone após gaseificação.

Óxidos (% m/m)	Cinzas do carvão retido no ciclone após gaseificação
Al_2O_3	1,41
CaO	1,91
Fe_2O_3	85,17
K_2O	0,95
MgO	0,13
Na_2O	N.D.
P_2O_5	0,33
SiO_2	5,59
SO_3	4,52
Σ	100,00

N.D: não detectado devido a limitação da técnica de FRX no equipamento usado para análise.

Realizou-se a análise de difração de raios X no carvão retido no ciclone para verificar a presença de compostos. A Figura 50 apresenta o difratograma obtido da amostra na forma de pó, conforme descrito no item materiais e métodos.

Figura 50 – Difratoograma de raios X do carvão retido no ciclone após gaseificação da celulignina do *E. grandis* com o pico do composto identificado.

Observa-se que houve o aparecimento de picos cristalinos que não estavam presentes no difratograma da celulignina (Figura 47). Utilizou-se o programa X Pert High Score Plus para identificação do composto formado (Fe_3O_4). Isto confirma o resultado encontrado na análise de fluorescência de raios X (Tabela 31).

A Figura 51 apresenta a microscopia eletrônica de varredura do carvão retido no ciclone após o ensaio de gaseificação.

Observa-se que o carvão é formado por um aglomerado de partículas de tamanhos diversos, sendo as maiores na ordem de 50 μm e visualmente aparenta que a grande maioria dos aglomerados está acima de 10 μm . Isto é explicado pelo fato de o ciclone ser um dispositivo eficiente para remoção de partículas maiores de 50 μm e pouco eficiente para partículas até 5 μm . As partículas menores seriam retidas no filtro de mangas. Também pode ser observado que esses aglomerados de partículas apresentam o formato esférico e poroso, podendo ser devido à globulização da lignina durante a gaseificação, mantendo uma microestrutura de forma aparentemente porosa.

Figura 51 - (a), (b) e (c) – Micrografia MEV do carvão retido no ciclone após a gaseificação da CL com lavagem a úmido em moinho de martelos

Realizou-se a análise granulométrica do carvão retido no ciclone para saber o tamanho dos aglomerados retidos (Figura 52).

Figura 52 – Distribuição granulométrica do carvão retido no ciclone após gaseificação da celulignina com moagem a úmido em moinho de martelos.

Observa-se que 70% do material apresenta aglomerado de partículas com tamanhos da ordem de 44 μm (Figura 52).

Nesta avaliação preliminar das características do carvão retido no ciclone poderia ser verificado seu uso como carga reforçante em borrachas sendo adicionado juntamente com o negro de fumo que é utilizado nessa aplicação. Seu uso parece viável, pois a concentração de carbono, porosidade e formato dos aglomerados de partículas se assemelham aos do negro de fumo obtido a partir do petróleo.

5 CONCLUSÕES

As tecnologias desenvolvidas pela Refinaria de Biomassa da Tecnologia PROBEM[®] executam o craqueamento da biomassa buscando valorizar as frações nobres para aplicações em geração de energia elétrica de forma que sejam competitivas com energias fósseis e hidráulicas, e para obtenção de insumos químicos e combustíveis

Nesse trabalho, o processo de craqueamento inicia-se na pré-hidrólise ácida, que converteu cerca de 66% da biomassa em celulignina sólida com porosidade nanométrica e 34% em solução líquida de açúcares que permite gerar furfural ou etanol e gesso agrícola com potássio, fósforo e enxofre para reciclagem de fertilizante para floresta ou lavoura.

A celulignina obtida, devido à sua porosidade, tem o processo de secagem facilitado, podendo ser utilizada a partir de teor de umidade < 12%. Esta pouca umidade aumenta o rendimento líquido de energia produzida na gaseificação. A celulignina torna-se friável facilitando significativamente o processo de moagem, apresentando consumo de energia inferior à moagem de madeira torrificada. As partículas pequenas e porosas tornam o combustível reativo, apresentando temperatura mais uniforme e estável durante o processo de gaseificação, contribuindo para uma redução de custo do gaseificador.

Na Tecnologia PROBEM[®], optou-se por utilizar gaseificador de leito arrastado pela facilidade de moagem da celulignina, aumentando da capacidade de alimentação do combustível celulignina, com instalações menores e pela baixa geração de alcatrão que se obtém com esse gaseificador. A celulignina permite a gaseificação com a utilização de um maçarico simples para dar ignição ao combustível no qual a conversão de energia química da celulignina em energia química do singás nesse trabalho foi de 78% podendo chegar até 93%, eficiência esta alcançada em ensaio utilizando o oxigênio como oxidante.

O processo de pré-hidrólise ácida do PROBEM[®] apresenta as vantagens de utilizar menor consumo de água (relação L/S $\approx$ 2) quando comparado a outros pré-tratamentos citados nesse trabalho; o reator desenvolvido pelo PROBEM[®] não apresenta problemas de corrosão quando se utiliza ácido diluído; o reator também permite controle da temperatura e tempo de reação, o que pode reduzir a

geração de inibidores quando se desejar utilizar o hidrolisado para a produção de furfural.

A pré-hidrólise ácida do PROBEM[®] se mostrou eficiente como uma opção para redução dos teores alcalinos, sendo este o primeiro tratamento a ser empregado quando se objetiva transformar uma biomassa em combustível que possa ser substituto do gás natural em aplicações como turbinas a gás para a geração de energia termoelétrica.

O processo de moagem a úmido em moinho de martelos com alimentação automática mostrou ser mais eficiente para lixiviar K^+ , Na^+ e Cl^- , mantendo uma boa reprodutibilidade dos resultados obtidos. O enxofre após as lixiviações ainda se encontra na faixa dos 600 mg.kg^{-1} . Isto já atende à aplicação da celulignina como combustível em caldeiras, reduzindo os custos com manutenção e falhas da caldeira, levando à melhoria na eficiência de produção de vapor, menor consumo de combustível e redução da corrosão devido à redução do K^+ , Na^+ , Cl^- e enxofre total.

O enxofre na celulignina após moagem a úmido (600 mg.kg^{-1}) sofre redução durante a obtenção do singás, na limpeza dos gases com o multiciclone + filtro de mangas e com a torre de lavagem de gases. Seu teor no singás poderá cair para cerca de $1,3 \text{ mg/Nm}^3$. Isso é perfeitamente aceitável para as aplicações em geração de energia termoelétrica com turbinas a gás, conforme discussão feita no item 4.4, mas teria que ser reduzido para $<1 \text{ mg/Nm}^3$ para aplicações em reações de síntese.

Quanto aos metais alcalinos ($K+Na$), após o tratamento proposto, o singás teria da ordem de 200 ppb, o que atenderia aos limites desejáveis para aplicação do singás em turbinas a gás e para obtenção de produtos químicos e combustíveis pelo processo de *Fischer Tropsch*.

Com a preocupação de reduzir estes contaminantes no início do processo, ou seja, já na pré-hidrólise da biomassa, cria-se a possibilidade de se obter um singás mais limpo, podendo-se reduzir o custo dos equipamentos de controle de poluição no final do processo.

Quando se trabalha com combustíveis sólidos, a geração de energia só é possível através do ciclo simples, processo este já convencionalmente utilizado. Com o desenvolvimento da tecnologia PROBEM[®] é possível gerar singás com baixos teores de contaminantes a partir de um combustível sólido para ser

utilizado em motogeradores ou turbinas a gás, a qual, combinada com uma caldeira de recuperação e turbo-gerador a vapor formam um ciclo combinado, alcançando rendimento térmico de 45 a 50% visando à geração de energia elétrica, apresentando uma viabilização comercial bastante promissora.

Outras aplicações do gás de síntese é síntese de combustíveis líquidos e produtos químicos, produção de etanol por fermentação do singás e a geração de H_2 .

As tecnologias que são bases do PROBEM[®], pré-hidrólise ácida e conversão em baixa temperatura, imitam o que a natureza leva anos para fazer. O caso da produção de singás apresentado nesse trabalho apresenta a vantagem de poder ser obtido a partir de 7 anos, considerando o tempo de crescimento do *E. grandis*.

6 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- Continuar o estudo sobre a gaseificação da celulignina e verificar a concentração de enxofre total em uma instalação completa de gaseificação com o multiciclone adequado, filtro de mangas e lavador de gases.
- Iniciar estudo preliminar de aplicação do gás de síntese obtido a partir da celulignina do *E. grandis* na produção de produtos químicos pelo processo de *Fischer Tropsch*, já que o gás natural permite um teor máximo de 70 mg/Nm³ (ANP, 2002) para ser utilizado na produção de singás, passando por um processo de dessulfurização.
- Aprimorar os procedimentos analíticos estudados para obtenção de resultados mais acurados.
- Estudar o comportamento das superligas usadas em turbinas a gás quanto a corrosão a quente usando a celulignina obtida nas especificações obtidas nesse trabalho.
- Realizar testes dinâmicos de corrosão a quente em superligas usadas em turbinas a gás usando celulignina obtida de biomassas diversas, em razões de diferentes proporções K₂O/cinzas.
- Iniciar estudo de aplicação do carvão obtido após a gaseificação da celulignina do *E. grandis* como carga reforçante em borrachas.

REFERÊNCIAS^a:

AGUILAR, R.; RAMIREZ, J. A.; GARROTE, G.; VAZQUEZ, M. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 5, n. 4, p. 309-318, 2002.

ANDRADE, R. V. Estado da arte da gaseificação de biomassa para geração de eletricidade e produção de combustíveis. Disponível em: <http://www.nest.unifei.edu.br/portugues/pags/novidades/seminario_internacional_2009/files/gaseificacao/cyted.pdf>. Acesso em 21 jan. 2011.

ANP - Agência Nacional do Petróleo. Portaria n.104, 8 jul. 2002.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10007**: Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

BAILEY, J. H. E.; REEVE, D. W. Spatial distribution of trace elements in Black spruce by imaging microprobe secondary ion mass spectrometry. **Journal of Pulp and Paper Science**. v. 20, n. 3, p.j83-j86. 1994

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, Informe à Imprensa – Resultados preliminares – BEN 2009. Disponível em: <<http://www.ben.epe.gov.br>>. Acesso em: 15 abr. 2009.

BAUDEL, H. M. Pré-tratamento e Hidrólise: In: WORKSHOP TECNOLÓGICO SOBRE HIDRÓLISE PARA PRODUÇÃO DE ETANOL, 3, 2006. IPT - São Paulo. Disponível em: <http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/programa_hidrolise.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2010.

BLASCHEK, H. P.; THADDEUS, C. E. **Corn-Based Ethanol in Illinois and the U.S.** A Report from the Department of Agricultural and Consumer Economics, University of Illinois, nov. 2007.

BAXTER, L. L. **Pollutant Emission and Deposit Formation During Combustion of Biomass Fuels**. Quarterly Report to National Renewable Energy Laboratories, Livermore, California, 1994. TASK 2.

^a De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023

BAXTER, L. L.; JENKINS, B. M. Laboratory illustrations of the transformations and deposition of inorganic material in biomass boilers. In: **BIOMASS FUELS SYMPOSIUM**, 1995, Chicago, IL – EUA.

BIODIESELBR, Revista – v. 3, n. 14, dez. 2009/jan. 2010.

BRYERS, R. W. Analysis of a suite of biomass fuels. Foster Wheeler Development Corporation, FWC/FWDC/TR-94-3, May 6, 1994.

BROWNING, B.L. **Methods of Wood Chemistry**. New York: Interscience Publishers, 1967.

CANETTIERI, E. V.; SILVA, J. B. A. E.; CARVALHO JR. J. A. Tratamento químico de resíduos de *Eucalyptus grandis* com ácido diluído. In: **SIMPÓSIO NACIONAL DE FERMENTAÇÕES**, v. 14, Florianópolis, 2003.

CANETTIERI, E. V. et al. Optimization of acid hydrolysis from the hemicellulosic fraction of *Eucalyptus grandis* residue using response surface methodology. **Bioresource Technology**, v.98, p.422-428, 2007.

CASTRO, A. M. **Produção e propriedades de celulases de fungos filamentosos obtidas a partir de celulignina de bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

CETESB **Inventário estadual de resíduos sólidos domiciliares**. Ano base 2008. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2009.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v.25, p. 294-306, 2007.

CHUM, H. L.; DOUGLAS, L. J.; FEINBERG, D. A. **Evaluation of pretreatments to biomass for enzymatic hydrolysis of cellulose** – Solar Energy Research Institute – SERI – U.S. Department of Energy, Colorado - EUA, 1985.

COLLOT, A. Matching gasification technologies to coal properties. **International Journal of Coal Geology**, v. 65, n. 3-4, p.191– 212, 2006.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. O.; GOMES E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Editora Unicamp, 2008.

CRUZ.J.M. et al. Preparation of fermentation media from agricultural wastes and their bioconversion media from agricultural wastes and their bioconversion to xylitol. **Food biotechnology**, New York, v. 14, p. 79-97, 2000.

CUNHA, J. A. **Pirólise do bagaço da cana-de-açúcar: efeito do tratamento de hidrólise e da atmosfera de reação**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

DARNELL, J., LODESH; BALTIMORE, D. **Molecular cell biology**. Scientific American Books, 1986.

D'ALMEIDA, M. L. O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. **Celulose e Papel** – Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica, v. 1, p. 45-105, 1988.

DOE/NETLS – Gasification Worldwide Gasification Database 2010. Disponível em:<<http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/worlddatabase/summary.html>>. Acesso em 25 mar. 2011.

EXCOFFIER, G; TOUSSANT, B; VIGNON, M. R. Saccharification of steam-exploded poplar wood. **Biotechnol. Bioeng**, v. 38, p. 1308-1317, 1991.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética, PLANO NACIONAL DE ENERGIA 2030; Geração Termelétrica – Biomassa, Ministério de Minas e Energia. Brasília, 2007. Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético. MME:EPE, 2007. Disponível em:<<http://www.epe.gov.br>>. Acesso em: 14 ago. 2010.

FAO Agricultural production, crops primary – Live animals in the world, 2004. Disponível em: <<http://www.fao.org>>. Acesso em: 23 jul. 2009

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood chemistry ultrastructure reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FERREIRA, J. C. **Otimização de reatores de furfural fabricados com metais refratários**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2002.

FREDDO, A. **Elementos minerais em madeiras de Eucalyptus e acácia negra e sua influência na indústria de celulose kraft branqueada**. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal), Universidade Federal de Santa Maria – RS, 1997.

GABRA, M. et al. Alkali retention/separation during bagasse gasification: a comparison between a fluidized bed and a cyclone gasifier. **Biomass and Bioenergy**, v. 21, p. 461-476, 2001.

GE Energy – Heavy duty turbines & combined cycle. Disponível em: <http://gepower.com/prod_serv/products/gas_turbines_cc/en/indes.htm>. Acesso em: 24 jan. 2011.

GTC - Gasification Redefining Clean Energy. Gasification Technologies Council, 2008. Disponível em: <<http://www.gasification.org>>. Acesso em: 06 out. 2010.

GOMES, C.H.F. **Estudo do efeito dos produtos da combustão da celulignina na corrosão a quente da superliga IN738LC**. Dissertação (Mestrado em engenharia e ciência dos materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense UENF, 2002, p.192 – 194.

GOMES, C.H.F. **Estudo dos efeitos da cinza de combustão de celulignina de bagaço de cana-de-açúcar sobre a corrosão em altas temperaturas na superliga de níquel MAR M247C**. Tese (Doutorado em engenharia e ciências dos materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense UENF, 2009, p. 352.

GUIMARÃES, J. L. M. Hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos. Curso de Especialização em Operação e Gerência de Produção de Usinas Alcooleiras. Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 1986.

GURGEL, C. **Treinamento em gaseificação de biomassa**. Apostila. Laboratório de Energia e Ambiente, Faculdade de Tecnologia, UnB, jun. 2008, p.51

HERRERA, A. et al. Effect of the hydrochloric acid concentration on the hydrolysis of sorghum straw at atmospheric pressure. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 63, n.1, p. 103-109, 2004.

HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M. **Energia e meio ambiente**. Tradução da 3ª edição norte-americana. São Paulo: Editora Pioneira Thomson Learning, 2003.

HOFFMANN, B. S. **O Ciclo Combinado com Gaseificação Integrada e a Captura de CO₂: Uma Solução para Mitigar as Emissões de CO₂ em Termelétricas a Carvão em Larga Escala no Curto Prazo?** 128p. Dissertação (Mestrado em Ciência em Planejamento Energético), Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2010.

HON, D.; SHIRAISHI, N. **Wood and cellulosic chemistry**. 2nd ed. Nova York: Marcel Dekker, 2000.

JENKINS, B. M. Fuel properties for biomass materials. IN: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON APPLICATION AND MANAGEMENT OF ENERGY IN AGRICULTURE, Delhi, The Role of Biomass Fuels, 1990.

JUVILLAR, J. B.; RATTON, A. C. P. **Combustão aplicada à siderurgia**. São Paulo: Editora, Associação Brasileira de Metais – ABM, 1977.

KIRUBAKARAN, V. et al. A review on gasification of biomass. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 179-186, 2009.

LAMBERT Engineers, Inc. Disponível em: <http://www.lambertengineers.com/media/projects_1763216343.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2011.

LEAL, M. R. L. V. Teste de gaseificação de bagaço e palha – energia na indústria de açúcar e álcool, Itajubá, 2004. Disponível em: <http://www.nest.unifei.edu.br/português/pags/novidades/curso_cyted/files/pdf>. Acesso em: jan. 2009.

LEVIN E.M.; ROBINS C.R.; McMURDIE H.F. **Phase Diagram for Ceramists** 3rd ed. The American Ceramic Society, 1974.

LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. S. **Wood Structure and Composition**. EUA: Marcel Dekker, 1991.

LOPES, M. C. **Agrupamento de árvores matrizes de Eucalyptus grandis em função das variáveis dendrométricas e das características tecnológicas da madeira**. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Santa Maria, 2003.

LORA, E. E. S., ANDRADE, R. V., ARADAS, M. E. C. Geração elétrica em pequena escala a partir da gaseificação de biomassa. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL 5, 2004, Campinas – SP. **Proceedings...** Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022004000200002&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 09 out. 2010.

MACEDO, B.S. **Estudo do efeito de cinzas de combustão da celulignina de bagaço de cana na corrosão a quente da superliga de níquel IN738LC**. 206p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2005.

MACEDO, I. C. **A energia da cana-de-açúcar: doze estudos sobre a agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil e a sua sustentabilidade**. São Paulo: Verlendis & Vertecchia, 2005.

MACGREGOR, E. A. **Encyclopedia of physical science and technology**, Academic Press, Inc., 1987. v. 11, p. 85 – 119.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. 2 ed. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba – SP. Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1997.

MARCONDES, M. A. **Estudo da temperatura de início da formação de fase vítrea nas cinzas de biomassa e interações desta com turbinas a gás**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2002.

MICHALOWICZ, G.; TOUSSAINT, B.; VIGNON, M. R. Ultrastructural changes in poplar cell wall during steam explosion treatment. **Holzforschung**, v. 45, p. 175-179.

MILES, P. E. T. R. et al. **Alkali deposits found in biomass power plants: A preliminary investigation of their extent and nature**. Summary Report for National Renewable Energy Laboratory, USA, April, 1995, 117p.

MINCHENER, A. J. **Coal gasification for advanced power generation**. Fuel, v. 84, p. 2222-2235, 2005.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Impactos do Solo. Disponível em: <<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/21264.html>> Acesso em: 08 jan. 2008.

MONTGOMERY, C. W. **Environmental geology**, 4th ed. Wn. C. Browns Publishers, 1995.

MORAES, J.A.P; ARENS, K. Eliminação de potássio pelas folhas em dependência da luz e obscuridade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 2, 2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br/scielo>>. Acesso em: 29 set. 2010.

MUSSATO, I. S.; ROBERTO, I. C. Produção biotecnológica de xilitol a partir da palha de arroz. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**. Brasília, n. 28, p. 34-39, set/out. 2002.

NASA Glenn Chemical Equilibrium Program CEA2, May.21, 2004

NCE, Energy research centre of the Netherlands – Phyllis the composition of biomass and waste. Disponível em: <<http://www.ecn.nl/phyllis/datatable.asp>>. Acesso em: 24 jan. 2011.

NETO, V. C. Geração de energia elétrica com biomassa de cana-de-açúcar. In: TOLMAQUIM, M. T. (org.) **Alternativas Energéticas Sustentáveis no Brasil**. Rio de Janeiro: Relume Dumará, 2004. p. 23-111.

OAKLEY, J. E.; SIMMS, N. J.; KILGALLON, P. J. Gas turbines: gas cleaning requirements for biomass-fired systems. **Materials Research**, v.7, p. 17-25, 2004.

OH. S. Y. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate & Research** v. 340, p. 2376-2391, 2005.

PERES, L. E. P. Nutrição mineral de plantas. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Disponível em: <<http://www.sbfv.org.br/materialdidatico/download/NutricaoMinerallazaro.pdf>>. Acesso em: 14 abr. 2009.

PEREIRA, R. E. **Avaliação do potencial nacional de geração de resíduos agrícolas para a produção de etanol.** 116f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 2006.

PEREIRA, M. L. G. **Conversão em baixa temperatura de resíduos sólidos contaminados da Refinaria de Biomassa e avaliação dos carvões obtidos como imobilizadores dos metais potencialmente tóxicos contidos na matéria prima.** 180f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2006.

PÉREZ, J. M. M. et al. Usos inovadores da floresta energética via rotas termoquímicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO SOBRE FLORESTAS ENERGÉTICAS 1, Belo Horizonte, MG, jun. 2009.

PINATTI, D.G. et al. Cellulignin: a new thermoelectric fuel. In: LATIN-AMERICAN CONGRESS - ELECTRICITY GENERATION AND TRANSMISSION, 3, 1997. Campos do Jordão, SP. p. 95-100.

PINATTI, D. G., et al. **Production of Short Rotation Biomass Crops.** Report on Bioenergy in Brazil, Annual Meeting of International Energy. Agency-Task 17. September. Auburn University Conference Center, Auburn, Alabama, USA, 1999.

PINATTI, D. G. et al. Uso sustentado da biomassa como fator de mudança na matriz energética brasileira - In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 58; REUNIÃO ABERTA ENERGIA RENOVÁVEL/ENERGIA LIMPA, Rio de Janeiro, 2003.

PINATTI, D. G.; SOARES, A. G. **An apparatus for prehydrolysis of biomass.** US Patent 6,878,212 B1, 12 abr. 2005.

PINATTI, D. G.; VIEIRA, C. A.; SOARES, A. G. **Catalytic cellulignin fuel.** US. Patent 6,855,180 B1, 15 fev. 2005.

PINATTI, D. G.; SOARES, A. G. **Process for carrying out prehydrolysis of a biomass.** US. Patent 7,238,242 B2, 3 jul. 2007.

PINATTI, D. G.; CONTE, R. A. Refinaria de biomassa viabiliza florestas energéticas. **Revista Opiniões**, p.20-21, jul-ago, 2008.

PINATTI, D. G. et. al. **Aparelho e processo para decomposição térmica de qualquer tipo de material orgânico.** PI 08043449-3, 16 out. 2008.

PINATTI, D. G. et al. Biomass refinery as a renewable complement to the petroleum refinery. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 8, 2010.

PITARELO, A. P. **Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da palha de cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática**. 125f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Paraná, 2007.

RAVE, P. T., **Encyclopedia of chemical technology**. 3th ed. Ed. Kirk-Othmer, 1982. v. 19, p. 380.

RODRIGUES, R. **Folha de São Paulo**, 20 jun. 2009. Disponível em: <http://www.sbs.org.br/destaques_floresta_plantada.html>. Acesso em: 18 jan. 2011.

ROMÃO, E. L.; **Pré-hidrólise ácida da matéria orgânica do lixo municipal**. 147f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2000.

ROMÃO, E. L. et. al. Sequência de tratamentos para redução de metais alcalinos e enxofre em celulignina destinada à obtenção de gás de síntese para geração de energia termoelétrica. In: CONGRESSO BRASILEIRO SOBRE FLORESTAS ENERGÉTICAS 1. Belo Horizonte - MG, jun. 2009.

SALES, C. A. V. B.; ANDRADE R. V.; LORA, E. E. S. Geração de eletricidade a partir da gaseificação de biomassa. **Biomassa & Energia**, v. 2, n. 3, p. 195-204, 2005.

SANCHES, C. G.; BEHAINE, J. J. R. Tecnologia de gaseificação. DETF - FEM - Unicamp. Disponível em <<http://ftp.fem.unicamp.br/pub/IM338/Gaseif-Cap1.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2010.

SILVA, F. T. **Obtenção de insumos químicos a partir do aproveitamento integral do bagaço de cana**. 106 p. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 1995.

SILVA, L. A. **Avaliação do uso da celulignina como combustível em turbinas a gás e análise da interação dos produtos de combustão em componentes de turbinas aeronáuticas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, EEL – USP, Lorena, 1999.

SOARES, A. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. 136f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2001.

SOARES, L. A.; BARBOSA, L. D.; BRITO, R. A. **Viabilidade de implementação da tecnologia de gaseificação integrada com ciclo combinado**. 106p. Trabalho de Graduação em Engenharia Industrial Química – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo – EEL – USP – Lorena, SP, 2009.

SBS – SOCIEDADE BRASILEIRA DE SILVICULTURA. **Brasil : nação mais competitiva do mundo em florestas plantadas**. In: Anuário Brasileiro da Silvicultura - Gazeta , São Paulo, 2005.

SVOBODA, K., et al. Pretreatment and feeding of biomass for pressurized entrained flow gasification. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 5, p. 629–635, 2009.

SOUZA, D. A. P. **Condicionamento do gesso proveniente da neutralização do licor de lixiviação da casca de arroz para utilização na construção civil**. Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo – EEL – USP – Lorena, 2009.

SHLESER, R. Ethanol production in Hawaii. State of Hawaii, Department of Business, Economic Development and Tourism. 1994. Disponível em: <<http://www.hawaii.gov>>. Acesso em: 29 nov. 2009.

SYRED, C. et. al. N. Cyclone gasifier and cyclone combustor for the use of biomass derived gas in the operation of a small gas turbine in cogeneration plants. **Fuel**, JFUE2406-10/2/2004, Elsevier, 2004.

SZCZODRAK, J.; FIEUDUREX, J. Technology for conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **Biomass and Bioenergy**, v. 10, p. 367-375, 1996

TAMANINI, C.; HAULY, M. C. O. Resíduos agroindustriais para produção biotecnológica de xilitol. In: SEMINÁRIO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS, Londrina, v. 25, n.4, p. 315-330, out./dez., 2004.

THY, P.; JENKINS, B. M.; LESCHER, C. E. High temperature melting behavior of urban wood fuel ash. **Energy & Fuels**, v. 13, p. 839-850, 1999.

THY, P.; LESCHER, C. E.; JENKINS, B. M. Experimental determination of high – temperature elemental losses from biomass slag. **Fuel**, v. 79, p. 693-700, 2000.

THY, P.; et. al. Compositional constraints on slag formation and potassium volatilization from rice straw blended wood fuel. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 383–408, 2006.

USHIMA, A. H. et al. **Curso de Gaseificação de Biomassa**. II Escola de Combustão. São José dos Campos – SP, jun. 2009.

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1973.

VIEIRA, C. A. **Fundamentos da combustão da celulignina e suas aplicações como combustível de caldeiras, turbinas e MHD**. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2000.

WEBSTER, A. L. **Estatística aplicada à administração, contabilidade e economia**. 3. ed. Mcgraw-Hill, 2007.

APÊNDICE – A

Figura A1 - Microscopia eletrônica de varredura realizada na celulignina da madeira (CLMAD) e na madeira bruta (MAD Bruta) ambas da espécie do *E. grandis* (em cavacos).

continua Figura A1

Continuação Figura A1...

continua Figura A1

Continua Figura A1

Madeira Bruta

A Tabela A1 apresenta a Distribuição Granulométrica do *Eucalyptus grandis* bruto e da Celulignina do *Eucalyptus grandis* após moagem seca em moinho de martelos nas peneiras identificadas

Tabela A1 – Distribuição granulométrica do *E. grandis* bruto e da Celulignina do *E. grandis*.

Amostra: Eucalypto grandis - sem casca - teor de umidade (%): 15,72 ± 0,06
 Massa utilizada: 15 g Tempo de Vibração: 15 min Freqüência: 3 Hertz

abertura (mm)	Mesh	Peneira do moinho 0,2 mm d = 179,70 kg/m³			Peneira do moinho 0,3 mm d = 162,13 kg/m³			Peneira do moinho 0,7 mm d = 292,34 kg/m³			Peneira do moinho 1,0 mm d=201,55±5,57kg/m³			Peneira do moinho 2,0 mm d=178,80±1,80kg/m³			Peneira do moinho 3,0 mm d=186,98±3,85kg/m³		
		(g)	(%)	(%) acum.	(g)	(%)	(%) acum.	(g)	(%)	(%) acum.	(g)	(%)	(%) acum.	(g)	(%)	(%) acum.	(g)	(%)	(%) acum.
<0,074	>200	4,09	27,45	27,45	4,31	29,18	29,18	1,01	6,79	6,79	1,53	10,34	10,34	0,43	2,88	2,88	0,21	1,41	1,41
0,074	200	2,90	19,46	46,91	3,1	20,99	50,17	0,87	5,85	12,64	1,32	8,92	19,26	0,27	1,81	4,69	0,12	0,81	2,22
0,104	150	3,36	22,55	69,46	3,67	24,85	75,02	0,42	2,82	15,47	1,09	7,36	26,62	0,56	3,75	8,45	0,24	1,62	3,84
0,147	100	1,46	9,80	79,26	0,32	2,17	77,18	0,46	3,09	18,56	0,31	2,09	28,72	0,14	0,94	9,38	0,07	0,47	4,31
0,175	80	2,01	13,49	92,75	1,73	11,71	88,90	1,24	8,34	26,90	0,9	6,08	34,80	0,29	1,94	11,33	0,19	1,28	5,59
0,208	65	0,67	4,50	97,25	0,68	4,60	93,50	4,62	31,07	57,97	3,15	21,28	56,08	2,02	13,54	24,87	0,92	6,19	11,78
0,355	42	0,41	2,75	100,00	0,96	6,50	100,00	6,25	42,03	100,00	6,5	43,92	100,00	11,21	75,13	100,00	13,11	88,22	100,00
		14,9	100,00		14,77	100,00		14,87	100,00		14,8	100,00		14,92	100,00		14,86	100,00	

Amostra: Celulignina do *E. grandis* - sem casca - teor de umidade (%): 16,05±0,40

Massa utilizada: 15 g Tempo de Vibração: 15 min Freqüência: 3 Hertz

abertura (mm)	Mesh	Peneira moinho 0,2 mm d=272,62±2,98kg/m³			Peneira moinho 0,3 mm d=239,08±2,02kg/m³			Peneira moinho 0,7 mm d=272,62±2,98kg/m³			Peneira moinho 1,0 mm d=232,72±8,55kg/m³			Peneira moinho 2,0 mm d=239,72±0,85kg/m³			Peneira moinho 3,0 mm d=246,70±3,88kg/m³		
		(g)	(%)	(%) acum.	(g)	(%)	(%) acum.	(g)	(%)	(%) acum.	(g)	(%)	(%) acum.	(g)	(%)	(%) acum.	(g)	(%)	(%) acum.
<0,074	>200	7,7	53,18	53,18	5,36	36,76	36,76	3,13	22,23	22,23	1,71	11,58	11,58	0,73	5,00	5,00	0,42	2,86	2,86
0,074	200	4,07	28,11	81,28	5,66	38,82	75,58	3,27	23,22	45,45	1,03	6,97	18,55	0,67	4,59	9,58	0,51	3,47	6,33
0,104	150	0,93	6,42	87,71	1,99	13,65	89,23	1,35	9,59	55,04	2,02	13,68	32,23	0,5	3,42	13,00	0,42	2,86	9,18
0,147	100	0,45	3,11	90,81	0,46	3,16	92,39	0,64	4,55	59,59	0,44	2,98	35,21	0,04	0,27	13,28	0,24	1,63	10,82
0,175	80	0,42	2,90	93,72	0,51	3,50	95,88	1,14	8,10	67,68	0,99	6,70	41,91	0,56	3,83	17,11	0,58	3,95	14,76
0,208	65	0,49	3,38	97,10	0,34	2,33	98,22	3,52	25,00	92,68	5,38	36,43	78,33	3,45	23,61	40,73	2,35	15,99	30,75
0,355	42	0,42	2,90	100,00	0,26	1,78	100,00	1,03	7,32	100,00	3,2	21,67	100,00	8,66	59,27	100,00	10,18	69,25	100,00
	#	14,48	100,00		14,58	100,00		14,08	100,00		14,77	100,00		14,61	100,00		14,70	100,00	

Apêndice B

Tabela B1 – Distribuição granulométrica do carvão retido no ciclone durante o ensaio de gaseificação da celulignina com moagem a úmido em moinho de martelos.

Dados: Vibração de 15 Hertz – tempo de 15 min.

Carvão retido no ciclone durante a gaseificação da celulignina

Moagem a úmido em moinho de martelos

Teor de umidade (%)= $4,9 \pm 1,3$

abertura (mm)	Malha	(g)	(%)	(%) acum.
<0,044	>325	0,32	5,28	5,28
0,044	325	3,52	58,09	63,37
0,074	200	0,77	12,71	76,07
0,104	150	0,08	1,32	77,39
0,147	100	0	0,00	77,39
0,175	80	0	0,00	77,39
0,208	65	0,01	0,17	77,56
0,355	42	1,36	22,44	100,00
	S=	6,06	100,00	

ANEXO - A

Temperatura de fusão de potenciais minerais de baixo ponto de fusão encontrados em biomassa (BRYERS, 1994)

Cloretos	NaCl	801
	CaCl ₂	782
	KCl	770
	MgCl ₂	714
	FeCl ₃	306
Carbonatos	Na ₂ CO ₃	851
	CaCO ₃	1339
	K ₂ CO ₃	891
	MgCO ₃	Decomp. 350
	FeCO ₃	Decomp. 350
Cloratos	NaClO ₃	248-261
	Ca(ClO ₃) ₂	340
	KClO ₃	356, decomp. 400
	MgClO ₃ ·6H ₂ O	35
	Iron Fe(ClO ₄) ₂	Decomp. >400
Sulfatos	Na ₂ SO ₄	884 °C
	Ca SO ₄	750-950
	K ₂ SO ₄	1069
	Mg SO ₄	1124 Decomp.
	Fe SO ₄	480 Decomp.