

Redação selecionada e publicada pela Olimpíada de Química SP-2018

Autor: Lucas Gonçalves Randolly

Co-autores: Leonardo C. Menegon, Luca M. Rodrigues, Otavio Bittencourt, Felipe Bagni

Série: segunda (2017) do Ensino Médio

Prof.: Bruno X. Valle

Colégio: Objetivo Paulista

Cidade: São Paulo

Gaseifica-se tudo: da pétala ao bagaço

Desde o início da Primeira Revolução Industrial, utiliza-se como fonte de energia os combustíveis fósseis, por conta do baixo custo de extração e do pouco conhecimento à época de outras substâncias caloríficas. No entanto, é notório que a extração e a queima destes compostos gera inúmeros e sérios problemas ambientais. Contudo, com o passar do tempo, descobriu-se novas fontes de energia mais ecológicas e eficientes energeticamente, mas o custo-benefício (do ponto de vista energético) dos fósseis os manteve até hoje como a principal fonte de energia no mundo (BASTOS, 2012).

Apesar da dependência contemporânea desses compostos, as reservas fósseis são limitadas, pois seu tempo de formação está na ordem das dezenas de milhões de anos, e sua exploração desenfreada os está levando à escassez. Neste contexto, emergem as biorrefinarias, uma alternativa ao fóssil que, apesar de ainda ser mais cara, é renovável e, portanto, mais sustentável do que os anteriores, sendo seu uso pela humanidade viável por um tempo muito maior do que foi o dos carboníferos. (BASTOS, 2012).

Segundo a Agência Internacional de Energia, “*biorrefinaria é o processamento sustentável de biomassa em um espectro de produtos comercializáveis e energia. Isso significa que uma biorrefinaria pode ser uma instalação, um processo, uma planta ou até mesmo um aglomerado de instalações*” (JONG, et al., 2015). É um conceito amplo e difícil de ser traduzido em poucas palavras, mas que tem sempre como base a transformação da biomassa em outros compostos (JONG, et al., 2015). Essencialmente, a biorrefinaria cumpre um papel semelhante ao da refinaria de petróleo na indústria, que é o de conversão de matéria-prima orgânica bruta em produtos úteis tanto para a indústria quanto para o cotidiano das pessoas. Inclusive há processos e até mesmo subprodutos comuns ao refino da biomassa e do petróleo.

Cita-se como exemplo de processo que se faz no refino, tanto da biomassa quanto dos petroquímicos a gaseificação, que é a combustão incompleta de compostos orgânicos resultando em uma mistura de gases rica em hidrogênio e óxidos de carbono (em especial o monóxido, CO), que varia sua concentração em detrimento da matéria-prima utilizada (SCHLITTLER et al., 2009). Trata-se de um processo de oxidação parcial de compostos combustíveis presentes na biomassa ou no petróleo em altas temperaturas, que ocorre em um gaseificador, na presença de um agente gaseificante - ar, vapor de água, oxigênio ou uma mistura desses -, em quantidades inferiores à estequiométrica, produzindo uma mistura de gases (LORA, 2012). São eles o monóxido e o dióxido de carbono, o hidrogênio, o metano, o nitrogênio e várias partículas pequenas de coque, cinzas, alcatrão e óleos (ASSUMPCÃO, 1981) - sendo os primeiros (CO e H₂) os gases constituintes do chamado “gás de síntese”.

Ela acontece em quatro etapas básicas, em regiões relativamente separadas do gaseificador, a saber: a secagem, a pirólise, a redução e a oxidação (combustão). Em cada etapa ocorrem reações químicas, indicadas na tabela a seguir (tabela 1):

Obs.: para a sua elaboração, tomou-se como exemplo a gaseificação do carvão vegetal

TABELA 1 – Reações que ocorrem na gaseificação do carvão vegetal			
Zona	Temperatura (°C)	Equação Química	Calor (cal/g.mol)
Secagem	400~700	(Secagem da fração volátil da mistura)	-
Pirólise	400~700	(processo complexo, a ser discutido mais adiante)	-
Redução	700~1000	$\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$	+ 41,22
		$2\text{H}_2\text{O} + \text{C} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	+21,54
		$\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	+31,38
		$\text{C} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4$	-7,89
		$2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	
Oxidação	1000~1300	$\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$	-94,05
		$2\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$	

Fonte: Assumpção (1981), Dias (1986), Chaves (2007) e SANTOS (2013)

O gás produzido é normalmente de baixa capacidade calorífica, devido à baixa concentração de gases combustíveis na mistura. Por conta disso, é muitas vezes chamado de “gás pobre”. Assim, para aumentar a densidade energética do produto, é feita a pirólise logo no início, como um “tratamento preliminar” da biomassa para a gaseificação. Além disso, a pirólise evita algumas

dificuldades na obtenção de gás de síntese por converter a biomassa em um líquido no início do processo.

A pirólise é a decomposição dos compostos presentes na biomassa na ausência – ou com uma quantidade mínima – de oxigênio pela ação de altas temperaturas. É importante ressaltar que nessa etapa, normalmente, não é necessária a atuação de catalisadores (DEMİRBAŞ, 2000).

É um processo complexo e com um mecanismo diferente para cada substância, mas que consiste, em todos os casos, na degradação termoquímica que resulta na transformação da biomassa nas frações sólida, gasosa e líquida (sendo esta última correspondente aos gases liberados condensados pelas altas temperatura e pressão). Ele ocorre pois, ao alcançar temperaturas elevadas, os compostos pouco estáveis (como a lignina e a celulose) se quebram e se volatilizam.

A fração gasosa é composta pelas substâncias que mais tarde atuarão nas reações da gaseificação em si, descritas na tabela, e que no final constituirão o gás de síntese; a sólida por cinzas e carbono, que podem ser utilizados na fabricação de carvão; e a líquida pelos chamados “bio-óleos”, uma mistura de compostos aromáticos e alifáticos oxigenados. Todas elas são combustíveis (LORA, 2012).

O gás de síntese produzido pela gaseificação da biomassa se mostra uma potencial fonte de combustíveis limpos, por não envolver certos gases poluentes como os óxidos de enxofre e de nitrogênio em seu processo produtivo. Além disso, serve de matéria-prima para a produção de inúmeros produtos químicos, como combustíveis (gasolina, diesel, querosene, etc.) através do processo Fischer-Tropsch, aldeídos e álcoois através de oxo-sínteses e até mesmo etanol, através da fermentação.

É interessante notar que todos esses processos ocorrem em altas temperaturas. Isso se dá porque muitas das reações envolvidas são endotérmicas, ou seja, absorvem calor e não são espontâneas em baixas temperaturas. Contudo, a real análise da espontaneidade de uma reação é feita com a variação da Energia Livre de Gibbs, definida pela equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Uma reação só ocorre quando a variação de energia livre é negativa. Para o caso das reações endotérmicas, em que ΔH é positivo, somente um valor alto de temperatura T torna ΔG negativo (exergônica – espontânea), uma vez que a variação de entropia ΔS normalmente não é grande quando comparada à de entalpia. Por isso, quanto mais endotérmico o processo, maior deve ser a temperatura para que ele ocorra, e os processos aqui descritos ocorrem em altas temperaturas.

Pensando no impacto ambiental, a biorrefinaria agrega valor na cadeia de produção, revelando-se como alternativa aos petroquímicos. Ela surge num cenário enraizado às matérias-primas, até então apresentadas como o único modelo para a fabricação dos produtos inseridos em nosso cotidiano, com o diferencial da utilização de material renovável, resultando em um impacto menor ao meio ambiente.

O início do século XXI vem demonstrando que, de agora em diante, a indústria química começa um processo de substituição das fontes petroquímicas em direção à biomassa como matéria-prima, ao contrário do que aconteceu durante o século XX. Tanto que, segundo pesquisas da USP, em 20 anos será possível suprir toda a demanda energética do mundo, bem como toda a frota de automóveis, apenas com o processamento de cana-de-açúcar (PACCA, 2011). Faz-se imprescindível enfatizar a necessidade de um grande número de iniciativas no sentido de ampliação do uso da biomassa como matéria-prima para alcançar este patamar, mas somente a existência desse dado já confirma o espaço que ela vem ganhando nos últimos anos.

Importante ressaltar que algumas iniciativas já estão sendo tomadas nesse sentido. Por exemplo, a criação de *clusters* de empresas agroindustriais na União Europeia, incentivada pela Comissão Europeia, para que haja um aproveitamento dos resíduos dessas empresas como matéria-prima para biorrefinarias com zero emissão de carbono. Isso aponta para uma tendência de processos industriais mais conscientes com questões ambientais, que somado a legislações mais rigorosas, implicará em empresas mais preocupadas com o uso de processos mais sustentáveis.

Aliado ao aspecto financeiro, observa-se que o consumidor moderno preocupa-se em adquirir produtos de menor impacto ambiental. No entanto, não ele não está disposto a desembolsar um valor maior para tal benefício, o que demonstra que deve haver um equilíbrio entre esses dois fatores considerados por ele. Como os processos aqui descritos, apesar de gerarem externalidades positivas em um sentido ambiental da produção, ainda se mostram mais caros do que os feitos com matéria-prima fóssil. Por esse motivo, é necessária extensa pesquisa para o desenvolvimento de tais processos, com o intuito de aumentar sua eficiência e, conseqüentemente, diminuir seu reflexo no custo do produto final, tornando economicamente viável a transição do uso de petroquímicos para o de biomassa como matéria-prima.

A gaseificação é um processo intermediário na cadeia produtiva dos vários produtos que podem ser obtidos com ela. É considerada tecnologia de segunda geração de biorrefinaria e amplamente utilizada nos processos termoquímicos. Ainda é sucedida por outros processos para se obter produtos comercializáveis.

Referências bibliográficas

ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Gaseificação de Madeira e Carvão Vegetal**. In: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais/CETEC. Belo Horizonte, 1981. p. 53-72

BASTOS, V. D. **Biorrefinarias, biocombustíveis e química renovável: revolução tecnológica e financiamento**. In: Revista do BNDES, v. 38, 85-138, 2012

CARDOSO, B. M. **Uso da Biomassa como Alternativa Energética**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012

- CHAVES, M. D. **Gaseificação de Materiais Lignocelulósicos para a Produção de Energia Elétrica**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG. 2007
- DEMİRBAŞ, A. **Mechanisms of Liquefaction and Pyrolysis Reactions of Biomass**. Energy Conversion & Management, Oxford, v. 41 n. 6, p. 633-646, April 2000
- DIAS, G. P. **Efeito da Vazão de Ar e dos Diâmetros da Setia e do Reator na Temperatura de Combustão em um Gaseificador de Fluxo Concorrente**. 1986. 57 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa – Viçosa, MG
- EICHLER, P., et al. **Produção do Biometanol Via Gaseificação de Biomassa Celulósica**. Química Nova, 2015. Disponível em http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=6256 . Acesso dia 19 nov/2017
- JONG, E. D., JUNGMELER, G. **Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries**. In: Industrial Biorrefineries & White Biotechnology, 3-33, 2015
- LORA, E. E. S., VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. p. 411-498
- SANTOS, M. F. R. F., BORSCHIVER, S., COUTO, M. A. P. G. **Iniciativas para o uso de biomassa lignocelulósica em biorrefinarias: a plataforma sucroquímica no mundo e no Brasil**. Economia & Energia, v. 82, 2011. Disponível em: <http://ecen.com/eee82/eee82p/biorefinarias.htm> . Acesso dia 19 nov/2017
- SANTOS, N. A. V. **Pirólise Rápida de Coprodutos do Processo Produtivo do Biodiesel: Efeito das Condições de Pirólise e Caracterização dos Produtos**. Universidade Federal de Lavras, 2013
- SCHLITTLER, L. A. F. S., GOMES, E. B., ANTUNES, A. M. S., JÚNIOR, N. P. **Gaseificação de Biomassa**. In: Diálogos & Ciência, Revista da Rede de Ensino FTC, ano III, n. 11, 113-122, 2009