



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB  
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E  
BIOLÓGICA – PPGTQB

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE  
BIOMASSAS RESIDUAIS EM GÁS  
COMBUSTÍVEL**

**Amanda Assunção Rosa**

Orientador: Prof. Fabricio Machado Silva, D.Sc.

Coorientador: Dr. Rossano Gambetta, D.Sc.

Brasília, março de 2017

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB  
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E BIOLÓGICA – PPGTQB

# **CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE BIOMASSAS RESIDUAIS EM GÁS COMBUSTÍVEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia Química.

**Amanda Assunção Rosa**

Orientador: Prof. Fabricio Machado Silva, D.Sc.

Coorientador: Dr. Rossano Gambetta, D.Sc.

Brasília, março de 2017

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Amanda Assunção Rosa**, matrícula nº **15/0102461**, intitulada **“Conversão Termoquímica de Biomassas Residuais em Gás Combustível”**, apresentada no (a) Sala de Reuniões do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 3 de março de 2017.

Prof. Dr. Fabricio Machado Silva  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Grace Ferreira Ghesti  
Membro Titular (IQ/UnB)

Dra. Anna Leticia Montenegro Turtelli Pighinelli  
Membro Titular (EMBRAPA Agroenergia)

Dr. Emerson Leo Schultz  
Membro Suplente (EMBRAPA Agroenergia)

Em 3 de março de 2017.

*Dedico este trabalho a todos aqueles que contribuíram para que ele se concretizasse, não me deixando esmorecer.*

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e por ter me dado forças para chegar até aqui. Agradeço aos meus pais Marcelo Lemos e Maria Aparecida Assunção e ao meu irmão Davi Assunção por todo o apoio, paciência e compreensão não só agora no mestrado, mas durante toda a minha vida acadêmica. Obrigada pelas palavras de incentivo e pelas cobranças. Sou muito grata a vocês por tudo!

Gostaria de agradecer ao professor Fabricio Machado que, mesmo com tantas ocupações, sempre encontrava tempo para tirar dúvidas e acompanhar o andamento da pesquisa. Obrigada pela orientação, apoio e por confiar em mim e acreditar no meu potencial quando nem eu acreditava mais. Da mesma forma, agradeço ao pesquisador Rossano Gambetta pela co-orientação, conselhos, questionamentos e toda ajuda, principalmente quando tínhamos problemas com o gaseificador que não podíamos resolver e você fazia o que estava a seu alcance para que pudéssemos continuar os experimentos. Agradeço ainda aos dois por terem me dado bastante autonomia, o que me fez amadurecer e crescer como profissional e pessoa.

Agradeço ao mestrando Albert Reis que esteve comigo durante praticamente toda essa caminhada de dois anos por me suportar durante esse tempo, tanto em dias bons quanto em dias que a vontade era de desistir de tudo. Muito obrigada pelas discussões, trocas de conhecimentos e por sempre dizer que tudo iria dar certo, mesmo quando as coisas não estavam caminhando bem. Aprendi muito com você e com certeza a sua companhia ali na planta ajudou a tornar os dias mais leves.

Agradeço aos analistas Diogo Nakai e Felipe Carvalho por toda ajuda, troca de conhecimentos, conselhos e momentos de descontração. Agradeço também ao técnico Juarez Lopes pela disposição e por nos ajudar diversas vezes quando tivemos problemas com equipamentos ou precisamos construir algo e a todos que passaram pela APP durante esse tempo e de alguma forma nos ajudaram.

Faço aqui um agradecimento especial à analista Anna Letícia que mesmo não sendo da APP estava sempre disposta a nos ajudar em qualquer tarefa: fosse uma análise no laboratório, dúvidas com o gaseificador ou até revisar um trabalho de congresso. Obrigada por toda preocupação em nos ajudar da melhor forma possível, mesmo quando estava cheia de ocupações, sempre com muita simpatia e por aceitar o

convite para participar da banca na minha apresentação de Seminários e agora na defesa do mestrado.

Agradeço também aos colegas Pedro Fernandes, Eliane Simplício, Renan Stefanini e todos os analistas, pesquisadores, técnicos e colaboradores da Embrapa Agroenergia, principalmente do LPQ, LQB e SIL, que me ajudaram de alguma forma. Ressalto minha gratidão aos pesquisadores José Dilcio e Emerson Schultz que constantemente estavam conosco demonstrando interesse no nosso trabalho e compartilhando conhecimentos úteis à nossa pesquisa.

Agradeço também à professora Grace Ghesti por todo o apoio desde a época da iniciação científica. Obrigada pelo incentivo para que eu fizesse o mestrado, pelos ensinamentos, conselhos e por aceitar o convite para participar da minha banca. Aproveito para estender meu agradecimento a toda a galera do LabCat e LABCCERVA pela companhia nos almoços na UnB e por ser meu refúgio nos dias em que a vontade era de jogar tudo para o alto. Agradeço em especial a Munique Guimarães, Rafael Werneburg, Viviane Brasil, Nádia Viana e Lorryne Esvícero por toda força e palavras de incentivo nos momentos difíceis, pelos momentos de conversa e descontração e pelas dicas de como escrever. Ressalto aqui o meu agradecimento ao Rafael Werneburg pela ajuda durante o seu estágio obrigatório na planta piloto de gaseificação.

Gostaria de agradecer às minhas amigas Ana Paula Fogaça e Emma Fagg que mesmo de longe me acompanharam nessa trajetória ouvindo meus desabafos e me dando conselhos e apoio durante esse tempo.

Agradeço à Embrapa Agroenergia que me proporcionou realizar os experimentos em suas instalações, à Capes pela concessão da bolsa de estudos durante esses dois anos, à Central Analítica do Instituto de Química, ao Laboratório de Estudos Geodinâmicos e Ambientais e ao Instituto de Biologia (todos da UnB) por possibilitar a realização de parte das análises realizadas nesse trabalho. Agradeço ainda aos alunos do LDPQ-UnB Anderson Mendonça e Alan Jensen por terem sido muito prestativos e me ajudarem em análises que precisaram ser realizadas na UnB.

Agradeço também a todos os meus amigos e familiares que não foram citados aqui, mas de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse concretizado.

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.*

*(Madre Teresa de Calcutá)*

## Resumo

Com o aumento da dependência energética bem como da produção agroindustrial e da geração de resíduos, encontrar uma solução ambiental que transforme resíduos agroindustriais em fontes de energia ou em produtos de alto valor agregado torna-se bastante necessário. Baseado nesse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a conversão termoquímica do engaço de dendê em gás combustível, buscando maximizar a produção dos gases de interesse (CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>). Por meio das caracterizações da biomassa em estudo (engaço de dendê) e sua comparação com o bagaço de cana e outras biomassas utilizadas para fins energéticos apresentadas na literatura, foi possível perceber que o engaço apresenta propriedades que possibilitam sua utilização para a geração de energia, agregando valor a este resíduo da cadeia produtiva do dendê. Analisando os resultados obtidos para os processos termoquímicos utilizando o engaço como matéria-prima e os resultados preliminares para o bagaço, foi possível averiguar a diferença na composição do gás gerado com os diferentes agentes (ar, vapor d'água e N<sub>2</sub>). Comparando os diferentes agentes, verificou-se uma maior conversão do engaço de dendê nos gases CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, (0,05 e 0,04 g de gás/g de biomassa, respectivamente) para os testes realizados com vapor, nos quais também foi observado um alto valor para a relação da massa de biomassa alimentada pela massa de CO produzida (em torno de 0,25 g de CO gerado por grama de engaço). No entanto, as maiores conversões da biomassa *in natura* para geração de CO foram obtidas nas gaseificações que utilizaram ar como agente gaseificante. Nesses casos foi possível observar uma tendência crescente na formação de CO com o aumento da razão de equivalência (RE), atingindo um máximo de cerca de 0,56 g de CO produzido por grama de engaço consumido para RE = 0,43. Comparando os resultados obtidos nos processos com engaço de dendê e bagaço de cana, foi possível perceber que, em geral, nos processos realizados com engaço de dendê houve maior conversão da biomassa nos gases de interesse (CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), com exceção do processo com nitrogênio, cuja maior conversão de CO foi obtida utilizando o bagaço como matéria-prima.

## Abstract

With increasing energy dependence as well as agro-industrial production and waste generation, it is necessary to find an environmental solution to transform agroindustrial residues into an energy source or value-added products. Based on this context, the objective of this study was to evaluate the thermochemical conversion of oil palm empty fruit bunch (OPEFB) to fuel gas, aiming to maximize the production of the gases of interest (CO, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>). Through the characterization of the biomass under study (OPEFB) and its comparison with sugarcane bagasse and other biomasses used for energetic purposes presented in the literature, it was possible to perceive that the OPEFB presents properties that allow its use for energy generation, adding value to this residue of the oil palm chain. Analyzing the results obtained for the thermo-chemical processes using the OPEFB as raw material and the preliminary results for the bagasse, it was possible to verify the difference in the composition of the gas generated with the different agents (air, steam and N<sub>2</sub>). Comparing the different agents, there was a greater conversion of OPEFB to CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>, (0.05 and 0.04 g of gas/g of biomass, respectively) for the tests carried out with steam, in which a high value was observed for the ratio mass of CO produced by mass biomass fed (around 0.25 g of CO generated per gram of OPEFB). However, the highest conversions of *in natura* biomass for CO generation were obtained through gasification using air as fluidizing agent. In these cases, it was possible to observe an increasing trend in CO formation with the increase of the equivalence ratio, reaching a maximum of about 0.56 g of CO produced per gram of OPEFB consumed for ER = 0.43. Comparing the results obtained in the processes with OPEFB and sugarcane bagasse, it was possible to observe that, in general, in the processes carried out with OPEFB there was a greater conversion of the biomass to the gases of interest (CO, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>), except for the nitrogen process, whose higher conversion of CO was obtained using bagasse as raw material.

## Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO DA BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Biomassa	4
3.1.1. Constituintes da biomassa	6
3.2. Dendê	8
3.3. Cana-de-açúcar	11
3.4. Biorrefinaria	12
3.4.1. Combustão	16
3.4.2. Pirólise	17
3.5. Gaseificação de Biomassa	18
3.5.1. Processo de Gaseificação	18
3.5.2. Análise dos Parâmetros que Influenciam no Processo	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1. Materiais e Reagentes	31
4.2. Preparo das amostras	32
4.3. Técnicas de Caracterização	32
4.3.1. Análise Imediata	32
4.3.2. Análise Elementar de CHNO	33
4.3.3. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (XRF / EDX)	33
4.3.4. Fracionamento das Biomassas Lignocelulósicas	33
4.3.5. Poder Calorífico Superior	37
4.3.6. Análises Térmicas	37
4.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura	38
4.3.8. Distribuição Granulométrica das Partículas	38
4.4. Planta Piloto de Gaseificação e Pirólise	38
4.4.1. Ensaio de Fluidização	41
4.4.2. Calibração do Sistema de Alimentação	42
4.4.3. Descrição do Processo de Gaseificação	43
4.5. Analisador de Gases	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1. Caracterização das Biomassas	47

5.1.1. Análise Imediata	47
5.1.2. Análise Elementar de CHNO	48
5.1.3. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (RXF/EDX)	49
5.1.4. Fracionamento das Biomassas Lignocelulósicas	50
5.1.5. Poder Calorífico	51
5.1.6. Análises Térmicas	52
5.2. Caracterização do Leito	54
5.2.1. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (XRF/EDX)	54
5.2.2. Distribuição Granulométrica	54
5.3. Ensaio de Fluidização	54
5.4. Calibração da alimentação de biomassa	56
5.5. Processos Termoquímicos com Engaço de Dendê	57
5.5.1. Gaseificações com Ar	57
5.5.2. Gaseificações com Vapor d'Água	63
5.5.3. Processos Termoquímicos com Nitrogênio	67
5.5.4. Desempenho dos Agentes de Gaseificação: Relação entre a Massa de Gás Produzida e a Massa de Biomassa Alimentada	71
6. CONCLUSÕES	74
6.1. Sugestões para Trabalhos Futuros	76
7. REFERÊNCIAS	77
Apêndice – Dados Experimentais	85
A.1 Tabelas de Dados Experimentais	85
A.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	85

## Índice de Figuras

Figura 1 – Emissões de CO <sub>2</sub> (em milhões de toneladas métricas por ano) no período de 1995 a 2012 e projeções de 2013 a 2040. Adaptado de Floudas <sup>14</sup> .....	4
Figura 2 – Representação da estrutura da celulose. <sup>7</sup> .....	6
Figura 3 – Representação da estrutura da hemicelulose. <sup>22</sup> .....	7
Figura 4 – Representação da estrutura da lignina. <sup>7</sup> .....	8
Figura 5 – Foto de dendezeiro plantado na Embrapa Cerrados (Planaltina – DF). .....	9
Figura 6 – Imagem ilustrativa de diferentes partes do dendezeiro. Adaptado de Hosseini <sup>25</sup> .....	10
Figura 7 – Imagem de um cacho de dendê vazio. ....	11
Figura 8 – Principais processos de conversão e classificação de biomassa. <sup>44</sup> .....	15
Figura 9 – Esquema simplificado das etapas da gaseificação. Adaptado de Kaushal <sup>56</sup> . ..	19
Figura 10 – Descrição do processo de gaseificação em leito fluidizado borbulhante. Adaptado de Gómez-Barea <sup>58</sup> .....	21
Figura 11 – Reatores de leito fixo e as zonas de reação predominantes. Adaptado de Warnecke <sup>45</sup> .....	24
Figura 12 – Reatores de leito fluidizado. <sup>68</sup> .....	25
Figura 13 – Regimes de fluidização em função da velocidade do fluido. <sup>70</sup> .....	27
Figura 14 – Planta Piloto de Gaseificação e Pirólise. ....	39
Figura 15 – Unidade experimental para transformação de biomassa. ....	40
Figura 16 – Reator de leito fluidizado. <sup>78</sup> .....	41
Figura 17 – Esquema da curveta de medição do módulo THERMOR. Adaptada de SICK <sup>79</sup> .....	45
Figura 18 – Esquema do módulo de medição OXOR. Adaptada de SICK <sup>79</sup> .....	45
Figura 19 – Análise termogravimétrica do engaço de dendê (A) e bagaço de cana (B). ..	53
Figura 21 – Perfis da perda de carga do leito em função da vazão do gás: A) ar à temperatura ambiente; B) ar a 800 °C; C) vapor a 800 °C; D) nitrogênio à temperatura ambiente; E) nitrogênio a 800 °C. ....	55
Figura 22 - Curva de calibração da vazão de biomassa no elemento de rosca SIC02A. (A) engaço de dendê e (B) bagaço de cana-de-açúcar. (Dados experimentais tabelados no Apêndice – Tabela A.1). ....	56
Figura 23 – Perfis de concentração e vazão mássica dos gases de processo com engaço para RE = 0,29 (A), RE = 0,32 (B) e RE = 0,36 (C). ....	60
Figura 24 – Perfis de concentração e vazão mássica dos gases de processo com bagaço de cana para RE = 0,13. ....	62
Figura 25 – Perfis de concentração e vazão mássica dos gases de processo com engaço de dendê para R <sub>vb</sub> = 1,75 (A) e R <sub>vb</sub> = 2,19 (B). ....	65
Figura 26 – Perfis de concentração e vazão mássica dos gases de processo com bagaço de cana para R <sub>vb</sub> = 2,09 (A) e R <sub>vb</sub> = 2,50 (B). ....	66
Figura 27 – Perfis de concentração e vazão mássica dos gases de processo com vazões de nitrogênio de 12 NL·min <sup>-1</sup> (A), 15 NL·min <sup>-1</sup> (B) e 18 NL·min <sup>-1</sup> (C). ....	69

Figura 28 – Perfis de concentração e vazão mássica dos gases de processo com bagaço à vazão de 12 NL·min <sup>-1</sup> de nitrogênio.....	70
Figura 29 - Conversão dos gases do processo com engaçó de dendê. (A) Ar com RE iguais a 0,29, 0,32, 0,36, 0,40 e 0,43; (B) Vapor com R <sub>vb</sub> iguais a 1,75 e 2,19, (C) Nitrogênio em diferentes vazões volumétricas; Conversão dos gases do processo com bagaço e melhor condição com engaçó. (D) Ar com RE iguais a 0,13 (bagaço) e 0,40 (engaçó); (E) Vapor com R <sub>vb</sub> iguais a 1,75 (engaçó), 2,09 (bagaço), 2,19 (engaçó) e 2,5 (bagaço). .....	73
Figura A.1 – Microscopia eletrônica de varredura do leito.....	86

## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Fator de emissão da geração de eletricidade no Reino Unido. ....	5
Tabela 2 – Principais reações em processos de gaseificação de biomassa. <sup>53</sup> .....	18
Tabela 3 - Etapas de aquecimento forno tipo mufla. ....	35
Tabela 4 – Resultado da análise imediata do engaço de dendê e do bagaço de cana. ....	47
Tabela 5 – Análise Elementar (CHN) do engaço de dendê e do bagaço de cana em base seca. ....	49
Tabela 6 – Caracterização dos materiais inorgânicos. ....	50
Tabela 7 – Composição da biomassa lignocelulósica fracionada. ....	51
Tabela 8 – Poder calorífico superior do engaço de dendê e do bagaço de cana. ....	52
Tabela 9 – Distribuição granulométrica da sílica utilizada. ....	54
Tabela 10 – Razões de equivalência (RE) usadas nas gaseificações com ar. ....	57
Tabela 11 - Razões vapor/biomassa ( $R_{vb}$ ) utilizadas nas gaseificações com vapor. ....	63
Tabela 12 – Conversão dos gases do processo com bagaço e melhor condição com engaço. ....	74
Tabela A.1– Calibração da alimentação de engaço de dendê. ....	85
Tabela A.2 – Calibração da alimentação de bagaço de cana. ....	85

## Índice de Abreviaturas e Siglas

Ab<sub>Sbranco</sub> – Absorbância do branco

Ab<sub>Slicor</sub> – Absorbância do licor

ASE – Extrator Acelerado por Solvente

ASTM – *American Society for Testing and Material*

BIG-GT – *Biomass Integrated Gasification-Gas Turbine*

CF – Teor percentual de carbono fixo

CHN – Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

Cinz – Teor de cinzas

DTA – Análise Térmica Diferencial

FIC – Controlador de Fluxo Mássico

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Performance

ISO – *International Organization for Standardization*

% *Lig Insol* – teor de lignina insolúvel com base no material livre de extrativos

% *Lig Sol* – teor de lignina solúvel com base no material livre de extrativos

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MJ – Mega Joule

MS – Massa Seca

MV – Teor de materiais voláteis

NL – Normal Litro

NREL – *National Renewable Energy Laboratory*

PCI – Poder Calorífico Inferior

PCS – Poder Calorífico Superior

PI - Transdutor de pressão

PIA - Transdutor de pressão

ppm - Partes Por Milhão

$(R_{ar/comb})_{esteq.}$  – Razão ar/combustível estequiométrica

$(R_{ar/comb})_{real}$  – Razão ar/combustível real

RE – Razão de Equivalência

$R_{gb}$  – Razão entre massa de gás produzido e massa de biomassa alimentada

$R_{vb}$  – Razão vapor/biomassa

SIC01 – Motor agitador de biomassa

SIC02a – Motor dosador de biomassa

SIC02b – Motor alimentador de biomassa

TIC – Controlador de temperatura

Umid – Teor de umidade

UV – Ultravioleta

$V_{branco}$  – Volume de branco

$V_{licor}$  – Volume de licor

$V_{mf}$  – Velocidade Mínima de Fluidização

v/v – Volume/volume

$x_{bs}$  – Massa em base seca

XRF/EDX - Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

$y_{mb}$  – Resultado com base no material bruto

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a maior parte da energia primária consumida no mundo é proveniente de origem fóssil. No entanto, devido às alterações climáticas, à busca por uma maior segurança energética e uma maior consciência ambiental, esforços têm sido realizados visando à descentralização da matriz energética por meio da utilização de fontes renováveis e sustentáveis, como é o caso das energias solar, eólica, geotérmica, maremotriz e a oriunda de biomassas.<sup>1, 2</sup> A biomassa é considerada uma fonte alternativa de energia bastante atrativa dentre as opções existentes, pois é uma das maiores fontes energéticas do mundo e ainda oferece vantagens como a redução da emissão de gases de efeito estufa e a contribuição para um desenvolvimento socioeconômico e ambientalmente sustentável.<sup>3, 4</sup> Diferentemente do petróleo, a biomassa é uma fonte de energia disponível na maior parte dos países e sua aplicação é capaz de diversificar o fornecimento de combustível e garantir mais segurança energética aos países que hoje precisam importar petróleo e seus derivados.<sup>5</sup>

A produção agrícola no Brasil tem crescido e com ela a quantidade de resíduos gerados. Neste imenso cenário de oportunidades de aproveitamento de biomassa, o Brasil apresenta plenas condições de alavancar um segmento forte de biorrefinaria visando à conversão de diferentes tipos de biomassa em produtos líquidos de alto valor agregado.<sup>6</sup> Atualmente, o óleo de palma é um dos mais consumidos no mundo e é estimado que a cada tonelada de óleo de palma produzida é gerada cerca de 1,1 tonelada de cachos vazios (engajo) de dendê.<sup>7</sup> Este resíduo, que muitas vezes acaba tornando-se um problema ambiental, apresenta caráter promissor para fins energéticos e para a produção de produtos de maior valor agregado, incluindo biocombustíveis, sendo o aproveitamento dessa biomassa bastante interessante no contexto da biorrefinaria.<sup>8</sup>

A biomassa pode ser convertida em três produtos principais: combustível para o setor de transportes, combustível para a geração de calor e energia e matéria-prima para a síntese de produtos químicos de elevado valor agregado.<sup>9</sup> Dentre os processos disponíveis para realizar tais conversões, a gaseificação de biomassa vem ganhando interesse devido à sua alta eficiência de conversão e aplicações diversificadas. O produto gasoso obtido na gaseificação, conhecido como gás de síntese, pode ser usado para geração de energia por meio da queima do gás ou para a síntese de produtos químicos de maior valor agregado, tais como metanol, dimetil éter (DME) e

combustíveis líquidos obtidos por Fischer-Tropsch, por exemplo. Nesse contexto, os gaseificadores de leito fluidizado, especificamente, oferecem importantes vantagens no que diz respeito ao aumento da superfície de contato entre o leito e as partículas de biomassa e à homogeneização da temperatura, aumentando a taxa de reação, bem como a eficiência de conversão.<sup>2</sup>

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Este trabalho tem por objetivo avaliar a conversão termoquímica do engaço de dendê em gás combustível e otimizar as condições de processo de forma a maximizar a produção dos gases de interesse (CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), utilizando o bagaço de cana-de-açúcar como referência por ser uma biomassa já bastante estudada na literatura.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

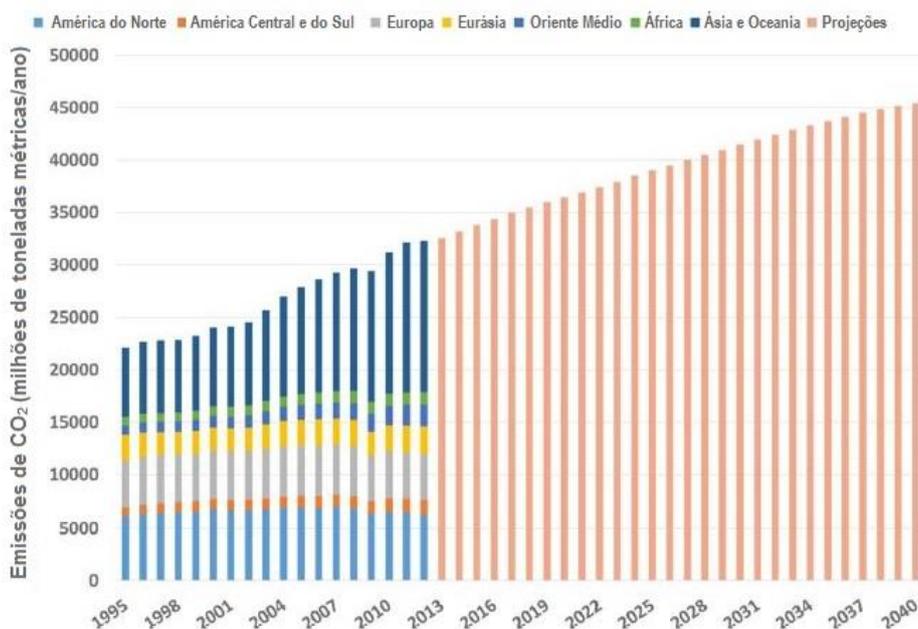
- Caracterizar o engaço de dendê e comparar os resultados obtidos com os da caracterização do bagaço de cana;
- Definir as melhores condições de trabalho para cada um dos agentes fluidizantes (ar, vapor d'água e nitrogênio);
- Analisar as concentrações dos principais gases produzidos no processo utilizando diferentes agentes (ar, vapor d'água e nitrogênio) e encontrar as condições que maximizam a produção de CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>;
- Determinar a conversão da biomassa alimentada em gás combustível.

### 3. REVISÃO DA BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Biomassa

Atualmente, o consumo energético mundial tem aumentado consideravelmente comparado com décadas atrás. Esse aumento é consequência direta do estilo de vida moderno e, principalmente do crescimento populacional global, que é cada vez maior.<sup>10</sup> Em razão disso, a sociedade mundial apresenta uma maior dependência energética, que é suprida prioritariamente pelo uso de fontes não renováveis, como os combustíveis fósseis. O uso deste recurso energético de forma desordenada tem gerado uma séria crise energética, pois essa fonte de energia necessita de milhões de anos para ser formada no meio ambiente, além de não estar disponível em todas as regiões do globo e muitos países precisam importar tais combustíveis. Além desses fatores, o uso de combustíveis fósseis acarreta uma série de problemas ambientais, principalmente no que diz respeito à sua queima, que gera gases que intensificam o efeito estufa, contribuindo para o aumento do aquecimento global.<sup>11-13</sup>

Apesar das metas estabelecidas para redução das emissões de CO<sub>2</sub> pelo protocolo de Kyoto, estima-se um crescimento superior a 25% nas emissões até 2030. A Figura 1 mostra os valores das emissões de CO<sub>2</sub> no mundo entre os anos de 1995 e 2012 e traz projeções para o período de 2013 a 2040.<sup>14</sup>



**Figura 1** – Emissões de CO<sub>2</sub> (em milhões de toneladas métricas por ano) no período de 1995 a 2012 e projeções de 2013 a 2040. Adaptado de Floudas<sup>14</sup>.

Nesse contexto, as fontes renováveis de energia surgem como uma alternativa para amenizar esse problema. As tecnologias que utilizam direta ou indiretamente a incidência de luz solar, forças gravitacionais ou o calor gerado no centro da Terra para produzir energia comercializável são chamadas de energias renováveis. Alguns exemplos são a energia solar, eólica, maremotriz, geotérmica e a obtida a partir da biomassa. Essas tecnologias apresentam como uma de suas principais vantagens a redução da poluição e redução da emissão de gases que contribuem para intensificação do efeito estufa. Esse fator associado à sua grande disponibilidade faz os países de todo o mundo reconsiderar o uso das fontes renováveis de energia.<sup>14, 15</sup>

Dentre as opções existentes a biomassa é a fonte alternativa de energia mais atrativa por uma série de fatores. Qualquer matéria orgânica de origem vegetal ou animal – tal como madeira, alga, esterco animal, resíduos florestais, urbanos e agroindustriais – pode ser definida como biomassa.<sup>16</sup> Disto já se percebe quão diversificada a biomassa pode ser e sua aplicação, quando direcionada ao setor de combustíveis, pode garantir segurança energética aos países que hoje precisam importar petróleo e seus derivados.<sup>5</sup> No quesito ambiental, o uso sustentável da biomassa para a geração de energia permite não apenas a redução da emissão de gases que contribuem para o efeito estufa, mas também o sequestro de CO<sub>2</sub> atmosférico por meio das plantas.<sup>3</sup> Saidur *et al.*<sup>16</sup> trazem uma comparação das emissões de CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> gerados na queima do carvão mineral e de resíduos florestais para geração de eletricidade no Reino Unido. Analisando esses dados, pode-se perceber que a emissão de gases poluentes é reduzida consideravelmente quando a matéria-prima de origem fóssil é substituída pela de origem renovável, como mostra a Tabela 1.<sup>16</sup>

**Tabela 1** – Fator de emissão da geração de eletricidade no Reino Unido.

	CO <sub>2</sub> (g/kWh)	SO <sub>2</sub> (g/kWh)	NO <sub>x</sub> (g/kWh)
<b>Resíduos florestais</b>	24	0,06	0,57
<b>Carvão mineral</b>	995	11,80	4,30

Além desses fatores, a biomassa ainda pode contribuir para um desenvolvimento socioeconômico de áreas rurais e menos favorecidas, inclusive servindo como fonte de energia elétrica para comunidades isoladas, como ocorre na Amazônia, por exemplo.<sup>17</sup> Por esses motivos, a biomassa já é a quarta maior fonte de energia do mundo, ficando atrás apenas de petróleo, carvão mineral e gás natural, e tem potencial para ir além devido à sua versatilidade, podendo produzir eletricidade, produtos químicos,

combustíveis líquidos e biogás, por exemplo.<sup>3, 16</sup> Dessa forma, de acordo com Roberts<sup>13</sup>, a biomassa pode ser considerada como "o único recurso natural e renovável à base de carbono capaz de substituir os combustíveis fósseis".

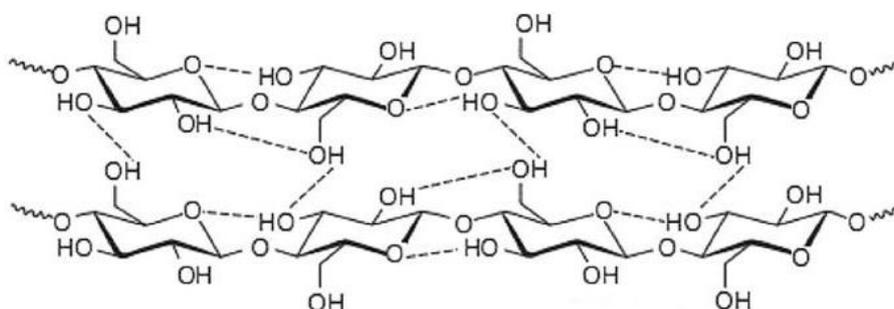
### 3.1.1. Constituintes da biomassa

Em geral, a biomassa lignocelulósica é constituída, majoritariamente, de celulose (cerca de 50% em base seca), hemicelulose (20-40% em biomassas herbáceas, em base seca) e lignina (10-40% em biomassas herbáceas, em base seca). Além desses constituintes, os extrativos (lipídeos, proteínas, pequenas moléculas orgânicas, entre outros) e materiais inorgânicos são encontrados em menores proporções. Fatores como espécie, tecido da planta, condições e estágio de crescimento irão definir as concentrações desses compostos na matéria-prima em questão.<sup>4, 18</sup>

#### Celulose

Como mostrado na Figura 2, a celulose é um polímero linear formado por vários monômeros de glicose representados como  $H(C_6H_{10}O_5)_nOH$ , em que  $n$  é a quantidade de meros na estrutura.<sup>19</sup> A celulose forma longas cadeias que são ligadas uma a outra por meio de ligações de hidrogênio.<sup>20, 21</sup>

Em processos térmicos, a decomposição da celulose se dá prioritariamente na faixa de 325 a 410 °C, aproximadamente. A pirólise da celulose produz uma série de carboidratos, sendo o levoglucosano o principal dentre eles.<sup>19</sup>

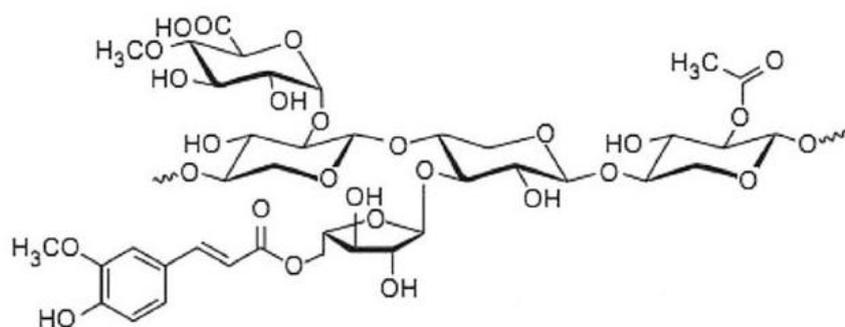


**Figura 2** – Representação da estrutura da celulose.<sup>7</sup>

## Hemicelulose

A hemicelulose é uma mistura de polissacarídeos compostos por açúcares de 5 e 6 carbonos, como glicose, xilose, manose e arabinose (Figura 3).<sup>21</sup> Sua estrutura é amorfa, aleatória e altamente ramificada. A hemicelulose liga-se à celulose fisicamente de forma bem próxima, porém não covalente. Liga-se covalentemente à lignina apenas.<sup>19, 20</sup>

Dentre os principais constituintes da biomassa, a hemicelulose é o mais instável deles, decompondo-se mais facilmente. Estudos mostram que a xilana (principal constituinte da hemicelulose) se decompõe a baixas temperaturas, geralmente na faixa de 220 a 315 °C.<sup>19</sup>



**Figura 3** – Representação da estrutura da hemicelulose.<sup>22</sup>

## Lignina

A lignina é um polímero poliaromático altamente ramificado e substituído, que confere rigidez aos materiais lignocelulósicos, uma vez que une a celulose e a hemicelulose.<sup>20, 21</sup> Devido à sua natureza aromática, a lignina é o principal responsável pela formação de hidrocarbonetos poliaromáticos, que serão os principais constituintes do alcatrão. Seus anéis aromáticos permitem mais interações químicas, tornando dificultada a quebra do polímero (Figura 4). Por esse motivo, a lignina é componente mais estável da biomassa e sua decomposição ocorre aproximadamente na faixa de 200 a 900 °C.<sup>19</sup>

Uma vez que a lignina apresenta um menor grau de oxidação que a celulose e a hemicelulose, seu poder calorífico é maior, pois tem maior potencial de oxidação. Dessa



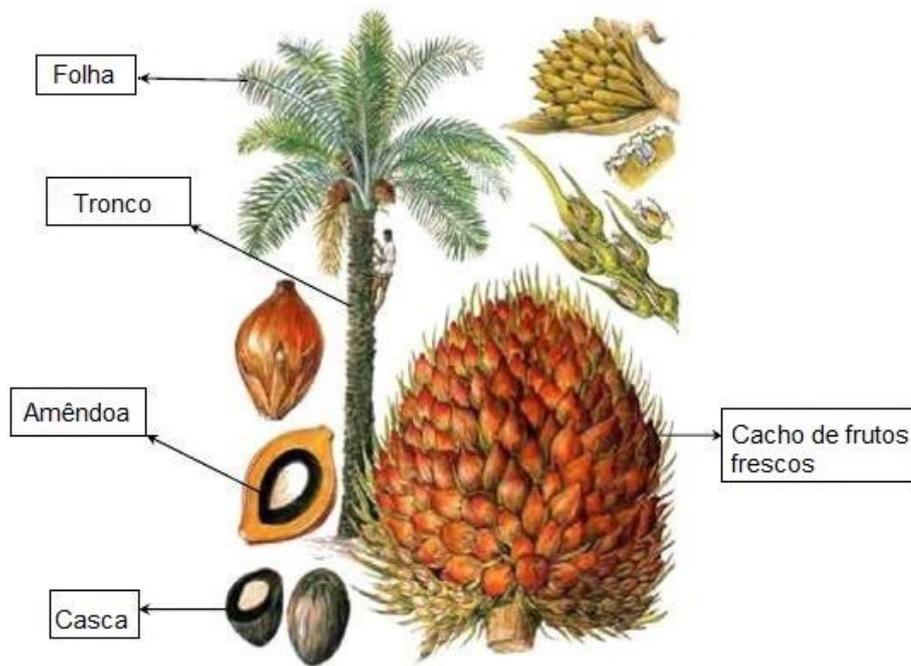
Dentre as principais oleaginosas do Brasil, o dendê é a que apresenta maior rendimento na produção de óleo: cerca de 3,0 a 6,0 t·ha<sup>-1</sup>, enquanto o rendimento da soja varia de 0,2 a 0,4 t·ha<sup>-1</sup> e o do girassol de 0,5 a 1,9 t·ha<sup>-1</sup>. De acordo com Lora *et al.*<sup>17</sup>, para uma área de 2 a 3,2 milhões de hectares, a produção de óleo de dendê pode variar de 77,5 a 124 milhões de toneladas. Por este motivo e pela relevância do óleo de palma a nível mundial, o cultivo da palma vem ganhando força no Brasil.



**Figura 5** – Foto de dendezeiro plantado na Embrapa Cerrados (Planaltina – DF).

Indonésia e Malásia figuram como os dois principais países produtores do óleo de palma. Juntos os dois produzem aproximadamente 53,5 bilhões de toneladas do óleo por ano, o que corresponde a 85% da produção mundial. O Brasil aparece em 12º lugar, produzindo cerca de 340 milhões de toneladas de óleo por ano.<sup>28</sup>

A cadeia produtiva do óleo de dendê gera uma série de resíduos que são deixados para trás. Em média, um cacho de frutos contém apenas 21% de óleo, restando cerca de 6-7% na forma de amêndoa, 14-15% de fibra, 6-7% de casca e 23% de cacho vazio, mostrados na Figura 6.<sup>1</sup>



**Figura 6** – Imagem ilustrativa de diferentes partes do dendzeiro. Adaptado de Hosseini<sup>25</sup>.

O cacho vazio de dendê, um dos produtos secundários da cadeia produtiva de dendê e apresentado na Figura 7, apresenta formato irregular e aproximadamente 17 a 30 cm de comprimento por 25 a 35 cm de largura, pesando cerca de 3,5 kg. A cada tonelada produzida de óleo de palma, é gerada aproximadamente 1,1 tonelada de cacho vazio.<sup>7</sup> Na Malásia, segundo maior produtor do óleo de palma do mundo, cerca de 17,08 milhões de toneladas de cachos vazios são gerados anualmente.<sup>25</sup> Parte desse subproduto é queimada em incineradores para a produção de fertilizantes ou usada em caldeiras para geração de vapor e eletricidade na própria fábrica de óleo de dendê, porém grandes quantidades desses cachos vazios não tem um destino específico e, por isso, eles acabam sendo queimados por ser essa a forma mais fácil de desfazer-se deles. No entanto, com o aumento do rigor nas legislações ambientais, tal procedimento tem sido questionado devido à poluição causada ao meio ambiente. Por apresentar caráter promissor para fins energéticos e para a produção de produtos de maior valor agregado, incluindo biocombustíveis, a conversão dessa biomassa por meio de processos termoquímicos como a gaseificação e a pirólise torna-se bastante interessante.<sup>8, 29, 30</sup>



**Figura 7** – Imagem de um cacho de dendê vazio.

### **3.3. Cana-de-açúcar**

Com a crise do petróleo na década de 1970, houve um forte investimento por parte do governo brasileiro para a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar com a finalidade de diminuir a dependência da gasolina como combustível de grande parte dos automóveis. Esse programa de incentivo, denominado Proálcool, colaborou para impulsionar a produção de energia a partir de biomassa no país e, no período de 1975 a 1986, ele foi considerado o maior programa de bioenergia do mundo.<sup>6, 17</sup> Atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, sendo as indústrias de açúcar e etanol de bastante relevância para a economia do país.<sup>31</sup>

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é originária da Nova Guiné (Oceania) e chegou ao Brasil na época da colonização, por volta de 1515. Devido ao clima semelhante ao de sua origem, a cana se adaptou facilmente, encontrando temperatura, água e incidência solar adequadas ao seu plantio. Apesar de ser uma cultura semiperene, a plantação de cana em duas regiões distintas (norte-nordeste e centro-sul) no Brasil permite dois períodos de safra no ano.<sup>32, 33</sup> A cana de açúcar é composta por caldo, bagaço e palha, além dos compostos inorgânicos. O caldo corresponde a 30% da sua constituição, sendo o restante considerado resíduo.<sup>34</sup>

O Brasil é o maior produtor e exportador de açúcar do mundo, no biênio 2015/2016, foram colhidas apenas na região centro-sul do Brasil cerca de 617.709

toneladas de cana-de-açúcar, que permitiram a produção de 31.221 toneladas de açúcar e 28 milhões de litros de etanol. Estima-se que as usinas de açúcar gerem cerca de 270 a 280 kg de bagaço (com cerca de 50% de umidade) por metro cúbico de tonelada de açúcar produzido, correspondendo a aproximadamente 200 milhões de toneladas de bagaço produzidas anualmente.<sup>31, 35</sup>

Parte do material remanescente da colheita da cana, como a palha, é queimada e os resíduos dessa queima trazem malefícios à saúde. Além disto, o depósito de material particulado no solo traz dificuldades no que diz respeito às operações mecânicas de preparação do solo no período do replantio. O bagaço de cana é amplamente utilizado nas usinas sucroalcooleiras para geração de vapor em caldeiras, fornecendo grande parte da energia utilizada na indústria. No entanto, considerando que o poder calorífico inferior (PCI) do bagaço devidamente seco pode chegar a cerca de  $3600 \text{ kcal}\cdot\text{kg}^{-1}$ , se o seu potencial energético for explorado de forma eficiente, é possível produzir um excedente de energia que pode ser comercializado, podendo substituir parcialmente o uso de fontes não renováveis ou que envolvem um custo maior.<sup>17, 36</sup>

### 3.4. Biorrefinaria

De forma análoga às refinarias de petróleo, as biorrefinarias utilizam a biomassa (ou qualquer outro recurso renovável) de forma integral para conversão em produtos diversificados, tais como eletricidade, calor, biomateriais e produtos químicos – dentre eles os combustíveis. Perspectivas de um aumento no consumo energético têm alavancado o desenvolvimento de sistemas energéticos a partir de biomassa e as biorrefinarias vêm surgindo como uma alternativa para o desenvolvimento sustentável.<sup>6, 37, 38</sup>

O Brasil é um dos países que mais produz energia a partir de fontes renováveis no mundo, sendo estas responsáveis por suprir quase a metade da demanda energética do país. A legislação que determinou a adição de 20 a 25% de etanol anidro à gasolina em 1993 e posteriormente, em 2005, a legislação que introduziu a adição de biodiesel ao diesel foram alguns dos incentivos do governo que contribuíram para elevar esse índice. Além disso, a venda de carros *flex* (que aceitam tanto etanol quanto combustível fóssil)

também contribuiu para alavancar o consumo de etanol, uma vez que a maior parte dos veículos vendidos no Brasil passou a apresentar essa característica.<sup>39</sup>

Além disso, a produção agrícola no Brasil tem crescido e com ela a quantidade de resíduos gerados. Neste imenso cenário de oportunidades de aproveitamento de biomassa, o Brasil apresenta plenas condições de alavancar um segmento forte de biorrefinaria visando à conversão de diferentes tipos de biomassa em produtos líquidos de alto valor agregado.<sup>6</sup>

A utilização de resíduos agroindustriais apresenta uma série de vantagens tanto econômicas quanto socioambientais, como por exemplo, geração de renda no campo e na cidade, agregação de valor aos produtos agrícolas e aumento da sustentabilidade econômica das cadeias de produção. Além de o custo envolvido ser baixo ou quase inexistente, quando se trata de utilização de resíduos não há preocupação de competição do uso da matéria-prima para geração de energia em detrimento da alimentação de pessoas.<sup>6</sup>

No entanto, grande parte desses resíduos tem sido desperdiçada ou subutilizada por falta de políticas de incentivo, leis ambientais flexíveis, entre outros fatores.<sup>6, 40</sup> Um dos motivos dessa utilização incipiente é o fato de que muitas vezes esses resíduos não encontram-se nas condições adequadas para a queima eficiente ou mesmo para outras aplicações de fins energéticos. Em geral, eles possuem alto teor de umidade e, conseqüentemente, baixo poder calorífico, tornando seu uso economicamente inviável em alguns casos quando se avalia os gastos necessários para transporte e a dificuldade para estocagem. Nesse contexto, tecnologias para o uso eficiente da biomassa e o melhoramento dos processos já existentes, bem como o desenvolvimento de novos processos tornam-se fundamentais.<sup>40, 41</sup>

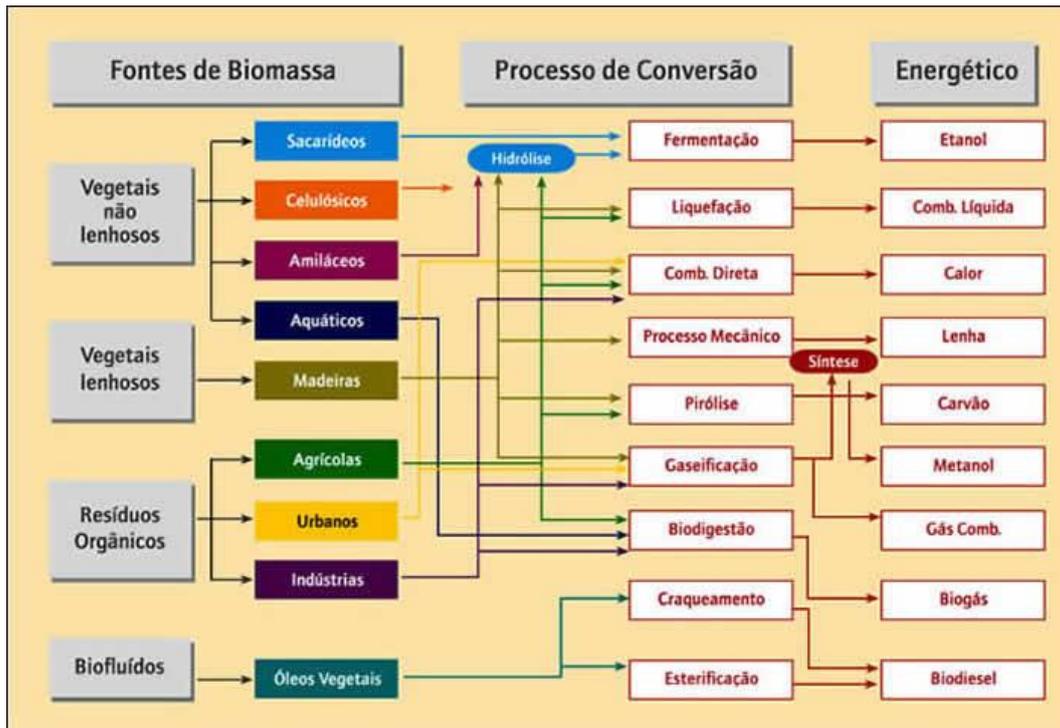
Segundo Lora<sup>17</sup>, 150 kg de açúcar, 140 kg de bagaço e 140 kg de palha em base seca são gerados para cada tonelada de cana-de-açúcar.<sup>42</sup> Nas indústrias açucareiras em geral a queima do bagaço de cana é responsável pelo fornecimento de todo o calor necessário e 95% da eletricidade. Já nas indústrias de etanol, a energia obtida é cerca de oito vezes maior que a energia gasta no campo e na indústria. Em geral, 3,9 GW de energia podem ser gerados nos ciclos de vapor nas indústrias sucroalcooleiras usando 40% da palha da cana disponível. Valores de 6 a 8 GW chegaram a ser encontrados,

sendo que as mais altas conversões energéticas foram obtidas por meio da tecnologia de gaseificação da biomassa integral para utilização em turbinas a gás (BIG-GT).<sup>17</sup>

A biorrefinaria busca utilizar a biomassa de forma integral para produção de energia e produtos de maior valor agregado, no entanto, ainda existem muitos desafios. Estudos têm sido realizados para a utilização do bagaço e da palha da cana-de-açúcar na produção de etanol de segunda geração. Entretanto, para que o processo seja economicamente viável, é necessário que sua demanda no mercado seja alta a ponto de superar a economia obtida industrialmente ao utilizar estes resíduos na geração de calor e energia para suprir a própria usina.<sup>43</sup>

Dessa forma, muitas pesquisas ainda precisam ser realizadas na área da bioenergia em prol de otimizar o uso da biomassa de forma integral para produção de energia e produtos de maior valor agregado. Uma vez comprovada a viabilidade da utilização de resíduos como o bagaço de cana na indústria, torna-se possível o uso de outros resíduos nas biorrefinarias, como por exemplo resíduos da cadeia de dendê, seja para a produção de calor e eletricidade, etanol de segunda geração ou até mesmo produtos químicos mais finos.<sup>6</sup>

A biomassa pode ser convertida em três produtos principais: combustível para o setor de transportes, combustível para a geração de calor e energia e matéria-prima para a síntese de produtos químicos de maior valor agregado. Essas conversões podem ser realizadas por meio de processos bioquímicos, como fermentação e digestão, ou através de processos termoquímicos, como combustão, pirólise e gaseificação.<sup>9</sup> A aplicação final do produto, o tipo e a quantidade de matéria-prima disponível e a viabilidade econômica são alguns fatores que determinam qual o processo mais adequado para realizar tal conversão.<sup>12, 16</sup> A Figura 8 apresenta um esquema dos principais processos de conversão da biomassa – que pode ter classificação lenhosa, não lenhosa, residual ou até líquida – e os principais produtos que podem ser obtidos por meio deles.



**Figura 8** – Principais processos de conversão e classificação de biomassa.<sup>44</sup>

Em geral, os processos bioquímicos são mais utilizados para biomassas com alto teor de umidade devido à dificuldade de queima e realização de processos termoquímicos com materiais muito úmidos. A fermentação é um processo bioquímico amplamente usado em larga escala que visa produzir etanol, que pode ser utilizado no setor de transportes. Nesse processo, o açúcar presente na biomassa (em geral, cana-de-açúcar ou milho) é quebrado e convertido em etanol através de leveduras.<sup>12, 16</sup>

No processo de digestão anaeróbica, bactérias existentes em um meio anaeróbico convertem a matéria orgânica em uma mistura gasosa conhecida como biogás. O biogás é constituído majoritariamente por metano e dióxido de carbono, porém, menores quantidades de outros gases, como o gás sulfídrico, podem ser encontradas. Em geral, o gás gerado apresenta cerca de 20 a 40% do poder calorífico inferior (PCI) da matéria-prima original e apresenta diversas aplicações, como seu uso direto em motores a gás de ignição comandada e turbinas a gás. Além disso, por meio da limpeza do gás para remoção de CO<sub>2</sub> e outros gases indesejados, o biogás pode ser aprimorado para a qualidade do gás natural.<sup>12, 16</sup>

### 3.4.1. Combustão

De acordo com Warnecke<sup>45</sup> pode-se definir a combustão como conjunto de reações químicas e processos físicos que acontecem por meio da adição de oxigênio molecular externo para que ocorra, pelo menos, uma oxidação estequiométrica da matéria-prima. Outra definição usual, adotada por Basu<sup>46</sup>, considera que a combustão é um processo de oxidação exotérmico que ocorre a temperaturas relativamente elevadas.

O teor de umidade do combustível é um fator importante no processo de combustão, uma vez que materiais muito úmidos não reagem espontaneamente. Caso o teor de umidade da matéria-prima seja superior a 50%, esta deve ser previamente seca. Além disso, a taxa de transferência de calor é outro parâmetro que influencia diretamente na velocidade da reação. O tamanho das partículas tem um grande impacto nessa variável, uma vez que partículas muito grandes têm como consequência uma lenta transferência de calor.<sup>7, 47</sup>

De forma semelhante ao processo de gaseificação, a combustão possui duas etapas principais: a desvolatilização e combustão dos voláteis e a oxidação do carvão. A etapa de combustão dos voláteis é, em geral, bastante rápida: assim que formados, eles sofrem a queima. A oxidação do carvão, no entanto, é uma reação bem mais lenta. Nesse contexto, o tempo de residência das partículas tem impacto direto sobre a conversão total da matéria-prima em questão.<sup>47</sup>

A queima da biomassa sólida (semi-seca) para fins de obtenção de calor é normalmente conveniente e econômica, como por exemplo, a geração de vapor em caldeiras visando à produção de energia elétrica. Porém, esse processo é mais viável quando se deseja utilizar o calor gerado próximo ao local onde está a biomassa. Nos casos em que se necessita transportar a energia para lugares mais distantes, é mais viável converter a biomassa em combustíveis gasosos ou líquidos e depois transportá-los através de gasoduto ou tanques e utilizá-los nas formas líquidas ou gasosas no seu destino.<sup>48</sup>

### 3.4.2. Pirólise

Segundo Martínez *et al.*<sup>49</sup>, define-se pirólise como a decomposição térmica de materiais carbonáceos sob condições não oxidantes (atmosfera inerte), normalmente dando origem a produtos sólidos (*char*), líquidos (bio-óleo) e gasosos (gases combustíveis). Por este motivo, tem crescido o interesse na conversão de biomassa através da pirólise como fonte alternativa de energia.<sup>50</sup> A pirólise de biomassa apresenta ainda relevância especial na utilização de biomassa para energia, uma vez que representa a primeira etapa de uma sequência de reações químicas envolvidas em outras tecnologias de conversão térmica, como a gaseificação, por exemplo.<sup>51</sup>

Do ponto de vista de variáveis de processo, a temperatura é o fator que mais influência na distribuição dos produtos formados na pirólise, sendo que a faixa de trabalho ideal deve ser mantida entre 350 a 500 °C. Com o aumento da temperatura é possível aumentar as frações líquida e gasosa, diminuindo a quantidade de *char* gerado.<sup>50</sup>

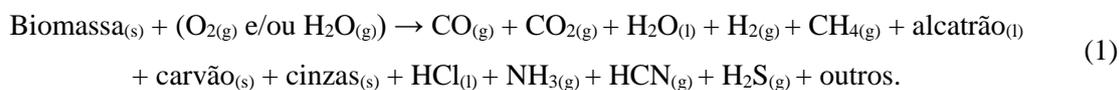
Por convenção, dependendo das condições de operação, o processo pode ser classificado como pirólise convencional ou pirólise rápida. O primeiro está associado a baixas taxas de aquecimento e, nesse caso, tanto os produtos sólidos como os líquidos e gasosos são obtidos em quantidades significativas, sobressaindo a obtenção de carvão. Já a pirólise rápida visa maximizar o rendimento de produtos líquidos e está associada a altas taxas de aquecimento e transferência de calor. Além disso, a biomassa deve estar finamente dividida e a temperatura do processo deve ser controlada para que permaneça próxima a 500 °C.<sup>50, 52</sup>

O bio-óleo, principal produto obtido na pirólise rápida, é um combustível de baixo poder calorífico e instável quando comparado ao óleo diesel, principalmente devido à sua composição química, altamente oxigenada. No entanto, ele apresenta algumas vantagens substanciais tais como maior facilidade de transporte e estocagem, além de todas as vantagens de um combustível de origem renovável. Além disso, o bio-óleo pode ser usado na indústria como precursor de uma série de compostos químicos e combustível em queimadores e turbinas a gás para a geração de eletricidade e calor. Nesses últimos casos, no entanto, estudos ainda precisam ser realizados para melhoramento de suas características em prol de adequar propriedades como viscosidade e volatilidade e evitar problemas de corrosão e coqueamento.<sup>50</sup>

## 3.5. Gaseificação de Biomassa

### 3.5.1. Processo de Gaseificação

De maneira geral, o processo de gaseificação pode ser resumido na equação 1:



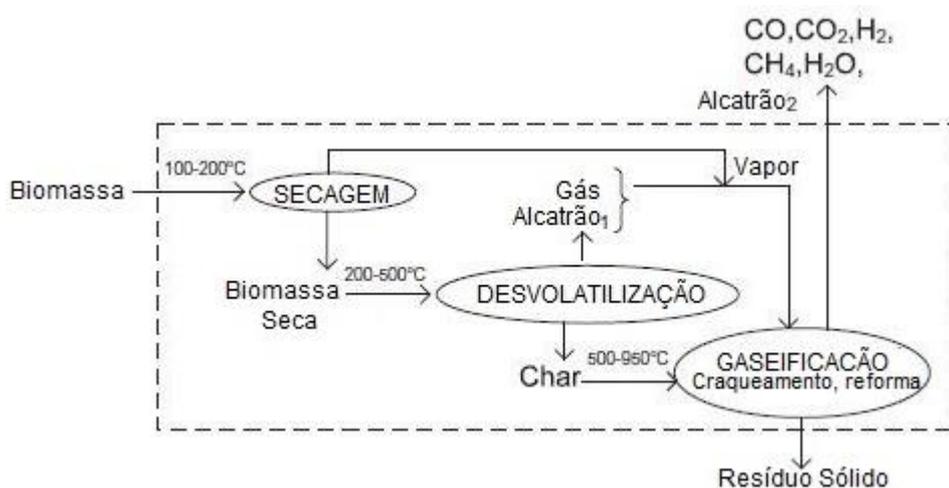
A Tabela 2 apresenta as principais reações que ocorrem no processo de gaseificação e as entalpias associadas.

**Tabela 2** – Principais reações em processos de gaseificação de biomassa.<sup>53</sup>

Nome	Reações	Calor de Reação (kJ·mol <sup>-1</sup> )	
<i>Boudouard</i>	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$	173	(2)
Gaseificação a Vapor	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	131	(3)
Hidrogaseificação	$\text{C} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	- 75	(4)
Combustão Completa	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	- 394	(5)
Combustão Parcial	$\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	- 111	(6)
Oxidação de Monóxido de Carbono	$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	- 283	(7)
Oxidação de Hidrogênio	$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	- 242	(8)
Oxidação de Metano	$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	- 803	(9)
Deslocamento do Gás d'água	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	- 41	(10)
Metanação	$2 \text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	- 247	(11)
	$\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	- 206	(12)
Reforma a Vapor	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	206	(13)
Oxidação Parcial do Metano	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$	- 36	(14)

De acordo com Morrin *et al.*<sup>54</sup>, a gaseificação é a conversão termoquímica de matéria orgânica em um produto gasoso por meio de uma oxidação parcial a elevadas temperaturas. O produto gasoso obtido é conhecido como gás de síntese e consiste em uma mistura de H<sub>2</sub> e CO, com concentrações mais baixas de CO<sub>2</sub>, vapor d'água, CH<sub>4</sub>, outros hidrocarbonetos leves e N<sub>2</sub>. O gás de síntese pode ser utilizado diretamente para a combustão ou para a síntese de combustíveis e produtos químicos de alto valor agregado.<sup>54</sup>

As principais etapas da gaseificação são secagem, pirólise (ou desvolatilização) e gaseificação, conforme esquematizado na Figura 9.<sup>55</sup>



**Figura 9** – Esquema simplificado das etapas da gaseificação. Adaptado de Kaushal<sup>56</sup>.

Na etapa de secagem, a umidade do material é evaporada. Estudos revelam que por volta de 150 °C toda umidade é eliminada do material.<sup>55</sup>

A etapa de desvolatilização ou pirólise consiste na decomposição térmica da biomassa em meio inerte na faixa de 250 a 700 °C produzindo frações sólidas, líquidas e gasosa.<sup>55</sup> Esta etapa envolve diversas reações e transformações físicas ocorrendo ao mesmo tempo e, por isso, é uma das mais complexas do processo.<sup>56</sup> Nessa etapa, líquidos orgânicos, vapor d'água e gases não condensáveis são separados da fração sólida contida no combustível. O processo é endotérmico e gera uma grande quantidade de hidrocarbonetos voláteis. Os produtos gerados tendem a ser de baixo peso molecular e apresentam baixo poder calorífico.<sup>54, 56</sup>

A velocidade da etapa de desvolatilização depende de vários parâmetros como a taxa de aquecimento, granulometria das partículas, velocidade da reação deslocamento

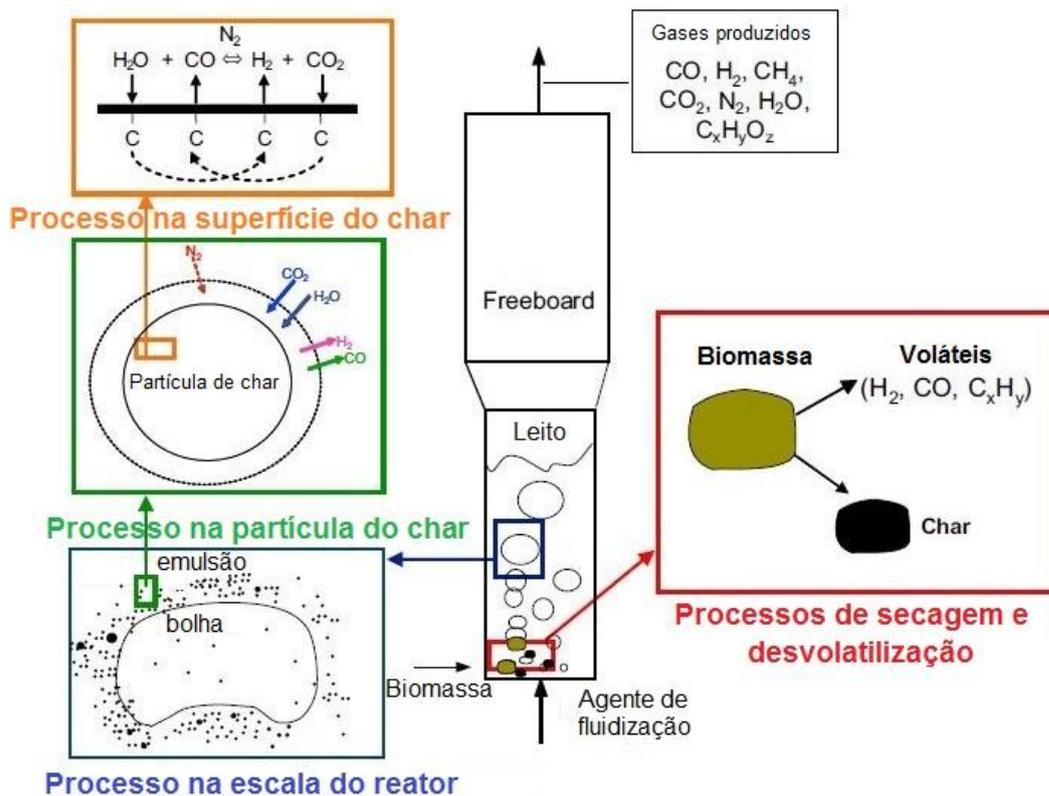
do gás d'água, temperatura da reação e pressão parcial de vapor, que influenciarão também na distribuição dos produtos desta etapa.<sup>57</sup>

Na etapa de gaseificação, os hidrocarbonetos voláteis e o *char* são convertidos em gás de síntese por meio das reações de 2 a 6, além da 8, que foram apresentadas na Tabela 2. As duas primeiras reações (2 e 3) são as mais importantes, uma vez que são reversíveis e endotérmicas e levarão a maiores volumes de H<sub>2</sub> e CO, que são os principais gases constituintes do gás de síntese. Por envolver as reações heterogêneas gás-sólido, que são as mais lentas do processo, esta pode ser considerada a etapa determinante da velocidade da conversão da biomassa ao fim do processo.<sup>54</sup>

Vale ressaltar que nos casos em que o aquecimento é lento, como nos reatores de leito fixo, a pirólise se inicia em aproximadamente 350 °C e a reação de gaseificação só se inicia quando a etapa de desvolatilização termina, levando a um acúmulo de voláteis. Já nos casos em que o aquecimento é rápido, como nos reatores de leito fluidizado, ambas as etapas (pirólise e gaseificação) ocorrem simultaneamente, impossibilitando o acúmulo de voláteis, como esquematizado na Figura 10.<sup>57, 58</sup>

Sánchez<sup>59</sup> sugere que a etapa de desvolatilização pode ser entendida a partir da observação do comportamento do leito e das partículas em um reator de leito fluidizado feito de vidro. Para isso o autor considerou que:

1. Conforme os voláteis de certa partícula de carvão evoluem, eles formam uma bolha em volta da partícula, na qual os voláteis fluem para fora na direção radial.
2. Para facilitar a passagem pelo leito, a bolha alonga-se verticalmente para cima, de forma que forças de empuxo atuam sobre a partícula levando-a para a mesma direção.
3. Ao alcançar o topo do leito, a bolha de voláteis reage com o meio oxidante e é rapidamente consumida por uma chama. A partícula de carvão perde, então, sua sustentação, seguida de movimento descendente, retornando novamente para o leito.
4. Enquanto houver voláteis sendo liberados das partículas de carvão, o processo se repete.



**Figura 10** – Descrição do processo de gaseificação em leito fluidizado borbulhante. Adaptado de Gómez-Barea<sup>58</sup>.

A gaseificação é uma tecnologia já bastante utilizada para a síntese de produtos químicos de valor agregado, porém, em geral, utilizando carvão mineral como matéria-prima. Estima-se que em 2014 havia 2378 gaseificadores ao redor do mundo, dos quais 686 estariam operando ativamente de forma comercial, com destaque para o continente asiático, em especial China e Índia, que detém a maior parte dos gaseificadores em operação e construção atualmente. A expectativa é que aumentem os projetos de novos gaseificadores e, com esse crescimento, haja uma maior diversificação das matérias-primas utilizadas, fortalecendo o mercado para a utilização de fontes de biomassa e resíduos.<sup>‡</sup>

### 3.5.2. Análise dos Parâmetros que Influenciam no Processo

Muitos são os fatores que influenciam no processo de gaseificação de biomassa no que diz respeito à distribuição dos produtos e ao rendimento do gás para que ele seja classificado como rico ou pobre (em hidrogênio). O tipo de combustível, o tamanho das

<sup>‡</sup> Adaptado de Chris Higman (2015) – State of the Gasification Industry: Worldwide Gasification Database 2015 Update. *Gasification Technologies Conference*.

partículas, a temperatura de reação e, principalmente, a configuração do reator, o agente de gaseificação e a razão de equivalência são alguns desses fatores.<sup>60</sup>

### **3.5.2.1. Tipos de Combustível**

Conhecer as propriedades físico-químicas da biomassa é de suma importância para sua utilização em conversões termoquímicas. Em geral, a composição química e os teores de umidade e cinzas são as principais variáveis entre diferentes biomassas.<sup>55</sup>

Em relação à composição química, tem-se que materiais com diferentes composições químicas vão apresentar diferentes reatividades e, conseqüentemente, diferentes conversões tanto na distribuição dos produtos formados quanto na composição do gás gerado, o que influencia diretamente no seu poder calorífico.<sup>61</sup> O teor de umidade influencia diretamente o processo de gaseificação, reduzindo drasticamente os valores de poder calorífico inferior (PCI) conforme aumentam os teores de umidade. Para uma amostra de palha de trigo, por exemplo, foi observado que ao aumentar o teor de umidade de 0 para 15%, o PCI baixou de aproximadamente 16,5 para 14 GJ.t<sup>-1</sup>.<sup>55</sup>

### **3.5.2.2. Tamanho de Partícula**

Observa-se que o tamanho das partículas da matéria-prima a ser utilizada influencia diretamente no processo de gaseificação. Partículas menores favorecem uma maior eficiência do processo, uma vez que apresentam maior superfície de contato, o que em última instância conduz a maiores velocidades da reação, bem como uma melhor eficiência da transferência de calor e diminuindo a quantidade de carvão remanescente. No entanto, para realizar a redução de tamanho há um gasto adicional de energia que deve ser levado em consideração. Já as partículas de dimensões maiores dificultam a difusão dos produtos voláteis formados na etapa de desvolatilização e adicionam um tempo maior para esta etapa, levando a uma menor conversão da matéria-prima. Dessa forma, é preciso encontrar um ponto de equilíbrio entre a eficiência e o custo do processo.<sup>62, 63</sup>

A fim de verificar a influência do tamanho das partículas na concentração de hidrogênio do gás final, Fremaux *et al.*<sup>64</sup> analisou três faixas de granulometrias de

madeira: pequena (0,5-1 mm), média (1-2,5 mm) e grande (2,5-5 mm) e observou que quanto menor o tamanho das partículas de biomassa, maior é a quantidade de hidrogênio gerada. Analisando o efeito da granulometria em paralelo com a razão vapor/biomassa, foi percebido que ao aumentar a última, o efeito da granulometria sobre a quantidade de hidrogênio gerada se intensificou.

Lv *et al.*<sup>65</sup> estudaram o efeito da variação do tamanho de partículas de serragem de pinus de 0,2 a 0,9 mm. Eles observaram que com a diminuição da granulometria, a conversão de carbono, o rendimento do gás e o poder calorífico apresentaram melhores resultados, confirmando a eficiência de partículas menores, que possibilitam uma melhor troca de calor e, conseqüentemente, aumentam as concentrações dos gases de interesse e diminuem as quantidades de alcatrão e material sólido.

### **3.5.2.3. Temperatura**

Dos parâmetros estudados no processo de gaseificação a temperatura é certamente um dos mais fundamentais. Assim como o tamanho de partículas, a temperatura é outro parâmetro que deve ser equilibrado de forma a se encontrar um ponto ótimo. Altas temperaturas aumentam a conversão da matéria-prima em gases, principalmente CO e H<sub>2</sub>, que são os principais constituintes do gás de síntese, mas podem trazer conseqüências indesejadas, tal como a fusão das cinzas, que pode acarretar a aglomeração do leito e incrustações na parede do reator. Temperaturas mais baixas, no entanto, tornam o processo menos eficiente, uma vez que menos *char* é convertido em produtos gasosos e o produto formado acaba apresentando um alto teor de alcatrão, sendo necessário realizar uma limpeza do gás para tornar seu uso viável e adicionando custo no processo.<sup>66, 67</sup>

Hamad *et al.*<sup>61</sup> estudaram o efeito da variação de temperatura a uma razão de equivalência (RE) fixa igual a 0,25. Eles observaram que ao aumentar a temperatura de 700 para 850 °C, o rendimento total de gás aumentou de 0,70 para 1,24 m<sup>3</sup>kg<sup>-1</sup>.

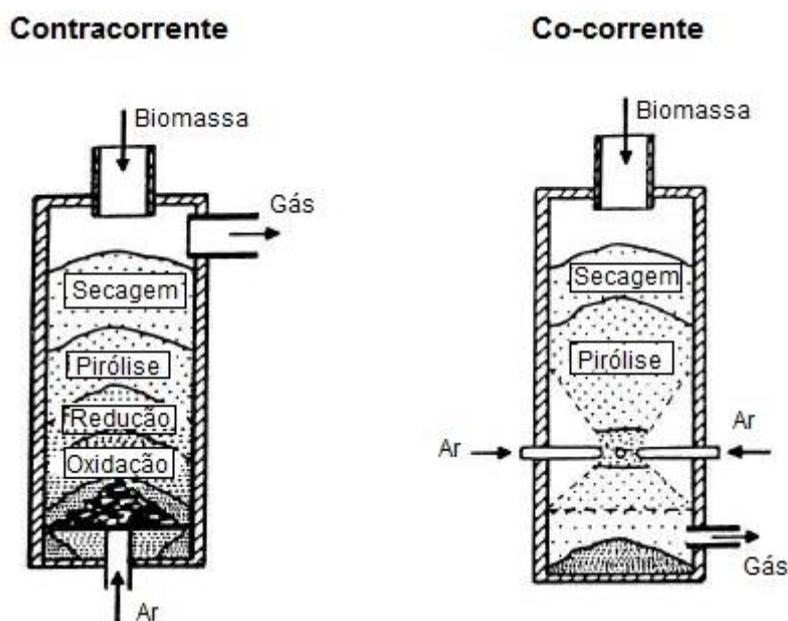
Asadullah<sup>67</sup> realizou um estudo em um gaseificador de leito fluidizado borbulhante em que duas faixas de temperatura foram estudadas: 650-800 °C e 750-850 °C. Em ambas as faixas de temperatura, observou-se um aumento na produção de CO e H<sub>2</sub> e na primeira houve uma maior diminuição de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, devido à reação no sentido inverso de reforma de metano (equação 11) e à reação apresentada na equação

13 da Tabela 2. Em outro estudo, Fremaux *et al.*<sup>64</sup>, ao analisar as quantidades de hidrogênio produzidas a 700, 800 e 900 °C, perceberam que a cada incremento de temperatura de 100 °C, o rendimento de hidrogênio aumentava, corroborando os resultados mostrados por Asadullah<sup>67</sup>.

### 3.5.2.4. Tipos de Gaseificadores

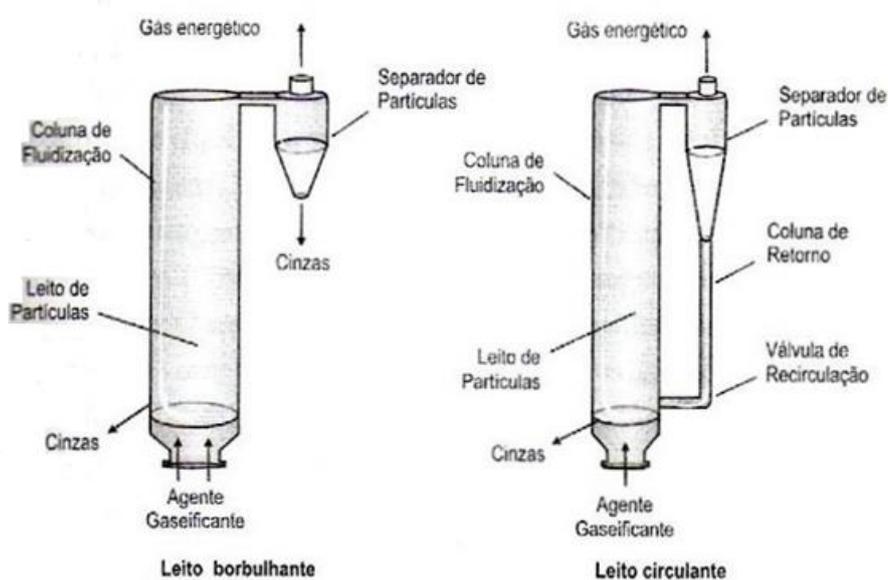
Vários tipos de reatores podem ser utilizados no processo de gaseificação. Classificando-os de acordo com o modo de transporte de fluidos ou sólidos têm-se os seguintes reatores: leito fixo, leito móvel, leito fluidizado e leito arrastado.<sup>3, 45</sup> Na gaseificação de biomassa, os dois principais tipos de reatores utilizados são o de leito fixo e o de leito fluidizado, como apresentado nas Figuras 11 e 12.

Reatores de leito fixo podem apresentar fluxo contracorrente, co-corrente ou, muito raramente, fluxo de massa cruzado. Fluxo de massa em contracorrente significa que a matéria-prima e o agente gaseificante fluem em direções opostas. Já no co-corrente, eles fluem na mesma direção. Dependendo da direção do agente gaseificante, os gaseificadores podem ser classificados como *upstream* (se o fluxo for ascendente) ou *downstream* (se o fluxo for descendente).<sup>45, 55</sup> Na Figura 11 são apresentados diagramas de um reator de fluxo contracorrente e de um reator de fluxo co-corrente, e suas respectivas zonas de reação.



**Figura 11** – Reatores de leito fixo e as zonas de reação predominantes. Adaptado de Warnecke<sup>45</sup>

Os reatores de leito fluidizado podem ser classificados como leito borbulhante ou circulante, como representados na Figura 12. A principal diferença entre os dois está relacionada ao que se refere à velocidade de fluidização e ao percurso do gás dentro do reator. Enquanto no primeiro caso, a velocidade do gás fica entre 1 e 3  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , no segundo, ela pode variar de 5 a 10  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Consequentemente, nos leitos borbulhantes baixas quantidades de sólidos são transportadas para fora da zona de reação e recuperadas em ciclones), enquanto que nos circulantes muito material particulado é propositalmente arrastado e após serem separados dos gases de processo, em ciclone, são recirculados no processo.<sup>45, 55</sup>



**Figura 12** – Reatores de leito fluidizado.<sup>68</sup>

Comparando os reatores de leito fixo e fluidizado, percebe-se que o primeiro tem distribuição não uniforme de temperatura, levando a uma série de desvantagens, tais quais a baixa capacidade específica, longos períodos de aquecimento e um potencial de escalonamento limitado. Já os leitos fluidizados apresentam boa transferência de calor e massa entre as fases sólida e gasosa, tornando a distribuição de temperatura mais homogênea, fazendo com que o aquecimento seja rápido e a capacidade específica seja alta. Esse tipo de reator é também mais flexível quanto às variações na qualidade do combustível e na distribuição de tamanho das partículas. Os reatores em leito fixo além de mais simples, apresentam como principais vantagens a possibilidade de se utilizar partículas de dimensões maiores e um baixo teor de material particulado na fase gasosa se comparado ao leito fluidizado.<sup>45</sup>

### 3.5.3.5. Agentes de Gaseificação

O agente gaseificante utilizado é certamente um dos parâmetros que mais influencia na composição do gás gerado no processo de gaseificação. Os principais agentes gaseificantes são o ar, oxigênio, vapor d'água, CO<sub>2</sub> ou suas combinações. A escolha do agente vai depender da aplicação final desejada para o gás e de quanto se pode investir no processo.<sup>67</sup>

O ar apresenta vantagens no que diz respeito à sua disponibilidade e ao preço, já que não exige custos adicionais para a sua produção. No entanto, devido ao fato de boa parte do ar ser composta por nitrogênio (gás inerte), o gás combustível produzido fica diluído nesse nitrogênio, fazendo com que seu poder calorífico inferior (PCI) seja baixo, na faixa de 4 a 6 MJ/Nm<sup>3</sup>.<sup>67</sup> Apesar disso, esse gás pode ser usado industrialmente para geração de calor e energia. Já quando se utiliza o vapor d'água como agente gaseificante, as reações de deslocamento do gás d'água (10) e gaseificação a vapor (3) – referenciadas na Tabela 2 – são favorecidas, aumentando a concentração de H<sub>2</sub> no gás gerado e, conseqüentemente, verifica-se um aumento no poder calorífico, que passa para a faixa de 10 a 16 MJ/Nm<sup>3</sup>. Entretanto, ao utilizar o vapor, além do favorecimento das reações endotérmicas citadas, a reação de combustão (altamente exotérmica) é desfavorecida, o que acarreta numa queda da temperatura do reator que demanda um aumento na energia fornecida externamente para o sistema, elevando o custo do processo.<sup>11, 62</sup>

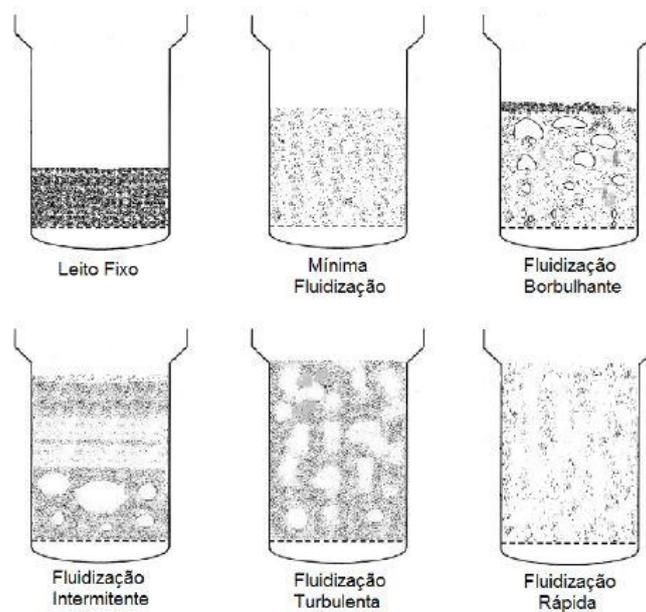
A utilização de oxigênio puro gera um gás rico em CO e H<sub>2</sub> que, conseqüentemente, apresenta alto poder calorífico. Além disso, as reações de oxidação parcial da matéria-prima fornecem energia para o meio de forma que a temperatura do reator não sofre diminuição, como no caso da gaseificação com vapor. No entanto, o custo do oxigênio puro é muito alto, tornando o seu uso inviável na indústria. A gaseificação com CO<sub>2</sub>, por sua vez, aumenta a produção de CO ao favorecer a reação de *Boudouard*. Contudo, a reação é lenta.<sup>62, 67</sup>

Gil *et al.*<sup>69</sup> analisaram o efeito de três diferentes agentes gaseificantes: ar, vapor e misturas de vapor e oxigênio em processos de gaseificação em leito fluidizado. Analisando o percentual de hidrogênio gerado pelo volume de gás total produzido, foi observada uma produção em base seca aproximada de 38-56% com o vapor, 14-32% nas misturas de vapor e oxigênio e apenas 5 a 16% com o ar. O PCI do gás gerado

seguiu a mesma tendência, sendo o melhor valor encontrado para o processo realizado com vapor (12,2-13,8 MJ/Nm<sup>3</sup>) e o valor mais baixo para o ar (3,7-8,4 MJ/Nm<sup>3</sup>). No entanto, em relação ao rendimento de gás, foi observada uma tendência contrária, sendo observado um rendimento de gás em base seca e livre de cinzas de 1,3-2,5 Nm<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup> para o ar, enquanto que para o vapor o rendimento de gás foi de 1,3-1,6 Nm<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup>.

### 3.5.3.6. Velocidade do Agente de Fluidização

A velocidade mínima de fluidização ( $V_{mf}$ ) pode ser definida como a menor velocidade aplicada ao leito suficiente para suspender as partículas coluna acima. Como mostrado na Figura 13, existem seis regimes de escoamento principais que se diferenciam pela velocidade do fluido<sup>70</sup>:



**Figura 13** – Regimes de fluidização em função da velocidade do fluido.<sup>70</sup>

Quando a velocidade superficial é menor que  $V_{mf}$ , o fluido se desloca pelos espaços vazios do leito empacotado e as partículas do leito permanecem em repouso. Nessas condições, pode-se dizer que se tem um leito fixo. Quando, porém, a velocidade mínima de fluidização é alcançada, tem-se a chamada fluidização incipiente. Nessa situação, a força de arrasto se equipara ao peso das partículas e o leito sofre uma expansão, saindo do estado estacionário para um estado dinâmico.<sup>70, 71</sup>

Ao aumentar o fluxo do gás pouco acima da  $V_{mf}$ , não se observa um aumento muito significativo na expansão do leito, no entanto, é possível perceber a formação de bolhas e a abertura de canais, que aumentam a agitação das partículas. A partir deste regime, conhecido como borbulhante, a fluidização já pode ser percebida qualitativamente graças à formação das bolhas. Com o aumento do fluxo de gás, as bolhas crescem e se unem, espalhando-se pelo reator, como mostrado na figura acima. Tem início, então, a fluidização intermitente.<sup>71</sup>

Ao fornecer um fluxo de gás alto o suficiente, passa-se a observar um movimento turbulento de aglomerados sólidos em meio aos "vazios" de gás que se formaram no lugar das bolhas, tornando difícil a diferenciação das regiões. Para velocidades acima do regime de fluidização turbulenta, tem-se o regime de fluidização rápida. Nesse caso, grande parte do leito é arrastada devido à alta velocidade de fluidização.<sup>71</sup>

A densidade, o formato e o tamanho das partículas são os parâmetros que mais influenciam na velocidade de fluidização. A densidade afeta diretamente a força gravitacional que atua na partícula e, conseqüentemente, afeta também o fluxo de gás necessário para fazê-la fluidizar. O tamanho e o formato influenciam no empacotamento das partículas e nos espaços vazios, de forma a alterar a velocidade necessária para a fluidização. Em geral, os estudos de fluidização se baseiam em partículas esféricas de tamanhos bem definidos, diferente do que se observa em relação às partículas de biomassa. Por esse motivo, na gaseificação de biomassa em leito fluidizado é necessária a adição de um material inerte - comumente areia ou sílica - de forma a facilitar a determinação da velocidade mínima e outros fatores envolvidos na fluidização das partículas de biomassa.<sup>72</sup>

### **3.5.3.7. Razão de Equivalência**

Vários estudos mostram que essa é uma das variáveis mais importantes do processo de gaseificação tanto em reatores de leito fixo, quanto de leito móvel e fluidizado, uma vez que afeta a qualidade do gás de síntese produzido.<sup>73</sup>

Segundo Martínez *et al.*<sup>73</sup>, a razão de equivalência (RE) é a razão entre o volume de ar real fornecido por kg de biomassa e o volume de ar necessário para a combustão

estequiométrica da biomassa. Os valores típicos de RE para a gaseificação da biomassa estão na faixa de 0,2 a 0,4.<sup>3</sup>

A razão de equivalência (RE) é dada pela seguinte razão:

$$RE = \frac{(R_{ar/comb})_{real}}{(R_{ar/comb})_{esteq.}} \quad (15)$$

em que  $(R_{ar/comb})_{real}$  é a razão ar / combustível real do sistema e  $(R_{ar/comb})_{esteq.}$  é a razão ar / combustível estequiométrica, ou seja, a mínima razão suficiente para queimar completamente o combustível.<sup>67</sup>

Quanto mais próxima de 1 for a razão de equivalência, mais o processo se aproxima de uma combustão e, por haver mais reações de oxidação, há um aumento na produção de CO<sub>2</sub> e uma consequente queda no poder calorífico do gás gerado. Valores mais baixos de RE, apesar de aumentarem o poder calorífico do gás, causam um aumento na quantidade de alcatrão gerada. Assim, estudos são necessários para encontrar um ponto ótimo que concilie as melhores condições de operação.<sup>67</sup> Diversos autores trazem a faixa de 0,2 a 0,4 como a ideal para a gaseificação.<sup>62, 66, 73</sup>

Lv *et al.* estudaram o efeito da variação da razão de equivalência de 0,19 para 0,27 a uma temperatura constante de 800 °C usando serragem de pinheiro como biomassa. Eles observaram que ao aumentar a razão de 0,19 para 0,23 houve um aumento na conversão de carbono e no rendimento do gás. Já na faixa de 0,23 a 0,27, foi observado o efeito contrário, revelando um valor ótimo de RE igual a 0,23 ao observar somente estes parâmetros. Já o valor do PCI aumentou de 0,19 para 0,21, mas diminuiu para valores maiores de RE, provavelmente devido ao aumento dos teores de CO<sub>2</sub> e diminuição dos teores de CH<sub>4</sub>.<sup>65</sup>

### **3.5.3.8. Razão Vapor / Biomassa**

De forma análoga à razão ar/biomassa, a razão vapor/biomassa ( $R_{vb}$ ) é conhecida como a vazão do fluxo de vapor dividida pela vazão de alimentação da biomassa. Assim como a razão de equivalência, essa razão deve ser estudada experimentalmente de forma a se encontrar uma faixa de trabalho ideal. Se a razão vapor/biomassa for muito pequena, ela vai acarretar uma concentração muito baixa de hidrogênio no gás produzido. Entretanto, caso ela seja muito grande, a atividade da reação de

deslocamento do gás d'água irá diminuir, reduzindo a qualidade do gás e gerando rendimentos de hidrogênio mais baixos.<sup>62, 64</sup>

O artigo de Ruiz *et al.*<sup>66</sup>, traz um estudo em reator de leito fluidizado em que a razão vapor/biomassa foi variada, mantendo a temperatura constante a 750 °C. Ao aumentar esta razão, foi observado um aumento das concentrações de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e uma diminuição da concentração de CO. Em outro estudo em reator de leito fluidizado, foi observado que ao aumentar R<sub>vb</sub> de 0,83 para 1,2, a quantidade de alcatrão gerado diminuiu.

Em seu estudo, Fremaux *et al.*<sup>64</sup> analisou a razão vapor/biomassa na composição do gás para uma reação realizada a 900 °C. O resultado obtido revela que quanto maior é o valor de R<sub>vb</sub>, maior é a produção de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Tal fato é explicado pela reação de deslocamento do gás d'água, apresentada como a Equação (10) da Tabela 2.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais e Reagentes

- Engaço de dendê;
- Bagaço de cana-de-açúcar;
- Sílica ocre mesh 30;
- Estufa, marca Splabor, modelo Sp 102/2000;
- Peneiras granulométricas, marca a bronzinox, norma: ISO 3310/1, mesh: 10, 20, 50, 100, 200, 500
- Cadinhos e tampas de porcelana;
- Acetanilida 99%, Labdel;
- Água destilada;
- Álcool Etílico 95% P. A., Vetec;
- Éter de Petróleo P. A., Êxodo Científica;
- Vials para extração no ASE;
- Rotaevaporador, marca Büchi, modelo-210;
- Porta amostras para extração no ASE;
- Cadinhos de gooch;
- Ácido sulfúrico 97,8%, J. T. Baker;
- Banho-maria com circulação externa, marca Cienlab;
- Água Milli-Q;
- Autoclave, marca Primatec com capacidade para 150 L;
- Balança analítica, marca Shimadzu, modelo AUW220D;
- Bomba de vácuo, marca Büchi, modelo V-700;
- Tubos falcon;
- Estufa com circulação e renovação de ar, marca Marconi, modelo MA 035/3BX;
- Espectrofotômetro UV-Vis, marca Shimadzu, modelo UV 1800;
- Carbonato de cálcio, Vetec;
- Dessecador;
- Forno tipo mufla microprocessado, marca Quimis, modelo Q318825T;
- Vaso de decomposição;
- Cadinho de quartzo;
- Pavio de algodão;
- Cadinhos de platina;
- *Stubs*;

## 4.2. Preparo das amostras

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado foi fornecido pela usina sucroalcooleira Jalles Machado, localizada em Goianésia (Goiás). Todo o bagaço recebido foi seco em estufa a 105 °C até peso constante. Já o engaço de dendê, proveniente de Belém (Pará), foi transportado até Brasília (DF) em câmara de refrigeração. Após chegar à unidade da Embrapa Agroenergia, os cachos vazios foram secos ao sol e, em seguida, passados em um moinho triturador de facas modelo GXC 3208E. Para a obtenção de granulometria majoritariamente na faixa de 0,30 a 0,85 mm, ambas as biomassas foram passadas em um moinho de facas tipo Willye Macro, marca Fortinox, modelo STAR FT-60

## 4.3. Técnicas de Caracterização

As caracterizações foram realizadas na Embrapa Agroenergia e na Universidade de Brasília (UnB) na Central Analítica do Instituto de Química, no Laboratório de Estudos Geodinâmicos e Ambientais e no Instituto de Biologia.

### 4.3.1. Análise Imediata

Os teores de umidade, cinzas, carbono fixo e voláteis foram obtidos em triplicata seguindo a norma ASTM D 5142-02a num analisador termogravimétrico da marca LECO modelo TGA 701.<sup>74</sup>

Umidade: Para a determinação dos teores de umidade, as amostras pesadas em cadinhos de porcelana previamente tarados foram aquecidas no próprio equipamento a 107 °C em atmosfera de N<sub>2</sub> até peso constante.

Matéria Volátil: Após a determinação da umidade, os cadinhos foram tampados e tarados no equipamento. Em seguida, o equipamento foi aquecido até 950 °C em atmosfera de N<sub>2</sub> a uma taxa de 50 °C·min<sup>-1</sup> e mantido por 7 minutos nesta temperatura.

Cinzas: Após a determinação da matéria volátil, o forno do equipamento foi resfriado de 950 °C para 600 °C e a atmosfera trocada de N<sub>2</sub> para O<sub>2</sub>. A temperatura foi, então, elevada a 750 °C e as amostras foram pesadas em intervalos regulares até massa constante.

Carbono fixo: foi obtido por diferença segundo a equação abaixo, em que CF é o teor percentual de carbono fixo, Umid é o teor de umidade, Cinz é o teor de cinzas e MV, o teor de materiais voláteis:

$$CF_{(\%)} = 100 - (Umid + Cinz + MV) \quad (16)$$

#### **4.3.2. Análise Elementar de CHNO**

Para a determinação dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foi utilizado um equipamento CHNS/O (Perkin Elmer, modelo 2400 Series II). Um padrão de acetanilida foi usado para calibração do equipamento a cada 12 leituras de amostras.

O analisador foi operado com coluna de combustão à temperatura de 925 °C e uma coluna de redução a 650 °C, utilizando hélio como gás de arraste e oxigênio como gás comburente. Foram utilizados 2 a 3 mg de amostra finamente moída, previamente seca em estufa de circulação e renovação de ar à temperatura de 105 °C até massa constante. Com o teor de cinzas e as porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre obteve-se a quantidade de oxigênio por diferença.

#### **4.3.3. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (XRF / EDX)**

Para a análise dos elementos a partir do 3º período da tabela periódica presentes nas amostras, utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X (tubo de ródio) por energia dispersiva (XRF/EDX) da marca Shimadzu, modelo EDX 720 HS, a vácuo com colimador de 5 mm e feixe variando de 50 keV (canal Sc-Ti, passo de 0,02) a 15 keV (canal Na-Sc, passo de 0,01) com 2048 pontos. Este equipamento permite a análise da faixa de elementos que abrange do sódio (<sup>11</sup>Na) ao urânio (<sup>92</sup>U).

#### **4.3.4. Fracionamento das Biomassas Lignocelulósicas**

##### **Extrativos**

O teor de extrativos das biomassas foi obtido seguindo o protocolo de Determinação de Teor de Extrativos descrito pelo NREL (NREL/TP-510-42619)<sup>75</sup> com modificações estabelecidas pelo Laboratório de Química de Biomassa da Embrapa Agroenergia utilizando um Extrator Acelerado por Solvente (ASE), da marca Dionex (Thermo Scientific), modelo ASE-350. Utilizando um filtro de fibra de vidro na base de

cada cela, de forma que esta foi completada com a amostra até atingir sua capacidade máxima, sem que a amostra fosse compactada. No caso do bagaço, para cada cela pesada, foram utilizados dois *vials*: um para o extrato obtido pela extração com água e outro para o obtido pela extração com etanol. Todas as celas foram primeiramente extraídas com água Milli-Q e depois com álcool etílico 95% e seus extratos foram coletados em *vials* separados. Tanto para a etapa de extração aquosa quanto para a etanólica foram realizados três ciclos de 7 minutos à temperatura de 100 °C. Já para o engaço, a extração foi realizada com uma solução de etanol: éter de petróleo (1:2) por meio de três ciclos de 30 minutos à temperatura de 105 °C. Nesse caso, apenas um *vial* foi utilizado para cada cela. As amostras livres de extrativos foram retiradas das celas, transferidas para uma bandeja e deixadas secar à temperatura ambiente por aproximadamente 24 h. Já os *vials* contendo os extratos foram colocados em rotaevaporador para que os solventes fossem evaporados e só restasse os extrativos da biomassa para que estes fossem quantificados.

Em paralelo a análise de extrativos, análises imediatas foram realizadas para determinação dos teores de umidade e cinzas da biomassa inicial utilizada.

### **Lignina e Carboidratos Estruturais**

Os experimentos para a determinação do teor de lignina e carboidratos estruturais foram realizados com as amostras de biomassa livre de extrativos, segundo o protocolo de Determinação de Carboidratos Estruturais e Lignina em Biomassa descrito pelo NREL (NREL/TP-510-42618)<sup>76</sup> com modificações estabelecidas pelo Laboratório de Química de Biomassa da Embrapa Agroenergia, utilizando as biomassas livres de extrativos em triplicata. Em cada tubo de pressão foram colocados 0,30 g da biomassa livre de extrativos e 3 mL de ácido sulfúrico 72%. Os tubos foram colocados em banho a 30 °C por 60 minutos. Usando um bastão de vidro por tubo, as amostras foram agitadas a cada 10 minutos, sem remover os tubos do banho. Após uma hora, retiraram-se os tubos do banho, adicionaram-se 84 mL de água destilada a cada um deles e estes foram agitados para homogeneização da solução. Os tubos foram então levados para uma autoclave a 121 °C por uma hora. Com a ajuda de uma bomba a vácuo, as amostras hidrolisadas foram filtradas nos cadinhos de *gooch* com porosidade n° 4 previamente tarados. Uma alíquota de aproximadamente 50 mL do licor foi coletada em tubo falcon e analisada, em triplicata, no espectrofotômetro de UV-visível com comprimento de

onda de 240 nm, utilizando uma solução de ácido sulfúrico 4% como branco ( $Abs_{branco}$ ). Nos casos em que a amostra estava muito concentrada, realizou-se diluição da mesma com a solução do branco e a proporção da diluição foi registrada.

Após a análise dos licores, todo sólido restante em cada tubo foi transferido quantitativamente para os respectivos cadinhos utilizando, no mínimo, 50 mL de água destilada quente para remoção de todo ácido. Os cadinhos foram colocados em estufa a 105 °C *overnight*. Depois de retirados da estufa, a massa dos cadinhos com o resíduo de lignina insolúvel e cinzas foi registrada. Os cadinhos com resíduo foram então levados ao forno tipo mufla e submetidos a cinco etapas de aquecimento, conforme descrito na Tabela 3 abaixo:

**Tabela 3** - Etapas de aquecimento forno tipo mufla.

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura Inicial (°C)</b>	<b>Temperatura Final (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>
<b>1</b>	0	100	15
<b>2</b>	100	300	25
<b>3</b>	300	300	30
<b>4</b>	300	500	25
<b>5</b>	500	500	180

Após atingir temperatura menor que 200 °C, os cadinhos foram retirados da mufla e transferidos para uma estufa a 105 °C por 2 horas. Depois de retirados da estufa, os cadinhos foram pesados em balança analítica e a massa do cadinho com o resíduo de cinzas foi registrada.

O teor de lignina solúvel com base no material livre de extrativos ( $\% Lig Sol_{le}$ ) foi determinado segundo a fórmula abaixo:

$$\% Lig Sol_{le} = \left[ 0,087 \cdot \frac{(Abs_{licor} - Abs_{branco}) \cdot (V_{licor} + V_{branco})}{\epsilon \cdot massa_{amostra}} \right] \cdot 100 \quad (17)$$

onde, a constante 0,087 corresponde ao volume total do licor, expresso em litros.  $\epsilon$  é a absorvidade equivalente a 25 L·g<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>.  $Abs_{licor}$  e  $Abs_{branco}$  são as absorbâncias do licor e do branco, respectivamente, e  $V_{licor}$  e  $V_{branco}$  são os volumes de licor e do branco utilizados, respectivamente.

O teor de lignina insolúvel com base no material livre de extrativos (*% Lig Insol*) foi determinado segundo a fórmula abaixo:

$$\% \text{ Lig Insol} = \left( \frac{\text{Massa}_{\text{cadinho estufa}} - \text{Massa}_{\text{cadinho mufla}}}{\text{Massa}_{\text{amostra}}} \right) \cdot 100 \quad (18)$$

Os resultados finais foram expressos em base seca do material bruto, ou seja, material antes da extração.

Os resultados em base seca ( $x_{bs}$ ) foram calculados tendo como base de correção a matéria seca a 105 °C. Para isso, basta multiplicar o resultado ( $x$ ) por 100 e dividir pela percentagem de matéria seca (*% MS*), de acordo com a fórmula genérica abaixo:

$$x_{bs} = \frac{x}{\% \text{ MS}} \cdot 100 \quad (19)$$

Os resultados com base no material bruto ( $y_{mb}$ ) foram calculados tendo como base de correção o teor de extrativos totais, de acordo com a fórmula genérica abaixo:

$$y_{mb} = y \cdot \left( \frac{(100 - \% \text{ Extrativos}_{\text{totais}})}{100} \right) \quad (20)$$

Uma alíquota do licor obtido na etapa de determinação de lignina foi filtrada em filtro de seringa de 0,22 µm, transferida para um vial de vidro e analisada em HPLC usando uma coluna Aminex HPX-87P com pré-coluna e detector RID, volume de injeção de 10 µL e água ultrapura como fase móvel a um fluxo de 0,6 mL·min<sup>-1</sup>. A corrida teve um tempo de 32 min, sendo as temperaturas da coluna e do detector 85 °C.

O valor da massa, em gramas, de cada composto foi calculado de acordo com a fórmula abaixo:

$$\text{massa} = 0,087 \cdot \text{Concentração} \quad (21)$$

onde, a constante 0,087 corresponde ao volume total do licor, expresso em litros e *Concentração* se refere à concentração do composto obtido ao final da análise de HPLC.

O cálculo da massa dos açúcares poliméricos a partir da massa dos açúcares monoméricos correspondentes foi realizado usando fatores de conversão dos monossacarídeos para sua forma anidra. Para a conversão da glicose em glucana foi

usado o fator de 0,90 (ou 162/180), para a conversão da xilose em xilana e arabinose em arabinana foi usado o fator de 0,88 (ou 132/150). A conversão do ácido acético para acetato encontrado na biomassa foi feita usando o fator de conversão de 0,983 (ou 59/60).

$$massa_{corr} = massa \cdot Fator \ de \ Convers\~ao \quad (22)$$

Os teores em porcentagem dos carboidratos estruturais e grupos acetil foram calculados conforme a fórmula abaixo:

$$\% \ Carboidrato = \left( \frac{massa_{corr}}{massa_{amostra}} \right) \cdot 100 \quad (23)$$

Vale ressaltar que os resultados finais são expressos em base seca do material bruto.

#### **4.3.5. Poder Calorífico Superior**

Os dados de poder calorífico superior (PCS) foram obtidos utilizando um calorímetro da marca IKA, modelo C-2000.

O procedimento realizado para determinação do poder calorífico superior das amostras seguiu a norma ASTM D 5865-04. Seguindo esta norma, a capacidade calorífica do calorímetro foi determinada pela queima de uma massa específica de ácido benzoico em oxigênio dentro de uma bomba calorimétrica (pressurizada com oxigênio puro em excesso) imersa numa quantidade conhecida de água. Uma quantidade comparável da amostra de análise, previamente pastilhada, foi queimada no calorímetro nas mesmas condições. O poder calorífico da amostra de análise foi, então, calculado multiplicando o aumento de temperatura corrigido, ajustado para efeitos de calor externo, pela capacidade calorífica e dividindo pela massa da amostra.<sup>77</sup>

#### **4.3.6. Análises Térmicas**

As curvas de TG/DTA foram obtidas em um analisador termogravimétrico Simultaneous DTA-TG Apparatus da marca Shimadzu, modelo DTG-60H usando nitrogênio (30 mL·min<sup>-1</sup>) como gás de purga. As análises foram realizadas da temperatura ambiente até 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup> utilizando

cadinhos de platina. A manipulação das curvas de análise térmica foi feita com os programas Universal Analysis (TA Instruments, versão 3.1E) e Origin versão 8.0.

#### **4.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura**

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em equipamento JEOL-JSM-7001F, utilizando uma tensão de 10 e 15 kV corrente de 120  $\mu$ A. As amostras foram fixadas na fita de carbono aderida em porta amostra (*stub*) e metalizadas por 1 minuto a 40  $\mu$ A em metalizador da marca Balzers, modelo SCO050 pela deposição de uma fina camada de ouro com espessura média de 10 nm.

#### **4.3.8. Distribuição Granulométrica das Partículas**

Para determinar a distribuição granulométrica das partículas de leite e de biomassa foi utilizado um agitador de peneiras da marca Bertel com peneiras da marca A Bronzinox, norma ISO 3310/1, mesh: 10, 20, 50, 100, 200, 500.

### **4.4. Planta Piloto de Gaseificação e Pirólise**

A planta de gaseificação e pirólise da marca PID Eng&Tech utilizada para os ensaios de conversão termoquímica da biomassa e apresentada nas Figuras 14 e 15 foi projetada para operar com ar, vapor d'água, oxigênio e dióxido de carbono como agentes gaseificantes ou com nitrogênio nas condições de pirólise. Os agentes gaseificantes são introduzidos por meio de controladores de fluxo mássico que controlam o fluxo de gás. Esses gases, que são alimentados no fundo do reator (3) e usados para fluidizar o leite, são aquecidos em um pré-aquecedor (5) na faixa de 300-400 °C. Já o fluxo de água é controlado na forma líquida com uma bomba HPLC (2) e a água é evaporada num gerador de vapor antes de ser introduzida no gaseificador.



**Figura 14** – Planta Piloto de Gaseificação e Pirólise.

Os sólidos são armazenados num silo (1) e alimentados no gaseificador (4) através de um sistema de dois alimentadores do tipo parafuso. Este sistema controla a velocidade de alimentação e também permite a introdução de sólidos no gaseificador impedindo a sua reação antes de serem introduzidos no reator.

No interior do gaseificador, os sólidos e os gases reagem a altas temperaturas e geram um produto gasoso que consiste principalmente em  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_x$ ,  $N_2$ , tendo a proporção dos gases variada de acordo com o agente utilizado. O gás produzido contém vários subprodutos tais como material particulado e alcatrão, sendo necessário utilizar várias fases de limpeza para remover estes produtos e gerar um gás limpo. Para realizar tal limpeza existem dois ciclones (6), um trocador de calor para condensação do alcatrão e vapor (7), dois filtros para retenção do material particulado (8) e, por fim, um lavador de gases. Além dos sistemas de alimentação e limpeza, a planta apresenta um medidor de fluxo e um queimador de gases para queimar os gases combustíveis presentes na mistura gasosa.



**Figura 15** – Unidade experimental para transformação de biomassa.

Para a realização dos ensaios de gaseificação foi utilizado um reator de leito fluidizado (Figura 16). O reator, de 151,5 cm de altura, é dividido em duas zonas: a zona do leito (com 77 cm de altura e 8,28 cm de diâmetro interno) e a *freeboard* (com 53,5 cm de altura e 13,45 cm de diâmetro interno). Existem diferentes pontos onde a temperatura e a pressão são medidas. Três termopares são localizados na zona do leito (TICs 08, 10 e 12) e um na zona *freeboard* (TIC 13). A pressão é medida por transdutores de pressão, que são localizados imediatamente antes da placa distribuidora (PIA01) e no topo da *freeboard* (PI02).

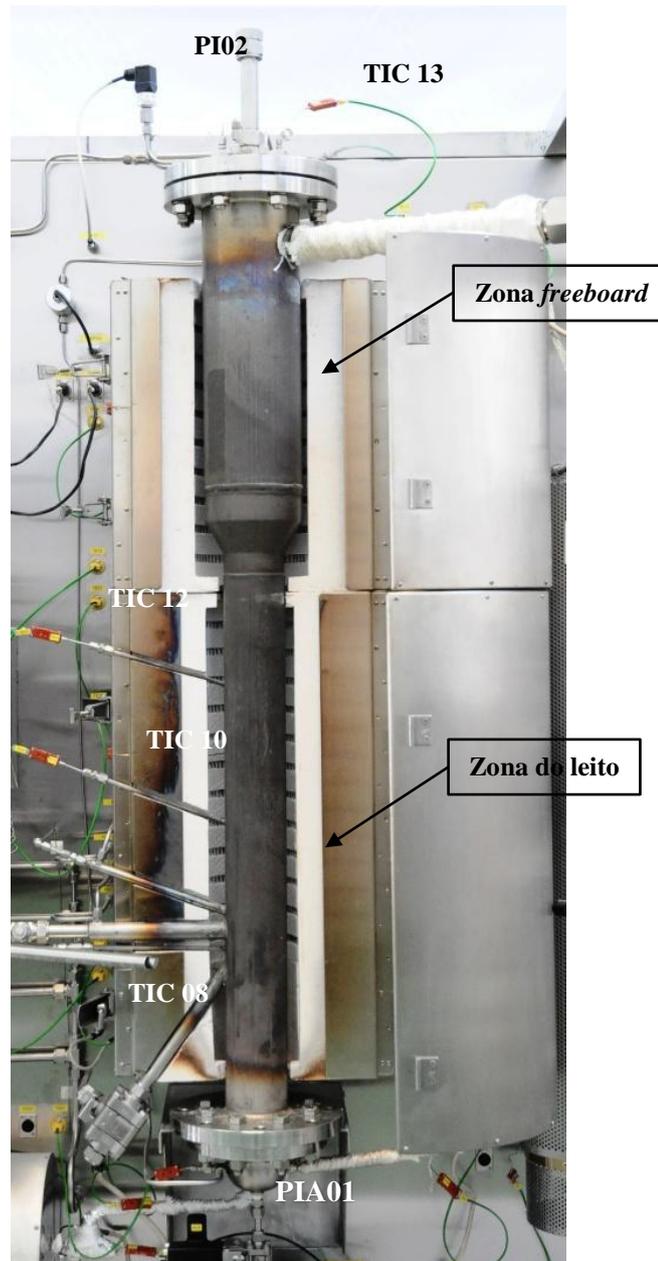


Figura 16 – Reator de leito fluidizado.<sup>78</sup>

#### 4.4.1. Ensaios de Fluidização

A fim de encontrar a vazão de gás necessária para alcançar a velocidade mínima de fluidização do leito ( $V_{mf}$ ), ensaios de fluidização foram realizados com os três agentes fluidizantes utilizados no processo (ar, vapor d'água e nitrogênio) separadamente. Em todos os testes foi utilizado 1,00 kg de leito, que consistia em uma sílica ocre de *mesh* 30.

Esses ensaios foram realizados com e sem o leito para determinar a perda de carga total da entrada da placa distribuidora até o topo do reator e a perda de carga conferida ao gás pelo distribuidor, respectivamente.

Por meio da medida de pressão obtida no topo do reator (transdutor - PI02) subtraída da medida de pressão na placa de distribuição (transdutor - PIA01) foi possível obter uma aproximação da perda de carga no leito, de forma que o gráfico da perda de carga em função da vazão volumétrica do agente de fluidização fornece a velocidade mínima de fluidização do leito.

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (exceto para o vapor) e à temperatura de gaseificação (800 °C), sendo que a vazão de ar e nitrogênio foi variada em intervalos de 3 em 3 L·min<sup>-1</sup>, enquanto que a do vapor variou de 3 em 3 mL·min<sup>-1</sup>, sendo todas mantida por três minutos. Os testes realizados à temperatura ambiente abrangeram a faixa de 0 a 99 L·min<sup>-1</sup>, enquanto que os realizados a 800 °C abrangeram as faixas de 0 a 36 L·min<sup>-1</sup> para o ar, 0 a 39 L·min<sup>-1</sup> para o nitrogênio e 0 a 48 L·min<sup>-1</sup> para o vapor. As condições usadas nos ensaios de fluidização visaram se aproximar o máximo possível das condições de processo, por isso, além do agente de fluidização, em todos os experimentos foi contabilizada também a influência do nitrogênio injetado na caixinha (indicador de fluxo - FIC05), cuja vazão era de 3 L·min<sup>-1</sup>.

#### **4.4.2. Calibração do Sistema de Alimentação**

Com a finalidade de verificar a real taxa de alimentação da biomassa utilizada nos processos de gaseificação, foi realizada uma calibração do sistema de alimentação, que é basicamente constituído por um silo que possui um motor para agitação da biomassa (SIC 01) e duas roscas sem fim: uma dosadora (a superior, identificada como SIC 02a) e uma alimentadora (a inferior, identificada como SIC 02b), que permite a entrada da biomassa diretamente no reator. Vale ressaltar que a rosca alimentadora trabalha com rotação 30% maior que a dosadora a fim de impedir o acúmulo de biomassa e a sua decomposição na própria rosca, antes que atinja ao interior do reator.

A amostra de engajo de dendê de granulometria inferior a 0,5 mm foi inserida no silo de alimentação e a rosca dosadora (SIC 02a) foi então acionada em 20% da sua rotação máxima. O tempo foi medido com auxílio de um cronômetro e a cada minuto a

massa de biomassa acumulada medida em balança analítica era anotada, sendo que o experimento durou 5 minutos para cada valor de rotação. Vale ressaltar que para o cálculo da vazão média descartou-se o resultado obtido para o primeiro minuto, uma vez que a massa obtida nesse período poderia ser aumentada erroneamente devido a alguma biomassa que já estivesse na rosca ou diminuída devido a uma demora na resposta da rosca.

Realizou-se o mesmo procedimento acionando o motor em 40, 60, 80 e 100% da sua rotação máxima. Posteriormente, o mesmo procedimento foi realizado para a calibração da alimentação do bagaço.

#### **4.4.3. Descrição do Processo de Gaseificação**

Com o leito de sílica (1,00 kg de sílica ocre *mesh* 30) já dentro do reator, as resistências do gaseificador eram acionadas para alcançar a temperatura de 800 °C. A temperatura do leito, no entanto, comumente não conseguia alcançar essa temperatura. Para auxiliar o aquecimento, o gás que iria ser utilizado no experimento já era adicionado desde o início e entrava no reator em torno de 400 °C. Quando o processo de gaseificação era realizado com vapor, no entanto, utilizava-se ar para auxiliar no aquecimento inicial. Quando os termopares das zonas do leito e *freeboard* indicavam que a temperatura havia alcançado 800 °C e a temperatura do leito encontrava-se estável, a etapa de alimentação tinha início. Cerca de 400 g de biomassa eram adicionados ao silo e todos os motores tanto de agitação da biomassa dentro do silo quanto os motores dosador e alimentador eram acionados em suas rotações máximas.

Ao entrar no reator aquecido e já fluidizado na vazão determinada, a biomassa sofria decomposição rapidamente e o gás gerado passava por dois ciclones para retenção de parte considerável do material particulado. Em seguida, o gás encontrava um trocador de calor, onde ocorria condensação do alcatrão e demais gases condensáveis a uma temperatura de 18 a 30 °C, aproximadamente. Após isso, havia mais um sistema de filtragem para retenção de particulados.

Testes realizados mostraram que mesmo após a passagem por esses três sistemas de limpeza, o gás gerado ainda carregava muito material particulado e, por isso, o produto gasoso que era lido pelo analisador de gases em linha (a uma vazão de 60 mL·min<sup>-1</sup>) era obtido após a lavadora de gases para evitar excesso de material

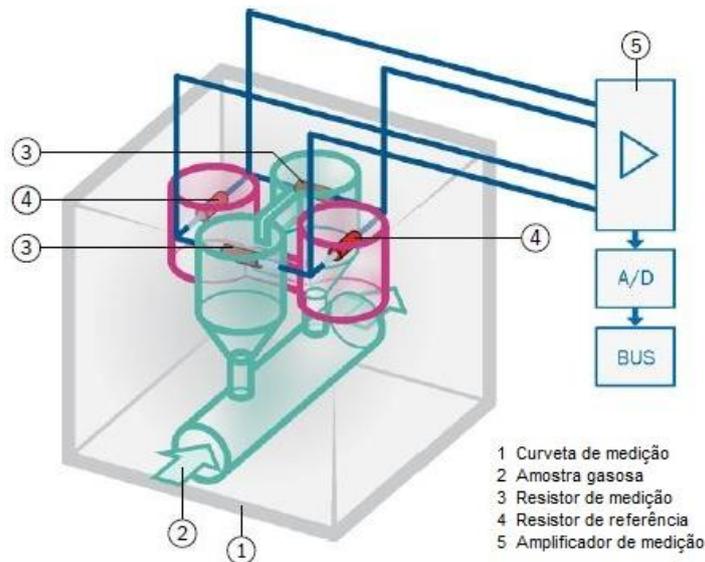
particulado e alcatrão no sistema do analisador. A fração do gás que não ia para o analisador passava por um medidor de fluxo de gás e, por fim, pelo queimador.

Vale ressaltar que limitações do equipamento no que diz respeito ao transporte de biomassa exigiram a utilização de uma faixa de granulometria fixa. Uma vez que partículas na forma de fios ou na forma de pó ocasionavam travamento dos motores ou empacotamento da biomassa no silo. Por este motivo, foi escolhida uma granulometria prioritariamente na faixa de 0,30 a 0,85 mm, obtida por meio de moagem em moinho de facas, o que permitiu uma melhor homogeneização da forma e do tamanho das partículas.

#### **4.5. Analisador de Gases**

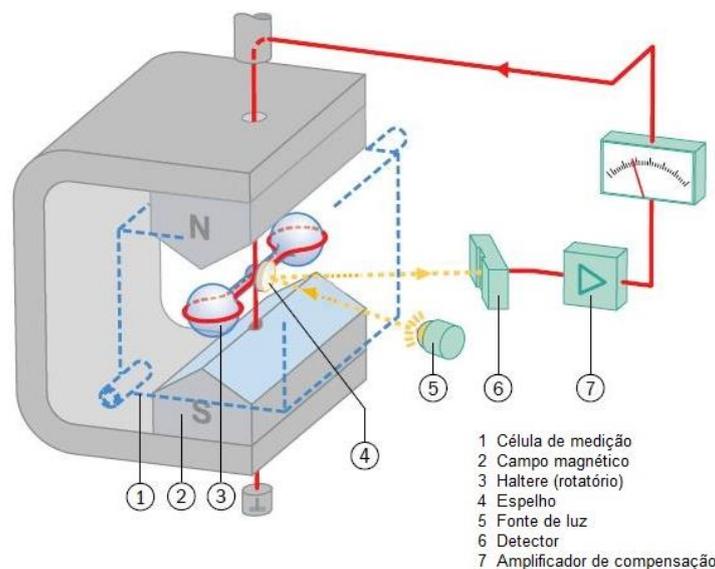
Os gases gerados no processo de gaseificação foram analisados por um analisador de gases em linha da marca SICK, modelo GMS800. Este analisador possui quatro módulos diferentes que são responsáveis por determinar as concentrações dos gases  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2S$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ . Cada gás é calibrado por meio da utilização de uma mistura padrão com concentração conhecida.

O módulo THERMOR, representado na Figura 17, é o responsável por analisar o gás  $H_2$ . Nesse módulo, o princípio de medição serve normalmente para a medição de gases com uma condutividade térmica específica particularmente elevada, uma vez que o gás de amostra flui ao redor das resistências de medição (3) na curveta de medição (1) e o efeito de resfriamento do gás de amostra nas resistências de medição é medido. Quanto maior a condutividade térmica do gás de amostra, mais o resistor de medição é resfriado. Quanto maior a concentração do componente de gás com elevada condutividade térmica específica, mais forte o efeito de medição (sinal do detector), o que resulta diretamente na concentração deste componente gasoso.<sup>79</sup>



**Figura 17** – Esquema da curveta de medição do módulo THERMOR. Adaptada de SICK<sup>79</sup>.

O módulo OXOR, representado na Figura 18, é o responsável por analisar o gás O<sub>2</sub>. A seletividade desse módulo baseia-se na susceptibilidade magnética do oxigênio. Sua célula de medição tem um campo magnético no qual um haltere diamagnético está suspenso. Um dispositivo de compensação opto-eletrônico garante que o haltere é mantido continuamente na posição inicial. O gás de amostra flui através da célula de medição. Quando o gás de amostra contém oxigênio, sua propriedade paramagnética muda o campo magnético. A alteração necessária para a compensação optoeletrônica é o efeito de medição avaliado pelo software.<sup>79</sup>



**Figura 18** – Esquema do módulo de medição OXOR. Adaptada de SICK<sup>79</sup>.

O módulo DEFOR é o responsável por analisar o gás H<sub>2</sub>S. Nesse módulo o princípio de medição baseia-se na absorção dos gases no espectro do ultravioleta, uma vez que alguns gases absorvem num comprimento de onda específico. Assim, a concentração de cada gás na mistura gasosa pode ser determinada utilizando-se um comprimento de onda adequado e a medida de absorção seletiva.<sup>79</sup>

O módulo UNOR-MULTOR é o responsável por analisar os gases CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Nesse módulo o princípio de medição baseia-se na absorção dos gases no espectro de infravermelho. O método de feixe duplo é utilizado, onde há um feixe de referência e outro de medição. Assim, a concentração de cada gás na mistura gasosa pode ser determinada utilizando-se um comprimento de onda adequado e a medida de absorção seletiva.<sup>79</sup>

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização das Biomassas

Algumas das propriedades mais importantes dos materiais usados para fins energéticos são obtidas por meio das análises imediata, elementar, poder calorífico e temperatura de fusão das cinzas.<sup>4</sup>

#### 5.1.1. Análise Imediata

Por meio da análise imediata, obtêm-se os teores de umidade, cinzas, carbono fixo e voláteis. Essa análise é bastante importante, pois revela se o material precisa ser submetido a algum tipo de tratamento prévio para se adequar às condições ideais do processo termoquímico em questão. Além disso, esses teores influenciam diretamente na reatividade do material, temperatura de ignição e o poder calorífico do gás gerado, entre outros fatores. Na Tabela 4 encontram-se os valores obtidos para as análises imediatas.

**Tabela 4** – Resultado da análise imediata do engaço de dendê e do bagaço de cana.

<b>Amostra</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Voláteis (%)</b>	<b>Carbono Fixo (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>
Engaço	6,18 ± 0,01	72,62 ± 0,27	15,93 ± 0,41	5,27 ± 0,22
Bagaço	7,20 ± 0,18	78,31 ± 0,80	12,85 ± 0,49	1,64 ± 0,62

Para a utilização da biomassa no gaseificador de leito fluidizado em questão havia uma exigência que o teor de umidade fosse inferior a 10% para que o processo fosse viável, pois valores muito altos de umidade além de atrapalhar na etapa de alimentação dos sólidos, dificultam a gaseificação do material e acarretam na diminuição do poder calorífico do gás final.<sup>55</sup> Como observado nos dados da Tabela 4, ambas as amostras apresentaram um valor de umidade desejável para o processo. Altos teores de cinzas também contribuem para redução do poder calorífico do gás produzido, uma vez que estas não são convertidas em gases no processo de gaseificação. Portanto, materiais com baixos teores de cinzas são mais apropriados para processos termoquímicos, causando menos problemas de incrustação, deposição, aglomeração, e corrosão.<sup>80</sup> Comparado com algumas biomassas residuais, o engaço de dendê apresenta

alto teor de cinzas, porém ainda é bastante inferior a outras biomassas como a casca de arroz (21,24%), o caule de algodão (17,30%) e a cama aviária (37,80%).<sup>16</sup>

Comparando os valores obtidos em base seca, observa-se um teor de voláteis superior para o bagaço (84,38%) em relação ao engaço (77,4%). No entanto, comparado a outras biomassas (em base seca) como a casca e a palha de arroz, a palha de trigo e até alguns tipos de madeira,<sup>47</sup> o teor de voláteis do engaço de dendê é superior. Maiores teores de voláteis acarretam em baixa temperatura de ignição, além de tornar os processos de ignição, desvolatilização e queima mais fáceis e rápidos e aumentar a produção de gás combustível e vapores inorgânicos.<sup>80</sup>

De acordo com Vassilev *et al.*<sup>80</sup>, os materiais voláteis da biomassa consistem principalmente de espécies combustíveis tais como: CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, alcatrão e outros hidrocarbonetos, principalmente os leves; além de componentes não combustíveis, como: CO<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub>), N<sub>2</sub>O, KCl, KOH, NaCl, NaOH, SO<sub>x</sub> (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>), entre outros. Vale ressaltar que devido aos altos teores de voláteis, os biocombustíveis apresentam uma alta reatividade quando comparados ao carvão.<sup>4</sup>

### 5.1.2. Análise Elementar de CHNO

A composição elementar de uma biomassa é o conteúdo em porcentagem de massa de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N). Esta é uma propriedade bastante importante dos materiais utilizados em processos termoquímicos sendo base para cálculos importantes como a razão de equivalência, por exemplo.<sup>68</sup> Utilizando os teores de C, H e N obtidos dessa análise, o teor de enxofre obtido da análise de fluorescência de raios x por energia dispersiva e o teor de cinzas obtido da análise imediata, foi possível determinar o teor de oxigênio presente nas amostras subtraindo 100% do somatório desses cinco valores. Na Tabela 5, encontram-se os resultados obtidos na análise elementar do engaço de dendê e do bagaço de cana.

Os teores de carbono encontrados para ambas as biomassas estão abaixo do teor encontrado para grande parte das biomassas da literatura, que apresentam um teor médio de 50%. Já o teor de oxigênio está na média para o engaço, porém bastante alto para o bagaço de cana. Tanto os baixos teores de carbono quanto os altos teores de oxigênio acarretam em uma diminuição no poder calorífico do gás gerado. Segundo

Jenkins<sup>47</sup>, cada 1% a mais de carbono na composição da biomassa aumenta o poder calorífico em cerca de 0,39 MJ·kg<sup>-1</sup>. Além da influência no poder calorífico do gás, os teores de CHNO também irão apresentar consequências diretas na composição do gás, uma vez que esses são os elementos que darão origem aos gases produzidos nos processos termoquímicos: H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub> e outros hidrocarbonetos leves. Altos teores de hidrogênio na composição da biomassa, por exemplo, permitem o aumento da produção de H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, o que conseqüentemente contribui para a elevação do poder calorífico do gás formado. Dessa forma, comparando as duas biomassas em estudo em termos da composição elementar de carbono, hidrogênio e oxigênio, o uso do engaço é mais favorável que o do bagaço.

**Tabela 5** – Análise Elementar (CHN) do engaço de dendê e do bagaço de cana em base seca.

<b>Amostra</b>	<b>Carbono (%)</b>	<b>Hidrogênio (%)</b>	<b>Nitrogênio (%)</b>	<b>Enxofre (%)</b>	<b>Oxigênio (%)</b>
<b>Engaço de dendê</b>	45,16 ± 0,50	6,09 ± 0,09	1,35 ± 0,02	1,43	40,70
<b>Bagaço de cana</b>	40,55 ± 0,17	5,37 ± 0,08	0,31 ± 0,01	3,97	48,16

### 5.1.3. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (RXF/EDX)

De acordo com Khan<sup>4</sup>, as cinzas podem ser definidas como a parte inorgânica não combustível da biomassa que resta após o processo, contendo a fração mineral da biomassa original. A caracterização dos materiais inorgânicos é de bastante relevância principalmente para o engaço, no qual o teor de cinzas é relativamente alto. Nesse caso, o alto teor de potássio, como apresentado na Tabela 6 influencia diretamente o processo de gaseificação, uma vez que a presença desse metal diminui o ponto de fusão das cinzas, causando aglomeração no leito e formação de depósitos nas paredes do reator, o que em última instância pode interferir na estabilidade do leito fluidizado.<sup>11</sup> Assim como o potássio, o silício, quando em grandes quantidades na matéria-prima, ocasiona a redução da temperatura de fusão das cinzas, conduzindo aos problemas já citados, enquanto elementos como cálcio e magnésio apresentam efeito contrário.<sup>4</sup>

As temperaturas de sinterização e fusão das cinzas podem diferir significativamente entre diferentes biomassas, e o conhecimento desta característica é essencial para determinar o controle da temperatura de forma a evitar sinterização ou incrustações, resultando em depósitos ao longo das paredes do reator, por exemplo.<sup>4</sup>

**Tabela 6** – Caracterização dos materiais inorgânicos.

Amostra	Elemento – Teor (%)											
	K	Ca	Si	P	Mg	S	Fe	Zn	Mn	Cu	Sr	Al
<b>Engaço de dendê</b>	59,187	26,034	4,660	2,266	1,397	1,426	3,089	1,193	0,455	0,207	0,086	-
<b>Bagaço de cana</b>	23,075	15,710	32,649	1,917	-	3,969	12,738	-	0,558	-	-	9,383

Embora ainda sejam necessários mais estudos com relação ao comportamento das cinzas e as consequências de sua fusão durante os processos termoquímicos, verificou-se que a remoção de alcalinos e outros elementos possibilita o aumento a temperatura de fusão das cinzas. Experimentos recentes realizados com o bagaço de cana mostraram que a lixiviação de metais alcalinos e cloro por simples lavagem do material com água acarretou melhorias drásticas nas temperaturas de fusão das cinzas. Esta técnica é capaz de remover cerca de 80% de metais alcalinos e pode ser uma opção viável para otimizar o processo.<sup>47</sup>

#### 5.1.4. Fracionamento das Biomassas Lignocelulósicas

Celulose, hemicelulose e lignina são macromoléculas que apresentam composições e estruturas diferentes entre si e, conseqüentemente, comportamentos diferentes em sua queima. Por isso, os teores de extrativos, lignina, celulose e hemicelulose presentes nas biomassas utilizadas foram quantificados e encontram-se na Tabela 7.

Em seu estudo, Vassilev *et al.*<sup>20</sup> comparou os teores de extrativos, lignina, celulose e hemicelulose normalizados para 100% de 93 variedades de biomassas em base seca livre de cinzas, obtendo os seguintes valores médios: 43,3% de celulose, 31,8% de hemicelulose, 24,9% de lignina e 9,5% de extrativos. Comparando tais resultados com os obtidos para as biomassas utilizadas, percebe-se que o teor de celulose foi um pouco abaixo da média para o bagaço de cana, porém bem inferior à

média para o engaço de dendê. Em relação aos teores de lignina observou-se a tendência contrária: ambas as biomassas apresentaram valores superiores à média das biomassas, no entanto, o engaço se destacou mais. Tais fatores apresentam consequência direta no poder calorífico da amostra, uma vez que maiores teores de lignina na biomassa resultam em valores mais altos de poder calorífico superior (PCS), pois a lignina apresenta um menor grau de oxidação que a celulose e a hemicelulose.<sup>16</sup>

**Tabela 7** – Composição da biomassa lignocelulósica fracionada.

Amostra	Teor (%)					
	Cinzas	Extrativos	Lignina	Celulose	Hemicelulose	Fechamento de Massa
<b>Engaço de dendê</b>	6,53 ± 0,25	8,55 ± 0,09	41,29 ± 0,25	28,91 ± 0,19	20,73 ± 0,80	106,01 ± 1,58
<b>Bagaço de cana</b>	1,75 ± 0,24	4,88 ± 0,96	33,52 ± 1,03	41,67 ± 1,89	21,27 ± 0,55	103,10 ± 4,67

Verificou-se um maior teor de extrativos na amostra de engaço quando comparada ao bagaço, no entanto, esse valor ainda encontra-se abaixo da média apresentada no trabalho de Vassilev *et al.*<sup>20</sup>. Os extratos de biomassa consistem em vários componentes orgânicos e inorgânicos extraídos individualmente ou sequencialmente por diferentes solventes polares ou apolares. O alto teor de extrativos na biomassa (mais comum para fibras herbáceas e agrícolas ou gramíneas) é uma vantagem quando se deseja produzir biodiesel, bioetanol, biometanol, entre outros biocombustíveis e bioquímicos. Para processos termoquímicos, no entanto, biomassas com teores de extrativos mais baixos são mais indicadas.<sup>80</sup>

### 5.1.5. Poder Calorífico

Segundo Cortez<sup>68</sup>, o poder calorífico superior (PCS) de um energético qualquer pode ser definido como "a quantidade de energia liberada na forma de calor durante a combustão completa da unidade de massa do combustível". Os resultados de poder calorífico superior obtidos experimentalmente encontram-se na Tabela 8.

**Tabela 8** – Poder calorífico superior do engaço de dendê e do bagaço de cana.

<b>Amostra</b>	<b>Poder Calorífico Superior (MJ/kg)</b>
Engaço de dendê	18,3 ± 0,1
Bagaço de cana	17,5 ± 0,1

O poder calorífico inferior (PCI) de um determinado material é calculado a partir da subtração da energia necessária para evaporar a umidade presente na biomassa e a água de formação gerada quando o hidrogênio do combustível é oxidado.<sup>4, 68</sup> Como na literatura as biomassas são comumente comparadas em termos do poder calorífico inferior, este foi calculado de acordo com as seguintes equações:<sup>68</sup>

$$PCS^s = \frac{PCS^t}{(1 - Umid^t)} \quad (24)$$

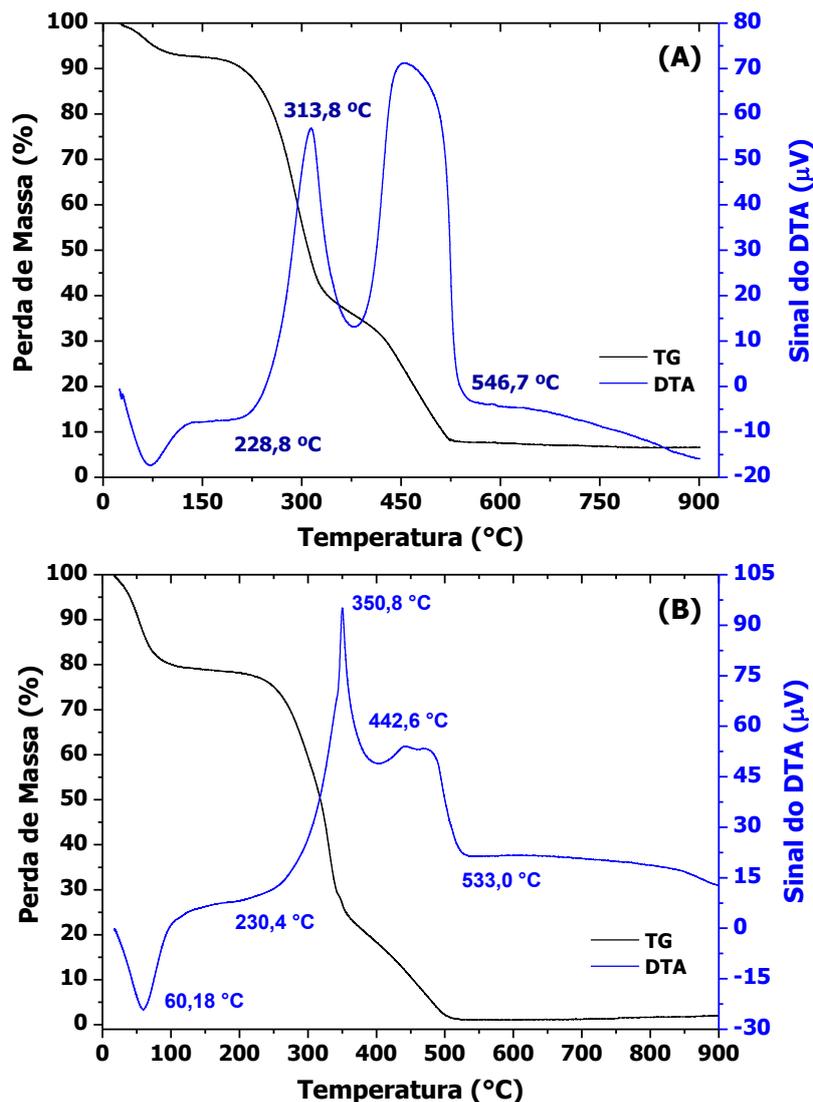
$$PCI^t = \left[ PCS^s - \lambda(r + 0,09H^s) \right] \frac{PCS^s}{PCS^t} \quad (25)$$

em que  $\lambda$  é o calor latente da água, que vale 2,31 MJ·kg<sup>-1</sup> a 25 °C,  $r = \frac{Umid^t}{1 - Umid^t}$ ,  $H^s$  é o teor de hidrogênio e  $Umid^t$  é o teor de umidade.

Foram encontrados os valores de PCI de 19,3 MJ·kg<sup>-1</sup> para o engaço e 18,9 MJ·kg<sup>-1</sup> para bagaço, dois valores bastante próximos entre si, que indicam que ambas as biomassas liberam quantidades de calor semelhantes em sua queima. Verificou-se que os resultados obtidos para o engaço de dendê são condizentes com a literatura, uma vez que foram relatados valores de PCI na faixa de 17,8 a 19,0 MJ·kg<sup>-1</sup>, bem próximo ao encontrado.<sup>1, 23</sup>

### 5.1.6. Análises Térmicas

A estabilidade térmica do engaço de dendê e do bagaço de cana foi determinada por meio de análise termogravimétrica. As curvas de perda de massa em função da temperatura (TG) e análise térmica diferencial (DTA) encontram-se na Figura 19.



**Figura 19** – Análise termogravimétrica do engaço de dendê (A) e bagaço de cana (B).

A degradação térmica das biomassas em estudo pode ser dividida em três regiões.<sup>2</sup> A perda de massa inicial na faixa de 50 a 120 °C, aproximadamente, pode ser atribuída à perda de umidade e voláteis. A segunda perda de massa, bastante pronunciada, que ocorre na faixa de 229 a 314 °C para o engaço de dendê e 230 a 350 °C para o bagaço de cana, corresponde à decomposição da hemicelulose e celulose e é referente à matéria volátil presente nas biomassas. Na terceira etapa, o processo de desvolatilização continua na faixa de 314 a 547 °C para o engaço e 350 a 553 °C para o bagaço, provavelmente devido à degradação dos resíduos de lignina, que se decompõe a temperaturas mais altas que a celulose e hemicelulose. Após essa última etapa, as massas das amostras permaneceram praticamente constantes até 900 °C, uma vez que os principais constituintes das biomassas já haviam se decomposto. Teores de cinzas de aproximadamente 6% e 2% foram observados para o engaço e bagaço, respectivamente.

## 5.2. Caracterização do Leito

### 5.2.1. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (XRF/EDX)

Por meio da análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva foi possível determinar os elementos presentes na sílica ocre utilizada como leito no processo de gaseificação. Como esperado, o elemento majoritário foi o silício (95,91%), seguido de alumínio (2,79%), ferro (0,80%), enxofre (0,16%), titânio (0,12%) e em proporções inferiores a 0,1% havia a presença de zircônio, vanádio, cromo, zinco e selênio.

### 5.2.2. Distribuição Granulométrica

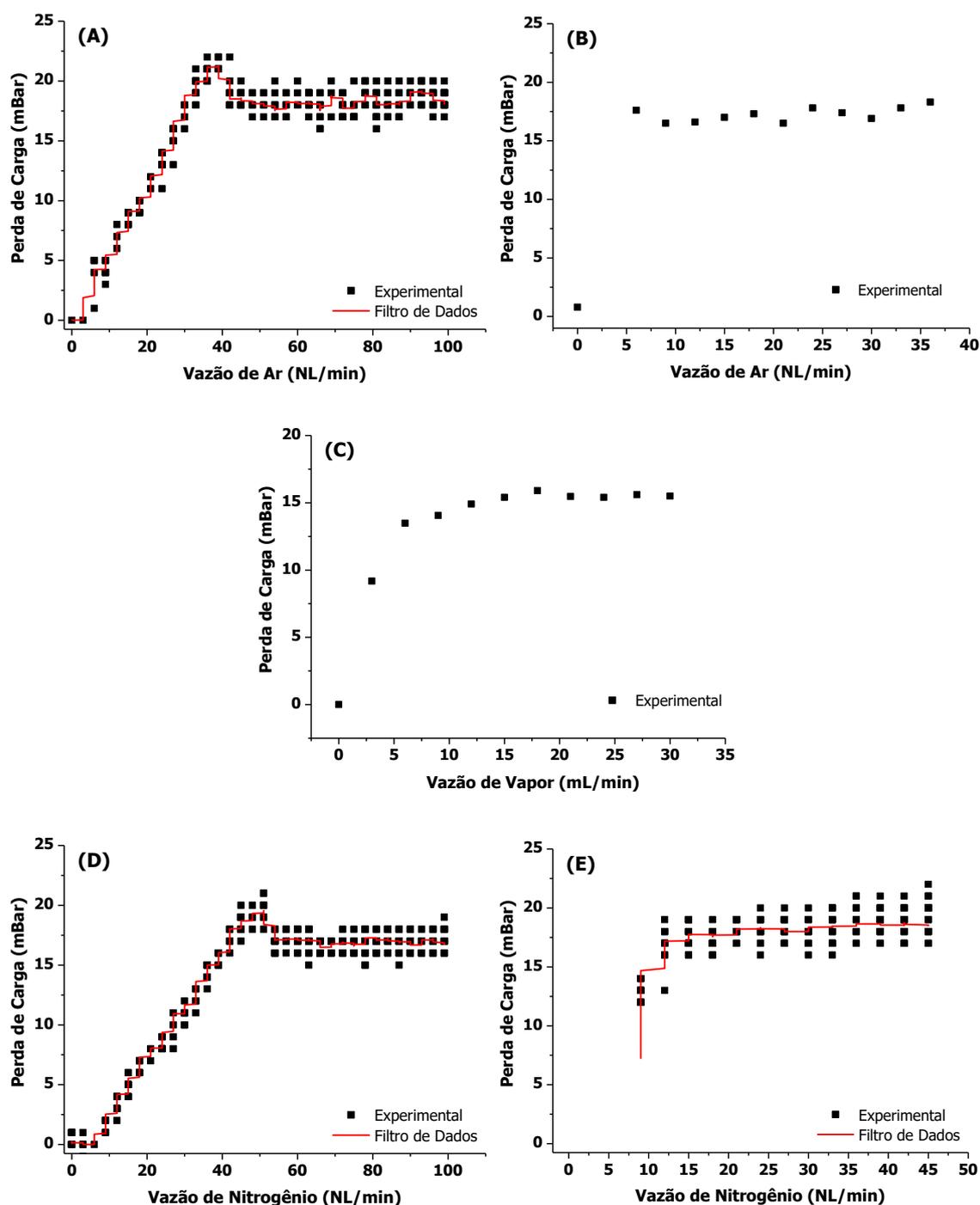
Conforme observado na Tabela 9, a sílica utilizada apresenta estreita distribuição granulométrica, sendo quase que exclusivamente constituída da fração de 0,30 a 0,85 mm.

**Tabela 9** – Distribuição granulométrica da sílica utilizada.

Abertura da peneira (mm)	Massa de sílica retida (%)
2,00	0,00
0,85	0,01
0,30	97,73
0,15	1,79
< 0,15	0,47

## 5.3. Ensaio de Fluidização

Ensaio de fluidização do leito foram realizados com a finalidade de caracterizar os principais regimes à temperatura ambiente e na temperatura de reação, de tal forma, que o comportamento da fluidização fosse estabelecido, fornecendo informações fundamentais sobre a velocidade mínima de fluidização, condição a partir da qual o leito empacotado começa a adquirir características de leito fluidizado (incipiente, *slug*, borbulhante, turbulenta, entre outras). Os resultados obtidos experimentalmente encontram-se na Figura 21.

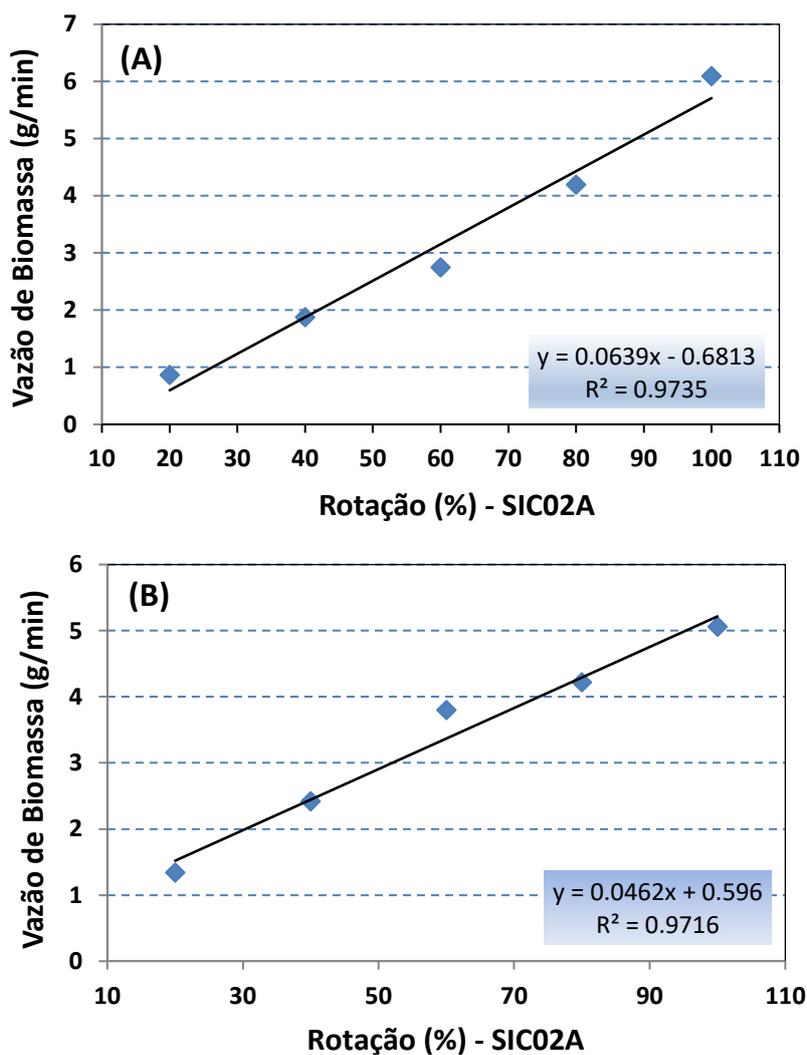


**Figura 20** – Perfis da perda de carga do leito em função da vazão do gás: A) ar à temperatura ambiente; B) ar a 800 °C; C) vapor a 800 °C; D) nitrogênio à temperatura ambiente; E) nitrogênio a 800 °C.

Analisando as curvas de fluidização para os três agentes verificou-se que a velocidade mínima de fluidização (utilizando 1,00 kg de sílica ocre mesh 30) para o ar foi atingida na faixa de 35 a 41 NL·min<sup>-1</sup> à temperatura ambiente e a partir de 6 NL·min<sup>-1</sup> à temperatura de gaseificação. Para o nitrogênio a velocidade mínima de

fluidização foi alcançada na faixa de 49 a 52 NL·min<sup>-1</sup> à temperatura ambiente e a partir de 12 NL·min<sup>-1</sup> à temperatura de gaseificação. Por fim, para o vapor verificou-se a velocidade mínima de fluidização a partir de 12 mL·min<sup>-1</sup>.

#### 5.4. Calibração da alimentação de biomassa



**Figura 21** - Curva de calibração da vazão de biomassa no elemento de rosca SIC02A. (A) engajo de dendê e (B) bagaço de cana-de-açúcar. (Dados experimentais tabelados no Apêndice – Tabela A.1).

Observando os resultados obtidos apresentados na Figura 22 para a calibração dos motores utilizando o engajo de dendê (Figura 22A), e para o bagaço de cana (Figura 22B), ambos na faixa de 0,30 a 0,85 mm, foi possível perceber que os rotores

apresentaram um comportamento linear nas velocidades testadas para ambas as biomassas. Os valores de vazões encontrados tanto para o engaço de dendê quanto para o bagaço de cana foram bastante baixos e, como consequência, foi necessário utilizar os motores a 100% de rotação em todos os processos de forma a obter a máxima taxa de alimentação de acordo com as limitações do sistema: 6,09 e 5,06 g·min<sup>-1</sup> para o engaço e bagaço, respectivamente.

## 5.5. Processos Termoquímicos com Engaço de Dendê

### 5.5.1. Gaseificações com Ar

As vazões de ar a serem utilizadas no processo foram escolhidas de acordo com o cálculo da razão de equivalência realizado com base na vazão média de biomassa (a 100% de rotação dos motores) obtida por meio da curva de calibração (dados no Apêndice). Após a realização do experimento de gaseificação com tais vazões de ar, verificou-se a vazão média de biomassa alimentada durante o processo e os valores de RE foram corrigidos. Não foi possível utilizar vazões de ar inferiores a 8 NL·min<sup>-1</sup>, pois a essas vazões, o controlador de fluxo mássico não conseguia se manter estável.

Baseando-se na vazão de gás necessária para atingir a velocidade mínima de fluidização com ar à temperatura de gaseificação e na faixa de RE de 0,2 a 0,4, indicada por vários autores<sup>3, 62, 66, 73</sup> como a faixa de trabalho ideal para processos de gaseificação, experimentos de gaseificação de engaço de dendê com ar foram realizados usando vazões de 8 a 12 NL·min<sup>-1</sup>, cujas respectivas razões de equivalência encontram-se na Tabela 10.

**Tabela 10** – Razões de equivalência (RE) usadas nas gaseificações com ar.

Vazão de ar (NL/min)	RE
8	0,29
9	0,32
10	0,36
11	0,40
12	0,43

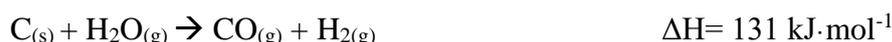
Os experimentos de gaseificação com ar foram realizados todos no mesmo dia, iniciando pela menor vazão volumétrica (8 NL·min<sup>-1</sup>) até chegar em 12 NL·min<sup>-1</sup>. Verificou-se que durante todo o experimento (5 condições realizadas) foram

consumidos 1,73 kg de engaço de dendê em um tempo total de processo de 323 min, resultando em uma vazão média de alimentação de 5,36 g·min<sup>-1</sup>. As curvas apresentando as porcentagens volumétricas e vazões mássicas de cada gás encontram-se na Figura 23.

Analisando o perfil de concentração dos gases gerados no processo de gaseificação realizado com ar, percebe-se o predomínio da formação de CO e CO<sub>2</sub> para todas as razões de equivalência, provavelmente devido às reações de oxidação parcial e completa de carbono (equações 6 e 5).



Para os valores de RE iguais a 0,29 e 0,40, observou-se uma tendência nas curvas de concentração dos gases CO e H<sub>2</sub>, evidenciando que a produção de ambos estaria sendo favorecida pela reação de gaseificação a vapor (equação 3 da Tabela 2).



Para a condição de RE = 0,43, foi observado um comportamento oposto nos perfis de CO e CO<sub>2</sub>, evidenciando que com o consumo de CO<sub>2</sub>, mais CO era produzido e vice-versa. Tal fato pode evidenciar a ocorrência da reação de *Boudouard*.



Tendências contrárias nos perfis de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, e contrárias ao perfil de CO antes da quebra na representação (devido ao momento de realimentação de biomassa), indicam que na faixa de 240 a 280 minutos, aproximadamente, a reação inversa de deslocamento do gás d'água (endotérmica) estava sendo favorecida.



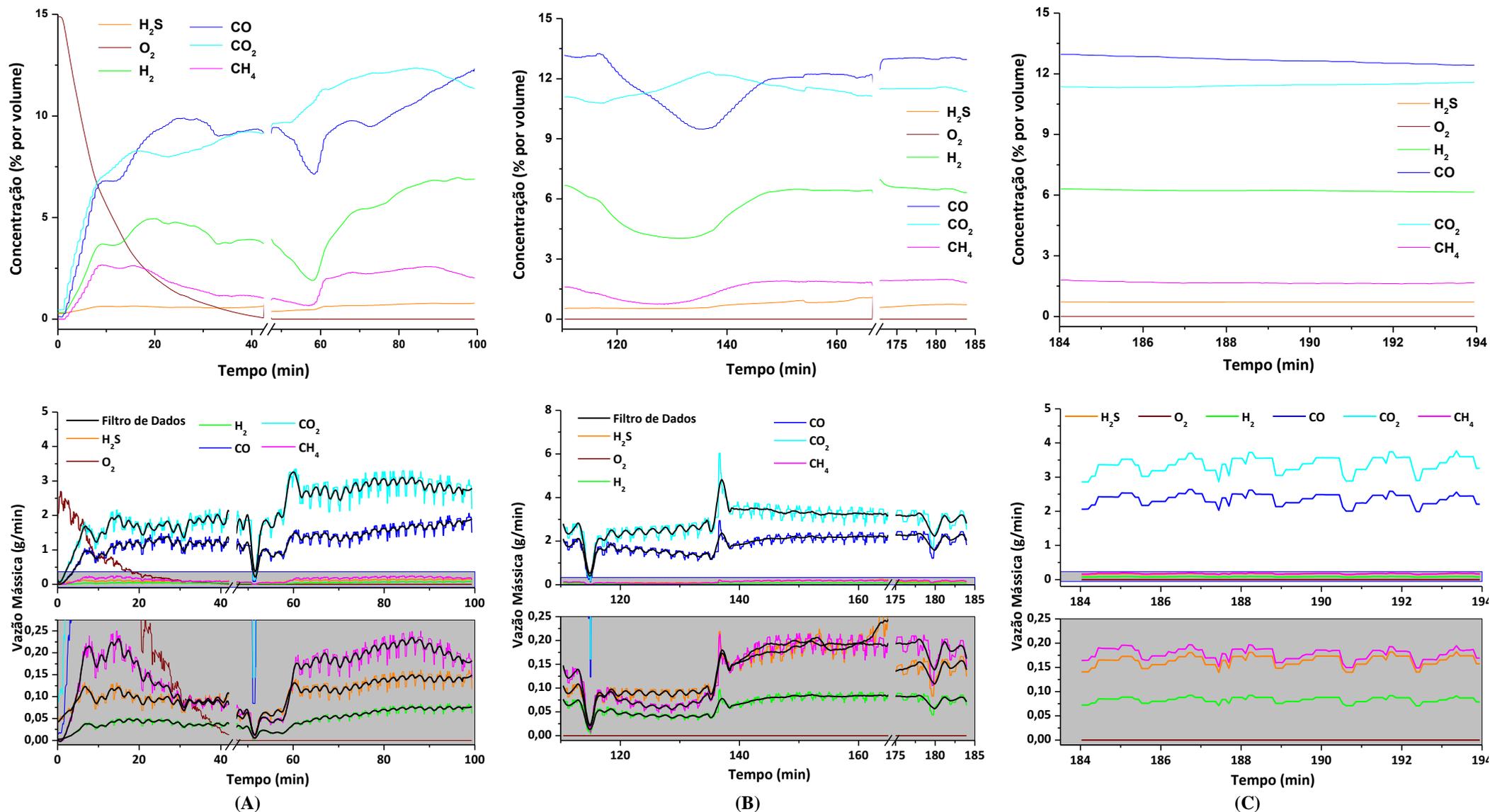
Maglinao Jr. *et al.*<sup>81</sup> realizaram um estudo para avaliar o gás produzido na gaseificação em reator de leito fluidizado de três biomassas diferentes: sorgo de alta tonelagem, resíduo de descaroçador de algodão e esterco de gado de corte. Eles avaliaram razões de equivalência variando de 0,3 a 0,5 e temperaturas de 730 a 790 °C. Para uma temperatura fixa de 730 °C e uma RE = 0,35, observou-se uma composição de aproximadamente 5% de H<sub>2</sub>, 13,5% de CO, 14% de CO<sub>2</sub> e 4% de CH<sub>4</sub>., bastante similar à composição da mistura gasosa obtida no presente estudo para a gaseificação de engaço

de dendê para uma  $RE = 0,36$ , onde observou-se cerca de 6% de  $H_2$ , 13% de CO, 11,5% de  $CO_2$  e 2% de  $CH_4$ .

Em todos os casos foi verificada uma leitura de  $H_2S$  bastante baixa, possivelmente devido à sua solubilidade em água (aproximadamente 3370 ppm), que permitia a retenção de grande parte desse gás no lavador de gases. Apesar de o  $H_2S$  ser um gás combustível, sua produção é indesejável, pois caso o gás produzido ao final do processo seja queimado para a geração de energia, o  $H_2S$  irá produzir óxidos de enxofre ( $SO_x$ ), em especial o  $SO_2$ , que é um poluente atmosférico; além disso, caso o gás seja usado em processos que visam à produção de combustíveis ou produtos químicos utilizando catalisadores, ocorre problema de envenenamento destes por parte do  $H_2S$ .

Para o bagaço de cana só foi possível analisar uma condição utilizando o ar como agente gaseificante (vazão de  $12 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) por problemas na planta de gaseificação que impediram o prosseguimento dos experimentos. A vazão de bagaço média alimentada no processo foi de  $7,2 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ , correspondendo a uma razão de equivalência  $RE = 0,13$  e as curvas apresentando as porcentagens volumétricas e vazões mássicas de cada gás encontram-se na Figura 24.

Para este processo foi verificada uma produção majoritária de  $CO_2$  e CO assim como nas gaseificações de engaço de dendê, com médias de 13 e 9% (v/v) respectivamente. A produção de  $H_2$  em termos de volume ficou abaixo de 2% em todo o processo, sendo bastante inferior às concentrações observadas nos experimentos com engaço de dendê, onde as concentrações de  $H_2$  variaram de 2,5 a 8%, aproximadamente. A produção de  $CH_4$  em termos de volume também ficou abaixo de 2% em todo o processo e houve baixíssima produção de  $H_2S$ , semelhantemente ao que foi observado para as gaseificações de engaço utilizando ar.



**Figura 22** – Perfis de concentração e vazão mássica dos gases de processo com engajo para RE = 0,29 (A), RE = 0,32 (B) e RE = 0,36 (C).

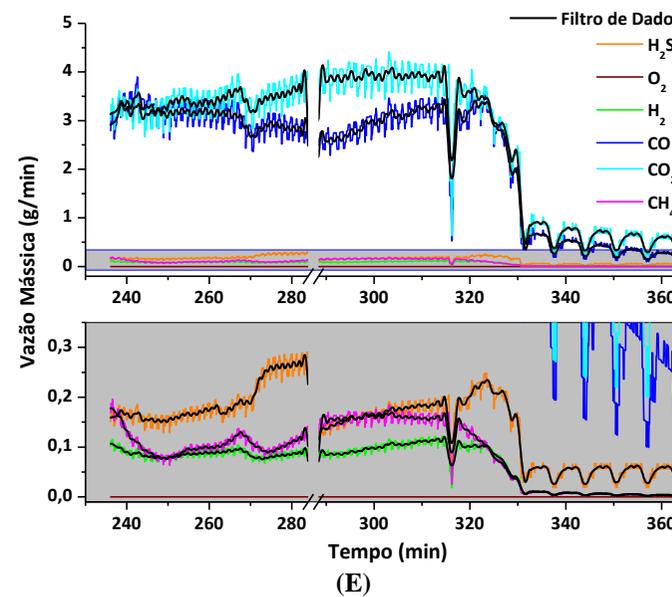
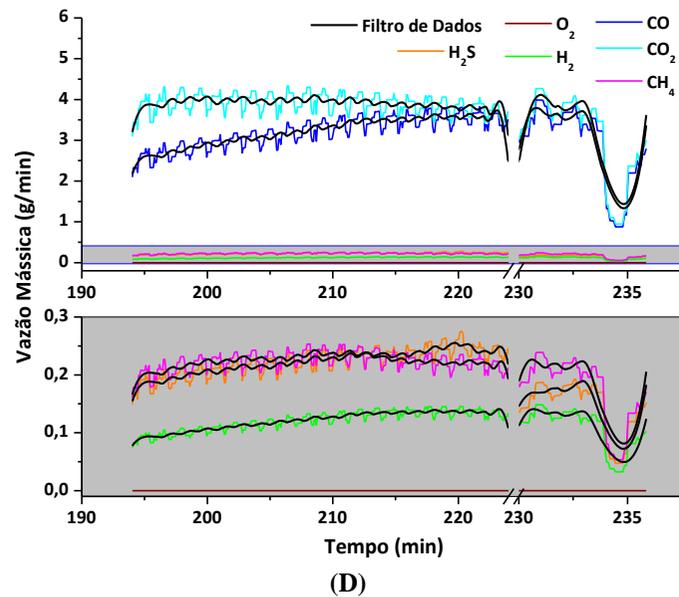
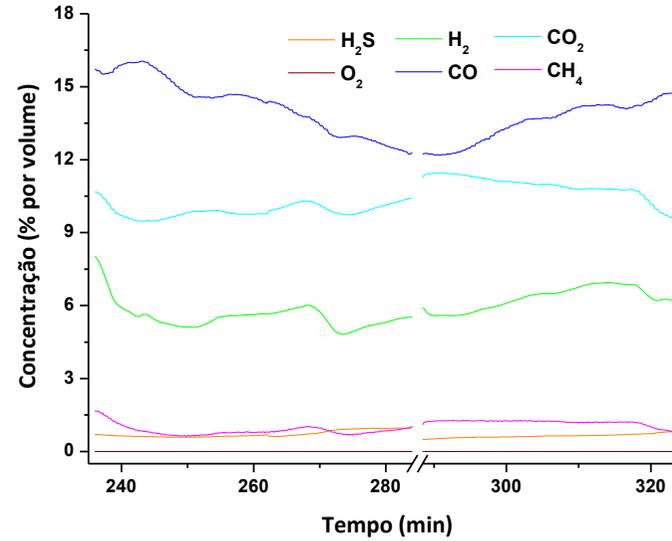
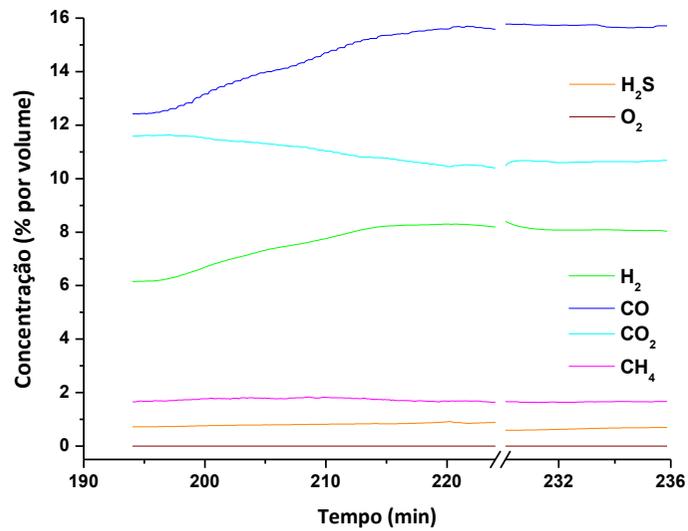
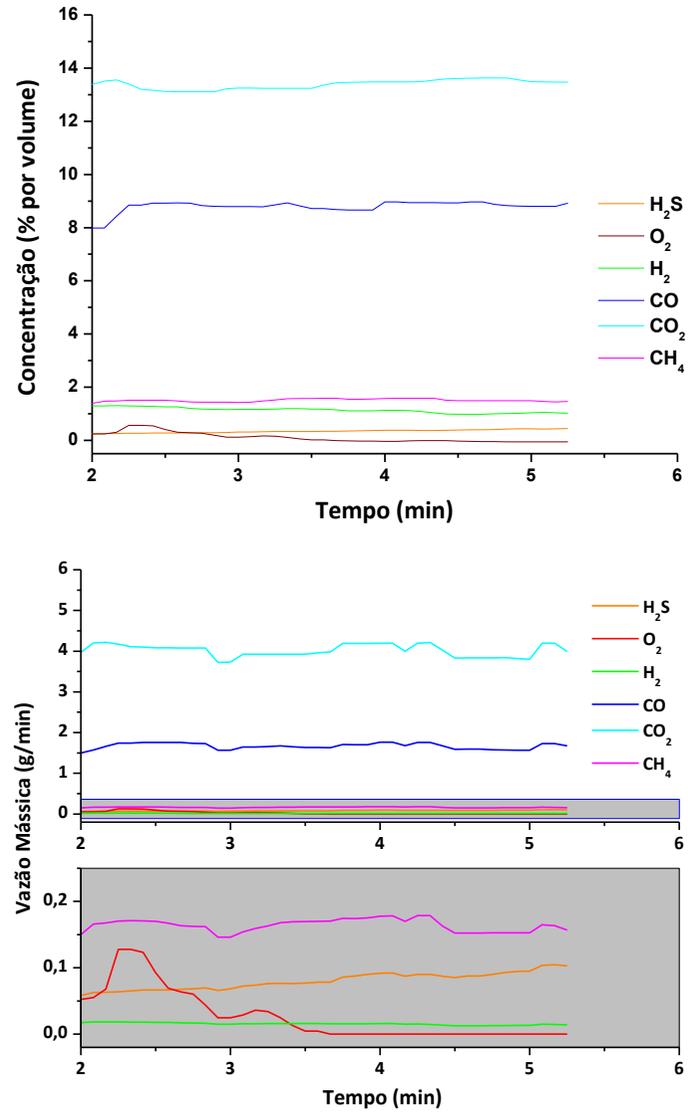


Figura 23 (cont.) – Perfis de concentração e vazão mássica dos gases de processo com engajo para RE = 0,40 (D) e RE = 0,43 (E).



**Figura 23** – Perfis de concentração e vazão mássica dos gases de processo com bagaço de cana para RE = 0,13.

### 5.5.2. Gaseificações com Vapor d'Água

As vazões de vapor a serem utilizadas no processo de gaseificação foram escolhidas de acordo com os dados dos ensaios de fluidização e o cálculo da razão vapor/biomassa ( $R_{vb}$ ) realizado com base na vazão média de biomassa (a 100% de rotação dos motores) obtida por meio da curva de calibração, como mostra a Tabela 11. Vale ressaltar que a razão vapor/biomassa é calculada dividindo-se a vazão do fluxo de vapor pela vazão de alimentação da biomassa. Após a realização do experimento de gaseificação com tais vazões de vapor, verificou-se a vazão média de biomassa alimentada durante o processo ( $6,84 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ ) e os valores de  $R_{vb}$  foram corrigidos.

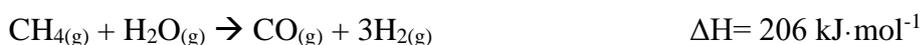
**Tabela 11** - Razões vapor/biomassa ( $R_{vb}$ ) utilizadas nas gaseificações com vapor.

Vazão de vapor ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$R_{vb}$
12	1,75
15	2,19

Testes preliminares realizados com as biomassas em estudo utilizando o vapor como agente gaseificante mostraram uma produção de  $\text{H}_2$  próxima e, em alguns casos, até superior à leitura máxima deste gás no analisador de gases em linha, que é de 25% v/v. Por este motivo, foi necessário realizar uma diluição da mistura gasosa produzida de forma a impedir uma leitura imprecisa deste gás. Tal diluição foi realizada a partir da injeção de  $15 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$  de nitrogênio no topo do reator a fim de que este gás não influenciasse a fluidização do leito.

Os resultados das concentrações dos gases em porcentagem de gás por volume total (recalculados para desconsiderar a diluição realizada) e das vazões mássicas de cada gás para os processos de gaseificação de engaço de dendê realizados com vapor d'água para  $R_{vb}$  igual a 1,75 e 2,19 se encontram na Figura 25.

Em ambas as gaseificações realizadas com bagaço de cana usando vapor d'água como agente gaseificante, observou-se uma predominância de  $\text{H}_2$  nos gráficos de concentração dos gases produzidos, havendo um ponto máximo de produção de 45% para  $R_{vb} = 1,75$  e um ponto máximo de 52% para  $R_{vb} = 2,19$ . Esses valores são bastante interessantes, principalmente se comparados às concentrações deste gás obtidas com ar, que ficaram na faixa de 6 a 8%, aproximadamente. Isso se deve ao fato de que a maioria das reações que geram  $\text{H}_2$  tem o vapor como reagente, como é o caso das reações 3, 10 e 13 da Tabela 2, apresentadas novamente a seguir:



É possível perceber uma tendência bastante semelhante nas curvas dos três gases formados majoritariamente no processo: H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub>, respectivamente, para ambas as vazões (12 e 15 mL·min<sup>-1</sup>), corroborando a hipótese de que as reações acima estejam predominando no sistema de reação.

Fremaux *et al.*<sup>64</sup> analisou o efeito da razão vapor/biomassa na faixa de 0,5 a 1,0 em processos de gaseificação de resíduos de madeira em um gaseificador de leito fluidizado semelhante ao utilizado no presente estudo e observou que com o aumento de R<sub>vb</sub>, a produção de H<sub>2</sub> aumentava, assim como foi observado para o engajo de dendê.

A concentração de CH<sub>4</sub> em porcentagem volumétrica em relação ao volume total de gás produzido também apresentou um aumento ao mudar o agente gaseificante de ar para vapor, saindo da faixa de 1,5-2,5% para a faixa de 3-7,5%. Já a produção de H<sub>2</sub>S permaneceu bastante baixa, próxima a 2,5%.

Para o bagaço de cana foram testadas duas condições utilizando o vapor d'água como agente gaseificante: vazões de 15 e 18 mL·min<sup>-1</sup>, que para uma alimentação de biomassa média de 7,2 g·min<sup>-1</sup> corresponderam às razões vapor/biomassa R<sub>vb</sub> = 2,09 e 2,50, respectivamente. As curvas apresentando as porcentagens volumétricas e vazões mássicas de cada gás obtido ao final da gaseificação de bagaço utilizando vapor encontram-se na Figura 26.

Nas gaseificações realizadas com bagaço de cana utilizando vapor d'água como agente gaseificante, foi observada uma produção majoritária de CO, seguida pela produção de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, respectivamente. Para R<sub>vb</sub> = 2,09 observou-se a formação de cerca de 24% de CO, 10,5% de H<sub>2</sub>, 7% de CH<sub>4</sub> e 6% de CO<sub>2</sub> (v/v) e para R<sub>vb</sub> = 2,50, observou-se a formação de 22 a 23% de CO, 12% de H<sub>2</sub>, 7% de CH<sub>4</sub> e 6% de CO<sub>2</sub> (v/v). Esses resultados diferem bastante dos obtidos para as gaseificações de engajo de dendê usando vapor como agente gaseificante, onde observou-se uma predominância na formação de H<sub>2</sub> na mistura gasosa gerada ao final do processo e uma concentração média de CO aproximadamente equivalente à metade da concentração de H<sub>2</sub>. Observou-se ainda que com o bagaço foi possível obter maiores concentrações de CH<sub>4</sub> (v/v).

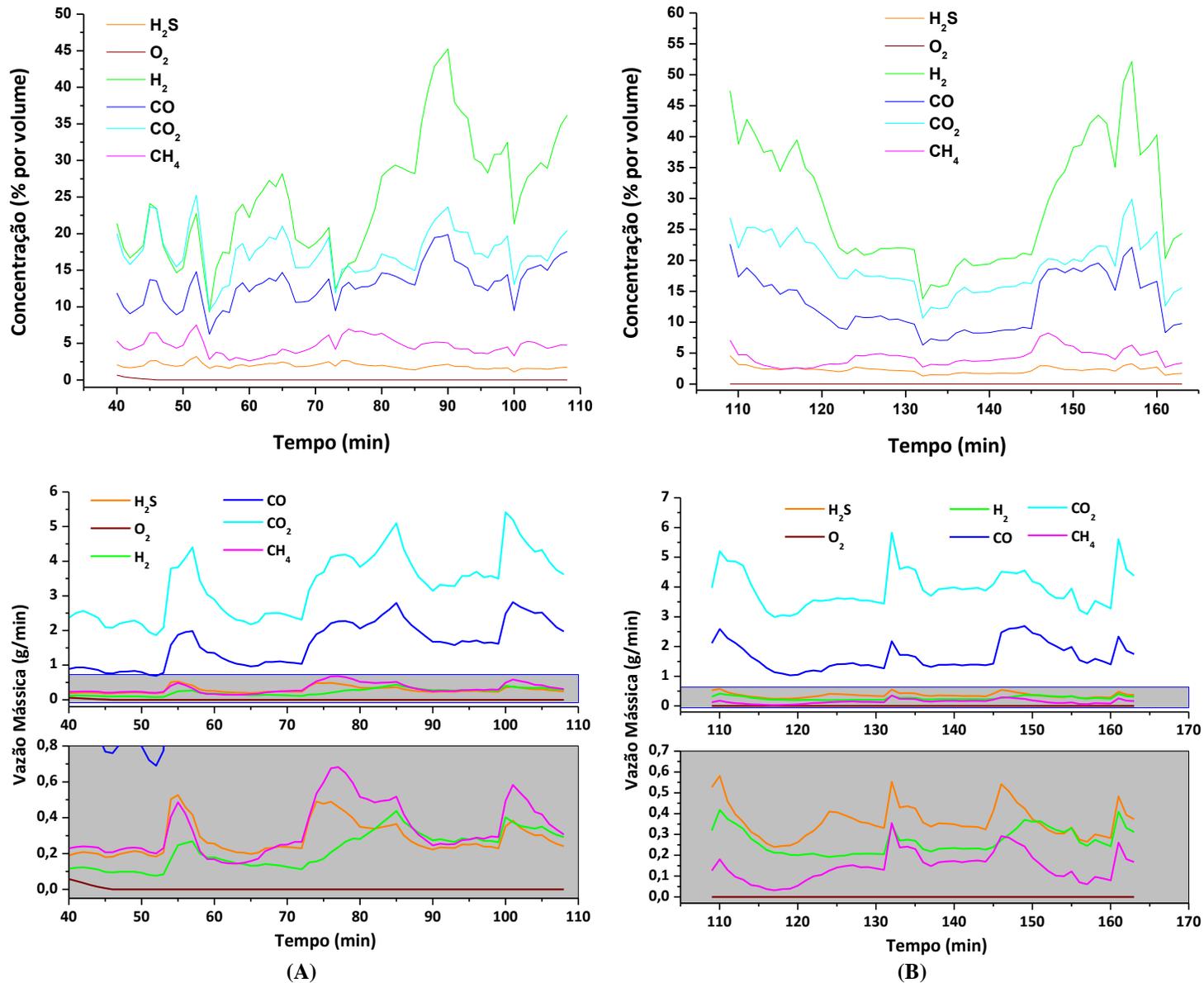


Figura 24 – Perfis de concentração e vazão mássica dos gases de processo com engajo de dendê para  $R_{vb} = 1,75$  (A) e  $R_{vb} = 2,19$  (B).

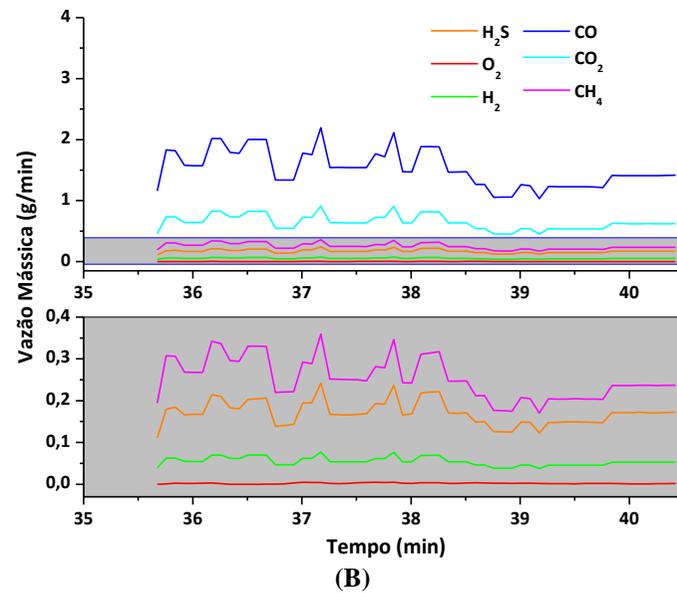
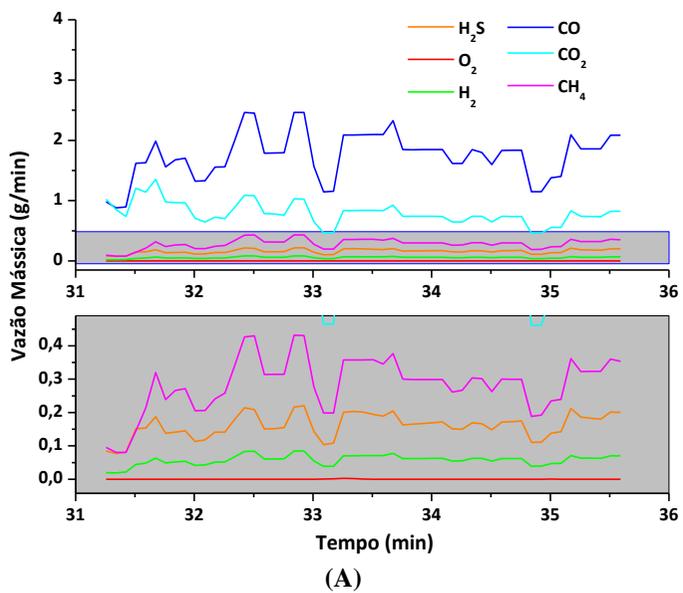
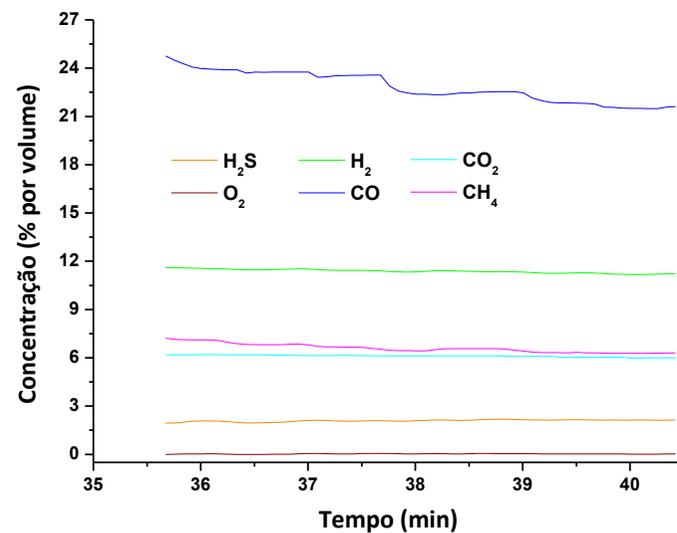
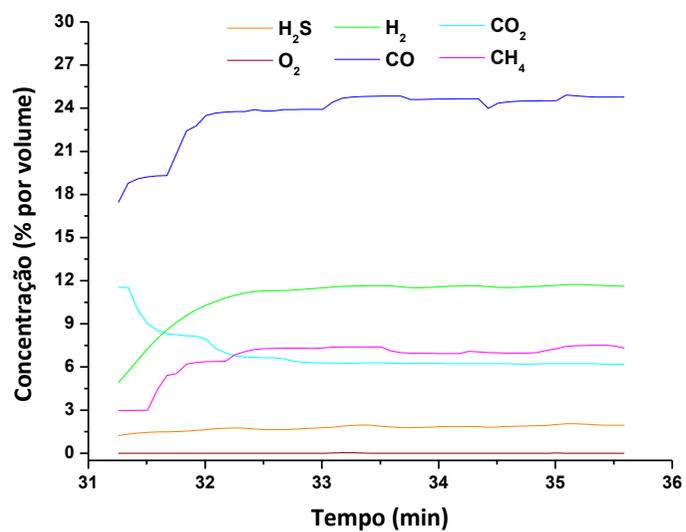


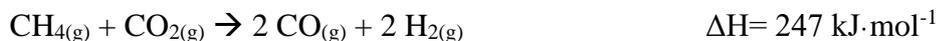
Figura 25 – Perfis de concentração e vazão mássica dos gases de processo com bagaço de cana para  $R_{vb} = 2,09$  (A) e  $R_{vb} = 2,50$  (B).

### 5.5.3. Processos Termoquímicos com Nitrogênio

No caso dos experimentos realizados com nitrogênio, as vazões utilizadas foram selecionadas avaliando-se apenas os dados dos ensaios de fluidização. Dessa forma, os testes foram realizados com as vazões de 12, 15 e 18 NL·min<sup>-1</sup>, cujos perfis de formação dos gases de processo estão apresentados na Figura 27.

Os experimentos com nitrogênio foram realizados em dois dias diferentes. Em um dia realizou-se o experimento com a vazão de 12 NL·min<sup>-1</sup> em um tempo total de processo de 110 min, com consumo de 875 g de biomassa, resultando em uma vazão média de alimentação de 7,95 g·min<sup>-1</sup>. Em outro dia realizou-se o experimento com as vazões de 15 e 18 NL·min<sup>-1</sup> em um tempo total de processo de 110 min, com consumo de 525 g de engajo de dendê, resultando em uma vazão média de alimentação de 4,77 g·min<sup>-1</sup>.

Para a condição realizada com 12 NL·min<sup>-1</sup> de nitrogênio, observa-se uma tendência semelhante na formação dos gases CO e H<sub>2</sub>, bem como na produção de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, evidenciando a reação de metanação inversa:



A ausência de oxigênio oriundo do agente fluidizante nos casos em que o processo foi realizado com nitrogênio desfavoreceu as reações de oxidação do carbono da biomassa, que geram CO e CO<sub>2</sub> e, dessa forma, foi possível obter um gás com concentração majoritária (em termos de volume) de H<sub>2</sub>, um dos gases de maior interesse no processo.

Para a vazão de nitrogênio de 15 NL·min<sup>-1</sup>, verificou-se uma mesma tendência na formação de CO e CH<sub>4</sub> a partir de 15 minutos de reação. O processo, que inicia com formação majoritária de CO<sub>2</sub> e CO, apresenta concentração crescente de H<sub>2</sub>, que chega a um máximo de aproximadamente 7% próximo a 40 minutos de reação. Os perfis das curvas dos gases CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> apresentam um comportamento contrário, onde o aumento da concentração de H<sub>2</sub> acarreta a diminuição do volume de CO<sub>2</sub>, evidenciando a ocorrência da reação de metanação inversa (equação 11), assim como ocorre para a condição com 12 NL·min<sup>-1</sup>.

Já para a condição utilizando  $18 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$  de nitrogênio, foi observada uma produção majoritária de  $\text{H}_2$  em termos da concentração do gás em volume, seguida pela formação de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ . A formação de  $\text{H}_2\text{S}$  foi bastante baixa, assim como a de  $\text{CH}_4$ , possivelmente pela ocorrência da reação de reforma a vapor ou oxidação parcial do metano (equações 13 ou 14), uma vez que em ambas as reações o  $\text{CH}_4$  é consumido para a produção de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ .

Para o bagaço de cana só foi possível analisar uma condição utilizando nitrogênio como agente gaseificante (vazão de  $12 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) por problemas na planta de gaseificação que impediram o prosseguimento dos experimentos. Este experimento apresentou alimentação média de biomassa de  $7,2 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$  e as curvas mostrando as porcentagens volumétricas e as vazões mássicas de cada gás encontram-se na Figura 28.

Utilizando o nitrogênio como agente fluidizante a uma taxa de  $12 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$  e o bagaço de cana como matéria-prima foi verificada uma formação majoritária de  $\text{CO}$ , por volta de 13% (v/v), seguida da formação de  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$  na faixa de 5,5 a 3,5% (v/v), tendo este gás uma composição mais favorável para aplicações na geração de energia que o gerado no processo realizado com ar. Apesar de se ter observado uma tendência de formação dos gases similar a observada na gaseificação de bagaço utilizando vapor d'água como agente gaseificante, com o vapor as concentrações dos gases de interesse foram superiores, indicando um gás com maior poder de queima.

Já ao comparar o resultado obtido no processo com bagaço de cana com os processos realizados com o engaço de dendê (ambos utilizando nitrogênio como agente fluidizante) foi possível perceber uma diferença bastante pronunciada na composição da mistura gasosa, principalmente no que tange aos gases  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ . No processo com bagaço o produto gasoso apresentou concentração média de  $\text{CO}$  (v/v) mais de três vezes maior que a concentração média de  $\text{H}_2$ , enquanto que para o processo realizado com engaço as curvas de concentração volumétrica desses gases foram bastante semelhantes, sendo a concentração de  $\text{H}_2$  a majoritária.

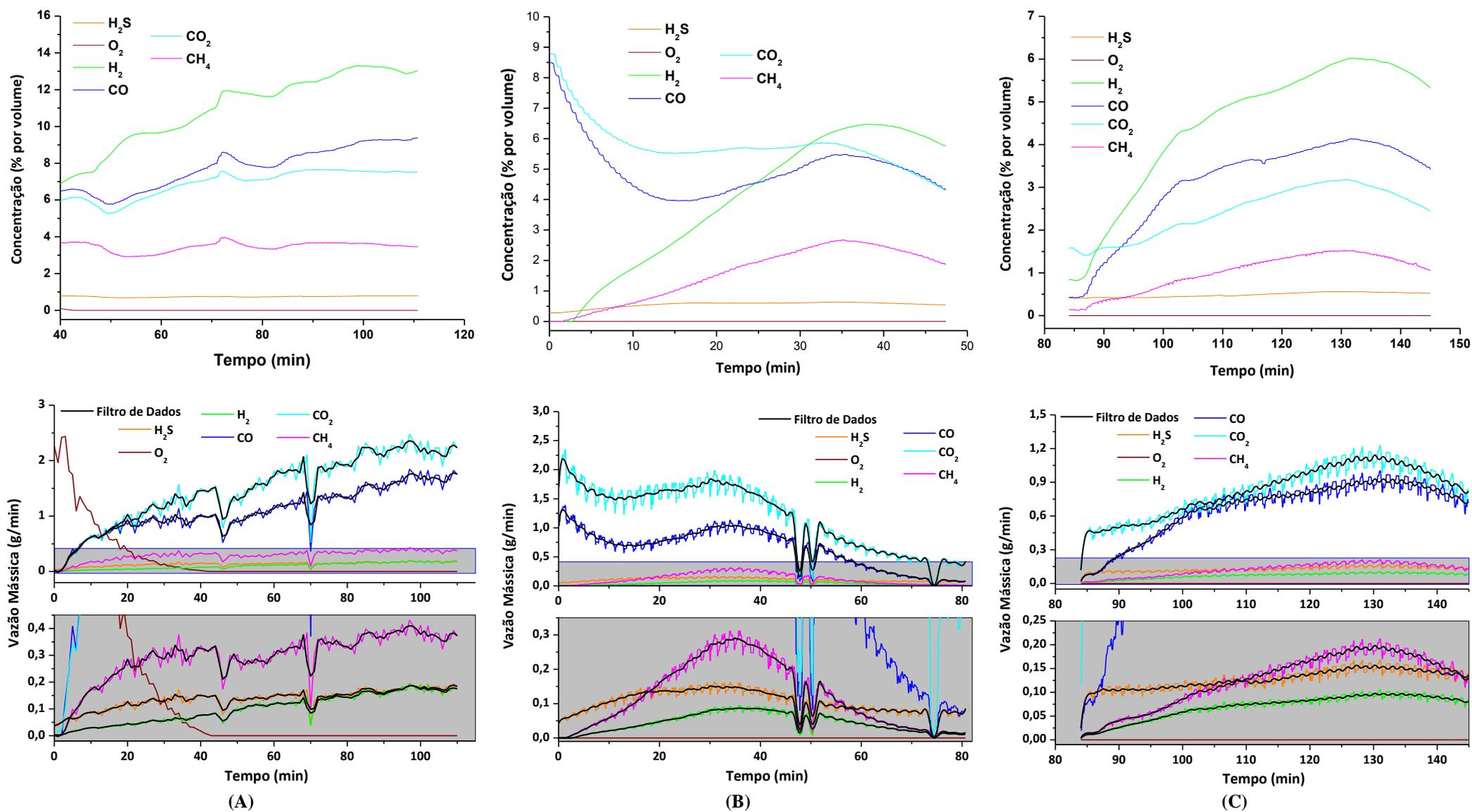


Figura 26 – Perfis de concentração e vazão mássica dos gases de processo com engajo a vazões de nitrogênio de 12 NL·min<sup>-1</sup> (A), 15 NL·min<sup>-1</sup> (B) e 18 NL·min<sup>-1</sup> (C).

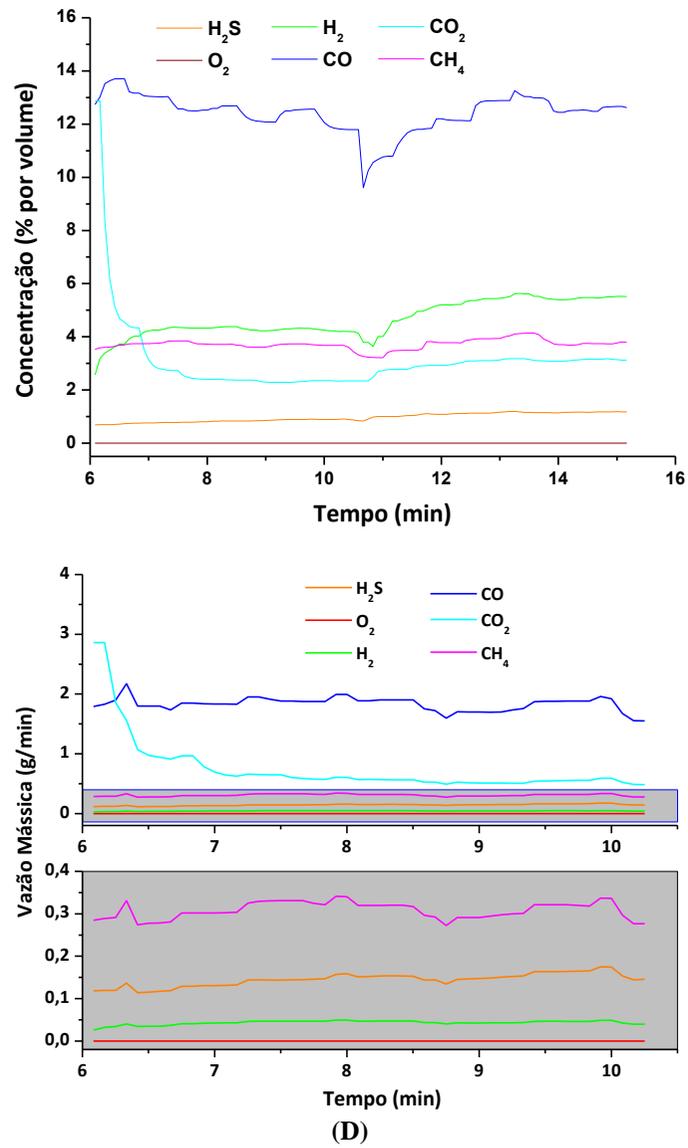


Figura 27 – Perfis de concentração e vazão mássica dos gases de processo com bagaço à vazão de 12 NL·min<sup>-1</sup> de nitrogênio.

#### **5.5.4. Desempenho dos Agentes de Gaseificação: Relação entre a Massa de Gás Produzida e a Massa de Biomassa Alimentada**

Com a finalidade de avaliar o desempenho dos processos termoquímicos conduzidos com os diferentes agentes de fluidização (ar, vapor d'água e nitrogênio) é conveniente levar em consideração uma média global de formação de cada gás no processo. Desta forma, os resultados gerados para a relação mássica gás produzido / biomassa alimentada ( $R_{gb}$ ) são apresentados na Figura 29 e Tabela 12 para os gases dos processos com o engajo de dendê e os melhores resultados são comparados com os obtidos utilizando bagaço de cana.

A avaliação do processo com base no rendimento é suficiente para conferir a mesma importância relativa aos processos, visto que a quantidade de gases produzidos é ponderada pela massa de biomassa alimentada, permitindo uma comparação entre o desempenho de cada processo para a formação dos gases de interesse. Além disto, tal representação permite também corrigir eventuais distorções no comportamento dinâmico dos gases formados causados por perturbações típicas de processos contínuos, como, por exemplo, flutuações na vazão de alimentação de biomassa, ou até mesmo, variações de temperatura ao longo do leito fluidizado, que podem interferir sobremaneira no comportamento cinético do processo e conseqüentemente nos perfis de formação dos gases provenientes na transformação termoquímica de biomassa.

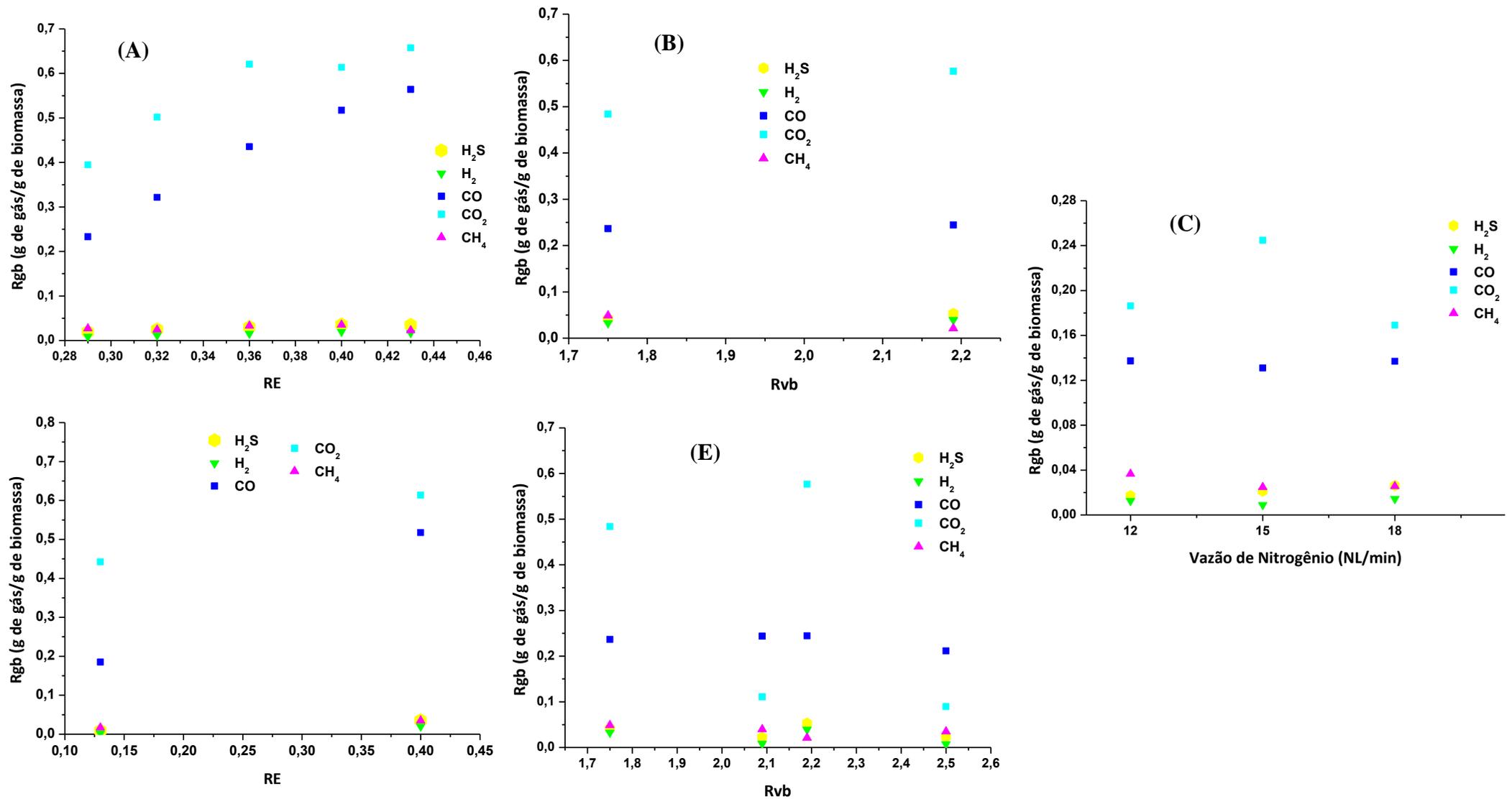
Para as gaseificações de engajo de dendê realizadas com ar foi verificado um aumento na conversão de todos os gases ao aumentar a razão de equivalência de 0,29 para 0,32 e de 0,32 para 0,36. De 0,36 para 0,40, no entanto, observou-se uma pequena queda na conversão do gás  $CO_2$  e um efeito positivo para os demais gases do processo. Por fim, ao elevar RE de 0,40 a 0,43, observou-se um aumento nas conversões de CO e  $CO_2$ , porém um pequeno decréscimo nas produções de  $CH_4$  e  $H_2$ , indicando um ponto ótimo para  $RE = 0,40$ .

Analisando as conversões de engajo de dendê obtidas para as duas condições estudadas nas gaseificações realizadas com vapor, observa-se que com o aumento de  $R_{vb}$ , a razão  $R_{gb}$  aumenta para os gases  $CO_2$ ,  $H_2$  e  $H_2S$ , enquanto que para o  $CH_4$  ela diminui. Para o CO, no entanto, esta razão praticamente não se altera.

Para as diferentes vazões de nitrogênio, foi observado que ao aumentar a vazão de 12 para 15 NL·min<sup>-1</sup> apenas as conversões de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S aumentaram, havendo diminuição da razão R<sub>gb</sub> para CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, o que é desfavorável para o processo, uma vez que estes últimos são os principais gases combustíveis da mistura gasosa gerada. Já ao alterar a vazão de 15 para 18 NL·min<sup>-1</sup>, observou-se uma tendência contrária para quase todos os gases. Com exceção do CH<sub>4</sub> que não sofreu alterações significativas na sua conversão e do CO<sub>2</sub>, que apresentou grande queda, todos os demais gases apresentaram maiores valores de R<sub>gb</sub> para a vazão de 18 NL·min<sup>-1</sup>.

Comparando os diferentes agentes, verificou-se uma maior conversão do engaço de dendê nos gases CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, (0,05 e 0,04 g de gás/g de biomassa, respectivamente) para os testes realizados com vapor, nos quais também foi observado um alto valor para a relação da massa de biomassa alimentada pela massa de CO produzida (em torno de 0,25 g de CO gerado por grama de engaço). No entanto, as maiores conversões da biomassa *in natura* para geração de CO foram obtidas nas gaseificações que utilizaram ar como agente gaseificante. Nesses casos foi possível observar uma tendência crescente na formação de CO com o aumento da razão de equivalência, atingindo um máximo de cerca de 0,56 g de CO produzido por grama de engaço consumido para RE = 0,43.

Já ao comparar as melhores condições de gaseificação do engaço de dendê para cada um dos três agentes com os resultados obtidos para o bagaço de cana, é possível perceber que o engaço apresentou melhores resultados nas gaseificações com ar, gerando em média, para RE = 0,40, 0,52 g de CO/g de biomassa alimentada, 0,04 g de CH<sub>4</sub>/g de biomassa alimentada e 0,02 g de H<sub>2</sub>/g de biomassa alimentada. Nas gaseificações com vapor os melhores resultados também foram obtidos utilizando o engaço como matéria-prima. Nesse caso, as maiores conversões foram de 0,24 (R<sub>vb</sub> = 2,19), 0,05 (R<sub>vb</sub> = 1,75) e 0,04 (R<sub>vb</sub> = 2,19) g de CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, respectivamente, por grama de biomassa consumida. Já nos processos realizados utilizando N<sub>2</sub> como agente gaseificante, foram verificadas maiores conversões de CO e CH<sub>4</sub> para os experimentos nos quais o bagaço de cana foi usado como matéria-prima, chegando à conversão de 0,25 g de CO por grama de bagaço. Para o H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> ambas as conversões foram iguais.



**Figura 28** - Conversão dos gases do processo com engação de dendê. (A) Ar com RE iguais a 0,29, 0,32, 0,36, 0,40 e 0,43; (B) Vapor com R<sub>vb</sub> iguais a 1,75 e 2,19, (C) Nitrogênio em diferentes vazões volumétricas; Conversão dos gases do processo com bagaço e melhor condição com engação. (D) Ar com RE iguais a 0,13 (bagaço) e 0,40 (engação); (E) Vapor com R<sub>vb</sub> iguais a 1,75 (engação), 2,09 (bagaço), 2,19 (engação) e 2,5 (bagaço).

**Tabela 12** – Conversão dos gases do processo com bagaço e melhor condição com engaço.

<b>Amostra</b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>
<b>Engaço</b> <b>(12 NL·min<sup>-1</sup>)</b>	0,02	0,01	0,14	0,19	0,04
<b>Bagaço</b> <b>(12 NL·min<sup>-1</sup>)</b>	0,02	0,01	0,25	0,10	0,04

## 6. CONCLUSÕES

Por meio das caracterizações da biomassa em estudo (engaço de dendê) e sua comparação com o bagaço de cana e outras biomassas utilizadas para fins energéticos apresentadas na literatura, foi possível perceber que o engaço apresenta propriedades que corroboram sua utilização para a geração de energia, agregando valor a este resíduo da cadeia produtiva do dendê.

Analisando os resultados obtidos para os processos termoquímicos utilizando o engaço como matéria-prima e os resultados preliminares para o bagaço, foi possível averiguar a diferença na composição do gás gerado com os diferentes agentes (ar, vapor d'água e nitrogênio). Para os processos realizados com ar foi verificada uma produção majoritária de CO e CO<sub>2</sub>, uma razoável produção de H<sub>2</sub>, porém uma baixa produção de CH<sub>4</sub>. Para o vapor, no entanto, foi verificada uma produção majoritária de H<sub>2</sub> para ambas as razões vapor/biomassa estudadas utilizando o engaço de dendê, com picos de produção chegando próximos a 50% (v/v). As produções de CO e CO<sub>2</sub> foram também bastante altas e a de CH<sub>4</sub> foi um pouco superior à obtida com ar. Para o nitrogênio foi observada também uma produção majoritária de H<sub>2</sub>, seguida de CO e CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em menores proporções, sendo nítida a condição de 12 NL·min<sup>-1</sup> como a melhor condição de nitrogênio entre as três vazões estudadas (12, 15 e 18 NL·min<sup>-1</sup>) para geração de uma mistura gasosa com maiores concentrações dos gases de interesse no processo (CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>).

Comparando os resultados obtidos nos processos com engaço de dendê e bagaço de cana, foi possível perceber que, em geral, nos processos realizados com engaço de dendê houve maior conversão da biomassa nos gases de interesse do presente trabalho (CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), com exceção do processo com nitrogênio, cuja maior conversão de CO foi obtida utilizando o bagaço como matéria-prima.

A gaseificação é uma tecnologia já bastante utilizada para a síntese de produtos químicos de valor agregado, porém, em geral, utilizando carvão mineral como matéria-prima. A expectativa é que as pesquisas na área de processos termoquímicos avancem e, com esse crescimento, haja uma maior diversificação das matérias-primas utilizadas, fortalecendo o mercado para a utilização de fontes de biomassa e resíduos para que além das aplicações na indústria química a gaseificação possa ser um importante processo para geração de bioenergia.

## **6.1. Sugestões para Trabalhos Futuros**

Para trabalhos futuros utilizando a mesma planta piloto de gaseificação/pirólise são sugeridos estudos de melhorias na alimentação de biomassa, visando aumentar a vazão de biomassa alimentada. Além disso, melhorias no sistema de limpeza do gás com redimensionamento dos ciclones de forma a torná-los eficientes para reter o material particulado gerado no processo e a construção de um precipitador eletrostático para realizar a captura dos aerossóis que porventura não tenham ficado retidos nos ciclones, condensador ou filtros adicionais. Dessa forma, seria possível realizar a análise dos gases antes de sua passagem pelo lavador, reduzindo em muito o tempo de processo.

São sugeridos também estudos utilizando outros agentes gaseificantes como CO<sub>2</sub>, por exemplo, e a combinação de dois ou mais agentes, que seria analisada neste trabalho, porém, por problemas operacionais, não puderam ser realizados.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] KELLY-YONG, T. L., LEE, K. T., MOHAMED, A. R. & BHATIA, S. Potential of Hydrogen from Oil Palm Biomass as a Source of Renewable Energy Worldwide. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5692-5701, 2007.
- [2] LAHIJANI, P. & ZAINAL, Z. A. Gasification of Palm Empty Fruit Bunch in a Bubbling Fluidized Bed: A Performance and Agglomeration Study. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 2068-2076, 2011.
- [3] SARKER, S., BIMBELA, F., SÁNCHEZ, J. L. & NIELSEN, H. K. Characterization and Pilot Scale Fluidized Bed Gasification of Herbaceous Biomass: A Case Study on Alfalfa Pellets. **Energy Conversion and Management**, v. 91, p. 451-458, 2015.
- [4] KHAN, A. A., DE JONG, W., JANSSENS, P. J. & SPLIETHOFF, H. Biomass Combustion in Fluidized Bed Boilers: Potential Problems and Remedies. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 1, p. 21-50, 2009.
- [5] FERNANDES, U. & COSTA, M. Potential of Biomass Residues for Energy Production and Utilization in a Region of Portugal. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 5, p. 661-666, 2010.
- [6] FORSTER-CARNEIRO, T., BERNI, M. D., DORILEO, I. L. & ROSTAGNO, M. A. Biorefinery Study of Availability of Agriculture Residues and Wastes for Integrated Biorefineries in Brazil. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 77, p. 78-88, 2013.
- [7] HOSSAIN, M. A., JEWARATNAM, J. & GANESAN, P. Prospect of Hydrogen Production from Oil Palm Biomass by Thermochemical Process – a Review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 38, p. 16637-16655, 2016.
- [8] OGI, T., NAKANISHI, M., FUKUDA, Y. & MATSUMOTO, K. Gasification of Oil Palm Residues (Empty Fruit Bunch) in an Entrained-Flow Gasifier. **Fuel**, v. 104, p. 28-35, 2013.
- [9] LAKSMONO, N., PARASCHIV, M., LOUBAR, K. & TAZEROUT, M. Biodiesel Production from Biomass Gasification Tar Via Thermal/Catalytic Cracking. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 776-783, 2013.
- [10] MORTENSEN, P. M., GRUNWALDT, J. D., JENSEN, P. A., KNUDSEN, K. G. & JENSEN, A. D. A Review of Catalytic Upgrading of Bio-Oil to Engine Fuels. **Applied Catalysis A: General**, v. 407, n. 1-2, p. 1-19, 2011.

- [11] MOHAMMED, M. A. A., SALMIATON, A., WAN AZLINA, W. A. K. G., MOHAMMAD AMRAN, M. S. & FAKHRU'L-RAZI, A. Air Gasification of Empty Fruit Bunch for Hydrogen-Rich Gas Production in a Fluidized-Bed Reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 2, p. 1555-1561, 2011.
- [12] KUMAR, A., KUMAR, N., BAREDAR, P. & SHUKLA, A. A Review on Biomass Energy Resources, Potential, Conversion and Policy in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 530-539, 2015.
- [13] ROBERTS, J. J., CASSULA, A. M., OSVALDO PRADO, P., DIAS, R. A. & BALESTIERI, J. A. P. Assessment of Dry Residual Biomass Potential for Use as Alternative Energy Source in the Party of General Pueyrredón, Argentina. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 568-583, 2015.
- [14] FLOUDAS, C. A., NIZIOLEK, A. M., ONEL, O. & MATTHEWS, L. R. Multi-Scale Systems Engineering for Energy and the Environment: Challenges and Opportunities. **AIChE Journal**, v. 62, n. 3, p. 602-623, 2016.
- [15] DEMIRBAS, A. Potential Applications of Renewable Energy Sources, Biomass Combustion Problems in Boiler Power Systems and Combustion Related Environmental Issues. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, n. 2, p. 171-192, 2005.
- [16] SAIDUR, R., ABDELAZIZ, E. A., DEMIRBAS, A., HOSSAIN, M. S. & MEKHILEF, S. A Review on Biomass as a Fuel for Boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2262-2289, 2011.
- [17] LORA, E. S. & ANDRADE, R. V. Biomass as Energy Source in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 4, p. 777-788, 2009.
- [18] SHARMA, A., PAREEK, V. & ZHANG, D. Biomass Pyrolysis—a Review of Modelling, Process Parameters and Catalytic Studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081-1096, 2015.
- [19] FONT PALMA, C. Modelling of Tar Formation and Evolution for Biomass Gasification: A Review. **Applied Energy**, v. 111, p. 129-141, 2013.
- [20] VASSILEV, S. V., BAXTER, D., ANDERSEN, L. K., VASSILEVA, C. G. & MORGAN, T. J. An Overview of the Organic and Inorganic Phase Composition of Biomass. **Fuel**, v. 94, p. 1-33, 2012.
- [21] REDDY, S. N., NANDA, S., DALAI, A. K. & KOZINSKI, J. A. Supercritical Water Gasification of Biomass for Hydrogen Production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 13, p. 6912-6926, 2014.

- [22] KIRUBAKARAN, V., SIVARAMAKRISHNAN, V., NALINI, R., SEKAR, T., PREMALATHA, M. & SUBRAMANIAN, P. A Review on Gasification of Biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 1, p. 179-186, 2009.
- [23] KALINCI, Y., HEPBASLI, A. & DINCER, I. Comparative Exergetic Performance Analysis of Hydrogen Production from Oil Palm Wastes and Some Other Biomasses. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 17, p. 11399-11407, 2011.
- [24] FEROLDI, M., CREMONEZ, P. A. & ESTEVAM, A. Dendê: Do Cultivo Da Palma À Produção De Biodiesel. **Revista Monografias Ambientais**, v. 13, n. 5, 2014.
- [25] HOSSEINI, S. E. & WAHID, M. A. Utilization of Palm Solid Residue as a Source of Renewable and Sustainable Energy in Malaysia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 621-632, 2014.
- [26] SHUIT, S. H., TAN, K. T., LEE, K. T. & KAMARUDDIN, A. H. Oil Palm Biomass as a Sustainable Energy Source: A Malaysian Case Study. **Energy**, v. 34, n. 9, p. 1225-1235, 2009.
- [27] MOHAMMED, M. A. A., SALMIATON, A., WAN AZLINA, W. A. K. G., MOHAMMAD AMRAN, M. S., FAKHRU'L-RAZI, A. & TAUFIQ-YAP, Y. H. Hydrogen Rich Gas from Oil Palm Biomass as a Potential Source of Renewable Energy in Malaysia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 2, p. 1258-1270, 2011.
- [28] MEDINA, J. D., WOICIECHOWSKI, A., ZANDONA FILHO, A., NOSEDA, M. D., KAUR, B. S. & SOCCOL, C. R. Lignin Preparation from Oil Palm Empty Fruit Bunches by Sequential Acid/Alkaline Treatment--a Biorefinery Approach. **Bioresour Technol**, v. 194, p. 172-178, 2015.
- [29] MOHAMMED, M. A., SALMIATON, A., WAN AZLINA, W. A. & MOHAMAD AMRAN, M. S. Gasification of Oil Palm Empty Fruit Bunches: A Characterization and Kinetic Study. **Bioresour Technol**, v. 110, p. 628-636, 2012.
- [30] BRYAN WOODRUFF, R. & WEIMER, A. W. A Novel Technique for Measuring the Kinetics of High-Temperature Gasification of Biomass Char with Steam. **Fuel**, v. 103, p. 749-757, 2013.
- [31] LACHOS-PEREZ, D., MARTINEZ-JIMENEZ, F., REZENDE, C. A., TOMPSETT, G., TIMKO, M. & FORSTER-CARNEIRO, T. Subcritical Water

- Hydrolysis of Sugarcane Bagasse: An Approach on Solid Residues Characterization. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 108, p. 69-78, 2016.
- [32] OLIVEIRA, S. F. D. A. **Avaliação Energética Da Biomassa Do Bagaço De Cana De Açúcar Em Diferentes Indústrias Sucroenergéticas**. Dissertação de Mestrado Profissional. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, p. 80, 2014.
- [33] MARABEZI, K. **Estudo Sistemático Das Reações Envolvidas Na Determinação Dos Teores De Lignina E Holocelulose Em Amostras De Bagaço E Palha De Cana-De-Açúcar**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Carlos, p. 142, 2009.
- [34] SANTOS, M. L. D., LIMA, O. J. D., NASSAR, E. J., CIUFFI, K. J. & CALEFI, P. S. Estudo Das Condições De Estocagem Do Bagaço De Cana-De-Açúcar Por Análise Térmica. **Química Nova**, v. 34, p. 507-511, 2011.
- [35] UNICA. Final Report of 2015/2016 Harvest Season - South-Central Region. União da Indústria de Cana-de-Açúcar, p. 30, São Paulo, 2016.
- [36] COUTO, L. C., COUTO, L., WATZLAWICK, L. F. & CÂMARA, D. Vias De Valorização Energética Da Biomassa **Biomassa e Energia**, v. 1, n. 1, p. 71-92, 2004.
- [37] SILALERTRUKSA, T., PONGPAT, P. & GHEEWALA, S. H. Life Cycle Assessment for Enhancing Environmental Sustainability of Sugarcane Biorefinery in Thailand. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, Part 2, p. 906-913, 2017.
- [38] TAN, J. P., JAHIM, J. M., HARUN, S., WU, T. Y. & MUMTAZ, T. Utilization of Oil Palm Fronds as a Sustainable Carbon Source in Biorefineries. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 8, p. 4896-4906, 2016.
- [39] ULLAH, K., KUMAR SHARMA, V., DHINGRA, S., BRACCIO, G., AHMAD, M. & SOFIA, S. Assessing the Lignocellulosic Biomass Resources Potential in Developing Countries: A Critical Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 682-698, 2015.
- [40] VIRMOND, E., DE SENA, R. F., ALBRECHT, W., ALTHOFF, C. A., MOREIRA, R. F. & JOSE, H. J. Characterisation of Agroindustrial Solid Residues as Biofuels and Potential Application in Thermochemical Processes. **Waste Manag**, v. 32, n. 10, p. 1952-1961, 2012.

- [41] KOUTINAS, A. & KOOKOS, I. Special Issue on Advances on Biorefinery Engineering and Food Supply Chain Waste Valorisation. **Biochemical Engineering Journal**, v. 116, p. 1-2, 2016.
- [42] SANTOS, F. A., QUEIRÓZ, J. H. D., COLODETTE, J. L., FERNANDES, S. A., GUIMARÃES, V. M. & REZENDE, S. T. Potencial Da Palha De Cana-De-Açúcar Para Produção De Etanol. **Química Nova**, v. 35, p. 1004-1010, 2012.
- [43] DIAS, M. O. S., CUNHA, M. P., JESUS, C. D. F., ROCHA, G. J. M., PRADELLA, J. G. C., ROSSELL, C. E. V., MACIEL FILHO, R. & BONOMI, A. Second Generation Ethanol in Brazil: Can It Compete with Electricity Production? **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8964-8971, 2011.
- [44] Balanço Energético Nacional - Ben. Ministério de Minas e Energia, Brasília, **1982**.
- [45] WARNECKE, R. Gasification of Biomass: Comparison of Fixed Bed and Fluidized Bed Gasifier. **Biomass and Bioenergy**, v. 18, n. 6, p. 489-497, 2000.
- [46] BASU, P. **Combustion and Gasification in Fluidized Beds**. Florida, USA: CRC Press in Taylor & Francis Group, 2006.
- [47] JENKINS, B. M., BAXTER, L. L., MILES JR, T. R. & MILES, T. R. Combustion Properties of Biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, n. 1-3, p. 17-46, 1998.
- [48] SAHOO, A. & RAM, D. K. Gasifier Performance and Energy Analysis for Fluidized Bed Gasification of Sugarcane Bagasse. **Energy**, v. 90, p. 1420-1425, 2015.
- [49] MARTÍNEZ, J. D., PUY, N., MURILLO, R., GARCÍA, T., NAVARRO, M. V. & MASTRAL, A. M. Waste Tyre Pyrolysis – a Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 179-213, 2013.
- [50] BALAT, M., BALAT, M., KİRTAY, E. & BALAT, H. Main Routes for the Thermo-Conversion of Biomass into Fuels and Chemicals. Part 1: Pyrolysis Systems. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 12, p. 3147-3157, 2009.
- [51] YU, J., YAO, C., ZENG, X., GENG, S., DONG, L., WANG, Y., GAO, S. & XU, G. Biomass Pyrolysis in a Micro-Fluidized Bed Reactor: Characterization and Kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 839-847, 2011.
- [52] TSAI, W. T., LEE, M. K. & CHANG, Y. M. Fast Pyrolysis of Rice Husk: Product Yields and Compositions. **Bioresour Technol**, v. 98, n. 1, p. 22-28, 2007.
- [53] MUSINGUZI, W. B., OKURE, M. A., SEBBIT, A., LØVÅS, T. & DA SILVA, I. **Thermodynamic Modeling of Allothermal Steam Gasification in a Downdraft**

- Fixed-Bed Gasifier.** *Advanced Materials Research: Trans Tech Publ.* 875: 1782-1793 p. 2014.
- [54] MORRIN, S., LETTIERI, P., CHAPMAN, C. & MAZZEI, L. Two Stage Fluid Bed-Plasma Gasification Process for Solid Waste Valorisation: Technical Review and Preliminary Thermodynamic Modelling of Sulphur Emissions. **Waste Manag**, v. 32, n. 4, p. 676-684, 2012.
- [55] MOLINO, A., CHIANESE, S. & MUSMARRA, D. Biomass Gasification Technology: The State of the Art Overview. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 10-25, 2016.
- [56] KAUSHAL, P., ABEDI, J. & MAHINPEY, N. A Comprehensive Mathematical Model for Biomass Gasification in a Bubbling Fluidized Bed Reactor. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3650-3661, 2010.
- [57] HIGMAN, C. & BURGT, M. V. D. **Gasification** 1st. New York: Gulf Professional Publishing, 2003. 391.
- [58] GÓMEZ-BAREA, A. & LECKNER, B. Modeling of Biomass Gasification in Fluidized Bed. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 4, p. 444-509, 2010.
- [59] SÁNCHEZ, C. G. **Tecnologia Da Gaseificação De Biomassa**. Editora Átomo. Campinas, SP: 2010. 430.
- [60] DAVID, E. Valorization of Residual Biomass by Thermochemical Processing. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 260-268, 2013.
- [61] HAMAD, M. A., RADWAN, A. M., HEGGO, D. A. & MOUSTAFA, T. Hydrogen Rich Gas Production from Catalytic Gasification of Biomass. **Renewable Energy**, v. 85, p. 1290-1300, 2016.
- [62] ALAUDDIN, Z. A. B. Z., LAHIJANI, P., MOHAMMADI, M. & MOHAMED, A. R. Gasification of Lignocellulosic Biomass in Fluidized Beds for Renewable Energy Development: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 9, p. 2852-2862, 2010.
- [63] WILK, V. & HOFBAUER, H. Influence of Fuel Particle Size on Gasification in a Dual Fluidized Bed Steam Gasifier. **Fuel Processing Technology**, v. 115, p. 139-151, 2013.
- [64] FREMAUX, S., BEHESHTI, S.-M., GHASSEMI, H. & SHAHSAVAN-MARKADEH, R. An Experimental Study on Hydrogen-Rich Gas Production Via

- Steam Gasification of Biomass in a Research-Scale Fluidized Bed. **Energy Conversion and Management**, v. 91, p. 427-432, 2015.
- [65] LV, P. M., XIONG, Z. H., CHANG, J., WU, C. Z., CHEN, Y. & ZHU, J. X. An Experimental Study on Biomass Air-Steam Gasification in a Fluidized Bed. **Bioresour Technol**, v. 95, n. 1, p. 95-101, 2004.
- [66] RUIZ, J. A., JUÁREZ, M. C., MORALES, M. P., MUÑOZ, P. & MENDÍVIL, M. A. Biomass Gasification for Electricity Generation: Review of Current Technology Barriers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 174-183, 2013.
- [67] ASADULLAH, M. Barriers of Commercial Power Generation Using Biomass Gasification Gas: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 201-215, 2014.
- [68] CORTEZ, L. A. B., LORA, E. E. S. & GÓMEZ, E. O. **Biomassa Para Energia**. Campinas, SP: 2008.
- [69] GIL, J., CORELLA, J., AZNAR, M. A. P. & CABALLERO, M. A. Biomass Gasification in Atmospheric and Bubbling Fluidized Bed: Effect of the Type of Gasifying Agent on the Product Distribution. **Biomass and Bioenergy**, v. 17, n. 5, p. 389-403, 1999.
- [70] MIRANDA, G. P. **Modelagem E Simulação De Reatores De Leito Fluidizado Para Gaseificação Da Biomassa**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2014**.
- [71] KUNII, D. & LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**. 2nd. Stoneham: 1991.
- [72] CUI, H. & GRACE, J. R. Fluidization of Biomass Particles: A Review of Experimental Multiphase Flow Aspects. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 1-2, p. 45-55, 2007.
- [73] MARTÍNEZ, J. D., MAHKAMOV, K., ANDRADE, R. V. & SILVA LORA, E. E. Syngas Production in Downdraft Biomass Gasifiers and Its Application Using Internal Combustion Engines. **Renewable Energy**, v. 38, n. 1, p. 1-9, 2012.
- [74] INTERNATIONAL, A. Standard Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures. v. D 5142 - 02a, n. 1, p. 5, 2003.
- [75] SLUITER, A., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J. & TEMPLETON, D. Determination of Extractives in Biomass. National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-510-42619, p. 12,

Golden, Colorado, **2008**.

- [76] SLUITER, A., HAMES, B., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J., TEMPLETON, D. & CROCKER, D. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-510-42618, p. 18, Golden, Colorado, **2012**.
- [77] Astm International, Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. n. D 5865 – 04, p. 12, 2004.
- [78] Pid Eng&Tech, Process Integral Development Eng&Tech Gasification Pilot Plant User Manual. p. 90,
- [79] SICK. Supplementary Operating Instructions Thermor. 8013031, Waldkirch, **2012**.
- [80] VASSILEV, S. V., VASSILEVA, C. G. & VASSILEV, V. S. Advantages and Disadvantages of Composition and Properties of Biomass in Comparison with Coal: An Overview. **Fuel**, v. 158, p. 330-350, 2015.
- [81] MAGLINAO JR, A. L., CAPAREDA, S. C. & NAM, H. Fluidized Bed Gasification of High Tonnage Sorghum, Cotton Gin Trash and Beef Cattle Manure: Evaluation of Synthesis Gas Production. **Energy Conversion and Management**, v. 105, p. 578-587, 2015.

## Apêndice – Dados Experimentais

### A.1 Tabelas de Dados Experimentais

**Tabela A.13**– Calibração da alimentação de engajo de dende.

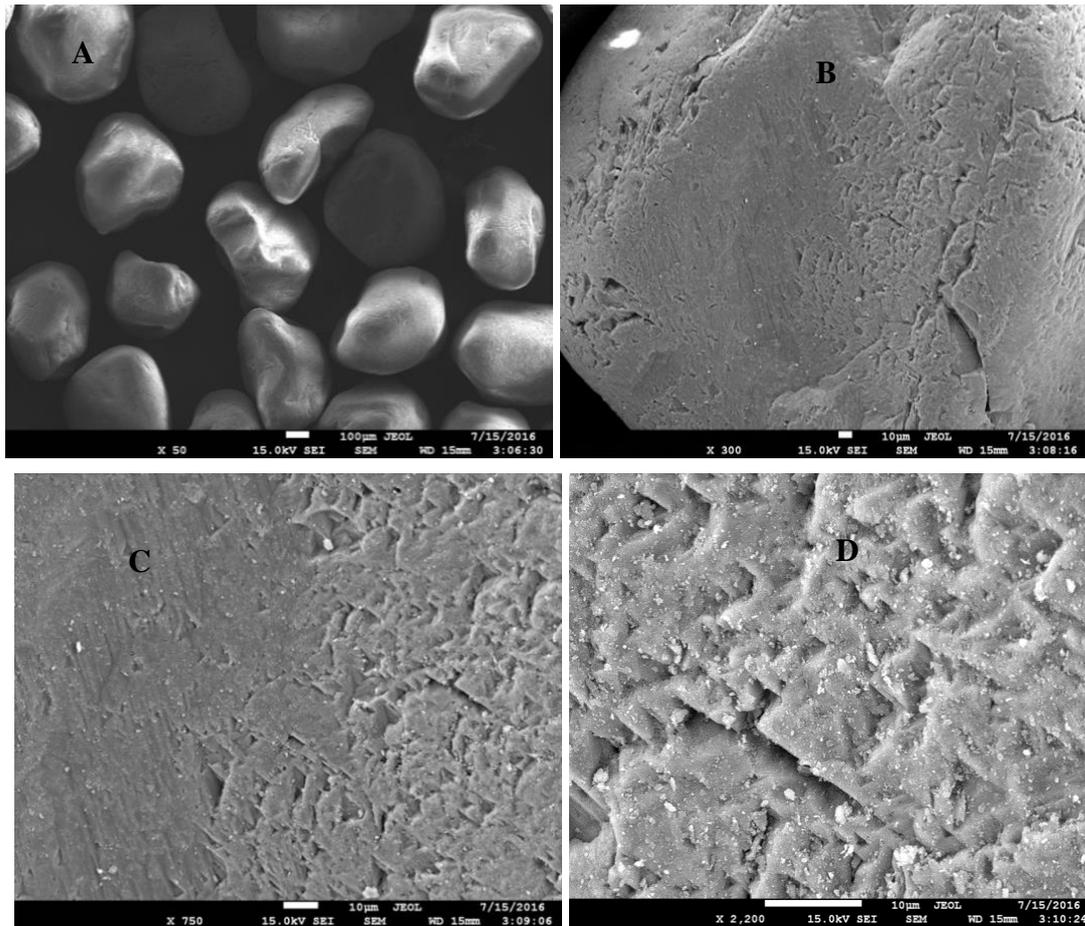
<b>Rotação (%)</b>	<b>Vazão (g·min<sup>-1</sup>)</b>
20	0,86
40	1,87
60	2,74
80	4,19
100	6,09

**Tabela A.14** – Calibração da alimentação de bagaço de cana.

<b>Rotação (%)</b>	<b>Vazão (g·min<sup>-1</sup>)</b>
20	1,34
40	2,42
60	3,80
80	4,22
100	5,06

### A.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A sílica utilizada como leito no processo de gaseificação foi analisada em microscópio eletrônico de varredura para avaliação de sua morfologia. As seguintes imagens foram geradas, como mostra a Figura A.1.



**Figura 29** – Microscopia eletrônica de varredura do leite.

Na primeira imagem (A), é possível analisar as partículas apresentam distribuição estreita de tamanho, ou seja, exibem tamanhos semelhantes, embora algumas apresentem maior esfericidade. Nas demais imagens, onde a partícula é vista mais de perto, percebe-se que as partículas apresentam algumas cavidades e poros.