

## Artigo

## Preparação, Caracterização e Avaliação na Gaseificação de Celuligninas de Bagaço de Cana e Casca de Arroz: Caso de Reaproveitamento de Resíduos Lignocelulósicos

da Silva, P. R. N.;\* Gonçalves, R. G.; Freitas, C. C. J.

Rev. Virtual Quim., 2016, XX (XX), no prelo. Data de publicação na Web: 8 de agosto de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>

### Preparation, Characterization and Evaluation in Gasification of Cellulignins Derived from Sugar Cane Bagasse and Rice Husks: Reuse Case of Lignocellulosic Waste

**Abstract:** This work describes the production and characterization of cellulignins from vegetable waste, along with an evaluation of their performance in gasification processes. The first part of the project consists in the preparation of cellulignins from sugar cane bagasse and rice husks. The second involves the physicochemical characterization of these cellulignins, including the determination of specific surface area and heat of combustion and the analysis of thermogravimetry curves. The original lignocellulosic precursors are also characterized by proximate analysis, elemental analysis (CHN) and the determination of the contents of cellulose, hemicelluloses, total lignin (soluble and insoluble) and ashes. The prepared and characterized cellulignins are then submitted to the gasification process. The cellulignin gasification produces synthesis gas, which is a mixture of CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. The cellulignin derived from sugarcane bagasse is found to be somewhat more selective for the production of hydrogen.

**Keywords:** Cellulignins; biomass; Synthesis gas; lignocellulosic waste.

### Resumo

Este trabalho descreve a produção e caracterização de celuligninas de resíduos vegetais, juntamente com uma avaliação de seu desempenho em processos de gaseificação. A primeira parte do projeto consiste na preparação de celuligninas de bagaço de cana e casca de arroz. A segunda envolve a caracterização físico-química destes celulignins, incluindo a determinação de superfície específica, calor de combustão e análise de curvas termogravimétricas. Os precursores originais lenhocelulósicos são também caracterizados por análise centesimal, análise elementar (CHN) e a determinação dos teores de celulose, hemicelulose, lignina total (solúvel e insolúvel) e cinzas. As celuligninas preparadas e caracterizadas são então submetidas ao processo de gaseificação. A gaseificação de celulignina produz gás de síntese, mistura de CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. A celulignina derivada do bagaço de cana de açúcar se mostrou um pouco mais seletiva para a produção de hidrogênio.

**Palavras-chave:** Celuligninas; biomassa; gás de síntese; resíduo lignocelulósicos.

\* Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Laboratório de Química, Av. Alberto Lamego 2000, CEP 20015-620, Campos dos Goytacazes-RJ, Brasil.

✉ [nagipe@uenf.br](mailto:nagipe@uenf.br)

DOI:

## Preparação, Caracterização e Avaliação na Gaseificação de Celuligninas de Bagaço de Cana e Casca de Arroz: Caso de Reaproveitamento de Resíduos Lignocelulósicos

Paulo Roberto N. da Silva,<sup>a</sup> Gustavo R. Gonçalves,<sup>b</sup> Jair C. C. Freitas<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciências e Tecnologia, Av. Alberto Lamego, 2000, Parque Califórnia, CEP 28013-602, Campos dos Goytacazes-RJ, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade Federal do Estado do Espírito Santo, Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC), Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas, Campus de Goiabeiras, CEP 29075-910, Vitória-ES, Brasil.

\* [nagipe@uenf.br](mailto:nagipe@uenf.br)

*Recebido em 12 de junho de 2015. Aceito para publicação em 8 de agosto de 2016*

### 1. Introdução

### 2. Parte Experimental

#### 2.1. Preparação das celuligninas

#### 2.2. Caracterização da biomassa: superfície específica, poder calorífico, Análise elementar, Análise Termogravimétrica

#### 2.3. Gaseificação

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Materiais lignocelulósicos

#### 3.2. Pré-tratamento do material lignocelulósico

### 4. Conclusões

## 1. Introdução

A oferta mundial de energia (energia primária) está distribuída por fonte energética do seguinte modo: petróleo (34,3 %), carvão mineral (25,1 %), gás natural (20,9 %), energias renováveis (10,6 %), nuclear (6,5 %), hidráulica (2,2 %) e outras (0,4 %).<sup>1</sup> De outro lado, o consumo final mundial de energia é distribuído pelas seguintes fontes:

derivados do petróleo (42,3 %), eletricidade (16,2 %), gás natural (16,0 %), energias renováveis (13,7 %), carvão mineral (8,4 %) e outras (3,5 %). Atualmente o petróleo continua sendo a principal fonte energética em produção e consumo no mundo inteiro.

A procura por fontes de energias renováveis tem sido um aspecto fundamental abordado por vários países, visando não somente diminuir a dependência do petróleo, mas também minimizar os

problemas ambientais causados pela utilização de derivados do petróleo. Dentre as alternativas renováveis existentes, em relação aos combustíveis fósseis, a biomassa tem despertado maior interesse. A biomassa é um recurso renovável proveniente de matéria orgânica, de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizada como fonte de energia.<sup>2</sup>

Qualquer matéria orgânica que possa ser utilizada para obtenção de energia mecânica, térmica ou elétrica é classificada como biomassa.<sup>3</sup> O uso da biomassa, na geração de eletricidade, vem crescendo continuamente ao longo da última década, incentivado principalmente pelas pressões ambientais, no sentido de reduzir as emissões de gases de efeito estufa e aumentar o uso de fontes renováveis. De acordo com a sua origem, a biomassa pode ser de vários tipos: resíduos florestais (madeira, principalmente), resíduos agrícolas (soja, arroz e cana-de-açúcar, entre outras), rejeitos urbanos e industriais (sólidos ou líquidos, como o lixo).

Diversas formas de conversão da biomassa florestal ou de seus resíduos em produtos de maior valor agregado devem ser consideradas para apoiar a sua participação na matriz energética nacional.<sup>4</sup> No Brasil existe uma enorme quantidade de biomassa lignocelulósica, proveniente do bagaço de cana de açúcar e da atividade agrária que gera folhas, cascas e palha. Esta biomassa é fonte de carboidratos e pode ser transformada em energia renovável e de insumos químicos.<sup>5</sup> A composição destes materiais é bastante variável, pois os constituintes possuem características químicas semelhantes às da madeira e são identificados em diferentes quantidades percentuais, dependendo da espécie e condições de crescimento. A biomassa lignocelulósica é composta de celulose (~35-50 %), hemicelulose (~20-35 %), lignina (~10-25 %), além de pequenas quantidades de outros componentes (extrativos) (~5-20 %).<sup>6</sup>

A biomassa sempre foi e continuará sendo uma importante fonte de energia para a humanidade. Ela é a forma natural de armazenar uma fração da energia solar

incidente no planeta, e até mesmo os combustíveis fósseis são originários da biomassa.

O uso da biomassa como fonte alternativa de energia tem destaque, pois é uma fonte de energia menos intermitente, quando comparada à eólica e à solar. Além disso, o dióxido de carbono emitido na queima da biomassa é reabsorvido no próximo ciclo de vida da planta, pelo processo da fotossíntese.<sup>7</sup>

A biomassa como tal, pode ser convertida em energia por meio de queima direta (conversão termoquímica) e reações bioquímicas. Uma das formas de conversão termoquímica da biomassa num biocombustível é a tecnologia de gaseificação, onde se obtém um gás pobre. O processo de gaseificação é um processo no qual a biomassa é submetida a uma secagem, pirólise, oxidação (combustão) e redução. Na zona de secagem a biomassa perde sua umidade e ao passar pela zona de pirólise é decomposta em gases voláteis, carvão vegetal, alcatrão e ácidos. Os produtos da pirólise reagem com o oxigênio em alta temperatura na zona de combustão e são convertidos em gás de síntese na zona de redução.<sup>8</sup>

A tecnologia B.E.M. (Biomassa-Energia-Materiais) consiste no aproveitamento da fração orgânica dos resíduos sólidos para a formação da celulignina catalítica.<sup>9</sup> A celulignina é um combustível sólido, com poder calorífico de cerca de 4.500 kcal/kg, podendo ser utilizado para a produção de energia elétrica. Essa tecnologia é um método totalmente desenvolvido no Brasil, sendo patenteado.<sup>10</sup>

Assim, o processamento da biomassa é feito a partir da pré-hidrólise ácida diluída da biomassa, com objetivo de hidrolisar a hemicelulose, Além de provocar a abertura dos poros da celulose e globulizar a lignina. A parte líquida, o pré-hidrolisado, se destina à produção de químicos de biomassa (álcool, furfural ou xilitol) e a parte sólida, celulignina, destina-se como combustível. O processo de pré- hidrólise ocorre à temperatura de 160

°C, 0,7 MPa de pressão, concentração de 1 %  $H_2SO_4$  e um tempo de 25 min. A celulignina (celulose + lignina) obtida no processo possui baixo teor de sódio e potássio.<sup>7</sup>

Os planos de ação deste trabalho propõem a preparação da celulignina de bagaço de cana e casca de arroz e a utilização deste combustível sólido. O processo de pré-hidrólise ácida é na verdade uma forma de se realizar uma verdadeira refinaria de biomassa.<sup>7</sup> A celulignina obtida neste processo, um sólido pulverizado, pode ser queimada diretamente em caldeiras e turbinas para geração e cogeração de energia elétrica e vapor em substituição ao óleo combustível. Outros produtos obtidos no processo são o furfural, fertilizantes, carvão, óleo, gás de síntese ( $CO$  e  $H_2$ ) e metanol.<sup>7,8</sup>

A gaseificação da celulignina via oxidação parcial amplia as possibilidades de sua utilização como combustível em turbinas a gás. Como envolve o uso de celulignina sólida com baixo teor de metais alcalinos, o processo possui também potencial para superar os problemas de corrosão a quente associados ao uso da biomassa convencional gaseificada.<sup>8</sup>

## 2. Parte Experimental

### 2.1. Preparação da celulignina

Em uma usina da região de Campos dos Goytacazes, COAGRO, obtivemos o bagaço de cana de açúcar que após seco a temperatura ambiente por vários dias, foi colocado à disposição da equipe da UENF. Este bagaço foi transportado até o laboratório e acondicionado em recipiente devidamente lavado e esterilizado. Antes da operação de pré-hidrólise ácida, certa quantidade de bagaço foi seca a 120 °C por uma hora. Em seguida, procedeu-se a trituração do mesmo. A granulometria do material obtido foi inferior 35 Tiler (0,42 mm). Uma massa de 10 gramas de bagaço foi colocada em reator de

aço e tratada com 100 gramas de solução de ácido sulfúrico 1% (0,1 M). O reator foi fechado e colocado em uma autoclave a diferentes temperaturas e tempos de reação. Em seguida procede-se a separação das fases sólidas e líquida por decantação. Com este tipo de procedimento, pretende-se a obtenção de diferentes tipos de celulignina de bagaço de cana, denominadas de CEL. O mesmo procedimento experimental foi seguido para a preparação das celuligninas oriundas da casca de arroz, denominadas de CEL Ca.

### 2.2. Caracterização da biomassa

Várias técnicas foram empregadas na caracterização das celuligninas preparadas; determinação de superfície específica total, poder calorífico, termo gravimetria. No caso da biomassa de origem examinou-se também a composição química. A seguir descreveremos as técnicas utilizadas.

#### ***Composição química elementar e imediata de combustíveis de biomassa.***

O potencial de um combustível pode ser avaliado por parâmetros fundamentais como, composição elementar, composição imediata e seu poder calorífico. O pleno conhecimento da composição química e calórica do combustível é que vai determinar se ele está sendo utilizado com sua máxima capacidade.

##### *i) Análise elementar*

Mediante a análise elementar foram obtidas as frações, em peso, de elementos químicos constituintes da biomassa. Aproximadamente 10 mg de cada grupo de faixa granulométrica foram coletados para análise. Os teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio, oxigênio e enxofre foram determinados utilizando um equipamento analítico (C, H, N, S/O Truspec LECO).

##### *ii) Análise Imediata*

A análise imediata forneceu as frações em peso de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo das amostras de biomassa. Foram consultadas as normas ASTM para carvão e coque (D-3173 até D-3175) como também as normas NBR-8112, ASTM D-1102 e ASTM E-870 a E-872.

Inicialmente, as amostras foram secas utilizando-se uma estufa com circulação de ar a temperaturas entre 104 e 110 °C, até que não ocorresse mais variação de peso nas amostras, durante o período aproximado de 6 horas.

Para a definição do teor de voláteis foram consultadas as normas ASTM E-872 e ASTM D-3175, as quais foram adaptadas para análise em forno mufla. As amostras foram aquecidas até 950 °C durante o período de 10 minutos, utilizando-se cadinho de porcelana com tampa.

O teor de cinzas foi determinado utilizando as normas ASTM E 830, ASTM D 3175 e ASTM D-3174, com as amostras permanecendo em cadinhos abertos durante 4 horas em forno mufla com temperaturas até 750 °C, até serem completamente queimadas.

O conteúdo de carbono fixo foi determinado por diferença após os procedimentos anteriores.

### **Medida da área específica – método BET**

A área específica foi determinada utilizando o método proposto por Brunauer, Emmett e Teller (conhecido como método BET), baseado na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).<sup>11</sup> A partir da equação de BET é então possível determinar o volume de N<sub>2</sub> (V<sub>m</sub>) necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvente.

Os ensaios de adsorção foram realizados à temperatura de 77 K e à pressão 1 atm, com o equipamento Quantachrome Instruments, modelo Autosorb - 1C. As isotermas de

adsorção foram registradas variando a pressão relativa (P/P<sub>0</sub>) de 1,0 × 10<sup>-7</sup> a 1,0.

### **Análise térmica**

A termo gravimetria (TG) ou análise termogravimétrica (ATG) é usada para se estudar o caminho detalhado das alterações que o aquecimento pode provocar nas substâncias, objetivando estabelecer a faixa de temperatura na qual o material adquire composição química definida ou as temperaturas em que se iniciam os processos de decomposição e oxidação.<sup>12</sup> Desse modo, as curvas de variação de massa em função da temperatura, obtidas em uma termo balança permitem obter algumas conclusões sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição do composto formado após aquecimento.

Na curva de TG avalia-se a variação da massa em função da temperatura e do tempo de modo que podem ser registrados tanto perda como ganho de massa. Essas variações de massa são características das reações químicas que se produzem durante o experimento. A curva derivada termogravimétrica (DTG) mostra informações sobre a taxa de perda ou ganho de massa em função do tempo e temperatura. O gráfico permite identificar com maior facilidade as alterações de massa, especialmente quando as perdas são muito pequenas ou também quando existem processos químicos com temperaturas muito próximas. Com o objetivo de determinar o comportamento de perda de massa na faixa de temperatura de queima e processamento das cascas de arroz e do bagaço de cana, foram realizados experimentos de TG.

As curvas de TG foram feitas sob fluxo de ar (30 mL min<sup>-1</sup>), com rampa de aquecimento 5, 10, 20 e 30 °C min<sup>-1</sup>, da temperatura ambiente até 700 °C, utilizando cerca de 10 mg da amostra em um cadinho de alumina. O equipamento utilizado para as análises de TG foi TGA - 50H da SHIMADZU.

### Poder calorífico

A quantidade de calor liberada em um processo de combustão pode ser definida como poder calorífico. A variação desse valor está relacionada com a umidade e composição da amostra presente na biomassa a ser utilizada em determinado processo.

O poder calorífico pode ser medido em kJ/kg ou J/g; quando não consideramos o calor latente de condensação da umidade de produtos da combustão, definimos este como o poder calorífico inferior (PCI); quando é incluído o calor latente, fala-se então em poder calorífico superior (PCS).

A diferença entre PCI e PCS, nada mais é do que a energia requerida para evaporação da umidade do combustível e da água obtida pela oxidação do hidrogênio do combustível.

Geralmente, nas indústrias, o PCI (poder calorífico inferior) tem maior aplicação, pois as temperaturas de saída dos gases são maiores que as temperaturas de condensação da água e, em consequência disso, esses processos não envolvem o calor latente.

Neste trabalho as medidas de poder calorífico, PCI, foram realizadas no calorímetro 200 °C da IKA C 200.

Para a determinação do poder calorífico, uma amostra com cerca de 1 g do material foi colocada em um cadinho, e este foi fechado em um recipiente de metal com atmosfera de oxigênio sob alta pressão. A bomba é então mergulhada em um recipiente com parede dupla contendo água em seu interior e a ignição do combustível é realizada a partir de

conexão elétrica externa. A temperatura da água é medida como uma função do tempo antes e depois do processo de ignição e, conhecendo-se a massa de água do sistema, massa e calor específico do recipiente e as curvas de aquecimento e resfriamento da água, a energia liberada durante o processo de combustão pode ser determinada.

### 2.3. Gaseificação da Celulignina

A gaseificação pode ser definida como a conversão termoquímica de um material sólido ou líquido (que tenha carbono em sua composição) em um produto gasoso combustível (Gás de Síntese).<sup>13</sup> Estes gases combustíveis contêm CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, outros hidrocarbonetos, gases inertes e diversos contaminantes (ex. particulados e alcatrões). Os sistemas de gaseificação operam de forma a limitar a oxidação completa do hidrogênio para água, e do monóxido de carbono para dióxido de carbono. Neste trabalho empregou-se um reator de gaseificação de leito fixo a pressão atmosférica e temperatura de 700 °C. Como agente oxidante foi empregado um fluxo de ar sintético. Para a análise do hidrogênio utilizou-se detector de condutividade térmica, componente do sistema cromatográfico de análise e para detecção e análise dos gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e CO, foi utilizado um sistema de análise dotado de detectores individuais de infravermelho GUARDIAN (+). Nesse último caso, os gases eram recolhidos em sacos especiais e enviados ao sistema de análise por uma bomba de sucção acoplada ao sistema. Um esquema do reator de gaseificação é mostrado na Figura 1.

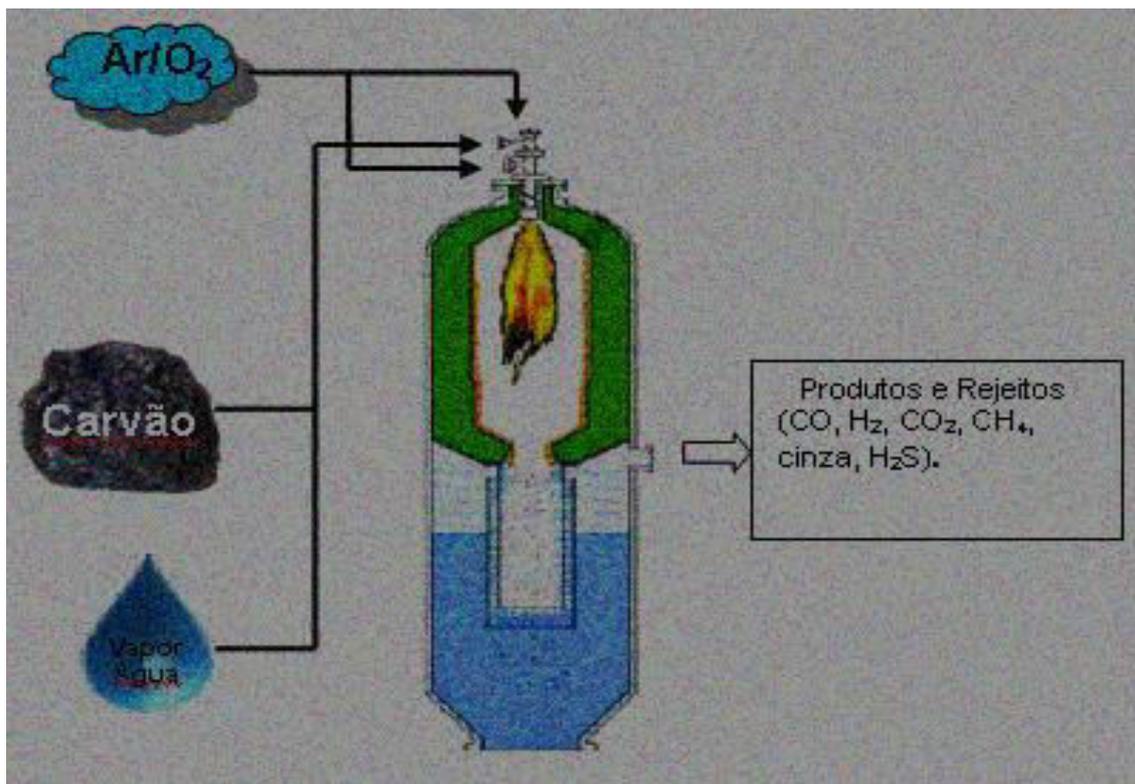


Figura 1. Esquema do Reator de gaseificação

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos constituem-se em matéria-prima para a produção de etanol, bem como de outros produtos utilizados em diversos segmentos industriais, devido ao seu caráter renovável, abundante e de seu baixo custo.<sup>14</sup> Devido à grande disponibilidade de resíduos agrícolas foi estimado que 491 bilhões de litros deste biocombustível possam ser gerados a partir de biomassa lignocelulósica residual, ampliando em até 16 vezes a sua produção anual.<sup>15</sup> Só nos Estados Unidos, a biomassa residual gerada é estimada em torno de 1,4 bilhões de toneladas de matéria seca por ano, 30 % originadas de florestas. Neste contexto, tais biomassas podem suprir em grande escala a produção deste combustível, utilizando diferentes resíduos agro-industriais.<sup>16</sup> Atualmente, os resíduos derivados de materiais lignocelulósicos mais

promissores para serem empregados em bioprocessos são o bagaço de cana, palha de arroz, de milho e de trigo, provenientes da América do Sul, Ásia, Estados Unidos e Europa, respectivamente.<sup>17</sup> A Ásia gera cerca de 667,6 milhões de toneladas de palha de arroz e 145,2 milhões de toneladas de palha de trigo, enquanto que a América produz 140,86 milhões de toneladas de palha de milho.<sup>15</sup> Embora alguns destes resíduos sejam utilizados como ração animal, combustíveis domésticos ou mesmo para co-geração de energia, grande parte ainda é inutilizada, constituindo-se em excedentes. Adicionalmente, muitos países da Europa Ocidental proíbem a queima no campo, menos de 1 % de palha de milho é recolhida para o processamento industrial, bem como cerca de 5 % é utilizado como alimento e forragem para animais. No entanto, nos Estados Unidos, mais de 90 % de palha de milho é deixada nos campos.<sup>18</sup>

A Tabela 1 indica a composição química básica dos resíduos lignocelulósicos, a base

de casca de arroz e bagaço de cana de açúcar, empregados neste trabalho.

A hemicelulose e celulose são estruturas duras e fibrosas, entremeadas por uma

macromolécula composta por álcoois aromáticos, a lignina, que se encontra unida por ligações covalentes e de hidrogênio.<sup>19</sup>

**Tabela 1.** Composição Química dos Resíduos Lignocelulósicos

Resíduos	Celulose %	Hemicelulose %	Lignina %	Cinzas %
Casca de arroz	39,5	23,0	14,5	18,34
Bagaço de cana de açúcar	34,5	29,0	18,4	9,79

A Tabela 2 apresenta os resultados de análise elementar para amostras de bagaço de cana de açúcar e casca de arroz, utilizadas neste trabalho. Pode-se observar um teor de cinzas muito mais importante no caso da

casca de arroz, o que está associado ao elevado conteúdo de silício presente nesses materiais. De outro lado, um maior percentual de voláteis é encontrado para o bagaço de cana.

**Tabela 2.** Análise elementar da biomassa seca

AMOSTRA	Composição elementar %					Teor de cinzas	Voláteis	C FIXO
	C	H	O	N	S			
Bagaço de cana	44,80	5,35	39,55	0,38	0,01	9,79	73,78	14,95
Casca de arroz	40,96	4,30	35,86	0,40	0,02	18,34	65,47	16,67

### 3.2. Pré-tratamento do material lignocelulósico

O pré-tratamento tem por objetivo aumentar a área de superfície da biomassa, aumentar a porosidade dos materiais e reduzir a cristalinidade da celulose.

O pré-tratamento de biomassa lignocelulósica é uma etapa que aumenta significativamente a eficiência da hidrólise enzimática da celulose para posterior fermentação, realizada por leveduras ou bactérias produtoras de etanol.<sup>20</sup> Enquanto o pré-tratamento ácido promove a hidrólise da fração hemicelulósica, o alcalino resulta na remoção de parte da fração de lignina, expondo as fibras de celulose e tomando a

celulose mais acessível ao ataque enzimático.<sup>21</sup>

#### *Pré- tratamento ácido (pré-hidrólise)*

Durante o pré-tratamento ácido, os catalisadores liberam prótons que clivam as ligações heterocíclicas de éter entre os monômeros das cadeias macromoleculares da hemicelulose e, no caso de ácidos concentrados, da celulose.<sup>22</sup> Após clivagem da hemicelulose são liberadas diversas substâncias, sendo majoritária a presença de xilose, glicose e arabinose na maioria dos materiais lignocelulósicos. Entre os ácidos utilizados para este tipo de pré-tratamento, encontram-se: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HF, CH<sub>3</sub>COOH e HNO<sub>3</sub>.<sup>23</sup> Além do pré-tratamento da

biomassa lignocelulósica empregando ácidos utiliza-se também à explosão a vapor, a qual consiste no aquecimento do material com vapor saturado em temperaturas elevadas. Posteriormente, tal processo é seguido de uma súbita descompressão do equipamento, produzindo assim, o "slurry", resultante da fragmentação da biomassa.<sup>24</sup> A utilização de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> permite uma elevada reatividade da fibra celulósica, apresentando cerca de 90 % de digestibilidade da mesma ao ataque enzimático; porém, ao empregar elevadas concentrações deste composto, o processo demanda complexas configurações de equipamentos, necessitando de elevado consumo de água e energia.<sup>24</sup> Após esta etapa é necessária a neutralização do pH.

Fatores pré-estabelecidos como, concentração do ácido, e as condições de pré-tratamento (teor de sólidos, tempo de residência, temperatura), variam de acordo com o material a ser estudado.<sup>25</sup>

No processo de pré-hidrólise é gerada uma solução de açúcares chamada de pré-hidrolisado que é a matéria-prima para produção de furfural ou, numa operação mais simplificada, pode ser neutralizado, concentrado e retornado ao campo como gesso agrícola como fertilizantes e micronutrientes. A pré-hidrólise permite ainda que os elementos alcalinos, juntamente com os metais potencialmente tóxicos eventualmente presentes na biomassa, sejam solubilizados (dispersão dos metais alcalinos na fração líquida). Já o

produto sólido da pré-hidrólise é a celulignina, produto totalmente esterilizado e combustível sólido com baixo teor de alcalinos e enxofre. Apresenta porosidade que proporciona uma fácil secagem, moagem e queima que poder ser realizada em grelhas ou em suspensão.

Para fins de uma melhor compreensão, as celuligninas aqui preparadas serão diferenciadas da seguinte maneira; As derivadas da biomassa de bagaço de cana serão denominadas de (CEL) e as derivadas da casca de arroz (CEL Ca), ambas preparadas a partir da pré hidrólise com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em diferentes temperaturas e tempos de reação.

Os resultados das medidas de área específica e poder calorífico das amostras são exibidos nas Tabelas 3 e 4. Os valores de área específica para as celuligninas variam de 4 – 14 m<sup>2</sup>/g no caso da celulignina de bagaço de cana e de 6 – 26 m<sup>2</sup>/g no caso da celulignina oriunda da casca de arroz. Esses valores diferem dos valores encontrados para a celulignina preparada pelo processo piloto com reatores de titânio, obtidos pela tecnologia BEM, os quais variam de 1,5 -2,5 m<sup>2</sup>/g.

Ainda das Tabelas 3 e 4 pode-se observar que os valores de poder calorífico das celuligninas de bagaço de cana são superiores aos obtidos com celuligninas de casca de arroz, no primeiro caso variando de 17,7 – 19,5 kJ/g e no segundo caso 14,5 – 16 kJ/g.

**Tabela 3.** Caracterização da celulignina de bagaço de cana de açúcar

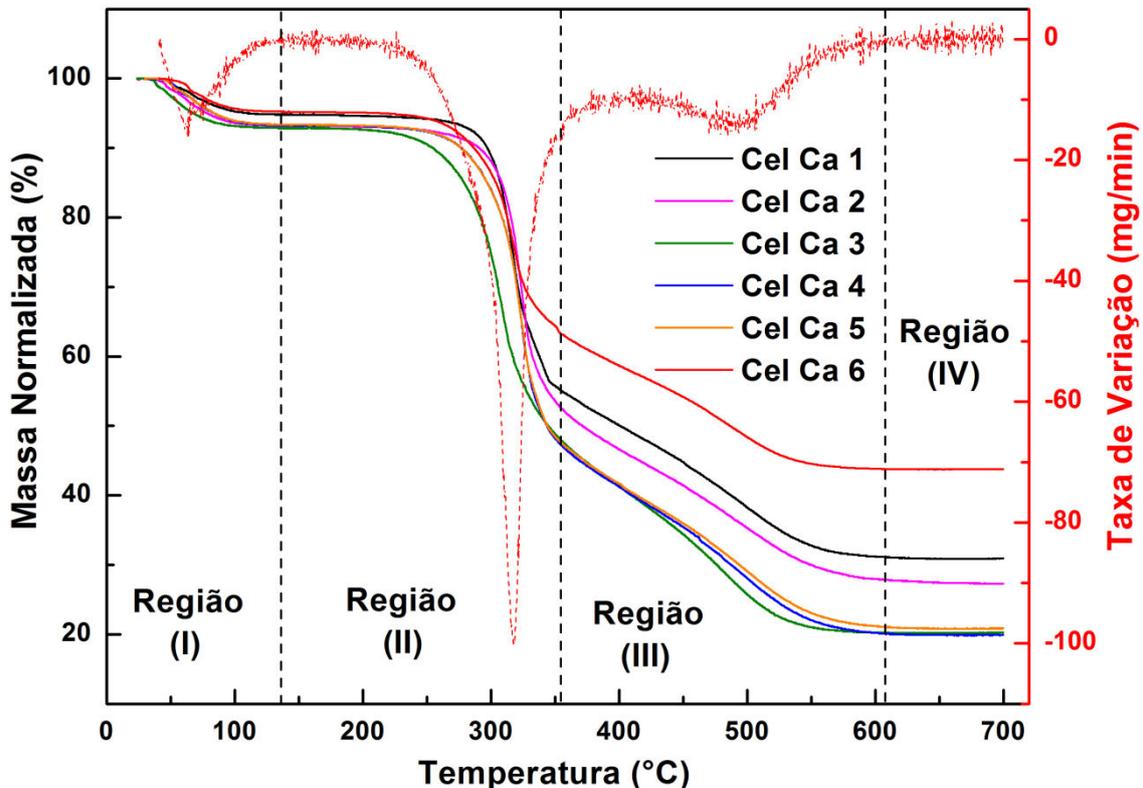
Amostra	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Poder calorífico (kJ/g)
CEL 1	60	120	10	17,95
CEL 2	30	120	14	19,51
CEL 3	10	120	7	17,91
CEL 4	60	160	10	18,18
CEL 5	10	160	4	17,72
CEL 6	30	160	5	18,84

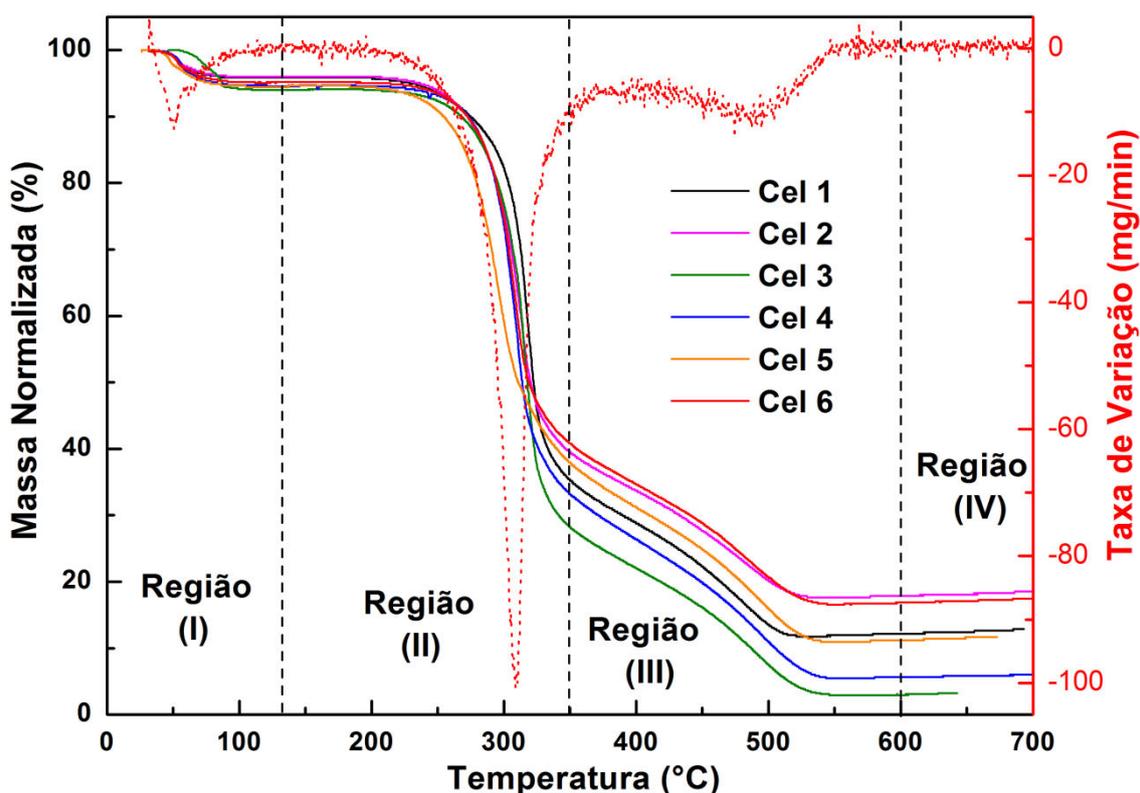
**Tabela 4.** Caracterização da celulignina de casca de arroz

Amostra	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Poder calorífico (kJ/g)
CEL Ca 1	10	160	26	16,07
CEL Ca 2	60	160	13	14,37
CEL Ca 3	30	160	15	14,05
CEL Ca 4	30	120	20	15,63
CEL Ca 5	60	120	10	14,56
CEL Ca 6	10	120	6	14,77

Para que a biomassa seja mais bem aproveitada é de extrema importância o conhecimento do comportamento térmico durante o processo de termo conversão. O conhecimento de tais processos é fundamental para o monitoramento das condições de monitoramento das condições e processamento desses materiais.<sup>26</sup> Com o objetivo de determinar o comportamento de perda de massa na faixa de temperatura de

queima foram realizados experimentos de análise térmica TG /DTG nas celuligninas de casca de arroz e nas de bagaço de cana sob fluxo de ar. A partir da técnica obtiveram-se gráficos com curvas de porcentagem de massa (em %) por temperatura (em °C), denominadas curvas de TG. As Figuras 2 e 3 para a casca de arroz e bagaço de cana, respectivamente, ilustram os resultados obtidos.

**Figura 2.** Curvas de TG (linhas sólidas) e DTG (linha pontilhada) para as celuligninas de casca de arroz



**Figura 3.** Curvas de TG (linhas sólidas) e DTG (linha pontilhada) para as celuligninas do bagaço de cana

As curvas de TG apresentaram três estágios de decomposição. O primeiro estágio de decomposição ocorreu entre 25 e 100 °C, com temperatura máxima em 60 °C, atribuído à evaporação da água. O segundo estágio de decomposição ocorreu na faixa de 250 - 350 °C, com temperatura máxima de 310 °C, sendo relacionado aos extrativos orgânicos presente na biomassa e a decomposição térmica da matéria orgânica, hemicelulose e celulose.<sup>27</sup> O terceiro estágio de decomposição ocorreu Entre 400-550 °C, com temperatura máxima de 480 °C, sendo atribuído à decomposição dos componentes orgânicos (celulose, lignina). Convém ainda ressaltar a presença de uma quarta etapa a partir do momento que a porcentagem de

massa atinge o terceiro patamar, nela toda a parte orgânica da casca foi queimada, restando majoritariamente compostos inorgânicos, sendo a sílica um deles no caso da casca de arroz. Esta é denominada fase de formação das cinzas ou resíduos. As etapas 1-3 correspondem, em média, a uma perda de cerca de 90 % no caso das celuligninas de bagaço de cana e a cerca de 70 % no caso das celuligninas de casca de arroz. Esses valores ficam evidenciados pela análise das Tabelas 5 e 6. Em ambos os casos a perda de massa mais importante ocorre na região relativa à decomposição dos orgânicos, onde a celulignina de bagaço de cana apresenta os maiores percentuais, podendo indicar uma maior facilidade na reação de gaseificação.

**Tabela 5.** Perdas de massa (%), para regiões I, II e III, e massas residuais (%), para região IV, obtidas nas curvas de TG registradas sob fluxo de ar para as celuligninas de casca de arroz

AMOSTRAS	Região I	Região II	Região III	Região IV
Cel Ca 1	5	39	25	31
Cel Ca 2	6	40	26	28
Cel Ca 3	7	44	28	21
Cel Ca 4	7	45	28	20
Cel Ca 5	7	45	20	20
Cel Ca 6	5	31	21	44

**Tabela 6.** Perdas de massa (%), para regiões I, II e III, e massas residuais (%), para região IV, obtidas nas curvas de TG registradas sob fluxo de ar para as celuligninas de bagaço de cana

AMOSTRAS	Região I	Região II	Região III	Região IV
Cel1	4	61	23	12
Cel2	4	56	22	12
Cel3	6	64	30	3
Cel4	5	62	27	5
Cel5	5	57	27	11
Cel6	5	54	24	17

O termo gaseificação é usado para descrever as reações termoquímicas de um combustível sólido (biomassa) na presença ar ou oxigênio ( $O_2$ ), em quantidades inferiores à estequiométrica (mínimo teórico para a combustão) e vapor d'água ( $H_2O_{vap}$ ), com a finalidade de formar gases que podem ser usados como fonte de energia térmica e elétrica, para síntese de produtos químicos e para a produção de combustíveis líquidos (Fischer-Tropsch).

O principal produto da gaseificação apresenta-se como uma mistura de gases: monóxido de carbono (CO), hidrogênio ( $H_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), metano ( $CH_4$ ), traços de enxofre (S), outros hidrocarbonetos leves impurezas. A composição final do gás proveniente da gaseificação dependerá, entre outros aspectos, das condições de operação como temperatura, pressão, tempo de residência, das características da matéria prima (matérias voláteis, carbono fixo, cinzas, enxofre, reatividade, etc.), do tipo de reator e das características dos agentes gaseificantes: ar ou oxigênio. Este gás, após sua limpeza,

onde são retidos materiais particulados, derivados de enxofre (em alguns casos) e outras impurezas, alimenta o ciclo gás (turbinas a gás) gerando energia elétrica. O gás de combustão, quente, em uma caldeira de recuperação, produz vapor que alimenta uma turbina a vapor gerando mais energia elétrica, sendo que o conjunto de ciclo gás mais ciclo vapor apresentam elevado rendimento.

Os resultados obtidos na reação de gaseificação a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  e em presença de ar sintético podem ser observados através das Tabelas 7 e 8. Pode-se observar que as celuligninas são ativas na reação de gaseificação e com diferentes graus de atividade, os produtos da conversão sendo CO,  $CO_2$ ,  $CH_4$  e  $H_2$ . Pode-se constatar ainda que a celulignina de bagaço de cana possui uma maior seletividade para a produção de hidrogênio nas condições reacionais empregadas. Este fato pode estar relacionado ao maior poder calorífico das celuligninas de bagaço de cana em relação às celuligninas de casca de arroz.

**Tabela 7.** Reação de gaseificação da celulignina de casca de arroz

AMOSTRA	CO %	CO <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> %	CH <sub>4</sub> %
CEL Ca 1	16,6	17,3	13,6	2,8
CEL Ca 2	15,7	16,6	12,8	2,3
CEL Ca 3	14,6	16,0	12,1	2,0
CEL Ca 4	15,2	17,2	12,4	2,6
CEL Ca 5	15,8	16,4	13,2	2,1
CEL Ca 6	15,3	16,6	13,5	2,1

**Tabela 8.** Reação de gaseificação da celulignina de bagaço de cana

Amostra	CO %	CO <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> %	CH <sub>4</sub> %
CEL 1	17,6	14,9	15,6	2,8
CEL 2	18,4	15,2	16,2	3,4
CEL 3	17,6	15,0	15,8	2,7
CEL 4	18,1	15,0	16,1	3,0
CEL 5	18,1	14,9	15,6	2,8
CEL 6	18,2	15,0	16,1	3,0

#### 4. Conclusões

Neste trabalho é executado o craqueamento da biomassa buscando valorizar as frações nobres para aplicações em geração de energia elétrica de forma que sejam competitivas com energias fósseis e hidráulicas. Além disso, não se pode esquecer a formação de insumos químicos e combustíveis.

O processo de craqueamento se inicia com a pré hidrólise ácida do material, com a conversão de cerca de 70 % da biomassa em celulignina sólida com porosidade considerável na faixa manométrica e ainda a parte restante líquida rica em açúcares que permite gerar insumos importantes como o furfural ou etanol.

A celulignina obtida, devido a sua porosidade, tem o processo de secagem facilitado, tornando o material ideal para ser aplicado em gaseificação. Além disso, as partículas pequenas e porosas tornam o combustível reativo, apresentando temperatura mais estável e uniforme durante o processo de gaseificação, contribuindo para uma redução de custo do gaseificador.

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

Além disso, as celulignina de bagaço de cana e casca e arroz apresentaram atividades na reação de gaseificação, com importantes conversões de hidrogênio e com formação de outros produtos, tais como H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>.

#### Agradecimentos

À USINA TERMO NORTE pelo financiamento do projeto pelo Programa ANEEL; às agências FAPES, CAPES, CNPq e FINEP.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Abbasi, T.; Abbasi, S. A. Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2010**, *14*, 919. [CrossRef]
- <sup>2</sup> Galembeck, F.; Barbosa, C. A. S.; de Souza, R. A. Aproveitamento sustentável de biomassa e de recursos naturais na inovação química. *Química Nova* **2009**, *32*, 571. [CrossRef]
- <sup>3</sup> 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* **2011**, *15*, 2262. [CrossRef]
- <sup>4</sup> Schuchardt, U.; Ribeiro, M. L.; Gonçalves, A. R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? *Química Nova* **2001**, *24*, 247. [CrossRef]
- <sup>5</sup> Zhang, K.; Chang, J.; Guan, Y.; Chen, H.; Yang, Y.; Jiang, J. Lignocellulosic Biomass Gasification Technology in China. *Renewable Energy* **2013**, *49*, 175. [CrossRef]
- <sup>6</sup> Rabelo, S. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- <sup>7</sup> Galvão, L. C. R.; *Resumos do 6º Congresso Internacional sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural*, Campinas, Brasil, 2006.
- <sup>8</sup> He, F.; Zobel, N.; Zha, W.; Behrendt, F. Effects of physical properties on one-dimensional downward smoldering of char: Numerical analysis. *Biomass and Bioenergy* **2009**, *33*, 1019. [CrossRef]
- <sup>9</sup> Pinatti, D. G.; Soares, A. G.; Romão, E. L.; Silva, R. C. G.; Ferreira, J. C.; Rezende, R. L.; Lopes, C. R.; Conte, R. A.; *Anais do 1º Congresso internacional de uso de biomassa plantada para produção de metais e geração de eletricidade*, Belo Horizonte, Brasil, 2001.
- <sup>10</sup> Pinati, D. G.; Vieira, A. G.; Soares, A. G.; *PI 990-2606-6B1*, **2011**.
- <sup>11</sup> Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309. [CrossRef]
- <sup>12</sup> Haines, P. J.; *Thermal Methods of Analysis: Principles Applications and Problems*, Springer: New York, 1995.
- <sup>13</sup> McKendry, P. Energy production from biomass (part 3): Gasification Technologies. *Bioresource Technology* **2002**, *83*, 55 [CrossRef]
- <sup>14</sup> Yamashita, Y.; Kurosumi, A.; Sasaki, C.; Nakamura Y. Ethanol production from paper sludge by immobilized *Zymomonas mobilis*. *Biochemical Engineering Journal* **2008**, *42*, 314. [CrossRef]
- <sup>15</sup> Sarkar, N.; Ghosh, S. K.; Bannerjee, S.; Aikat, K. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. *Renewable Energy* **2012**, *37*, 19. [CrossRef]
- <sup>16</sup> Cardona, C. A.; Quintero, J. A.; Paz, I. C. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. *Bioresource Technology* **2010**, *101*, 4754. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>17</sup> Cheng, K.-K.; Cai, B.-Y.; Zhang, J.-A.; Ling, H.-Z.; Zhou, Y.-J.; Ge, J.-P.; Xu, J.-M. Sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysate for ethanol production by acid recovery process. *Biochemical Engineering Journal* **2008**, *38*, 105. [CrossRef]
- <sup>18</sup> Banerjee, S.; Mudliar, S.; Sen, R.; Giri, B.; Satpute, D.; Chakrabarti, T.; Pandey, R. A. Commercializing lignocellulosic bioethanol: technology bottlenecks and possible remedies. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2010**, *4*, 77. [CrossRef]
- <sup>19</sup> Lee, J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *Journal of Biotechnology* **1997**, *56*, 1. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>20</sup> Mcmillan, J. D. Em *Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production*; Himmel, M. E.; Baker, J. O.; Overend, R. A. eds.; ACS Symposium Series 566, American Chemical Society: Washington, DC, 1994, p. 411.
- <sup>21</sup> Hahn-Hägerdal, B.; Galbe, M.; Gorwa-Grauslund, M. F.; Lidén, G.; Zacchi, G. Bioethanol - the fuel of tomorrow from the residues of today. *Trends in Biotechnology* **2006**, *24*, 549. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>22</sup> Borges, E. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

<sup>23</sup> Sun, Y.; Cheng, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology* **2002**, *83*, 1. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

<sup>24</sup> Baudel, H. M.; Abreu, C. A. M.; Zacchi, G. *Anais do 20º Simpósio Ibero-Americano de Catálise*, Gramado, Brasil, 2006.

<sup>25</sup> Philippini, R. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, 2012. [[Link](#)]

<sup>26</sup> Freitas, J. C. C.; Emmerich, F. G.; Bonagamba, T. J. High-resolution solid-state NMR study of the occurrence and thermal transformations of silicon-containing species in biomass materials. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 711. [[CrossRef](#)]

<sup>27</sup> Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* **2007**, *86*, 1781. [[CrossRef](#)]