

## PRODUÇÃO DO BIOMETANOL VIA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Paulo Eichler<sup>a</sup>, Fernando Santos<sup>a,\*</sup>, Marcilio Toledo<sup>a</sup>, Patrícia Zerbin<sup>a</sup>, Guilherme Schmitz<sup>a</sup>, Camila Alves<sup>a</sup>, Lúcias Ries<sup>a</sup> e Fernando Gomes<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Engenharias, Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, 91540-000 Porto Alegre – RS, Brasil

<sup>b</sup>Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Av. Peter Henry Rolfs, s/n, 36570-000 Viçosa – MG, Brasil

Recebido em 05/02/2015; aceito em 14/04/2015; publicado na web em 21/05/2015

BIOMETHANOL PRODUCTION VIA GASIFICATION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS. With rising global energy demands and the perception of an imminent lack of petroleum, a main source of energy, comes a big rush for renewable and sustainable energetic sources. In Brazil, a reasonable fraction of energy comes from biomass, a renewable source with increasing energetic potential, not only for the direct production of energy in combustion but also as feedstock in the chemical industry. In this context, Bio-Methanol arises as one of the possible substitutes for petroleum fuels, since it can come from renewable sources, has excellent fuel properties and low CO<sub>2</sub> emissions. Bio-Methanol produced from biomass via gasification is well known, and its advantages are increasing, with new studies and technologies appearing around the process. This literature review summarizes recent technology for bio-methanol production and the economics of large-scale applications, presenting the advantages of the process along with the future prospects of bio-methanol in Brazil.

Keywords: biomass; gasification; methanol; bio-methanol; biorefinery.

## INTRODUÇÃO

O tempo estimado para a duração das reservas de petróleo, gás natural e carvão acabarem é de 40, 65 e 155 anos, respectivamente.<sup>1</sup> Embora se trate apenas de uma previsão, já que novas descobertas de combustíveis fósseis vêm acontecendo paulatinamente, tais recursos não são inexauríveis e eventualmente se tornarão escassos e de alto custo. Por outro lado, a utilização de combustíveis fósseis está sob severa crítica dos ambientalistas, pelo seu potencial efeito negativo nas já perceptíveis mudanças climáticas.<sup>2-4</sup> Mesmo considerando que todos esses aspectos sejam controversos e de difícil comprovação, a minimização do uso de combustíveis fósseis é um grande anseio da sociedade moderna, tanto para diminuir a poluição quanto para encontrar novas alternativas de combustíveis renováveis.<sup>3,5,6</sup>

Dentre as inúmeras fontes alternativas de energia, que incluem biomassa, nuclear, solar, eólica, hidrelétrica, geotérmica etc., a energia proveniente da biomassa lignocelulósica tem sido muito investigada, especialmente pelo seu potencial de produzir biocombustíveis, que equivalem a uma fração significativa do volume de petróleo hoje extraído no mundo.

Atualmente, cerca de 40% da matriz energética nacional já vem de fontes renováveis, com uma expectativa de aumento para os próximos anos.<sup>7</sup> No setor dos biocombustíveis, o Brasil se destaca no cenário mundial. A produção brasileira do bioetanol obtido a partir da cana-de-açúcar é apontada como um caso de sucesso e tem sido usado como modelo para a construção e condução de diversos outros programas de produção e uso de biocombustíveis. Esse cenário positivo frente aos biocombustíveis se justifica pelas políticas de incentivo e constante investimento em tecnologias. Além do mais, o Brasil apresenta uma grande extensão continental, o quinto maior país do mundo, com mais de 850 milhões de hectares, detém cerca de 12% da água doce do planeta e está localizado na zona intertropical, o que confere índice pluviométricos e climas favoráveis ao cultivo de plantas com potencial energético em praticamente todo o território nacional e em todas as épocas do ano.<sup>8,9</sup>

Os biocombustíveis são combustíveis obtidos a partir da biomassa

lignocelulósica por meio de diferentes processos bioquímicos (representados pela fermentação para produção do bioetanol, produtos químicos, biogás e biofertilizantes), processos químicos (baseados em reações químicas, tais como a transesterificação química, hidroprocessamento, craqueamento catalítico e síntese de Fischer-Tropsch) ou termoquímicos (representados pelos processos de combustão, gaseificação, liquefação e pirólise).<sup>10</sup>

O biometanol é um biocombustível excelente, com um índice de octanos igual a 110, e que pode ser adicionado à gasolina como aditivo, combustão direta em motores específicos e pode ainda ser usado como matéria-prima utilizada para produção de produtos químicos (formaldeído, MTBE, DME, ácido acético, polímeros, compostos químicos sintéticos, produtos farmacêuticos, proteínas unicelulares) e também para produção de outros combustíveis pelo processo MTO (*methanol-to-olefins*).<sup>11-13</sup> O biometanol é produzido por meio de um processo de síntese usando o gás de síntese obtido pela gaseificação de biomassa. A gaseificação possibilita a transformação do combustível sólido (biomassa) em um combustível gasoso, facilitando a sua manipulação e transporte.<sup>14</sup> Este gás de síntese, também chamado de syngas, é rico em H<sub>2</sub> e CO, pode ser utilizado para produção de energia e usado em muitos processos GTL (*gas-to-liquid*), nos quais o gás é transformado em um líquido de maior valor agregado. Neste caso, opta-se pelo metanol, pela sua crescente demanda e seu uso cada vez mais frequente, para o qual especialistas preveem uma economia forte nos próximos anos.<sup>12</sup> Na Tabela 1 estão listadas as 20 maiores empresas produtoras de metanol no mundo.<sup>13</sup>

Apesar de já conhecidos os processos de produção de metanol por gaseificação de carvão ou gás natural, os processos de gaseificação de biomassa são relativamente novos e a tecnologia ainda está em desenvolvimento.<sup>15</sup> Neste contexto, decidiu-se fazer um estudo sobre o estado da arte dos processos envolvidos na síntese de biometanol, dando ênfase ao processo de síntese (LPMEOH<sup>TM</sup>), por apresentar melhores resultados de acordo com diversos autores.<sup>11,16-18</sup>

## BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Por muitos anos a biomassa lignocelulósica tem sido usada na geração de energia pelo processo de combustão, mas com o recente

\*e-mail: fernandoasantos7@gmail.com

**Tabela 1.** As maiores empresas produtoras de metanol no mundo<sup>13</sup>

Empresas	Capacidade (mil toneladas ano)	Início de operação
Methanol Holdings Trinidad Ltd (MH TL)	1800	2005
Atlas Methanol Co Unlimited	1700	2004
Zagros Petrochemical Co - (ZPC)	1650	2007
Fanavaran Petrochemical Co	1300	2004
Atlantic Methanol Production Co (Ampco)	1100	2001
Methanex Chile Ltd (unidade III)	1065	1999
International Methanol Co - (IMC)	1050	2004
Oman Methanol Co LLC	1050	2007
Methanex Chile Ltd (unidade II)	1010	1996
Siberian Methanol Chemical Co	1000	1984
National Methanol Co - (Ibn Sina)	950	1984
Methanex Chile Ltd	925	2001
Statoil Tjeldbergodden	900	1997
Methanex Trinidad Unlimited	860	2000
Saudi Methanol Co - (Ar-Razi)	850	1997
Saudi Methanol Co - (Ar-Razi)	850	1999
Metanol de Oriente SA - (Metor)	840	1994
Methanex Chile Ltd	840	2005
Qatar Fuel Additives Co Ltd - (Qafac)	835	1999
Siberian Methanol Chemical Co	825	1983

avanço tecnológico e com o surgimento de novas possibilidades de uso da biomassa, houve um grande crescimento com o surgimento da biorrefinaria.<sup>7,19</sup> Processos que antes eram feitos com fontes não renováveis como o petróleo, passaram a ser feitos com matéria-prima renovável, muitas vezes com resultados iguais e, em alguns casos, apresentando até melhorias no produto final.<sup>20,21</sup>

No Brasil, para fins de produção de energia, a biomassa já ocupa um lugar de destaque, com 24% da participação da oferta interna de energia em 2013 (somando biomassa de cana e lenha).<sup>22</sup> Um fato que vale a pena se notar é a representação energética do petróleo e seus derivados: cerca de 40% da oferta interna de energia. Com essa alta porcentagem, percebe-se que há uma grande demanda por combustíveis fósseis e que substitutos renováveis desses combustíveis, como biometanol, têm um grande potencial de mercado. Processos como síntese de Fischer-Tropsch permitem transformar biomassa processada (gaseificada) em biocombustíveis que podem ser substitutos dos derivados de petróleo, diminuindo a porcentagem de oferta interna de energia deste setor e aumentar a oferta interna de renováveis. Apesar de ainda não ser economicamente viáveis como petroquímicos, que já são consolidados, os biocombustíveis e produtos químicos derivados da biomassa contém um potencial muito grande de produção, por virem de fontes renováveis. É esperado um grande aumento do setor de biorrefinaria nos próximos anos, principalmente em indústrias que substituem a utilização de combustíveis fósseis por alternativas renováveis.<sup>3,12</sup>

Em geral, a biomassa lignocelulósica pode ser definida como um recurso natural renovável de produção energética e que pode ser processada para fornecer formas bioenergéticas mais elaboradas e adequadas para o uso final. Em termos energéticos é toda e qualquer forma de energia associada a formas de energia química acumulada mediante processos fotossintéticos.<sup>23</sup>

A biomassa pode ser obtida de vegetais não lenhosos, de vegetais lenhosos, resíduos orgânicos, como também dos biofluidos.<sup>24</sup> Os produtos obtidos dependem tanto da biomassa utilizada quanto da tecnologia de processamento. Dentre as principais fontes de biomassa para produção do biometanol destacam-se os vegetais lenhosos como matéria-prima, pois produzem poucas cinzas ao serem gaseificados, comparados com biomassa de origem agrícola, e o gás sintético produzido na gaseificação apresenta maiores valores caloríficos.<sup>14</sup> Fora as vantagens no processo, a biomassa lenhosa de resíduos florestais tem a vantagem de não competir com o atual mercado de biocombustíveis (bioetanol), abrindo caminho para um novo mercado: biometanol como biocombustível renovável e sustentável.

Um melhor entendimento da estrutura da biomassa e de seus constituintes é de fundamental importância para a determinação dos parâmetros dos processos para a máxima obtenção de energia a partir da biomassa. Os principais componentes químicos da biomassa são a celulose, hemiceluloses e lignina, além de pequena quantidade de cinzas, extrativos, proteínas e amido. A concentração de cada um desses componentes depende do tipo de biomassa, tipo de tecido, da idade da planta e das condições de crescimento.<sup>25</sup>

A composição química e física da biomassa afeta diretamente na composição final do gás de síntese.<sup>7,14</sup> Análises de caracterização física (granulométrica e densidade) e química (elementar, imediata, poder calorífico e da composição química) da biomassa são fundamentais para realizar uma previsão da composição final do gás de síntese, por exemplo: a composição química elementar se refere às frações em peso dos elementos químicos (C, H, N, S e O) constituintes da biomassa, já a composição imediata da biomassa se refere ao conteúdo percentual do carbono fixo, materiais voláteis, umidade e percentual residual de cinzas.<sup>7</sup> Ambas análises são essenciais para os processos de combustão e para determinar potencial energético da biomassa lignocelulósica.<sup>7,14</sup>

## BIOMETANOL: PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E USOS

Apesar da gaseificação de biomassa possibilitar a produção de energia térmica e diversos produtos bioquímicos, optou-se pelo biometanol como produto final, pois é um dos compostos químicos mais usados atualmente, com utilização em diversos setores como transporte, indústria e energia.<sup>11,12,16,26,27</sup>

O biometanol ou metanol renovável é um líquido incolor, volátil, inflamável, tóxico e apresenta odor alcoólico levemente adocicado, sendo mais simples dos álcoois, possuindo apenas um átomo de carbono em sua estrutura molecular. Sua reatividade é determinada pelo grupo funcional hidróxi, sendo, portanto, completamente solúvel em água, álcoois, ésteres e na maior parte dos solventes orgânicos, além de possuir uma razoável solubilidade em óleos e gorduras.<sup>26,28,29</sup>

O biometanol é talvez a mais antiga forma de produção de metanol. Foi inicialmente produzido a partir de madeira; daí o nome por que ficou conhecido: “álcool da madeira”, o biometanol foi descoberto pelos egípcios para o processo de embalsamento por meio da pirólise destrutiva de madeiras e evoluiu desde então para ser uma das matérias-primas mais consumidas na indústria química.<sup>30</sup>

A importância da economia do biometanol é evidenciada nos trabalhos do vencedor do prêmio Nobel de Química de 1994, George Andrew Olah, onde ele ressalta a importância do biometanol como biocombustível e armazenamento de energia com grandes perspectivas futuras na substituição de combustíveis fósseis.<sup>12</sup> De acordo com The Methanol Industry (2014), é estimada a produção de 100 milhões de metros cúbicos de biometanol no mundo, e que, por dia, 100 mil toneladas de biometanol sejam usados como matéria-prima em processos químicos ou como biocombustíveis.<sup>31</sup> Ainda segundo o mesmo autor, houve uma demanda de 65 milhões de metros cúbicos

de metanol no ano de 2013.<sup>31</sup> A economia gerada pelo biometanol é muito grande não só pela versatilidade da substância química, que é usada como matéria-prima para diversos produtos químicos, mas também pela matéria-prima que pode ser usada para sua síntese (carvão, gás natural, biomassa, resíduos e CO<sub>2</sub>).<sup>32</sup>

As propriedades do biometanol produzido via gaseificação de biomassa não diferem, em composição química, do metanol produzido com matéria-prima não renovável como petróleo, carvão e gás natural.<sup>29</sup> As diferenças entre os compostos estão nos seus processos de fabricação e no impacto que estes processos provocam, dado que o biometanol é feito com matéria-prima renovável, diminuindo a emissão de carbono na atmosfera e gases que potencializam o efeito estufa.<sup>12,29</sup> A matéria-prima, além de renovável para o caso do biometanol, ainda pode vir de diversas fontes. A biomassa utilizada pode ser um cultivo específico para o processo, como o caso de florestas energéticas, resíduos agrícolas, resíduos florestais, resíduos orgânicos urbanos e até plásticos.<sup>29,32</sup> A grande desvantagem atual é o maior custo de produção do biometanol, que pode chegar de 1,5 até 4 vezes o valor do metanol de gás natural devido à diferença de tratamento da matéria-prima e de alguns processos na produção.<sup>29,32</sup> Apesar de atualmente apresentar custo de produção maior, há estimativas para que em um futuro próximo, com a escassez de recursos não renováveis, haja uma vantagem competitiva na produção de biometanol como biocombustível.<sup>12,33</sup> Na Tabela 2 estão apresentadas as principais propriedades físicas do biometanol em comparação com outros combustíveis. Conforme pode ser observado, o rendimento do biometanol como combustível, em alguns aspectos, evidencia-se melhor que o da gasolina, tais como: maior número de octanos (maior resistência à ignição espontânea em motores de alta compressão) e maior ponto de fulgor (maior segurança para manuseio, pois libera vapor em quantidades inflamáveis a uma temperatura maior que a gasolina).

**Tabela 2.** Comparativo entre o biometanol, bioetanol e gasolina<sup>7</sup>

Propriedades	Biometanol*	Bioetanol*	Gasolina*
Fórmula molecular	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
Peso molecular [kg/kmol]	32	46,06	111
Número de octanos	110	90-130	97
Poder calorífico [kJ/kg]	19,80	28,22	43,50
Densidade [kg/L]	0,79	0,79	0,75
Temperatura de ebulição [°C]	64,70	78,30	30-190
Temperatura de congelamento [°C]	-97,8	-114	-40
Temperatura de autoignição [°C]	470	365	257
Limite de inflamabilidade inferior [%/vol]	6,70	4,30	1,3
Limite de inflamabilidade superior [%/vol]	36,70	19,0	7,1
Pressão de vapor [kPa]	31,70	15-17	40-75
Ponto de fulgor [°C]	12	14	-42
Viscosidade a 20 °C [cS]	0,54	1,51	0,68
Solubilidade em água [%]	100	100	~ 0

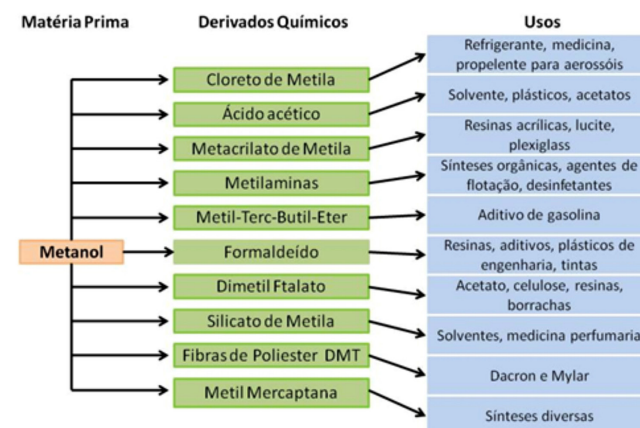
\* Valores aproximados para comparação.

Devido à suas baixas emissões de CO<sub>2</sub> (associado ao processo de produção) e taxa de octanagem, o biometanol já é considerado melhor combustível para certos tipos de motores de combustão interna que gasolina.<sup>34</sup> Uma máquina movida a biometanol pode operar a uma razão de compressão maior e ser facilmente resfriada. Porém, o biometanol apresenta algumas desvantagens: (a) menor pressão de

vapor que a gasolina, o que deixa os motores mais lentos para partirem frias, e (b) queima com uma chama invisível, o que representa um risco, uma vez que é mais difícil para trabalhadores de emergência detectarem um acidente.<sup>34</sup> Para resolver estes problemas, o biometanol hoje é misturado com 15% de gasolina para fazer o biocombustível conhecido como (M85).<sup>28</sup>

Esse álcool também é amplamente utilizado no processo de transesterificação de triglicerídeos, para produção do biodiesel.<sup>26,27</sup> A reação de transesterificação utilizada para produção do biodiesel utiliza como coadjuvante um álcool que pode ser o biometanol ou o bioetanol. Quimicamente, a diferença no biocombustível é quase nula. Apesar de muitas pesquisas com biodiesel etílico já terem sido realizadas em diversas partes do mundo, todos os países que utilizam o biodiesel o fazem via metílico. Isso ocorre, pois, nesses países a disponibilidade do bioetanol da biomassa é bastante reduzida. Assim, entre bioetanol e biometanol, evidentemente, escolhe-se o mais barato e o mais reativo (biometanol). Entretanto, pela nossa imensidão territorial, o cenário brasileiro é atípico. É fato bastante reconhecido, a importância do bioetanol no mercado energético brasileiro. O biometanol apresenta as seguintes vantagens frente ao bioetanol no processo de produção do biodiesel, são elas:<sup>35</sup> (a) o consumo de biometanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que do bioetanol; (b) o preço do biometanol é quase a metade do preço do bioetanol; (c) é mais reativo; (d) para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação utilizando o biometanol é menos da metade do tempo quando se emprega o bioetanol; (e) considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílico é cerca de 20% do consumo na rota etílico, e o consumo de eletricidade é menos da metade; (f) os equipamentos de processo da planta com rota metílico é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílico, para uma mesma produtividade e mesma qualidade. Apesar das vantagens do biometanol frente ao bioetanol, esse álcool apresenta algumas desvantagens (a) ser tóxico; (b) ocorrência maior de incêndios (mais volátil); (c) transporte é controlado pela Polícia Federal, por se tratar de matéria-prima para extração de drogas; e (d) apesar ser ociosa, a capacidade atual de produção do biometanol brasileira só garantiria o estágio inicial de um programa de âmbito nacional.

O biometanol é também um importante solvente industrial, utilizado em larga escala na indústria de plásticos, na extração de produtos animais e vegetais, e como solvente em reações de importância farmacológica, sínteses orgânicas de diversos intermediários químicos (Figura 1).<sup>11,12,16,26,27</sup> É considerado uma importante fonte de energia alternativa por estocar e transportar energia do hidrogênio, que, por sua vez, pode ser derivado de fontes de energia renováveis, como energia solar, hidrelétrica etc.<sup>36</sup>



**Figura 1.** Principais produtos obtidos a partir do biometanol<sup>36</sup>

## BIOMETANOL VIA GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Atualmente existem várias rotas tecnológicas para a produção do biometanol, sendo o mais comum a destilação de produtos líquidos obtidos a partir da madeira e carvão, gás natural e gás de petróleo.<sup>37</sup> Com a diminuição da disponibilidade dos recursos energéticos fósseis, assim como a crescente preocupação da sociedade com a concentração atmosférica de gases de efeito de estufa, surge o desenvolvimento de métodos alternativos de obtenção dos mais variados produtos. O processo típico de produção do biometanol a partir biomassa lignocelulósica é observado na Figura 2.<sup>16</sup>

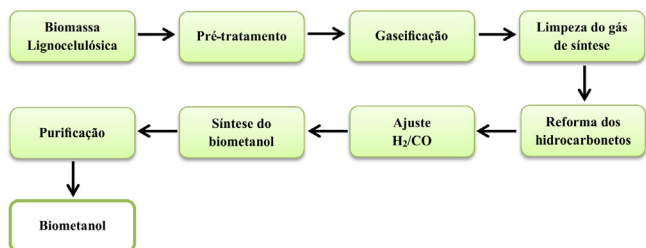


Figura 2. Esquema simplificado do processo de produção do biometanol

De acordo com Hamelinck *et al.* os processos envolvem as seguintes etapas: (1) pré-tratamento da biomassa lignocelulósica; (2) gaseificação; (3) limpeza do gás de síntese; (4) reforma de hidrocarbonetos; (5) ajuste da razão  $H_2/CO$  (*shift*); e (6) síntese de biometanol.<sup>11,16</sup> No entanto, muitas configurações para a síntese de biometanol são possíveis, assim como muitos dos processos podem ser feitos de maneiras diferentes, com reatores distintos e métodos de operações diferentes. Os processos brevemente citados neste estudo foram retirados da literatura, obtendo boa eficiência na conversão e valores teóricos de biometanol quando comparados com metanol derivado de fontes não renováveis.<sup>11,16</sup>

### Pré-tratamento da biomassa

As fontes de matéria-prima mais apropriadas para esta aplicação são madeira e resíduos de madeira. A preparação da matéria-prima depende das características da biomassa e do gaseificador, e normalmente inclui a redução granulométrica da biomassa e a sua secagem.<sup>14,38</sup>

A composição da biomassa utilizada afeta na composição final do gás obtido.<sup>39</sup> Para gaseificar a biomassa, a matéria-prima deve passar por um processo de pré-tratamento para que o tamanho de partículas da biomassa e sua umidade, ao entrar no gaseificador, sejam controlados. Segundo Basu *et al.*, a tolerância de umidade para combustíveis em gaseificadores de leito fluidizado é em torno de 5-10% para que a gaseificação seja eficiente.<sup>14</sup> Biomassa com maiores umidades aumentam a necessidade de energia no sistema, já que a evaporação da água é um processo endotérmico.<sup>14</sup> E como a biomassa de madeira fresca é tipicamente em torno de 50% de umidade e composta por particulados grandes, exige-se um pré-tratamento do material, baixando a sua umidade com secadores a ar quente e diminuindo o tamanho da biomassa com trituradores. A secagem pode ser feita diretamente, com ar quente ou pode ser feita indiretamente, por condução com uma superfície quente.

A alimentação da biomassa em gaseificadores de leito fluidizado, para uma maior eficiência de operação, deve ser feito com partículas entre 0-10 mm para o caso de uma alimentação por baixo do leito.<sup>14</sup> O fator limitante de tempo de gaseificação é a troca de calor com a biomassa e o ambiente no reator, sendo que partículas menores trocam calor mais rapidamente, o que acelera o processo de volatilização e

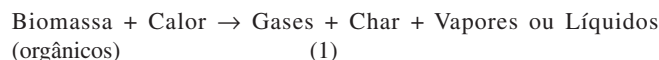
combustão da biomassa.<sup>14</sup> Por isso, deve-se diminuir o tamanho das partículas da biomassa para o processo de combustão.

### Gaseificação

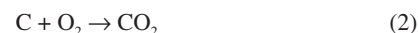
A seleção e o projeto de qualquer sistema de gaseificação de biomassa são determinados, principalmente, pelas características da matéria-prima, legislação ambiental vigente, custos e desempenho do equipamento avaliado, como também pela capacidade necessária.<sup>38</sup> É um processo que converte biomassa sólida em um gás sintético, composto, principalmente, de hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. O processo envolve uma combustão parcial da matéria sólida em ambiente controlado para obter o gás de síntese.<sup>40</sup>

No reator de gaseificação ocorrem, basicamente, quatro reações: (1) secagem; (2) pirólise; (3) combustão e (4) redução.<sup>14</sup> Em reatores de leito fluidizado não existem zonas diferenciadas para as reações.<sup>41</sup> A secagem é um processo endotérmico, que capta o calor da combustão e usa-o para evaporação da água presente na biomassa sólida, retirando a umidade.

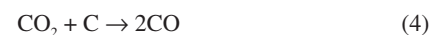
No começo da pirólise, quando a biomassa atinge temperaturas entre 230 °C e 350 °C, componentes termicamente instáveis como a lignina são quebrados e evaporam com outros compostos voláteis. Temperaturas da pirólise podem chegar a 1000 °C, mas com produção de gás final de baixo valor energético. A pirólise também é conhecida como processo de retirada de voláteis, na qual são separados o vapor da água, líquidos orgânicos e gases não condensáveis do carbono sólido da biomassa. O processo pode ser representado, de maneira geral, pela equação 1, onde os “Gases” podem ser  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$  e  $CO_2$ , “Char” é um resíduo sólido contendo principalmente carbono, e os “Vapores ou Líquidos” são compostos por alcatrão e hidrocarbonetos poliaromáticos.<sup>14</sup>



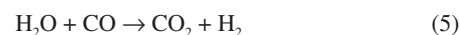
A combustão, por ser um processo exotérmico, fornece a energia térmica necessária para as demais reações endotérmicas da gaseificação: o oxigênio introduzido no reator irá reagir com o combustível produzindo  $CO_2$  e  $H_2O$ , que irá ser reduzido posteriormente. As duas reações que acontecem estão representadas nas equações 2 e 3, com a oxidação do carbono e do hidrogênio, respectivamente.<sup>14</sup>



A etapa de redução (gaseificação) é composta de uma série de outras reações endotérmicas que irão ditar a composição final do gás sintético. Em geral são de interesse a maior formação de  $H_2$  e  $CO$  na composição final do gás de síntese.<sup>14</sup> As reações de gaseificação, ou redução, são: Reação de Boudouard, Reação de Shift, reação de metanização e reação água-gás. A reação de redução Boudouard (Eq. 4) ocorre quando o dióxido de carbono presente no gaseificador reage com o Char (representado por carbono), para formar monóxido de carbono.<sup>14</sup>



A reação Shift (Eq. 5) é importante e desejável para a composição final do gás de síntese, já que reduz vapor de água com monóxido de carbono para produzir gás de hidrogênio, que tem maiores valores caloríficos.<sup>14</sup>





Metano também pode ser formado pela reação de metanização (Eq. 6), que reage o carbono presente no combustível com gás hidrogênio.<sup>14</sup>



A reação água-gás (Eq. 7) é a oxidação parcial do carbono pelo vapor de água, que pode vir de diferentes fontes no reator: da evaporação na etapa de secagem, associado ao ar de entrada, e também na pirólise.<sup>14</sup>



Para alcançar a composição mais energética possível de gás sintético, usa-se um gaseificador de leito fluidizado, pois comparado com gaseificadores de leito fixo possui maior eficiência de transferência de calor, maximiza produção de gás de síntese e apresenta vantagens no tempo de residência do combustível no reator.<sup>42</sup> Podem-se usar catalisadores como material do leito (alumina) para atingir melhores resultados de conversão de gás.<sup>43</sup>

O gás sintético é o produto final da reação de gaseificação que é formado, basicamente, de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , podendo conter outros gases junto, que não são desejáveis, como gases de enxofre e nitrogênio. O gás de síntese pode ser usado em combustão direta ou pode ser usado como matéria-prima para produção de outros compostos como biometanol ou biocombustíveis por reação de Fischer-Tropsch.<sup>44</sup> No entanto, antes de realizar a síntese de biometanol, o gás ainda passa por pré-tratamentos: retirada de inertes como nitrogênio, no caso de gasificação com ar, remoção de excesso de dióxido de carbono (no caso de produção de biometanol) e limpeza do gás.<sup>11</sup> Para não ocorrer diluição do gás de síntese com nitrogênio, usa-se oxigênio e vapor de água ao invés de ar para gaseificação, o que é conveniente no caso de conversão do gás de síntese em produtos químicos como biometanol.<sup>11,45</sup>

### Gaseificador

Existem diversos tipos de gaseificadores, tanto para nível de bancada quanto para escala industrial. A classificação pode ser feita por muitos fatores: os gaseificadores podem ter leito fixo, leito fluidizado e leito de arraste. Apesar de que, para cada um dos tipos citados existirem outras classificações, o foco deste trabalho será com reator de leito fluidizado borbulhante com gaseificação de oxigênio e vapor de água, pois têm uma melhor transferência de calor e são melhores para uso de biomassa.<sup>14</sup>

As partes principais do gaseificador consistem em: pré-tratamento da biomassa (aquecimento e trituração); sistema de alimentação; caixa de ar (entrada de ar); forno de aquecimento do gás de iniciação (neste caso oxigênio ou vapor de água); corpo principal do reator; leito; free-board (local de subida do gás); ciclone (retirada de possível material do leito e cinzas); sistema de limpeza do gás; e demais sistemas de troca de calor e monitoramento (sondas de temperatura, pressão e coleta de amostras). O projeto de um gaseificador envolve uma grande quantidade de cálculos, variando desde o tamanho do reator, capacidade de processamento até os cálculos de fluidização do leito.<sup>46</sup> Normalmente, a operação de um reator de gaseificação de biomassa varia em temperaturas de saída de gás de 800-1000 °C e pressão de operação entre 10-30 bar (para gaseificação de baixa pressão), com entrada de gás para fluidização pré aquecido à cerca de 200 °C.<sup>14</sup>

### Limpeza do gás de síntese

Levando em conta uma gaseificação de biomassa usando oxigênio e vapor de água para fluidização do leito, obtêm-se um gás sintético com maior valor calorífico e não diluído em nitrogênio, que seria o

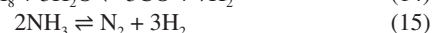
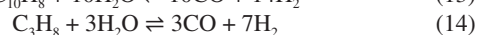
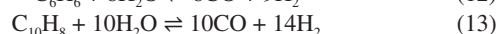
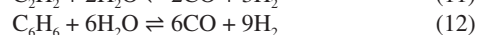
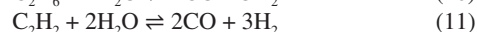
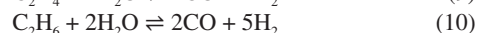
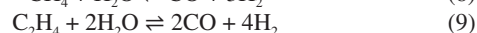
caso de fluidização do leito com ar.<sup>11,14</sup> O gás sintético recém saído do gaseificador normalmente contém altas taxas de alcatrão, enxofre e outras impurezas que podem interferir no processo de síntese do metanol, sendo necessária uma limpeza do gás de síntese. Para a limpeza do gás diversos processos podem ser usados: processos físicos (filtração seca e úmida), processos térmicos (quebra de alcatrão e outros compostos por meio de aquecimento), processos catalíticos (quebra de alcatrão e outros compostos com uso de catalisador) e diferentes combinações entre eles.

### Retirada de sólidos

Ao sair do reator de gaseificação, o gás sintético passa por um sistema de remoção de partículas grandes, que podem ser arrastadas devido ao fluxo do leito fluidizado. Esse sistema de remoção é chamado de ciclone, no qual a rotação de pás retira sólidos particulados, recirculando materiais do leito e sólidos não queimados completamente.<sup>14</sup>

### Craqueamento de alcatrão

A limpeza do gás, depois da retirada de particulados, é feita na unidade de craqueamento de alcatrão e outros hidrocarbonetos como metano e etano. O craqueamento é realizado com o objetivo de quebrar cadeias grandes de hidrocarbonetos, convertendo em gás hidrogênio e monóxido de carbono de acordo com reações de equilíbrio (Eq. 5, Eq. 8 – Eq. 15) para conversões no reator de quebra de alcatrão (*tar cracking reactor*).<sup>11</sup> O reator tem suporte catalítico, normalmente usando zeólitas, catalisadores minerais (olivina, dolomita, calcita e magnesita) ou metálicos (Ni, Rh e Co), dependendo do conteúdo de enxofre no gás e depósito de coque no reator, que podem desativar o catalisador.<sup>47</sup> Cristina *et al.* salientam o uso de catalisadores de Ni suportados em hexa-aluminato, bem como catalisadores de Rh pelo desempenho obtido em testes de 200h na presença de  $\text{H}_2\text{S}$ .<sup>47</sup> O processo pode ser realizado com a temperatura de saída do gás, não necessitando trocas térmicas e nem mudança de pressão.<sup>11</sup>



### Limpeza úmida do gás

Após a conversão de alcatrão, há uma passagem do gás por outro ciclone (para remoção de particulados grandes), por um saco filtro (para remoção de particulados menores) e por uma unidade de limpeza úmida do gás (*wet gas cleaning*), na qual um fluxo de água a 25 °C auxilia na remoção de impurezas. Um leito de proteção composto por ZnO torna possível reduzir os níveis de enxofre abaixo de 0,1 ppm.<sup>11</sup> Neste estágio ainda há metano presente no gás de síntese e, para evitar um acúmulo de metano no processo de produção do biometanol, é importante uma posterior reforma do gás.

### Reforma dos hidrocarbonetos

O reator que faz o processo é conhecido como reformador autotérmico (*autothermal reformer*), no qual hidrocarbonetos como metano, etano e etileno são transformados em monóxido de carbono e gás hidrogênio. Como as reações são endotérmicas é necessário que o processo receba energia, mantendo operação entre 900-1100 °C para um típico reator de reforma de metano. Neste caso, usa-se gás

oxigênio pré-aquecido e vapor de água para conversão química (uma razão de 1,5-2,5 moles de vapor por mol de carbono).<sup>11</sup>

### Ajuste da razão H<sub>2</sub>/CO

O ajuste da relação H<sub>2</sub>/CO é feito por meio da reação química do monóxido de carbono com vapor de água, conforme mostrado na equação 5, também conhecida como reação Shift. A razão de H<sub>2</sub>/CO é ajustada para obtenção de maior quantidade do biometanol, sendo que uma razão de 2,1:1 tem apresentado bons resultados para síntese de metanol.<sup>11,16,48</sup> Para controlar a razão desejável, divide-se o gás que sai do reator de reforma de hidrocarbonetos em duas correntes: uma é direcionada para o reator de ajuste e a outra não passa pelo reator de ajuste (bypass). Dentro do reator de ajuste irá acontecer a reação de Shift, reagindo o vapor de água com o monóxido de carbono. A quantidade de CO vai ser definida pela quantidade de gás que não passa no reator (bypass), ajustando a razão de H<sub>2</sub>/CO para que fique 2,1:1 quando as correntes se juntam ao final.<sup>11</sup>

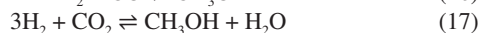
### Remoção de CO<sub>2</sub>

Para uma maior produção do biometanol, o CO<sub>2</sub> pode ser removido do gás de síntese antes de entrar no reator de conversão. Quanto mais perto a razão (H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>)/(CO+CO<sub>2</sub>) estiver em 2,1:1 maior será a conversão de gás de síntese em biometanol.<sup>11</sup> No entanto, é importante ressaltar que uma quantidade de CO<sub>2</sub>, mesmo que baixa, é necessária, pois afeta a reação de equilíbrio de formação do metanol e também evita demasiada desativação do catalisador (um volume de CO<sub>2</sub> de 2-10% é aceitável).<sup>11</sup> O CO<sub>2</sub> é retirado com absorção de amina, processo no qual uma contra-corrente líquida de amina (ácido fraco) reage exotermicamente com o CO<sub>2</sub> (base fraca), formando uma solução salina aquosa, que é posteriormente recuperada e reciclada.<sup>11,16,48</sup>

### Processo de síntese do biometanol

O biometanol pode ser feito de duas maneiras: (1) síntese em fase gasosa (*gas phase methanol synthesis*) ou (2) síntese em fase líquida (*liquid phase methanol synthesis*). Nos reatores de fase gasosa o calor é trocado entre o catalisador em fase sólida e os reagentes e produtos em fase gasosa, sendo que nos reatores de fase líquida a troca de calor entre reagentes, catalisador e produto é feita em suspensão no líquido, processo no qual a troca de calor é mais eficiente.<sup>11</sup>

No presente trabalho foi avaliado o processo de síntese em fase líquida com coluna de lodo borbulhante, usada pela Air Products and Chemicals, com a marca registrada LPMEOH™ (*liquid phase methanol*), no qual o reator usado é coluna de lodo borbulhante (*slurry bubble column*) com catalisador composto de Cu/Zn/Al, pela maior eficiência em conversão devido à melhores trocas de calor.<sup>11,16,17,49,50</sup> O reator é também conhecido como reator trifásico, no qual a fase líquida em que o catalisador está disperso serve como um meio de remoção de calor, possibilitando um melhor controle de temperatura no reator, comparado com reatores de síntese em fase gasosa.<sup>11</sup> Temperaturas no reator variam entre 230-270 °C e pressões entre 35-90 bar, sendo que maiores pressões resultam em maiores taxas de conversão do biometanol. As reações de síntese do biometanol são exotérmicas e as principais reações de equilíbrio são mostradas nas equações 5, 16 e 17, sendo que a reação da Eq. 17 ocorre em menor escala.<sup>11,17,26</sup>



Outra vantagem é a flexibilidade do processo quanto às variações de composição do gás de síntese, sendo melhor que algumas

tecnologias para um gás rico em monóxido de carbono. Um método utilizado para aumentar a conversão do biometanol é abaixar a temperatura do reator, condensar parte do biometanol produzido e reciclar parte do gás efluente de volta no reator. Esta recirculação do gás efluente depende da razão de H<sub>2</sub>/CO, sendo que em ambos os casos é reportado um aumento para produção do biometanol aumentando o reciclo. É importante, no entanto, que não haja depleção completa de um dos componentes.<sup>11,16,18</sup> Para o caso de um reator com co-geração de energia, o gás que não reagiu e não entrou em recirculação é queimado e usado para fins energéticos/caloríficos. O biometanol que sai do reator passa por uma série de dois separadores *flash*, que separam o biometanol e ajudam na sua purificação. Por fim, o biometanol passa por duas colunas de destilação e, ao final, é reportada uma pureza de 99,7% de massa.<sup>11</sup>

### ASPECTOS ECONÔMICOS DO BIOMETANOL

A maioria das plantas de produção de metanol ainda usam o gás natural ou carvão como matéria-prima, sendo que a mudança do combustível exige uma mudança em partes do processo, o que inviabiliza uma troca imediata de matéria-prima em indústrias ativas. No entanto, estudos recentes apontam vantagens econômicas no uso da gaseificação da biomassa lignocelulósica para geração de produtos com maiores valores agregados e co-geração de energia.<sup>51-53</sup> Como os parâmetros do processo de gaseificação e síntese de combustíveis via reações de Fischer-Tropsch podem variar muito, é difícil fazer uma análise econômica precisa, tanto do investimento inicial quanto do valor final do produto sem antes estabelecer inteiramente o processo e parâmetros desejados. A biomassa lignocelulósica é um dos principais fatores que varia o valor do produto final, dependendo do pré-tratamento que deverá ser feito, transporte e do seu custo de compra.<sup>51-53</sup> Por exemplo, o uso de resíduos do setor florestal (resíduos de colheita e resíduos do processamento de madeira) pode reduzir o custo de aquisição da matéria-prima para gaseificação e, consequentemente, diminuir o custo de produção do biometanol. Muitas variáveis também influenciam o custo de instalação do processo, sendo que o primeiro passo é escolher um modelo de processo (tipo de gaseificação, limpeza de gás, síntese do biometanol e volume de produção). Modelos de reatores mudam conforme o processo escolhido, conforme o volume desejado de biomassa a gaseificar e até a temperatura usada no processo.<sup>51-53</sup>

Uma vantagem do processo de síntese do biometanol aqui descrito (LPMEOH™) é o baixo custo por galão do biometanol produzido, sendo que o custo de produção em fase líquida chega a ser entre US\$ 0,02 a 0,07 mais barato que em fase gasosa.<sup>17</sup> Outro fator que é determinante para os preços finais de biometanol é a destilação. O biometanol tem, basicamente, três principais graus de pureza dependendo do uso: (1) grau químico; (2) grau de combustível; e (3) grau MTBE (*Metil Terc-Butil Eter*). Para o grau químico é necessária uma maior pureza, com menos de 0,1% em massa de água. Já para o grau de MTBE e combustível, 1% em massa de água é aceitável para ambos.<sup>17</sup>

Hamelinck *et al.* estimam que um sistema de 400MW<sub>th</sub>, com biomassa disponível a US\$ 2/GJ, pode produzir biometanol a US\$ 9-12/GJ, valor pouco mais alto que a produção atual por gás natural. De acordo com o mesmo autor, a aplicação em larga escala (2000MW<sub>th</sub>) abaixa os custos de investimento e, aliados a uma biomassa disponível a US\$ 1,7/GJ, o preço do biometanol produzido (US\$ 6,1-7,4/GJ) abaixa mais que o preço atual (US\$ 10/GJ).<sup>16</sup> Esta biomassa disponível a baixos preços é uma realidade de países como o Brasil, com alta disponibilidade de biomassa e resíduos de biomassa a um baixo preço.<sup>16</sup>

Renó *et al.* mostram que para uma planta de produção de biometanol com capacidade térmica de 400 MW<sub>th</sub>, o total de biomassa

consumida está em torno de 153.000 kg/h mais um adicional entre 23.625 kg/h ou 33.750 kg/h, dependendo de como é feita a combinação entre as unidades de produção de calor e potência. Seguindo este estudo, o total de biomassa consumida varia entre 177-187 ton/h.<sup>38,54</sup> Os resultados dos estudos citados do balanço de energia e produção do biometanol estão listados na Tabela 3.<sup>38,54</sup>

**Tabela 3.** Balanços de massa e energia e rendimento do biometanol<sup>38,54</sup>

Consumo de madeira [ton/h]	177-187
<b>Entrada</b>	<b>[MW]</b>
Alimentação de biomassa (LHV)	408
Biomassa adicional (LHV)	63-90
<b>Total</b>	<b>471-498</b>
<b>Saída</b>	<b>[MW]</b>
Biometanol	231
Calor	56-105
Perdas	162-184
<b>Total</b>	<b>471-498</b>
Rendimento bruto do biometanol	57%
Rendimento líquido do biometanol	46-49%
<b>Rendimento total de energia</b>	<b>61-67%</b>

Segundo Queiroz, o custo de uma planta projetada para uma produção anual de 20 mil toneladas de biometanol, 53 GWh de energia elétrica e 25 GWh de energia térmica é avaliada em cerca de 50 milhões de euros, com custo de produção anual de 5 milhões de euros. Para esta planta, é estimado um consumo de cerca de 100 mil toneladas de biomassa úmida e 1250 toneladas de hidrogênio por ano com eficiência energética global de 70%. Também é estimado ganho anual de 10 milhões de euros, mas os valores de custos e ganhos dessa planta são aplicáveis para a realidade da Europa.<sup>55</sup>

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como este trabalho não focou em cálculos de produção de biometanol nem de gás sintético, uma composição precisa de biomassa florestal não foi necessária. Mas com análises práticas de biomassa florestal do Brasil, pode-se fazer um estudo de composição e de gaseificação mais realista, prevendo melhor a produção do biometanol. Alguns estudos de viabilidade econômica de gaseificação de biomassa já obtiveram sucesso em países onde a biomassa é importada, devido à grande demanda na operação.<sup>56,57</sup>

Plantas de produção de biometanol que usam o gás natural como matéria-prima têm como um dos maiores gastos o transporte (compressão) do gás natural, que é importado.<sup>58,59</sup> Então o uso da biomassa como matéria-prima para produção do biometanol não apenas traz uma vantagem no ponto de vista ambiental (redução de emissões de carbono), mas também uma vantagem em relação ao transporte da matéria-prima, já que não seria necessário importação de matéria-prima. Em contraste com outros biocombustíveis, o biometanol pode ter maiores reduções de emissão de gases do efeito estufa (80-90%), comparado com 40% do bioetanol, dependendo dos processos de produção.<sup>57</sup> Também, sistemas que aliam a gaseificação de biomassa e produção do biometanol integrados com outras indústrias têm um maior potencial de redução de emissão de gases do efeito estufa e representam melhores investimentos a longo prazo.<sup>60,61</sup>

Ferramentas como *ASPEN modelling* permitem a modelagem de processos e uma boa aproximação da realidade usando alguns dados da literatura. Sabe-se que muitos trabalhos de modelagem realizados

em larga escala servem como uma boa base para verificar a viabilidade de um processo ou uma planta. Alguns trabalhos realizados com ASPEN mostram a viabilidade da produção de biometanol a partir da gaseificação de biomassa em grande escala.<sup>11,16</sup> Como os trabalhos são feitos para a realidade de países da Europa, é necessária uma modificação ou aproximação para a situação atual do Brasil. Mas acredita-se que, como a biomassa é mais abundante no Brasil e como os resíduos florestais ainda não têm um uso mais nobre, o preço da biomassa seria mais baixo quando comparados com países da Europa. É estimado no Brasil, para resíduos florestais de colheita de eucalipto e pinus, 8,5 e 23,6 toneladas por hectare, respectivamente.<sup>62</sup> E um descarte de 0,62 Mt/a de serragem no Brasil, apesar do seu alto teor de umidade, já são possíveis soluções para esses resíduos.<sup>63</sup> Dessa maneira, o custo do biometanol produzido em solo nacional poderia chegar a valores mais baixos que encontrado em outros países, já que a matéria-prima representa aproximadamente 45% do custo de produção.<sup>16</sup>

Por fim, nota-se que a economia do biometanol é apresentada, em muitas referências, como uma possível solução para substituição de combustíveis fósseis em um futuro próximo. Seja pela diminuição das emissões de gases causadores do efeito estufa ou pela vantagem econômica a longo prazo, a implementação dos processos apresentados de produção de biometanol são justificados. O Brasil já é apresentado como um país com grande potencial no uso de biomassa e pioneiro em biocombustíveis como o bioetanol de cana-de-açúcar, mostrando que há incentivos para futuros trabalhos. No entanto, para que isso ocorra, serão necessários mais estudos e investimentos em pesquisas com objetivo de conseguir um maior entendimento dos fenômenos envolvidos na conversão bioquímica, o que deverá acontecer nos próximos anos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos integrantes do Grupo de Pesquisa – CESBIO – Centro de Estudos em Biorrefinaria pela contribuição na revisão do presente artigo.

## REFERÊNCIAS

- Goldemberg, J.; *Science* **2007**, *315*, 808.
- Shafiee, S.; Topal, E.; *Energy Policy* **2009**, *37*, 181.
- Schuchardt, U.; Ribeiro, M. L.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 247.
- Santos, F. A.; de Queiróz, J. H.; Colodette, J. L.; Fernandes, S. A.; Guimarães, V. M.; Rezende, S. T.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1004.
- Guedes, C. L. B.; Adão, D. C.; Quessada, T. P.; Borsato, D.; Galão, O. F.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 781.
- MacKay, D. J. C.; *Sustainable Energy – without the hot air*, UTI Cambridge: England, 2009.
- Santos, F. Em *Bioenergia e Biorrefinaria: Cana-de-Açúcar e Espécies Florestais*; Santos, F.; Colodette, J.; de Queiroz, J. H., eds.; Editora UFV: Viçosa, 2013, cap. 4.
- Cortez, L. A. B.; Junior, R. B.; Almeida, E.; Santos, F. A.; Em *Bioenergia e Biorrefinaria: Cana-de-Açúcar e Espécies Florestais*; Santos, F.; Colodette, J.; de Queiroz, J. H., eds.; Editora UFV: Viçosa, 2013, cap. 2.
- Pezzo, C. R.; do Amaral, W. A. N.; *Revista USP* **2007**, *75*, 18.
- Júnior, S. V.; Em *Bioenergia e Biorrefinaria: Cana-de-Açúcar e Espécies Florestais*; Santos, F.; Colodette, J.; de Queiroz, J. H., eds.; Editora UFV: Viçosa, 2013, cap. 9.
- Johansson, E.; *Tese de Mestrado*, Chalmers University of Technology, Goteborg, Suíça, 2013.
- Olah, G. A.; *Angew. Chem. Int.* **2005**, *44*, 2636.
- Neto, E. P. L.; Almeida, E. L. F.; Bomtempo, J. V.; *Revista Brasileira de Energia* **2008**, *14*, 127.

14. Basu, P.; *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*; Basu, P.; CRC Press, 2006, cap. 3-8.
15. Zhang, W.; *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 866.
16. Hamelinck, C. N.; Faaij, A. P. C.; *J. Power Sources* **2002**, *111*, 1.
17. <http://www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Coal/major%20demonstrations/cctdp/Round3/LPMEOH/Econfin.pdf>, acessada em Fevereiro 2014.
18. <http://infohouse.p2ric.org/ref/16/15865.pdf>, acessada em Fevereiro 2014.
19. Galembeck, F.; Barbosa, C. A. S.; Sousa, R. A.; *Quim. Nova*, **2009**, *32*, 571.
20. Anuário Estatístico da ABRAF; Brasília, **2006**.
21. Boa A. C.; *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil, 2011.
22. Brasil, Empresa de Pesquisa Energética; *Balanco Energético Nacional 2013 – Ano Base 2012: Relatório Síntese*; Rio de Janeiro: EPE, 2013.
23. Banco Nacional para o Desenvolvimento Social e Econômico; Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. *Bioetanol de cana-de-açúcar: Energia para o desenvolvimento sustentável*. Rio de Janeiro: BNDES e CGEE, 2008. 316p.
24. Cortez, L.A.B.; Lora, E.E.S.; Gómez, E. O. Em *Biomassa para energia*; Cortez, L.A.B.; Lora, E.E.S.; Gómez, E. O., eds.; Editora Unicamp: Campinas, 2008, cap. 1.
25. Santos, F. A.; de Queiróz, J. H.; Colodette, J. L.; Manfredi, M.; Queiroz, M. E. L. R.; Caldas, C. S.; Soares, F. E. F.; *Quim. Nova* **2014**, *37*, 56.
26. Renó, M. L. G.; Eduardo, S. L. E.; Palacio, J. C. E.; Venturini, O. J.; *Energy* **2011**, *36*, 3716.
27. Lima Neto, E. P.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2009.
28. Cheng, W. Em *Methanol Production and Use*; Cheng, W.; Kung, H. H., eds.; Marcel Dekker: Nova York, 1994.
29. International Renewable Energy Agency; *Production of Bio-Methanol: Technology Brief*, 2013.
30. Pereira, P. A. P.; Andrade, J. B.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 744.
31. <http://www.methanol.org/Methanol-Basics/The-Methanol-Industry.aspx>, acessada em Fevereiro 2014.
32. Brachi, P.; Chirone, R.; Miccio, F.; Francesco, M.; Picarelli, A.; Ruoppolo, G.; *Fuel* **2014**, *128*, 88.
33. Demirbas, A.; *Energy Convers. Manage.* **2008**, *49*, 2106.
34. Kumabe, K.; Fujimoto, S.; Yanagida, T.; Minowa, T.; *Fuel* **2008**, *87*, 1422.
35. [www.tetarpak.com](http://www.tetarpak.com), acessada em Fevereiro 2014.
36. Saito, M.; *Catal. Surv. Jpn.* **1998**, *2*, 175.
37. Demirbas, A.; *Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines*, Springer-Verlag: London, 2008.
38. Renó, M. L. G.; Lora, E. E. S.; Venturini, O. J.; Em *Biocombustíveis*; Lora, E. E. S.; Venturini, O. J.; eds.; Ed. Interciência: Rio de Janeiro, 2012, cap. 7.
39. Hanaoka, T.; Inoue, S.; Uno, S.; Ogi, T.; Minowa, T.; *Biomass Bioenergy* **2005**, *28*, 69.
40. Oliveira, G. C. C. C.; *Tese de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2013.
41. Lora, E. E. S.; Venturini, O. J.; *Biocombustíveis*, 1ª ed., Ed. Interciência: Rio de Janeiro, 2010, cap. 6.
42. Rapagnà, S.; Jand, N.; Kiennemann, A.; Foscolo, P. U.; *Biomass Bioenergy* **2000**, *19*, 187.
43. García, M. L.; Salvador, J. A.; Bilbao, R.; *Energy Fuels* **1999**, *13*, 851.
44. Tijmensen, M. J. A.; Faaij, A. P. C.; Hamelinck, C. N.; Hardeveld, M. R. M.; *Biomass Bioenergy* **2002**, *23*, 129.
45. Schuster, G.; Loffler, G.; Weigl, K.; Hofbauer, H.; *Bioresour. Technol.* **2001**, *77*, 71.
46. Kunii, D.; Levenspiel, O.; *Fluidization Engineering*, 2ª ed., Butterworth-Heinemann: Oxford, 1991.
47. Quitete, C. P. B.; Souza, M. M. V. M.; *Quim. Nova* **2014**, *37*, 689.
48. de Aquino, A. S.; *Tese de Conclusão de Curso*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2008.
49. Tijm, P. J. A.; Heydorn, E. C.; Diamond, B. W.; *Gasification Technologies Conference*, San Francisco, Califórnia, E.U.A., 1999.
50. Cybulski, A.; *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **1994**, *36*, 557.
51. Caputo, A. C.; Palumbo, M.; Pelagagge, P. M.; Scacchia, F.; *Biomass Bioenergy* **2004**, *28*, 35.
52. Swanson, R. M.; Platon, A.; Satrio, J. A.; Brown, R. C.; *Fuel* **2010**, *89*, S11.
53. Larson, E. D.; Jin, H.; Celik, F. E.; *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* **2009**, *3*, 174.
54. [http://www.ecotraffic.se/media/8131/feasibility\\_phase\\_project\\_for\\_biomass\\_derived\\_alcohols\\_for\\_automobile\\_and\\_industrial\\_uses\\_-\\_1997.pdf](http://www.ecotraffic.se/media/8131/feasibility_phase_project_for_biomass_derived_alcohols_for_automobile_and_industrial_uses_-_1997.pdf), acessada em 2014.
55. Queirós, A. I. S. B. M.; *Tese de Mestrado*, Universidade do Porto, Portugal, 2009.
56. de Macêdo, L. A.; *Tese de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2012.
57. <http://www.varmlandsmetanol.se/dokument/History%20March%202012.pdf>, acessada em Fevereiro 2014.
58. Goldemberg, J.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 582.
59. de Camargo, A. M.; *Tese de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2007.
60. Holmgren, K. M.; Andersson, E.; Berntsson, T.; Rydberg, T.; *Energy* **2014**, *69*, 622.
61. Andersson, J.; Lundgren, J.; Marklund, M.; *Biomass Bioenergy* **2014**, *64*, 256.
62. Pincelli, A. L. P. S. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2011.
63. Martins, A. F.; Diniz, J.; Stahl, J. A.; Cardoso, A. de L.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 873.