

Pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar: avaliação do potencial dos processos de torrefação e lixiviação para remoção de contaminantes

Sugar cane straw pre-treatment: potential evaluation of torrefaction and leaching processes for contaminants removal

Vittor Rodrigues Santos Alves^{*ab}, Ademar Hakuo Ushima^{**b},
Crisley de Souza Peixoto^b

a Fundação de Apoio ao IPT, São Paulo-SP, Brasil.

b Laboratório de Engenharia Térmica, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

*E-mail: vittoralves@ipt.br

**E-mail: adidas@ipt.br

Palavras-chave:

palha de cana-de-açúcar; contaminantes; torrefação; lixiviação, energia.

Keywords:

sugarcane straw; contaminants; torrefaction; leaching; energy.

Resumo

A disponibilidade de palha de cana-de-açúcar tem aumentado com o uso da colheita mecanizada e a mesma tem sido incorporada ao bagaço para a obtenção de energia elétrica a partir da queima nos ciclos de cogeração das Usinas. A palha apresenta composição elementar, em termos de teores de C, H e O, muito próxima ao do bagaço, porém possui elementos químicos críticos, como cloro e potássio, em teores muito mais elevados do que no bagaço, o que pode causar sérios problemas de corrosão e incrustação nos reatores e trocadores de calor de processos térmicos como combustão, gaseificação e pirólise, além de aumentar a formação e emissão de compostos poluentes. Dessa forma, foram estudados dois processos de pré-tratamento da palha, a torrefação e a lixiviação, visando a remoção desses contaminantes e, assim, viabilizar o processamento térmico da palha na indústria. O processo de torrefação apresentou eficiência de remoção do cloro em 62,28 %, porém apresentou elevação no teor de potássio. A lixiviação, por sua vez, apresentou eficiência de remoção de cloro e potássio em 77,31 % e 55,35 %, respectivamente. Além disso, outros parâmetros quantitativos e qualitativos como recuperação de energia, variação do teor de cinzas e umidade, índice de corrosão e geração de resíduos também foram analisados na investigação do potencial de remoção de contaminantes desses processos.

Abstract

The availability of sugarcane straw has increased with the use of mechanized harvesting and it has been incorporated with the bagasse to obtain electricity from burning in cogeneration cycles. Straw has an elemental composition in terms of C, H and O very close to that of bagasse. This biomass has critical chemical elements, such as chlorine and potassium, in much higher contents which can cause serious corrosion problems in thermal process reactors and heat exchanger such as combustion, gasification and pyrolysis. Additionally, it causes an increase of the formation and the emission of pollutants. Thus, two processes were studied as an alternative for straw pre-treatment, torrefaction and leaching, to remove these contaminants and to make the thermal processing of straw viable in the industry. The torrefaction process presented chlorine removal efficiency in 62.28 % but presented an increase in the potassium content. Leaching, in turn, showed chlorine and potassium removal efficiency of 77.31 % and 55.35 %, respectively. In addition, other quantitative and qualitative parameters such as energy recovery, ash and moisture variation, corrosion index and waste generation of these processes were also analyzed in the investigation of these processes for contaminant removal.

1 Introdução

A palha de cana-de-açúcar é uma biomassa que possui composição elementar próxima ao bagaço de cana em termos dos compostos elementares majoritários como C, H, O, N e S. Porém, a palha de cana apresenta contaminantes que tornam complexa sua utilização em processos térmicos, principalmente o cloro (Cl) e o potássio (K), cujos teores variam de acordo com a parte da cana onde está localizada a palha (pontas, folhas secas ou folhas verdes). Nas biomassas da família das gramíneas, como a cana-de-açúcar e o capim elefante, esses componentes se apresentam majoritariamente na forma solúvel, de sal inorgânico (KCl) (STRÖMBERG; ZINTL, 2001).

O cloro presente na biomassa na forma de um sal, dentro da atmosfera de processos térmicos, pode gerar compostos orgânicos clorados, tais como o cloreto de metila (CH_3Cl), em baixas temperaturas e em atmosfera não oxidante, como ocorre na pirólise, pode estar presente nos produtos gasosos ou ficar incorporado ao bio-óleo. Em atmosferas oxidantes e elevadas temperaturas, como na combustão, o CH_3Cl tende a ser oxidado, gerando HCl. Na gaseificação, que é um processo de oxidação parcial, ambas as formas cloradas podem estar presentes (USHIMA; FRANCA, 2018).

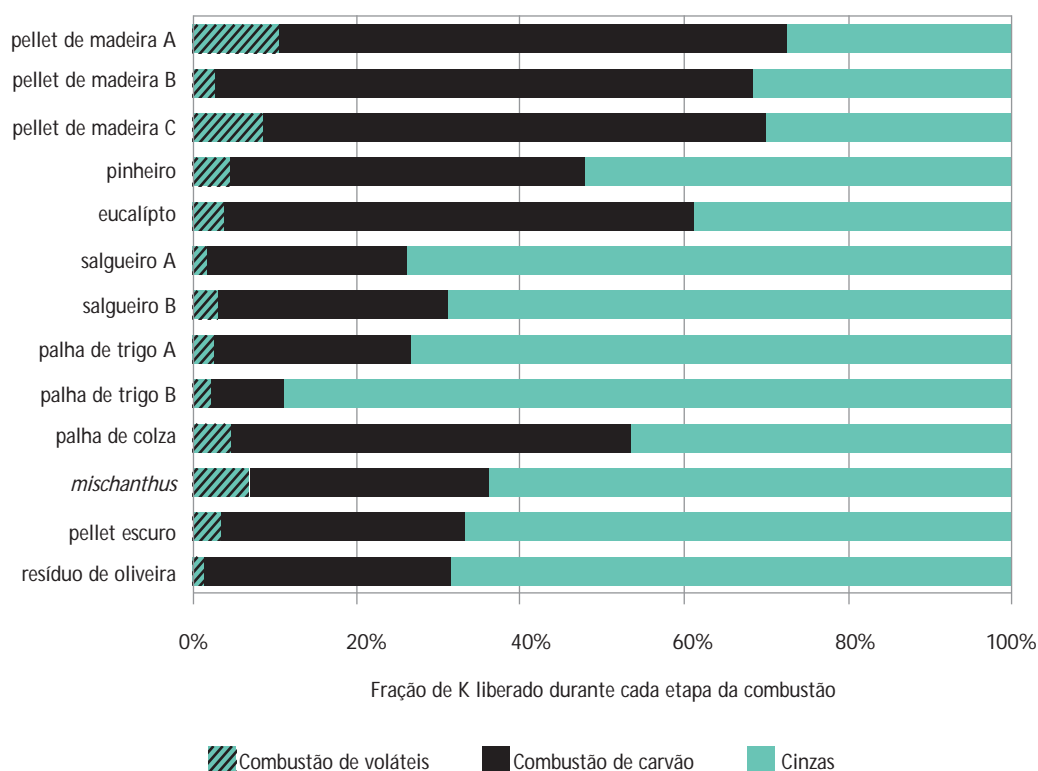
Dessa forma, devido a sua capacidade de liberar HCl como um dos produtos no processamento termoquímico, as biomassas com teor de cloro elevado podem gerar atmosferas altamente corrosivas dentro das caldeiras e gaseificadores. Esse fenômeno é intensificado pelas altas temperaturas que aceleram as cinéticas de corrosão.

O potássio, por sua vez, pode ser liberado de diversas formas nesses processos. Dayton et al. (1995), por meio de ensaios de combustão de uma gramínea, mostram que as formas inorgânicas desse elemento são as mais significativas na forma gasosa, principalmente na forma de KCl (g) e KOH (g), mas também na forma de outros sais como K_3PO_4 e K_2SO_4 .

Estudos do projeto SUCRE (SUGAR CANE RENEWABLE ENERGY, 2019) evidenciam que, conforme se aumenta o teor de palha na mistura com o bagaço, durante o processo de queima nas caldeiras das usinas, os fenômenos de corrosão e incrustação são intensificados tanto nos trocadores de calor da caldeira como nos superaquecedores, pré-aquecedores de ar e economizadores, o que ocasiona a perda de eficiência energética do equipamento ao longo do tempo, além do desgaste prematuro das estruturas do equipamento. Os compostos mais relevantes identificados nos depósitos nessas regiões da caldeira foram: K_2O , SiO_2 , SO_3 e o elemento Cl evidenciando, assim, uma necessidade técnica de abatimento desses elementos na palha.

Processos térmicos que ocorrem a temperaturas mais baixas, como a pirólise, também podem sofrer impacto da liberação desses componentes pela biomassa. Mason et al. (2016) afirmam em seu trabalho que o elemento Cl é liberado da biomassa majoritariamente durante a devolatização, ao contrário do potássio, que é liberado de forma mais intensa durante o processo de queima do resíduo sólido remanescente da pirólise, ou permanece nas cinzas. A Figura 1 mostra a fração de potássio que é liberada durante os estágios da combustão de diferentes tipos de biomassa.

Figura 1 - Liberação de potássio durante as etapas de combustão da biomassa



Fonte: Mason et al. (2016)

Nesse contexto, os processos de lixiviação e torrefação surgem como potenciais rotas para pré-processar a palha de cana e outras biomassas que apresentem teores de cinzas, álcalis e halogênios prejudiciais para a operação de reatores de conversão termoquímica.

A lixiviação é um processo que se baseia na extração de um ou mais solutos presentes em uma fase sólida por meio de um solvente líquido. Meester et al. (2018) reportam que a lixiviação pode reduzir as concentrações de K e Cl na palha de cana em até 80 % e 90 %, respectivamente.

Já a torrefação é um processo de termo-conversão que ocorre na faixa de temperatura entre 250 °C e 300 °C em que, devido ao aquecimento a essas temperaturas, a estrutura da biomassa é modificada, melhorando suas propriedades físico-químicas como a densidade energética, resistência ao ataque biológico e moabilidade. Em termos da remoção de compostos contaminantes, a torrefação também é apontada como ferramenta para eliminação do elemento Cl na biomassa, viabilizando o seu uso como combustível (SHOULAIFAR, 2016).

Nesse trabalho, os dois processos são avaliados experimentalmente, de forma introdutória, buscando dimensionar o potencial de aplicação desses processos. A torrefação foi realizada em um reator semicontínuo com a palha de cana em leito fluidizado, ocorrendo na faixa de 280 °C. A lixiviação foi realizada em leito fixo, utilizando água quente como solvente de lavagem. Para ambos os processos, a palha foi analisada antes e depois do tratamento, apontando as principais vantagens e desvantagens de cada tratamento, e uma perspectiva de pesquisas futuras visando otimização e escalonamento para aplicação industrial.

2 Procedimento metodológico

2.1 Caracterização da biomassa

A Tabela 1 apresenta os métodos utilizados para as caracterização físico-química da biomassa.

Tabela 1 - Normas utilizadas na caracterização da biomassa

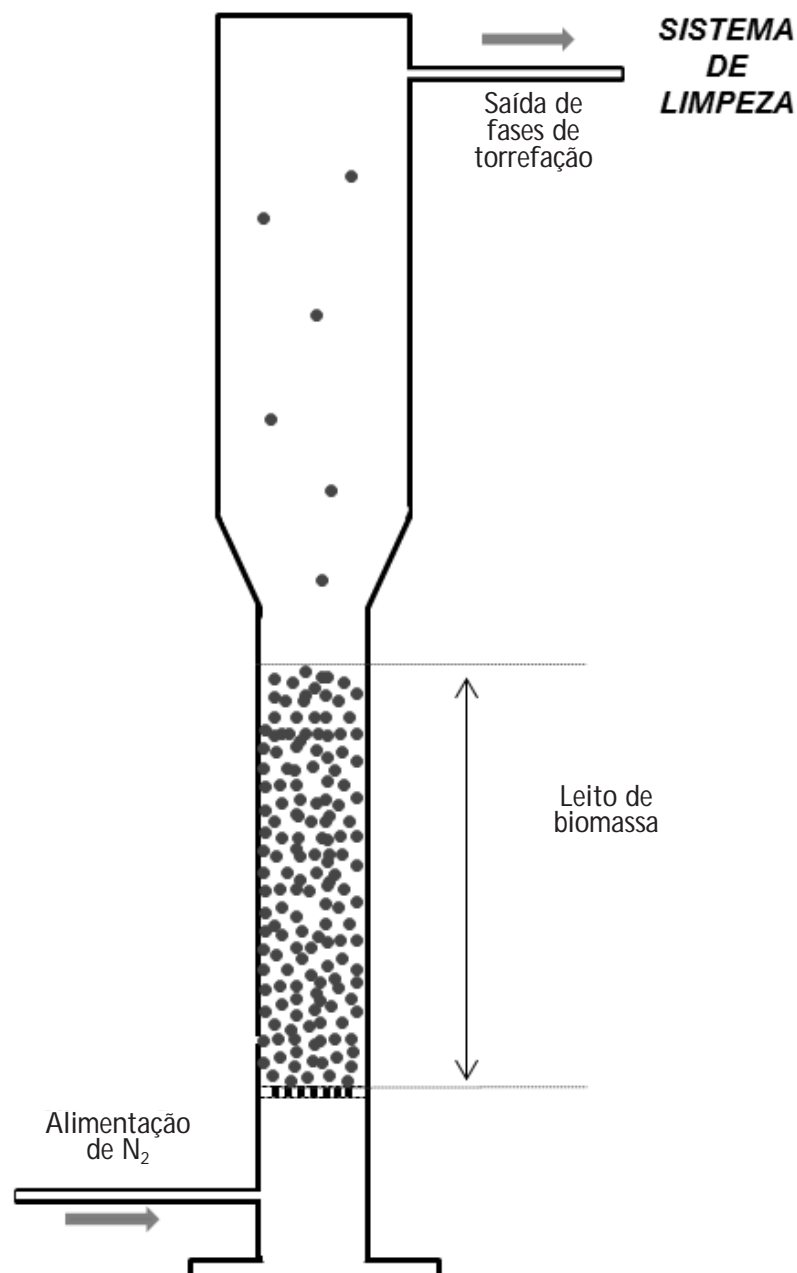
Análise química	Método
C-H-N	ASTM D5373-16 – Método A
Enxofre (S)	ASTM D4239-17 – Método A
Cinzas	ASTM E1755-01(15)
Oxigênio (O)	ASTM D3176-1
Materiais voláteis	ASTM D1762-84(13)
Carbono fixo	ASTM D3172-13
Umidade total	ASTM E1756-08(15)
Teor de Cloro (Cl) e Potássio (K)	ASTM D 4327:2017 e ASTM D 6357: 2011
Poder calorífico	ASTM D5865-13
Propriedades físicas	Método
Análise granulométrica	DIN EM 15149-2
Densidade aparente	ASTM D 2638-10
Densidade real de partícula	ASTM D 8097-17

Fonte: elaborada pelo autor

2.2 Descrição dos processos de pré-tratamento

O experimento de torrefação foi realizado em reator de leito fluidizado, mostrado na Figura 2. O processo foi semicontínuo, com alimentação e saída da fase gasosa em regime contínuo (gás inerte, N_2), e a biomassa em regime estacionário, retida no interior do reator durante o período de ensaio.

Figura 2 - Esquema do processo de torrefação em leito fluidizado.



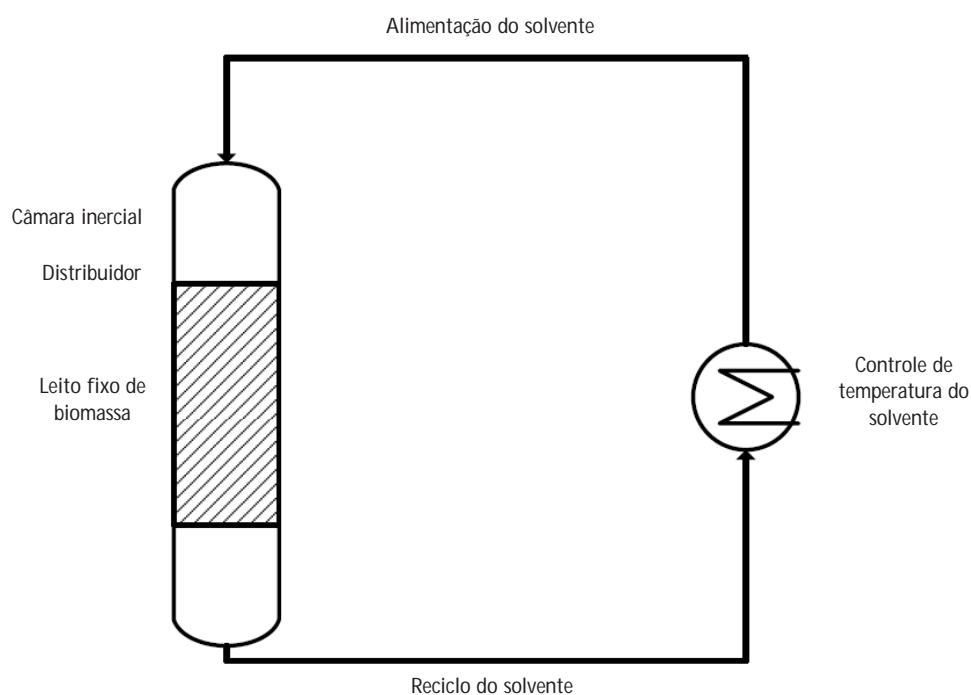
Fonte: elaborada pelo autor

A corrente que saiu do reator era composta por três frações: uma fração gasosa, uma fração de compostos voláteis e uma fração de particulados arrastados. Os particulados arrastados foram coletados em dois ciclones em série operando na mesma temperatura do reator, os voláteis foram condensados em um trocador de calor duplo tubo refrigerado a água e os gases limpos foram analisados em um analisador contínuo, monitorando os teores de CO_2 , CO , H_2 e CH_4 . Além disso, as temperaturas no reator foram medidas em três pontos: base (acima do distribuidor de gás) – T_1 , meio do leito – T_2 e no *freeboard* – T_3 . As temperaturas no reator foram controladas por sistema de controle PID, utilizando resistências elétricas externas ao reator para manter a temperatura desejada, compensando também as perdas de calor. Além disso, a pressão no *freeboard* (P_R) e a perda de carga no leito (ΔP) também foram monitoradas *on-line*.

O reator vazio foi pré-aquecido a 260 °C, e em seguida uma carga de 0,35 kg de palha de cana (com 12,3 % de umidade, b.u.) foi alimentada pelo topo do reator. Após o carregamento, iniciou-se a alimentação de N_2 pela base do reator com vazão de 0,23 kg/h, na mesma temperatura do reator (260 °C). O tempo de operação total do processo de torrefação foi estabelecido em 30 minutos. Após esse período, a vazão de N_2 foi interrompida e o reator resfriado com passagem de ar comprimido pelo lado externo do reator, e exposição ao meio ambiente para o resfriamento do sistema. Em seguida, o material foi removido do reator, estocado em condições ambientes e caracterizado.

O processo de lixiviação, por sua vez, foi realizado em uma coluna de leito fixo de palha de cana moída, e a água de lavagem em recirculação foi aquecida em um banho com controle de temperatura. A Figura 3 mostra um desenho esquemático do processo de lavagem utilizado.

Figura 3 - Esquema do processo de lixiviação em leito fixo utilizado.



Fonte: elaborada pelo autor

Nesse procedimento, foi utilizada uma carga de 0,21 kg de palha (base úmida, com teor de igual 12,3 %) no leito e a quantidade de água circulando no sistema foi equivalente a 1:19,5 ($m_{\text{palha úmida}} \cdot m_{\text{água}}$). A água em circulação passava por um aquecedor elétrico para manter sua temperatura em 75 °C e, ao entrar no lixiviador, a água passava por uma câmara inercial, por um distribuidor localizado sobre o leito de palha retornando, em seguida, para o sistema de aquecimento. O tempo de lixiviação foi de 50 minutos. As condições de processo empregadas tiveram por base as condições de operação de difusores de bagaço utilizadas comercialmente em algumas usinas para extração de açúcar, como citado no Manual de Recomendações de Conservação de Energia na Indústria do Açúcar e do Álcool (IPT, 1990).

Ao final do processo de lixiviação, a palha de cana, que se encontrava saturada com água, passou por uma etapa de secagem em estufa à 105 °C até que fosse atingida a estabilização da massa e foi estocada em condições ambientes, antes de ser enviada ao laboratório para análise.

2.3 Parâmetros de desempenho dos processos de torrefação e lixiviação

2.3.1 Diâmetro médio de Sauter

O diâmetro médio de Sauter (D_{PS}) foi calculado a partir da distribuição granulométrica da biomassa, conforme a Equação 1:

$$D_{PS} = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_i}} \quad (1)$$

Onde x_i é fração mássica e d_i é o diâmetro médio das partículas retidas na peneira i .

2.3.2 Taxa de remoção de contaminantes

A avaliação da taxa de remoção de cinzas, cloro e potássio foi feita por meio da eficiência de remoção, dada pela Equação 2:

$$R_i = 100 * \left(\frac{C_{io} - C_i}{C_{io}} \right) \quad (2)$$

Onde:

R_i = taxa de redução percentual do componente na biomassa seca; se $R_i > -$ redução do componente, se $R_i < 0$ aumento do teor do componente;

C_{io} = teor mássico do elemento i na palha *in natura* em base seca;

C_i = teor mássico do elemento i na palha torrada/lixiviada em base seca.

2.3.3 Rendimento mássico

Na torrefação, ocorre um fracionamento da biomassa (gás, sólido e líquido), e o rendimento de cada fração foi calculado conforme a Equação 3.

$$Y_i = 100 * \left(\frac{M_i}{M_{biom_0}} \right) \quad (3)$$

Onde:

Y_i = rendimento na fração i;

M_i = massa do resíduo i (b.u.);

M_{biom_0} = massa da biomassa original (b.u.)

A partir dos rendimentos das frações, calculou-se a perda total de biomassa ocorrida durante o processo de torrefação, obtida segundo Equação 4.

$$L_{mass} = 100 - Y_{biom.} \quad (4)$$

Onde: Y_{biom} = somatório dos rendimentos de resíduos

2.3.4 Rendimento energético

Nos pré-tratamentos avaliados, ocorreram perdas de energia e a fração de energia retida na biomassa tratada foi expressa por meio do rendimento energético (R_E), dado pela Equação 5.

$$R_E = \frac{M_{biom.} PCI_{biomas}}{M_{biom_0} PCI_{biomas_0}}$$

Onde:

M_{biom_0} = massa de material original (b.s.);

M_{biom} = massa de material processado (b.s.);

PCI_{biomas} = poder calorífico inferior da biomassa tratada (b.s.);

PCI_{biom_0} = poder calorífico inferior da biomassa original (b.s.).

2.3.5 Índice de previsão de corrosão a alta temperatura

Outro parâmetro importante para avaliar os processos de pré-tratamento, de característica preditiva, é o índice de previsão de corrosão a alta temperatura (I_c), apresentado por Sommersacher et al. (2011), na **Equação 6**. Esse parâmetro, segundo os autores, permite avaliar o grau de corrosão de uma determinada biomassa em um determinado equipamento, tendo por base somente os seus teores molares de enxofre (S) e cloro (Cl):

$$I_c = \frac{2[S]}{[Cl]} \quad (6)$$

Onde:

I_c = índice de corrosão a alta temperatura (relação molar);

$I_c < 4$ maior risco de corrosão em alta temperatura;

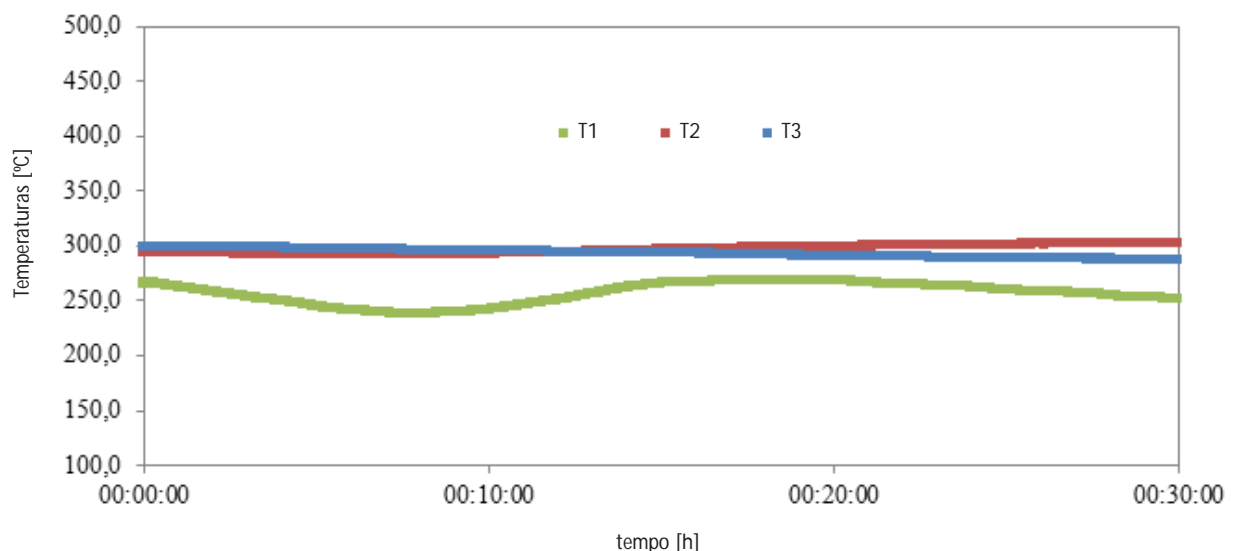
$I_c > 4$ baixo risco de corrosão.

3 Resultados e discussões

3.1 Parâmetros operacionais dos testes de pré-tratamento

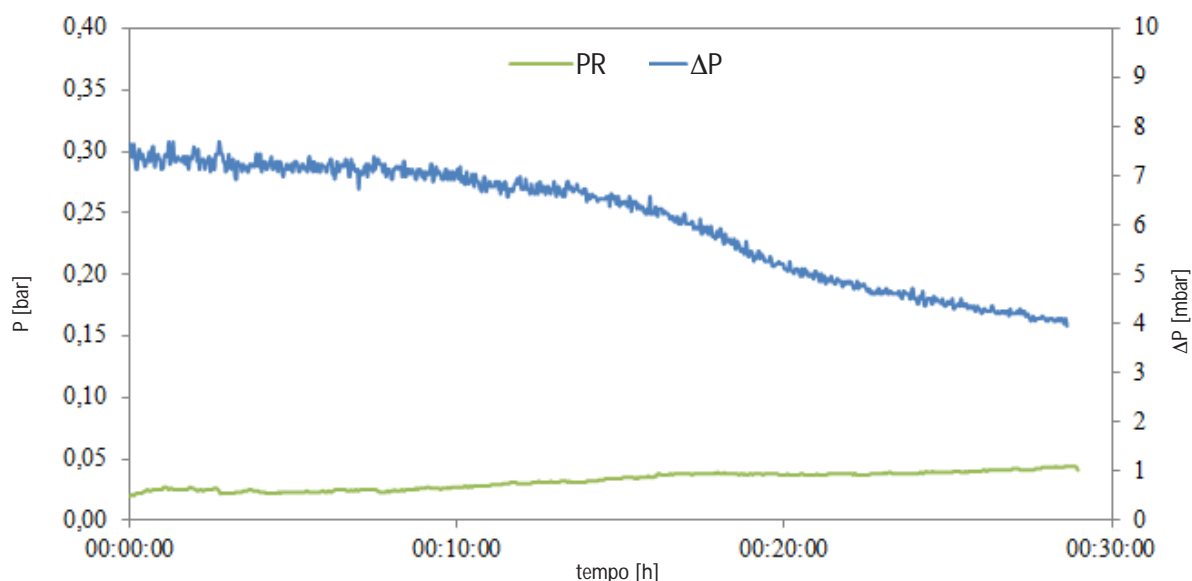
As temperaturas, pressões no reator e composição dos gases registradas no teste de torrefação, são apresentadas nas **Figuras 4, 5 e 6**, respectivamente.

Figura 4 - Temperaturas do reator monitoradas durante o processo de torrefação



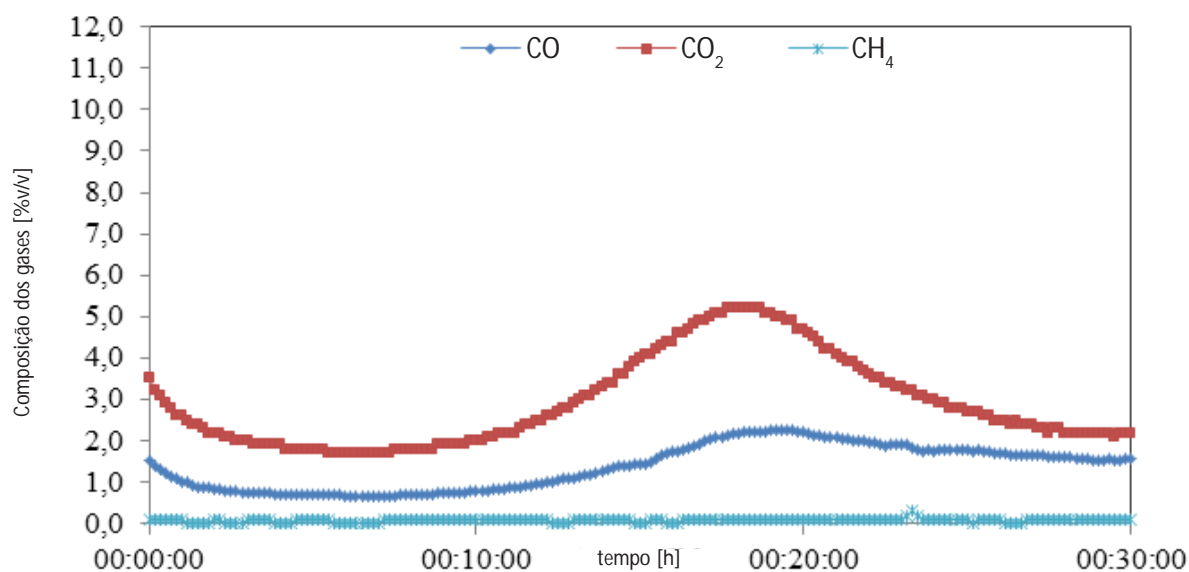
Fonte: elaborada pelo autor

Figura 5 – Pressão no reator e perda de carga no leito de biomassa durante o processo de torrefação



Fonte: elaborada pelo autor

Figura 6 – Teores de gases medidos ao longo do processo de torrefação



Fonte: elaborada pelo autor

Nota: o teor de H_2 foi igual a zero durante todo o processo

O processo de torrefação é uma degradação termoquímica da biomassa em baixas temperaturas, de natureza endotérmica. O N_2 foi alimentado no processo a 260 °C, e no início se observou uma tendência de queda das temperaturas no interior do reator como consequência do aquecimento da biomassa alimentada.

A perda de carga no leito apresentou caráter oscilatório no começo do processo, como mostrado na Figura 5, indicando que o leito estava ligeiramente fluidizado, com formação de bolhas no seu

interior. No decorrer do processo, a perda de carga no leito decresceu principalmente devido à perda de massa do leito com a liberação de gases, vapores e arraste de finos de biomassa torrada.

A análise dos gases gerados (**Figura 6**) mostrou que gases com carbono foram emitidos durante o processo, principalmente CO₂ e CO, com gás metano emitido em nível de traço (com média em torno de 0,1 %). Esses dados apontam que o processo de torrefação tende a um ponto crítico, por volta de 18 minutos do processo, quando as concentrações de CO₂ e CO atingiram picos máximos de 5,2 % e 2,2 % fração volumétrica, seguidas de quedas decorrentes da redução das taxas das reações de torrefação da palha.

O cloro na fase gasosa não foi monitorado, mas os dados na literatura apontam que a maior parte da liberação do cloro na biomassa se dá principalmente na forma de CH₃Cl, tendo início na faixa 150 °C e aumenta significativamente com a temperatura até cerca de 300 °C, e também HCl, em temperaturas maiores (200 °C a 700 °C). Além disso, a formação de CH₃Cl é favorecida em atmosferas não oxidantes e em biomassas com alto teor de pectina, o principal componente da parede celular primária, que atua como doador de radicais metil (CH₃) para a formação de cloreto de metila. A formação de HCl também pode ser favorecida em atmosferas oxidativas, com o sal KCl reagindo com outros compostos como o SO₂ e H₂O (HAMILTON et al., 2013; SALEH et al., 2014; SAILAUKHANULY et al., 2014)

Os parâmetros operacionais do processo de lixiviação não foram monitorados *on-line*, e a temperatura da água de lixiviação foi controlada por meio de um termostato.

3.2 Propriedades das biomassas tratadas

As palhas de cana pré-tratadas apresentaram alterações significativas em suas propriedades em relação à biomassa *in natura*, apresentadas a seguir.

3.2.1 Análise granulométrica, diâmetro de Sauter e densidades da palha de cana

A análise granulométrica da palha de cana utilizada antes do pré-tratamento é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Análise granulométrica da palha de cana *in natura*

Abertura	D_p médio (mm)	% mássica retida	% mássica acumulada
2,00 mm	2,40	-	-
1,40 mm	1,70	1,1	100
1,00 mm	1,20	19,9	98,9
600 µm	0,80	46,4	79,0
250 µm	0,42	21,0	32,6
< 250 µm	0,12	11,6	11,6

Fonte: elaborada pelo autor

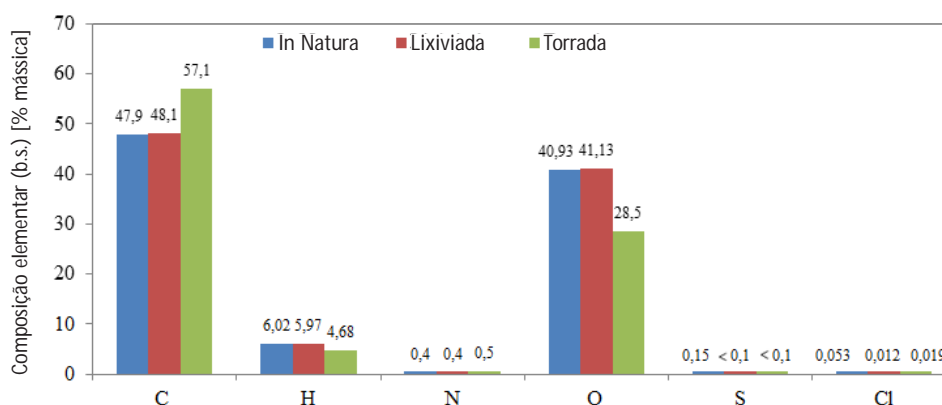
O diâmetro médio de Sauter (D_{PS}) da palha de cana ensaiada, calculada a partir da análise granulométrica apresentada, resultou num valor de $D_{PS} = 0,450$ mm e as densidades real e aparente de partícula ficaram em $1167,9$ kg/m³ e 414 kg/m³ (b.u), respectivamente.

Os materiais resultantes da lixiviação e torrefação não tiveram a análise granulométrica determinada, mas visualmente não sofreram grandes alterações.

3.2.2 Análise elementar e imediata

A análise elementar da palha *in natura*, e após os testes de torrefação e lixiviação são mostradas na Figura 7 e a análise imediata na Figura 8.

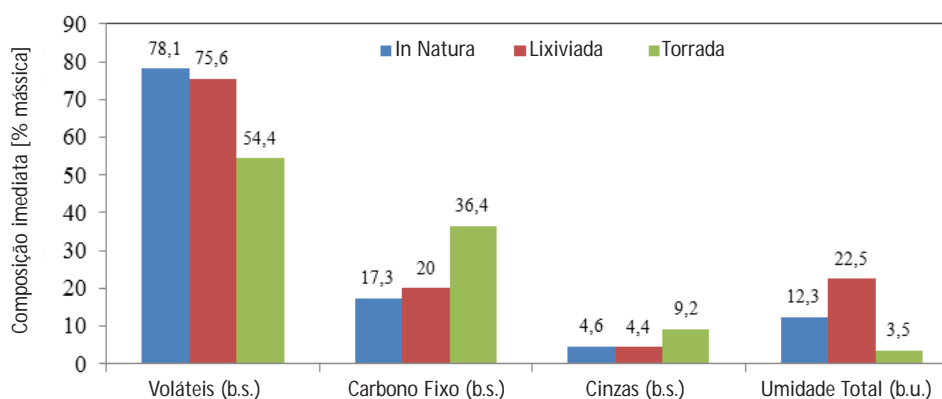
Figura 7 – Análise elementar (% b.s.) da palha *in natura*, e após os processos de lixiviação e torrefação



Fonte: Elaborado pelo autor

Nota: o teor de S na palha *in natura* é 0,15 %, enquanto nas palhas lixiviada e torrada foram encontrados teores <0,1 %

Figura 8 – Análise imediata da palha *in natura*, e após os processos de lixiviação e torrefação



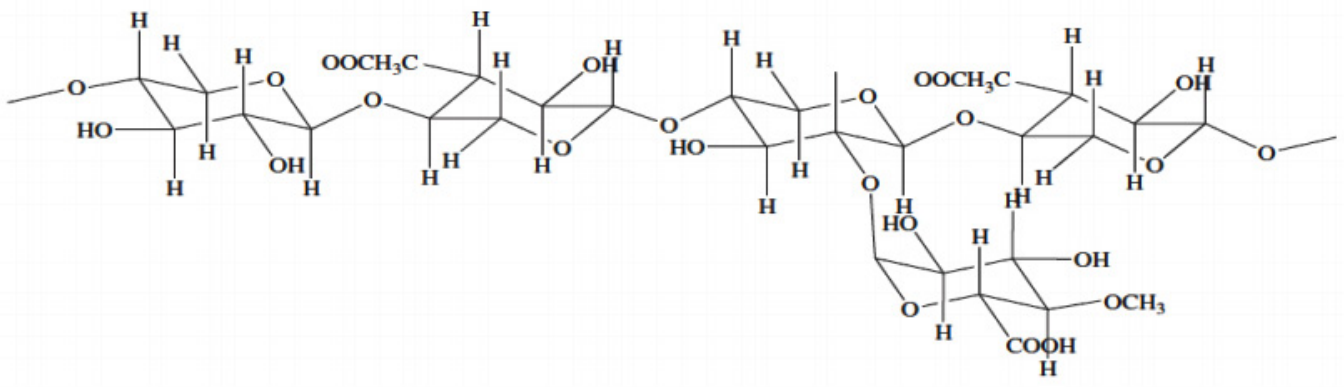
Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados de análise elementar mostraram que a torrefação provocou a desoxigenação da biomassa, levando ao aumento da concentração de carbono e, conseqüentemente, um maior adensamento energético da biomassa. O teor de O na biomassa in natura caiu de 40,93 % para 28,5 %, ou seja, houve redução de 30,37 % no teor de oxigênio da biomassa. O processo de lixiviação, por sua vez, não gerou variações significativas nos teores dos elementos majoritários.

Em termos da análise imediata, mostrada na **Figura 8**, variações significativas também foram observadas na composição do material torrado. O teor de voláteis caiu muito discretamente na biomassa lixiviada em relação à biomassa in natura, de 78,1 % para 75,6 %, enquanto na biomassa torrada ocorreu uma queda acentuada no teor de voláteis, de 78,1 % para 54,4 %. O carbono fixo apresentou o mesmo comportamento nos dois processamentos, com elevação acentuada no material torrado e discreta no material lixiviado. Quanto ao teor de cinzas, o processo lixiviação apresentou ligeira melhora no grau de remoção de cinzas, enquanto na torrefação observou-se um aumento acentuado no teor das cinzas. Com relação à umidade, o processo de lixiviação gerou uma biomassa mais higroscópica em relação à biomassa original, pois quando estocada em condições ambientes apresentou umidade de equilíbrio em torno de 22,5 % b.u., enquanto a palha in natura atingiu 12,3 % b.u. O processo de torrefação, por sua vez, gerou uma biomassa com caráter higroscópico muito menor do que o da palha in natura, apresentando umidade de equilíbrio com o ambiente de 3,5 % b.u. Uma possível explicação para isso é a degradação da hemicelulose na faixa de temperatura de 225 °C a 325 °C, que possui grupos carboxílicos **Figura 9**, que concedem um comportamento ácido à sua estrutura e uma forte tendência eletronegativa de se ligar com íons metálicos, concedendo um caráter hidrofílico às biomassas.

As melhoras nas propriedades de cominuição do material torrado também são atribuídas à degradação da hemicelulose durante o processo de torrefação.

Figura 9 – Parte estrutural da molécula de hemicelulose (xilana)



Fonte: Moraes et al. (2005), Souza (2012)

Nota: os grupos carboxílicos da estrutura da hemicelulose podem ser denotados pelos grupos OOCH_3C e COOH

Além disso, alguns autores como Bergman e Kiel (2005) observaram que a energia necessária para moer uma biomassa torrada pode ser até 70 % menor do que a energia para moer uma biomassa bruta, sendo que o grau de redução depende da intensidade do processo de torrefação e da biomassa.

3.2.3 Teores de contaminantes (Cl, K, S e cinzas)

O principal objetivo desse estudo foi verificar a capacidade de remoção dos compostos críticos da palha, como o cloro, potássio, cinzas e enxofre, das duas formas de pré-tratamento.

A Tabela 3 apresenta os teores desses componentes medidos na palha *in natura* e tratada e, na Figura 10, as frações mássicas e eficiências de remoção desses componentes para cada pré-tratamento.

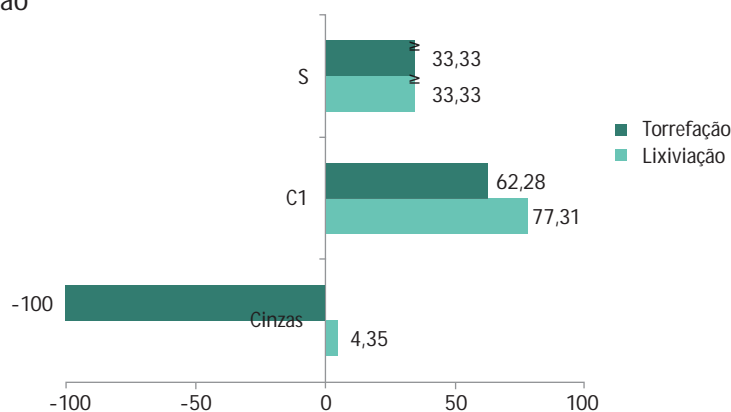
Tabela 3 – Teores mássicos de cinza, Cl, K e S da palha *in natura* e das palhas tratadas.

Componente	Composição na Palha de cana [% mássica] (b.s.)		
	<i>in natura</i>	Lixiviada	Torrada
Cinzas	4,6	4,4	9,2
Cl ⁻	0,0529	0,0120	0,0199
K	0,28	0,125	nd
S	0,15	<0,1	<0,1

Fonte: elaborada pelos autores

Não foi possível analisar a amostra de material torrado. Porém, durante a torrefação, a massa total de potássio pouco se altera. A volatilização do potássio ocorre a temperaturas acima de 700 °C, em processos de combustão ou permanece nas cinzas (MASON et al., 2016).

Figura 10 – Eficiência de remoção de compostos críticos presentes na palha após o processo de lixiviação e de torrefação



Fonte: elaborada pelos autores

Nota: eficiência de remoção calculada para o enxofre (S), tendo como base a fração de S na biomassa igual 0,1 (valor máximo), conforme a Tabela 1. Dessa forma, as eficiências de remoção de enxofre são $\geq 33,33$ %.

Apesar dos baixos teores de enxofre, considerou-se importante destacar o papel do enxofre nos mecanismos de deposição de incrustações e corrosão. Existem trabalhos anteriores que sugerem injetar enxofre com a biomassa para minimizar as corrosões a temperaturas elevadas (KASMAN et al., 2012; USHIMA; FRANCA, 2018).

O elemento potássio foi analisado apenas na biomassa lixiviada, apresentando, pelos dados da Tabela 1, eficiência de remoção de 55,35 %. Assim, como é mostrado na Figura 10, o processo de lixiviação apresentou eficiência na remoção de todos os compostos críticos analisados, reduzindo a fração mássica de cloro em 77,35 %, enxofre com redução mínima de 33,3 %, potássio em 55,35 % e cinzas em 4,35 %.

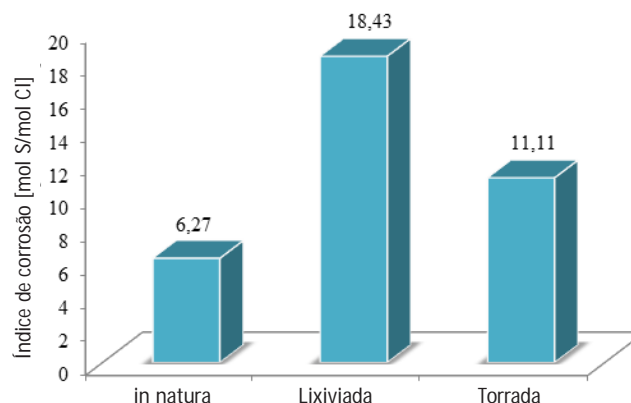
Durante a torrefação a massa total de potássio pouco se altera. A volatilização do potássio ocorre a temperaturas acima de 700 °C, em processos de combustão. (MASON et al., 2016)

A torrefação apresentou eficiência de remoção de cloro de 62,28 %, porém aumentou o teor de cinzas. Nas condições de torrefação estudadas, houve um aumento no teor de cinzas sendo praticamente duas vezes maior no material torrado, o que acompanha a tendência de perda de massa total da biomassa na ordem de 40 % a 50 % conforme os dados da Figura 12 e os dados reportados na literatura (SHOULAIFAR, 2016). Embora o teor de potássio não tenha sido analisado, estima-se que tenha aumentado nas mesmas proporções, visto que, esse componente possui taxa de liberação nas etapas de pirólise e torrefação baixa (vide Figura 1).

3.2.4 Índice de previsão de corrosão a alta temperatura

Na Figura 11, são apresentados os valores do índice de corrosão calculados para a palha de cana *in natura*, lixiviada e torrada. O valor crítico para o índice de corrosão é 4 mol de S por 1 mol de Cl, sendo que, abaixo

Figura 11 – Índice de corrosão a alta temperatura da palha de cana *in natura*, lixiviada e torrada.

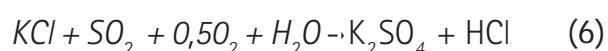


Fonte: elaborado pelos autores

Nota: índice de corrosão calculado tendo como base a fração de S na biomassa igual 0,1 (valor máximo) conforme a Tabela 1.

desse valor, a combustão (e potencialmente a gaseificação) dessas biomassas apresenta potencial de corrosão maior. Nota-se que os índices dos materiais gerados nos processos de torrefação e lixiviação, 18,43 mol e 11,11 mol de S por 1 mol de Cl respectivamente, são maiores que o da biomassa in natura, 4 mol de S por 1 mol de Cl, distanciando a biomassa da região de potencial corrosão.

O papel da relação molar entre o enxofre e cloro no índice de corrosão a alta temperatura pode ser melhor compreendida por meio da análise da reação de sulfatação dada pela Equação 6.



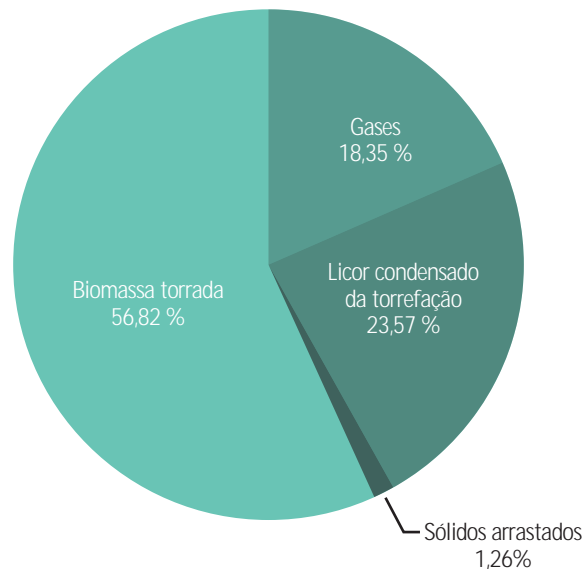
Segundo a reação, o SO_2 formado a partir da combustão do enxofre da biomassa pode reagir com o KCl depositado na superfície metálica do superaquecedor, formando sulfato de potássio (K_2SO_4), que possui ponto de fusão mais elevado que o KCl. Kassman (2012) relata que a formação de depósito de sulfato de potássio no lugar de KCl, sobre essas regiões, atua como uma camada inerte, evitando a ocorrência de corrosão dos superaquecedores das caldeiras. O HCl formado, por sua vez, segue com os gases de combustão, podendo causar problemas de corrosão nos economizadores, pré-aquecedores de ar e sistemas de limpeza de gás da caldeira. Dessa forma, o enxofre tem papel positivo em processo de combustão de biomassas cloradas somente nas regiões de alta temperatura. Essas regiões são as mais críticas em caldeiras e a corrosão nas regiões mais frias podem ser contornadas pelo controle de temperatura das superfícies metálicas e adição de agentes alcalinos nos gases

Ressalte-se, porém, que os valores de I_c da Figura 11 foram calculados tendo por base a remoção mínima de enxofre estimada. Shoulaifar (2016) e Saleh et al. (2014) reportam que a eficiência de remoção de enxofre no processo de torrefação a 280 °C de diversas biomassas é da ordem de 65 %. Assumindo esse valor de eficiências de remoção como base para o cálculo de enxofre na biomassa torrada, obtém-se o índice de corrosão de 5,83 para a palha torrada, ou seja, ainda assim acima do índice crítico de previsão de corrosão (4).

3.3 Balanço de massa e energia dos processos de pré-tratamento

A Figura 12 mostra os rendimentos mássicos das frações do processo de torrefação. Com base nas Equações (2) e (3), a perda de massa da palha no processo de torrefação foi igual a 42,61 % e a segunda fração mais abundante gerada na torrefação foi o licor condensado. Esse líquido não foi analisado, porém dados de literatura apontam que durante a torrefação da madeira de salgueiro, por exemplo, o licor de torrefação (a 300 °C e 10 min) é composto principalmente por água e ácido acético (fração mássica de 46,4 % e 17,8 %, respectivamente) e frações menores de metanol (CH_3OH , 13,2 % de fração mássica), ácido fórmico (CH_2O_2 ; 7,1 13,2 % de fração mássica), ácido láctico ($C_3H_6O_3$, 10,7 % de fração mássica), furfural ($C_5H_4O_2$) e traços de fenol (C_6H_5OH). Já a torrefação da madeira de coníferas (*softwood*) à 270 °C libera principalmente água e ácido fórmico (LV et al., 2015; PRINS et al., 2006; SHOULAIFAR, 2016).

Figura 12 – Rendimento mássico dos produtos gerados na torrefação da palha de cana.



Fonte: elaborado pelos autores

O processo de lixiviação gerou um efluente líquido que não foi analisado, e o rendimento de massa seca de palha lixiviada foi equivalente a 85,5 %, ou seja, houve uma perda de massa de 14,5 % no processo. O poder calorífico inferior da palha torrada foi de 20,92 MJ/kg b.s., enquanto da palha *in natura* foi de 17,71 MJ/kg (base seca). Essa perda significativa de massa e energia do processo de lixiviação mostra que a lixiviação com água à temperatura de 75 °C difunde para a fase líquida, não apenas compostos inorgânicos, mas também uma fração orgânica da palha (por exemplo, açúcares). Em estudos futuros, pretende-se avaliar o efeito da temperatura da água na taxa de lixiviação e identificar os componentes orgânicos lixiviados.

Dessa forma, a recuperação energética do processo de torrefação (Equação 5), desprezando o conteúdo energético do licor e dos gases, foi de 73,85 %. Apesar de o poder calorífico da biomassa lixiviada não ter sido determinado experimentalmente, verificou-se que a sua composição elementar (em termos de C, H, N, O e cinzas) ficou praticamente igual a da palha *in natura*, permitindo-se afirmar que os poderes caloríficos, em base seca, são semelhantes à da biomassa *in natura*, ou seja, a recuperação energética estimada para o processo de lixiviação foi aproximadamente igual ao seu rendimento mássico de 85,5 %.

4 Conclusão

Apesar dos processos de pré-tratamento avaliados nessa pesquisa, torrefação e lixiviação, não terem ocorridos sob condições otimizadas, ambos se mostraram alternativas promissoras para a redução de componentes críticos da palha como cloro e potássio, podendo viabilizar a sua utilização em larga escala nos equipamentos que hoje já queimam bagaço de cana. A Tabela 3 mostra um comparativo entre os resultados obtidos nessa pesquisa e as potencialidades avaliadas para os processos de torrefação e lixiviação.

Tabela 3 – Comparação qualitativa entre os processos de torrefação e lixiviação

Característica	Torrefação	Lixiviação
Demanda energética do processo	Média: processo realizado em torno de 280 °C	Baixa: processo realizado a 75 °C podendo ser avaliado também a frio, requer etapa posterior para remoção. A prensagem mecânica, por exemplo, remove a umidade a teores em torno de 50 % b.u., compatível com os equipamentos de combustão existentes e não consome muita energia
Complexidade operacional e de escalonamento	Média: o processo requer um sistema de separação das fases liberadas (particulado arrastado, voláteis e sistema de adequação do gás)	Média: podendo ser estudada como incorporação nos ternos de moagem com embebição ou nos difusores de cana. Para aplicações como a gaseificação, requer remoção de água
Remoção de cloro	Boa: eficiência de remoção de 62,38 %	Boa: eficiência de remoção de 77,31 %
Eficiência de remoção de potássio	Ruim: o potássio tende a ficar mais concentrado na biomassa torrada	Boa: eficiência de remoção de 55,35 %
Eficiência de remoção de cinzas	Baixa: as cinzas se concentram na biomassa em 100 %, ou seja, dobram seu teor	Baixa: eficiência de remoção de 4,35 %
Recuperação energética	Boa: valores na ordem de 73,85 %, além de subprodutos com potenciais aplicações	Boa: valores na ordem de 85,5 %, podendo ser melhorado com o processo a frio
Umidade e características higroscópicas	Boa: biomassa sai do sistema seco, atingindo baixa umidade total nas condições ambientes (3,5 %) com redução do caráter hidrofílico da biomassa	Ruim: biomassa lavada sai saturada com água e mesmo em condições ambientes apresenta umidade de equilíbrio elevada, na ordem de 22 %.

Fonte: elaborada pelos autores

Os resultados apresentados nesse artigo são frutos de trabalhos exploratórios realizados no Laboratório de Engenharia Térmica do IPT em 2019, devendo ser aprofundados em pesquisas futuras. Pretende-se otimizar os processos avaliados para a palha de cana-de-açúcar e estender a pesquisa para outras biomassas com grande potencial de geração no país, também com elevado conteúdo de componentes críticos, tais como capim elefante, cana energia, casca de eucalipto, palha de milho, cacho vazio de dendê etc.

5 Referências

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D5373-16: Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke. West Conshohocken: ASTM International, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D4239-17: Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion. West Conshohocken: ASTM International, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM E1755-01: Standard Test Method for Ash in Biomass. West Conshohocken: ASTM International, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D3176-15: Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke. West Conshohocken: ASTM International, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D1762-84: Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. West Conshohocken: ASTM International, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D3172-13: Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. West Conshohocken: ASTM International. 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM E1756-08: Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass. West Conshohocken: ASTM International, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D4327-17: Standard Test Method for Anions in Water by Suppressed Ion Chromatography..West Conshohocken: ASTM Internationa. 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D6357-11: Test Methods for Determination of Trace Elements in Coal, Coke, & Combustion Residues from Coal Utilization Processes by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission, Inductively Coupled Plasma Mass, & Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry.. West Conshohocken:ASTM International, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D5865-13: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. West Conshohocken: ASTM International, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D2638-10 e1. Standard Test Method for Real Density of Calcined Petroleum Coke by Helium Pycnometer. West Conshohocken:ASTM International, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D8097-17e1: Standard Test Method for Determination of Bulk Density for Specific Size Fractions of Calcined Petroleum Coke Using a Transaxial Pressure Pycnometer. West Conshohocken: ASTM International, 2017.

BERGMAN, P. C.A.; KIEL J. H. A. **Torrefaction for biomass upgrading**. Energy Research Centre of the Netherlands, ECN-RX--05-180. 2005. p.1-8.

DAYTON, D C; FRENCH R J; MILNE T. A. Direct observation of alkali vapor release during biomass combustion and gasification. 1. Application of molecular beam/mass spectrometry to switchgrass combustion. **Energy Fuels**, v.9, p.855-65. 1995.

MORAIS, S. A..L.; NASCIMENTO, E.A.; DE MELO, D. C. Análise da madeira de pinus ocarpa parte I: Estudo dos constituintes macromoléculas e extrativos voláteis. **Revista Árvore**. v. 29, n.3, p. 461-470, 2005.

SOUZA, F. R. B. **Síntese e caracterização de hemiceluloses catiônicas a partir do reaproveitamento da palha de milho**. 2012. 53f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN EN 15149-2: Solid biofuels- Determination of particle size distribution - Part 2: Vibrating screen method using sieve apertures of 3,15 mm and below**. German, 2011. (version EN 15149-2:2010).

HAMILTON, J. T. G.; MCROBERTS, W. C.; KEPPLER, F.; KALIN, R. M.; HAPER, D. B. Chloride methylation by plant pectin: An efficient environmentally significant process. **Science**, v.301, p. 206-209, 2003.

KASMANN, H. **Strategies to reduce gaseous kcl and chlorine in deposits during combustion of biomass**. 2012. 53f. Thesis (Doctor). Department of Energy and Environment, Division of Energy Technology, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2012.

MASON, P. E.; DARVELL, L. I.; JONES, J. M.; WILLIAMS A. Observations on the release of gas-phase potassium during the combustion of single particles of biomass. **Fuel**. n. 182, p. 110-117, 2016.

MEESTERS K.; WOLTER ELBERSEN W.; VAN DER HOOGT, P.; HRISTOV H. Biomass pre-treatment for bioenergy. Case study 5: Leaching as a biomass pre-treatment method for herbaceous biomass. Sugar cane trash and palm oil mill residues. **IEA Bioenergy**. September 2018.

LV, P.; ALMEIDA, G.; PERRÉ, P. TGA-FTIR Analysis of torrefaction of lignocellulosic components (cellulose, xylan, lignin) In: Isothermal Conditions over a Wide Range of Time Durations. **Bio Resources**, n. 10, p.4239-4251, 2015.

PRINS M.J., PTASINSKI K.J., JANSSEN F.J.J.G. Torrefaction of wood- Part 2. Analysis of products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.77, n.1, p. 35-40, 2006.

SAILAUKHANULY, Y.; SÁROSSY, Z.; CARLSEN, L; EGSGAARD, H. Mechanistic aspects of the nucleophilic substitution of pectin. On the formation of chloromethane. **Chemosphere**, v.111, p. 575-579, 2014.

SALEH, S. B.; FLENSBORG, J. P.; SHOULAIFAR, T. K.; SÁROSSY, Z.; HANSEN, B. B., EGSGAARD, H.; DAM-JOHANSEN, K.. Release of chlorine and sulfur during biomass torrefaction and pyrolysis. *Energy & Fuels*, v. 28, n.6, p.3738–3746, 2014.

SOMMERSACHER P.; BRUNNER T.; OBERNBERGER I. Fuel indexes: a novel method for the evaluation of relevant combustion properties of new biomass fuels. *Energy & Fuels*, v. 26, n. 1, p. 380–390, 2011.

SHOULAIFAR, T. K. *Chemical Changes in Biomass during Torrefaction*. 96f. Thesis (Doctor) Faculty of Science and Engineering. Åbo Akademi, Finland, 2016.

STRÖMBERG, B.; ZINTL, F. Release of chlorine from biomass and model compounds at pyrolysis and gasification conditions. In: BRIDGWATER, A. V. *Progress in thermochemical biomass conversion*. Oxford, Malden: Blackwell Science, 2001. v. 2, p. 1234–1245.

USHIMA, A H.; FRANÇA, G. P. Emissão de compostos clorados na combustão, gaseificação e pirólise de palha de cana-de-açúcar. *Revista IPT Inovação e Tecnologia*. v. 2, n. 8, ago.2018.

DOI 10.34033/2526-5830-v4n14-3

