# Termo-conversão e produção de carvão vegetal

## Efeito do calor sobre os materiais lignocelulósicos

**ref básica: Cap 12. Fengel and Wegener**

Em muitos processos de conversão, a biomassa vegetal é submetida a temperaturas elevadas:

**a)** secagem / estabilização dimensional;
**b)** processos termomecânicos de polpação, polpação química, produção de aglomerados;
**c)** queima para geração direta de energia
**d)** produção de carvão
**e)** processamento termo-hidrolítico

Aquecimento de um lignocelulósico na presença de quantidade suficiente de oxigênio:

**Combustão >>** produtos finais são $CO_2$ e $H_2O$

Aquecimento em ambiente deficiente em $O_2$:

**"Queima parcial“ >>** vários subprodutos que incluem vários gases, alcatrão e carvão

**Combustão (co-geração de energia elétrica)** >> tecnologia que se estabeleceu no setor sucro-energético

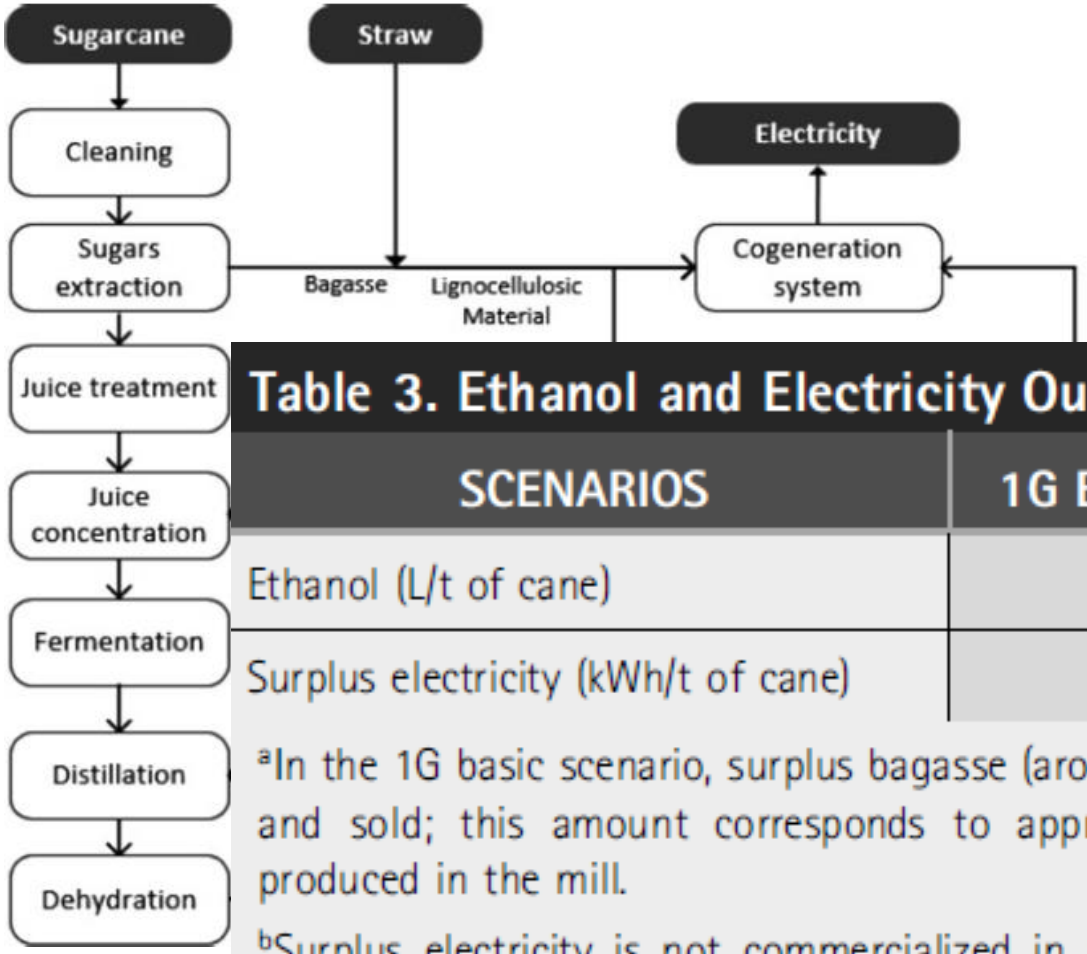



**Table 3. Ethanol and Electricity Outputs for 1G Scenarios**

| SCENARIOS | 1G BASIC[a] | 1G OPTIMIZED |
|---|---|---|
| Ethanol (L/t of cane) | 85 | 85 |
| Surplus electricity (kWh/t of cane) | 12[b] | 186 |

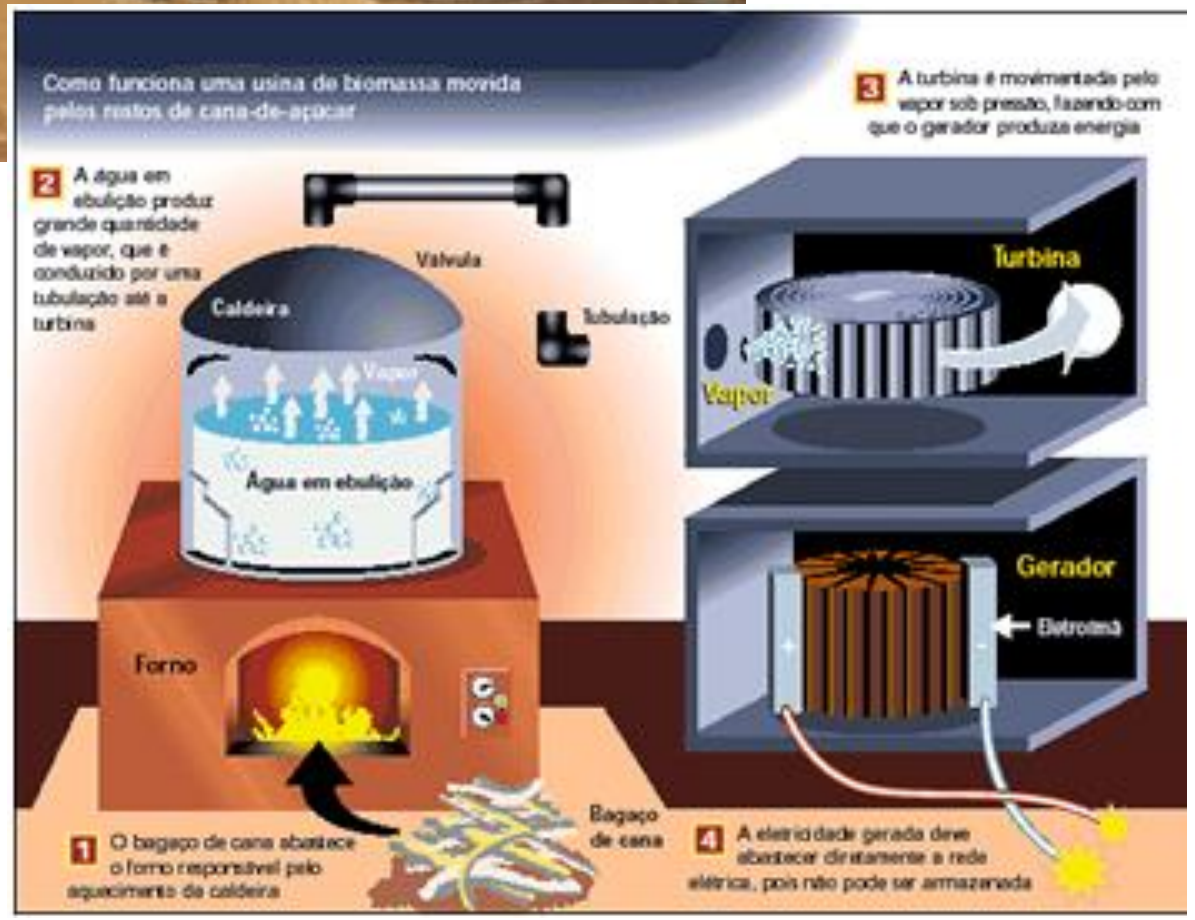
[a]In the 1G basic scenario, surplus bagasse (around 24 kg/t of cane) is generated and sold; this amount corresponds to approximately 10% of the bagasse produced in the mill.

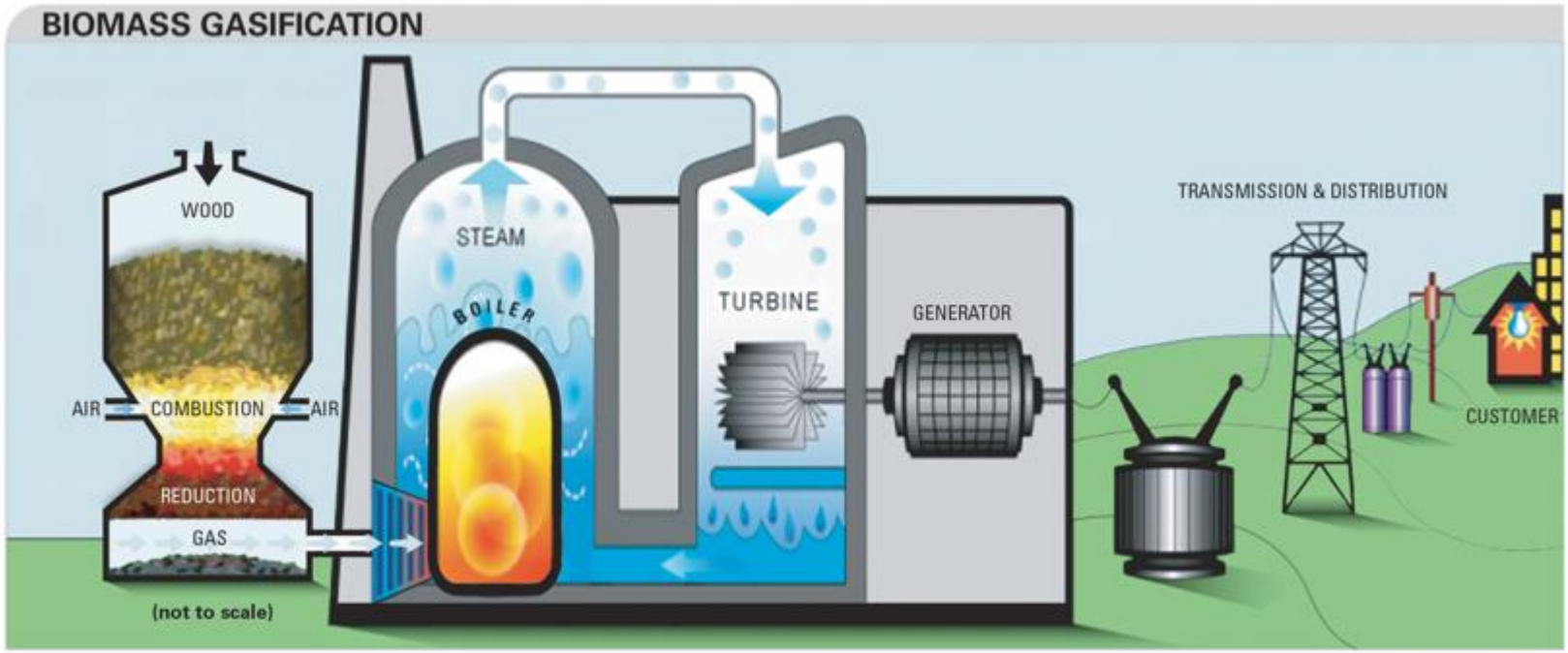
[b]Surplus electricity is not commercialized in the 1G basic scenario since this amount would not justify the investment in production and transmission lines.


DOI: 10.1089/ind.2015.0015



**Combustão** >> produtos finais são $CO_2$ e $H_2O$




BIOMASS GASIFICATION
WOOD
AIR
COMBUSTION
AIR
REDUCTION
GAS
(not to scale)
STEAM
BOILER
TURBINE
GENERATOR
TRANSMISSION & DISTRIBUTION
CUSTOMER

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR
ETANOL · AÇÚCAR · ENERGIA SÃO PAULO · BRASIL

bioeletricidade
A ENERGIA VERDE E INTELIGENTE DO BRASIL

# A BIOELETRICIDADE DA CANA EM NÚMEROS – JANEIRO DE 2016

## CAPACIDADE DE GERAÇÃO DA BIOELETRICIDADE

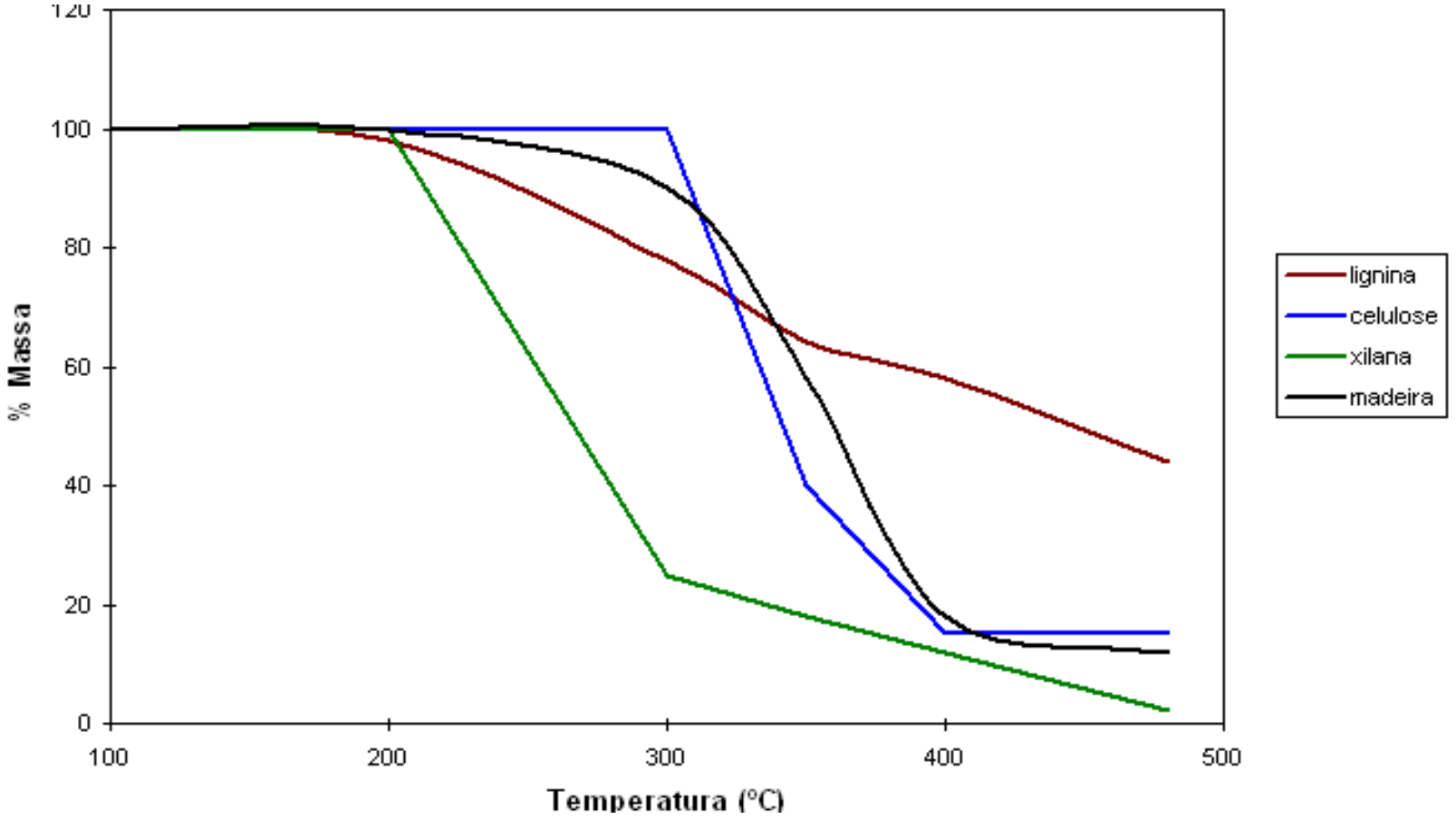
Atualmente, no Brasil, a fonte biomassa já representa quase 10% da potência outorgada pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) na matriz elétrica do país, conforme tabela na sequência.

| **Fontes utilizadas no Brasil - Unidades em Operação** | | |
|---|---|---|
| Origem | Potência Outorgada (kW) | % Potência Outorgada |
| Hídrica | 94.772.669 | 65,05 |
| Fóssil | 27.287.933 | 18,73 |
| **Biomassa** | **13.922.849** | **9,56** |
| Nuclear | 1.990.000 | 1,37 |
| Eólica | 7.684.053 | 5,27 |
| Solar | 25.336 | 0,02 |
| **Total** | **145.682.840** | **100** |

Fonte: ANEEL (2016). Elaboração: UNICA (2016).

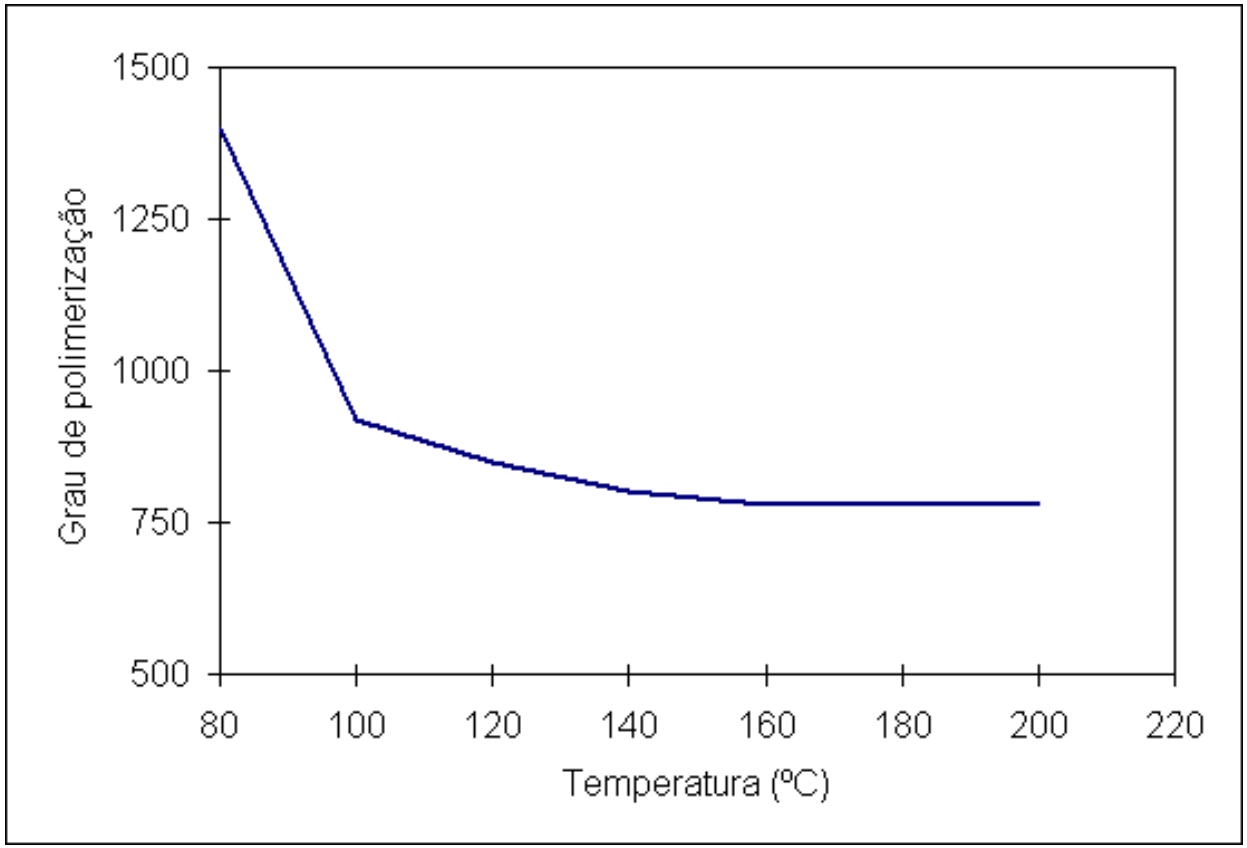
| Fontes de biomassa utilizadas no Brasil - Unidades em Operação | | |
|---|---|---|
| Origem | Potência Outorgada(kW) | % Potência Outorgada |
| **Biomassa de Cana de Açúcar** | **10.945.941** | **78,62** |
| Floresta | 2.779.647 | 19,96 |
| Resíduos sólidos urbanos | 78.231 | 0,56 |
| Resíduos animais | 1.924 | 0,01 |
| Biocombustíveis líquidos | 4.350 | 0,03 |
| Casca de Arroz | 45.333 | 0,33 |
| Biogás-Agroindustrial | 1.722 | 0,01 |
| Capim Elefante | 65.700 | 0,47 |
| **Total** | **13.922.848** | **100** |

Fonte: ANEEL (2016). Elaboração: UNICA (2016).




Termograma da madeira de *Populus* sp (cottonwood) e de seus componentes isolados

Embora haja grande estabilidade térmica quanto à composição química dos lignocelulósicos, a celulose tem seu grau de polimerização fortemente afetado a temperaturas abaixo de 100 ºC.



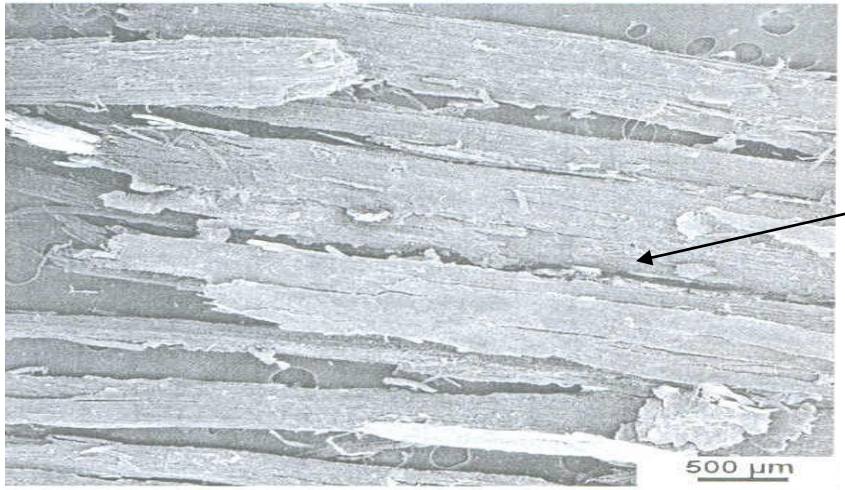

Variação do grau de polimerização de celulose (polpa sulfito branqueada) após aquecimento por 20 min. Umidade inicial da polpa = 60%

Um fenômeno comum nos lignocelulósicos é o "amolecimento" (perda de estrutura física rígida) em temperaturas que podem variar de 130ºC a 180 ºC

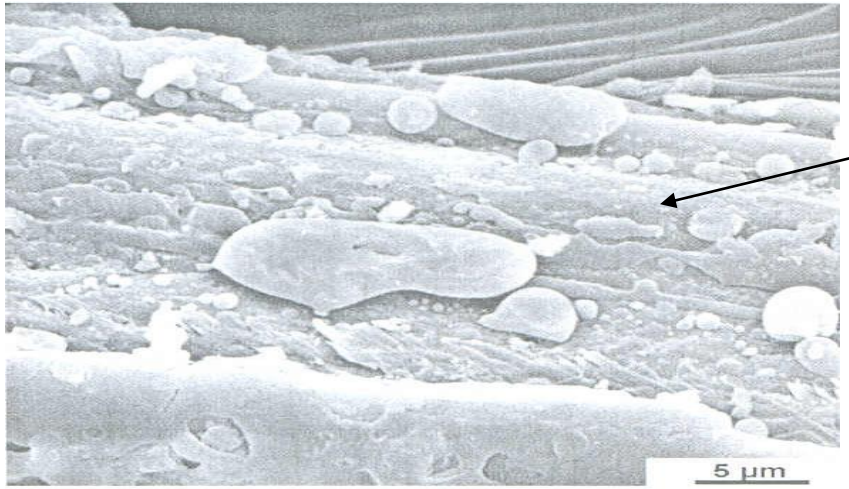
Esse "amolecimento" é mais intenso e ocorre a temperaturas inferiores quando o aquecimento é realizado sobre um lignocelulósico úmido

| **Amostra de lignina** | **Temperatura de amolecimento (ºC)** |
|---|---|
| **MWL spruce** | **180-185** |
| **MWL beech** | **165-180** |
| **MWL bambu** | **162** |
| **Lignina dioxano de spruce** | **146** |
| **DHP (alta massa molar)** | **175** |
| **DHP (baixa massa molar)** | **134** |

# Por exemplo, a lignina flui em função do aumento da temperatura e da descompressão súbita no processo de explosão a vapor



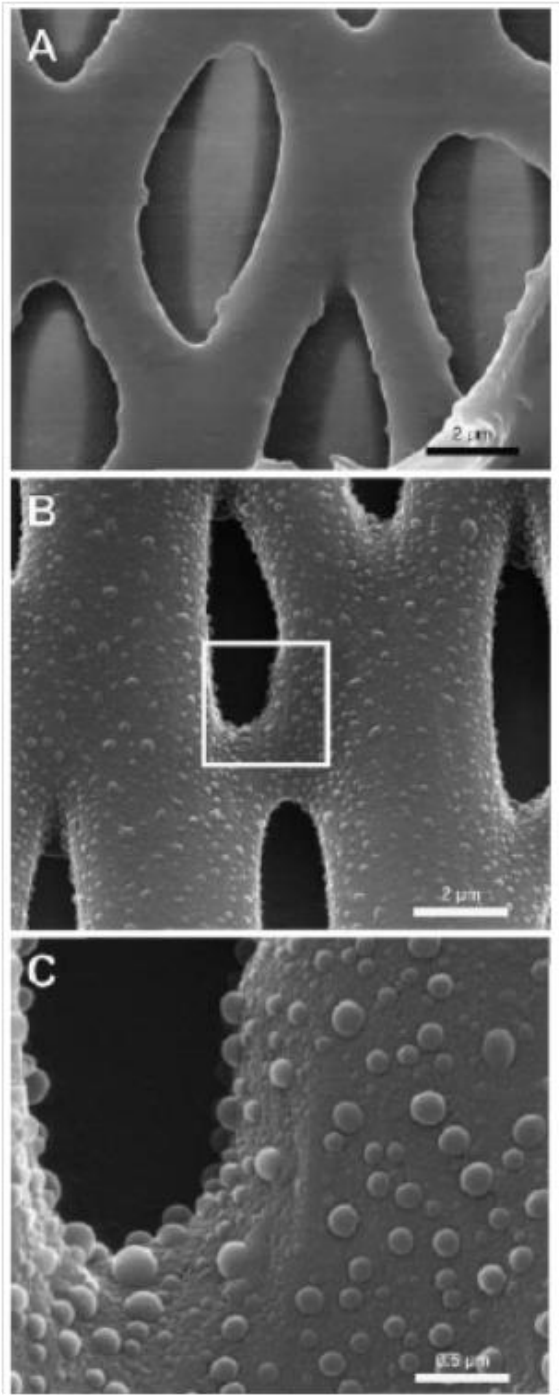

Material lignocelulósico não tratado




Material lignocelulósico tratado por explosão a vapor. Note as "gotículas" de lignina formadas na superfície das fibras

Gravitis et al. 2001 Proc. BSCLWC

**Scanning electron micrographs (SEM) of corn stover fiber surfaces treated with 0.8% sulfuric acid at 150 °C for 20 min. (A) control sample and (B and C) treated samples at different magnifications. The bars represents 2 µm (A and B), and 0.5 µm (C). Note that the lignin droplets diffuse from the secondary cell walls toward the internal surfaces of the lumen**




*Donohoe et al., 2008 Visualizing lignin coalescence and migration through maize cell walls following thermochemical pretreatment. Biotechnology and Bioengineering 101:913-25.*

Outros exemplos:

- processo de polpação termomecânica, onde a lignina amolece e permite que a estrutura celular colapse ocasionando o desfibramento do material
- O material desfibrado, pode então ser refinado ou mesmo prensado a quente (com ou sem adesivos) para reconstituir o material na forma de chapas aglomeradas de fibras ("eucatex“, “fiberboard”)

As reações químicas predominantes durante o tratamento térmico dos lignocelulósicos ou de seus componentes isolados são radicalares e, se o tratamento é feito na presença de água, reações de hidrólise também são favorecidas

## Carbonização e gaseificação

- Estes processos ocorrem na ausência parcial ou total de $O_2$

- A maior parte das reações de degradação dos lignocelulósicos tem início entre 270-280 ºC (região de reações exotérmicas). Acima dessa temperatura, os produtos de degradação podem ser divididos de acordo com suas volatilidades.

**Basicamente formam-se 4 frações:**

a) o carvão
b) os líquidos de baixa volatilidade (alcatrão)
c) os líquidos voláteis (ácidos e álcoois de baixa massa molar)
d) os gases

Carvão vegetal: produto sólido obtido após a carbonização da madeira




- Características dependem das técnicas utilizadas na obtenção e o uso para o qual se destina.
- Rendimento: 25 a 35%, com base na madeira seca

A proporção dessas frações depende do lignocelulósico envolvido e das condições de reação.

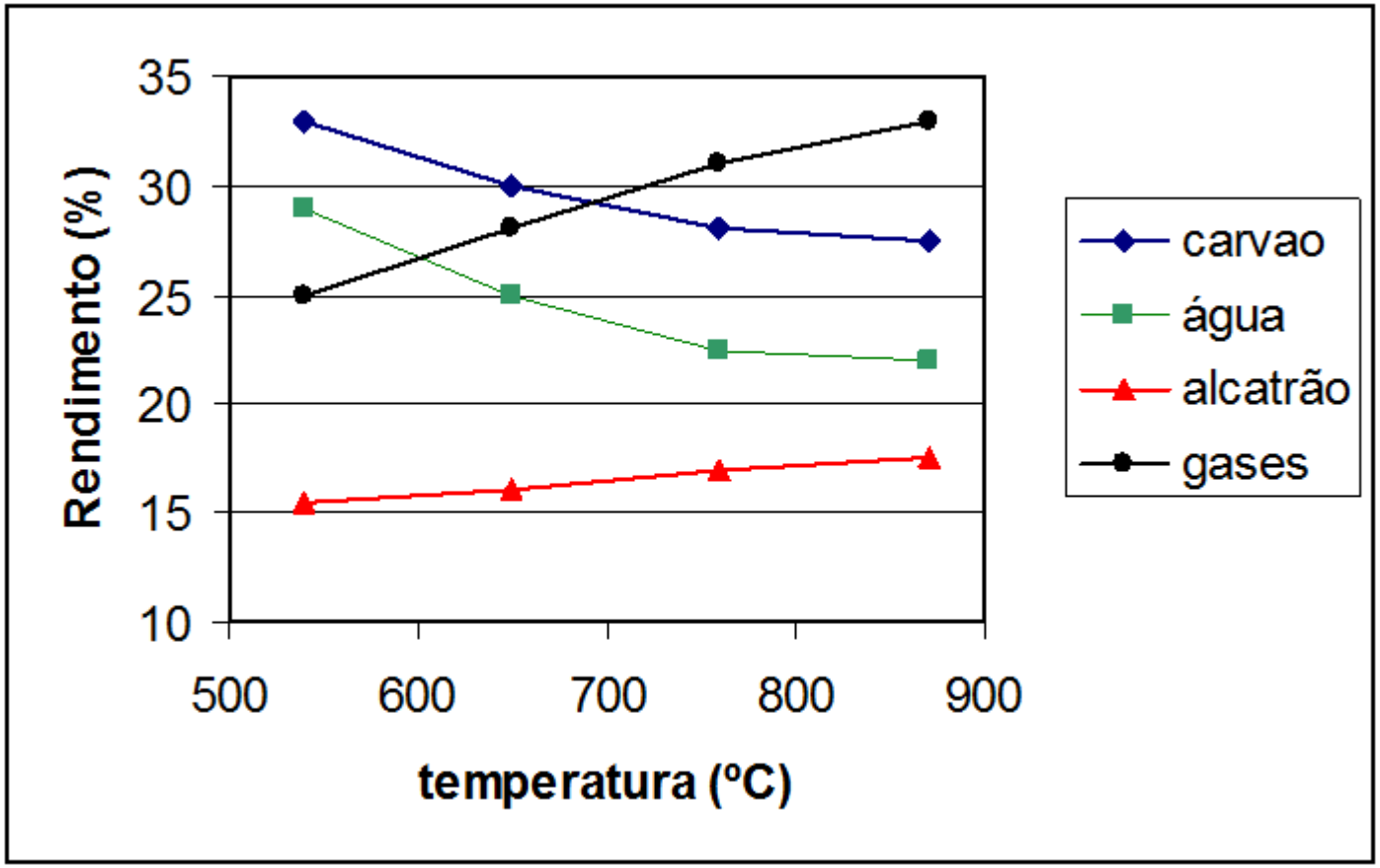
**Carbonização de várias espécies de madeira a 400ºC**

| Madeira | Carvão (%) | Ac. acético (%) | Metanol (%) | Alcatrão (%) | Gases (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| Pinho | 32.8 | 3.9 | 1.5 | 18.9 | 15.4 |
| Eucalipto | 36.5 | 4.1 | 2.1 | 12.3 | 16.3 |
| Cravalho | 35.7 | 5.6 | 1.6 | 13.6 | 14.9 |
| Red ironwood | 41.4 | 3.1 | 2.4 | 11.0 | 17.2 |

**Alcatrão**
Cresóis
Guaiacol
Outros fenóis
Diaril éteres

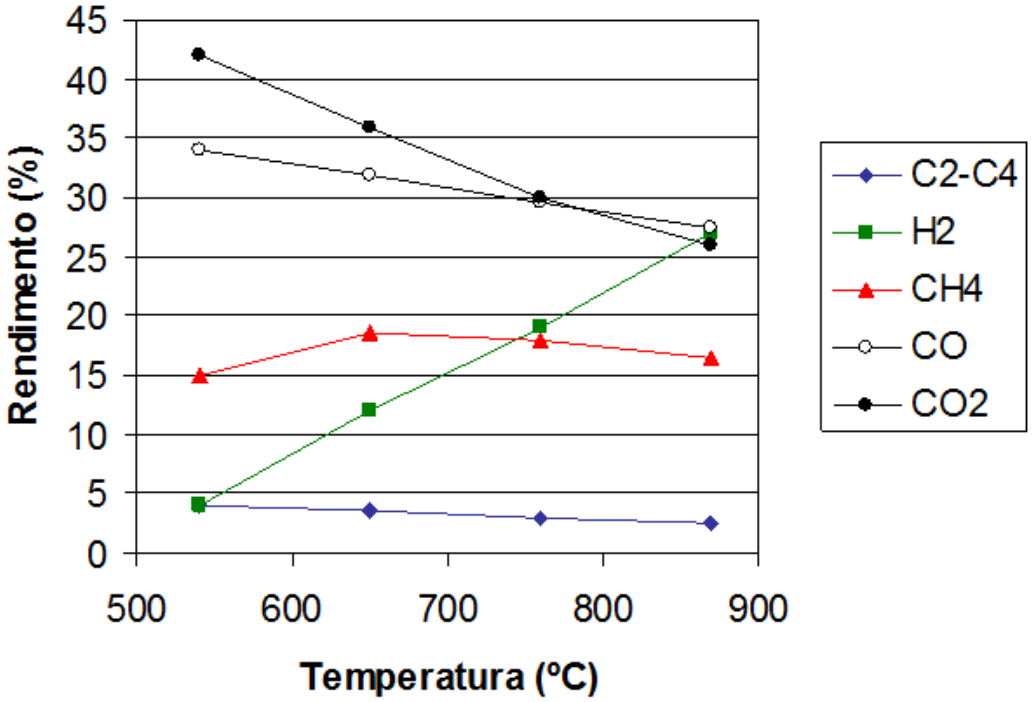
**Gases**
$CO_2$
CO
$CH_4$
$H_2$
Hidrocarbonetos C2-C4

Efeito da temperatura da reação de degradação no rendimento das diferentes frações resultantes da carbonização de "Douglas fir"



# Composição da fração gasosa >> afetada pelas condições de reação

- A ausência, ou a baixa concentração de oxigênio leva a reações de combustão incompletas e tendem a produzir pouco $CO_2$ (essas condições são comumente chamadas de pirólise ou mesmo carbonização)
- Em temperaturas elevadas, a tendência é a maximização da formação de hidrogênio e minimização dos compostos de carbono




Composição dos gases formados durante a pirólise de "Douglas fir"

# Processo de Fischer-Tropsch

## Reações

As reações principais são:

$$nCO + (2n+1)H_2 \rightleftarrows C_nH_{2n+2} + nH_2O$$ (Produção de parafinas)

$$nCO + (2n)H_2 \rightleftarrows C_nH_{2n} + nH_2O$$ (Produção de olefinas)

Se trata em ambos os casos de reações muito exotérmicas, ou seja, que liberam uma grande quantidade de calor.

Reações secundárias, indesejadas:

$$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O$$ (Produção de metano)

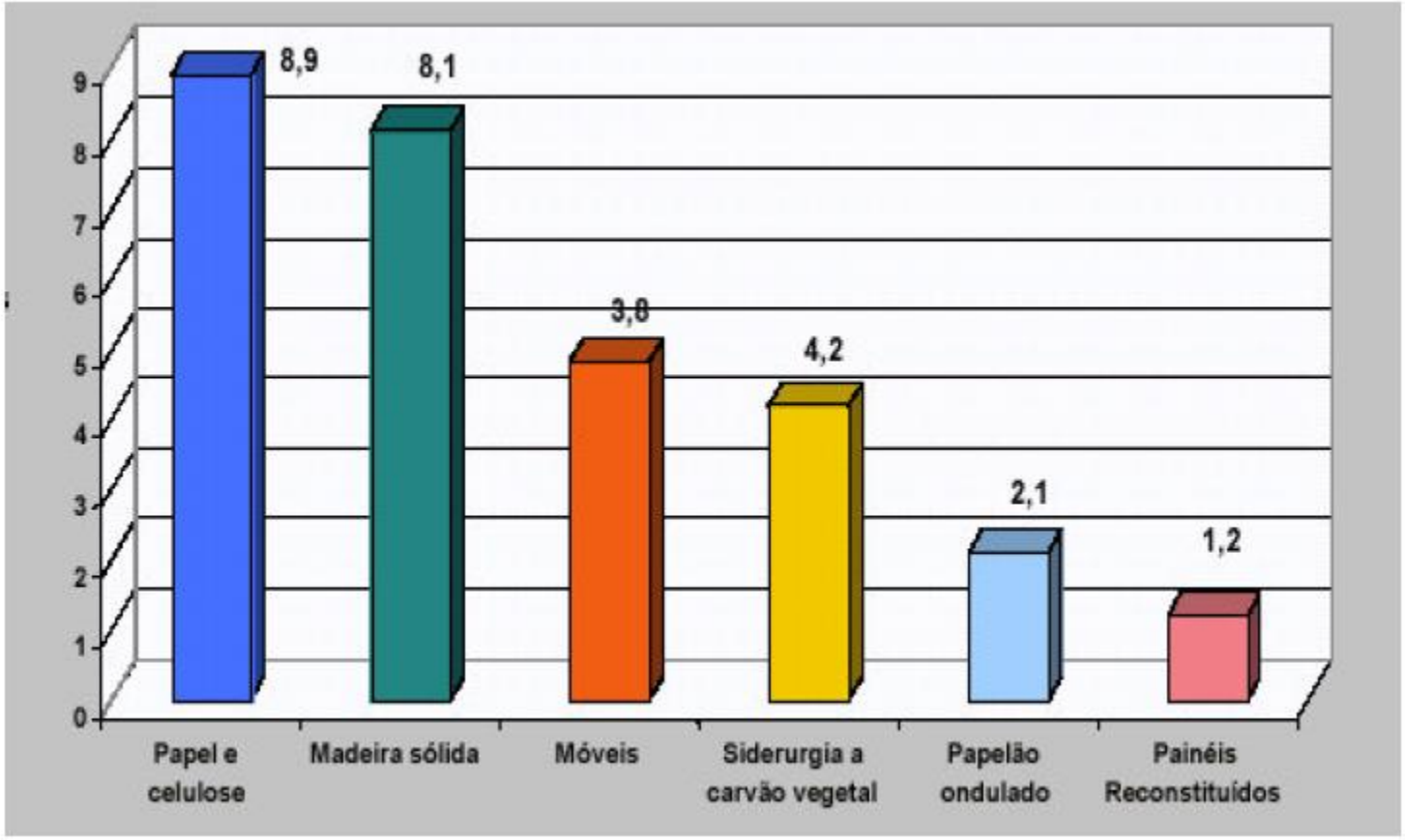
$$nCO + (2n)H_2 \rightleftarrows C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O$$ (Produção de álcoois)

$$2CO \rightleftarrows C(s) + CO_2$$ (Deposição de carbono sólido)

**Há situações onde as reações secundárias podem ser otimizadas para predominar e produzir álcoois e não alcanos**

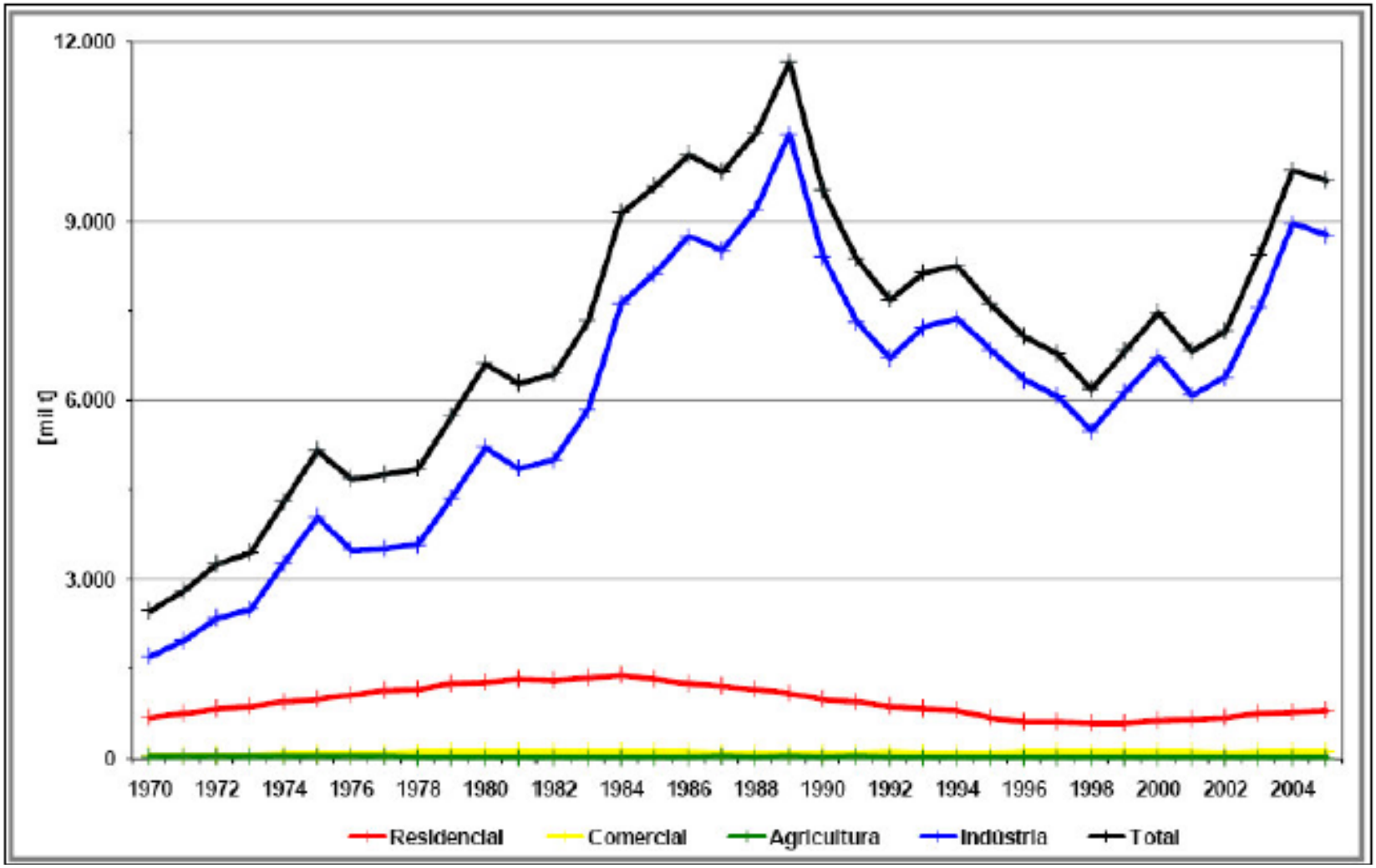
A reação depende de catalisadores de cobalto ou ferro.
Para um bom rendimento se requer alta pressão (tipicamente 20 - 30 bar) e temperatura (200 - 350°C).

# Participação do carvão vegetal dentro do faturamento total do setor florestal brasileiro



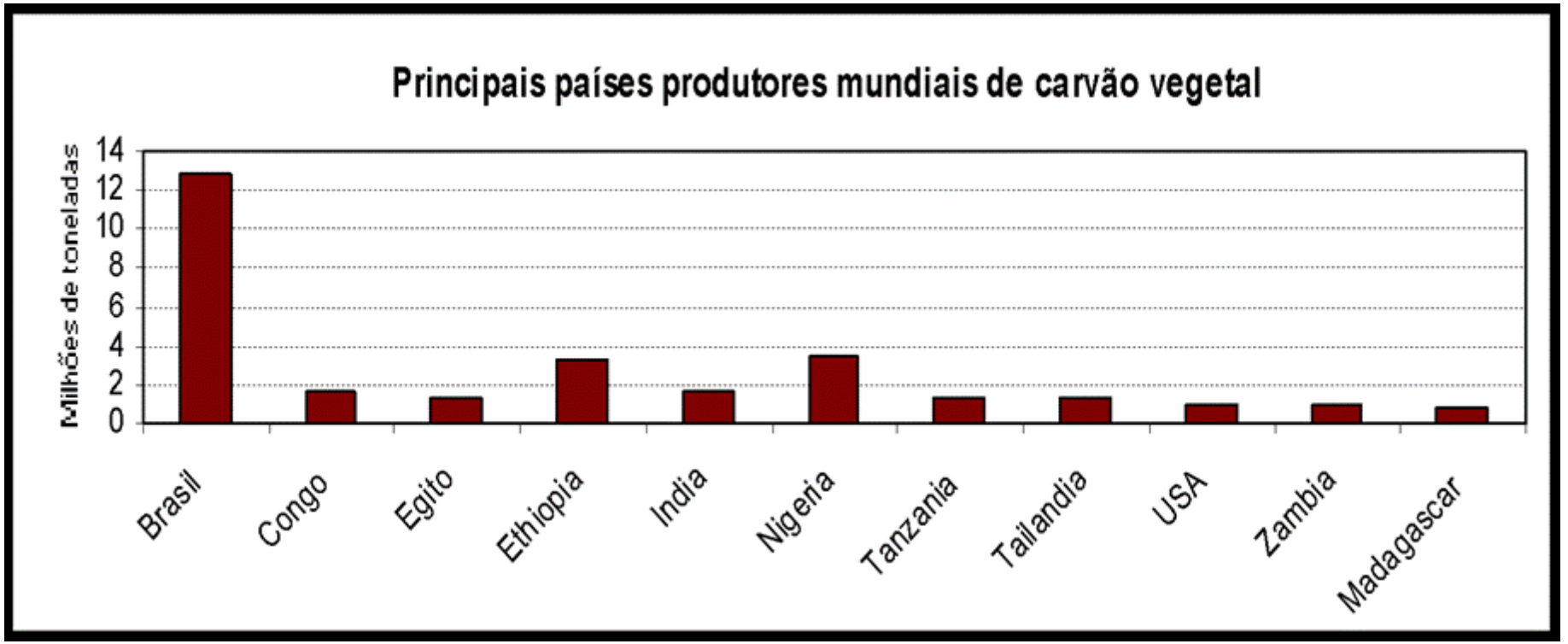

Faturamento do setor florestal brasileiro em 2005 (3,5% do PIB) (em bilhões de reais)

(Nota técnica X, Instituto de Eletrotécnica e Energia, CENBIO; trabalhos desenvolvidos em 2008, disciplina ENE5726: Biomassa como Fonte de Energia – Profª. Drª. Suani Teixeira Coelho, Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo)




## Setores que consomem carvão vegetal no Brasil

(Nota técnica X, Instituto de Eletrotécnica e Energia, CENBIO; trabalhos desenvolvidos em 2008, disciplina ENE5726: Biomassa como Fonte de Energia – Profª. Drª. Suani Teixeira Coelho, Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo)

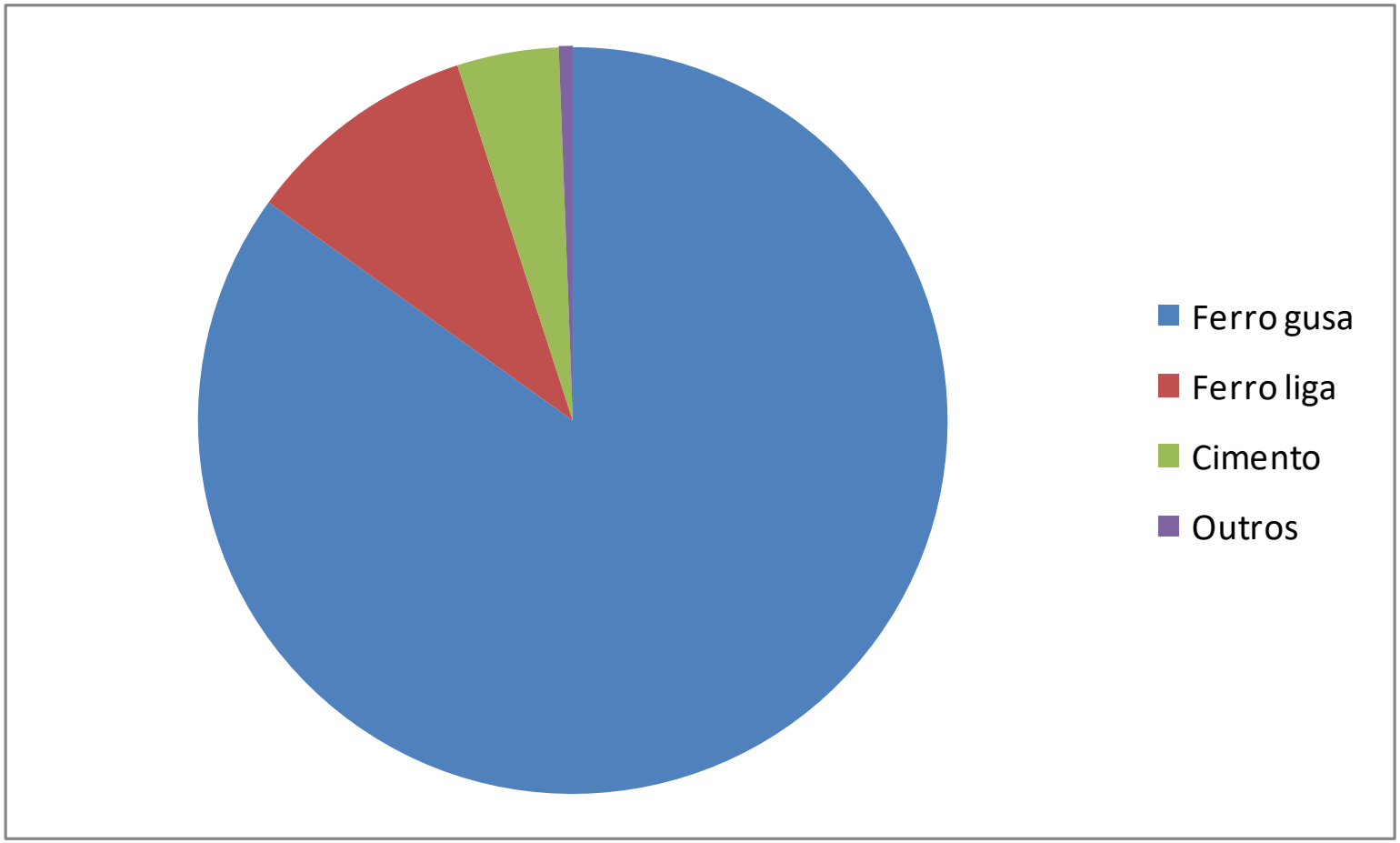



**Produção de carvão em diversos países em 2006**

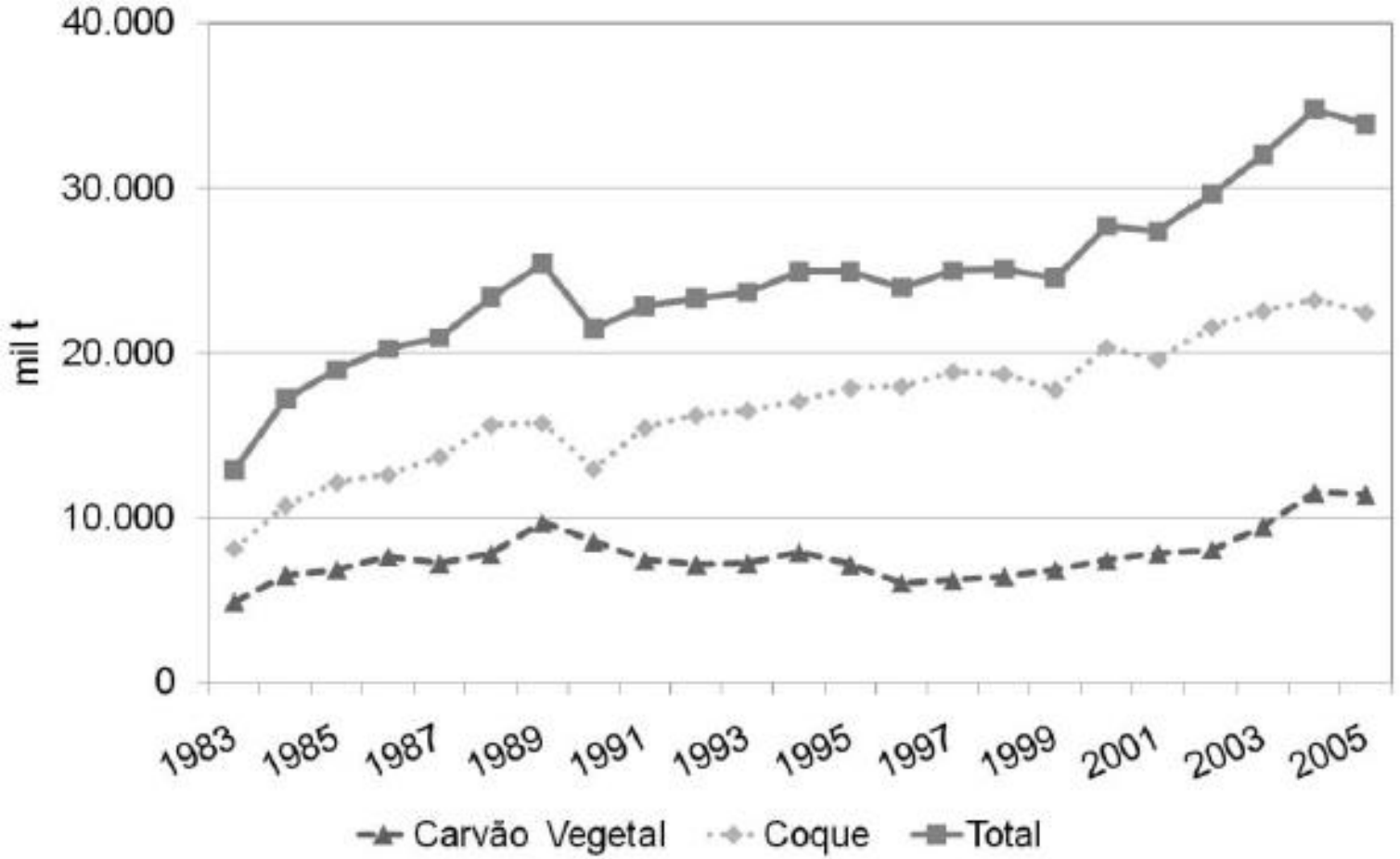
(os países listados correspondem a 68% do carvão total produzido)

(Nota técnica X, Instituto de Eletrotécnica e Energia, CENBIO; trabalhos desenvolvidos em 2008, disciplina ENE5726: Biomassa como Fonte de Energia – Profª. Drª. Suani Teixeira Coelho, Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo)

- O destaque é para o setor de transformação, que corresponde à **transformação de lenha em carvão**
- O principal uso do carvão vegetal está voltado para a siderurgia.

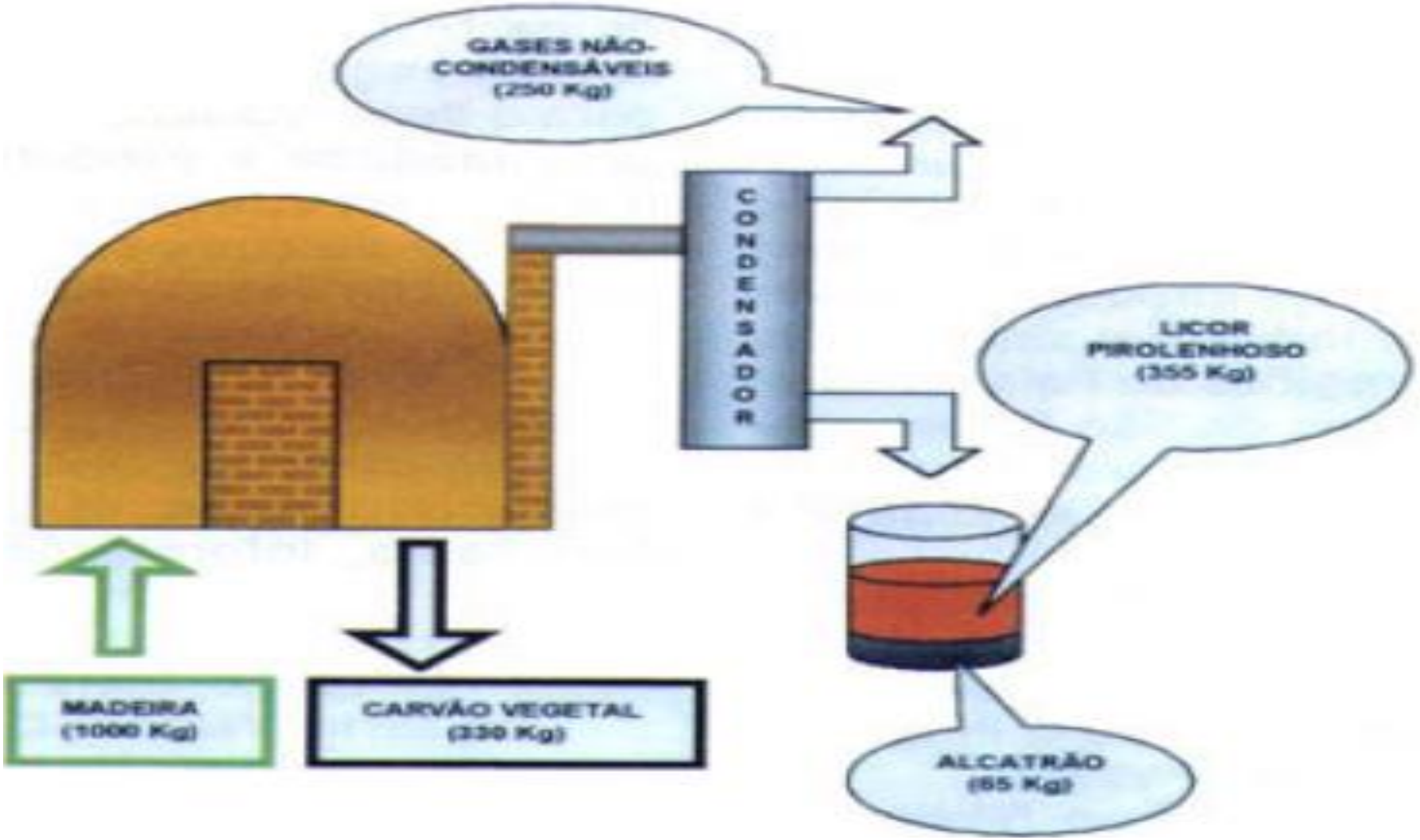


- Na siderurgia, o carvão é usado como fonte de energia e como redutor para a produção de Ferro metálico. Embora se utilize carvão vegetal para essa finalidade, ainda predomina o uso de coque que tem origem no carvão mineral (fóssil)




Tipo de carvão usado em siderurgia no Brasil

# Produção de carvão em fornos convencionais



O processo pode ser dividido em **4 fases**, dependendo da faixa de temperatura alcançada:

1) **Até 200°C**: Ocorre a secagem da madeira. O processo é endotérmico, e se verifica a liberação de $H_2O$, traços de $CO_2$, HCOOH, $CH_3COOH$ e glioxal.

2) **280ºC**: O processo ainda é endotérmico, com a liberação de $H_2O$, $CO_2$, HCOOH, $CH_3COOH$ e glioxal e um pouco de CO. Nesta etapa, destaca-se o início da liberação de produtos com alto poder calorífico.

3) **500ºC**: O processo é exotérmico e auto-sustentável. Ocorrem reações secundárias com os produtos da pirólise primária. Verifica-se a liberação de CO, $CH_4$, HCHO, $CH_3COOH$, $CH_3OH$, $H_2$ e alcatrões. Forma-se efetivamente o resíduo sólido da pirólise: **o carvão vegetal**.

4) **Acima de 500ºC**: Há diminuição do rendimento, pois pode ocorrer reação da $H_2O$ e do CO2 com o próprio carvão, produzindo CO, $H_2$ e HCHO. Ocorrem também reações de pirólise dos gases efluentes da etapa anterior.

Os **processos de produção** podem ser classificados em dois grupos, de acordo com a origem do calor:

**a) Sistemas com fonte interna de calor ou por combustão parcial**: o calor é fornecido mediante a combustão de parte da carga destinada para a carbonização. Há perda de 10-20% do peso da madeira que é utilizada para a combustão total, gerando o calor necessário para o processo.

Operacionalmente, se faz a **admissão controlada de ar no interior do forno no início do processo**. O processo é predominantemente artesanal.

**b) Sistemas com fonte externa de calor**: o calor é fornecido a partir de uma fonte externa (aquecimento elétrico ou mais comumente, introdução de calor na carga pela queima externa de combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos). Teoricamente toda madeira é convertida no máximo possível de carvão vegetal, o que resulta em um maior rendimento do processo.

# Exemplos de fornos do tipos "a"- fonte interna de calor





Volume médio: 20 m3;

Ciclo total: 10 dias (240 h); rendimento gravimétrico: 0,16 (base seca)

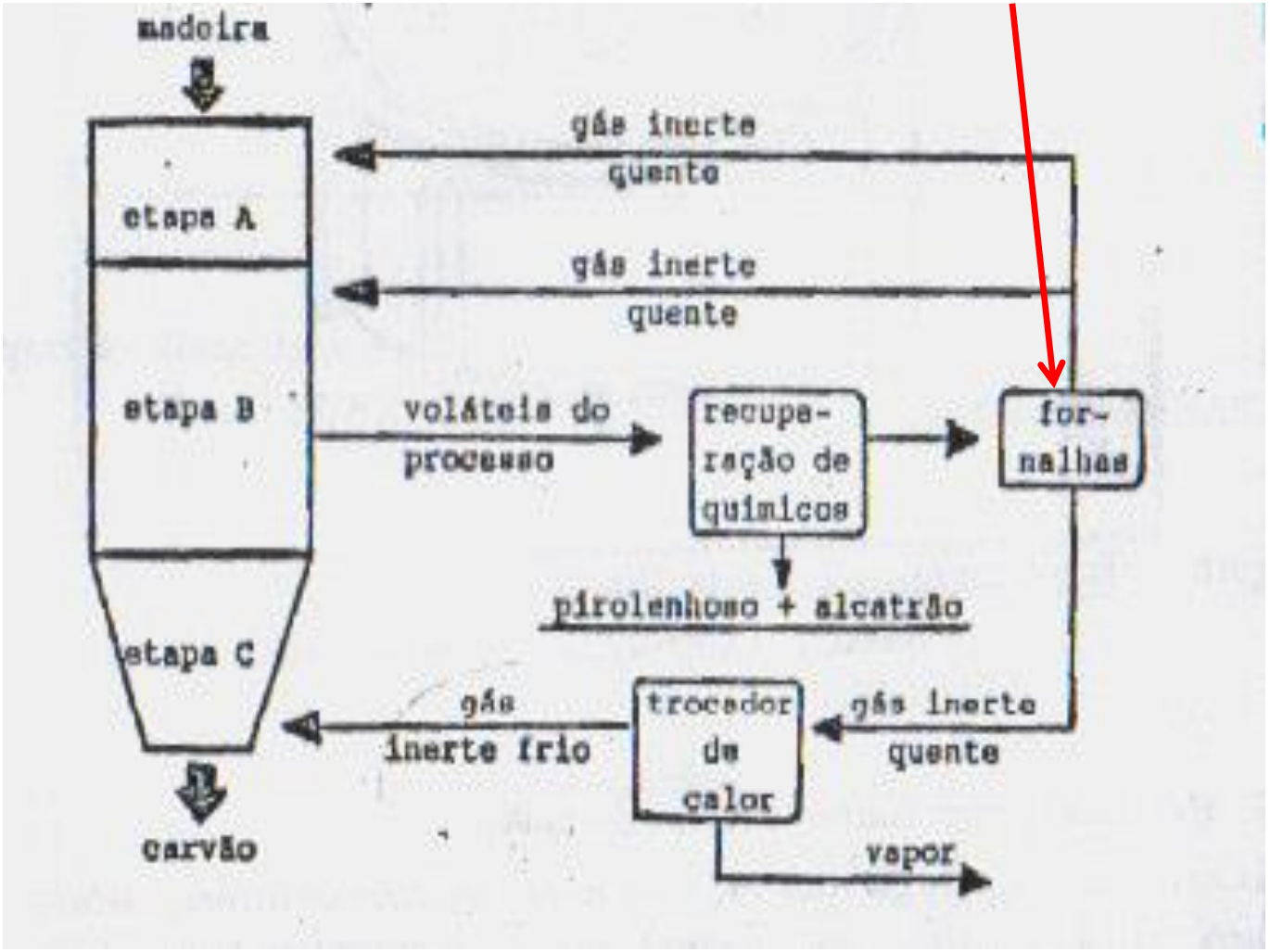




Volume médio: 36 m3;
Ciclo total: 10 dias (240 h);
rendimento gravimétrico:
0,18 (base seca)

# Exemplos de fornos do tipos "b"- **fonte externa de calor** - RETORTAS






Volume: 320 m3; Ciclo total: 12 dias;
rendimento gravimétrico: 0,27 (base seca)



- ✓ Retorta vertical standart;
- ✓ Produção anual de carvão coque de madeira 25.000 ton/ano;

Industrialmente, há retortas que produzem (por tonelada de madeira seca):

**380 kg de carvão vegetal** (rendimento 0,38)

100 kg de alcatrão;

65 kg de ácido acético;

25 kg de metanol.