

Termo-conversão: produção de energia, carvão vegetal e derivados

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

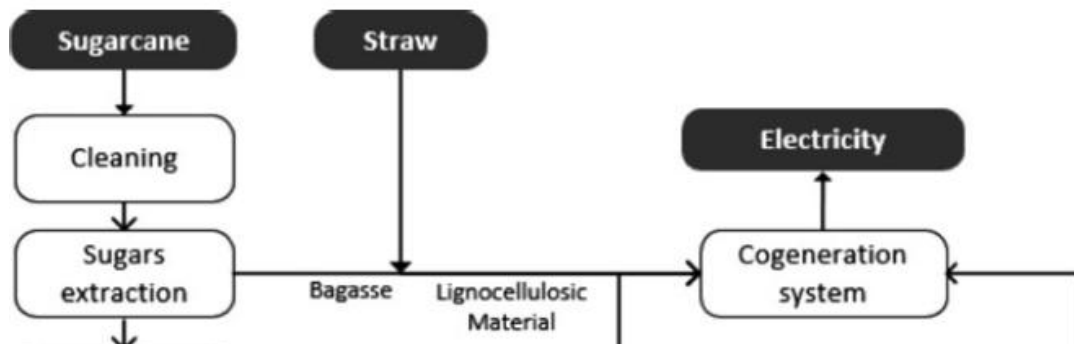


Table 3. Ethanol and Electricity Outputs for 1G Scenarios

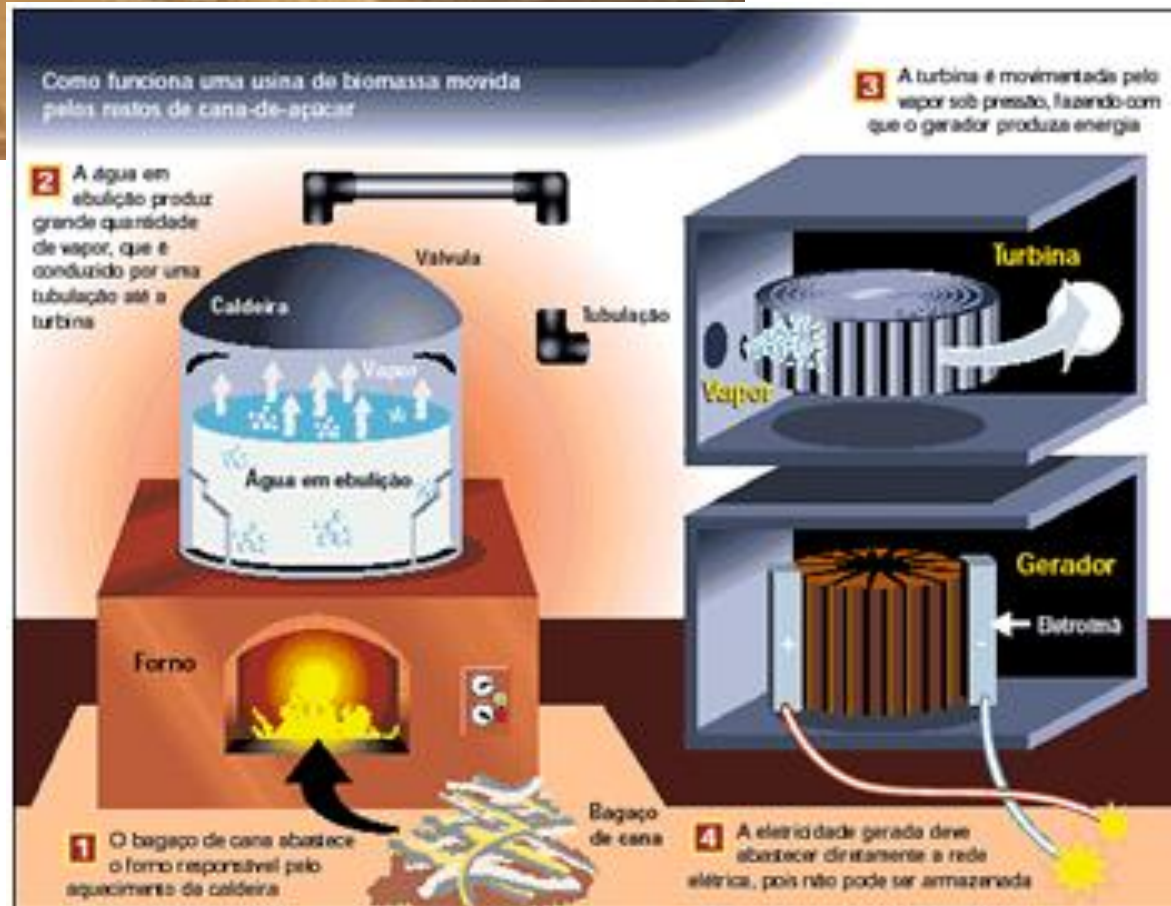
SCENARIOS	1G BASIC ^a	1G OPTIMIZED
Ethanol (L/t of cane)	85	85
Surplus electricity (kWh/t of cane)	12 ^b	186

^aIn 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.

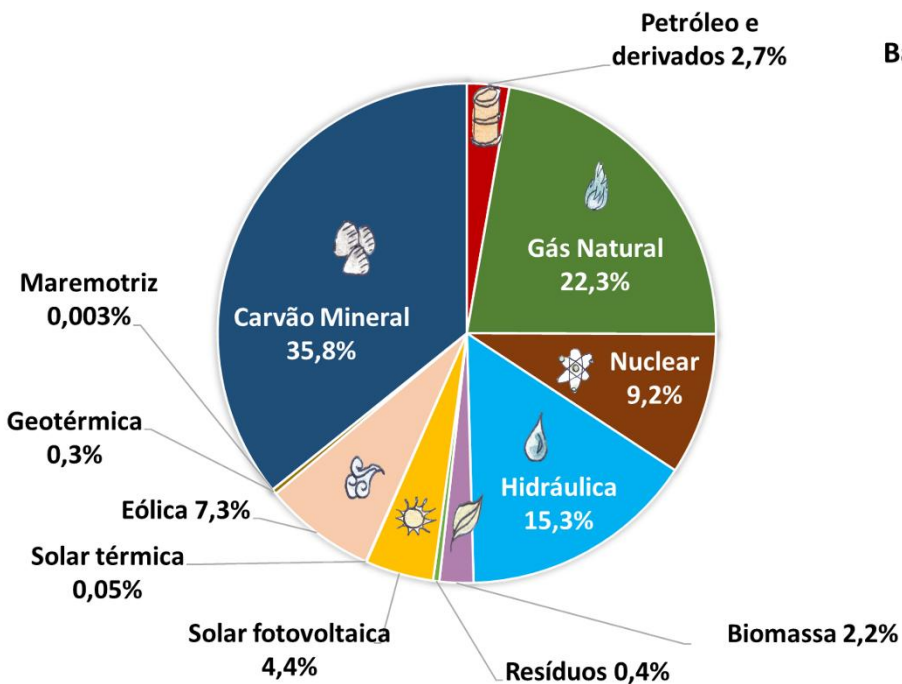
^bSurplus electricity is not commercialized in the 1G basic scenario since this amount would not justify the investment in production and transmission lines.



Combustão >>
produtos finais
são CO_2 e H_2O

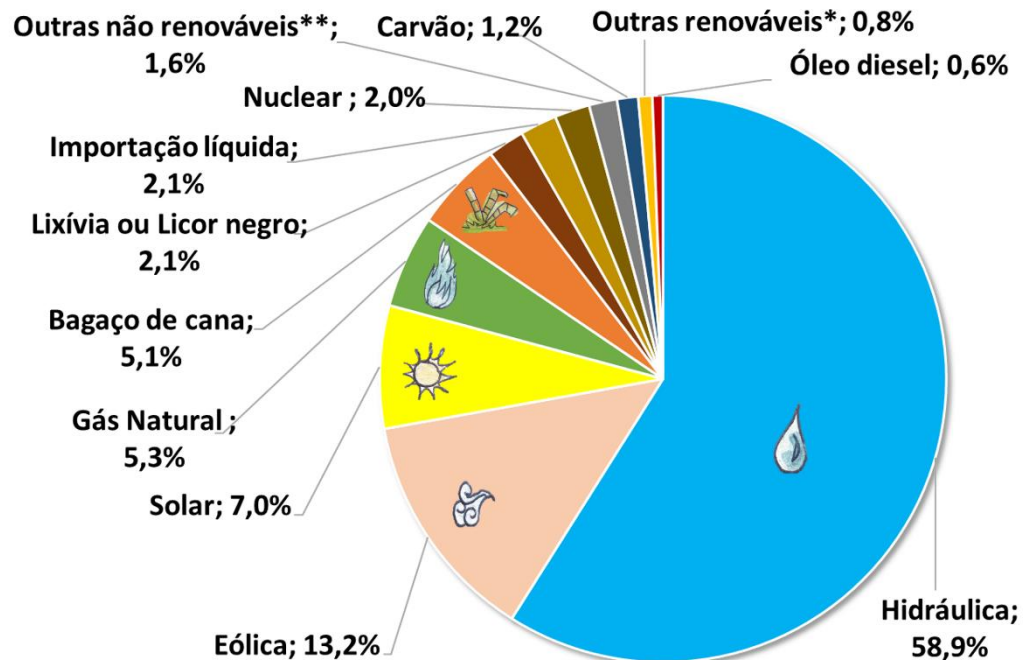


Comparativo de matrizes elétricas e participação da biomassa



Matriz Elétrica Mundial 2022

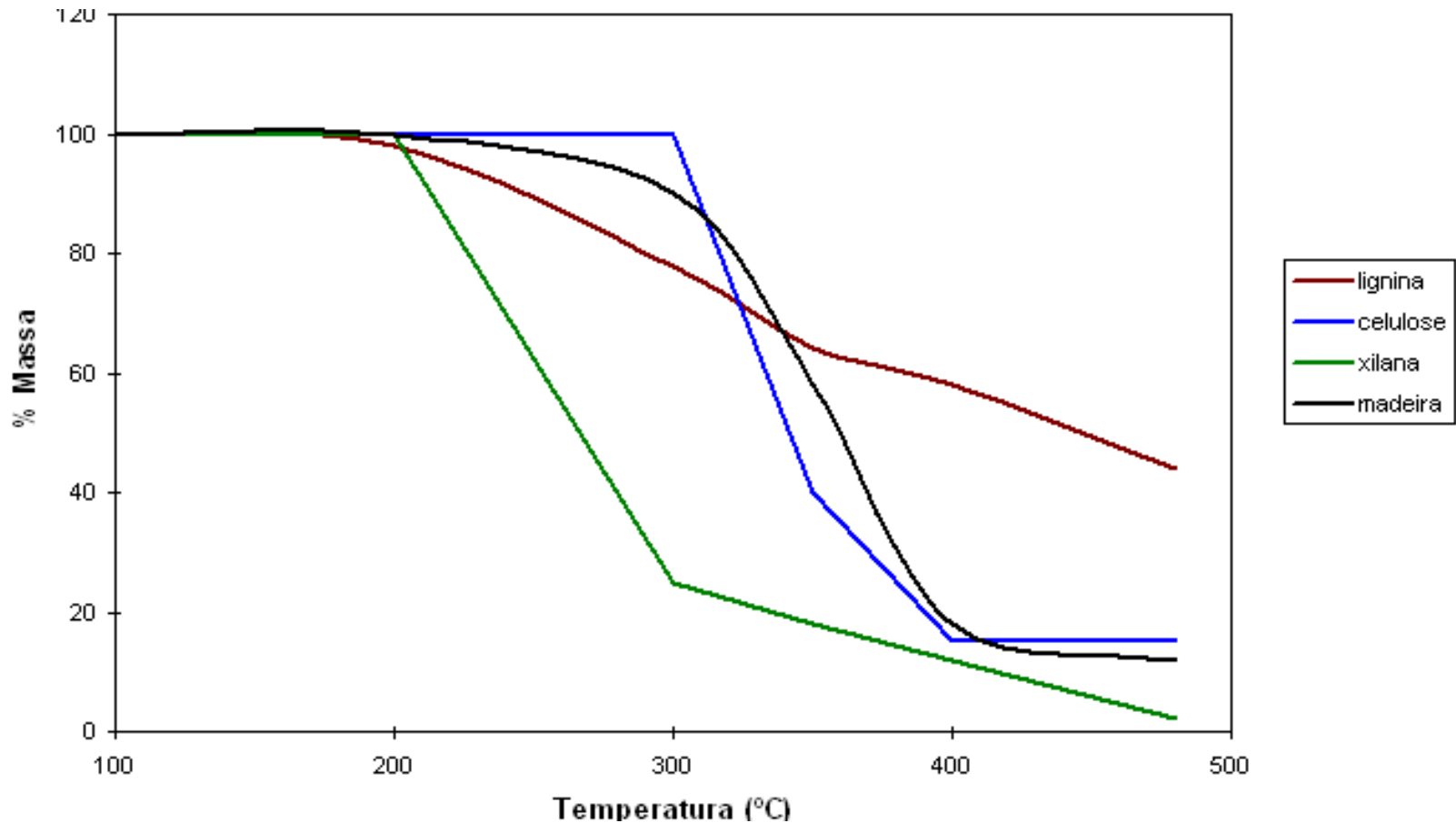
(IEA, 2023; total em 2022: 29.300 TWh)



Matriz Elétrica Brasileira 2023

(BEN, 2024; total em 2023: 708 TWh)

Decomposição térmica dos componentes da biomassa lignocelulósica



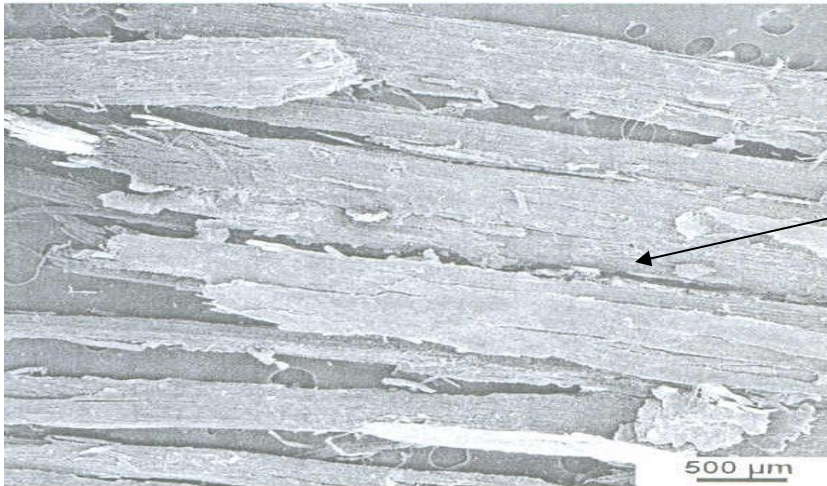
Termograma da madeira de *Populus* sp (cottonwood) e de seus componentes isolados

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

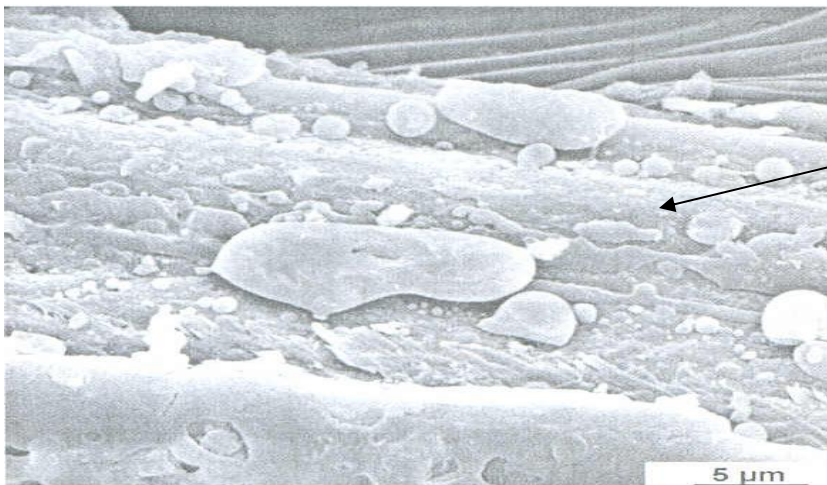
Esse "amolecimento" é mais intenso e ocorre a temperaturas inferiores quando o aquecimento é realizado sobre um lignocelulósico úmido

Amostra de lignina	Temperatura de amolecimento (°C)
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

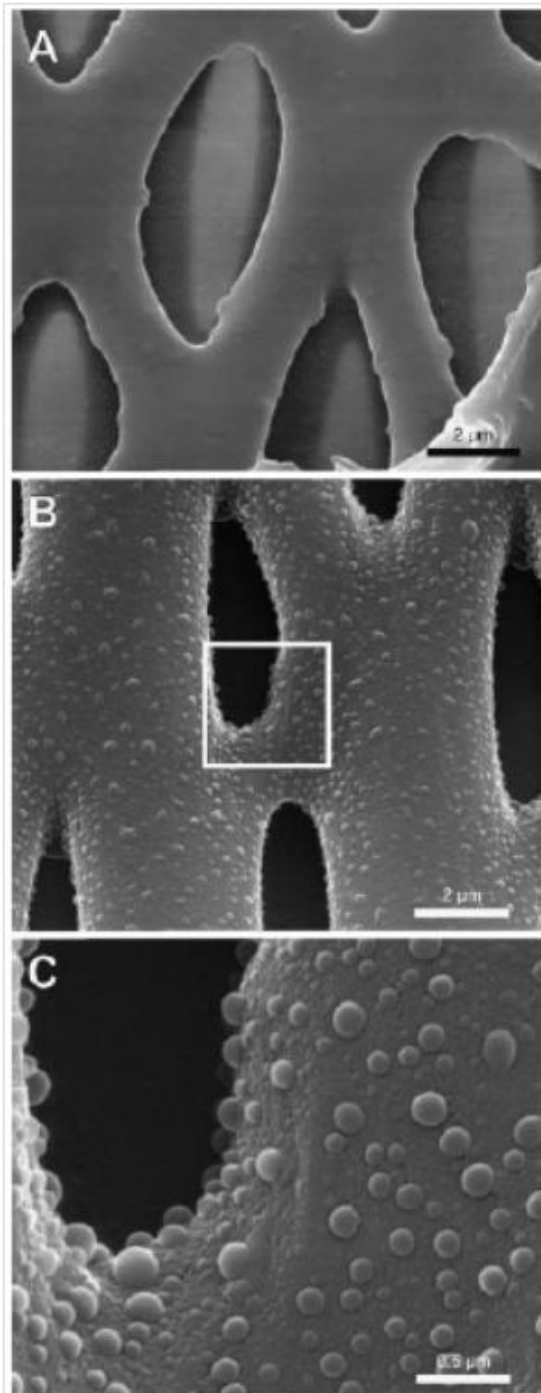


Material
lignocelulósico não
tratado



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

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 °C (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



Processo de Carbonização é uma **CONCENTRAÇÃO DE CARBONO** pela ação de calor, não precisa de ar.



Não é queima!

- 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 400°C

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
Crvalho	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

CO₂

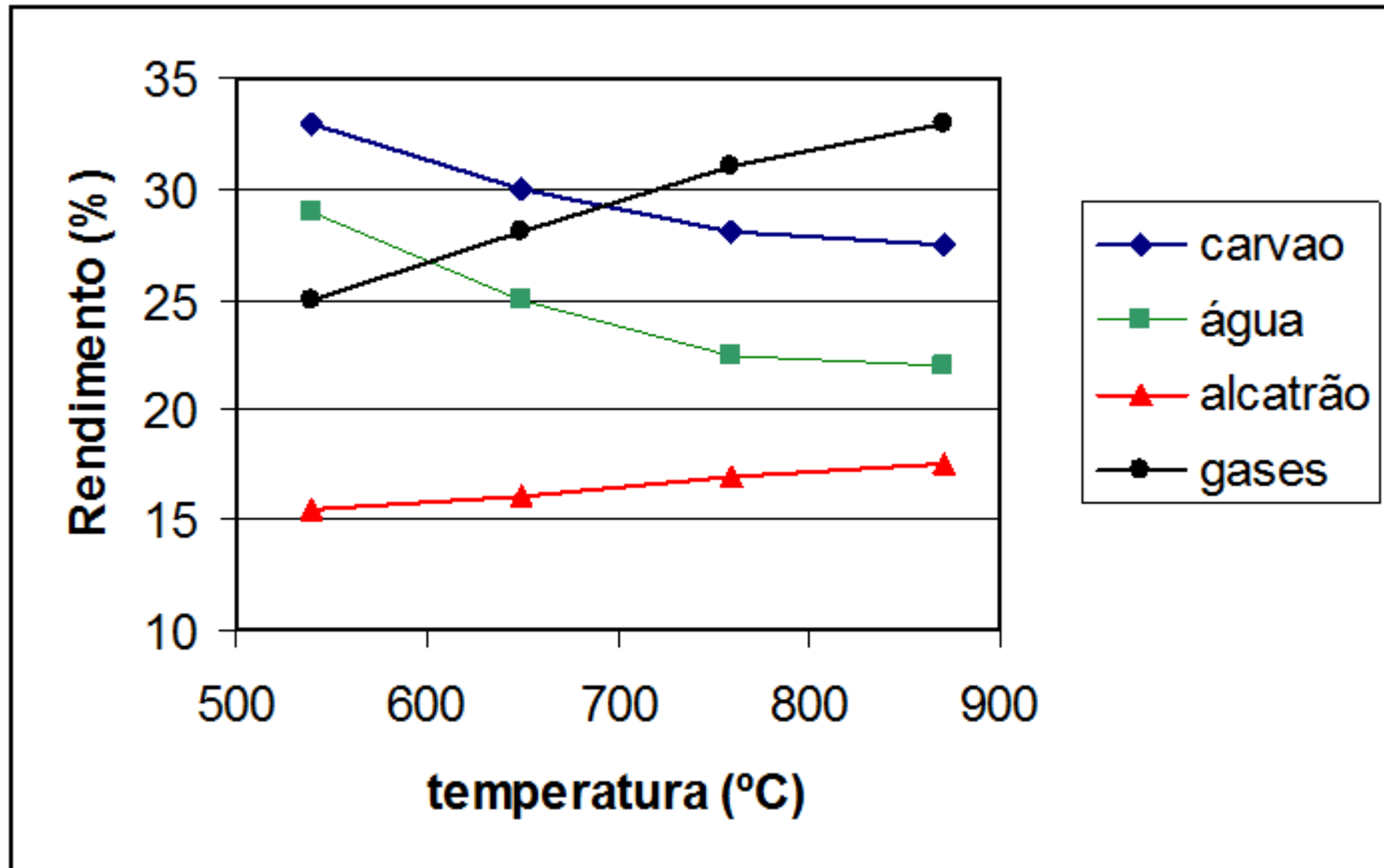
CO

CH₄

H₂

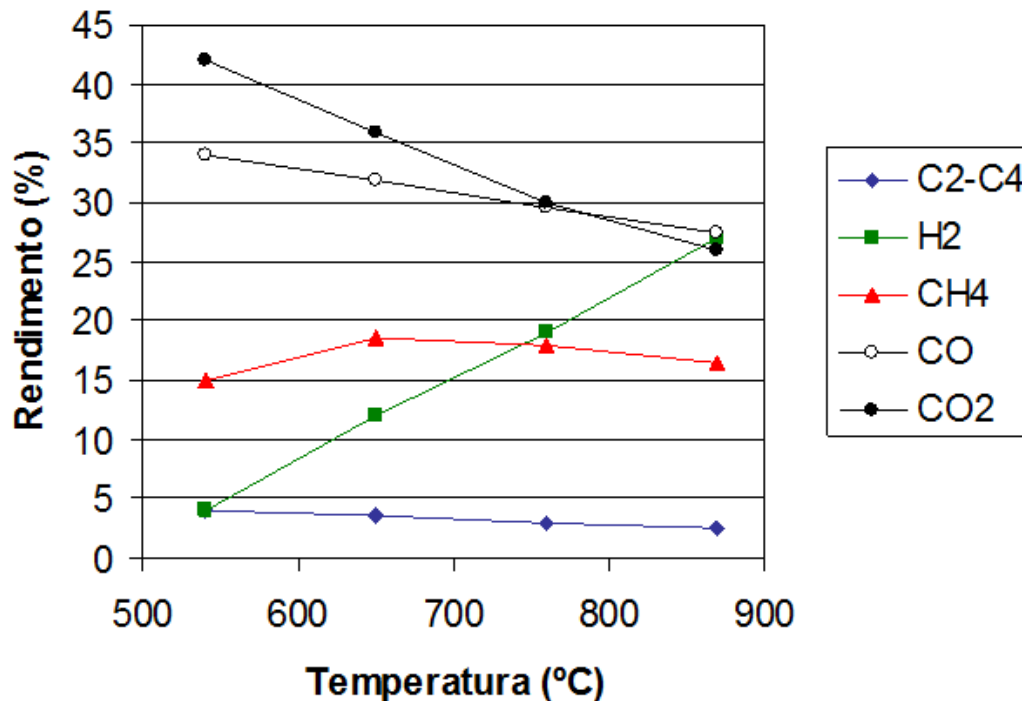
Hidrocarbonetos C₂-C₄

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

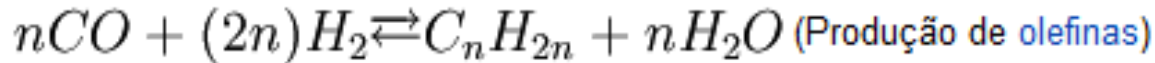
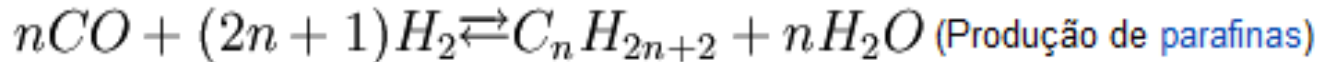


Composição dos gases formados durante a pirólise de "Douglas fir"

Processo de Fischer-Tropsch

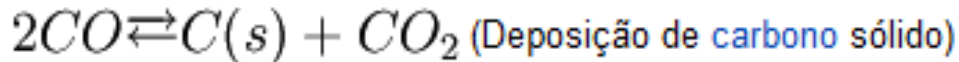
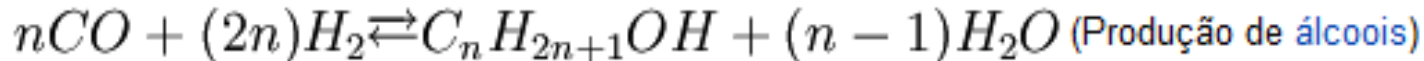
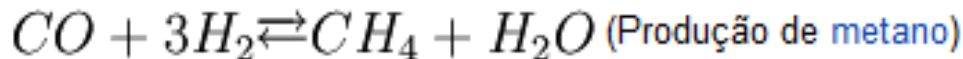
Reações

As reações principais são:



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

Reações secundárias, indesejadas:

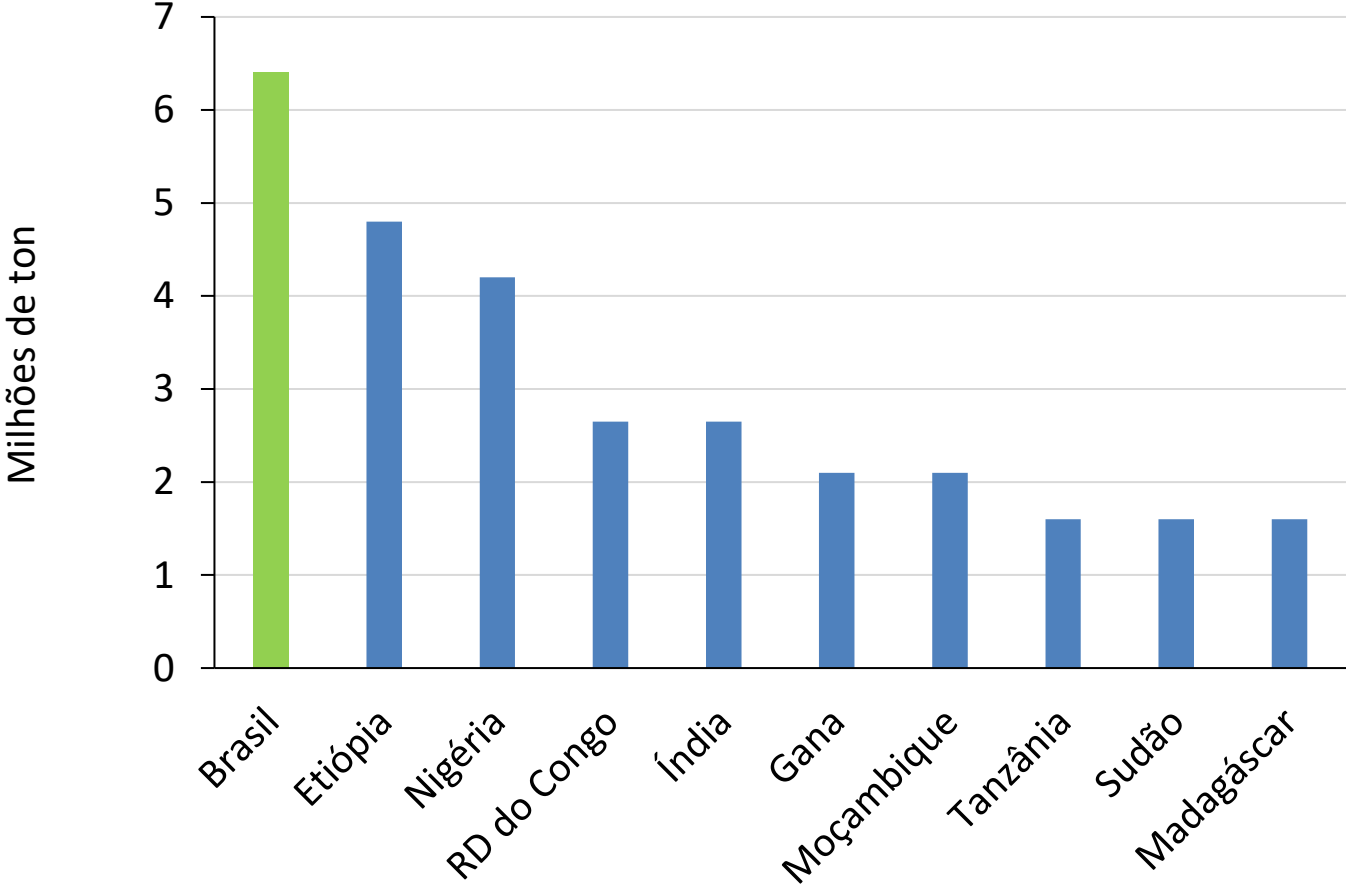


Há situações onde as reações secundárias podem ser otimizadas para predominar e produzir álcoois e não alcanos

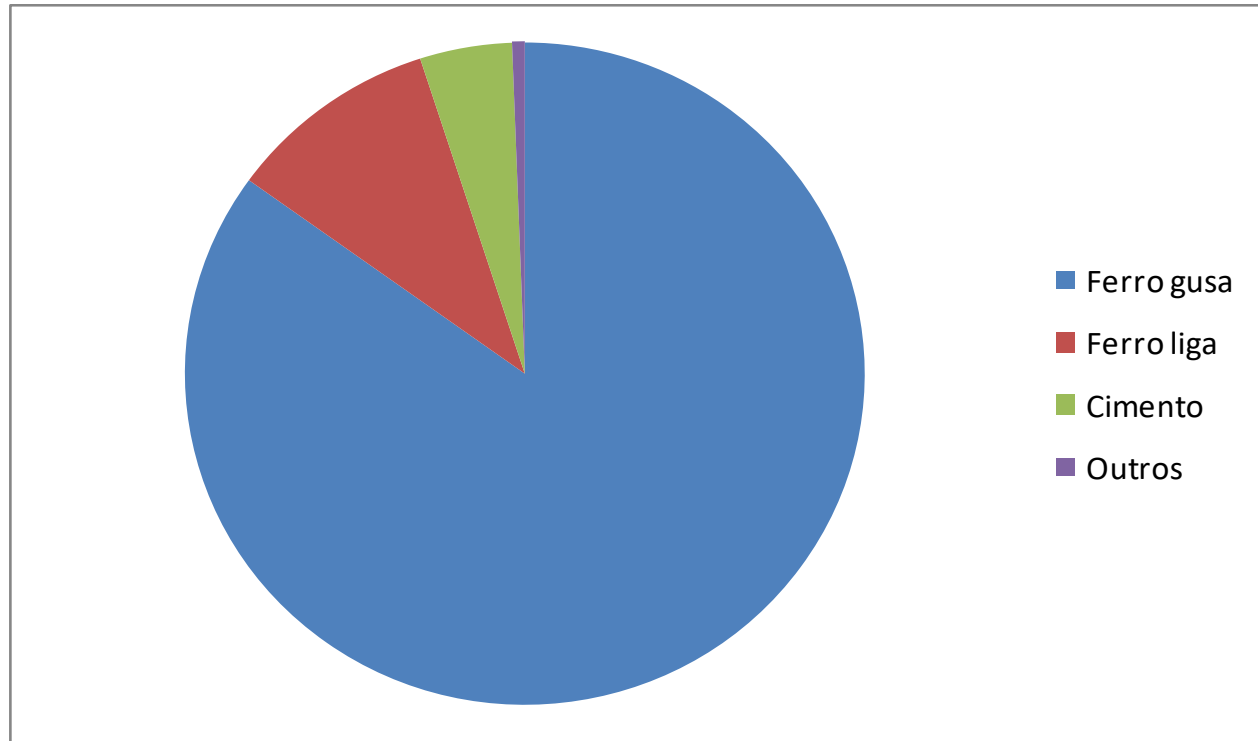
A reação depende de **catalisadores de cobalto ou ferro**.

Para um bom rendimento se requer alta pressão (tipicamente 20 - 30 bar) e temperatura (200 - 350°C).

Produção mundial de carvão vegetal em 2020 - FAO stat

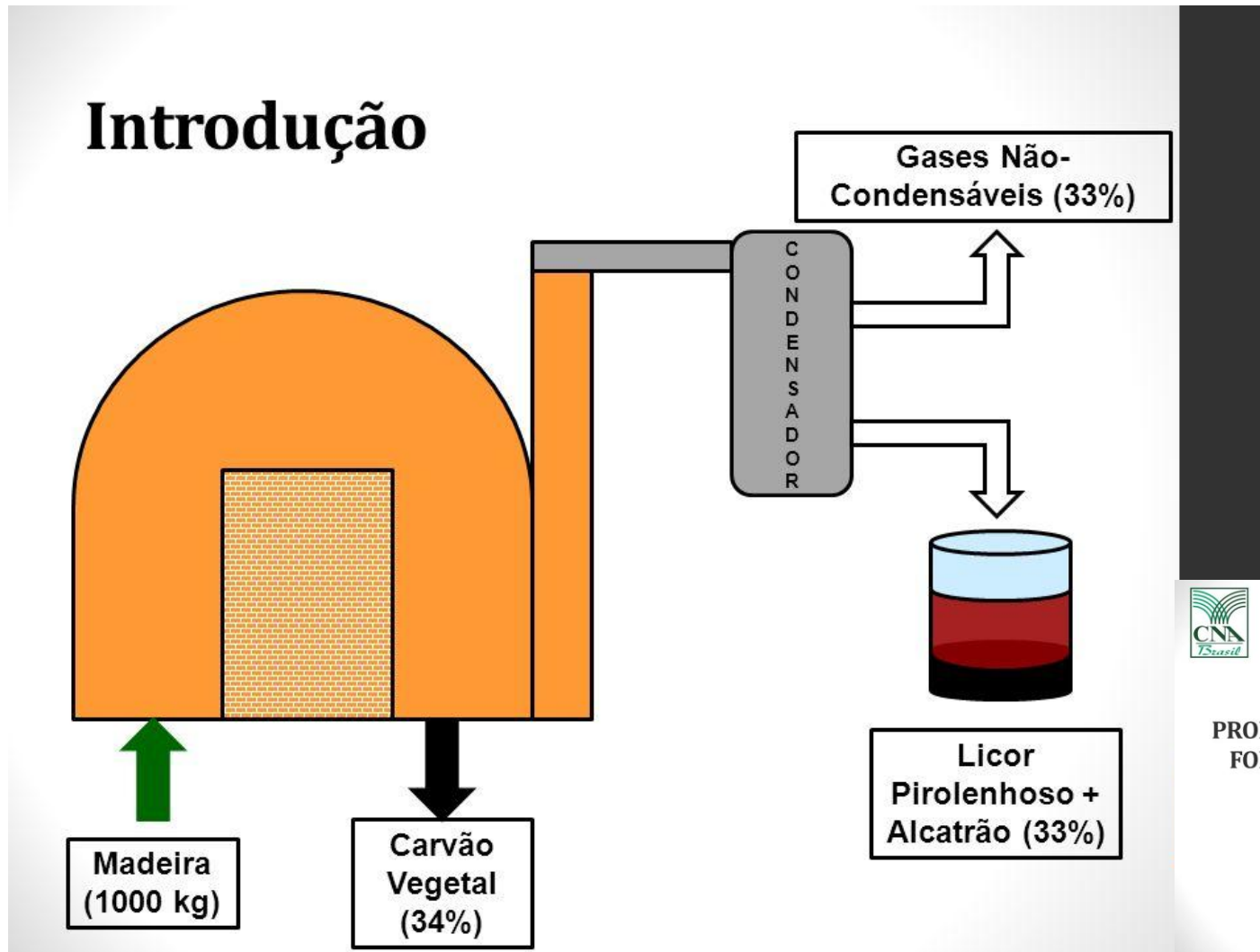


- **No Brasil**, o destaque é para uso do carvão vegetal voltado para a siderurgia.



- 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)

Ilustração da produção de carvão em fornos convencionais



PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL EM
FORNOS CIRCULARES COM BAIXA
EMIÇÃO DE POLUENTES

Camila Soares Braga
Comissão Nacional de Silvicultura e
Agrossilvicultura



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) **280°C**: 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) **500°C**: 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 500°C**: Há diminuição do rendimento, pois pode ocorrer reação da H_2O e do CO_2 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;

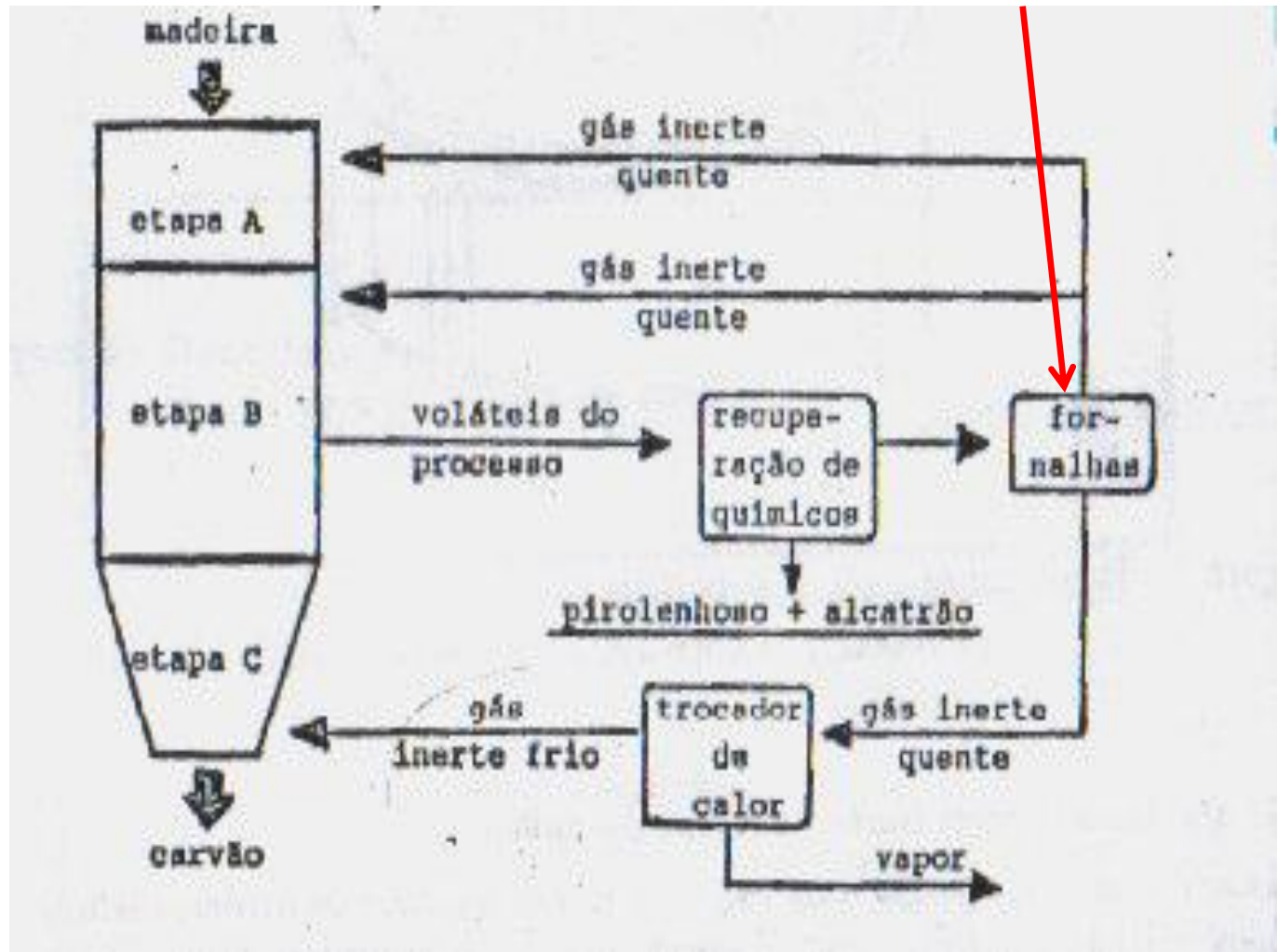
Ciclo total: 10 dias (240 h); rendimento gravimétrico: 0,16 (base seca)



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.