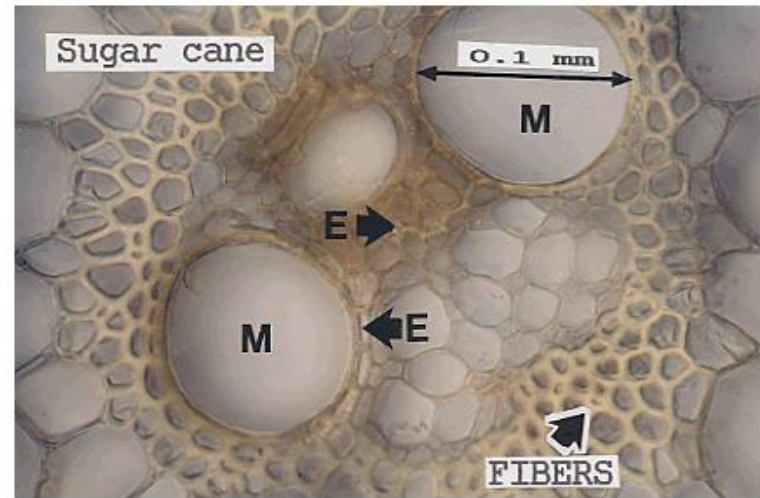


Soluções usadas em escala industrial ou escala ampliada

Produção de açúcar e álcool (e eletricidade)

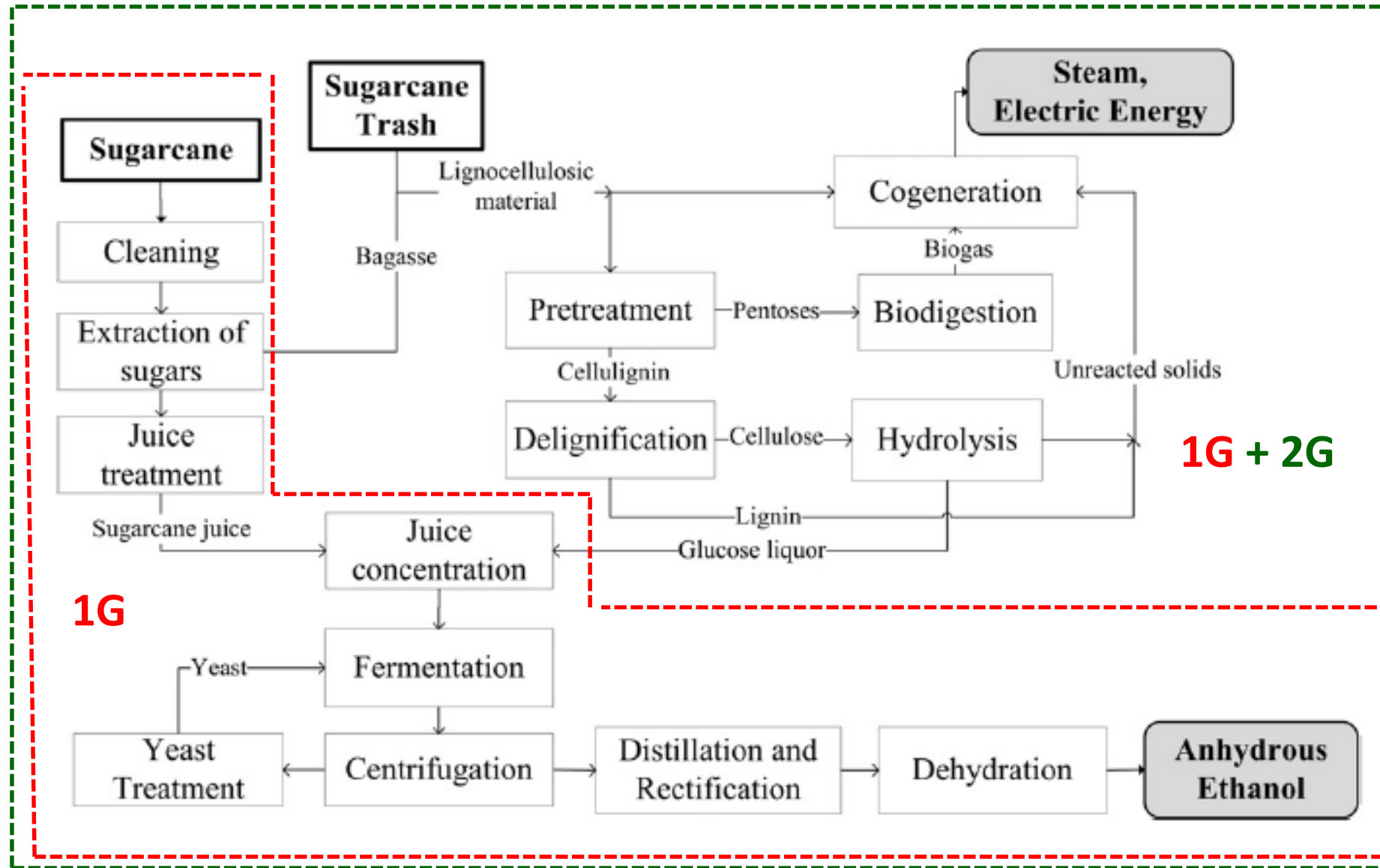
(produz açúcar estocado nas células de parênquima da planta, além de etanol por fermentação de sacarose. Eletricidade é produzida numa termoelétrica abastecida por bagaço da cana)

Diversidade celular em cana de açúcar
(material mais complexo para o processamento)



- Uma alternativa nessa indústria é produzir fibras (celulose/hemicelulose) a partir do bagaço pelo processo kraft ou soda
- Outra alternativa é o fracionamento da biomassa lignificada do bagaço para produção de diversos insumos dentro de um conceito de biorrefinaria.

Integração de um processo de produção de etanol desde sacarose (1G) e de celulose e demais polissacarídeos (2G)



Pense >> Como gerar monossacarídeos a partir dos polissacarídeos do bagaço de cana?

Hidrólise ácida?? Quais os problemas??

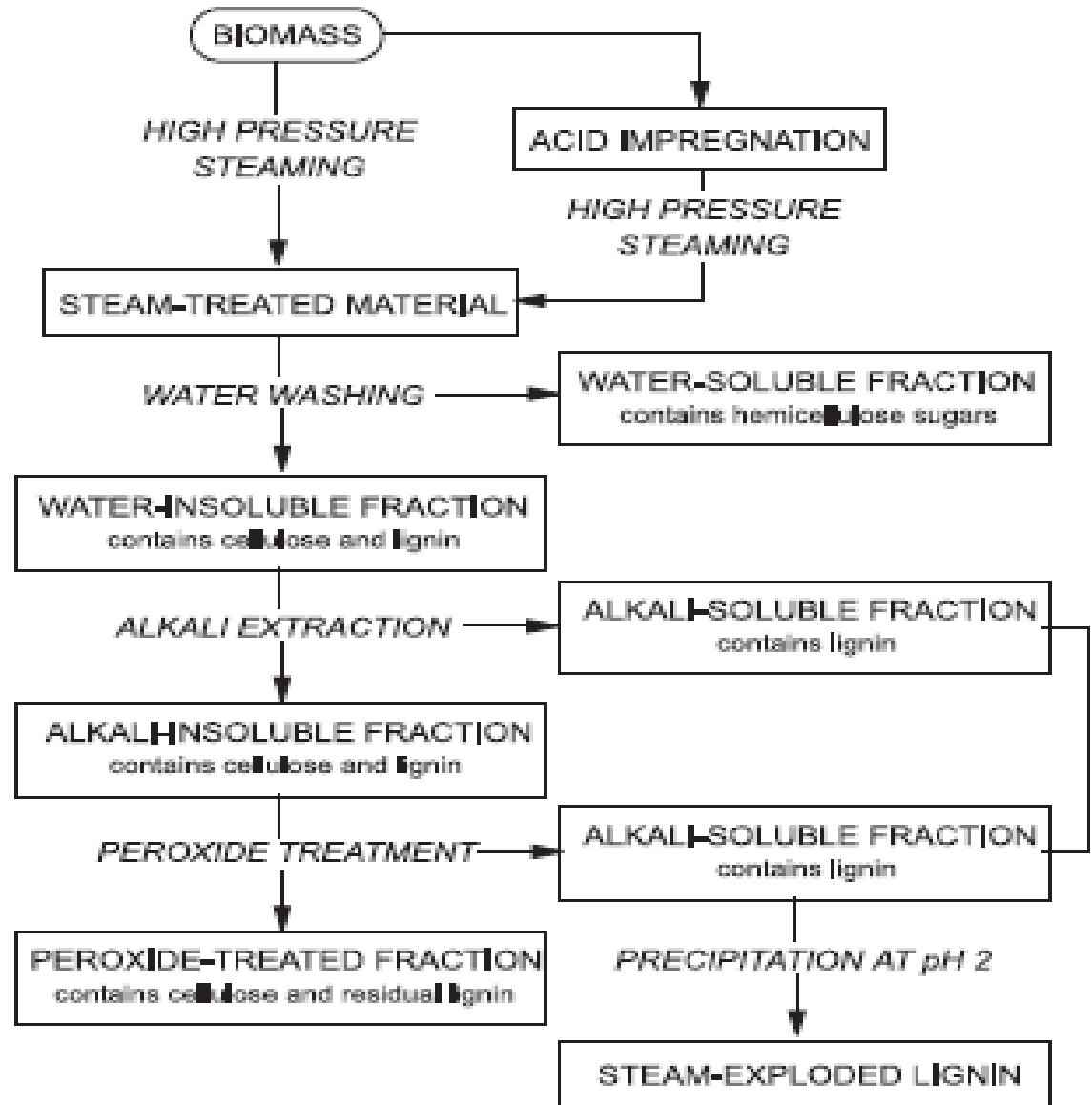
Hidrólise enzimática ?? Quais os problemas??

Deslignificação ajudaria?? Polpação kraft???

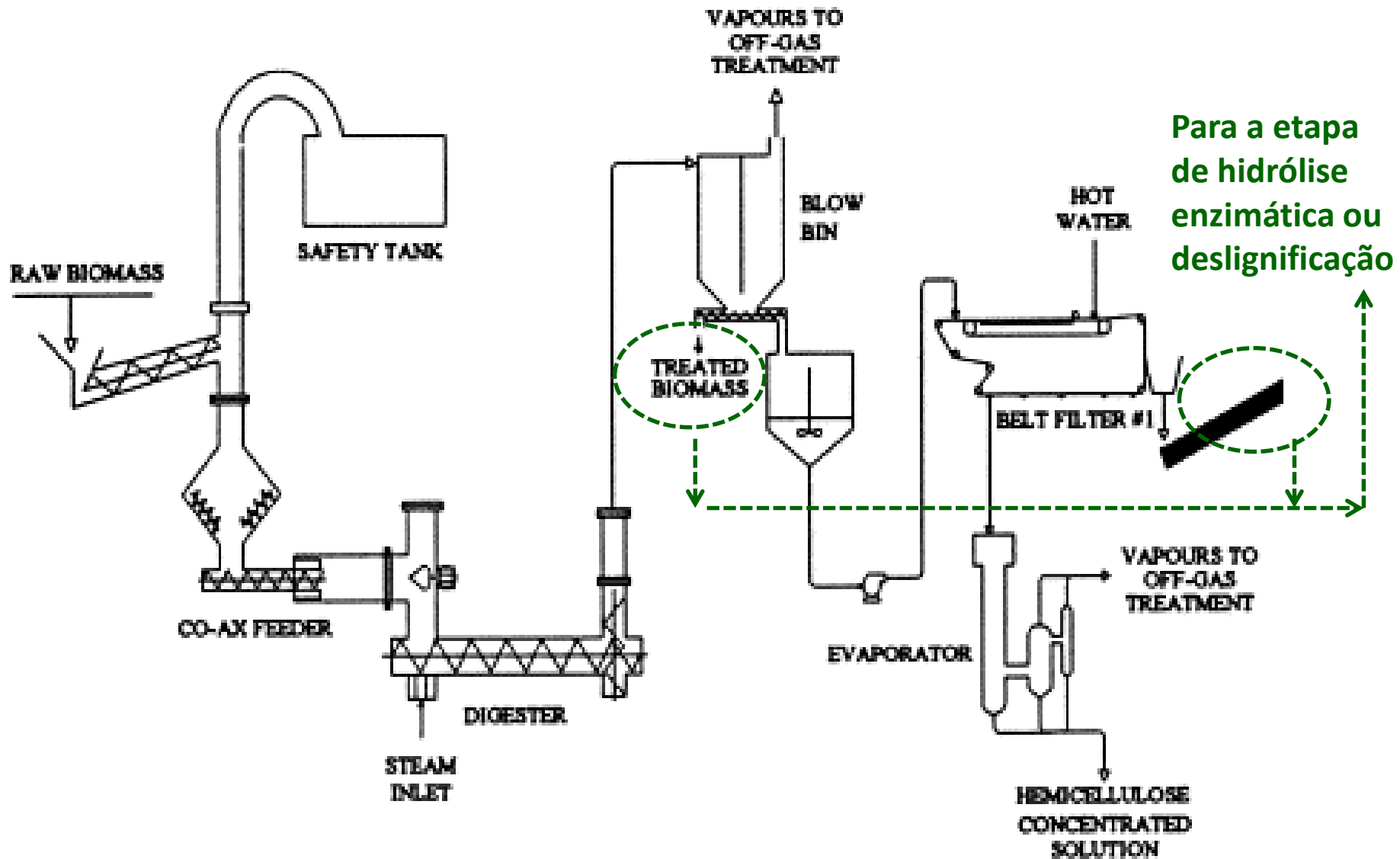
Quanto custa???

Pré-tratamento em meio ácido, autohidrólise, ou explosão a vapor

- O objetivo básico nesses sistemas é **remover a hemicelulose seletivamente** a partir de um processo de hidrólise “branda”. O licor gerado contém os monômeros ou oligômeros oriundos da hemicelulose. O resíduo sólido, contendo celulose e lignina, pode ser fracionado por deslignificação alcalina.



Planta piloto comercializada pela Stake Technologies - Canadá



Etanol do milho

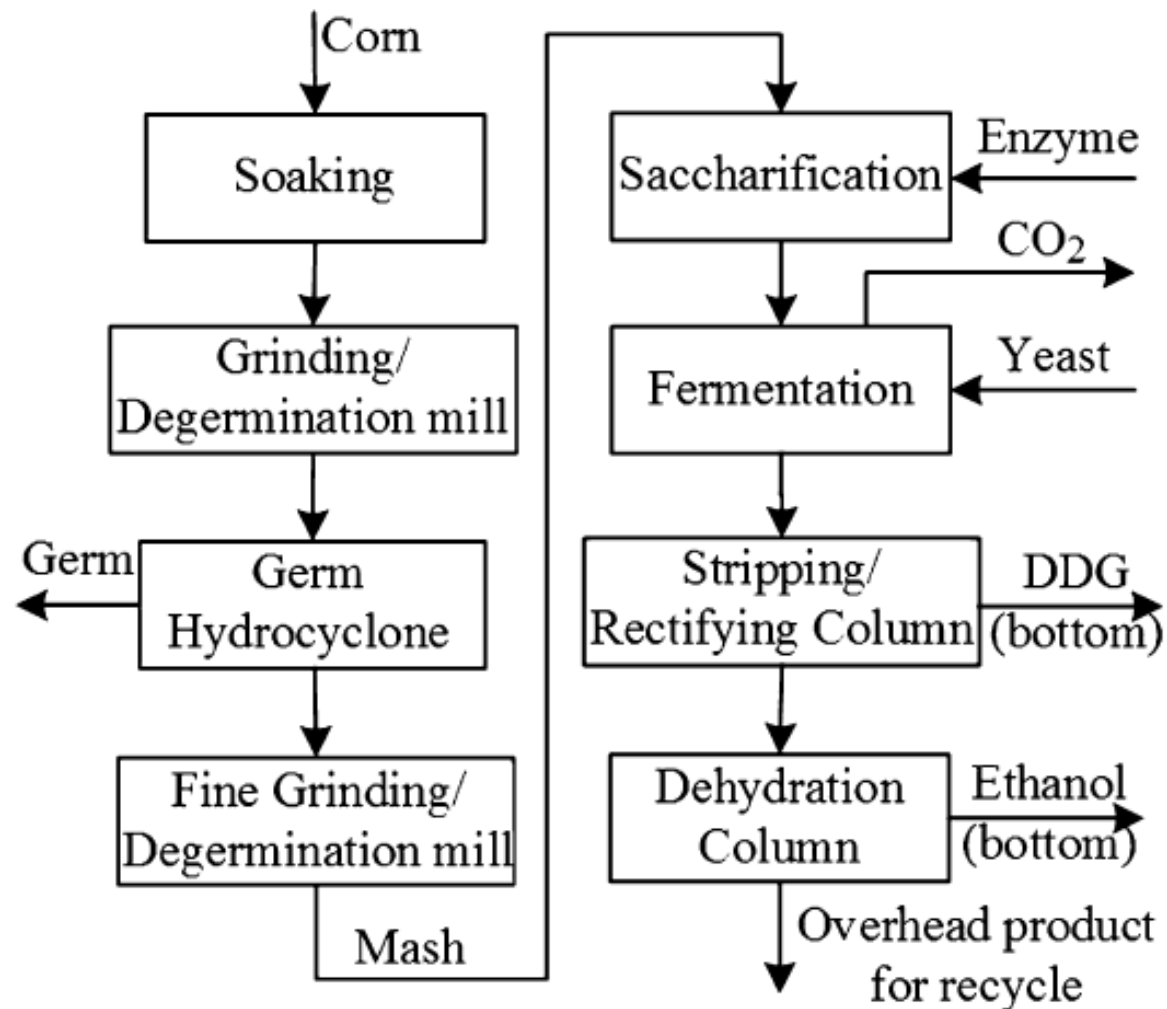


Fig. 1. Modified corn dry-grind (“Quick Germ”) process [3].

Outras matrizes encontradas na literatura

Substratos diversos (muitas vezes hipotéticas)

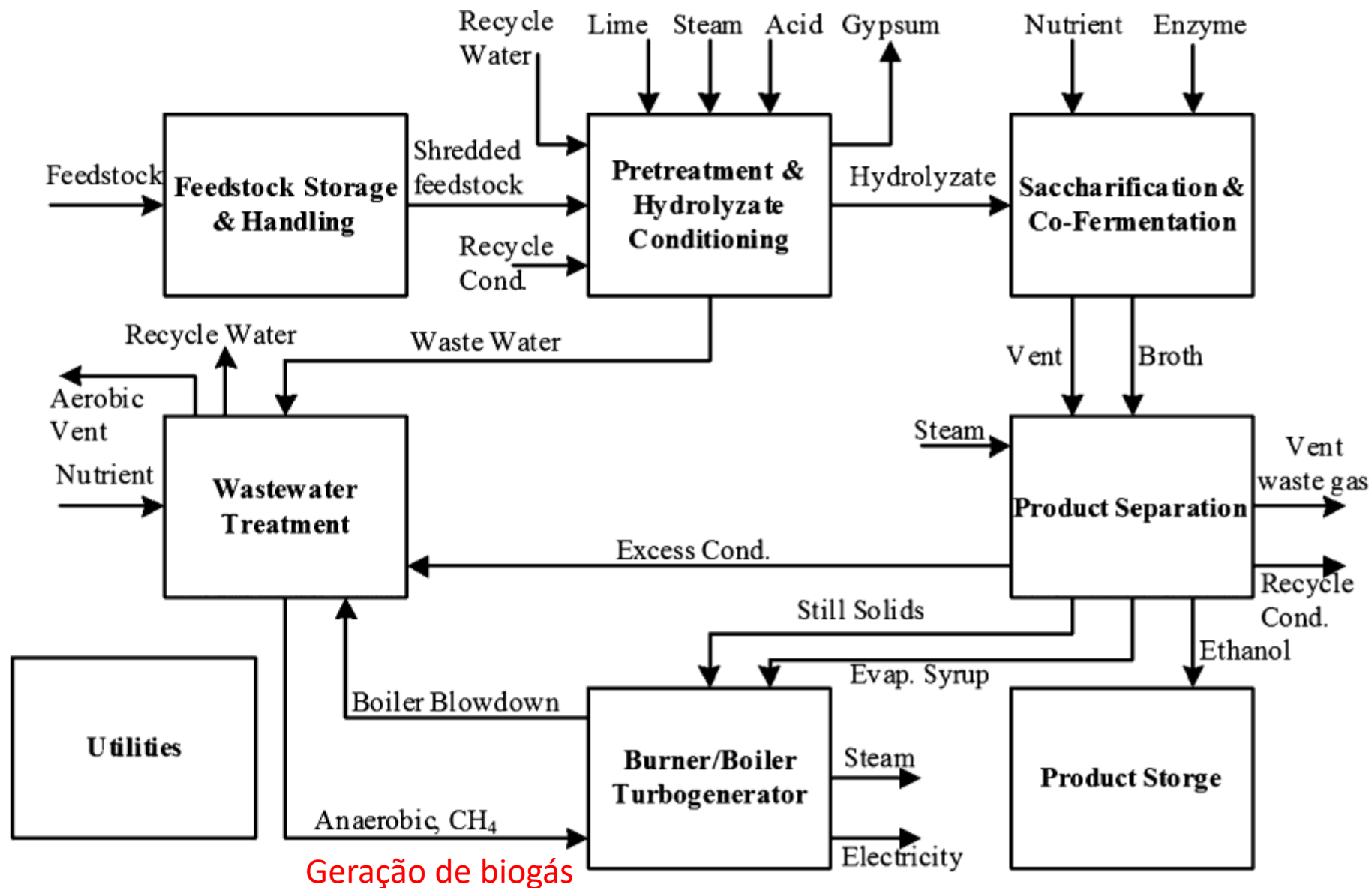


Fig. 3. Overall process block diagram for a basic lignocellulose to ethanol biorefinery [7].

2. Pre-extraction of hemicellulose and other value-added chemicals

Pré-extração em meio ácido

(Hemicellulose, Celulose, Lignina)

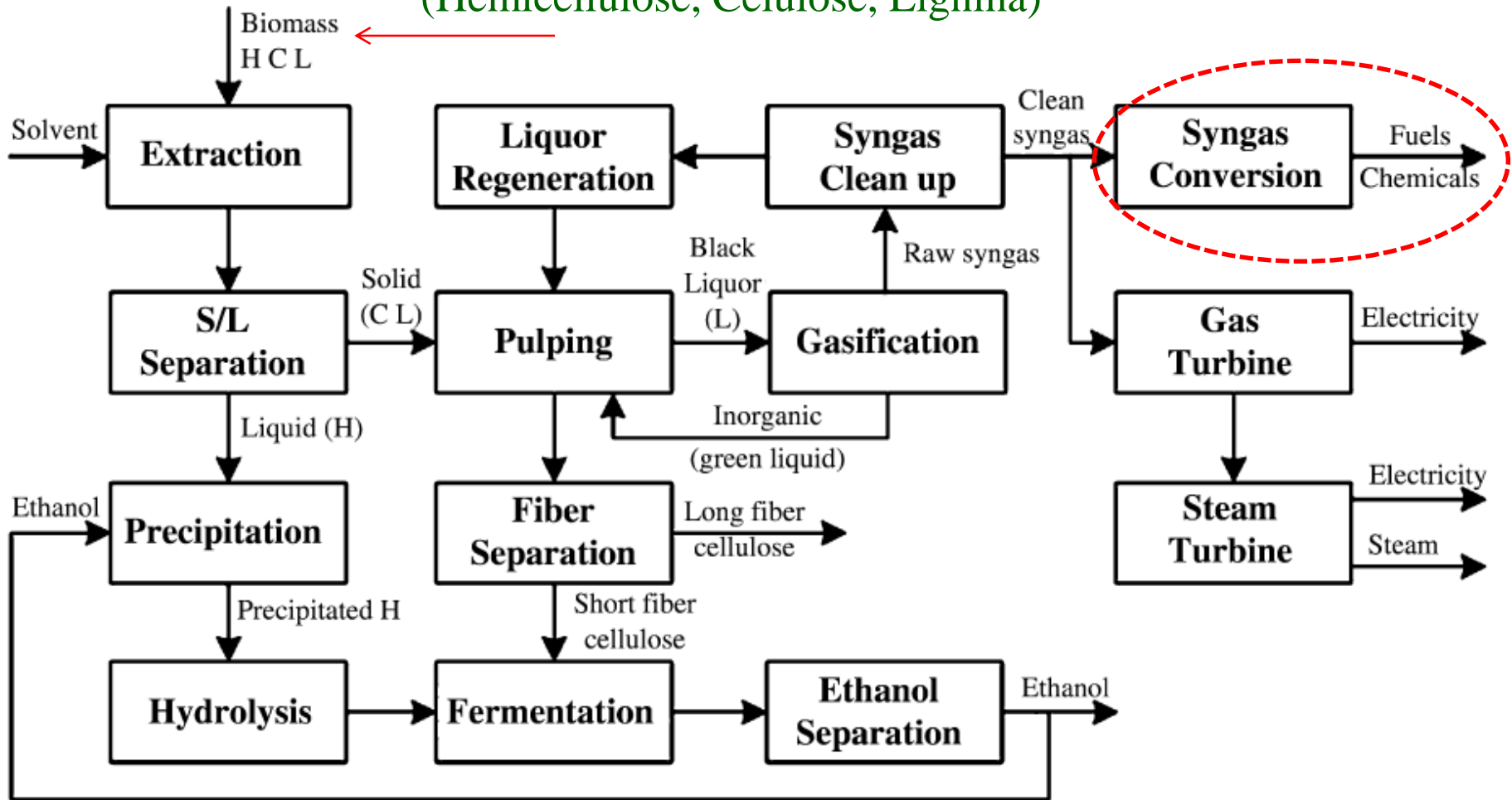
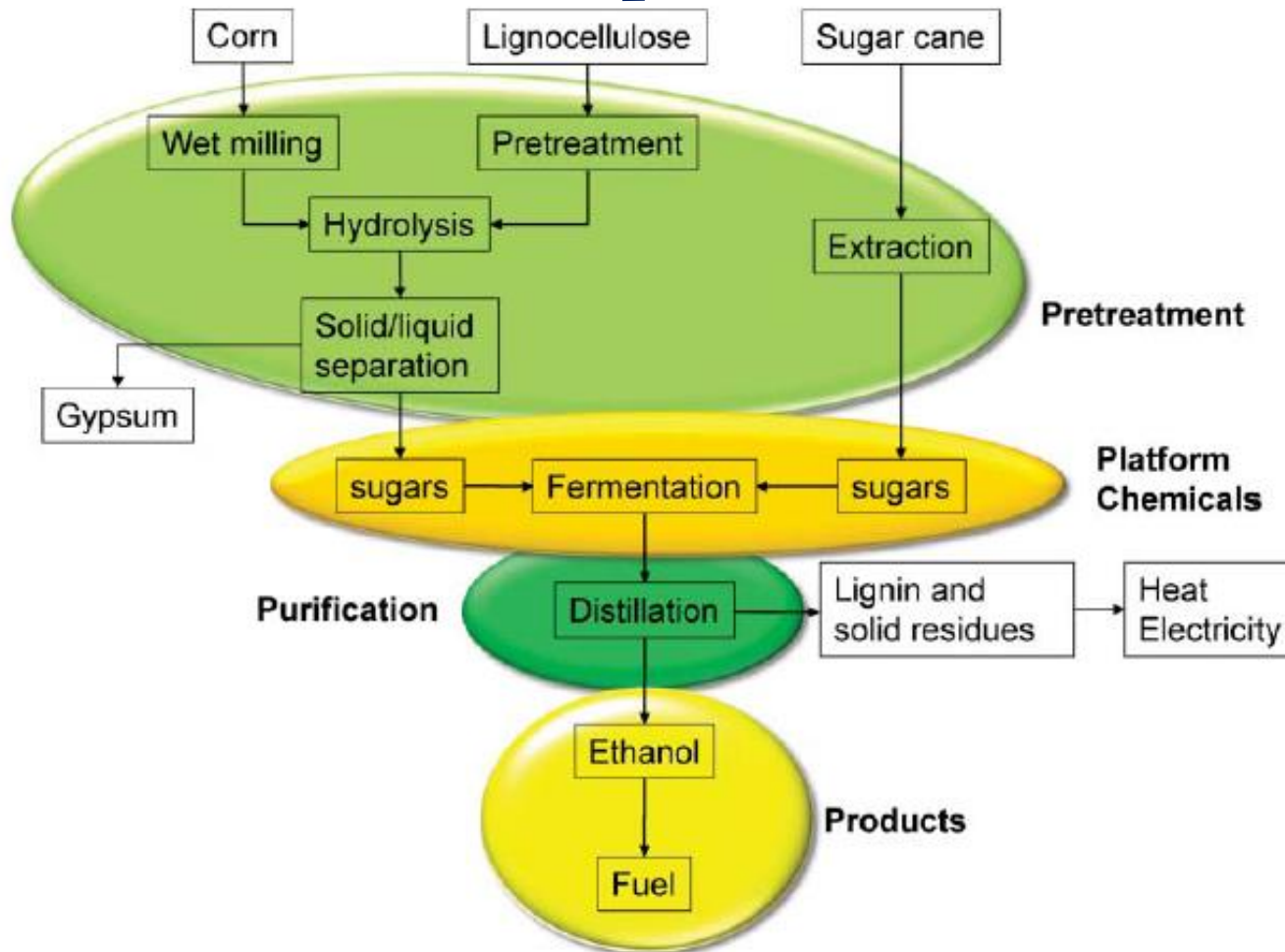


Fig. 4. Process block diagram of an integrated forest biorefinery.

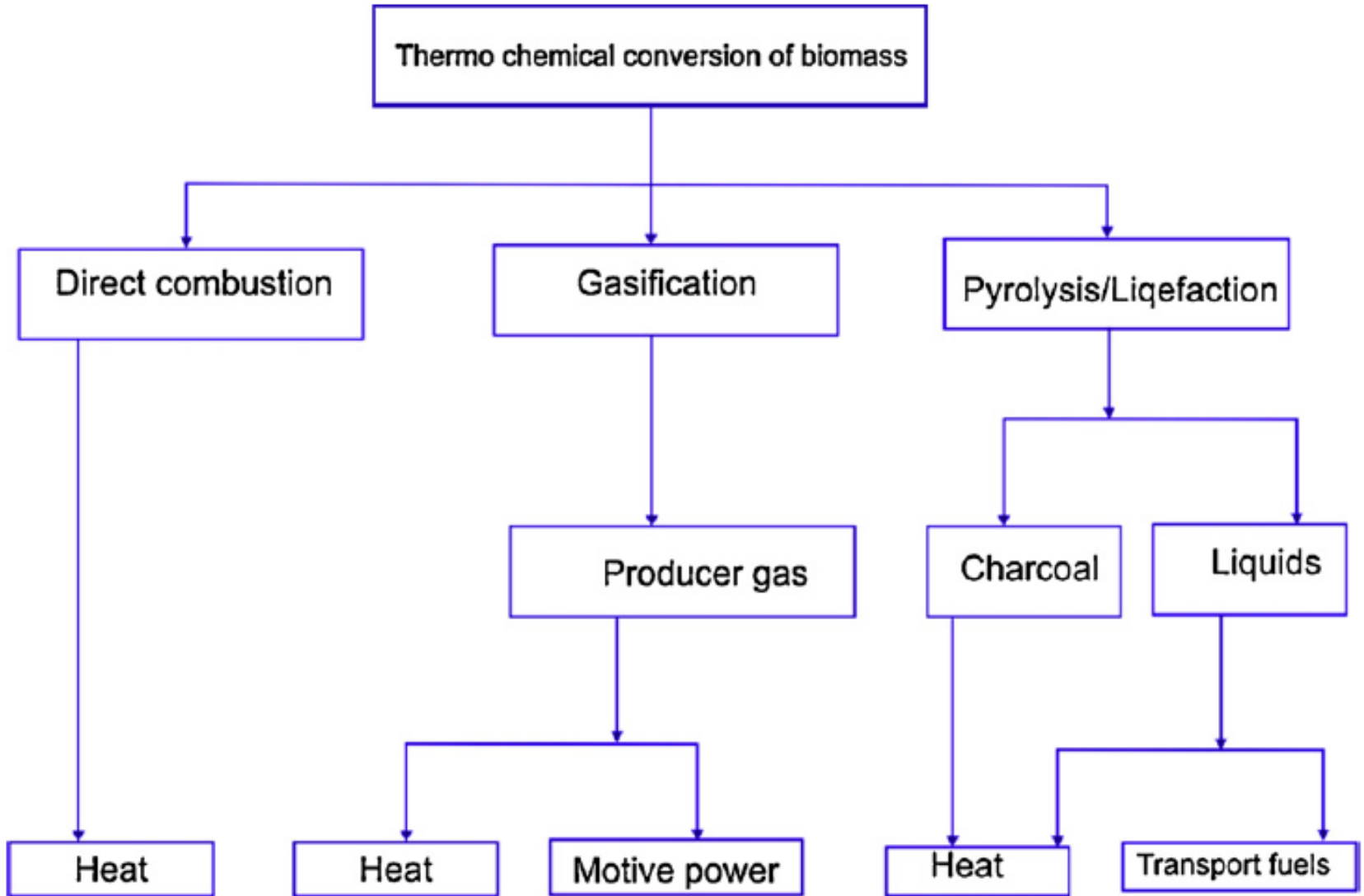
Biorefinarias - Rotas termoquímicas de conversão da biomassa

Recapitulando - rotas bioquímicas

(2 comerciais atualmente; implantação de novos complexos industriais)



Rotas termoquímicas possíveis



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

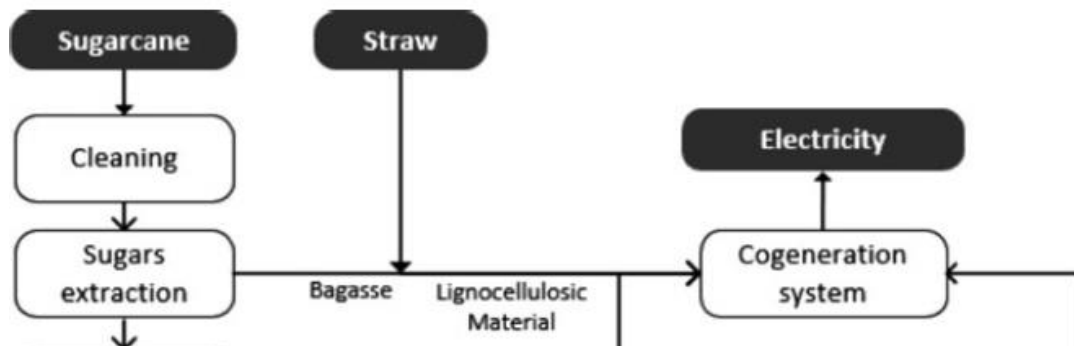


Table 3. Ethanol and Electricity Outputs for 1G Scenarios

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

^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





UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR
ETANOL • AÇÚCAR • ENERGIA SÃO PAULO • 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).

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

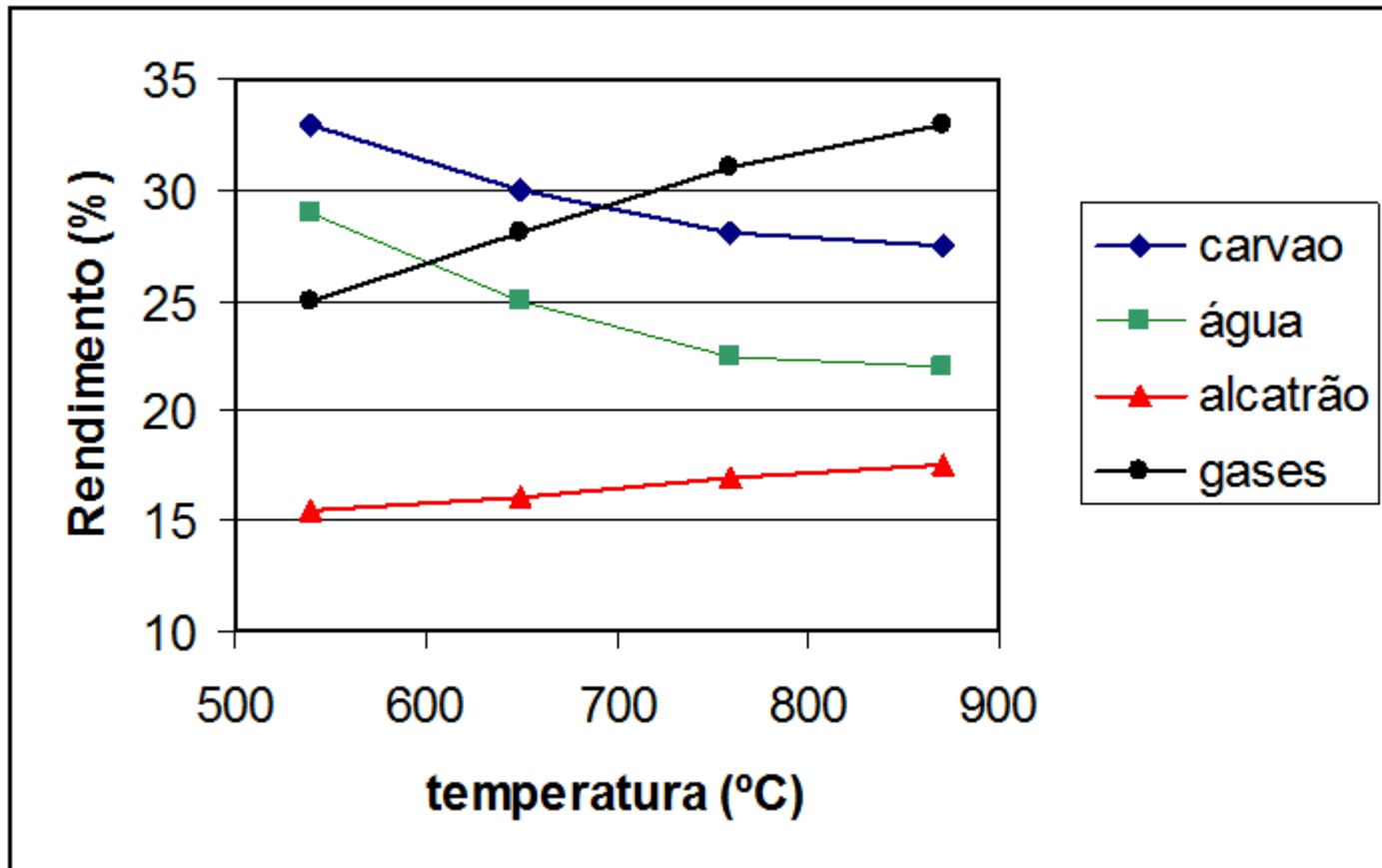
CO

CH₄

H₂

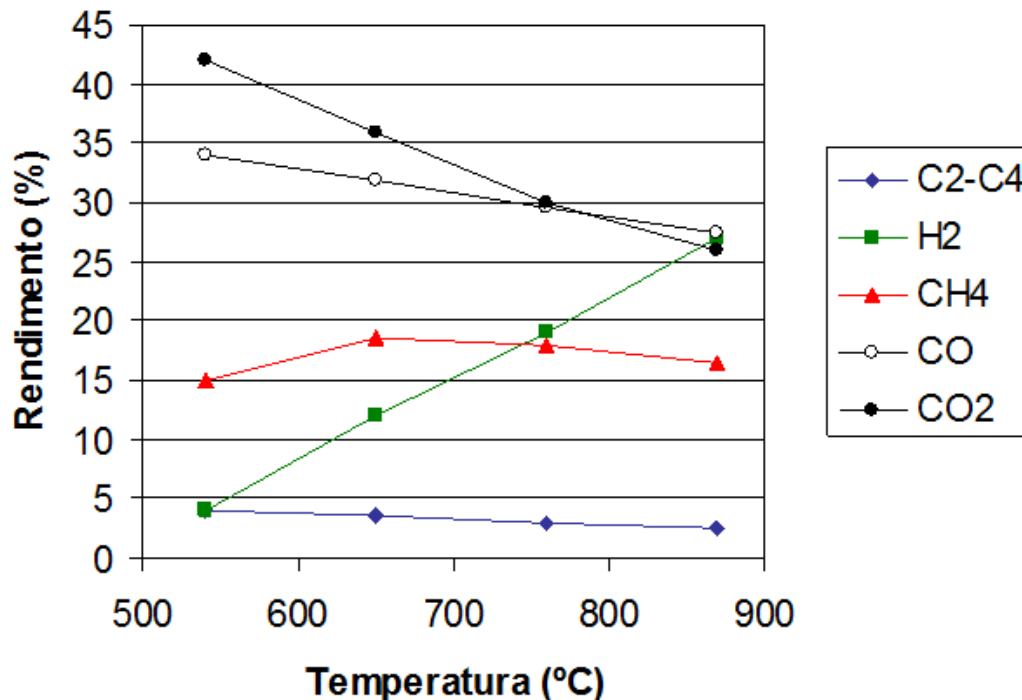
Hidrocarbonetos C₂-C₄

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



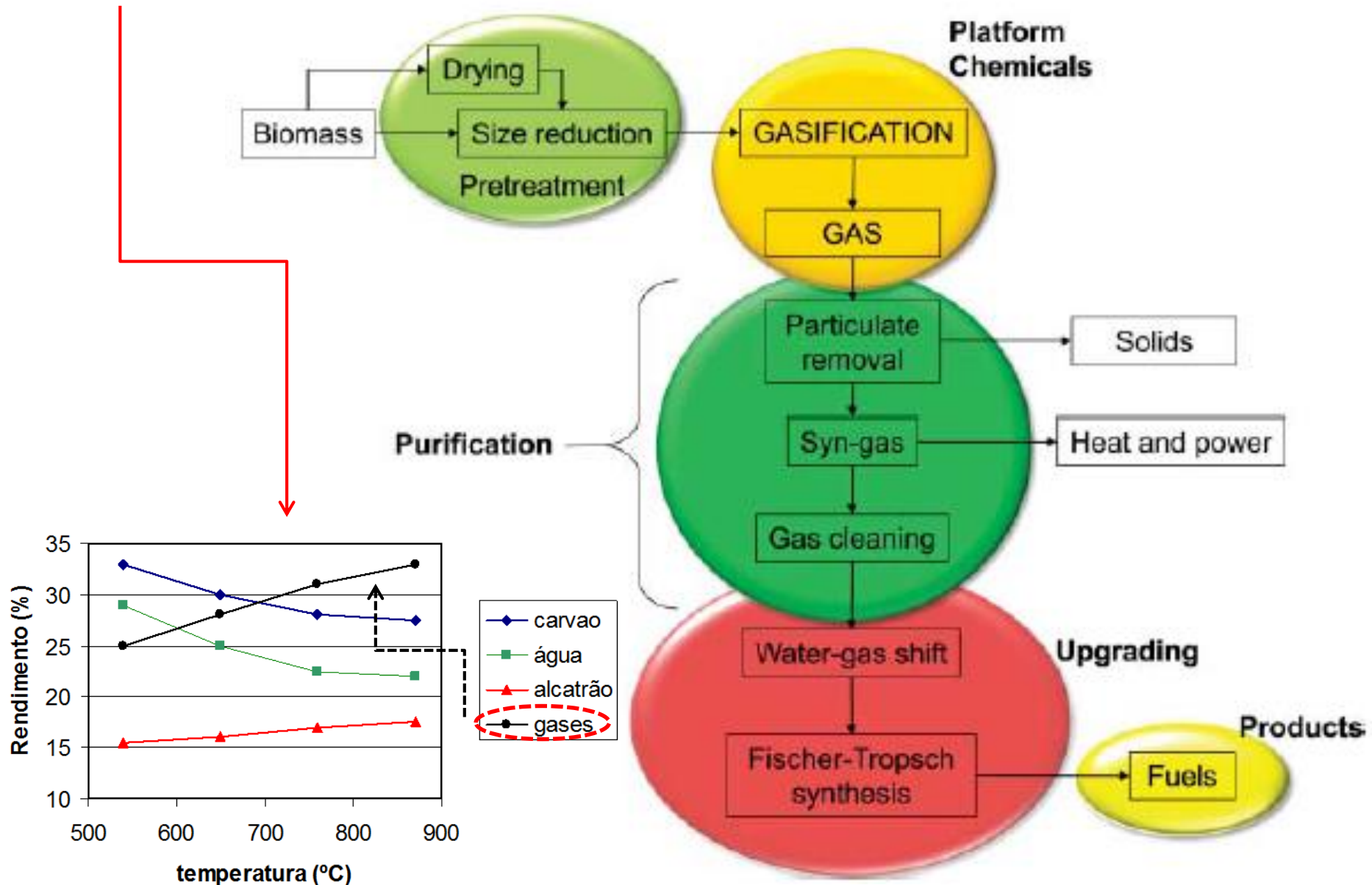
Composição da fração gasosa >> afetada pelas condições de reação

- 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"

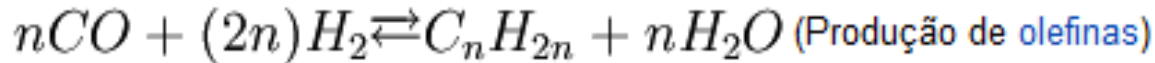
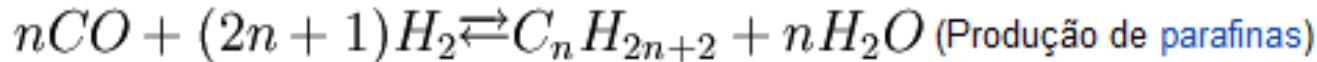
Gaseificação maximizada como rota de conversão termoquímica



Processo de Fischer-Tropsch

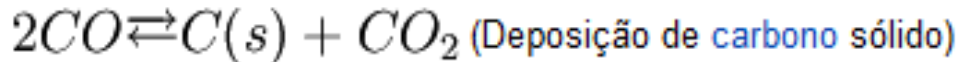
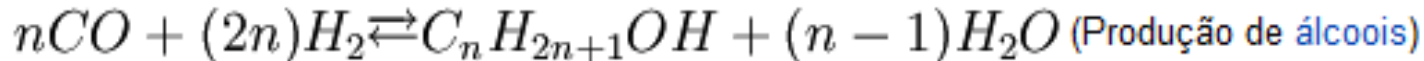
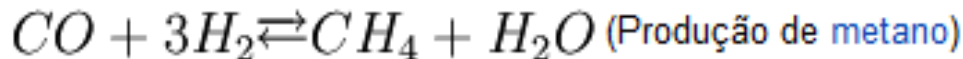
Reações

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:



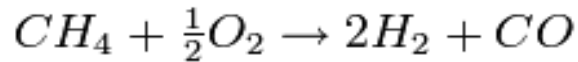
Há situações onde as reações secundárias podem ser otimizadas para predominar e produzir álcoois e não alcanos

A reação depende de catalisadores de cobalto ou ferro.

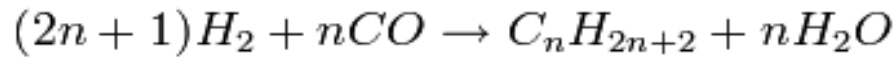
Para um bom rendimento se requer alta pressão (tipicamente 20 - 30 bar) e temperatura (200 - 350°C).

Processo de Fischer-Tropsch em uma refinaria de biomassa >> a gaseificação deveria maximizar CO e H₂

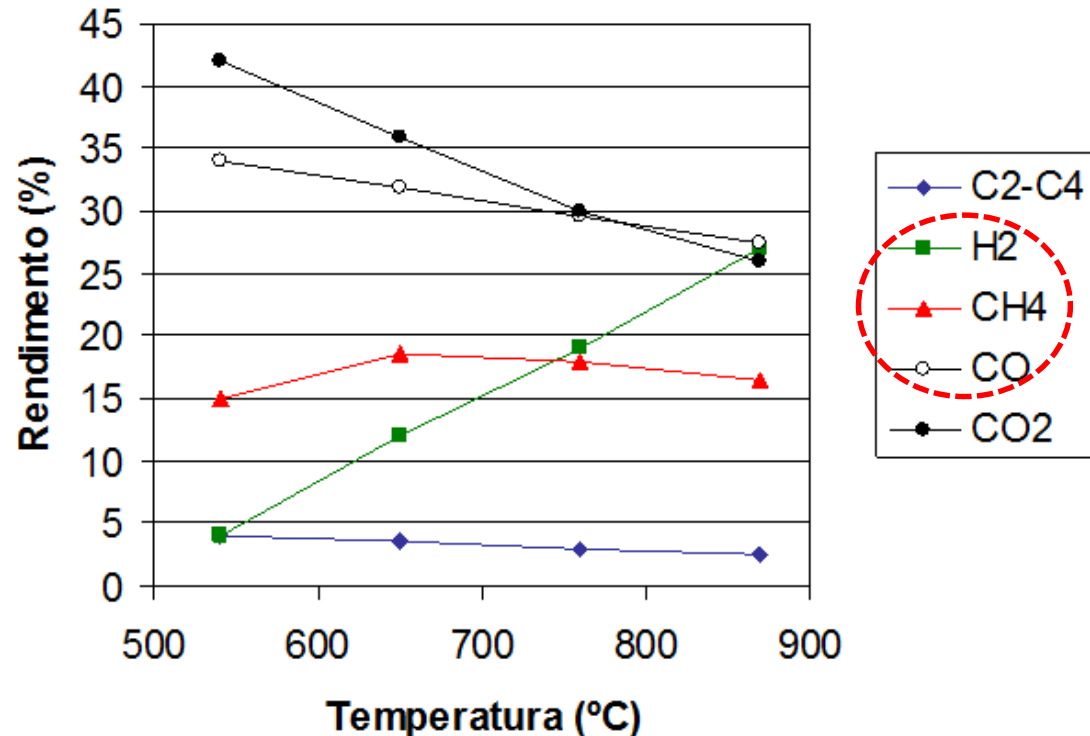
Reação do metano com oxigênio, formando o monóxido de carbono:



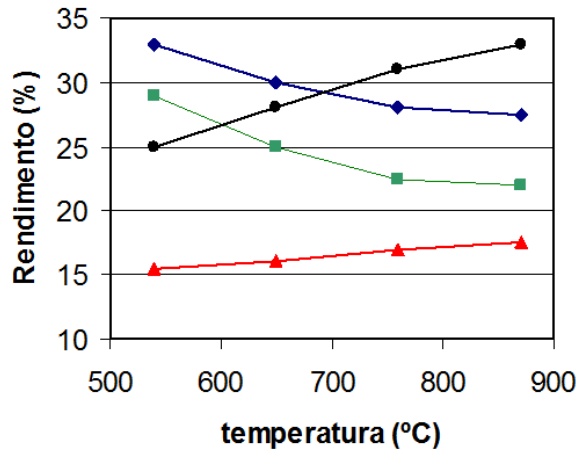
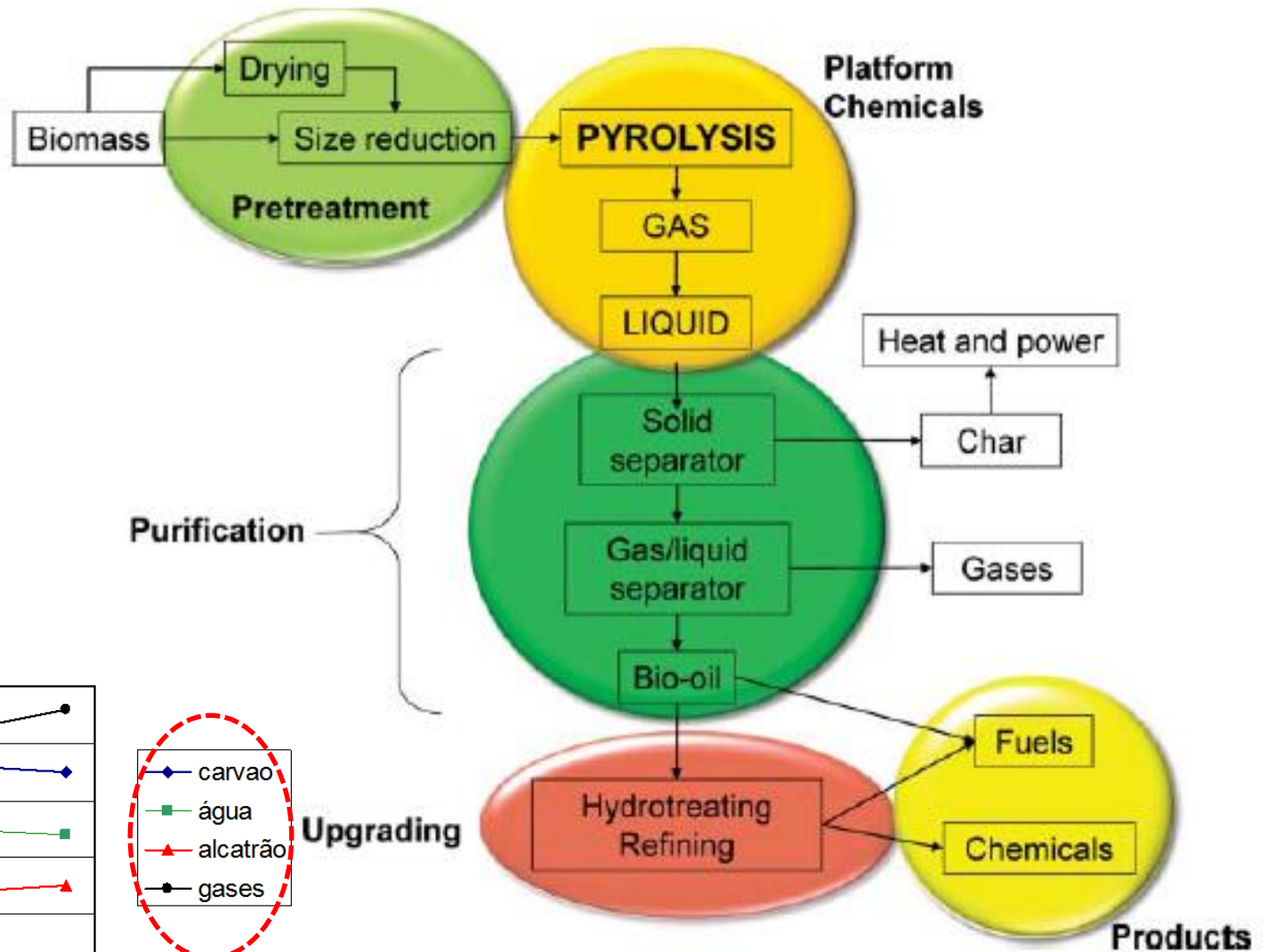
Reação do hidrogênio com o monóxido de carbono, formando o hidrocarboneto:



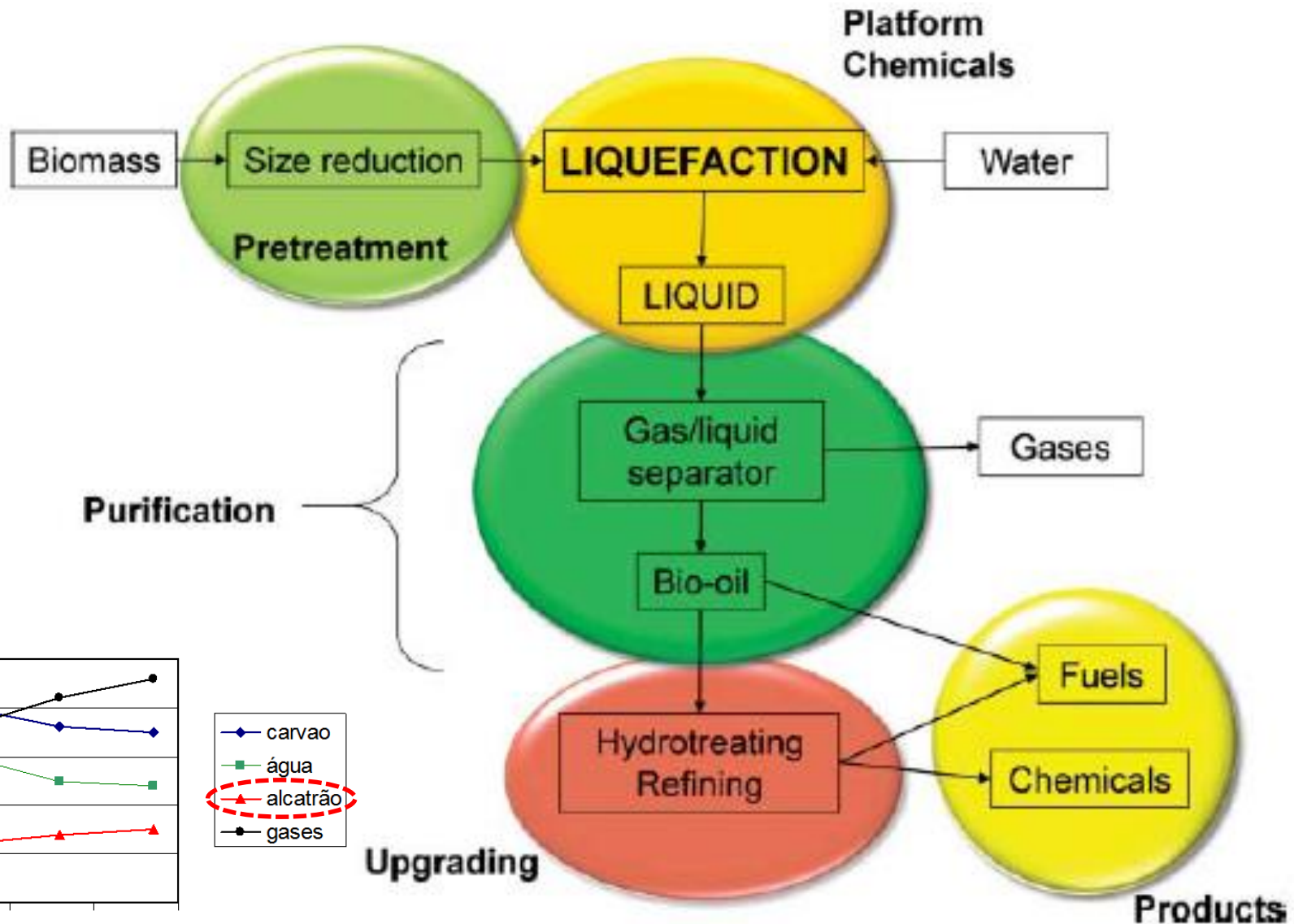
Termodegradação
de biomassa



Pirólise maximizada como rota de conversão termoquímica

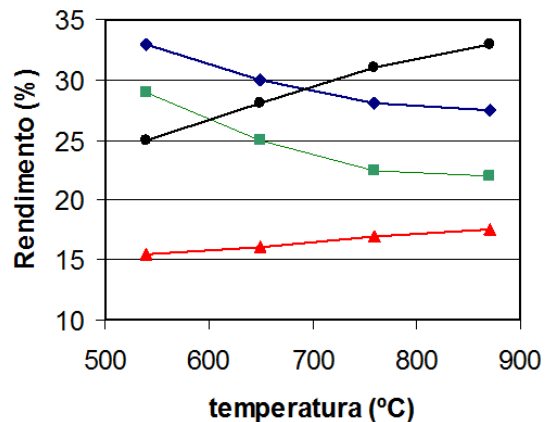


Liquefação maximizada como rota de conversão termoquímica



Purification

Upgrading



Características do bio-óleo de acordo com a biomassa e o método de preparação

Bio-oil composition in wt% on the basis of different biomass sources and production methods.

	Corn stover	Softwood	Hardwood
Ref. #	[45]	[195]	[195]
T [°C]	500	500	–
Reactor	Fluidized bed	Rotating bed	Transport bed
Water	9	29–32	20–21
Aldehydes	4	1–17	0–5
Acids	6	3–10	5–7
Carbohydrates	12	3–7	3–4
Phenolics	2	2–3	2–3
Furan etc.	1	0–2	0–1
Alcohols	0	0–1	0–4
Ketones	7	2–4	7–8
Unclassified	57	24–57	47–58

Bio-óleo versus Petróleo

Comparison between bio-oil and crude oil. Data are from Refs. [10,11,28].

	Bio-oil	Crude oil
Water [wt%]	15–30	0.1
pH	2.8–3.8	–
ρ [kg/l]	1.05–1.25	0.86
$\mu_{50^\circ\text{C}}$ [cP]	40–100	180
HHV [MJ/kg]	16–19	44
C [wt%]	55–65	83–86
O [wt%]	28–40	<1
H [wt%]	5–7	11–14
S [wt%]	<0.05	<4
N [wt%]	<0.4	<1
Ash [wt%]	<0.2	0.1