UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ENERGÉTICO DE Eucalyptus spp. EM GASEIFICADOR DO TIPO CONTRACORRENTE

DIOGO KEIJI NAKAI

ORIENTADOR: CARLOS ALBERTO GURGEL VERAS DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

PUBLICAÇÃO:

BRASÍLIA/DF: JULHO – 2014

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ENERGÉTICO DE Eucalyptus spp. EM GASEIFICADOR DO TIPO CONTRACORRENTE

DIOGO KEIJI NAKAI

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DAS EXIGÊNCIAS DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE.

APROVADA POR:

Prof. Dr. Carlos Alberto Gurgel Veras (ENM-UnB)

(Orientador)

Prof. Dr. Taygoara Falamingo de Oliveira (ENM-UnB)

(Examinador Interno)

Prof.^a Dr.^a Grace Ferreira Ghesti (IQ-UnB)

(Examinadora Externa)

BRASÍLIA/DF, 25 DE JULHO DE 2014.

FICHA CATALOGRÁFICA

NAKAI, DIOGO KEIJI

I. ENM/FT/UnB	II. Brasília						
3. Contracorrente (<i>updraft</i>)	4. Eucalipto						
1. Gaseificação	2. Biomassa						
Departamento de Engenharia Mecânica.							
Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.							
xvi, 73p., 210 x 297 mm (ENM/FT/Unl	xvi, 73p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2014).						
Avaliação do Potencial Energético c Contracorrente [Distrito Federal] 2014.	de Eucalyptus spp. em Gaseificador do Tipo						

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

NAKAI, D. K. (2014). Avaliação do Potencial Energético de *Eucalyptus spp.* em Gaseificador do Tipo Contracorrente. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 73p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Diogo Keiji Nakai

TÍTULO: Avaliação do Potencial Energético de *Eucalyptus spp.* em Gaseificador do Tipo Contracorrente.

GRAU: Mestre ANO: 2014

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Diogo Keiji Nakai

diogonakai@gmail.com

Dedico tudo àqueles que tudo me proveram.

Diogo Keiji Nakai

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que me apoiaram na elaboração deste trabalho, sem a ajuda de vocês nada disso teria sido possível. Em especial, gostaria de agradecer àqueles que a seguir citarei:

Rossano Gambetta, por me incentivar a iniciar essa pós-graduação e entender minhas ausências no grupo de trabalho da APP.

Felipe Brandão de Paiva Carvalho, por cobrir todas as minhas ausências, que não foram poucas.

Manuel Teixeira Souza Junior, Guy de Capdeville e Angélica de Paula Galvão Gomes, por flexibilizarem meu trabalho.

Carlos Alberto Gurgel Veras, por me aceitar como orientado.

Mitsue Effting Yamaguishi, pelos momentos que me fizeram amadurecer.

Gustavo Coelho Abade e Taygoara Falamingo de Oliveira, por serem professores inspiradores.

Vinicius Carvalhaes, por me entregar um gaseificador em condições de trabalho.

Grace Ferreira Ghesti, por todo apoio técnico, financeiro e intelectual, sem os quais eu não teria realizado a parte final e principal deste estudo.

Carolane de Macêdo Almeida e Brenda Roberta Silveira de Araújo, por me ajudarem em quase todos os experimentos que realizei.

Júlio Lemos de Macedo e Yuri Henrique de Oliveira Falcão, por me ajudarem na analise cromatográfica dos gases.

Por fim, Thiara Elisa da Silva, por me ajudar nas horas chatas só para podermos ficar mais tempo juntos. E, especialmente, por dar sentido a tudo isso.

Diogo Keiji Nakai

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais processos químicos, termoquímicos e bioquímicos de conversão da biomassa na cadeia de bioenergia. Fonte: Atlas de Energia Elétrica do Brasil (2005). Figura 2 – (a) Ligação β -1,4 entre os resíduos de D-glucopiranose e as pontes de hidrogênio intramoleculares que reforçam a estrutura linear da celulose. (b) Pontes de hidrogênio intermoleculares, permitindo a formação de microfibrilas (adaptado de Figura 3 – Composição das fibras de celulose dentro da parede celular vegetal. Resíduos de D-glucose formam moléculas de celulose, que interagem entre si formando microfibrilas, que por sua vez formam as fibras de celulose (adaptado de CERES - THE Figura 4 – Composição da hemicelulose dentro da parede celular vegetal. Resíduos de hexoses e pentoses formando a estrutura ramificada da hemicelulose, que interage com as demais moléculas da parede celular vegetal (adaptado de CERES - THE ENERGY Figura 5 – Principais moléculas precursoras da estrutura da lignina: (G) álcool coniferílico; (S) álcool sinapílico; (H) álcool cumarílico (adaptado de BARBOSA et al., Figura 6 – Estrutura hipotética de um fragmento de lignina, ilustrando a Figura 7 – Localização da lignina dentro da parede celular vegetal, preenchendo os espaços entre a celulose e hemicelulose (adaptado de CERES - THE ENERGY CROP Figura 8 – Parede celular vegetal com seus três principais constituintes: (laranja) celulose, (azul) hemicelulose e (verde) lignina (adaptado de CERES - THE ENERGY Figura 9 – (a) estrutura química da amilose: resíduos de D-glucopiranose ligados em α -1,4. (b) estrutura química da amilopectina: resíduos de D-glucopiranose ligados em α -1,4 e ramificações em α-1,6 (adaptado de CORRADINI et al., 2005)...... 10 Figura 10 – Estrutura química da sacarose. Do lado esquerdo o resíduo de α-Dglucopiranose unido por uma ligação éter (glicosídica) ao resíduo de β-D-frutofuranose Figura 11 – Um exemplo de um triacilglicerídeo misto (1-estearoil,2-linoleoil,3palmitoil glicerol). Em rosa o esqueleto de glicerol (adaptado de LEHNINGER, 2006). Figura 12 – Diagrama esquemático do gaseificador leito fixo (downdraft) (adaptado de Figura 13 – Diagrama esquemático do gaseificador leito fixo contracorrente (updraft)

Figura 14 – Modelo do gaseificador utilizado. (1) Saída de gás; (2) Termopar; (3)
Flange de alimentação; (4) Leito; (5) Grelha; (6) Termopar; (7) Entrada de ar. (Autor:
Carolane de Macêdo Almeida)
Figura 15 – Da esquerda para direita: amostra em forma de cavaco; amostras trituradas,
menores que 10 mm; amostras moídas, menores que 2 mm
Figura 16 – Diferenças significativas, ou não, entre PCS das replicatas da espécie E.
<i>urophylla</i> . A1, A2, A3 e A4 representam cada uma das árvores da espécie
Figura 17 – Diferenças significativas, ou não, entre PCS das replicatas da espécie E.
grandis. B5, B6, B7 e B8 representam cada uma das árvores da espécie
Figura 18 – Diferenças significativas, ou não, entre PCS das replicatas da espécie E.
urograndis. C5, C6, C7 e C8 representam cada uma das árvores da espécie
Figura 19 – Diferenças significativas, ou não, entre PCS das espécies A – E. urophylla,
B - E. grandis $e C - E$. urograndis
Figura 20 – Diferença entre médias das triplicatas (A1, A2, A3 e A4) do teor de
voláteis, cinzas e carbono fixo (respectivamente) de cada amostra da espécie E.
urophylla
Figura 21 – Diferença entre médias das triplicatas (B5, B6, B7 e B8) do teor de voláteis,
cinzas e carbono fixo (respectivamente) de cada amostra da espécie E. grandis
Figura 22 – Diferença entre médias das triplicatas (C5, C6, C7 e C8) do teor de voláteis,
cinzas e carbono fixo (respectivamente) de cada amostra da espécie E. urograndis 46
Figura 23 – Diferença entre médias do teor de voláteis, cinzas e carbono fixo
(respectivamente) de cada espécie. A - E. urophylla, B - E. grandis e C - E.
urograndis
Figura 24 – Diferenças significativas, ou não, entre as médias das trplicatas (A1, A2, A3
e A4) da espécie <i>E. urophylla</i> . Da esquerda para direita C, H e N
Figura 25 – Diferenças significativas, ou não, entre as médias das triplicatas (B5, B6,
B7 e B8) da espécie <i>E. grandis</i> . Da esquerda para direita C, H e N
Figura 26 – Diferenças significativas, ou não, entre médias das triplicatas (C5, C6, C7 e
C8) da espécie <i>E. urograndis</i> . Da esquerda para direita C, H e N
Figura 27 – Diferenças significativas, ou não, entre a média das espécies E. urophylla,
<i>E. grandis</i> e <i>E. urograndis</i> . Da esquerda para direita C, H e N
Figura 28 - Diferenças significativas, ou não, entre as densidades das replicatas da
espécie <i>E. urophylla</i>
Figura 29 - Diferenças significativas, ou não, entre as densidades das replicatas da
espécie <i>E. grandis</i>
Figura 30 - Diferenças significativas, ou não, entre as densidades das replicatas da
espécie <i>E. urograndis</i>
Figura 31 – Diferenças significativas, ou não, entre as densidades médias das espécies A
-E. urophylla, B $-E.$ grandis e C $-E.$ urograndis
Figura 32 – Histograma das concentrações volumétricas de hidrogênio molecular (H ₂)
quantificadas nas amostras de gás produzido na gaseificação de E. urophylla e
E.urograndis. Concentrações menores que 5% e maiores que 25% fogem da faixa de
linearidade da curva padrão e devem ser entendidas apenas como menor que 5% ou
maior que 25%

LISTA DE TABELAS

Tabela 2 - Classificação dos processos de pirólise. Produtos em função do tempo de residência, taxa de aquecimento e temperatura (adaptado de CORTEZ et al., 2009).... 15 Tabela 3 – Resumo das tecnologias de gaseificação (NNFCC, 2009). 17 Tabela 4 – Gaseificação de biomassa na Áustria e arredores. Leito fluidizado de circulação interna rápida (FICFB). Todos os sistemas são alimentados com cavacos de Tabela 6 – Gaseificação de biomassa na Alemanha (adaptado de KOLB, 2011)....... 31 Tabela 7- Gaseificação de biomassa na Noruega (adaptado de KHALIL, 2012)....... 32 Tabela 8 - Gaseificação de biomassa na Noruega (adaptado de WALDHEIM, 2012). 33 Tabela 9 - Poder calorífico superior (base seca) de cada replicata de cada amostra de cada espécie. A - Eucalyptus urophylla; B - Eucalyptus grandis; C - Eucalyptus urograndis. Análises com o mesmo código de amostra são referentes às triplicatas..... 40 Tabela 10 - Comparação do poder calorífico superior (base seca) medido com a literatura. ¹PROTÁSIO et al. (2010), ²JENKINS et al. (2005) e ³MOREIRA et al. Tabela 11 – Percentagem mássica dos teores de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo (as três últimas representadas em base seca) medidos em cada replicata de cada amostra de cada espécie. A - Eucalyptus urophylla; B - Eucalyptus grandis; C - Eucalyptus urograndis. Análises com o mesmo código de amostra são referentes às triplicatas..... 43 Tabela 13 - Comparação dos dados da análise imediata e os da literatura, ambos em Tabela 14 – Análise elementar para carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N). A -Eucalyptus urophylla; B - Eucalyptus grandis; C - Eucalyptus urograndis. Análises Tabela 15 - Teor de oxigênio calculado por diferença: O%=100% - C% - H% - N% -Tabela 17 - comparação dos dados da análise imediata e os da literatura. ¹PROTÁSIO Tabela 18 - Resultado da medida de densidade. A - Eucalyptus urophylla; B -Eucalyptus grandis; C - Eucalyptus urograndis. Análises com o mesmo código de

LISTA DE ABREVIAÇÕES E UNIDADES

- APP Áreas de Plantas Piloto da Embrapa Agroenergia
- BEN Balanço Energético Nacional
- CF Carbono Fixo
- CG (GC) Cromatografia Gasosa (Gas Chromatography)
- Cz-Cinzas
- DCT (TCD) Detector de Condutividade térmica (Thermo Conductivity Detector)
- ENM Engenharia Mecânica
- FT Faculdade de Tecnologia
- FID Flame Ionization Detector
- GHG Green House Gases
- IGCC Integrated Gasification Combined Cycle
- IQ Instituto de Química
- PCS Poder Calorífico Superior
- UnB Universidade de Brasília
- V Voláteis
- Da Dalton
- g Grama
- h Hora
- kg Quilograma
- kg mol Quilograma mol
- kPa Quilo Pascal
- kW-Quilowatt
- kWe-Quilowatt elétrico
- kWh Quilowatt hora
- kWt-Quilowatt térmico

m – Metro

- m³ Metro cúbico
- mA Miliampère
- mg Miligrama
- min Minuto
- MJ Megajoule
- ml mililitro
- mm Milímetro
- MW-Megawatt
- MWe Megawatt elétrico
- MWt Megawatt térmico
- Nm³ Normal metro cúbico (m³ nas condições normais de temperatura e pressão)
- °C Grau Celsius
- s Segundo

RESUMO

Este trabalho objetivou avaliar o potencial de geração de energia elétrica do gás produzido pela gaseificação de eucalipto. Três espécies foram utilizadas: *E. urophylla*, *E. grandis* e *E urograndis*. O reator utilizado foi do tipo leito fixo contracorrente (*updraft*), utilizando ar como agente de gaseificação.

As caracterizações em termos de poder calorífico superior, composição imediata e elementar foram realizadas a fim de comparar os dados obtidos com os da literatura e verificar se os modelos de predição do poder calorífico superior da biomassa eram condizentes com a realidade, uma vez que de todas as propriedades essa é a mais importante para efeitos de processo. Também foi avaliada a densidade dos materiais a serem gaseificados. A qualidade do gás foi avaliada através de cromatografia gasosa (CG/DCT), quantificando-se as concentrações de H₂, CO e CO₂.

As análises dos resultados das caracterizações das três espécies mostraram que a espécie *E. urograndis* possui um poder calorífico superior menor, um teor de cinzas maior e um teor de hidrogênio maior que as demais espécies. As demais propriedades foram classificadas como estatisticamente não diferentes entre as espécies estudas. Assim espera-se não haver diferença significativa na produção de alcatrões durante a gaseificação das três biomassas devido ao teor semelhante de voláteis, além de uma qualidade de gás também muito semelhante devido à semelhança no teor de carbono fixo e na razão C/H das espécies. Um menor rendimento de gás da espécie *E. urograndis* em relação as demais.

Embora tenham sido observadas algumas diferenças estatisticamente significativas entre algumas das propriedades das espécies estudadas, nenhuma diferença chegou a influenciar a níveis perceptíveis a qualidade o gás produzido. Isso se deve, não somente à semelhança das espécies, mas também à robustez do reator de leito fixo e ao método de análise dos gases, que consegue apenas retirar amostras pontuais.

O gás produzido mostrou qualidade semelhante à encontrada na literatura para o gás proveniente da gaseificação em leito fixo para biomassa e seu poder calorífico superior é estimado entre 4 – 6 MJ/Nm³. Assim, sua viabilidade técnica na geração de energia elétrica foi demonstrada.

ABSTRACT

This work aimed to evaluate the power production potential of syngas produced through the eucalyptus gasification. Three species were used: *E. urophylla*, *E. grandis* and *E urograndis*. The gasifier was an *updraft* reactor with air as gasifier agent.

Characterization of high heat value, proximate analysis and ultimate analysis of all species were performed and results compared to literature data and predicting models of high heat value of biomass, since it's the most important parameter to any thermochemical processes. Also all species materials that were gasified had its density determined. The quality of syngas was determined by gas chromatography (GC/TCD) in terms of concentration of H_2 , CO and CO₂.

Analysis of characterization data showed that *E. urograndis* has a lower high heat value, higher ash content and lower hydrogen content than the other species. The other properties have been considered statistically non different between all species studied. Therefore no significant difference is expected in the yield of tars due to the close volatile content. Also no significant difference is expected in the quality of the syngas due to the close relation C/H and fixed carbon content of studied species. A lower yield of syngas can occur during the gasification of *E. urograndis* due to its lower high heat value.

Although some statistical differences have been observed between species properties, none had notable influence in the syngas quality not only because of the little difference between the species, but also because of the gasifier's robustly and syngas analysis method that was able to analyze only punctually and timely spaced samples of the process.

The syngas quality was similar to literature's data for biomass gasification in fixed bed gasifier and its high heat value is estimated to be between 4 - 6 MJ/Nm³. And its technical viability for power production was proved.

SUMÁRIO

1.	IN	TRO	DUÇ	ÇÃO	1
	1.1.	OB	JETI	VO	2
2.	RI	EVIS	ÃO I	BIBLOGRÁFICA	
	2.1.	FO	NTE	S RENOVÁVEIS E A AGROENERGIA	
	2.2.	BIC	OMA	SSA VEGETAL	4
	2.2	2.1.	Cor	stituição macromolecular da biomassa vegetal	5
	2.3.	PR	OCE	SSOS TERMOQUÍMICOS	
	2.3	3.1.	Tip	os de processos termoquímicos	
		2.3.1.	1.	Torrefação	
		2.3.1.	2.	Carbonização	
	4	2.3.1.	3.	Pirólise	14
	4	2.3.1.	4.	Gaseificação	15
		2.3.1.	5.	Combustão	16
	2.4.	GA	SEIF	FICADORES	
	2.4	4.1.	Leit	o fixo	
		2.4.1.	1.	Concorrente (downdraft)	
		2.4.1.	2.	Contracorrente (updraft)	
	2.4	1.2.	Leit	o fluidizado	
	2.5.	GA	SEIF	FICAÇÃO DE BIOMASSA PELO MUNDO	
	2.5	5.1.	Gas	eificação de biomassa na Ásia	
		2.5.1.	1.	China	
		2.5.1.	2.	Índia	
	2.5	5.2.	Gas	eificação de biomassa na Europa	
		2.5.2.	1.	European Commission, 1998	
		2.5.2.	2.	Relatórios da IEA Bioenergy Task 33	
3.	M	ATE	RIAI	S E MÉTODOS	
	3.1.	MA	ATER	IAIS	
	3.1	.1.	Bio	massa	
	3.1	.2.	Gas	eificador	
	3.2.	MÉ	ÉTOE	OOS	35
	3.2	2.1.	Pre	oaro da biomassa	35

	3.2.2.	Determinação da densidade aparente do material a ser gaseificado	. 35
	3.2.3.	Poder calorífico	. 36
	3.2.4.	Análise imediata	. 36
	3.2.5.	Análise elementar	. 37
	3.2.6.	Gaseificação contracorrente (updraft)	. 37
	3.2.7.	Análise da composição do gás	. 38
	3.2.8.	Tratamento estatístico de dados	. 39
4.	RESUL	TADOS E DISCUSSÃO	. 40
4	4.1. PO	DER CALORÍFICO SUPERIOR	. 40
	4.1.1.	Dados brutos	. 40
	4.1.2.	Tratamento estatístico	. 40
	4.1.3.	Discussão	. 41
4	4.2. AN	ÁLISE IMEDIATA	. 42
	4.2.1.	Dados brutos	. 42
	4.2.2.	Tratamento estatístico	. 44
	4.2.3.	Cálculo do poder calorífico	. 47
	4.2.4.	Discussão	. 48
4	4.3. AN	ÁLISE ELEMENTAR	. 49
	4.3.1.	Dados brutos	. 49
	4.3.3.	Cálculo do teor de oxigênio	. 53
	4.3.4.	Cálculo do poder calorífico	. 53
	4.3.5.	Discussão	. 54
4	4.4. DE	NSIDADE DO MATERIAL A SER GASEIFICADO	. 55
	4.4.1.	Dados brutos	. 55
	4.4.2.	Tratamento estatístico	. 56
	4.4.3.	Discussão	. 58
4	4.5. AN	ÁLISE DA COMPOSIÇÃO DO GÁS	. 58
	4.5.1.	Dados compilados	. 58
	4.5.2.	Discussão e comparação com a literatura	. 60
5.	CONCI	LUSÃO	. 62
6.	REFER	ÊNCIAS	. 64
I.	APÊND	DICE I	. 68
	A. CAR	ACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	. 68

1.	Pode	er calorífico	. 68
2.	Aná	lise imediata	. 68
;	a) Ca	álculo do poder calorífico a partir da análise imediata	. 68
	(1)	Modelo de PARIKH et al. (2005)	. 69
	(2)	Modelo de KUCUKBAYRAK et al. (1991)	. 69
	(3)	Modelo de CORDERO et al. (2001)	. 69
	(4)	Modelo de DEMIRBAS (1997)	. 70
	(5)	Modelo de JIMÉNEZ et al. (1991)	. 70
3.	Ana	lise elementar	. 70
ä	a) Ca	álculo do poder calorífico a partir da análise elementar	. 70
	(1)	Modelo de CHANNIWALA et al. (2002)	. 70
	(2)	Modelo de FRIEDL et al. (2002)	. 71
	(3)	Modelo de CHUN-YANG YIN (2011)	. 71
	(4)	Modelo de SHENG et al. (2005)	. 71
В.	CARA	CTERIZAÇÃO DO GÁS FORMADO	. 72
1.	Cror	natografia gasosa	. 72
2.	Test	e de Tukey	. 72

1. INTRODUÇÃO

A procura por formas mais sustentáveis (econômica, social e ambientalmente) de se produzir energia tem sido o grande desafio deste século. Os altos custos econômicos, a ameaça de escassez de matéria-prima e os grandes impactos ambientais da utilização de combustíveis fósseis tem sido a principal motivação desta procura. Embora, mesmo a longo prazo, a perspectiva de uma quebra de paradigma de uma matriz energética fóssil para uma matriz totalmente renovável seja improvável, a diversificação desta matriz energética é algo que já ocorre e a parcela renovável desta vem aumentando sua participação em todo o mundo.

A aplicação da biomassa dentro de diversos cenários já é uma realidade, principalmente na geração de energia térmica e elétrica através da cogeração. No entanto, esse tipo de tecnologia exige grandes investimentos e se justifica principalmente em grandes empreendimentos, como é o caso de usinas produtoras de açúcar e/ou álcool. Em pequenas e médias escalas esse tipo de tecnologia pode tornar-se inviável devido ao seu alto custo. A gaseificação, neste sentido, mostra-se uma alternativa viável para geração de energia térmica e elétrica em pequenas escalas e em localidades florestais isoladas.

Assim como a combustão, o processo de gaseificação torna-se mais eficiente e lucrativo conforme o aumento de escala, até o limite logístico estabelecido pela cadeia de fornecimento de matéria prima. Porém, em pequenas escalas, a gaseificação conta com potencial de eficiência (elétrico e térmico) superior ao da combustão. A gaseificação também possibilita uma menor emissão de NOx, CO e particulados, além da virtual eliminação da necessidade de água na geração de energia elétrica, o que impacta diretamente nos custos de investimento.

A utilização de matérias primas florestais para fins energéticos é uma realidade brasileira. Porém, fora a utilização em grandes escalas como combustível de caldeiras e principalmente como redutor de minério de ferro, o uso energético de matérias primas florestais em pequena escala no Brasil se resume ao consumo doméstico de lenha para aquecimento. Em 2011 o Brasil contava com 6,5 milhões de hectares plantados de florestas, sendo que 74,8% desse total eram representados pelo gênero eucalipto (ABRAF, 2012). Muitas das regiões produtoras não são contempladas pela rede de distribuição energia elétrica, tornando a geração local de energia elétrica a única opção. Essa geração de energia elétrica é normalmente realizada através de geradores a diesel, que impactam no custo geral de produção devido a logística do combustível. Uma vez que essas áreas de produção possuem em abundância essa biomassa, uma alternativa de geração local de energia elétrica que utilizasse essa biomassa, ou até resíduos da mesma, é de grande interesse para redução dos custos de produção.

1.1. OBJETIVO

Esta dissertação tem como objetivo global avaliar o potencial energético de geração de energia elétrica do gás produzido por um sistema de gaseificação contracorrente (*updraft*), utilizando três espécies de eucalipto (E.*urophylla*, *E. grandis* e E. *urograndis*) como combustível.

Como objetivos específicos propõe-se caracterização de cada matéria prima em termos de poder calorífico superior, densidade, composição imediata (teor de voláteis, carbono fixo, cinzas e umidade) e composição elementar (carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio). Também, como objetivo específico, propõe-se a caracterização do gás produzido em termos dos principais componentes do gás de síntese (H₂, CO e CO_2) e a avaliação da aplicação desse gás em sistemas de geração de energia elétrica.

2. REVISÃO BIBLOGRÁFICA

2.1. FONTES RENOVÁVEIS E A AGROENERGIA.

O consumo de energia no mundo deve crescer à taxa de 1,7% ao ano, entre 2000 e 2030. Mantida a posição das fontes fósseis, responsáveis por 80% de toda energia consumida no mundo, esse aumento no consumo seria desastroso em termos ambientais, econômicos e sociais (Plano Nacional de Agroenergia 2006 – 2011, 2006).

Porém, ao contrário do panorama mundial, o Brasil se encontra numa posição privilegiada onde a participação das energias renováveis é de 46,8% do total da energia primária produzida, sendo o componente da cadeia da cana-de-açúcar a segunda fonte mais importante, com 18,8% de participação na produção total. Já as fontes não renováveis representam 53,2%, sendo o petróleo e derivados41,9% de dessas. A Tabela 1, a seguir, mostra a participação de diversas fontes em diferentes períodos (Balanço Energético Nacional, 2010).

FONTES	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
NÃO RENOVÁVEL	52,0	53,4	55,0	53,1	52,2	52,7	52,6	51,5	51,6	53,2
PETRÓLEO	41,6	42,7	43,1	42,1	40,3	42,0	42,1	40,7	39,7	41,9
GÁS NATURAL	8,6	8,9	8,8	8,5	8,9	8,8	8,3	8,1	9,0	8,7
CARVÃO VAPOR	1,7	1,4	1,1	1,0	1,1	1,2	1,0	1,0	1,1	0,9
CARVÃO METALÚRGICO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0
URÂNIO (U308)	0,1	0,4	1,9	1,5	1,9	0,7	1,1	1,6	1,7	1,7
RENOVÁVEL	48,0	46,6	45,0	46,9	47,8	47,3	47,4	48,5	48,4	46,8
ENERGIA HIDRÁULICA	17,1	14,7	14,1	14,3	14,5	14,5	14,2	14,4	13,4	13,9
LENHA	15,0	14,3	13,6	14,1	14,8	14,2	13,5	12,8	12,4	10,2
PRODUTOS DA CANA	13,0	14,6	14,5	15,4	15,4	15,5	16,6	18,2	19,0	18,8
OUTRAS RENOVÁVEIS	2,9	3,0	2,9	3,1	3,1	3,2	3,2	3,0	3,6	3,8
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100,0	100,0	100,0

Tabela 1 – Produção de Energia Primária no Brasil (adaptado de BEN, 2010).

Como é possível observar na Tabela 1, os componentes agroenergéticos (todos os baseados em biomassa) somam mais de um quarto de toda energia primária produzida no Brasil. Contudo, sua expansão está limitada a fatores como a limitação das fronteiras agrícolas e a sazonalidade da produção, além de também existir um estágio tecnológico incipiente na maioria dos casos, com exceção da cadeia agroindustrial da cana-de-açúcar.

2.2. BIOMASSA VEGETAL

O conceito de biomassa é simples e abrangente: matéria proveniente de seres vivos. Porém, o termo biomassa geralmente é associado ao conceito de material vegetal derivado da reação entre CO₂ do ar, água e a luz (MCKENDRY, 2002). A biomassa de origem vegetal é o tipo mais abundante e está disponível em diversas formas, como florestas e resíduos agroindustriais.

A biomassa vegetal é usada como fonte de energia há milênios, seja como fonte de calor para condicionar a temperatura ambiente aos padrões de sobrevivência humana, seja como fonte primária para geração de energia mecânica no decorrer da revolução industrial ou ainda como fonte primária na geração de energia elétrica nos tempos modernos (SOARES, 2006). A Figura 1 ilustra os principais processos nos quais a biomassa pode ser aplicada como fonte de energia, segundo as tecnologias atuais.



Figura 1 – Principais processos químicos, termoquímicos e bioquímicos de conversão da biomassa na cadeia de bioenergia. Fonte: Atlas de Energia Elétrica do Brasil (2005).

2.2.1. Constituição macromolecular da biomassa vegetal

A biomassa vegetal é, de forma grosseira, constituída de cinco macroestruturas: celulose, hemicelulose, lignina, moléculas de reserva energética (ex: amido, sacarose e óleos) e proteínas (TANGER *et al.*, 2013). Com exceção da proteína, que já possui mercado no setor alimentício, as quatro primeiras macromoléculas são de interesse da cadeia da agroenergia.

A celulose é um polímero linear longo, oriundo da condensação de várias unidades D-glucopiranoses por ligações β -1,4, com peso médio de 100.000 Da (MCKENDRY, 2002). Estes resíduos de D-glucopiranose, por suas vezes, são ricos em grupamentos hidroxilas (OH), o que permite interações intramoleculares que reforçam o caráter linear da molécula (Figura 2a) e intermoleculares entre celuloses, favorecendo a formação das microfibrilas (Figura 2b e Figura 3). Estas características determinam a resistência física e química da estrutura como um todo. Regiões compactas, onde as interações intermoleculares acontecem com mais intensidade, são denominadas cristalinas e consistem em estruturas resistentes à degradação química e bioquímica, outras regiões menos compactas são denominadas de amorfas e são mais susceptíveis à degradação.



Figura 2 – (a) Ligação β-1,4 entre os resíduos de D-glucopiranose e as pontes de hidrogênio intramoleculares que reforçam a estrutura linear da celulose. (b) Pontes de hidrogênio intermoleculares, permitindo a formação de microfibrilas (adaptado de LEHNINGER, 2006).



Figura 3 – Composição das fibras de celulose dentro da parede celular vegetal. Resíduos de D-glucose formam moléculas de celulose, que interagem entre si formando microfibrilas, que por sua vez formam as fibras de celulose (adaptado de CERES – THE ENERGY CROP COMPANY®).

A hemicelulose é um polímero ramificado mais curto que a celulose, com peso molecular médio menor que 30.000 Da (MCKENDRY, 2002). É formada pela condensação de diversos tipos de monossacarídeos, entre eles: as hexoses (Dglucopiranose, D-manopiranose, D-galactopiranose, D-ramnopiranose) e as pentoses (xilofuranose, com maior frequência, e arabinofuranose), que com pouca frequência se apresentam na forma levógira (L) (substâncias que desviam a luz polarizada para a direita são designadas dextrógiras e substâncias que desviam a luz polarizada para a esquerda levogira). Assim como a celulose, a hemicelulose é rica em grupos hidroxila (OH) e, por possuir uma estrutura ramificada, ela interage com microfibrilas de diferentes regiões da parede celular (Figura 4). No entanto, a estrutura ramificada não permite a compactação ou cristalinidade da hemicelulose, o que a deixa mais susceptível à degradação química e bioquímica. A hemicelulose juntamente com a lignina, que se liga de modo covalente à primeira, formam a matriz que envolve a celulose, ajudando a conferir resistência física e química à estrutura da parede celular.



Figura 4 – Composição da hemicelulose dentro da parede celular vegetal. Resíduos de hexoses e pentoses formando a estrutura ramificada da hemicelulose, que interage com as demais moléculas da parede celular vegetal (adaptado de CERES – THE ENERGY CROP COMPANY®).

A lignina é um composto químico altamente complexo e com grau de polimerização maior que o da celulose (Figura 6). A sua composição é basicamente a polimerização de três álcoois: cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 5) (BARBOSA *et al.*, 2008). A função da lignina é preencher os espaços entre a celulose e a hemicelulose (Figura 7), ligando-se de forma covalente a hemicelulose como já mencionado. Além de aumentar a resistência física devido às ligações cruzadas que faz com os diversos polissacarídeos, a lignina confere à parede celular grande resistência à degradação bioquímica pelo seu caráter hidrofóbico (GRANDA *et al.*, 2005).



Figura 5 – Principais moléculas precursoras da estrutura da lignina: (G) álcool coniferílico; (S) álcool sinapílico; (H) álcool cumarílico (adaptado de BARBOSA *et al.*, 2008).



Figura 6 – Estrutura hipotética de um fragmento de lignina, ilustrando a heterogeneidade da composição molecular (adaptado de GRANDA *et al.*, 2005).



Figura 7 – Localização da lignina dentro da parede celular vegetal, preenchendo os espaços entre a celulose e hemicelulose (adaptado de CERES – THE ENERGY CROP COMPANY®).

O conjunto celulose, hemicelulose e lignina formam a parede celular dos vegetais (Figura 8). Seus graus de polimerização, composição (no caso da hemicelulose e lignina) e principalmente suas proporções definem as características mais importantes para os processos termoquímicos que aplicam a biomassa.



Figura 8 – Parede celular vegetal com seus três principais constituintes: (laranja) celulose, (azul) hemicelulose e (verde) lignina (adaptado de CERES – THE ENERGY CROP COMPANY®).

As reservas energéticas dos vegetais podem estar alocadas em diferentes regiões da planta, como raízes, caule, folhas, frutos e sementes. Além disso, a forma de armazenar (tipo de molécula) pode variar de polímeros como o amido na mandioca, a sacarose na cana-de-açúcar até gorduras e óleos como os presentes nas sementes.

O amido é um termo genérico para uma mistura granular semicristalina de duas macromoléculas que estão sempre juntas na natureza, a amilose e a amilopectina. A amilose é um polímero helicoidal de cadeia linear formada de resíduos de D-glucopiranose unidas por ligações α -1,4. A amilopectina é uma molécula maior, também constituída de resíduos de D-glucopiranose unidas por ligações α -1,4, porém de cadeia ramificada devido às ligações α -1,6 no decorrer do elicóide. A Figura 9 mostra a estrutura química dos componentes do amido. A proporção de amilose/amilopectina é variável conforme a espécie da planta, mas, independente disto, há sempre uma maior proporção de amilopectina. Esta é responsável pela fração do amido resistente a degradação química ou bioquímica devido ao grau de cristalinidade que pode alcançar.



Figura 9 – (a) estrutura química da amilose: resíduos de D-glucopiranose ligados em α-1,4. (b) estrutura química da amilopectina: resíduos de D-glucopiranose ligados em α-1,4 e ramificações em α-1,6 (adaptado de CORRADINI *et al.*, 2005).

A sacarose é um dissacarídeo formado pela união dos resíduos de α -Dglucopiranose e β -D-frutofuranose unidas em α -1,2- β , ou seja, em suas extremidades redutoras (C1 da α -D-glucopiranose e C2 da β -D-frutofuranose). A Figura 10 ilustra a estrutura química da sacarose.



Figura 10 – Estrutura química da sacarose. Do lado esquerdo o resíduo de α-D-glucopiranose unido por uma ligação éter (glicosídica) ao resíduo de β-D-frutofuranose à direita (adaptado de LEHNINGER, 2006).

Lipídeos constituem uma classe de moléculas hidrofóbicas de grande variabilidade. As gorduras e óleos, lipídeos neutros de armazenamento, possuem uma molécula de glicerol ligada a três moléculas de ácidos graxos, iguais ou diferentes, por ligações ésteres (Figura 11). Estas moléculas são usualmente chamadas de triglicerídeos ou triacilglicerídeos. No entanto, existem muitos outros tipos de lipídeos como os de membranas, hormônios, cofatores enzimáticos e outros que possuem estruturas químicas distintas (LEHNINGER, 2006).



Figura 11 – Um exemplo de um triacilglicerídeo misto (1-estearoil,2-linoleoil,3-palmitoil glicerol). Em rosa o esqueleto de glicerol (adaptado de LEHNINGER, 2006).

2.3. PROCESSOS TERMOQUÍMICOS

A termoquímica consiste no estudo do calor (energia) envolvido nas reações químicas e/ou nas mudanças de estados físicos. Processos termoquímicos de conversão de biomassa vegetal consistem na transformação desta diretamente em energia útil (térmica, mecânica ou elétrica) ou em algum produto com maior densidade de energia que a biomassa original (carvão, óleos e gás de síntese).

Nota-se que as tecnologias termoquímicas disponíveis permitem gerar energia diretamente da biomassa e/ou combustíveis em fase sólida, líquida e gasosa. Devido a esta versatilidade, ao longo da história, a utilização da biomassa em processos termoquímicos foi alvo de interesse inúmeras vezes. Com tudo, este interesse sempre esteve ameaçado por alternativas mais baratas de gerar combustíveis ou energia (como o petróleo ou o carvão mineral). Embora hoje a realidade seja um pouco diferente, pois a dimensão ambiental se encontra cada vez mais em evidência, a dimensão econômica continua tendo o maior peso nas decisões estratégicas sobre a matriz energéticas. Portanto, a aplicação da biomassa em processos termoquímicos não deve trazer somente benefícios socioambientais, como redução da emissão de gases do efeito estufa (GHG) ou fornecimento de energia a regiões isoladas. Agregar valor na cadeia produtiva é um fator crucial para que esta tecnologia se desenvolva em escala e traga reais impactos socioambientais.

A biomassa é uma matéria prima de interesse para processos termoquímicos devido à sua capacidade de fornecer mais energia na quebra das ligações de suas moléculas do que requer para o mesmo processo, tornando o processo autossustentável enquanto houver biomassa, ou seja, atuando como um combustível para o processo. Um exemplo clássico de conversão termoquímica da biomassa é a combustão, que nada mais é do que a oxidação na abundância de oxigênio molecular (O₂). Neste processo a biomassa é convertida a gases (CO₂, CO, NO₂, NO, SO₂ e H₂O) e cinzas, gerando energia térmica que pode ser transformada em outras formas de energia ou ser usada diretamente. Outro exemplo é a combustão incompleta, que consiste na oxidação com a presença de oxigênio molecular insuficiente para oxidar completamente a biomassa. Neste processo a gama de produtos formados é imensa e sua composição e proporção dependem principalmente da temperatura do processo, tempo de residência da biomassa e composição da atmosfera de reação. É nesse último tipo de processo que os estudos

sobre carbonização, torrefação, pirólise e gaseificação da biomassa se inserem. Todos estes processos seguem o mesmo princípio: transformar a biomassa através do aumento da temperatura, quebrando suas moléculas e formando outras.

2.3.1. Tipos de processos termoquímicos

2.3.1.1. Torrefação

A torrefação é um processo semelhante à carbonização, trabalhando com temperaturas em torno de 300°C, com baixas taxas de transferência de calor, mas com tempos de retenção menores (poucas horas). Durante a torrefação são eliminados da biomassa a umidade e compostos de menor poder calorífico, resultando num produto intermediário entre a biomassa e o carvão. Suas propriedades vão variar de acordo com o tempo de residência e a temperatura aplicada. No entanto, costuma-se ter pouca perda de resistência mecânica e um produto altamente hidrofóbico, além de um aumento da densidade energética (em média um poder calorífico 30% maior que a biomassa original). Devido ao menor tempo de residência este processo pode atingir rendimentos próximos de 70% (VAN DER STELT *et al.*, 2011).

2.3.1.2. Carbonização

A carbonização é um processo termoquímico que ocorre na faixa dos 300°C, com baixas taxas de transferência de calor e que acaba concentrando o carbono na composição elementar, que passa (em termos de massa) de aproximadamente 50% na madeira a 80% no carvão, enquanto o oxigênio passa de aproximadamente 45% para 10%. Tal como em outros processos termoquímicos, parte da biomassa é consumida na combustão com o oxigênio para fornecer o calor necessário para a reação (CORTEZ *et al.*, 2009).

Dos componentes de maior proporção na biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) a lignina é a que mais contribui para a formação do carvão, uma vez que as demais estruturas são totalmente consumidas por este processo (KIRUBAKARAN *et al.*, 2009).

O tempo de residência da biomassa pode variar de muitas horas a dias e o produto formado (carvão) é consideravelmente mais denso em termos de energia (em média um poder calorífico 60% maior que a biomassa original), mas com pouca ou nenhuma resistência mecânica. A carbonização é uma tecnologia simples e de baixo custo, mas também gera baixos rendimentos mássicos, em torno de 25% (CORTEZ *et al.*, 2009), quando comparado a torrefação, por exemplo.

2.3.1.3. Pirólise

O termo pirólise designa a decomposição de material orgânico em função da temperatura na ausência de oxigênio, embora na prática muitos processos ocorram na presença controlada de oxigênio. Portanto, os processos de carbonização e torrefação podem ser considerados como a fase inicial do processo de pirólise, ou serem considerados pirólises lentas.

A temperatura de pirólise de biomassa pode variar até atingir valores superiores a 700°C. Assim, o termo pirólise engloba diversos processos, focando a produção de diferentes produtos. O processo de pirólise gera três fases de produtos: a primeira é a fase sólida, o carvão vegetal; a segunda é a fase líquida, conhecida como líquido pirolenhoso; e a terceira é a fase gasosa, não condensável. A proporção desses produtos vai depender dos parâmetros, já citados anteriormente, adotados nos processos termoquímicos. A Tabela 2, a seguir, ilustra os diferentes processos de pirólise de biomassa e seus produtos (CORTEZ *et al.*, 2009).

Processo de pirólise	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura máxima (°C)	Produtos principais
Carbonização	Horas-dias	Muito pequena	400	Carvão
Convencional	5-30 min	Pequena	600	Óleo, carvão, gás
Rápida	0,5-5 s	Intermediária	650	Óleo
Flash	<1 s	Alta	<650	Óleo e gás
Ultra-rápida	<0,5 s	Muito alta	1000	Produtos químicos e gás combustível
Vácuo	2-30 s	Intermediária	400	Óleo
Hidropirólise	<10s	Alta	<500	Óleo e produtos químicos
Metanopirólise	<10s	Alta	>700	Produtos químicos

Tabela 2 – Classificação dos processos de pirólise. Produtos em função do tempo de residência, taxa de aquecimento e temperatura (adaptado de CORTEZ *et al.*, 2009).

2.3.1.4. Gaseificação

Pode-se entender a gaseificação como um processo de pirólise que favorece a formação da fase gasosa e, para tanto, trabalha usualmente em temperaturas acima de 1000°C (GOSWAMI, 1986), sendo que os tempos de residências e taxas de transferência de calor variam de acordo com o tipo de gaseificador.

A gaseificação tem o potencial de gerar gases de baixo (5 MJ/Nm³) a médio poder calorífico (10 a 15 MJ/Nm³), além de poder gerar gás rico em H₂ e CO para a síntese de compostos químicos que hoje são oriundas da petroquímica (CORTEZ *et al.*, 2009).

Mais do que em outros processos termoquímicos, na gaseificação a atmosfera de reação é um fator limitante das características dos produtos finais. O poder calorífico do gás, proveniente tanto da gaseificação quanto da pirólise, utilizando-se oxigênio molecular como atmosfera, é médio $(10 - 15 \text{ MJ/Nm}^3)$. Enquanto utilizando-se o ar, o poder do gás é significativamente reduzido $(4 - 8 \text{ MJ/Nm}^3)$, tornando-o inviável para processos de sínteses subsequentes, como a síntese do metanol. A utilização do vapor de água durante o processo de gaseificação é uma alternativa para consumir resíduos de carbono não desejáveis, como o alcatrão. Essa adição favorece a formação de H₂ e CO, gerando um gás de poder calorífico de $10 - 14 \text{ MJ/Nm}^3$ (GIL *et al.*, 1999).

2.3.1.5. Combustão

Combustão trata-se de uma reação química exotérmica que gera grandes quantidades de calor e luminosidade. Trata-se de um fenômeno em que a reação química é alimentada pelo calor gerado pela própria reação. O processo de combustão é um fenômeno complexo que envolve evaporação, mistura, difusão, convecção, condução de calor, radiação e luminescência a altas velocidades. Combustíveis líquidos queimam como gás inflamável na fase gasosa após a evaporação, que é chamada de combustão por evaporação. Fases pesadas, como óleos, queimam por evaporação, porém sua decomposição pelo calor gerado é responsável pela liberação de frações mais leves. Quando a biomassa é utilizada como combustível a calor gerado pela reação de oxidação na fase gasosa desencadeia o processo de fusão, evaporação e pirólise.

As formas de combustão direta da biomassa, que está na fase sólida, incluem a combustão por evaporação, combustão por decomposição, combustão de superfície e a combustão fumegante. Na combustão por evaporação as estruturas moleculares mais simples, com baixa temperatura de fusão, se fundem e evaporam, reagindo com o oxigênio na fase gasosa. Na combustão por decomposição, o gás produzido pela quebra (craqueamento) térmica reage com o oxigênio, gerando chama. Normalmente o remanescente após essas etapas de combustão é carvão, que sofre a combustão de superfície. A combustão de superfície ocorre no caso de componentes que possuem somente carbono, contendo poucos voláteis e gases difundidos em seus poros. A combustão fumegante trata-se da reação de decomposição térmica abaixo da temperatura de ignição dos componentes voláteis. Se a ignição da fumaça é forçada ou a temperatura excede a temperatura de ignição, a chama se forma. Na combustão industrial direta da biomassa, a combustão por decomposição e de superfície são as principais formas de combustão (JIE, 2008).

2.4. GASEIFICADORES

Existem diversos *designs* e tecnologias de gaseificadores que já foram demostrados ou desenvolvidos para a conversão de biomassa. A maioria já foi comercializada para a produção de calor, energia elétrica a partir do gás de síntese ou ainda para produção de combustíveis líquidos (principalmente metanol, etanol, dimetil

éteres etc.). As principais diferenças entre esses gaseificadores são as seguintes (NNFCC, 2009):

- A alimentação de biomassa no reator e como essa se move dentro do gaseificador;
- Tipo de atmosfera utilizada. Oxigênio, ar ou vapor de água são utilizados como oxidantes;
- Faixa de temperatura de operação do gaseificador;
- Fornecimento de calor para o gaseificador (direta ou indiretamente);
- Pressão de operação do gaseificador.

A Tabela 3 a seguir resume as principais características dos tipos de gaseificadores.

Tabela 3 – Resumo das tecnologias de gaseificação (NNFCC, 2009).



Leito fixo concorrente (*downdraft*)

- A alimentação de biomassa é realizada pelo topo do gaseificador e o gás oxidante pela parte superior, podendo ser pelo topo ou pelas laterais;
- Parte da biomassa é queimada, caindo pelo leito sob a forma de carvão pelo qual o gás oxidante tem que passar (zona de reação);
- O gás de síntese resultante é de alta qualidade e saí pela base do gaseificador, com as cinzas recolhidas abaixo da grade.

Fluxo de arraste (entrained flow)

- A alimentação é feita com biomassa em pó com oxigênio e/ou vapor pressurizado;
- Uma chama turbulenta no topo do gaseificador queima parte da biomassa, provendo grandes quantidades de calor, em altas temperaturas, para a conversão rápida da biomassa em um gás de síntese de alta qualidade;
- As cinzas se fundem na parede do reator e são descartadas como restos fundidos.



Gás

Escória

Leito fluidizado borbulhante

- Um leito de material fino e inerte que reside na base do gaseificador, com o gás oxidante sendo injetado (borbulhado) a uma taxa suficiente para agitar o material;
- A alimentação de biomassa é realizada pela lateral do gaseificador onde se mistura com o material inerte.



- Um leito de material fino e inerte que é suspenso pelo fluxo de gás oxidante;
- A alimentação de biomassa é realizada pela lateral e está é suspensa e queimada, provendo calor pra formação de gás de síntese;
- A mistura de particulado e gás de síntese é separada por um ciclone e o particulado é retornado para a base do reator;
- Opera em temperaturas menores que 900 °C, para evitar a fusão das cinzas.



Leito duplo fluidizado

- Este sistema possui duas câmaras, uma de gaseificação e uma combustão;
- A alimentação de biomassa é realizada na câmara de gaseificação e convertida a gás de síntese livre de nitrogênio através da adição de vapor, aproveitandose do calor provido pela câmara de combustão;
- O carvão é queimado na câmara de combustão, aquecendo as partículas de biomassa acompanhantes;
- Esse material quente é então realimentado na câmara de gaseificação, fornecendo calor indireto para as reações;
- Entre a câmara de combustão e gaseificação, um ciclone retira qualquer gás de síntese gerado;
- Opera em temperaturas menores que 900 °C para evitar a fusão de cinzas e precisa ser pressurizado.




De forma geral pode-se classificar os tipos mais importantes de gaseificadores em leitos fixos e fluidizados.

2.4.1. Leito fixo

Os reatores de leito fixo possuem grande distribuição de temperaturas, incluindo pontos de alta temperatura com fusão de cinzas, baixa capacidade específica, longos períodos de aquecimento e potencial limitado de escalonamento. No entanto possuem altos rendimentos, podem trabalhar com materiais com alto teor de cinzas (WARNECKE, 2000).

Todos os tipos de reatores de leito fixo possuem zonas onde diferentes processos ocorrem, mudando apenas a disposição dessas em função do fluxo do agente oxidante. Tais zonas são (GOSWAMI, 1986):

- Zona de secagem: A biomassa é introduzida pela parte superior do gaseificador e perde umidade devido à transferência de calor proveniente da parte inferior do gaseificador.
- Zona de pirólise: A temperaturas superiores a 250 °C, a pirólise da biomassa acontece. Trata-se de um processo complicado no qual as macromoléculas (celulose, hemicelulose e lignina) são quebradas a carvão e voláteis.

Zona de combustão: Uma zona de combustão ou oxidação é formada na secção onde o ar/oxigênio é alimentado. As reações (1 e 2) de oxidação são altamente exotérmicas e causam um aumento rápido da temperatura até 1100-1500 °C. Além de produzir calor, outra função importante da zona de combustão é oxidar grande parte dos produtos condensáveis a zona de pirólise, no caso de gaseificadores concorrentes (*downdraft*).

○
$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} (+ 393 \text{ MJ/kg mol})$$
 (1)

○
$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)} (+ 242 \text{ MJ/kg mol})$$
 (2)

Zona de redução: Nesta zona o calor sensível dos gases e do carvão é convertido em energia química do gás de síntese através das reações 3, 4, 5, 6 e 7.

○
$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)} (-164,9 \text{ MJ/kg mol})$$
 (3)

○
$$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)} (-122,6 \text{ MJ/kg mol})$$
 (4)

○
$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)} (+ 42,3 \text{ MJ/kg mol})$$
 (5)

○
$$C_{(s)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_{4(g)} (+75 \text{ MJ/kg mol})$$
 (6)

○
$$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(g)} (-42,3 \text{ MJ/kg mol})$$
 (7)

2.4.1.1. Concorrente (*downdraft*)

Reatores concorrentes (*downdraft*) são de fácil operação, baixo custo, produzindo gás de qualidade viável para ser queimado em motores. Esse tipo de reator possui altas taxas de conversão e poucas objeções ambientais, sendo o seu maior problema a incapacidade de operar com materiais de baixa densidade e fofos (CHAWDHURY, 2011).

Conforme a matéria-prima passa por diferentes secções do reator de leito fixo concorrente (*downdraft*), processos físicos, químicos e térmicos vão ocorrendo simultaneamente e/ou em sequência, dependendo das propriedades da matéria-prima e do *design* do gaseificador. A Figura 12 esquematiza as diferentes secções do gaseificador tipo leito fixo concorrente (*downdraft*).



Figura 12 – Diagrama esquemático do gaseificador leito fixo (*downdraft*) (adaptado de CHAWDHURY, 2011).

Neste *design*, conforme ilustrado na Figura 12, a zona de combustão está fixa na entrada de ar e o gás produzido é retirado pela parte inferior. A pirólise ocorre acima da zona de combustão e continua dentro desta, assim uma parte significante do alcatrão formado na pirólise é craqueado. No entanto, para aplicações onde um gás frio e livre de alcatrão é necessário, o uso de um sistema limpeza de gás é imprescindível (LARSON, 1998).

2.4.1.2. Contracorrente (*updraft*)

O *design* mais simples de gaseificador é o tipo leito fixo contracorrente (*updraft*). O ar é injetado na parte inferior do gaseificador e a biomassa entra pelo topo, da onde sofre sequencialmente secagem, pirólise, gaseificação do carvão e combustão do carvão. A combustão libera dióxido de carbono que conduz a gaseificação e a pirólise conforme este viaja para cima através do leito. Gaseificadores leito fixo contracorrente (*updraft*) possuem uma alta eficiência de conversão energética devido à eficiente troca térmica no fluxo contracorrente de gás e biomassa. A condensação do

alcatrão formado é um problema na aplicação onde se necessita do gás refrigerado. A remoção do alcatrão do gás antes da sua utilização pode penalizar significativamente a eficiência do gaseificador, uma vez que o alcatrão contém grande parte da energia da biomassa. Na prática, o uso de gaseificadores contracorrente (*updraft*) é limitado a processos de aquecimento direto, onde a refrigeração do gás não é necessária, como na produção de combustível para queima em caldeiras (LARSON, 1998). A figura 13 ilustra as zonas com compões um reator leito fixo contracorrente.



Figura 13 – Diagrama esquemático do gaseificador leito fixo contracorrente (*updraft*) (adaptado de CHAWDHURY, 2011).

2.4.2. Leito fluidizado

Os reatores de leito fluidizado possuem boas taxas de transferências de massa e calor, consequentemente apresentando boa distribuição de temperatura, alta capacidade específica e rápido aquecimento. Porém, costumam ter um alto teor de paticulados na fase gasosa e enfrentam o dilema de operar com altas temperaturas, gerando bons rendimentos, porém enfrentando a baixa temperatura de fusão das cinzas (WARNECKE, 2000).

2.5. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA PELO MUNDO

O objetivo deste tópico é demonstrar de maneira não exaustiva a utilização do processo de gaseificação de biomassa em diversas regiões do mundo. A seguir estão relatos coletados da literatura que ilustram a aplicabilidade, vantagens e desvantagens da gaseificação em determinadas regiões. Deve-se observar que alguns relatos talvez não retratem a realidade atual devido ao tempo que se passou desde sua elaboração, porém continuam válidos para ilustrar como a gaseificação vem sendo utilizada no mundo.

2.5.1. Gaseificação de biomassa na Ásia

2.5.1.1. China

Para a China, um país continental com fortes tendências agrícolas e abundância de biomassa, a utilização de biomassa na geração de energia é de especial importância. Isso porque essa geração pode contribuir para a diversificação da matriz energética do país, que é predominantemente baseada em carvão mineral, reduzindo os impactos ambientais, provendo energia para regiões carentes e resolvendo problemas enfrentados pela agricultura (ZHOU *et al.*, 2012).

Até agora a china desenvolveu diferentes *designs* e escalas de gaseificadores, incluindo sistemas de geração de pequeno porte baseados em motores a combustão dos gases de gaseificação de alguns kW até 3 MW e sistemas de grande porte de ciclo combinado com capacidade de geração de mais de 5 MW. Os de menor capacidade de geração (menos que 200 kW), com eficiência elétrica em torno dos 15%, adotam principalmente gaseificadores do tipo leito fixo concorrente (*downdraft*), utilizando biomassa em pedaços, produzindo um gás com baixo teor de alcatrões que possibilita o uso de sistemas de purificação simples e eficiente. Os de média capacidade de geração (200-3000 kW), com eficiência elétrica em torno dos 17%, normalmente adotam gaseificadores de leito fluidizado borbulhante ou leito fluidizado circulante com sistemas de purificação mais complexos. Os motores utilizados, tanto nos de pequena quanto nos de média capacidade de geração, são usualmente motores de ciclo diesel, adaptados para gases de baixo poder calorífico. Os sistemas de maior capacidade na

China estão baseados em gaseificação integrada de ciclo combinado (IGCC – *Integrated Gasification Combined Cycle* – Gasificação Integrada de Ciclo Combinado), porém apenas demonstrados em escala piloto. Esse sistema conta com gaseificador de leito circulante, motor adaptado para gases de baixo pode calorífico e um sistema auxiliar de utilização do calor. Dessa maneira o sistema todo gera 5,5 MW com uma eficiência elétrica de 30% (ZHOU *et al.*, 2012).

Embora a geração de energia através da gaseificação de biomassa seja uma tecnologia flexível em escala e com um raio relativamente pequeno para garantir o fornecimento viável de biomassa, a geração de energia na China tende-se a manter baseada no carvão mineral devido às grandes reservas que o país possui (ZHOU *et al.*, 2012).

2.5.1.2. Índia

O objetivo deste relatório foi o de mostrar a situação da geração de energia elétrica por sistemas de gaseificação na Índia. Foi relatado que a gaseificação, como forma de geração de energia elétrica, já é realidade no contexto indiano. No geral, o segmento chave para aplicação da biomassa são as pequenas e médias indústrias, que mostram a gaseificação viável em pequenas escalas de até 2 MWe (elétrico). O estudo mostra que já há uma considerável quantidade de plantas de gaseificação, usando diversas biomassas, e que existe viabilidade econômica na instalação das mesmas. O gaseificador mais comum encontrado na Índia é o do tipo concorrente (*downdraft*) (EAI, 2012).

2.5.2. Gaseificação de biomassa na Europa

2.5.2.1. European Commission, 1998

O objetivo deste relatório foi o de dar um panorama geral do estado da arte da gaseificação de biomassa em toda a União Europeia (Reino Unido, Irlanda, Países Baixos, Bélgica, Dinamarca, Noruega, Itália, Grécia, Espanha, Portugal, França, Áustria, Suíça, Alemanha, Finlândia e Suécia) com especial atenção para:

• A contribuição da biomassa na geração de energia primária;

- As principais tecnologias existentes;
- O panorama da gaseificação de biomassa nos níveis de pesquisa, desenvolvimento, demonstração e uso comercial;
- As necessidades de pesquisa, desenvolvimento e demonstração;
- A avaliação econômica dos custos de investimento, de fornecimento de matéria prima e geração de energia;
- As formas de suporte financeiro e
- As barreiras não técnicas existentes.

Na época, muitos países não desenvolviam nenhuma atividade considerada comercial, com alguns esforços apenas na pesquisa em escala laboratorial ou piloto. Países que se destacavam por já apresentar unidades em escala comercial (sem subsídio público e sem desenvolvimento de atividades de pesquisa) eram: Reino Unido, Itália, Dinamarca, Portugal, Finlândia e Alemanha.

- Reino Unido: Embora na época houvesse muitas iniciativas de pequena, média e até grande escala de geração de energia, devido a incentivos nos preços de venda de energia renovável, todas estavam em escala final de demonstração. Comercialmente falando, não havia nenhum sistema de grande escala de geração. Apenas em pequenas escalas para produção de calor e eletricidade em áreas rurais e, em média escala para, tratamento de resíduos era possível observar sistemas de gaseificação.
- Dinamarca: Do ponto de vista comercial não havia nenhuma planta de gaseificação em operação na época do estudo. Havia apenas uma planta em Harboøre, construída pela Vølund Energy, que havia fornecido calor para a comunidade local. Porém era esperada a geração de energia elétrica a partir de 1997. Esse gaseificador tratava-se de um leito fixo *updraft* de 3,5 MWt (térmico), que produzia muitos alcatrões. Em 2000, após resolver o problema de limpeza do alcatrão, tornou-se possível a instalação de um motor a gás, que produz 768 kWe (elétrico) e está em funcionamento desde então (B&W Vølund, 2014).
- Itália: Na época do estudo, havia duas plantas comerciais em funcionamento e um projeto de uma planta comercial maior em

andamento. Das comercias em operação, a maior contava com dois gaseificadores de leito fluidizado circulante com capacidade de 20 MWt (térmico) cada, gerando 6,7 MWe (elétrico). O menor, de leito fixo, produzia 1,5 MWe. Ambos os gaseificadores trabalhavam com pellets de resíduos sólidos desidratados. O projeto da planta de maior escala, *THERMIE energy farm projetc*, contava com um sistema de gaseificação integrada de ciclo combinado (IGCC), com um gaseificado do tipo leito fluidizado circulante a pressão atmosférica e 41 MWt (térmico) de capacidade.

- Portugal: O levantamento realizado em Portugal mostrou que havia apenas uma planta comercial em operação na PORTUCEL TEJO S.A.. Esta planta produzia calor para o forno de cal e para o secador de biomassa. Seu gaseificador, leito fluidizado circulante com capacidade térmica de 12 MWt (térmico), estava em operação desde 1986. A maior parte do gás produzido (85%) era queimada no forno de cal e o resto no gerador a gás. Esse gaseificador era alimentado por casca de *pinus* que após passarem pelos gases quentes do gerador a gás diminuíam sua umidade de 50% para 10/%. O gás produzido por essa planta possuía 5,7 MJ/Nm³.
- Alemanha: A Alemanha foi o segundo país onde mais se encontraram . plantas de propósitos comerciais, embora a maioria se destinasse ao tratamento de resíduos. Portanto tais plantas possuíam sistemas sofisticados que não se justificariam apenas para a gaseificação de biomassa limpa. A empresa Wamsler possuía gaseificadores concorrente (downdraft) em Monique, de 0,6 e 1,5 MWt (térmico), que produziam gases com poder calorífico entre 5 e 5,4 MJ/Nm³. A empresa HTV Energietechnik AG, suíça, construiu para a empresa de reciclagem Deponie-Wirtschaft Umweltschutztchnik GmbH, um gaseificador concorrente (downdraft) de 4MWt cujo gás rodava um motor, gerando 850 kWe (elétrico). A NOEEL foi responsável pela construção de sistema de gaseificação por fluxo de arraste em Freiberg, onde a biomassa era pirolisada (650 a 750 °C), separada nas três fases e completamente gaseificada a temperaturas de 1400 a 1700 °C. Devido ao oxidante utilizado (oxigênio técnico), o gás produzido possuía um

poder calorífico alto (8 a 12 MJ/Nm³), que era utilizado para aquecer a unidade de pirólise ou ser queimado numa turbina a gás para geração de energia. Esse gás também era viável para a produção de metanol ou outros químicos. Essa planta contava com uma capacidade de 130 MWt juntamente com outra demonstrativa de 3 MWt. Em Fürth, a empresa Siemens AG instalou um pirolisador de tambor rotativo para tratamento de resíduos com capacidade de gerar mais 12MWe em turbina a vapor e 51,3 MWt.

Finlândia: Sem dúvida a Finlândia foi o país onde mais se encontraram plantas comerciais em todo o levantamento feito por este estudo. A maioria das plantas se destinando ao aquecimento de distritos com capacidades térmica de 1,5 a 6,4 MWt (térmico), gerados por gaseificadores concorrentes (*downdraft*), utilizando turfa. Plantas de maior capacidade (15 a 35 MWt) foram descritas com gaseificadores do tipo leito fluidizado circulante para utilização do gás em fornos de cal.

2.5.2.2. Relatórios da IEA Bioenergy Task 33

A Task 33 da IEA (*International Energy Agency* – Agência Internacional de Energia) é um grupo de trabalho internacional de especialistas que objetiva promover a comercialização de processos térmicos de gaseificação de biomassa que sejam eficientes, ambiental e economicamente lucrativos. Os países europeus que possuem relatórios disponíveis são:

 Áustria: A Tabela 16, a seguir, mostra alguns dos sistemas de gaseificação implementados nos últimos anos, juntamente com o tipo de tecnologia aplicada, localização, capacidade de geração de energia térmica e/ou elétrica e o *status* que se encontrava durante a elaboração do relatório.

Localização	Tipo de tecnologia	Capacidade	Status
Guessing	FICFB	8 MWt e 2 MWe	Em operação
Oberwart	FICFB	8,5 MWt e 2,7 MWe	Em operação
Villach	FICFB	15 MWt e 3,7 MWe	Em comissionamento
Klagenfurt	FICFB	25 MWt e 5,5 MWe	Projeto de engenharia
Ulm, DE	FICFB	15 MWt e 5,3 MWe	Em comissionamento
Ruden	Leito fixo	450 kWt e 300 kWe	Em operação
Eberndorf	Leito fixo	650 kWt e 310 kWe	Em operação
Neumarkt	Leito fixo	582 kWt e 240 kWe	Em operação
Sulzbach-laufen, DE	Leito fixo	280 kWt e 130 kWe	Em operação
Neukirchen	Leito fixo	300 kWt e 300 kWe	Em operação
Konstanz, DE	Leito fixo	300 kWt e 150 kWe	Em operação

Tabela 4 – Gaseificação de biomassa na Áustria e arredores. Leito fluidizado de circulação interna rápida (FICFB). Todos os sistemas são alimentados com cavacos de madeira (adaptado de RAUCH & HRBEK, 2012).

- Finlândia: A Finlândia lidera, dentro dos países desenvolvidos, o uso de biomassa como fonte de energia primária (19%). Duas implementações de grande porte são as plantas de Lahti e de Varkaus. A planta de gaseificação Kymijärvi fornece 240 MWt (térmico) e 167 MWe (elétrico) para a cidade de Lahti. Contando com um gaseificador de leito fluidizado circulante, com capacidade de 60 MWt (40-90 MWt dependendo do combustível), alimentado resíduos de madeira e nenhum tratamento do gás produzido, essa planta faz a queima do gás com carvão mineral. Já a planta de Varkaus é trata-se de um sistema de reciclagem de alumínio contido em embalagens. Essa planta conta com um gaseificador de 50 MWt de capacidade, produzindo uma quantidade de 2500 toneladas de alumínio por ano (HANNULA, 2008).
- Itália: Durante o ano de 2011, 20 novas plantas solicitaram qualificação a GSE (Gestora do Serviço Elétrico), totalizando 20 MWe (elétrico) (MOLINO, 2012). A Tabela 5, a seguir, mostra alguns dos sistemas de gaseificação implementados nos últimos anos, localização, capacidade de geração de energia térmica e/ou elétrica e o *status* que se encontrava durante a elaboração do relatório.

Localização	Fornecedor	Capacidade	Status
Belluno (BL)	Caema/Rivira	1 MWe	Alimentação com madeira
Denuilo (DL)	GAS-1000	1 101 00 C	Annientação com mateira
Denome (DA)	Caema/Rivira	1 1 1 1 1 1 2	
Parama (PA)	GAS-1000	1 Mwe	Alimentação com kenai
Gradesco Pieve (CR)	Agroenergia	960 kWe	Alimentado com biomassa picada
Alessandria (AL)	-	640 kWe	Alimentado com biomassa florestal
Vigevano (PV)	Modello GAS-500	500 kWe	Alimentado com madeira
Caluso (TO)	Autogas Nord	500 kWe	Alimentado com resíduos de biomassa
Oltrepo Pavese (PV)	Bio&Watt	300 kWe	-
Castel San Pietro (BO)	Bio&Watt	250 kWe	Alimentado com biomassa florestal
Orzinuovi (BS)	Bio&Watt	250 kWe	Alimentado com biomassa florestal
Rossano (CS)	Guascor	4,2 MWe	Planta comercial
Castel D'Aiano (BO)	Stirling	35 kWe	Planta comercial
Pomarico (MT)	Bio&Watt	300 kWe	Planta comercial
Quingentole (MN)	Caema	70 kWe	Planta comercial

Tabela 5 – Gaseificação de biomassa na Itália (adaptado de MOLINO, 2012).

Alemanha: Considerando energia primária utilizada, as energias renováveis representam 10,1% do total utilizado na Alemanha (KOLB, 2011). A Tabela 6, a seguir, mostra alguns dos sistemas de gaseificação implementados nos últimos anos, juntamente com a tecnologia utilizada, localização, capacidade de geração de energia térmica e/ou elétrica e o *status* que se encontrava durante a elaboração do relatório.

Tabela 6 – Gaseificação de biomassa na Alemanha (adaptado de KOLB, 2011).

Localização	Tecnologia	Capacidade	Status
Freiberg	Fluxo de arraste	45 MWt	Em comissionamento
KIT Karlsruhe	Fluxo de araste	5 MWt	Início previsto de operação: 2012
Pfafen-hofen	Leito fluidizado	0,5 MWt	Planta piloto para gás de síntese
Neufahrnbei Freis-ing	Leito fluidizado	0,5 MWt	-
Clausthal-Zellerfeld	Leito fluidizado	0,4 MWt	-
Neu-Ulm	Leito fluidizado	15 MWt e 4 MWe	Em construção
Großen-hain/Naundorf	Leito fluidizado	21 MWt e 6 MWe	Projeto
Herten	Leito móvel dirigido	13 MWt	Planta de demonstração
Pfalzfeld	Leito fixo	1 MWe	-

- Países Baixos: O relatório apresentado mostra um diversificado número de empresas atuando com sistemas de gaseificação para uma região pequena como a Holanda. Sendo as principais em geração e volume de biomassa processado as duas a seguir. A empresa Essent/RWE opera um gaseificador de madeira ligado a uma usina termoelétrica a carvão mineral de 600 MWe com 42% de eficiência energética. A empresa NUON/Vattenfall opera um sistema integrado de gaseificação de ciclo combinado a carvão mineral, com capacidade de 253 MWe, eficiência elétrica de 43%, trabalhando com 10% co-gaseificação de pó-de-serra (VAN DER DRIFT, 2013).
- Noruega: A Tabela 7, a seguir, mostra alguns dos sistemas de gaseificação implementados nos últimos anos, juntamente com a tecnologia utilizada, localização, capacidade de geração de energia térmica e/ou elétrica e o *status* que se encontrava durante a elaboração do relatório.

Tabela 7-	Gaseificação	de biomassa na	Noruega (ad	laptado de	KHALIL,	2012)
			0 \	1		

Localização	Tipo de tecnologia	Capacidade	Status
Ranheim	Gaseificação/combustão	25 GWht/ano	Em operação
Averøy	Gaseificação/combustão	69 GWht/ano	Em operação
Hurum	Gaseificação/combustão	105 GWht/ano	Em operação
Forus	Gaseificação/combustão	105 GWht/ano	Em operação
Sarpsborg	Gaseificação/combustão	210 GWht/ano	Em operação
Sarpsborg	Gaseificação/combustão	256 GWht/ano	Em operação

 Suécia: A Tabela 8, a seguir, mostra alguns dos sistemas de gaseificação implementados nos últimos anos, juntamente com a tecnologia utilizada, localização, capacidade de geração de energia térmica e/ou elétrica e o *status* que se encontrava durante a elaboração do relatório.

Localização	Tipo de tecnologia	Capacidade	Status
Vilhemina	Contracorrente	5 MWt	Em operação
Norrsundet	Leito fluidizado circulante	25 MWt	Em operação
Karlsborg	Leito fluidizado circulante	25 MWt	Operação parada
Värö	Leito fluidizado circulante	35 MWt	Em operação
Värnamo	Leito fluidizado circulante	18 MWt	-
Frövifors	Fluxo de arraste	4 MWt	Operação parada
Pirea	Fluxo de arraste	1 MWt	Em operação
Värnamo	Leito fluidizado circulante	18 MWt	Projeto

Tabela 8 – Gaseificação de biomassa na Noruega (adaptado de WALDHEIM, 2012).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Biomassa

Foram utilizadas amostras de três espécies de eucalipto: *Eucalyptus urophylla, Eucalyptus grandis e Eucalyptus urograndis*. Foram utilizadas 4 árvores de cada espécie, todas com 5 anos de idade e fornecidas pela Embrapa Agroenergia na forma de cavacos, tendo como origem a região de Ponta Porã e Dourados (Mato Grosso do Sul).

3.1.2. Gaseificador

Foi utilizado um gaseificador contracorrente (*updraft*) com as seguintes dimensões:

- Altura do leito: 45 cm
- Diâmetro do leito: 14 cm
- Capacidade aproximada: 7 L

A Figura 14, a seguir, ilustra o reator e seus principais componentes.





3.2. MÉTODOS

3.2.1. Preparo da biomassa

Para a análise imediata, análise elementar e a determinação do poder calorífico superior foram utilizadas amostras processadas em moinho de facas Fortinox FT-60 tipo Wiley e com tamanho de partícula menor que 2 mm de diâmetro. Para a gaseificação da biomassa foram utilizadas amostras processadas no triturador de resíduos Lippel TMF 3280 e com tamanho de partícula menor que 10 mm de diâmetro. A Figura 15 a seguir ilustra o aspecto da biomassa após o processamento.



Figura 15 – Da esquerda para direita: amostra em forma de cavaco; amostras trituradas, menores que 10 mm; amostras moídas, menores que 2 mm.

3.2.2. Determinação da densidade aparente do material a ser gaseificado

A determinação da densidade aparente foi realizada pelo volume ocupado dentro de um béquer por uma determinada massa de material (menor que 10 mm), seca e assentada por vibração. A seguir descrevesse o procedimento realizado:

- 1) Preenchimento de um béquer de 250 ml com a amostra (menor que 10 mm);
- 2) Secagem e assentamento por vibração durante 4 horas;
- 3) Aferição do volume ocupado e mensuração da massa seca.

3.2.3. Poder calorífico superior

Foram pastilhadas entre 0,25 g e 0,35 g de material (menor que 2 mm, como dito anteriormente) em triplicatas de cada amostra de cada espécie, totalizando 36 pastilhas. Todas as pastilhas foram e secas a 105 °C durante uma noite. Em seguida suas massas secas foram determinadas em balança analítica com quatro casas decimais.

Todas as pastilhas foram analisadas no calorímetro AC600 LECO, de acordo com o seguinte procedimento:

- 1) Limpeza do vaso de combustão;
- 2) Amarração do pavio de ignição;
- 3) Posicionamento do cadinho com a pastilha no vaso de combustão e fechamento;
- 4) Pressurização com oxigênio do vaso de combustão;
- 5) Verificação de vazamentos;
- 6) Inserção do vaso no equipamento e início da análise.

Mais detalhes sobre a metodologia de determinação de poder calorífico superior encontram-se no apêndice I-A, secção 1.

3.2.4. Análise imediata

Para a determinação da umidade, teor de voláteis, teor de carbono fixo e teor de cinzas das amostras, a análise imediata foi realizada com aproximadamente 1 g de material (menor que 2 mm, como dito anteriormente) no analisador termogravimétrico TGA701 LECO, de acordo com o método MVA (ASTM D5142):

- Umidade: 107 °C; com atmosfera de N₂; até a estabilidade da massa.
- Voláteis: 950 °C; com atmosfera de N₂; durante 40 minutos.
- Carbono fixo: 750 °C; com atmosfera O₂; até a estabilidade da massa.
- Cinzas: por diferença de massa inicial e final.

Mais detalhes sobre a metodologia de análise imediata encontram-se no apêndice I-A, secção 2.

3.2.5. Análise elementar

Para a determinação da composição elementar (átomos) em termos de C (carbono), H (hidrogênio), N (nitrogênio e O (oxigênio) realiza-se a análise elementar. Para a realização da análise elementar alíquotas das amostras (menor que 2 mm, como dito anteriormente) foram secas a 105 °C durante uma noite. De 2 a 3 mg de cada amostra, em triplicada, foram pesados na balança analítica AD-6 Autobalance PerkinElmer dentro de cadinhos de estanho, que foram então dobrados. A seguir, esses cadinhos foram inseridos no analisador CHNS/O PE2400 Series II PerkinElmer juntamente com os dados de massa de cada amostra.

Mais detalhes sobre a metodologia de análise elementar encontram-se no apêndice I-A, secção 3.

3.2.6. Gaseificação contracorrente (updraft)

Para a realização do processo de gaseificação *updraft* foram utilizados 1,100 kg de biomassa (menor que 10 mm, como dito anteriormente) para cada experimento, sendo que 0,100 kg foram utilizados para iniciar (acender) o gaseificador.

Foram realizados 22 experimentos, 11 com E. urophylla e 11 E.urograndis.

Cada experimento contou com as seguintes etapas:

- 1) Adição de 10 cm de argila expandida;
- 2) Início do processo no gaseificador com 0,100 kg biomassa em combustão;
- 3) Abertura da válvula de injeção de ar até a vazão definida;
- 4) Inserção de 1,000 kg de biomassa no gaseificador;
- 5) Inserção do peso metálico;
- 6) Fechamento da parte superior do reator;
- 7) Verificação e registro da vazão de ar durante todo o experimento;
- 8) Queima do gás na exaustão durante todo o experimento;
- Retirada de uma amostra do gás de exaustão após 5 minutos do início do processo com vazão entre 0,1 e 0,2 m³/h de ar.

3.2.7. Análise da composição do gás

A análise dos gases foi realizada no equipamento Shimadzu CG-17, com coluna Carboxen 1010 Plot, argônio como gás de arraste e detector de condutividade térmica (TCD). Os parâmetros da metodologia utilizada foram os seguintes:

- Injetor: 200° C, splitless;
- Pressão: 15 kPa;
- Vazão total: 30 ml/min;
- Vazão na coluna: 2,47 ml/min;
- Coluna: Carboxen 1010 Plot, 30 m por 0,53 mm, 45 °C isotérmico por 60 min;
- Detector TCD: 230° C, 60 mA e polaridade negativa;
- Gás de arraste: argônio, pureza 4,8.

Para a determinação da concentração (volume/volume), foram elaboradas curvas padrões lineares através da diluição de um volume determinado do gás em questão em nitrogênio puro dentro de uma seringa de cromatografia. A correlação realizada foi entre a altura do pico e a concentração do gás. As equações e coeficientes de regressão linear R² (fornecidos pelo software Microsoft Excel 2010), assim como as faixas de concentrações utilizadas foram as seguintes:

- H₂:
 - Faixa de linearidade: entre 5% e 25%;
 - Equação: y = 1966,9*x + 7018,8;
 - x representa a altura do pico;
 - y representa a concentração volumétrica do gás;
 - \circ R² = 0,9963.
- CO:
 - Faixa de linearidade: entre 5% e 20%;
 - Equação: y = 264,39*x + 729,1;
 - x representa a altura do pico;
 - y representa a concentração volumétrica do gás;
 - $\circ R^2 = 0,9990$

- CO₂:
 - Faixa de linearidade: entre 5% e 15%;
 - Equação: y = 88,296*x + 166,5;
 - x representa a altura do pico;
 - y representa a concentração volumétrica do gás;
 - $\circ R^2 = 0,9808$

Mais detalhes sobre a metodologia de cromatografia gasosa encontram-se no apêndice I-B, secção 1.

3.2.8. Tratamento estatístico de dados

Todos os dados obtidos, com exceção das análises da composição do gás, foram tratados estatisticamente no suplemento livre Action do software Microsoft Excel 2010.

O teste de Tukey para análise de variância, verificando diferenças significativas, foi utilizado com um nível de significância (alfa) de 5% para todas as análises estatísticas realizadas, com exceção das análises da composição do gás. Para isso sabe-se de antemão que as variáveis analisadas são independentes e possuem distribuição normal.

Os dados de composição do gás foram apenas agrupados em faixas de concentrações, de maneira a se visualizar os níveis de concentração possíveis de serem alcançados. Optou-se por isso, pois seria necessário um volume de análises muito superior ao realizado, num tempo menor para se traçar um perfil real do processo. Na metodologia utilizada, o tempo de análise de composição do gás foi de aproximadamente 1 hora por amostra.

Mais detalhes sobre o teste de Tukey encontram-se no apêndice I-B, secção 2.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. PODER CALORÍFICO SUPERIOR

4.1.1. Dados brutos

As análises das amostras de biomassa de madeira, realizadas em triplicatas, das três espécies de eucalipto (*E. urophylla*, *E. grandis* e *E. urograndis*) geraram os seguintes dados de poder calorífico superior apresentados na Tabela 9 em termos de base seca.

Tabela 9 – Poder calorífico superior (base seca) de cada replicata de cada amostra de cada espécie. A -*Eucalyptus urophylla*; B - *Eucalyptus grandis*; C - *Eucalyptus urograndis*. Análises com o mesmo código de amostra são referentes às triplicatas.

Amostra	P.C.S. (MJ/Kg)	Amostra	P.C.S. (MJ/Kg)	Amostra	P.C.S. (MJ/Kg)
A1	19,5000	B5	19,1562	C5	19,0360
A1	19,2559	B5	19,0441	C5	19,0976
A1	19,4114	B5	19,1438	C5	18,8321
A2	18,8903	B6	19,2728	C6	19,0510
A2	19,1001	B6	19,1812	C6	19,1033
A2	19,4768	B6	19,1342	C6	19,0529
A3	19,2738	B7	19,3540	C7	12,354*
A3	18,9963	B7	13,644*	C7	18,9167
A3	19,1360	B7	19,2580	C7	18,7987
A4	19,4193	B8	19,2553	C8	18,8955
A4	19,3552	B8	19,2706	C8	18,8377
A4	19,3472	B8	19,1326	C8	18,8036

*Análise ignorada por não ter havido queima completa do material.

4.1.2. Tratamento estatístico

O teste de Tukey para comparação de replicatas da mesma amostra revelou não haver diferença significativa entre as replicatas de cada espécie. O teste de Tukey para comparação de espécies revelou não haver diferença significativa em relação ao poder calorífico superior (em base seca) entre as espécies *E. urophylla* (19,264 \pm 0,195 MJ/kg) e *E. grandis* (19,200 \pm 0,089 MJ/kg), havendo apenas diferença significativa entre a espécie *E. urograndis* (18,948 \pm 0,122 MJ/kg) e as demais. As Figuras 16 a 19, a seguir, ilustram essas informações considerando um intervalo de confiança de 95%



Figura 16 – Diferenças significativas, ou não, entre PCS das replicatas da espécie *E. urophylla*. A1, A2, A3 e A4 representam cada uma das árvores da espécie.



Figura 17 – Diferenças significativas, ou não, entre PCS das replicatas da espécie *E. grandis*. B5, B6, B7 e B8 representam cada uma das árvores da espécie.

4.1.3. Discussão

Com os resultados estatísticos obtidos é possível afirmar que o conteúdo energético para fins de gaseificação não difere entre as espécies *E. grandis* e *E. urophylla*. Portanto, os experimentos de gaseificação de uma ou outra espécie deveriam ser equivalentes, em termos energéticos, corroborando à não necessidade da realização de ambos. Há diferença estatisticamente significativa apenas entre a espécie *E. urograndis* e as demais.



Figura 18 – Diferenças significativas, ou não, entre PCS das replicatas da espécie *E. urograndis.* C5, C6, C7 e C8 representam cada uma das árvores da espécie.



Figura 19 – Diferenças significativas, ou não, entre PCS das espécies A – *E. urophylla*, B – *E. grandis* e C – *E. urograndis*.

A comparação dos valores poder calorífico superior (base seca) encontrados para *E. urophylla*, *E. grandis* e *E. urograndis* são muito próximos aos descritos na literatura para as mesmas espécies como ilustra a Tabela 10 a seguir.

Tabela 10 – Comparação do poder calorífico superior (base seca) medido com a literatura. ¹PROTÁSIO *et al.* (2010), ²JENKINS *et al.* (2005) e ³MOREIRA *et al.* (2012).

Espécie	Poder Calorífico Superior medido (MJ/kg)	Poder Calorífico Superior Referência (MJ/kg)
E. urophylla ¹	$19,264 \pm 0,195 \text{ MJ/kg}$	19,130
E. grandis ²	$19,200 \pm 0,089 \text{ MJ/kg}$	19,350
E. urograndis ³	$18,948 \pm 0,122 \text{ MJ/kg}$	18,924

4.2. ANÁLISE IMEDIATA

4.2.1. Dados brutos

As análises das amostras de biomassa de madeira, realizadas em triplicadas, das três espécies de eucalipto (*E. urophylla*, *E. grandis* e *E. urograndis*) geraram os seguintes dados apresentados na Tabela 11 em termos de base seca, com exceção da umidade que é representado em relação ao material úmido. Tabela 11 – Percentagem mássica dos teores de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo (as três últimas representadas em base seca) medidos em cada replicata de cada amostra de cada espécie. A - *Eucalyptus urophylla*; B - *Eucalyptus grandis*; C - *Eucalyptus urograndis*. Análises com o mesmo código de amostra são referentes às triplicatas.

Amostra	Umidade %	Voláteis (base seca) %	Cinzas (base seca) %	Carbono Fixo (base seca) %
A1	11,99	87,91	0,37	11,73
A1	11,95	87,39	0,32	12,29
A1	11,95	87,31	0,40	12,29
A2	11,80	88,91	0,37	10,72
A2	11,77	87,76	0,43	11,81
A2	11,76	88,07	0,41	11,51
A3	10,69	87,37	0,84	11,80
A3	10,66	86,79	0,94	12,27
A3	10,66	86,91	0,96	12,13
A4	10,70	88,41	0,40	11,19
A4	10,67	87,43	0,40	12,17
A4	10,68	88,27	0,48	11,26
B5	9,49	88,30	0,31	11,39
B5	9,49	87,92	0,30	11,79
B5	9,48	88,70	0,31	10,99
B6	10,38	89,36	0,39	10,24
B6	10,40	88,02	0,42	11,57
B6	10,40	89,02	0,33	10,65
B7	11,36	88,28	0,33	11,39
B7	11,34	88,59	0,43	10,98
B7	11,31	87,73	0,40	11,87
B 8	10,15	87,71	0,41	11,88
B8	10,14	88,74	0,41	10,85
B8	10,11	89,33	0,45	10,23
C5	10,71	88,67	0,44	10,89
C5	10,72	88,30	0,40	11,31
C5	10,71	88,63	0,38	10,99
C6	10,03	88,63	0,54	10,83
C6	10,06	88,47	0,56	10,97
C6	10,04	88,27	0,51	11,21
C7	10,66	88,07	0,45	11,47
C7	10,64	88,06	0,52	11,42
C7	10,63	87,93	0,40	11,67
C8	11,29	89,19	0,44	10,37
C8	11,31	90,19	0,37	9,44
C8	11,28	89,49	0,51	10,00

4.2.2. Tratamento estatístico

O teste de Tukey para comparação de replicatas da mesma espécie revelou haver diferença significativa (caracterizando grupos diferentes) entre as seguintes replicatas:

- A3 (*E. urophylla*): Difere no teor de cinzas em relação às demais amostras da mesma espécie;
- C8 (*E. urograndis*): Difere no teor de voláteis e carbono fixo em relação às demais amostras da mesma espécie.

O teste de Tukey para comparação de espécies, não considerando as triplicatas A3 e C8, revelou:

- Não haver diferença significativa entre as médias dos teores de voláteis
 (V) e carbono fixo (CF) de todas as espécies;
- Haver diferença significativa apenas entre a média do teor de cinzas (Cz) da espécie *E. urograndis* em relação as demais;
- Resumo dos teores, em base seca, de V, CF e Cz das espécies:
 - *E. urophylla* (V: 87,34 ± 0,53%; Cz: 0,40% ± 0,04%; CF: 11,66% ± 0,54%);
 - *E. grandis* (V: 88,48% ± 0,58%; Cz: 0,37% ± 0,05%; CF: 11,15% ± 0,59%);
 - E. urograndis (V: 88,34% ± 0,28%; Cz: 0,47% ± 0,07%; CF: 11,20% ± 0,29%).

As Figuras 21 a 23, a seguir, ilustram essas informações considerando um intervalo de confiança de 95%.



Figura 20 – Diferença entre médias das triplicatas (A1, A2, A3 e A4) do teor de voláteis, cinzas e carbono fixo (respectivamente) de cada amostra da espécie *E. urophylla*.



Figura 21 – Diferença entre médias das triplicatas (B5, B6, B7 e B8) do teor de voláteis, cinzas e carbono fixo (respectivamente) de cada amostra da espécie E. grandis.



Figura 22 – Diferença entre médias das triplicatas (C5, C6, C7 e C8) do teor de voláteis, cinzas e carbono fixo (respectivamente) de cada amostra da espécie E. urograndis.



Figura 23 – Diferença entre médias do teor de voláteis, cinzas e carbono fixo (respectivamente) de cada espécie. A – E. urophylla, B – E. grandis e C – E. urograndis.

4.2.3. Cálculo do poder calorífico

Uma vez que o PCS é uma dos dados mais importantes para dimensionamentos e modelagens de processos de conversão térmica, foram comparados os PCS obtidos na bomba calorimétrica e os calculados através de modelos da literatura (apêndice 1-A, secção 2-a) com parâmetros obtidos na análise imediata em base seca. A Tabela 12 a seguir ilustra essa comparação.

Espécie	PCS calculado (MJ/kg)	PCS medido (MJ/kg)
De		0.0070.7
PC	CS = 0,3536CF + 0,1559V - (PARIKH et al., 200)	– 0,0078Cz)5)
E. urophylla	$17,734 \pm 0,280$	$19,264 \pm 0,195$
E. grandis	$17,\!828 \pm 0,\!299$	$19,200 \pm 0,089$
E. urograndis	$17,666 \pm 0,335$	$18,\!948 \pm 0,\!122$
DCS -	$76.56 - 1.2(V + C_{7}) + 7.02$	$\times 10^{-2} (V + C_{7})^{2}$
PCS =	(KUCUKBAYRAK et al.)	×10-3(v+Cz) ., 1991)
E. urophylla	$16,552 \pm 1,133$	$19,264 \pm 0,195$
E. grandis	$16,\!586 \pm 0,\!825$	$19,200 \pm 0,089$
E. urograndis	$16,539 \pm 0,956$	$18,\!948 \pm 0,\!122$
	PCS = 354,3CF + 17((CORDERO <i>et al.</i> , 20),8V 001)
E. urophylla	$19,063 \pm 0,288$	19,264 ± 0,195
E. grandis	$19,147 \pm 0,307$	$19,200 \pm 0,089$
E. urograndis	$18,998 \pm 0,345$	$18,948 \pm 0,122$
	PCS = 0.106CE + 14	110
	PCS = 0,190CF + 14, (DEMIRBAS, 1997)	7)
E. urophylla	$16,304 \pm 0,100$	$19,264 \pm 0,195$
E. grandis	$16,424 \pm 0,116$	$19,200 \pm 0,089$
E. urograndis	$16,\!251 \pm 0,\!128$	$18,\!948 \pm 0,\!122$
DCC	10014.00 + 212.2T and	$\mathbf{T} = (\mathbf{CE} + \mathbf{V})$
PCS =	= 10814,08 + 515,51 onde (JIMENEZ <i>et al.</i> , 19	(CF + V) 91)
E. urophylla	$20,400 \pm 0,357$	$19,264 \pm 0,195$
E. grandis	$20,350 \pm 0,366$	$19,200 \pm 0,089$
E. urograndis	$20,372 \pm 0,413$	$18,\!948 \pm 0,\!122$

Tabela 12 – Poder calorífico	superior (PSC)	calculado e medido.
------------------------------	----------------	---------------------

4.2.4. Discussão

As replicatas A3 e C8 não foram consideradas no teste de Tukey para comparação das espécies, pois a hipótese nula (de igualdade) entre as replicatas da mesma espécie foi negada pelo teste de Tukey, ou seja, elas foram classificadas como um grupo diferente das outras amostras da mesma espécie.

Através dos resultados estatísticos do teste de Tukey de comparação de espécies foi possível dizer que não haverá diferença significativa na formação de condensáveis (alcatrões) durante a gaseificação entre as três espécies, mantendo-se as condições de contorno (parâmetros de processo e umidade inicial da amostra) semelhantes, devido à semelhança no teor de voláteis das três espécies. Mantendo-se as mesmas condições de contorno foi possível também prever não haver diferença no rendimento de gás devido à semelhança no teor de carbono fixo.

Os teores de voláteis, carbono fixo e cinzas, todos em base seca, encontrados para *E. urophylla* e *E. grandis* são próximos aos descritos por PROTÁSIO *et al.* (2013) para amostras de 6 anos de *E. urophylla* e BRITO *et al.* (1978) para amostras de 4 anos de *E. grandis.* Não foram encontrados na literatura dados da análise imediata para madeira de *E. urograndis.* A Tabela 13 a seguir ilustra os resultados e a comparação com a literatura.

Espécie		Medido			Literatura	
	Voláteis	Carbono fixo	Cinzas	Voláteis	Carbono fixo	Cinzas
E unonhullal	87,34% ±	11,66% ±	0,40% \pm	85,7% ±	14,0% ±	0.20/ + 0.020/
E. urophylla ¹	0,53%	0,54%	0,04%	0,47%	0,47%	0,3% ± 0,03%
E. grandis²	$88,48\% \pm 0,58\%$	$11,15\% \pm 0,59\%$	$0,37\% \pm 0,05\%$	89,9% ± N.D.*	9,6% ± N.D.*	0,31% ± N.D.*
E. urograndis	$88,34\% \pm 0,28\%$	11,20% ± 0,29%	$0,47\% \pm 0,07\%$	N.E.**	N.E.**	N.E.**

Tabela 13 – Comparação dos dados da análise imediata e os da literatura, ambos em base seca. ¹PROTÁSIO *et al.* (2013) e ²BRITO *et al.* (1978).

* Valor não divulgado (N.D). ** Valor não encontrado (N.E).

Por fim, observou-se uma grande similaridade entre os valores de poder calorífico superior calculados pelo modelo de CORDERO *et al.*, 2001, através dos dados da análise imediata (em base seca), com os valores de poder calorífico superior obtidos em bomba colorimétrica (em base seca).

4.3. ANÁLISE ELEMENTAR

4.3.1. Dados brutos

As análises das amostras de biomassa de madeira, realizadas em triplicatas, das três espécies de eucalipto (*E. urophylla*, *E. grandis* e *E. urograndis*) geraram os seguintes dados apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Análise elementar para carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N). A - *Eucalyptus urophylla*; B - *Eucalyptus grandis*; C - *Eucalyptus urograndis*. Análises com o mesmo código de amostra são referentes às triplicatas.

	C (%)	H (%)	N (%)		C (%)	H (%)	N (%)			C (%)	H (%)	N (%)
A1	47,36	6,30	0,08	B5	47,83	6,17	0,11	-	C5	47,67	6,35	0,14
A1	47,39	6,35	0,10	B5	46,42	6,18	0,11		C5	47,02	6,36	0,13
A1	46,82	6,36	0,09	B5	45,82	6,14	0,10		C5	46,58	6,39	0,13
A2	47,74	6,32	0,08	B6	47,78	6,34	0,10		C6	47,60	6,39	0,07
A2	47,38	6,31	0,08	B6	45,74	6,08	0,12		C6	47,12	6,38	0,03
A2	46,88	6,24	0,08	B6	46,34	6,32	0,10		C6	46,61	6,32	0,07
A3	46,85	6,10	0,10	B7	47,92	6,32	0,04		C7	48,10	6,42	0,08
A3	47,38	6,32	0,10	B7	47,87	6,41	0,05		C7	47,89	6,38	0,02
A3	46,62	6,28	0,11	B7	47,27	6,25	0,04		C7	47,26	6,41	0,04
A4	47,38	6,13	0,09	B8	47,52	6,38	0,10		C8	47,48	6,36	0,10
A4	47,43	6,31	0,07	B8	46,78	6,31	0,13		C8	46,72	6,27	0,12
A4	47,13	6,24	0,08	B8	46,89	6,29	0,11		C8	45,99	6,31	0,11

4.3.2. Tratamento estatístico

O teste de Tukey para comparação de replicatas da mesma espécie revelou haver diferença significativa (caracterizando grupos diferentes) apenas no teor de nitrogênio de algumas replicatas. Porém, devido ao baixíssimo teor de nitrogênio das amostras, que se aproximou da resolução do equipamento (0,03%), optou-se pela não utilização do teor de nitrogênio como critério de segregação.

O teste de Tukey para comparação de espécies revelou haver diferença significativa apenas no o teor de hidrogênio entre a espécie *E. urograndis* e as demais.

As Figuras 24 a 27, a seguir, ilustram essas informações considerando um intervalo de confiança de 95%.



Figura 24 – Diferenças significativas, ou não, entre as médias das trplicatas (A1, A2, A3 e A4) da espécie *E. urophylla*. Da esquerda para direita C, H e N.



Figura 25 – Diferenças significativas, ou não, entre as médias das triplicatas (B5, B6, B7 e B8) da espécie *E. grandis*. Da esquerda para direita C, H e N.



Figura 26 – Diferenças significativas, ou não, entre médias das triplicatas (C5, C6, C7 e C8) da espécie *E. urograndis*. Da esquerda para direita C, H e N.



Figura 27 – Diferenças significativas, ou não, entre a média das espécies E. urophylla, E. grandis e E. urograndis. Da esquerda para direita C, H e N.

4.3.3. Cálculo do teor de oxigênio

O teor de oxigênio foi calculado através da equação: 0% = 100% - C% - H% - N% - S% - Cz%. Onde C, H, N, S e Cz correspondem respectivamente às médias por espécies do teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre (provenientes da análise elementar) e cinzas (provenientes da análise imediata). O teor de enxofre foi admitido como nulo, ou 0%. A Tabela 15, a seguir, mostra o valor calculado para cada espécie.

Tabela 15 – Teor de oxigênio calculado por diferença: O%=100% - C% - H% - N% - Cz%.

Espécie	Teor de oxigênio
E. urophylla	$45,98\% \pm 0,44\%$
E. grandis	$46{,}30\%\pm0{,}82\%$
E. urograndis	$45{,}97\% \pm 0{,}65\%$

4.3.4. Cálculo do poder calorífico

Uma vez que o PCS é uma dos dados mais importantes para dimensionamentos e modelagens de processos de conversão térmica, foram comparados os poderes caloríficos superiores obtidos na bomba calorimétrica e os calculados através de modelos da literatura (apêndice 1-A, secção 3-a) com parâmetros obtidos na análise elementar em base seca. A Tabela 16, a seguir, ilustra essa comparação.

Espécie	PCS calculado (MJ/kg)	PCS medido (MJ/kg)
PCS = 0,3491C +	+ 1,1783H + 0,1005S - 0,0103 (CHANNIWALA <i>et al.</i> ,	340 – 0,0151N – 0,0211Cz 2002)
E. urophylla	$19,203 \pm 0,260$	$19,264 \pm 0,195$
E. grandis	$19,008 \pm 0,486$	$19,200 \pm 0,089$
E. urograndis	19,226 ± 0,336	$18,948 \pm 0,122$
PCS = 3,5	55C ² - 232C – 2230H + 51,2C (FRIEDL <i>et al.</i> , 2002	CH + 131N + 20600 2)
E. urophylla	$18,742 \pm 0,263$	$19,264 \pm 0,195$
E. grandis	$18,\!670\pm0,\!424$	$19,200 \pm 0,089$
E. urograndis	$18,776 \pm 0,249$	$18,948 \pm 0,122$
	PCS = 0,2949C + 0,82: (CHUN-YANG YIN , 2	50H 011)
E. urophylla	$19,094 \pm 0,166$	$19,264 \pm 0,195$
E. grandis	$19,040 \pm 0,320$	$19,200 \pm 0,089$
E. urograndis	19,181 ± 0,218	$18,948 \pm 0,122$
PCS	S = -1,3675 + 0,3137C + 0,700 (SHENG <i>et al.</i> , 2002	09H + 0,0318° 2)
E. urophylla	$19,\!298 \pm 0,\!176$	$19,264 \pm 0,195$
E. grandis	$19,251 \pm 0,349$	$19,200 \pm 0,089$
E. urograndis	$19,374 \pm 0,245$	$18,948 \pm 0,122$

Tabela 16 – Poder calorífico superior (PCS) calculado e medido.

4.3.5. Discussão

Os testes estatísticos de Tukey mostraram haver algumas diferenças significativas apenas em relação ao teor de nitrogênio entre algumas amostras. Porém, como dito anteriormente, essa variável não foi utilizada como parâmetro de diferenciação de grupos devido ao fato do teor de nitrogênio ser muito baixo e a amostra razoavelmente heterogênea. Portanto, a análise de nitrogênio foi utilizada, mesmo com uma grande variação relativa à média, apenas para o cálculo do teor de oxigênio.

A comparação com a literatura mostrou haver grande similaridade com os dados obtidos para as espécies *E. urophylla* e *E. grandis*. Novamente não foram encontrados dados na literatura sobre a composição elementar da espécie *E. urograndis*. A Tabela 17, a seguir, ilustra essa comparação.

Ecoloria		Med	lido		Literatura				
Especie	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio	
Е.	47,20 \pm	6,27% \pm	0,09% \pm	45,98%	48,2% \pm	6,36% \pm	$0,11\% \pm$	45,04%	
urophylla ¹	0,33%	0,08%	0,01%	$\pm 0,44\%$	0,67%.	0,08%	0,01%	$\pm 0,75\%$	
Е.	47,04%	6,27% \pm	0,09% \pm	46,30%	48,33%	5,89% \pm	0,15% \pm	45,13%	
grandis ²	\pm 0,80%	0,10%	0,03%	$\pm 0,82\%$	\pm N.D.*	N.D.*	N.D.*	\pm N.D.*	
Е.	47,25%	6,36% \pm	0,09% \pm	45,97%	NE **	N E **	N E **	NE **	
urograndis	$\pm 0,62\%$	0,04%	0,04%	$\pm 0,65\%$	IN.E. ⁴⁴⁴	IN.E. ^{***}	IN.E. ***	IN.E. 101	

Tabela 17 – comparação dos dados da análise imediata e os da literatura. ¹PROTÁSIO *et al.* (2013) e ²BRITO *et al.* (1978).

* Valor não divulgado (N.D). **Valor não encontrado (N.E).

O cálculo do poder calorífico superior através dos dados obtidos na análise elementar com modelos da literatura mostrou resultados muito similares aos valores de poder calorífico superior medido em bomba calorimétrica.

4.4. DENSIDADE DO MATERIAL A SER GASEIFICADO

4.4.1. Dados brutos

As medidas de densidade das amostras de biomassa de madeira, realizadas em triplicatas, das três espécies de eucalipto (*E. urophylla*, *E. grandis* e *E. urograndis*) geraram os seguintes dados apresentados na Tabela 18.

Amostra	Densidade (g/cm³)	Amostra	Densidade (g/cm³)		Amostra	Densidade (g/cm³)
A1	0,1903	B5	0,1853	-	C5	0,2009
A1	0,1850	B5	0,1878		C5	0,1816
A1	0,1923	B5	0,1929		C5	0,1820
A2	0,2046	B6	0,1826		C6	0,1855
A2	0,1950	B6	0,1841		C6	0,1860
A2	0,1857	B6	0,1809		C6	0,2024
A3	0,1890	B7	0,2060		C7	0,1982
A3	0,1938	B7	0,1987		C7	0,1874
A3	0,1943	B7	0,1948		C7	0,1974
A4	0,1810	B8	0,1954		C8	0,2068
A4	0,1838	B8	0,1867		C8	0,2082
A4	0,1899	B8	0,1883		C8	0,1749

Tabela 18 – Resultado da medida de densidade. A - *Eucalyptus urophylla*; B - *Eucalyptus grandis*; C - *Eucalyptus urograndis*. Análises com o mesmo código de amostra são referentes às triplicatas.

4.4.2. Tratamento estatístico

O teste de Tukey para comparação de replicatas da mesma revelou não haver diferença significativa entre as replicatas de cada espécie. O teste de Tukey para comparação de espécies revelou não haver diferença significativa em relação à densidade (em base seca) entre as espécies *E. urophylla* (190,36 kg/m³ ± 6,31 kg/m³), *E. grandis* (190,29 kg/m³ ± 7,41 kg/m³) e *E. urograndis* (192,60 kg/m³ ± 11,00 kg/m³). As Figuras abaixo ilustram essas informações considerando um intervalo de confiança de 95%


Figura 28 – Diferenças significativas, ou não, entre as densidades das replicatas da espécie *E. urophylla*.



Figura 29 – Diferenças significativas, ou não, entre as densidades das replicatas da espécie *E. grandis*.



Figura 30 – Diferenças significativas, ou não, entre as densidades das replicatas da espécie *E. urograndis*.



Figura 31 – Diferenças significativas, ou não, entre as densidades médias das espécies A – E. *urophylla*, B – E. *grandis* e C – E. *urograndis*.

4.4.3. Discussão

Através dos resultados estatísticos do teste de Tukey de comparação de espécies foi possível dizer que não haverá diferença significativa entre as densidades das três espécies.

A comparação dos dados obtidos com os da literatura mostrou que as densidades médias obtidas estão abaixo do que a literatura mostra. Segundo MCKENDRY, 2002, maravalhas de madeiras de angiospermas como as de eucalipto apresentam densidades aparentes em torno de 230 kg/m³; já as de gimnospermas como as de pinus apresentam densidade entre 180 kg/m³ - 190 kg/m³. Assim, as espécies analisadas apresentaram uma densidade menor que a esperada.

4.5. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DO GÁS

4.5.1. Dados compilados

As análises cromatográficas realizadas de 22 amostras de gás proveniente da gaseificação de duas espécies de eucalipto (*E. urophylla* e *E. urograndis*) geraram os seguintes histogramas apresentados na Figura 32, Figura 32 e Figura 32.



Figura 32 – Histograma das concentrações volumétricas de hidrogênio molecular (H₂) quantificadas nas amostras de gás produzido na gaseificação de *E. urophylla* e *E.urograndis*. Concentrações menores que 5% e maiores que 25% fogem da faixa de linearidade da curva padrão e devem ser entendidas apenas como menor que 5% ou maior que 25%.







Figura 34 – Histograma das concentrações volumétricas de monóxido de carbono (CO) quantificadas nas amostras de gás produzido na gaseificação de E. urophylla e E.urograndis. Concentrações menores que 5% e maiores que 15% fogem da faixa de linearidade da curva padrão e devem ser entendidas apenas como menor que 5% ou maior que 15%.

Deve-se destacar que embora nos histogramas estejam representadas apenas as concentrações de H_2 , CO e CO₂, picos relativos à N_2 , O₂ e CH₄ também foram detectados, porém não quantificados.

4.5.2. Discussão e comparação com a literatura

Os dados encontrados, embora possuam grande variação quando compilados em faixas de concentrações, estão dentro do esperado de acordo com a literatura. Segundo a revisão de MCKENDRY, 2002, as concentrações típicas do gás de gaseificadores de leito fixo alimentados com biomassa são 40% - 50% para N₂, 15% -20% para H₂, 10% - 15% para CO, 10% - 15% CO₂ e 3% - 5% para CH₄. GOSWAMI, 1986, também mostra faixas de concentrações similares: 55% - 60% para N₂, 16% -20% para H₂, 17% - 22% para CO, 10% - 15% para CO₂ e 2% - 3% para CH₄. Portanto, segundo a revisão de MCKENDRY 2002, o poder calorífico do gás produzido encontrase entre 4-6 MJ/Nm³. Com esse poder calorífico, um gaseificador acoplado a um sistema de geração de energia elétrica consome entre 25 a 40 kg de madeira por hora para gerar uma potência de 15 kW. Isso seria suficiente para alimentar pequenas vilas e pequenas maquinarias, como moinhos, bombas, serras e esteiras. Sistemas de geração de energia elétrica maiores, mas ainda de pequeno porte (500 kW), possuem a relação de consumo de combustível de biomassa por kWh de energia elétrica gerado muito próxima, girando entre 1 e 2 kg/kWh.

5. CONCLUSÃO

Foi possível observar grande similaridade, ou até mesmo a diferença não significativa, entre as espécies *E. urophylla*, *E. grandis* e *E. urograndis* nas análises realizadas de caracterização de poder calorífico superior, imediata e elementar. Por essa razão, como já havia sido previsto, o impacto das flutuações do processo de gaseificação foram maiores que o impacto da diferença entre as espécies analisadas na composição do gás analisado por cromatografia. Portanto, para um nível de processo de pequena ou média escala (atual realidade de aplicação de reatores de leito fixo), não se espera haver diferenças significativas na composição de gás e no aproveitamento energético das espécies analisadas.

O poder calorífico do gás produzido, parâmetro de maior importância na geração de energia elétrica em pequenas escalas, foi próximo do esperado para um gás produzido na gaseificação de biomassa utilizando ar atmosférico. Isso mostra a viabilidade técnica da utilização desse material na geração de energia elétrica, ficando apenas o fator econômico como fator determinante na adoção desse tipo de solução energética. Regiões com grandes adensamentos de florestas de eucalipto, mas sem acesso a energia elétrica da rede, podem se beneficiar desse tipo de solução para alimentar maquinário e permitir o estabelecimento temporário de pessoas.

Acerca dos problemas esperados na operação de um reator de leito fixo contracorrente (*updraft*), citados na literatura, pôde-se destacar a formação de condensáveis, pois após um dia de operação o sistema de condensação encontrava-se cheio. Para aplicação em queima direta a qualidade do gás produzido é adequada, porém é necessário um estudo da utilização dos condensáveis, pois estes contém grande quantidade da energia da matéria prima. Problemas operacionais relacionados ao *design* do gaseificador podem ser relacionados ao acúmulo de condensáveis em determinadas tubulações devido à posição horizontal, vazamentos devido às fissuras nas vedações entre os flanges e a flutuação da vazão de ar devido à pequena capacidade do reservatório de ar comprimido do compressor. Outro problema operacional pode ser relacionado à alimentação do gaseificador, que exige o corte da vazão de ar e a abertura do topo do gaseificador para então ser efetuada a alimentação. Esse processo acaba por

62

desgastar as vedações entre os flanges e interfere na qualidade do gás produzido devido à perda térmica e a redução excessiva da altura do leito.

Todos os problemas citados, já possuem soluções aplicadas em sistemas estabelecidos para gaseificação de biomassa em leito fixo, sejam concorrentes ou contracorrentes.

Como futuros estudos, mesmo utilizando diferentes matérias primas, sugere-se avaliar a recirculação dos condensáveis no sistema de gaseificação e a avaliação do impacto na qualidade do gás produzido. Também se sugere o acoplamento de um sistema de geração de energia elétrica de pequeno porte ao gaseificador para avaliar a o efeito o gás na vida útil no mesmo.

6. REFERÊNCIAS

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L. COLODETTE, J. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI – CG/EM). Química Nova, 2008, 31 (8): p. 2035-2041.

BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). *Atlas de energia elétrica do Brasil*. 2ª Ed. Brasília: **ANEEL**, 2005. 243p.

BRASIL. Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas (ABRAF). *Anuário estatístico da ABRAF 2012 – ano base 2011. Brasília, 2012.* Disponível em: http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF12/ABRAF12-BR.pdf> Acesso em: 11 dez. 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). *Plano Nacional de Agroenergia 2006 – 2011.* 2ª Ed. Brasília: **Embrapa Informação Tecnológica**, 2006. 110p.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME). *Balanço energético nacional 2010 – ano base 2009: relatório final. Brasília, 2012.* Disponível em: https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2010.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2012.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. *CARACTERÍSTICAS DO EUCALIPTO COMO COMBUSTÍVEL: ANÁLISE QUÍMICA IMEDIATA DA MADAIRA E DA CASCA.* **IPEF**, 1978, 16: p. 63-70.

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

CHAWDHURY, M. A.; MAHKMOV, K. Development of small downdraft gasifier for developing countries. Journal of Scientific Research, 2011, 3 (1): 51-64.

CORDERO, T.; MARQUEZ, F.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; RODRIGUEZ, J. J. *Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis*. **Fuel**, 2001, 80: 1567-1571.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. *Estudo Comparativo de Amidos Termoplásticos Derivados do Milho com Diferentes Teores de Amilose*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2005, 15 (4): p. 268-273.

CORTEZ, L.A.B; LORA, E.E.S.; GOMEZ, E.O. (org). *Biomassa para energia*. Campinas, São Paulo. **Editora da UNICAMP**, 2008.

DEMIRBAS, A. *Calculation of higher heating values of biomass fuels*. **Fuel**, 1997, 76 (5): p. 431-434.

DOS REIS, A. A.; PROTÁSIO, T. P.; MELO, I. C. N. A.; TRUGILHO, P. F.; CARNEIRO, A. C. O. *Composição da madeira e do carvão vegetal de Eucalyptus urophylla em diferentes locais de plantio*. **Pesquisa florestal brasileira**, 2012, 32 (71): p. 277-290.

EAI – Energy Alternatives India. *Biomass Gasification Based Power Production in India*. 2012. Disponível em: http://www.eai.in/ref/reports/biomass_gasification.html. Acesso em: 11 mai. 2014.

ESTADOS UNIDOS. Solar Energy Research Institute (SERI). *Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems*. Disponível em: http://www.nrel.gov/docs/legosti/old/3022.pdf>. Acessado em: 17 out. 2013.

EUROPEAN COMMISSION. Biomass Gasification in Europe. Stuttgart. 1998. 243 p.

FRIEDL, A.; PADOUVAS, E.; ROTTER, H.; VARMUZA, K. Prediciton of heating values of biomass fuel from elemental composition. Analytica Chimica Acta, 2005, 544: p. 191-198.

GIL, J.; CORELLA, J.; AZNAR, M. 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**, 1999, 17 (5): p. 389-403.

GOSWAMI, D. Y. *Alternative Energy in Agriculture*. Volume II. **CRC Press**, 1986, p. 83-102.

GRANDA, R. D. M.; MEJÍA, G. A. I.; JIMÉNEZ, T. G. A. UTILIZACIÓN DE RESÍDUOS DE PLÁNTANO PARA LA PRODUCCIÓN DE METABOLITOS SECUNDÁRIOS POR FERMETANCIÓN EM ESTADO SÓLIDO COM EL HONGO Lentinus crinitus. Vitae, 2005, 12 (2): p.13-20.

HANNULA, I. IEA TASK 33 - Finland. 2008. 14p.

JAPÃO. The Japan Institute of Energy (JIE). *The Asian Biomass Handbook*. 2008. Disponível em: http://www.jie.or.jp/biomass/AsiaBiomassHandbook/English/All_E-080917.pdf>. Acesso em: 08 mai. 2014.

JIMÉNEZ, L.; GONZÁLEZ, F. Study of the physical and chemical properties of lignocellulosic residues with a view to the production of fuels. **Fuel**, 1991, 70: p. 947-950.

KHALIL, R. IEA TASK 33 – Gasification Survey Country: Norway. 2012. 9 p.

KIIQIIKBAYRAK, S.; DIIRIIS, D.; MERIQBOYU, A. E.; KADIOQLU, E. *Estimation of calorific values of Turkish lignites*. **Fuel**, 1991, 70: p. 979-981.

KIRUBAKARAN, V.; SIVARAMAKRISHNAN, V.; NALINI, R.; SEKAR, T.; PREMALATHA, M.; SUBRAMANIAN, P. *Review on gasification of biomass.* **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2009, 13: p. 179-186

KOLB, T. IEA TASK 33 – Country Report Germany for IEA Task 33 Thermal Gasification of Biomass (Final 3). Karlsruhe. 2011. 14p.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. Lehninger princípios de bioquímica. 4.ed. São Paulo: Sarvier, 2006.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource Technology, 2002, 83: 37–46.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, 2002, 83: 47–54.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. **Bioresource Technology**, 2002, 83: 55–63.

MOLINO, A. IEA TASK 33 – Gasification Survey Country: Italy. Vienna. 2012. 7p.

MOREIRA, J. M. M. A. P.; LIMA, E. A.; REIS, I. C. G. *Impacto o teor de umidade e da espécie florestal no custo da energia útil obtida a partir queima de lenha*. **Embrapa Florestas – Comunicado Técnico**, 2012.

NNFCC; E4tech. Review of technology for the gasification of biomass and wastes(Finalreport).Disponívelem:http://wiki.gekgasifier.com/f/Review+of+Biomass+Gasification+Technologies.NNFCC.Jun09.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2014.

PARIKH, J.; CANNIWALA, S.A.; GHOSAL, G.K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, 2005, 84 (1): p. 487-494.

PARREIRA, P. S. *METODOLOGIA DE EDXRF E APLICAÇÕES COM UM SISTEMA PORTÁTIO*. **LFNATEC - Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada**, v. 10, n. 01, junho 2006.

LARSON, E. D. *Small-scale gasification-based biomass power generation*. In: **Biomass Workshop Changchun**, China: [s.n.], 1998.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; GUIMARÃES, M. J.; TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M. *Brazilian Lignocellulosic Wastes for Bioenergy Production: Characterization and Comparison with Fossil Fuels*. **BioResouces**, 2013, 8 (1): 1166-1185.

PROTÁSIO, T. P.; TONOLI, G. H. D.; GUIMARÃES, M. J.; BUFALINO, L.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F. *CORRELAÇÕES CANÔNICAS ENTRE AS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E ENERGÉTICAS DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS.* **Cerne**, Lavras, 2012, 18 (3): p. 433-439.

RAUCH, R.; HRBEK, J. IEA TASK 33 – Gasification Survey Country: Austria. Vienna. 2012. 8p.

SHENG, C.; AZEVENDO, J. L. T. *Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data*. **Biomass and Bioenergy**, 2005, 28 (5): p. 499-507.

SOARES, T. S.; CARNEIRO, A. C. O.; GONÇALVES, E. O.; LELLES, J. G. *Uso da biomassa florestal na geração de energia.* Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/florestal1_000gapwcajw02wx5ok04xjloyxd3fpu2.pdf> Acesso em: 11 dez. 2013.

TANGER, P.; FIELD, J. L.; JAHN, C. E.; DEFOORT, M. W.; LEACH, J. E. *Biomass* for thermochemical conversion: targets and challeges. Frontiers in Plant Science | Plant Biotechnology, 2013, 4 (218): p. 1-20.

VAN DER DRIFT, B. *IEA TASK 33 – Biomass gasification in the Netherlands*. 2013. 33p.

VAN DER STELT, M. J. C.; GERHUSER, H.; KIEL, J. H. A.; PTASINSKI, K. J. *Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review.* **Biomass and Bioenergy**, 2011, 35 (9): 3748-3762.

WALDHEIM, L. IEA TASK 33 – Industrial Biomass Gasification Activities in Sweden 1997-2009: ANNEX 1 to IEA Biomass Agreement Task 33 Coutry Report Sweden 2012. Alsätravägen. 2012. 42 p.

WARNECKE, R. *Gasification of biomass: comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier*. **Biomass and Bioenergy**, 2000, 18 (6): p. 489-497.

YIN, C. Y. *Prediction of higher heating value of biomass from proximate and ultimate analyses.* **Fuel**, 2011, 90 (3): p. 1128-1132.

ZHOU, Z.; YIN, X.; XU, J.; MA, L. *The development situation of biomass gasification power generation in China.* Energy Policy, 2012, 51: p.52-57.

I. APÊNDICE I

A. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Para a gaseificação de biomassa, em leito fixo ou móvel, existem três análise térmicas básicas e úteis: poder calorífico superior, análise imediata e análise elementar.

1. Poder calorífico

O poder calorífico superior é determinado através da reação do material com oxigênio dentro de uma bomba calorimétrica (normalmente pressurizada com oxigênio puro em excesso) imersa numa quantidade conhecida de água. O calor produzido é medido e pela diferença de temperatura da água. Esse teste mede o poder calorífico superior, pois todo o calor latente do vapor d'água produzida na reação é medido pela condensação da mesma. No entanto, o poder calorífico inferior, sem a condensação do vapor produzido, é mais relevante em termos de energia que pode ser aproveitada e pode ser calculado a partir do poder calorífico superior. (SERI, 1988)

2. Análise imediata

A analise imediata foi inicialmente desenvolvida para determinação de umidade, material volátil, matéria orgânica não volátil (carbono fixo) e cinzas em carvão mineral. Hoje a mesma metodologia é utilizada para determinação das mesmas propriedades em biomassa e seus derivados. A umidade é determinada pela perda de massa observada a 110 °C. O conteúdo de voláteis por sua vez é determinado pela perda de massa observada em atmosfera inerte a 950 °C. As cinzas são determinadas pela massa resídua da total oxidação do material a 750 °C. Assim, o carbono fixo pode ser calculado pela diferença entre a massa inicial e a soma das massas determinadas. (SERI, 1988)

a) Cálculo do poder calorífico a partir da análise imediata

Existem também modelos de correlação entre os dados da análise imediata e o poder calorífico superior. Por se tratar de uma análise simples e que não necessita de

equipamentos sofisticados, muitas vezes essas correlações podem trazer dados valiosos com baixo custo de aquisição.

(1) Modelo de PARIKH *et al.* (2005)

Para o estabelecimento deste modelo, PARIKH *et al.* usaram 450 pontos que foram validados por mais 100 pontos. Uma grande variedade de sólidos carbonáceos, como carvão, lignita, todos os tipos de biomassa, derivados de combustíveis entre outros foram testados para o estabelecimento deste modelo. A média do erro absoluto desta correlação é de 3,74%, com bias de 0,12% em relação ao PCS medido. A equação PCS=0.3536CF+0.1559V-0.0078Cz (MJ/kg) definiu a correlação entre a análise imediata e o poder calorífico superior.

(2) Modelo de KUCUKBAYRAK et al. (1991)

Para o estabelecimento deste modelo, KUCUKBAYRAK *et al.* usaram 24 amostras de lignita de diferentes áreas da Turquia. Posteriormente outros 26 dados de PCS de lignita foram retirados da literatura para verificação do modelo de correlação. A diferença entre as médias calculadas e medidas de PCS variaram entre 3,78% a 7,56% A equação PCS=76,56–1,3(V+Cz)+7,03×10⁻³(V+Cz)² (MJ/kg) definiu a correlação entre a análise imediata e o poder calorífico superior.

(3) Modelo de CORDERO *et al.* (2001)

Para o estabelecimento deste modelo, CORDERO *et al.* usaram 24 amostras de diferentes materiais lignocelulósicos entre madeiras e carvões. Posteriormente outros 17 materiais diferente foram utilizados para verificação do modelo de correlação. A diferença entre as médias calculadas e medidas de PCS na maioria dos casos foi menor que 2%. A equação PCS=354,3CF+170,8V (kJ/kg) definiu a correlação entre a análise imediata e o poder calorífico superior.

(4) Modelo de DEMIRBAS (1997)

Para o estabelecimento deste modelo, DEMIRBAS usou 16 amostras de biomassa de diferentes áreas da Turquia. A média das diferenças entre as medidas de PSC e os cálculos foi de 2,2%. A equação PCS=0,196CF+14,119 (MJ/kg) definiu a correlação entre a análise imediata e o poder calorífico superior.

(5) Modelo de JIMÉNEZ *et al.* (1991)

Para o estabelecimento deste modelo, JIMÉNEZ *et al.* avaliaram 4 equações diferentes e usaram 11 amostras de diferentes biomassa residuais da Espanha. A equação PCS=-10814,08+313,3T (kJ/kg) onde, T=(CF+V) definiu a correlação entre a análise imediata e o poder calorífico superior com um erro menor que 10% em todos os casos testados.

3. Analise elementar

A análise elementar quantifica a composição química e também pode ser correlacionada ao poder calorífico superior. Essa análise quantifica geralmente carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. No entanto, biomassas vegetais como madeira costumam ter quantidades inexpressivas de nitrogênio e insignificantes de enxofre, contudo isso não é uma regra. (SERI, 1988)

a) Cálculo do poder calorífico a partir da análise elementar

Tal como a análise imediata, existem correlações entre os dados da análise elementar e o poder calorifico superior. Embora seja mais complexa e onerosa que a análise imediata, os dados provenientes da análise elementar são comumente utilizados para a estimativa do poder calorífico superior.

(1) Modelo de CHANNIWALA *et al.* (2002)

Para o estabelecimento deste modelo, CHANNIWALA *et al.* utilizaram 225 amostras de diferentes combustíveis entre eles: 6 gases, 40 líquidos, 49 carvões e coques, 95 biomassas terrestres e aquáticas, 21 resíduos industriais, resíduos sólidos urbanos e 14 carvões vegetais. Posteriormente outros 50 dados de PCS foram utilizados para a verificação do modelo de correlação. Para um range de C, H, O, N, S e cinzas entre 0,00% - 92,25%, 0,43% - 25,15%, 0,00% - 50,00%, 0,00% - 5,60%, 0,00% - 94,08% e 0,00% - 71,4%, respectivamente, a correlação PCS = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,01034O - 0,0151N - 0,0211Cz apresentou um erro absoluto máximo de 1,45% para as amostras analisadas.

(2) Modelo de FRIEDL *et al.* (2002)

Para o estabelecimento deste modelo, FRIEDL *et al.* utilizaram 154 amostras de diferentes biomassas (ex. madeira, gramíneas, centeio, resíduos cervejeiros e camade-frango). Posteriormente outras 122 amostras foram utilizadas para a verificação do modelo de correlação. A correlação PCS = $3,55C^2 - 232C - 2230H + 51,2CH + 131N + 20600$ apresentaram um erro padrão e calibração de 337 kJ/kg e R² de 0,943.

(3) Modelo de CHUN-YANG YIN (2011)

Para o estabelecimento deste modelo, CHUN-YANG YIN utilizou 44 dados, da literatura, de diferentes biomassas de diferentes partes do mundo. Posteriormente outros 9 dados de outras biomassas foram selecionados aleatoriamente da literatura foram utilizados para a verificação do modelo de correlação. Para um range de C entre 35% - 55% em base seca, a correlação PCS = 0,2949C + 0,8250H apresentou um erro absoluto médio de 5% para as amostras analisadas.

(4) Modelo de SHENG *et al.* (2005)

Para o estabelecimento deste modelo, SHENG *et al.* utilizaram 191 dados, da literatura, de diferentes biomassas de diferentes partes do mundo. A correlação PCS = -1,3675 + 0,3137C + 0,7009H + 0,0318O apresentou mais de 90% das predições dentro de um range de \pm 5% nas amostras analisadas.

B. CARACTERIZAÇÃO DO GÁS FORMADO

1. Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa é uma técnica analítica de separação de componentes de amostras complexas. Um gás inerte (fase móvel) é utilizado para carregar a amostra através de uma coluna que pode conter diferentes compostos (fase estacionária) e, assim, interagir de diferentes formas com os compostos da amostra dependendo de suas propriedades físico-químicas. Assim, a função da fase estacionária é separar os componentes da amostra, gerando uma diferença no tempo que esses demoram para sair da coluna (tempo de retenção). Fatores como pressão e vazão da fase móvel, temperatura da coluna e seu tamanho também afetam a forma como os componentes da amostra são separados.

Um cromatógrafo gasoso é composto basicamente por um controlador de vazão do gás de arraste (fase móvel), um sistema de injeção de amostra, uma coluna alocada dentro de um forno e um detector após a coluna. Existem inúmeras possibilidades de componentes como injetores manuais e automáticos, fornos com aquecimento e refrigeração, colunas empacotadas e capilares, detectores TCD, FID e muitos outros. Cada configuração ainda pode ser utilizada com diferentes métodos que variam os parâmetros das análises como temperatura, vazão, pressão, injeção e outros.

Como toda cromatografia, para a identificação de um determinado composto é necessária à determinação prévia do tempo de retenção para aquela determinada configuração e método, além da necessidade de uma curva padrão para a determinação quantitativa. Tudo isso só é possível com a utilização de padrões analíticos.

2. Teste de Tukey

O Teste proposto por Tukey (1953) é também conhecido como teste de Tukey da diferença honestamente significativa (*honestly significant difference*) e teste de Tukey da diferença totalmente significativa (*wholly significant difference*). É um teste exato em que, para a família de todas as $c = \frac{1}{2}k(k-1)$ comparações duas a duas, a taxa de erro da família dos testes é exatamente α (e o intervalo de confiança é exatamente 1- α). Métodos de comparações múltiplas exatos são raros. O teste de Tukey tem sido mostrado analiticamente ótimo, no sentido que, entre todos os procedimentos que resultam em intervalos de confiança com mesmo tamanho para todas diferenças duas a duas com coeficiente de confiança da família de pelo menos $1 - \alpha$, o teste de Tukey resulta em intervalos menores. Isso quer dizer que, se a família consiste em todas comparações duas a duas e o teste de Tukey pode ser usado, ele resultará em intervalos menores que qualquer outro método de comparação múltipla de uma etapa.