

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**MARIA EDUARDA KOUNARIS FUZIKI**

**ESTUDO COMPARATIVO DO GÁS ENERGÉTICO OBTIDO PELA  
GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA EM REATOR DE LEITO  
FLUIDIZADO CIRCULANTE ALOTÉRMICO E AUTOTÉRMICO  
UTILIZANDO MODELO DE EQUILÍBRIO NÃO-ESTEQUIOMÉTRICO**

**PONTA GROSSA**

**2017**

**MARIA EDUARDA KOUNARIS FUZIKI**

**ESTUDO COMPARATIVO DO GÁS ENERGÉTICO OBTIDO PELA  
GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA EM REATOR DE LEITO  
FLUIDIZADO CIRCULANTE ALOTÉRMICO E AUTOTÉRMICO  
UTILIZANDO MODELO DE EQUILÍBRIO NÃO-ESTEQUIOMÉTRICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Jhon Jairo Ramírez Behainne

**PONTA GROSSA**

**2017**



Ministério da Educação  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
Campus Ponta Grossa  
Departamento Acadêmico de Engenharia Química  
Curso de Bacharelado em Engenharia Química



---

## **TERMO DE APROVAÇÃO**

**ESTUDO COMPARATIVO DO GÁS ENERGÉTICO OBTIDO PELA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE ALOTÉRMICO E AUTOTÉRMICO UTILIZANDO MODELO DE EQUILÍBRIO NÃO-ESTEQUIOMÉTRICO**

por

**MARIA EDUARDA KOUNARIS FUZIKI**

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 25 de maio de 2017 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Jhon Jairo Ramírez Behainne  
(UTFPR)  
Prof. Orientador

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Giane Gonçalves Lenzi  
(UTFPR)  
Membro titular

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Priscilla dos Santos Gaschi Leite  
(UTFPR)  
Membro titular

- O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso -

A Deus, que com sua infinita bondade e  
misericórdia me conduz em todos os  
momentos da minha vida.

À minha mãe, Rita, por todo amor e carinho a  
mim dedicados.

Ao meu pai, Eduardo, que sei que continua  
vivo, a me acompanhar.

À minha avó, Mariinha, que sempre me  
incentivou.

Aos meus irmãos, Ana Júlia e Cassiano, pelo  
companheirismo e apoio.

À Frida, pelo carinho.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Professor Dr. Jhon Jairo Ramírez Behainne, que me orientou em todas as etapas da elaboração deste trabalho, generosamente compartilhando seu conhecimento, com paciência e dedicação.

À Profa. Dra Giane Gonçalves Lenzi e à Profa. Dra Priscilla dos Santos Gaschi Leite, pela participação na banca examinadora e pelo apoio e contribuição para realização deste trabalho.

A todos os Professores que contribuíram para minha formação acadêmica.

Agradeço também a minha família, que me deu condições de trilhar meu caminho de aprendizado.

## RESUMO

FUZIKI, M. E. K. **Estudo Comparativo do Gás Energético obtido pela Gaseificação de Biomassa em Reator de Leito Fluidizado Circulante Alotérmico e Autotérmico utilizando Modelo de Equilíbrio Não-Estequiométrico.** 2017. 86 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

A busca por fontes energéticas renováveis e menos poluentes torna a gaseificação de biomassa uma rota interessante para obtenção de um combustível gasoso. Nesse processo, em que ocorrem reações predominantemente endotérmicas, a temperatura e o fornecimento de energia apresentam papel fundamental. Tendo em vista a existência de processos autotérmico e alotérmico de gaseificação, com suas respectivas vantagens e desvantagens, o presente trabalho se propôs a comparar esses dois modos de operação. Para isso, foi desenvolvido um modelo de equilíbrio não estequiométrico para realização de simulações. Isso permitiu prever a composição do gás obtido, seu poder calorífico superior e a eficiência de cada processo. Foi possível, assim, avaliar qualitativamente os modos de operação segundo esses critérios. Os resultados indicaram a produção de um gás com maior poder calorífico pelo modo alotérmico, como resultado maior presença de produtos combustíveis. Entretanto, a necessidade de fornecimento externo de calor, fez com que a eficiência desse processo fosse reduzida. Os resultados sugerem também a necessidade de se desenvolver modelos mais realistas, que produzam previsões mais próximas de valores experimentais.

**Palavras-chave:** Gaseificação de biomassa. Alotérmico. Autotérmico. Modelo de equilíbrio não-estequiométrico. Simulação.

## ABSTRACT

FUZIKI, Maria Eduarda Kounaris. **Comparative Study of Biomass Gasification in Circulating Fluidized Bed Reactor operating in Alothermic and Autothermic Mode by using Non-Stoichiometric Equilibrium Model**. 2017. 86 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Federal University of Technology - Parana. Ponta Grossa, 2017.

The pursuit of renewable and less polluting energy sources makes biomass gasification an interesting route to obtain a gaseous fuel. In this process, where predominantly endothermic reactions occur, temperature and energy supply play a fundamental role. Considering the existence of autothermal and allothermal processes of gasification, with their respective advantages and disadvantages, the present work intends to compare these two operating modes. A non-stoichiometric equilibrium model was developed for simulations. This model allowed predicting the composition of the energetic gas, its higher heating value and the efficiency of each process. It was possible to assess the modes of operation according to these criteria. Results indicated the production of a gas with greater higher heating value through alothermic mode, due to the higher concentration of combustible compounds. However, the need for external heat supply makes efficiency of this process low in comparison with that of autotermic operating mode. Results also suggest the need for developing models that are more realistic to obtain estimated values closer to that of experimental ones.

**Keywords:** Biomass gasification. Alothermal. Autothermal. Non-stoichiometric equilibrium model. Simulation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Gaseificador de Fluxo Arrastado .....	21
Figura 2- Gaseificador de Fluxo Contracorrente .....	22
Figura 3 - Gaseificador de Fluxo Paralelo .....	23
Figura 4 - Gaseificador de Leito Fluidizado.....	24
Figura 5 - Leito Fluidizado Borbulhante e Leito Fluidizado Circulante .....	26
Figura 6 - Esquema representativo das modificações cinéticas do modelo .....	42
Figura 7 - Variação na composição do gás produzido em função da razão de equivalência segundo modelo modificado desenvolvido por Li et al (2004).....	60



## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Fração de H <sub>2</sub> no gás combustível e desvio absoluto dos modelos .....	50
Gráfico 2 - Fração de N <sub>2</sub> no gás combustível e desvio absoluto dos modelos .....	51
Gráfico 3 - Fração de CH <sub>4</sub> no gás combustível e desvio absoluto dos modelos .....	53
Gráfico 4 - Fração de CO no gás combustível e desvio absoluto dos modelos.....	54
Gráfico 5 - Fração de CO <sub>2</sub> no gás combustível e desvio absoluto dos modelos .....	55
Gráfico 6 - Variação da razão O/C em função da razão de equivalência .....	56
Gráfico 7 - Poder calorífico do gás combustível e desvio absoluto dos modelos .....	57
Gráfico 8 - Variação na composição do gás produzido em função da razão de equivalência segundo modelo modificado.....	58
Gráfico 9 - Composição do gás energético produzido nos testes com casca de arroz. (a) $\xi=0,25$ ; (b) $\xi=0,35$ ; (c) $\xi=0,45$ .....	63
Gráfico 10 – Condições do processo de gaseificação e do gás produzido, segundo dados experimentais e de simulação. (a) Temperatura; (b) Poder Calorífico Superior do gás produzido; (c) Conversão de carbono; (d) Eficiência a frio. ....	65
Gráfico 11 - Composição do gás combustível obtido em processo autotérmico de gaseificação de casca de arroz em função da razão de equivalência. (a) Previsão do modelo modificado; (b) Previsão do modelo puro. ....	67
Gráfico 12 - Comparação das frações de cada componente do produto gasoso, segundo simulação dos modos alotérmico e autotérmico. Biomassa: serragem. Valores em base seca, exceto água. (a) H <sub>2</sub> ; (b) N <sub>2</sub> ; (c) CO; (d) CH <sub>4</sub> ; (e) CO <sub>2</sub> ; (f) H <sub>2</sub> S; (g)H <sub>2</sub> O.....	69
Gráfico 13 - Variação na temperatura dos processos de gaseificação da serragem em função da razão de equivalência.....	73
Gráfico 14 - Variação do poder calorífico superior do gás produzido em diferentes processos de gaseificação de serragem. ....	75
Gráfico 15 - Eficiências dos diferentes processos de gaseificação. (a)Eficiência a frio; (b) Eficiência a quente.....	76
Gráfico 16 - Temperatura do sistema durante gaseificação autotérmica de diferentes biomassas.....	77
Gráfico 17 - Variação nas frações de hidrogênio e metano no gás obtido pela gaseificação de casca de arroz. (a) H <sub>2</sub> ; (b) CH <sub>4</sub> . ....	78
Gráfico 18 - Comparação entre as frações de CO e CO <sub>2</sub> obtidas por gaseificação autotérmica de casca de arroz e bagaço de cana. (a) CO-casca de arroz; (b) CO <sub>2</sub> -casca de arroz; (c) CO-bagaço de cana; (d) CO <sub>2</sub> -bagaço de cana. Frações em base seca. ....	79
Gráfico 19 - Eficiência a frio dos diferentes processos de gaseificação de biomassa. (a) Casca de arroz; (b) Bagaço de cana. ....	80
Gráfico 20 - Eficiências a quente dos diferentes processos de gaseificação de biomassa. (a) Casca de arroz; (b) Bagaço de cana.....	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Reações envolvidas no processo de gaseificação.....	19
Tabela 2 - Análise elementar típica da biomassa .....	28
Tabela 3 - Composição das biomassas empregadas na simulação em base seca. ....	46
Tabela 4 - Poder calorífico superior das biomassas empregadas na simulação .....	46
Tabela 5 - Condições dos experimentos 1 a 8 de Li et al (2004) .....	49
Tabela 6 - Condições dos experimentos 9 a 15 de Li et al (2004) .....	49
Tabela 7 - Características das biomassas utilizadas nos experimentos de Li et al. (2004) .....	50
Tabela 8 - Características da casca de arroz utilizada nos testes.....	61

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>16</b>
3.1 GASEIFICAÇÃO.....	16
3.1.1 Aplicação da Gaseificação .....	17
3.1.2 Etapas da Gaseificação.....	18
3.2 TIPOS DE GASEIFICADORES.....	20
3.2.1 Gaseificadores de Fluxo Arrastado .....	20
3.2.2 Gaseificadores de Leito Fixo .....	21
3.2.2.1 Gaseificadores de fluxo contracorrente .....	21
3.2.2.2 Gaseificador de fluxo paralelo.....	23
3.2.3 Gaseificadores de Leito Fluidizado.....	24
3.2.3.1 Gaseificadores de leito fluidizado borbulhante .....	25
3.2.3.2 Gaseificadores de leito fluidizado circulante (LFC).....	25
3.3 BIOMASSA .....	26
3.3.1 A Biomassa como Combustível em Gaseificadores .....	27
3.3.2 A Caracterização da Biomassa.....	28
3.4 MODELAGEM DA GASEIFICAÇÃO.....	28
3.4.1 Modelo Cinético.....	29
3.4.2 Modelo de Equilíbrio .....	29
3.4.3 Modelo de Equilíbrio Não-Estequiométrico .....	30
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>33</b>
4.1 MATERIAIS .....	33
4.2 MÉTODOS.....	33
4.2.1 Descrição do Sistema de Gaseificação.....	33
4.2.2 O Modelo de Equilíbrio Não-Estequiométrico pelo Método dos Multiplicadores de Lagrange .....	34
4.2.3 Balanço de Massa.....	36
4.2.3.1 Determinação da razão estequiométrica ar/combustível .....	37
4.2.3.2 Determinação das taxas mássicas ou molares alimentadas ao sistema.....	39
4.2.3.3 Determinação da quantidade total de átomos de cada elemento .....	41
4.2.4 Determinação das Propriedades Termodinâmicas .....	41
4.2.5 Modelo de Equilíbrio Modificado.....	42
4.2.6 Balanço de Energia .....	44
4.2.7 Dados de Entrada e Implementação do Modelo .....	45
4.2.7.1 Modo de operação alotérmico.....	46
4.2.7.2 Modo de operação autotérmico.....	47

4.2.8 Validação do Modelo .....	47
4.2.9 Análise do Modo de Operação do sistema de Gaseificação .....	47
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>49</b>
5.1 VALIDAÇÃO DO MODELO ALOTÉRMICO .....	49
5.1.1 Hidrogênio .....	50
5.1.2 Nitrogênio .....	51
5.1.3 Metano.....	52
5.1.4 Monóxido e Dióxido de Carbono.....	53
5.1.5 Poder Calorífico .....	56
5.1.6 Avaliação dos Modelos Alotérmicos .....	57
5.2 VALIDAÇÃO DO MODELO AUTOTÉRMICO .....	61
5.2.1 Teste de Gaseificação de Casca de Arroz .....	61
5.2.1.1 Composição do gás combustível.....	62
5.2.1.2 Temperatura, poder calorífico do gás, conversão de carbono e eficiência a frio.....	64
5.2.1.3 Avaliação dos modelos autotérmicos .....	66
5.3 COMPARAÇÃO DA GASEIFICAÇÃO ALOTÉRMICA E AUTOTÉRMICA .....	68
5.3.1 Composição do Gás Combustível .....	68
5.3.1.1 Modo de operação alotérmico.....	70
5.3.1.2 Modo de operação autotérmico.....	72
5.3.1.3 Comparação dos modos de operação .....	73
5.3.1.4 Comparação entre diferentes biomassas .....	77
<b>6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>82</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>84</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O uso da biomassa na geração de calor e eletricidade vem se tornando um tema de grande importância nos últimos anos, impulsionado principalmente pela busca por fontes renováveis de energia, como alternativa aos combustíveis fósseis, e também pela preocupação com a diminuição de emissões poluentes para a atmosfera. A gaseificação de biomassa, nesse contexto, se mostra como uma possibilidade promissora, já que permite obter um combustível gasoso, com baixo teor de enxofre e que pode ser aplicado na geração de calor pela queima direta ou em outras aplicações, principalmente da indústria petroquímica.

A gaseificação é um processo de conversão de combustíveis sólidos em um gás combustível sob condições específicas à alta temperatura. Diversos parâmetros dessa conversão, como temperatura, pressão, característica do combustível, entre outros, afetam a qualidade do produto obtido. Muitos estudos vêm sendo realizados com a intenção de compreender o processo de gaseificação e, com isso, encontrar condições de operação que possibilitem produzir gás combustível de alta qualidade. A temperatura, por exemplo, é um fator de grande importância na gaseificação, não só por sua influência na composição do produto obtido, mas também devido ao gasto energético envolvido na manutenção de temperaturas elevadas. A energia para o processo de gaseificação pode ser fornecida tanto por uma fonte externa (gaseificação alotérmica), o que acarreta custo pela queima de algum combustível, quanto pela oxidação de uma parcela do próprio combustível que está sendo gaseificado (gaseificação autotérmica), o que diminui a qualidade do produto obtido.

O presente trabalho visa estudar por meio de simulação a gaseificação de biomassa, tanto autotérmica como alotérmica, em leito fluidizado circulante, para responder à seguinte questão: Qual o efeito do modo de operação autotérmico e alotérmico na composição e no poder calorífico do gás energético obtido por gaseificação de biomassa? Para responder a essa questão, será desenvolvido um modelo de equilíbrio não-estequiométrico que descreve o processo de gaseificação utilizando biomassa e que permite prever, por meio de simulação numérica, a qualidade do gás energético produzido em termos da sua composição e poder calorífico.

Esse estudo se justifica pela importância, no atual contexto, da maior compreensão do processo de gaseificação e dos fatores que afetam a qualidade do produto gasoso, sendo o uso da modelagem um procedimento extensamente empregado por diversos pesquisadores. Tais trabalhos prévios de simulação demonstraram a razoável capacidade de previsão que os modelos podem apresentar em relação aos resultados obtidos durante testes ou ensaios. Além

disso, a modelagem traz como principal vantagem, a redução de custos e riscos associados à realização de experimentos em sistemas ou processos relativamente complexos.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral e os objetivos específicos do presente trabalho são apresentados a seguir.

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar por meio de modelo de equilíbrio não-estequiométrico o efeito dos modos de operação autotérmico e alotérmico na composição e no poder calorífico do gás obtido por gaseificação de biomassa.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implementar os modelos de equilíbrio não-estequiométrico puro e modificado para descrever a gaseificação de biomassa em um gaseificador de leito fluidizado circulante.
- Validar os modelos, comparando os dados obtidos com resultados experimentais da literatura.
- Analisar os modos de operação autotérmico e alotérmico, em relação à composição e ao poder calorífico do gás produzido.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 GASEIFICAÇÃO

Pode-se definir o processo de gaseificação como sendo a conversão de um combustível, normalmente um sólido carbonáceo, em uma mistura gasosa com conteúdo energético aplicável industrialmente. Isso é possível submetendo-se o combustível à altas temperaturas (800 a 1000°C) e à ação de um agente oxidante, também chamado agente gaseificador, alimentado em quantidade inferior à necessária para a completa combustão do sólido, o que promove a sua oxidação parcial. Normalmente, os agentes oxidantes utilizados são oxigênio, ar, vapor de água ou CO<sub>2</sub> (BURGT; HIGMAN, 2008; SÁNCHEZ et al., 2010; MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016). Alguns autores apresentam ainda a possibilidade de aplicação do processo de gaseificação em combustíveis líquidos (BURGT; HIGMAN, 2008; MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016).

O gás obtido por gaseificação, comumente chamado de gás de síntese, é formado, principalmente, por H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, entretanto, sua composição pode variar, dependendo das condições de operação do processo, do tipo combustível e do agente gaseificador utilizados. A concentração das espécies no produto gasoso afeta sua qualidade e é um fator importante a ser considerado, dependendo da finalidade a qual se destina. Para fim energético, por exemplo, é interessante alta concentração de espécies combustíveis (H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>) e menor quantidade de outros compostos remanescentes não-energéticos (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O). Em particular, a gaseificação com ar, nesse caso, apresenta a desvantagem de introduzir na mistura uma parcela significativa de N<sub>2</sub>, diminuindo o conteúdo energético do gás. É importante destacar que muitas vezes o produto gasoso obtido pode conter pequenas quantidades de cinzas, carvão não convertido e alcatrão (BURGT; HIGMAN, 2008; SÁNCHEZ et al., 2010; MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016).

A gaseificação envolve reações endotérmicas, como é o caso das reações que produzem CO e H<sub>2</sub>, que necessitam do fornecimento de energia para ocorrerem e são favorecidas pelo aumento da temperatura (ÁNGEL; BEHAINNE, 2007; MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016). Essa energia pode partir da própria oxidação parcial do combustível, que engloba reações exotérmicas, ou ser fornecida por uma fonte externa ao processo de gaseificação. Essas duas condições diferentes de operação podem ser denominadas como gaseificação autotérmica e gaseificação alotérmica, respectivamente. Em alguns casos, o



processo autotérmico é interessante, já que promove o aproveitamento eficiente da energia liberada pela oxidação de uma porção do combustível no próprio processo de gaseificação (RAUCH; HRBEK; HOFBAUER, 2014).

### 3.1.1 Aplicação da Gaseificação

Uma aplicação importante do gás de síntese é como matéria-prima para síntese química, já que o  $H_2$  e o  $CO$  presentes no gás são base para produção de diferentes compostos como hidrocarbonetos, via síntese Fischer-Tropsch, e também para produção de amônia, metanol e oxo-álcoois. O gás de síntese é um produto interessante também para área energética pois permite obter combustíveis líquidos com baixo teor de enxofre (BURGT; HIGMAN, 2008).

O gás obtido por gaseificação apresenta potencial energético passível de ser utilmente aproveitado por meio de sua combustão, já que a energia liberada durante a queima pode ser utilizada diretamente como calor para fins de aquecimento ou ser convertida em outras formas de energia para geração de trabalho e potência. É possível, portanto, utilizar esse gás como combustível em motores de combustão interna ou para o acionamento de turbinas a gás, gerando trabalho, que pode ser convertido em energia elétrica por meio de geradores (SÁNCHEZ et al., 2010). A associação entre os processos de gaseificação e de geração de energia por turbinas a gás é especialmente vantajosa, já que esse tipo de turbina requer o uso de combustíveis gasosos limpos ou líquidos, o que inviabilizaria o uso de combustíveis sólidos importantes, como o carvão, caso não fosse possível convertê-los a gás. Além disso, a gaseificação permite o tratamento do gás para remoção de enxofre, tornando sua queima menos prejudicial para o meio ambiente (BURGT; HIGMAN, 2008).

O gás de síntese também pode ser usado em células combustíveis, que aproveitam a energia química do hidrogênio para produção de eletricidade sem a necessidade da queima do gás. Para ser adequado ao uso em uma célula combustível, o gás deve apresentar elevado nível de pureza e, em alguns casos, pode ser submetido a tratamento visando converter o  $CO$  presente no gás em  $H_2$  pela reação de "shift". Dentre os tipos de células combustíveis existentes, as células combustíveis de óxido sólido (SOFC) se destacam por permitirem o uso do gás de síntese sem necessidade de conversão do monóxido de carbono (BURGT; HIGMAN, 2008).

Transformar combustíveis sólidos em gasosos é vantajoso em muitos casos, pela maior facilidade de se lidar com os combustíveis gasosos e pelo fato destes apresentarem maior

eficiência na combustão em comparação com combustíveis em estado sólido (BURGT; HIGMAN, 2008; SÁNCHEZ et al., 2010). Além disso, segundo Burgt e Higman (2008), a gaseificação por oxidação parcial para produção de combustíveis gasosos é uma alternativa viável, já que entre 75 e 88% da energia originalmente contida no sólido se encontra ainda disponível no gás produzido por esse processo. Segundo os autores, caso essa porcentagem fosse menor que 50% o processo não se tornaria comercialmente aplicável. Entretanto, é preciso considerar que a gaseificação apresenta alguns pontos negativos em comparação com a queima direta do combustível sólido por se tratar de um processo que exige maior controle, além de apresentar maiores riscos, principalmente pelo fato de produzir monóxido de carbono e outros compostos tóxicos (SÁNCHEZ et al., 2010).

### 3.1.2 Etapas da Gaseificação

A gaseificação é um processo que envolve diferentes fenômenos e uma grande quantidade de reações simultâneas, algumas delas sendo representadas na Tabela 1. Basicamente, quatro etapas se verificam durante a gaseificação: oxidação parcial, secagem, pirólise e redução. Na primeira, que envolve as reações representadas pelas equações (1), (2) e (3), apenas uma parte do combustível é oxidada pela ação do agente gaseificador, alimentado em quantidades inferiores à necessária para a completa oxidação do material. Essa oxidação parcial permite a liberação de energia que alimenta as demais etapas endotérmicas. A secagem consiste no desprendimento da água presente no combustível pela ação do calor, enquanto a pirólise envolve reações de degradação do combustível na falta de oxigênio em condições de elevadas temperaturas. Da pirólise resultam gases, voláteis e condensados, como o alcatrão. Durante a fase de redução, todos os produtos originados nas etapas anteriores reagem entre si para a formação do produto gasoso final. As principais reações envolvidas nessa etapa estão representadas pelas equações (4), (5), (6) e (7). Considerando-se o equilíbrio químico das reações, pode-se inferir que, normalmente, as duas primeiras reações, que são endotérmicas, têm seu equilíbrio deslocado em altas temperaturas, favorecendo a formação de produtos, enquanto que as reações exotérmicas (6) e (7) têm a formação de produtos favorecida em temperaturas menores. Tendo em vista que o potencial energético dos produtos de cada reação não é o mesmo, a depender das reações que são favorecidas pode-se alterar o poder calorífico do gás de síntese. Por esse motivo, a temperatura é um dos fatores que afetam significativamente o processo de gaseificação e as características do produto gasoso obtido

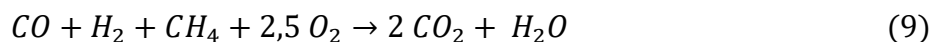
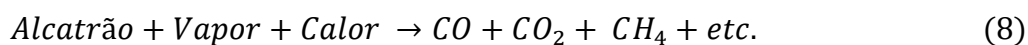
(ÁNGEL; BEHAINNE, 2007; SÁNCHEZ et al., 2010; MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016).

**Tabela 1- Reações envolvidas no processo de gaseificação**

<b>Reação</b>	<b>Equação</b>	<b><math>\Delta H \left( \frac{kJ}{mol} \right)</math></b>	
Combustão do carbono	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	-110,6	(1)
Oxidação parcial do carbono	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393,8	(2)
Combustão do hidrogênio	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	-242	(3)
Reação de Bouduard	$C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO$	+172,6	(4)
Reação de reforma do carvão	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+131,0	(5)
Reação de formação do metano	$C + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4$	-74,93	(6)
Reação de “shift” gás- água	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41,2	(7)

Fonte: Ángel e Behainne (2007) e Molino, Chianese e Musmarra (2016)

Além das reações descritas anteriormente, tem-se ainda o craqueamento do alcatrão e a oxidação de uma parcela dos produtos da pirólise, que estão representados pela equação (8) e equação (9) (SÁNCHEZ et al., 2010, p.258), respectivamente:



Como será visto mais adiante, as quatro etapas da gaseificação descritas estão restritas, em alguns tipos de gaseificadores, a determinadas regiões dentro do equipamento (ÁNGEL; BEHAINNE, 2007). É válido destacar que, além do carbono, existem outros elementos constituintes no combustível, como é o caso do oxigênio e de outros elementos presentes em menor quantidade, como enxofre e nitrogênio. Normalmente, o enxofre e o nitrogênio do combustível são convertidos em H<sub>2</sub>S e COS, no caso do enxofre, e em nitrogênio elementar, NH<sub>3</sub> e HCN, no caso do nitrogênio (BURGT; HIGMAN, 2008).

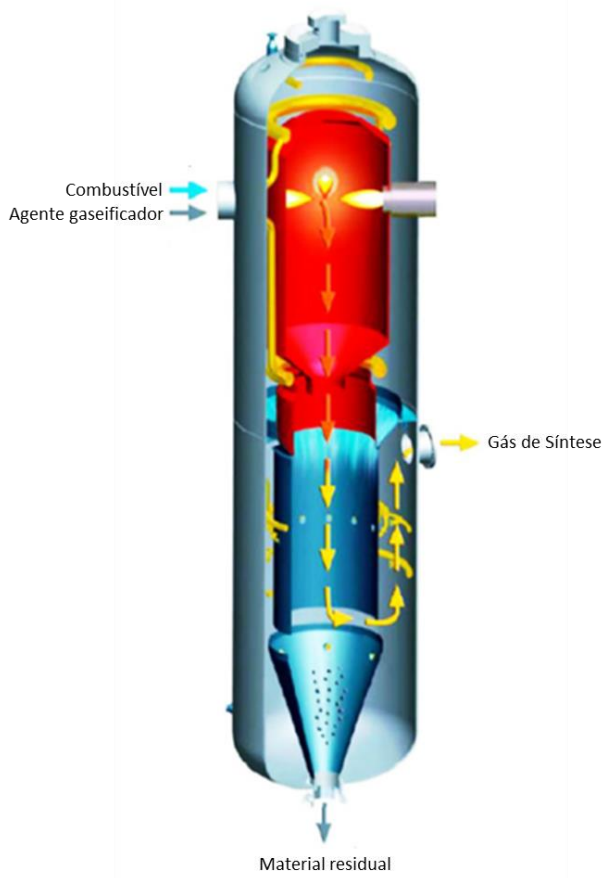
## 3.2 TIPOS DE GASEIFICADORES

Os principais tipos de gaseificadores empregados são os de fluxo arrastado, os de leito fixo e os de leito fluidizado (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016). Pode-se, também, classificar os tipos de gaseificadores de acordo com diferentes condições operacionais, tais como (ÁNGEL; BEHAINNE, 2007; SÁNCHEZ et al., 2010):

- *Poder calorífico do gás produzido*: tem-se gás de baixo poder calorífico, com valores até  $5\text{MJ}/\text{m}_n^3$ ; gás de médio poder calorífico, entre  $5\text{MJ}/\text{m}_n^3$  e  $10\text{MJ}/\text{m}_n^3$  e gás de alto poder calorífico, com valores de  $10\text{MJ}/\text{m}_n^3$  a  $40\text{MJ}/\text{m}_n^3$ ;
- *Agente gaseificador*: tem-se gaseificadores que utilizam ar, vapor d'água, oxigênio ou hidrogênio, sendo que, em casos em que o hidrogênio é empregado, o processo pode ser denominado de hidrogaseificação;
- *Pressão de trabalho*: gaseificadores de baixa pressão ou atmosféricos e gaseificadores pressurizados ou de alta pressão;
- *Tipo e forma da biomassa utilizada*: resíduos agrícolas ou industriais, de resíduos sólidos urbanos, ou ainda biomassa natural, peletizada ou pulverizada.
- *Direção do movimento relativo do combustível sólido e do agente gaseificador*: gaseificadores de fluxo contracorrente, paralelo, fluxo cruzado e leito fluidizado. Segundo afirma Sánchez et al. (2010), essa é a forma de classificação mais utilizada.

### 3.2.1 Gaseificadores de Fluxo Arrastado

Nesse tipo de reator, o combustível e o agente gaseificador são introduzidos juntos, em fluxo concorrente, passando rapidamente pelo reator. Nele, o combustível deve ser alimentado na forma de partículas finas, menores que  $100\mu\text{m}$ . Para garantir a gaseificação do combustível, apesar do baixo tempo de residência, são necessárias temperaturas elevadas, obtidas à custa de um alto consumo de oxigênio (BURGT; HIGMAN, 2008, p.93). Uma desvantagem desse tipo de equipamento é a necessidade de maior resfriamento do gás produzido antes que este possa seguir para etapas seguintes de purificação (SÁNCHEZ et al., 2010). Um gaseificador de fluxo arrastado é ilustrado na Figura 1.

**Figura 1- Gaseificador de Fluxo Arrastado**

Fonte: Molino, Chianese e Musmarra (2016, p. 7)

### 3.2.2 Gaseificadores de Leito Fixo

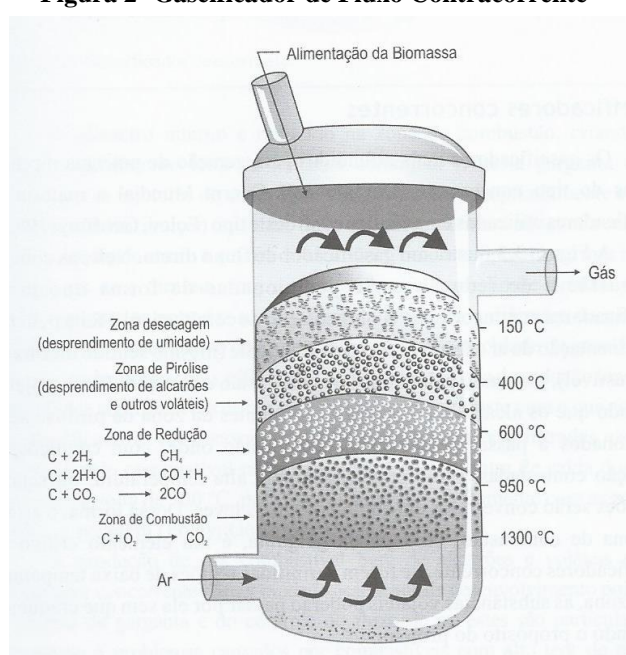
Nesse tipo de gaseificador, também chamado de gaseificador de leito móvel, o combustível é alimentado na parte superior do equipamento, descendo pela ação da gravidade, e é gaseificado por um fluxo de ar que pode ser injetado de diferentes modos, a depender do tipo de gaseificador (BURGT; HIGMAN, 2008). As principais tecnologias empregadas, no caso de leito fixo, são os gaseificadores de fluxo contracorrente e gaseificadores de fluxo paralelo (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016).

#### 3.2.2.1 Gaseificadores de fluxo contracorrente

Trata-se de um dos modelos de gaseificadores mais simples. Nele, o combustível que desce por ação da gravidade é gaseificado pelo ar introduzido na região inferior do gaseificador,

em fluxo contrário ao do combustível, enquanto o gás produzido é removido por uma saída na parte superior do equipamento (SÁNCHEZ et al., 2010). Como percebe-se no esquema representativo de um gaseificador de fluxo contracorrente (Figura 2), há a formação de diferentes regiões no interior do gaseificador, cada qual com suas características, e que se relacionam às diferentes etapas da gaseificação anteriormente descritas. Ao entrar no gaseificador, o combustível desce ao longo do equipamento, passando pelas regiões de secagem, pirólise, redução e combustão.

**Figura 2- Gaseificador de Fluxo Contracorrente**



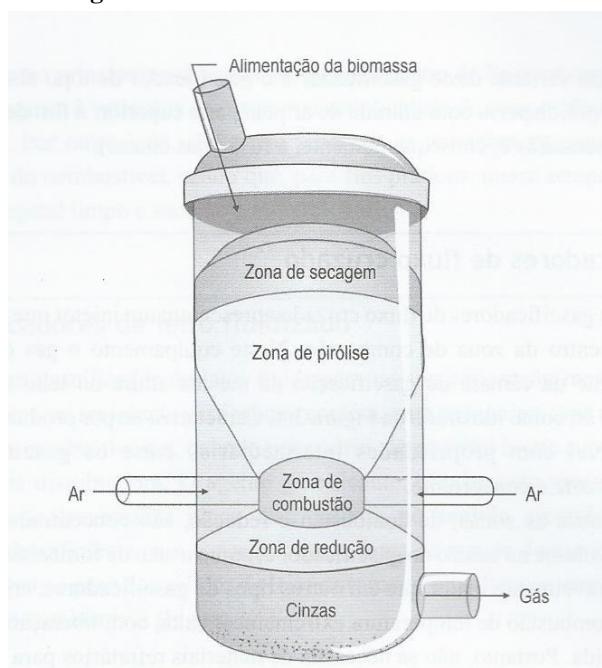
**Fonte: Sánchez et al. (2010, p. 31)**

Na região inferior, o combustível é consumido pela queima, e os gases resultantes da combustão ascendem, pré-aquecendo a carga combustível, antes de saírem na parte superior do gaseificador. Esse pré-aquecimento faz com que esse tipo de gaseificador apresente uma eficiência térmica elevada. Entretanto, o fluxo de gases ascendentes também é responsável por carregar consigo produtos da pirólise, como o alcatrão, antes que estes sejam degradados na zona de combustão, promovendo o acúmulo dos mesmos na instalação (SÁNCHEZ et al., 2010).

### 3.2.2.2 Gaseificador de fluxo paralelo

Nesse tipo de gaseificador (Figura 3), tanto o combustível, alimentado no topo, como o ar, introduzido na garganta, seguem em um fluxo descendente, estando a saída localizada na região inferior da câmara de gaseificação. Enquanto desce pelo gaseificador, o combustível passa pelas zonas de secagem, pirólise, combustão e redução, nessa sequência. Na zona de combustão, onde a injeção do ar é feita, ocorre um estreitamento da câmara, o que faz com que essa região seja chamada de garganta. (SÁNCHEZ et al., 2010).

**Figura 3 - Gaseificador de Fluxo Paralelo**



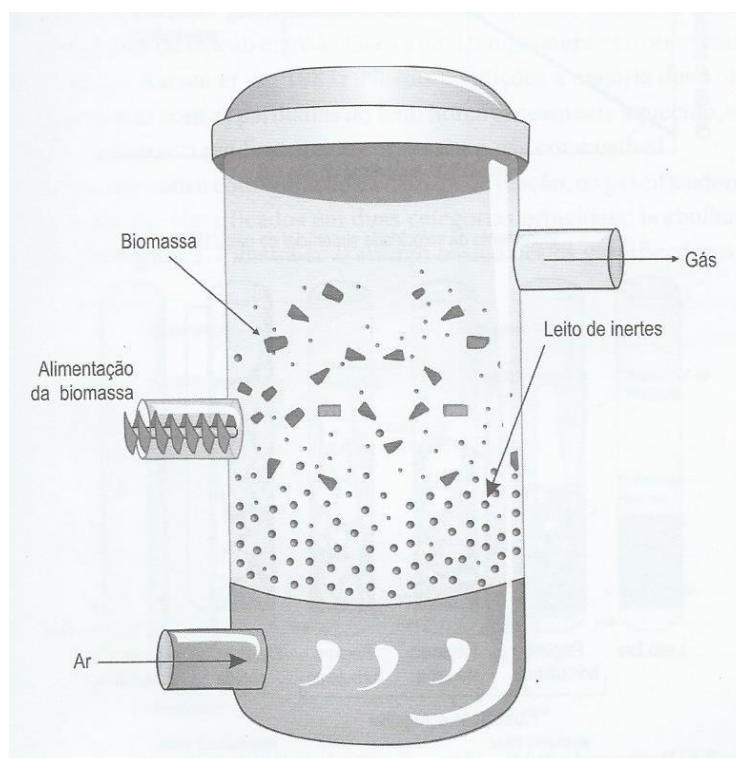
**Fonte: Sánchez et al. (2010, p. 33)**

Nesse gaseificador, os alcatrões produzidos na pirólise são degradados ao passarem pela zona de combustão, caso encontrem temperaturas suficientemente altas. O controle dessa temperatura está intimamente relacionado ao dimensionamento da garganta durante o projeto do gaseificador. Um ponto negativo desse tipo de equipamento é a menor eficiência térmica em comparação com os gaseificadores de fluxo contracorrente (SÁNCHEZ et al., 2010).

### 3.2.3 Gaseificadores de Leito Fluidizado

O gaseificador de leito fluidizado (Figura 4) consiste, basicamente, em um reator cilíndrico que possui uma placa distribuidora em sua base, por onde o agente gaseificador é injetado em sentido ascendente. O combustível é introduzido no reator na forma de partículas, muitas vezes misturado com partículas de inerte, sobre a placa distribuidora. O fluxo de agente gaseificador é responsável por manter as partículas em suspensão e, a depender da velocidade superficial ( $U$ ) com que ele é injetado, o leito pode passar por diferentes regimes de fluidização (SÁNCHEZ et al., 2010; ÁNGEL; BEHAINNE, 2007).

**Figura 4 - Gaseificador de Leito Fluidizado**



**Fonte: Sánchez et al. (2010, p. 35)**

O leito, que inicialmente se encontra como leito estacionário, sofre uma expansão gradual se submetido a um aumento progressivo da velocidade de fluidização, devido ao crescimento da força de arrasto do fluido. Esse comportamento se mantém até que essa força exercida pelo fluido seja tal que suporte o peso das partículas do leito, o que é chamado de fluidização incipiente, estado em que se verifica a velocidade mínima de fluidização ( $U_{mf}$ ). Após esse estado, percebe-se a formação de bolhas de gás no interior do leito, que promovem



a mistura intensa gás-sólido e a recirculação de partículas. Tem-se então a fluidização agregativa que, em função da velocidade superficial, das características das partículas e da coluna, desdobra-se nos regimes de fluidização borbulhante, pistonada e turbulenta. Valores suficientemente altos de velocidade de fluidização podem provocar o arraste das partículas do leito, verificando-se a fluidização rápida ou transporte pneumático, caso grande parte das partículas ou todas elas, respectivamente, sejam arrastadas para fora do recipiente (SÁNCHEZ et al., 2010). Segundo Burgt e Higman (2008), o uso de gaseificadores de leito fluidizado é interessante em virtude das altas taxas de transferência de calor e massa, garantidas pela intensa mistura entre o sólido (combustível) e o fluido (agente gaseificador). É importante destacar que nos gaseificadores de leito fluidizado não é possível distinguir zonas separadas para a ocorrência das etapas de secagem, pirólise, redução e oxidação. Ao contrário dos reatores anteriormente descritos, essas etapas se desenvolvem simultaneamente ao longo do leito (SÁNCHEZ, 1994). Os gaseificadores de leito fluidizado são divididos principalmente em borbulhante e circulante. (SÁNCHEZ et al., 2010).

#### 3.2.3.1 Gaseificadores de leito fluidizado borbulhante

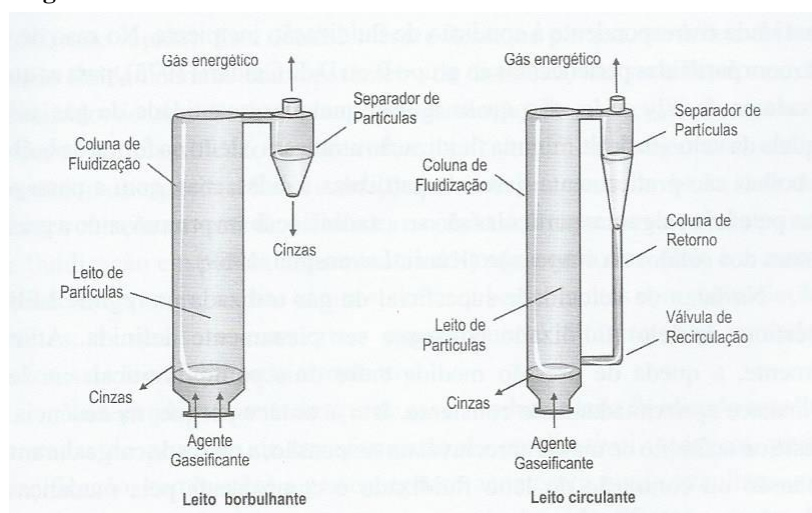
Esse tipo de equipamento opera com velocidade de superficial do gás superior à de mínima fluidização. Nessas condições, a superfície do leito é definida e a queda de pressão é constante. A velocidade superficial, entretanto, não deve ser alta a ponto de caracterizar outros regimes de fluidização. A maior parte das cinzas produzidas nesse tipo de gaseificador é removida pela base do leito, e a outra parte é removida no separador posicionado na saída de gás combustível (SÁNCHEZ et al., 2010).

#### 3.2.3.2 Gaseificadores de leito fluidizado circulante (LFC)

Nos gaseificadores de LFC o agente gaseificador é injetado em velocidades suficientemente altas, acima da velocidade média de transporte das partículas, promovendo o arraste da maioria dos sólidos para fora do leito. Essas partículas arrastadas são capturadas por um ciclone, direcionadas para uma coluna de retorno, em sentido descendente, onde se acumulam, e são posteriormente reintroduzidas na base do leito, aumentando o tempo de residência das partículas. Esse regime fluidodinâmico promove alta transferência de calor e de

massa ao longo de toda coluna de fluidização (SÁNCHEZ et al., 2010). Na Figura 5 tem-se a representação dos leitos fluidizados borbulhante e circulante.

**Figura 5 - Leito Fluidizado Borbulhante e Leito Fluidizado Circulante**



**Fonte: Sánchez et al. (2010, p. 37)**

### 3.3 BIOMASSA

Entende-se como biomassa o material que têm sua origem nos seres vivos, tanto animais como vegetais, e cuja formação é recente, o que exclui, por definição, combustíveis como o petróleo. Pode-se citar como exemplos resíduos agrícolas, florestais e de processamento de alimentos, gordura animal, entre outros (HODGE, 2011). A biomassa lignocelulósica é um recurso renovável que tem seu potencial energético proveniente da luz solar, cuja energia é absorvida e convertida em energia química pelos vegetais por meio da fotossíntese e, a partir disso, introduzida na cadeia alimentar. Uma vez que a fotossíntese envolve o consumo de dióxido de carbono, o uso da biomassa como combustível representa uma maneira de se atenuar as emissões poluentes relacionadas à queima de combustíveis. Isso, juntamente com o baixo teor de enxofre e cinzas presente na biomassa, torna o uso da mesma como combustível atraente por questões ambientais (KINOSHITA et al., 1997; ÁNGEL; BEHAINNE, 2007). Além disso, a biomassa é uma fonte energética renovável e que pode ser uma alternativa para os combustíveis fósseis, diminuindo a dependência do petróleo. É possível, ainda, converter a biomassa em combustíveis gasosos e líquidos, que em certos casos são mais vantajosos que os combustíveis sólidos (SÁNCHEZ et al., 2010; HODGE, 2011).

### 3.3.1 A Biomassa como Combustível em Gaseificadores

Li et al. (2004) realizaram um estudo experimental da gaseificação de biomassa (serragem) em LFC em planta piloto, relacionando a influência de diversas condições operacionais no processo. Os resultados indicaram forte influência da razão ar/combustível e da temperatura no processo e baixa relevância da variação da pressão, para faixa estudada.

Nos últimos anos, diversas pesquisas vêm sendo realizadas visando viabilizar o uso de diferentes biomassas na gaseificação. Prasad, Subbarao e Subrahmanyam (2015) investigaram o uso de biomassa de Pongamia, árvore encontrada na Índia. O estudo foi focado nas cascas das sementes dessa árvore, resíduo abundante, como consequência da indústria de processamento de biodiesel, e com conteúdo energético comparável à da casca de arroz e a da casca da Jatrofa. A casca de Pongami tem alto teor de lignina, o que afeta o processo de gaseificação e os experimentos foram realizados em um gaseificador de madeira de fluxo paralelo, com as cascas na forma de *pellets*, de 11,5 e 17mm de diâmetro. Os resultados mostraram que *pellets* de menor diâmetro são mais adequados ao processo de gaseificação. Além disso, observou-se que a casca de Pongamia, gaseificada em pellets de 11,5mm teve eficiência de gaseificação (95%) superior à da madeira (74%), segundo os dados da literatura usados para comparação.

Alamsyah et al. (2015) também estudaram a gaseificação de *pellets* de diferentes biomassas, dentre as quais tem-se bagaço de cana, casca de palma, resíduo de milho, em gaseificador de fluxo contracorrente. Os *pellets* podiam ser feitos de apenas um tipo de biomassa, ou da mistura de dois tipos diferentes. Os resultados obtidos foram positivos, sendo os melhores *pellets* os produzidos a partir de casca de palma, no caso de um único material, e os *pellets* de bagaço e casca de palma, para mistura. Além disso, análises feitas, indicaram baixa emissão de poluentes como SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e NO<sub>2</sub> no processo de gaseificação dos pellets de biomassa.

Mais recentemente, Samiran et al. (2016) destacaram a perspectiva promissora da gaseificação de biomassa de palma na Malásia, por sua abundância e pela possibilidade de uso do gás de síntese como intermediário para produção de biocombustível.

Para Samiran et al. (2016), a gaseificação de biomassa é uma alternativa interessante para a produção de gás combustível destinado à geração de energia e síntese química, uma vez que a biomassa é uma fonte energética renovável e abundante. Segundo os autores, atualmente os gaseificadores empregados na conversão da biomassa são os de leito fixo e os de leito móvel, os gaseificadores de leito fluidizado e os sistemas de leito arrastado, não sendo incomum a obtenção de 90% de conversão de carbono.

### 3.3.2 A Caracterização da Biomassa

Para que se possa empregar biomassa como combustível no processo de gaseificação, é necessário conhecer bem as propriedades físicas e químicas da mesma, o que pode demandar um estudo específico para cada tipo de biomassa e aplicação, devido à grande variedade de informações envolvidas (SÁNCHEZ et al., 2010). A caracterização da biomassa pode envolver a análise imediata, a análise elementar e a determinação do poder calorífico da mesma. A análise imediata indica a composição da biomassa dividindo-a em carbono fixo, voláteis, umidade e cinzas. Segundo Hodge (2011), os voláteis correspondem à fração do material que pode ser decomposta em temperaturas em torno dos 400°C, em condições não oxidantes. Na análise elementar, a biomassa tem sua composição descrita pela fração de cada um dos elementos que a constituem: carbono, hidrogênio e oxigênio, em maior concentração, mas também, nitrogênio, enxofre e cloro (SÁNCHEZ et al., 2010). Já o poder calorífico corresponde à energia liberada durante a queima do combustível, dada em energia liberada por unidade de massa. Pode ser dividido em Poder Calorífico Inferior (PCI), que considera a água produzida como vapor, e Poder Calorífico Superior, que considera a água condensada como produto (LORA; VENTURINI, 2012). Na Tabela 2 apresentam-se os valores de uma análise elementar típica da biomassa (BURGT; HIGMAN, 2008, p.77).

**Tabela 2 - Análise elementar típica da biomassa**

<b>Elemento</b>	<b>% em peso</b>
C	54,7
H	6,0
O	38,9
N	0,3
S	0,1

Fonte: Burgt e Higman (2008), p. 77

### 3.4 MODELAGEM DA GASEIFICAÇÃO

O uso de modelos matemáticos para descrever o processo de gaseificação tem sido assunto de interesse crescente nas últimas décadas, uma vez que permitem obter, de maneira

ágil e econômica, informações preliminares do desempenho de gaseificadores antes da realização de testes experimentais. Essa possibilidade é bastante útil, já que alguns modelos empregados são capazes de fornecer dados importantes sobre os limites de operação de um sistema em condições que normalmente são difíceis de serem reproduzidos experimentalmente (ZAINAL et al., 2001; LI et al., 2001; LI et al., 2004).

Li et al. (2001), Buragohain, Mahanta, Moholkar (2010) e Mirmoshtaghi (2016) classificam os modelos empregados para descrever o processo de gaseificação, basicamente, em modelos cinéticos e modelos de equilíbrio.

#### 3.4.1 Modelo Cinético

Segundo Buragohain, Mahanta e Moholkar (2010), os modelos cinéticos descrevem o processo com base no conjunto de reações que se desenrolam dentro do reator, considerando as constantes de velocidade das mesmas, assim como parâmetros do projeto do reator. Todas essas considerações tornam esse tipo de modelo mais próximo da realidade e adequado para descrever o processo em diferentes tempos e posições dentro do reator. Entretanto, muitas vezes a complexidade dos sistemas descritos, com um número grande de reações simultâneas e paralelas, e a quantidade de informações requeridas podem dificultar o uso desse tipo de modelo. Além disso, é necessário grande cuidado com a precisão dos dados utilizados, porque isso tem grande impacto na qualidade das previsões obtidas (LI et al., 2004; BURAGOHAIN; MAHANTA; MOHOLKAR, 2010).

Esse tipo de modelo foi empregado por Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2014) para realização de uma análise tridimensional da gaseificação de casca de arroz em leito fluidizado borbulhante, considerando-se os efeitos de variações na temperatura, razão de equivalência e razão biomassa/agente gaseificador. A partir de parâmetros fluidodinâmicos e cinéticos, os autores puderam prever a composição do gás e o comportamento do leito e das partículas em diferentes locais do gaseificador, com os dados obtidos se aproximando satisfatoriamente aos dados experimentais.

#### 3.4.2 Modelo de Equilíbrio

Os modelos de equilíbrio se baseiam na suposição de que o sistema descrito se encontra em equilíbrio termodinâmico, o que torna a análise mais simples e independente de

parâmetros relacionados ao projeto do equipamento. As previsões obtidas permitem conhecer os limites máximos de rendimento do sistema, de acordo com as leis da termodinâmica, dando suporte para a otimização do processo de gaseificação. Esse tipo de modelo, porém, pode produzir resultados diferentes dos reais em virtude das ineficiências do sistema, que distanciam a condição realmente existente dentro do reator da condição de equilíbrio suposta. A classificação desse tipo de modelo abrange ainda modelos estequiométricos e não-estequiométricos (BURAGOHAIN; MAHANTA; MOHOLKAR, 2010).

Os modelos de equilíbrio estequiométricos são desenvolvidos a partir do conhecimento das constantes de equilíbrio das reações envolvidas no processo, o que pode limitar o estudo do mesmo, já que tais constantes tem sua validade restrita à determinadas condições de temperatura e pressão e nem sempre são facilmente encontradas para todas as reações (BURAGOHAIN; MAHANTA; MOHOLKAR, 2010).

Os modelos não estequiométricos, por sua vez, partem da relação entre equilíbrio termodinâmico e o valor da energia Gibbs total do sistema para determinar a composição do produto obtido. Esse tipo de modelo é bastante simples e pode ser utilizado quando a fórmula molecular do combustível não é conhecida, mas apenas sua análise elementar (BURAGOHAIN; MAHANTA; MOHOLKAR, 2010).

Zainal et al. (2001) estudou a gaseificação de diferentes tipos de biomassa (madeira, casca de arroz, papel e resíduo urbano) em um gaseificador de fluxo em paralelo, com enfoque na influência da temperatura e do teor umidade da biomassa na composição e no poder calorífico do produto, empregando para tal um modelo de equilíbrio estequiométrico. Observou-se que maiores concentrações de umidade no combustível, em uma dada temperatura, levam a um aumento linear no teor de  $H_2$  e  $CH_4$ , menor concentração de  $CO$  e diminuição no poder calorífico do gás produzido. Já o aumento da temperatura leva à diminuição do poder calorífico do produto. Os resultados obtidos foram comparados com dados da literatura e detectou-se boa concordância entre eles.

### 3.4.3 Modelo de Equilíbrio Não-Estequiométrico

Quando um sistema se encontra em equilíbrio termodinâmico sua energia livre de Gibbs total ( $G^t$ ) tem valor mínimo e a derivada da função  $G^t$  é nula. Por essa razão, o modelo não estequiométrico dispensa o conhecimento das reações químicas envolvidas no processo e emprega a minimização da energia livre de Gibbs para a determinar composição no equilíbrio.

Essa minimização pode ser feita tanto de maneira direta, conforme feito por Tang e Kitagawa (2005) para a análise da gaseificação de biomassa com água supercrítica, ou pelo método dos multiplicadores de Lagrange. Por esse último método, a determinação do ponto de equilíbrio não é feita diretamente a partir da função da energia de Gibbs total do sistema, representada por  $G^t$ , mas pelo uso de uma função  $F$ , que engloba a função  $G^t$  juntamente com restrições do balanço de massa. (SMITH; NESS; ABBOTT, 2007; JARUNGTHAMMACHOTE; DUTTA, 2008).

Li et al. (2001) utilizaram o modelo de equilíbrio não-estequiométrico para estudar a gaseificação de carvão em Leito Fluidizado Circulante (LFC), e por meio do modelo analisaram a influência da razão de equivalência, da temperatura e de outras condições operacionais no poder calorífico do gás e a composição no equilíbrio. Em seu trabalho foram considerando 5 elementos químicos distribuídos em 42 espécies gasosas e 2 sólidas. Inicialmente, os autores utilizaram o modelo de equilíbrio puro para descrever o sistema, entretanto, ele se mostrou limitado para prever a composição do produto. Segundo os autores isso ocorre uma vez que o modelo não-estequiométrico não é capaz de relacionar fatores (cinética da reação, condições de transferência de massa e de calor, fluidodinâmica, tempo de residência, etc.) que podem limitar a conversão do carbono e impedir que o sistema atinja o equilíbrio. Para corrigir essa limitação, uma correlação empírica que estima a conversão de carbono foi incorporada ao modelo não-estequiométrico, o que aproximou os resultados obtidos e os dados experimentais. Em trabalho posterior, Li et al. (2004) compararam resultados de gaseificação de biomassa que obtiveram experimentalmente com previsões de modelos de equilíbrio não estequiométrico, tanto puro como modificado. Além das limitações na conversão do carbono, o modelo modificado empregado considerava também o metano que é produzido na pirólise e deixa o sistema sem atingir o equilíbrio. Os resultados obtidos com o modelo modificado apresentaram boa concordância com os dados experimentais.

Shabbar e Janajreh (2013), após caracterizarem as propriedades do carvão-RTC, empregaram o modelo de equilíbrio não estequiométrico para analisar a gaseificação desse combustível feita por três métodos: gaseificação com ar, gaseificação com ar-vapor e gaseificação com energia solar. Pelos resultados obtidos, concluiu-se que a gaseificação com energia solar é a mais eficiente das três analisadas.

Rodrigues, Muniz e Marcilio (2016) utilizaram satisfatoriamente o modelo de equilíbrio não estequiométrico para prever a composição do gás produzido por gaseificação de misturas de carvão e biomassa brasileiras (casca de arroz, resíduos de coco, capim-elefante, bagaço de cana, entre outros) em diferentes proporções. Os resultados mostraram que as

misturas de carvão e biomassa utilizadas podem ser empregadas na cogeração, independentemente do teor de umidade e da razão entre carvão e biomassa, desde que fossem empregadas razões de equivalência pequenas. Já para síntese química, as condições mais adequadas seriam razões de biomassa menores que 35% e altos teores de umidade (40-50%). Quando se considerou a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$  no produto, os resultados sugeriram que maiores teores de biomassa na mistura levam a uma fração menor desses gases.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento do presente projeto foram necessários um computador com o *software* EES™ (*Engineering Equation Solver*) instalado e dados experimentais de caracterização e gaseificação de biomassa para validação dos modelos e para serem utilizados como dados de entrada na simulação. Essas informações foram obtidas por meio de livros especializados, artigos de periódicos extraídos de bases de dados e outros trabalhos acadêmicos disponíveis.

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Descrição do Sistema de Gaseificação

O sistema analisado consistiu em um gaseificador do tipo Leito Fluidizado Circulante (LFC), em que biomassa é gaseificada na presença de vapor e ar como agentes gaseificadores. Optou-se por esse tipo de equipamento pela uniformidade da temperatura em seu interior, como consequência das altas taxas de transferência de massa e de calor (SÁNCHEZ et al., 2010). Tais condições tornam esse tipo de gaseificador adequado para ser descrito pelo modelo de equilíbrio não-estequiométrico. Esse modelo foi empregado em virtude de algumas de suas características, como simplicidade e número reduzido de parâmetros necessários.

O efeito de diferentes condições de gaseificação sobre a composição do gás produzido é o objeto de estudo do presente trabalho. Foi feita a simulação de dois modos de operação: alotérmico e autotérmico. Para o primeiro, foi definida uma temperatura constante para o processo. Já para o segundo, uma vez que a energia para o processo vem da oxidação de parte do combustível, a temperatura do sistema foi determinada pelo balanço de energia do mesmo, considerando-se o processo como adiabático (paredes bem isoladas termicamente).

#### 4.2.2 O Modelo de Equilíbrio Não-Estequiométrico pelo Método dos Multiplicadores de Lagrange

A aplicação desse método iniciou-se com o balanço de massa de cada elemento  $k$  presente no sistema, conforme indicado pela equação (10) (SMITH; NESS; ABBOTT, 2007, p. 391-392):

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad (k = 1,2,3 \dots \omega) \quad (10)$$

Na equação (10),  $a_{ik}$  corresponde ao número de átomos do elemento  $k$  na espécie  $i$ . Por sua vez,  $n_i$  e  $A_k$  representam o total de mols da espécie  $i$  e do elemento  $k$  no sistema, respectivamente. A quantidade de elementos presentes está representada por  $\omega$ . No presente trabalho, foram considerados cinco elementos no gaseificador: carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. A expressão (10) foi rearranjada para que seu valor fosse igual a zero, obtendo-se: (SMITH; NESS; ABBOTT, 2007, p. 391-392).

$$\sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0 \quad (k = 1,2,3 \dots \omega) \quad (11)$$

Seguidamente, utilizaram-se os multiplicadores de Lagrange,  $\lambda_k$ , na equação (11), e somaram-se as equações obtidas para cada um dos elementos envolvidos, obtendo-se a equação (13):

$$\lambda_k \left( \sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad (k = 1,2,3 \dots \omega) \quad (12)$$

$$\sum_k \lambda_k \left( \sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad (k = 1,2,3 \dots \omega) \quad (13)$$

Uma vez que a equação (13) tem valor nulo, ela foi somada à função  $G^l$ , que corresponde à energia livre de Gibbs total do sistema, formando a função  $F$  idêntica à primeira:

$$F = G^t + \sum_k \lambda_k \left( \sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) \quad (14)$$

A composição no equilíbrio corresponde àquela que minimiza a energia livre de Gibbs total do sistema. O valor mínimo da função  $F$  e, conseqüentemente, da função  $G^t$  ocorre quando a derivada de  $F$  tem valor nulo. Dessa forma:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = 0 = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} + \sum_k \lambda_k a_{ik} \quad (i = 1,2 \dots N) \quad (15)$$

$N$  representa o número total de espécies químicas no sistema em equilíbrio, ou seja, a quantidade de compostos que estão presentes quando as reações químicas envolvidas atingem o equilíbrio. Inicialmente, para se desenvolver o modelo idealizado, sem o uso de correlações empíricas, considerou-se que todo o combustível é convertido e que as espécies químicas presentes no equilíbrio são  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$ . Considerou-se, ainda, que o nitrogênio gasoso estava presente tanto nos reagentes como nos produtos, já que para o processo de gaseificação essa espécie é inerte. No caso do modelo modificado por correlações empíricas, assumiu-se também a presença de carbono sólido no equilíbrio.

Sabe-se, pela definição de potencial químico, que:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \mu_i \quad (16)$$

$$\mu_i = G_i^o + RT \ln \left( \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \right) \quad (17)$$

Portanto, reescreveu-se a equação (15) como:

$$G_i^o + RT \ln \left( \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \right) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (i = 1,2 \dots N) \quad (18)$$

Com isso, para se determinar a composição do sistema no equilíbrio, resolveu-se o sistema composto por  $N+\omega$  equações. Este sistema engloba  $N$  equações de equilíbrio descritas pela equação (18), sendo uma para cada espécie química envolvida, juntamente com as equações de balanço de massa para cada elemento, representada pela equação (10), que

totalizam  $\omega$  equações. No presente caso, que compreende 5 elementos e 7 espécies gasosas, obteve-se um sistema de 12 equações.

O sistema em análise envolve apenas substâncias na fase gasosa, o que levou a algumas alterações na equação (18). O estado padrão para gases ideais é 1 bar e, portanto, a fugacidade da espécie no seu estado padrão ( $f_i^o$ ), no presente caso, equivale a 1 bar. A fugacidade da espécie na mistura ( $\hat{f}_i$ ), por sua vez, foi substituída pela expressão  $\hat{f}_i = \gamma_i \hat{\phi}_i P$ . Para gases ideais o coeficiente de fugacidade ( $\hat{\phi}_i$ ) vale 1,  $P$  representa a pressão do sistema e  $\gamma_i$  é a fração molar da espécie  $i$  na mistura. Considerou-se a energia livre de Gibbs padrão ( $G_i^o$ ) como sendo nula para substâncias simples no estado padrão e, no caso dos compostos, equivalente a  $\Delta G_{fi}^o$ , que representa a variação da energia livre de Gibbs de formação da espécie  $i$  (SMITH; NESS; ABBOTT, 2007, p. 391-392). Fazendo-se as alterações descritas anteriormente na equação (18) e considerando-se que o sistema tem pressão igual a 1 bar, tem-se:

$$\Delta G_{fi}^o + RT \ln(\gamma_i) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (i = 1, 2 \dots N) \quad (19)$$

Rearranjando a equação (19), obtêm-se:

$$\frac{\Delta G_{fi}^o}{RT} + \ln\left(\frac{n_i}{\sum_i n_i}\right) + \frac{1}{RT} \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (i = 1, 2 \dots N) \quad (20)$$

É importante destacar que o total de átomos de cada elemento no reator ( $A_k$ ) foi determinado a partir da soma dos elementos das espécies que são alimentadas, o que envolve o combustível sólido, o ar, a umidade e o vapor que entram no sistema.

#### 4.2.3 Balanço de Massa

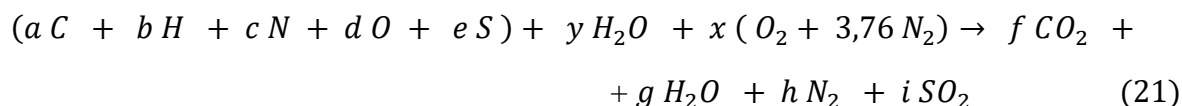
Uma etapa importante do desenvolvimento do modelo consiste em determinar a quantidade de átomos de cada elemento que entra no reator. O requisito inicial para realização de tal tarefa é conhecer a composição do combustível, que pode ser obtida pela análise elementar da mesma, e também a composição do ar, com base nas frações de  $N_2$ ,  $O_2$  e água que formam essa corrente de entrada. É importante também conhecer a quantidade de vapor

alimentada, por meio da razão entre vapor e combustível ( $R_v$ ), em massa. A partir dessas informações, e conhecendo-se a massa de combustível, de ar e de vapor que entram no sistema, determinou-se o total de átomos de cada elemento na mistura.

Sabe-se, entretanto, que a alimentação do combustível e do agente gaseificador é feita em proporções específicas, indicadas pela razão de equivalência ( $\xi$ ). Esta consiste na razão entre a quantidade de ar realmente alimentada e a quantidade de ar necessária para combustão completa do material. Portanto, para conhecê-la fez-se necessário calcular, por meio da equação da reação de combustão completa, a razão estequiométrica ar/combustível ( $R_{est}$ ). Em posse desse dado, pôde-se, enfim, determinar a massa de reagentes alimentada.

#### 4.2.3.1 Determinação da razão estequiométrica ar/combustível

Foi necessário determinar, por meio da equação da reação de combustão balanceada, a razão estequiométrica entre o ar e o combustível alimentados. A reação de combustão está representada pela equação (21):



No procedimento descrito a seguir foi utilizada a massa de 1 kg de combustível, representada por  $m_{fuel}$ , como base de cálculo. O segundo termo entre parênteses representa a composição do ar, considerando apenas oxigênio e nitrogênio como seus constituintes. O valor 3,76 corresponde à razão entre o número de kmols de  $N_2$  e  $O_2$  no ar atmosférico. É interessante destacar, ainda, que para combustão completa do enxofre foi considerado como produto o  $SO_2$ , diferentemente do produto esperado na gaseificação,  $H_2S$ .

O primeiro termo entre parênteses representa a molécula equivalente de combustível, com os coeficientes estequiométricos de **a** até **e** sendo obtidos a partir da análise elementar do combustível, por meio da expressão:

$$a = \frac{m_{fuel} * f m_C fuel}{MM_C} \quad (22)$$

Sendo:

$m_{fuel}$ : massa de combustível considerada como base para cálculo (1 kg)

$f_{m_C fuel}$ : fração mássica de carbono no combustível

$MM_C$ : Massa molar do carbono

O mesmo procedimento foi utilizado para os demais constituintes do combustível. Já o coeficiente  $y$  representa a soma da umidade do combustível e do ar, e, portanto, foi determinada conforme as equações (23) a (25):

$$y = n_{H_2O fuel} + n_{H_2O ar} \quad (23)$$

$$n_{H_2O fuel} = \frac{m_{fuel} * f_{m_{H_2O fuel}}}{MM_{H_2O}} \quad (24)$$

$$n_{H_2O ar} = \frac{m_{ar} * f_{m_{H_2O ar}}}{MM_{H_2O}} \quad (25)$$

Para determinação dos demais coeficientes foi preciso fazer o balanço de cada elemento na reação, e com isso obteve-se:

$$\text{Balanço de Carbono: } a = f \quad (26)$$

$$\text{Balanço de Hidrogênio: } b + 2 * y = 2 * g \quad (27)$$

$$\text{Balanço de Nitrogênio: } c + 2 * 3,76 * x = 2 * h \quad (28)$$

$$\text{Balanço de Oxigênio: } d + y + 2 * x = 2 * f + g + 2 * i \quad (29)$$

$$\text{Balanço de Enxofre: } e = i \quad (30)$$

O objetivo principal desse balanço foi determinar o valor de  $x$ , permitindo o cálculo da razão de equivalência.

$$m_{ar seco} = MM_{ar} * x * 4,76 \quad (31)$$

$$m_{ar} = \frac{m_{ar\ seco}}{(1 - f m_{H_2O\ ar})} \quad (32)$$

Com isso ter-se-á:

$$R_{est} = \frac{m_{ar}}{m_{fuel}} \quad (33)$$

A razão real entre ar e combustível pode ser escrita como uma função da razão de equivalência, na forma:

$$R_{real} = \xi * R_{est} \quad (34)$$

#### 4.2.3.2 Determinação das taxas mássicas ou molares alimentadas ao sistema

Determinou-se a vazão de entrada de cada componente, conforme descrito a seguir. A vazão mássica de ar ( $\dot{m}_{ar}$ ) foi calculada a partir da vazão volumétrica da mistura ar-vapor que entra no reator. Esse valor foi obtido pelo produto da área da placa distribuidora pela velocidade de fluidização. Multiplicou-se, então a vazão volumétrica da mistura pela densidade da mesma, descontando-se a vazão mássica de vapor alimentado juntamente com o ar. Isso permitiu calcular  $\dot{m}_{ar}$ , conforme a equação 35 indica:

$$\dot{m}_{ar} = \frac{(\pi * (d_{reator})^2)}{4} * U_f * \rho_{mist.ar,vap} - \dot{m}_{vapor} \quad (35)$$

A vazão mássica de vapor pode ser obtida como o produto entre a vazão mássica de combustível e a razão de vapor ( $R_v$ ). A densidade da mistura ar-vapor é determinada por meio de uma média ponderada entre a densidade do ar úmido ( $\rho_{ar\ úmido}$ ) e do vapor ( $\rho_{vapor}$ ), considerando-se a composição dessa mistura. De modo análogo, a densidade do ar úmido também é resultante de uma média ponderada entre a densidade do ar seco e da água.

Para a determinação da vazão mássica de ar é preciso conhecer a massa de vapor que entra no gaseificador e, conseqüentemente, a quantidade de combustível alimentada. Esta, por sua vez, é calculada a partir da massa de ar que entra no sistema, como será apresentado mais adiante. Essa situação leva à necessidade de um processo iterativo de cálculo para que o

conjunto dos valores das correntes de alimentação que satisfaz às condições existentes possa ser determinado.

Conhecendo-se a razão de equivalência e, conseqüentemente, a razão real ar/combustível, calculou-se a vazão mássica de combustível como uma função da corrente de entrada de ar:

$$\dot{m}_{fuel} = \frac{\dot{m}_{ar}}{R_{real}} \quad (36)$$

A etapa seguinte consistiu na determinação das vazões molares de entrada. No caso do carbono, por exemplo, a vazão foi calculada conforme a equação (37):

$$\dot{n}_{C\ fuel} = \frac{\dot{m}_{fuel} * f m_{C\ fuel}}{MM_C} \quad (37)$$

O mesmo procedimento foi adotado para os demais elementos que compõem o combustível. Para o ar, realizou-se um procedimento similar, sendo necessário descontar a umidade presente para determinação da vazão molar total de ar (primeiro termo) e considerar as razões de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> no ar (segundo termo). Portanto:

$$\dot{n}_{O\ ar} = \left( \frac{\dot{m}_{ar} * (1 - f m_{H_2O\ ar})}{MM_{ar}} \right) * \left( \frac{2}{4,76} \right) \quad (38)$$

$$\dot{n}_{N\ ar} = \left( \frac{\dot{m}_{ar} * (1 - f m_{H_2O\ ar})}{MM_{ar}} \right) * \left( \frac{2 * 3,76}{4,76} \right) \quad (39)$$

Por fim, considerou-se a umidade do ar e do combustível, obtendo-se:

$$\dot{n}_{H_2O\ fuel} = \frac{\dot{m}_{fuel} * f m_{H_2O\ fuel}}{MM_{H_2O}} \quad (40)$$

$$\dot{n}_{H_2O\ ar} = \frac{\dot{m}_{ar} * f m_{H_2O\ ar}}{MM_{H_2O}} \quad (41)$$



#### 4.2.3.3 Determinação da quantidade total de átomos de cada elemento

Com as vazões molares calculadas, determinou-se o total de átomos de cada elemento. Uma vez que se trata de um cálculo simples, está representado a seguir apenas o somatório referente ao hidrogênio que serve como base para os demais elementos:

$$A_H = \dot{n}_{H_{fuel}} + 2 * \dot{n}_{H_2O_{fuel}} + 2 * \dot{n}_{H_2O_{ar}} \quad (42)$$

Esse cálculo foi repetido de maneira semelhante para os demais elementos.

#### 4.2.4 Determinação das Propriedades Termodinâmicas

Um ponto crucial para o desenvolvimento do modelo consiste na determinação de propriedades termodinâmicas dos componentes do sistema, como entalpia e entropia. No presente trabalho, essas propriedades foram retiradas da base de dados da NASA presente no próprio software EES™ (*Engineering Equation Solver*), utilizado na simulação. Para determinação dessas propriedades, o *software* necessita de informações como pressão e temperatura do sistema. Para simulação do modo de operação alotérmico, tanto a pressão como a temperatura tiveram valores pré-estabelecidos. Já para o modo de operação autotérmico, a temperatura foi ajustada de maneira iterativa a partir do balanço de energia do sistema, já que a determinação da temperatura do sistema depende das propriedades termodinâmicas dos componentes, que por sua vez, dependem da temperatura.

Por outro lado, a variação da energia livre de Gibbs de formação de cada espécie foi determinada a partir das demais propriedades termodinâmicas, entalpia e entropia, conforme a expressão (43):

$$\Delta G_{f,i}^o = \Delta H_{f,i}^o - T_{sist} * \Delta S_{f,i}^o \quad (43)$$

Sendo:

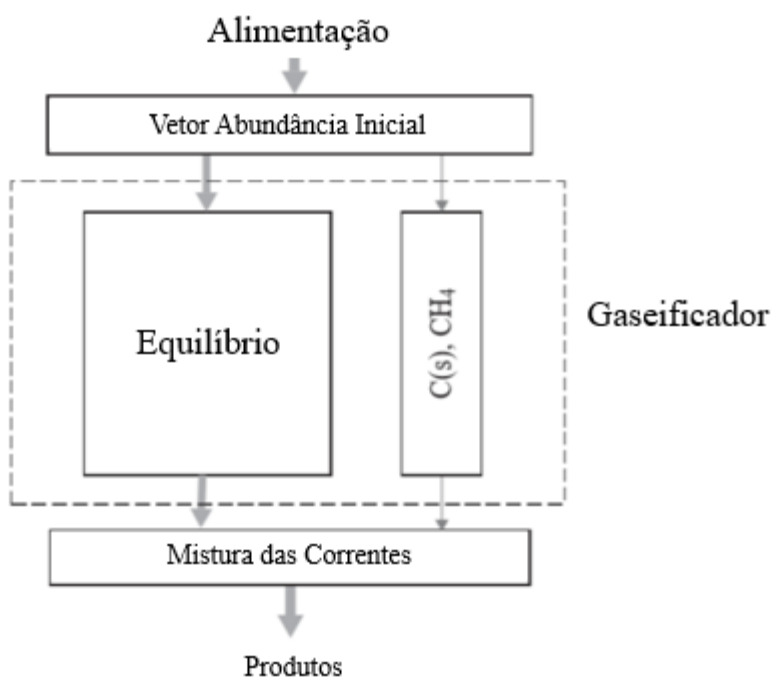
$\Delta H_{f,i}^o$ : variação de entalpia na reação de formação do composto i na temperatura do sistema ( $T_{sist}$ )

$\Delta S_{f,i}^o$ : variação de entropia na reação de formação do composto  $i$  na temperatura do sistema ( $T_{\text{sist}}$ )

#### 4.2.5 Modelo de Equilíbrio Modificado

Para tornar as previsões do modelo mais próximas dos resultados obtidos no processo de gaseificação real, foram empregadas correlações empíricas que corrigem desvios do modelo de equilíbrio puro. Li et al. (2004) concluíram que um dos principais fatores causadores de erros desse modelo seria a consideração de que todos os átomos de cada elemento adicionados ao sistema participam do equilíbrio químico. Na realidade, os efeitos da cinética das reações químicas e dos fenômenos relacionados à transferência de massa muitas vezes impedem o sistema de atingir o equilíbrio termodinâmico. Por esse motivo, segundo os autores, se faz necessário o uso de uma correlação que corrigisse esse erro, descontando do total de átomos alimentados a quantidade que não participaria do equilíbrio. Os principais desvios encontrados seriam decorrentes, de acordo com os estudos, da não conversão de parte do carbono e do craqueamento incompleto de produtos da pirólise, principalmente do metano. A figura 6 indica um esquema que representa essa situação.

**Figura 6 - Esquema representativo das modificações cinéticas do modelo**



Fonte: Adaptado de Li et al. (2004).

Os desvios descritos afetam principalmente as quantidades de carbono e hidrogênio disponíveis para o equilíbrio, sendo preciso determinar as frações de cada elemento que participam da fase gasosa. Nesse sentido, Li et al. (2004) introduziram dois fatores que corrigem as quantidades de carbono e hidrogênio,  $\beta_C$  e  $\beta_H$ , que indicam as frações de cada um desses elementos que realmente participam do equilíbrio, sendo ambos obtidos por meio de correlações empíricas propostas pelos autores a partir de dados experimentais. Esses fatores podem ser determinados pelas equações descritas a seguir (LI et al., 2004):

$$\beta_C = \beta_{C,1} - \beta_{C,2} \quad (44)$$

Em (1),  $\beta_{C,1}$  e  $\beta_{C,2}$  são funções da razão de equivalência que permitem estimar, respectivamente, a fração de carbono convertida a gás e a fração desse carbono presente na fase gasosa que é convertido a metano na pirólise e deixa o sistema sem participar das reações de equilíbrio.

$$\beta_{C,1} = 0,25 + 0,75 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\xi}{0,23}\right) \right] \quad 0,22 \leq \xi \leq 0,54 \quad (45)$$

$$\beta_{C,2} = 0,11 * (1 - \xi) \quad (46)$$

A disponibilidade de hidrogênio é alterada pelos átomos desse elemento que compõem as moléculas de metano produzidas na pirólise, e por esse motivo, o fator  $\beta_H$  pode ser calculada como uma função de  $\beta_{C,2}$ , como se indica na equação (47).

$$\beta_H = 1 - \frac{4\beta_{C,2}n_C}{n_H} \quad (47)$$

Para o cálculo de  $A_H$  e  $A_C$ , no modelo de equilíbrio modificado, foi preciso corrigir as correntes de alimentação de hidrogênio e carbono, utilizando os fatores determinados nas equações (44) e (47):

$$\dot{n}_{C,eq} = \beta_C * \dot{n}_{C,fuel} \quad (48)$$

$$\dot{n}_{H,eq} = \beta_H * \dot{n}_{H,fuel} \quad (49)$$

#### 4.2.6 Balanço de Energia

Para realização do balanço de energia foram desconsideradas variações nas energias potencial e cinética, assim como a realização de trabalho na fronteira do sistema. Desse modo, foram avaliadas apenas a variação de entalpia entre os produtos e os reagentes e a transferência de calor entre o sistema e o meio, conforme mostram as equações a seguir:

$$H_{produtos} - H_{reagentes} = Q \quad (50)$$

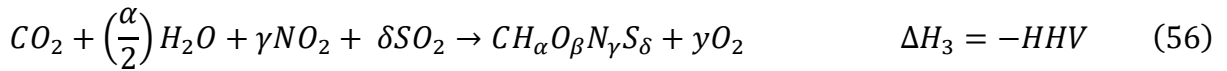
$$\begin{aligned} Q = & \dot{n}_{CH_4} * h_{CH_4, T_{sist}} + \dot{n}_{CO} * h_{CO, T_{sist}} + \dot{n}_{CO_2} * h_{CO_2, T_{sist}} + \dot{n}_{H_2O} * h_{H_2O, T_{sist}} + \dot{n}_{H_2} * h_{H_2, T_{sist}} \\ & + \dot{n}_{N_2} * h_{N_2, T_{sist}} + \dot{n}_{H_2S} * h_{H_2S, T_{sist}} + \dot{n}_{C \text{ não convertido}} * h_{C_s, T_{sist}} - \dot{m}_{fuel} * \Delta H_{f, fuel}^o \\ & - 0,5 * \dot{n}_{N_2, ar} * h_{N_2, 298K} - 0,5 * \dot{n}_{O_2, ar} * h_{O_2, 298K} - \dot{n}_{H_2O, alim} * h_{H_2O, 298K} \end{aligned} \quad (51)$$

No balanço de energia, a massa de combustível que multiplica a entalpia padrão de formação do mesmo deve ser seca, ou seja, deve corresponder à massa de combustível que entra no reator descontando-se a umidade. Esta é incorporada ao balanço no termo  $\dot{n}_{H_2O, alim}$ .

No modo de operação alotérmico, o balanço de energia permite calcular a quantidade de energia que deve ser adicionada ou removida do sistema, na forma de calor, para a manutenção da temperatura desejada. Para simulação da gaseificação autotérmica, o balanço de energia é fundamental, já que é a partir dele que a temperatura do sistema é determinada. Considerou-se, nesse caso, que o processo de gaseificação se dá sem troca de calor com o meio (sistema adiabático), sendo  $Q = 0$ .

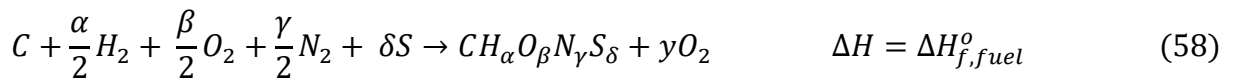
Considerou-se que os reagentes entram no gaseificador com uma temperatura de 298K e os produtos saem a temperatura do sistema. Para a realização do balanço foi necessário determinar o valor da entalpia padrão de formação do combustível,  $\Delta H_{f, fuel}^o$ , o que foi feito com base no procedimento realizado por Zainal et al. (2001). Esta estratégia envolve as reações de combustão do carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, assim como a reação de combustão da biomassa e o poder calorífico do combustível, de acordo com as expressões (52) a (56):





$$\text{Sendo } y = 1 + \frac{\alpha}{2} + c + d - \frac{\beta}{2}.$$

Multiplicando-se cada equação pelos coeficientes adequados e somando-as, pôde-se obter a reação equivalente de formação do combustível:



Daqui, obtém-se como resultado a equação (59):

$$\Delta H_{f, fuel}^o = \Delta H_1 + \frac{\alpha}{2}\Delta H_2 + \gamma\Delta H_3 + \delta\Delta H_4 - HHV \quad (59)$$

#### 4.2.7 Dados de Entrada e Implementação do Modelo

O sistema de equações que compõe o modelo foi resolvido utilizando-se o *software* EES™ (*Engineering Equation Solver*), que permitiu obter solução numérica para sistemas de equações algébricas não-lineares. Além disso, o EES™ disponibilizou um extenso banco de dados de propriedades termodinâmicas, o que facilitou a determinação automática de propriedades das substâncias envolvidas no modelo.

Além dessas propriedades foi preciso inserir algumas outras informações no modelo. Para determinação da vazão de entrada, considerou-se a velocidade superficial do ar como sendo  $U_f = 5,5 \text{ m s}^{-1}$  e o diâmetro do gaseificador como sendo  $d_{riser} = 0,074 \text{ m}$ .

Simulou-se a gaseificação para as seguintes biomassas: serragem, casca de arroz e bagaço de cana. As características desses materiais estão descritas nas tabelas 3 e 4, que foram obtidas a partir de dados da literatura.

Tabela 3 - Composição das biomassas empregadas na simulação em base seca.

Biomassa	Composição elementar (%)					Referência Bibliográfica
	C	H	O	N	S	
Serragem	50,9	6,6	40,5	0,51	0,34	Li et al. (2004)
Casca de arroz	38,43	2,97	36,36	0,49	0,07	Karmakar et al. (2013)
Bagaço de cana	44,8	5,3	39,6	0,4	0,01	Jenkins (1990, apud SÁNCHEZ et al., 2010)

Fonte: Autores diversos.

Tabela 4 - Poder calorífico superior das biomassas empregadas na simulação

Biomassa	Poder calorífico Superior (MJ/kg)	Referência Bibliográfica
Serragem	20,6	Li et al. (2004)
Casca de arroz	15,68	Karmakar et al. (2013)
Bagaço de cana	19,1	Jenkins (1990, apud SÁNCHEZ et al., 2010)

Fonte: Autores diversos.

O processo de gaseificação foi simulado a uma pressão de 1bar. A temperatura, entretanto, foi informada de maneira diferente para cada modo de operação.

#### 4.2.7.1 Modo de operação alotérmico

No modo de operação alotérmico, em que a energia para a gaseificação é fornecida por fonte externa, foi estabelecido um valor específico para a temperatura. Para análise do efeito da temperatura, inicialmente, foram realizados testes em uma faixa específica, indo de 1000K a 1400K, variando-se a temperatura em cada análise em 200K. Para cada temperatura, variou-se da razão de equivalência de 0,22 até 0,54, que corresponde à faixa em que as correlações de correção de Li et al. (2004) são válidas.

Foram avaliados a composição do combustível, o poder calorífico do mesmo e as eficiências a frio e a quente do processo. Para facilitar a comparação, esses resultados foram apresentados na forma de gráficos.

#### 4.2.7.2 Modo de operação autotérmico

Quando a gaseificação ocorre da maneira autotérmica, a energia que mantém a processo é fornecida pela própria reação de oxidação do combustível. Para representar isso no modelo, a temperatura foi determinada por meio do balanço de energia dentro do gaseificador, considerando-se o sistema bem isolado termicamente, portanto, adiabático. No modo de operação autotérmico, conseqüentemente, apenas o valor da razão de equivalência foi alterado, sendo o responsável por determinar a temperatura do sistema. Variou-se a razão de equivalência de 0,22 até 0,54. Foram avaliados os mesmos critérios da gaseificação alotérmica.

#### 4.2.8 Validação do Modelo

Para validação dos modelos alotérmicos desenvolvidos, simulou-se o processo de gaseificação em condições similares às reportadas por Li et al. (2004) em seu estudo experimental em Leito Fluidizado Circulante. Foram utilizados, como parâmetros de comparação, a composição do gás produzido considerando seus principais componentes, assim como o poder calorífico desse gás, que pode ser determinado considerando-se o poder calorífico das espécies gasosas. Para se avaliar os desvios entre o modelo e os dados experimentais utilizou-se o cálculo do desvio absoluto, em porcentagem. A partir da validação dos resultados, determinou-se qual o melhor modelo (equilíbrio puro ou modificado) para ser utilizado na análise pretendida.

De modo semelhante, os modelos autotérmicos puro e modificado foram validados empregando-se como valores de referência os resultados obtidos em um processo de gaseificação autotérmica de casca de arroz em leito fluidizado borbulhante. (Karmakar et al., 2013)

#### 4.2.9 Análise do Modo de Operação do sistema de Gaseificação

Para se avaliar os modos de operação autotérmico e alotérmico, foram comparados a composição e o poder calorífico do gás produzido. Além disso, a avaliação da relação entre consumo energético e qualidade do gás produzido, nos dois modos de operação, foi feita pelo cálculo da razão entre a energia do gás e a quantidade de energia empregada para manutenção do processo. Portanto, foram consideradas a eficiência a frio (*Cold Gas Efficiency* ou CGE) e a

quente (*Hot Gas Efficiency* ou HGE). A eficiência a frio e a eficiência a quente são representadas pelas equações 60 e 61, respectivamente.

$$CGE = \frac{PCS}{PCS_{fuel} + Q} \quad (60)$$

$$HGE = \frac{PCS + H_S}{PCS_{fuel} + Q} \quad (61)$$

Sendo  $Q$  o calor que precisa ser fornecido ao sistema para manter a temperatura desejada e PCS o poder calorífico superior do gás. A eficiência a quente considera no numerador a soma entre o poder calorífico do gás e o calor sensível do mesmo ( $H_S$ ), que consiste na soma das variações de entalpia de cada componente da mistura entre o estado padrão e o estado em que se encontra na saída do reator. A importância de se considerar a eficiência a quente decorre da possibilidade de se aproveitar o calor sensível do gás produto em outros processos, como aquecimento de água ou préaquecimento do combustível.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 VALIDAÇÃO DO MODELO ALOTÉRMICO

A validação foi realizada conforme descrito na metodologia e os resultados se encontram representados nos Gráficos 1 a 6, que relacionam as frações de cada componente obtidas no experimento e nas simulações e os desvios absolutos de cada modelo. Todas as frações apresentadas se encontram em % mol e em base seca. As condições de cada um dos testes estão descritas nas tabelas 5 e 6, e a composição dos diferentes tipos de biomassa está descrita na tabela 7.

**Tabela 5 - Condições dos experimentos 1 a 8 de Li et al (2004)**

<b>Experimento</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>Tipo de Combustível</b>	Cypress	Cypress	SPF	Hemlock	Hemlock	Hemlock	Hemlock	SPF+ Cypress
<b>Teor de Umidade (%)</b>	22	9,7	10,5	10	8,8	9,2	11,7	11,3
<b>Temperatura (°C)</b>	740	718	766	815	772	787	718	730
$\xi$	0,536	0,445	0,402	0,522	0,376	0,427	0,34	0,35
<b>Razão de Vapor (kg)</b>	0	0	0	0	0,024	0,23	0	0

Fonte: Li et al (2004)

**Tabela 6 - Condições dos experimentos 9 a 15 de Li et al (2004)**

<b>Experimento</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
<b>Tipo de Combustível</b>	Hemlock	Cedar- Hemlock	Hemlock	PS	Mixed	Mixed	Mixed
<b>Teor de Umidade (%)</b>	15	12,6	14,7	10,1	6,6	6,7	4,2
<b>Temperatura (°C)</b>	752	815	789	701	728	739	805
$\xi$	0,411	0,399	0,337	0,218	0,258	0,294	0,46
<b>Vapor (kg)</b>	0	0	0	0	0	0	0

Fonte: Li et al (2004)

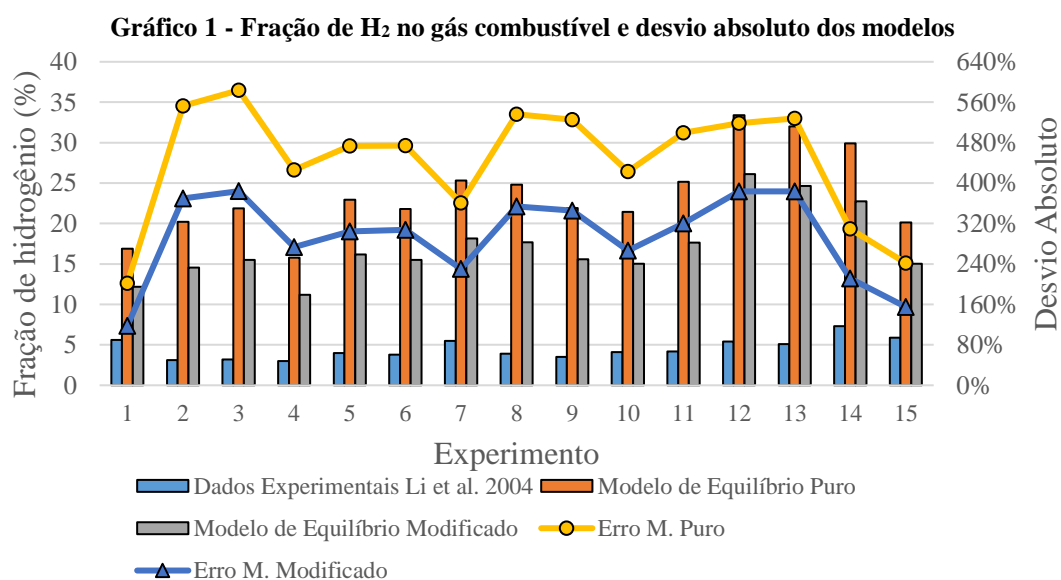
Tabela 7 - Características das biomassas utilizadas nos experimentos de Li et al. (2004)

Combustível		Cypress	Hemlock	SPF	Cedar	PS	Mixed
<b>Carbono</b>	kg/kg	0,516	0,518	0,504	0,523	0,491	0,489
<b>Hidrogênio</b>	kg/kg	0,062	0,062	0,0625	0,0611	0,0726	0,0786
<b>Oxigênio</b>	kg/kg	0,404	0,406	0,416	0,399	0,395	0,403
<b>Nitrogênio</b>	kg/kg	0,0065	0,006	0,0062	0,0052	0,0025	0,0021
<b>Enxofre</b>	kg/kg	0,0046	0,0038	0,0034	0,0039	0,005	0,0007
<b>Cinza</b>	kg/kg	0,007	0,004	0,007	0,0079	0,0334	0,0269
<b>Umidade</b>	%	9,7-22,0	8,8-15,0	10	10,6	10,1	4,2-6,7
<b>HHV</b>	MJ/kg	20,3	20,3	19,8	20,4	21,1	21,7

Fonte: Li et al (2004)

### 5.1.1 Hidrogênio

A fração de hidrogênio prevista pelos dois modelos foi muito superior ao que se verifica experimentalmente. Os desvios absolutos variaram entre 202% e 584%, na simulação do equilíbrio puro, e entre 118% e 384%, para condição de equilíbrio modificado, conforme mostra o Gráfico 1.



Fonte: Dados experimentais: Li et al (2004); Dados de simulação : Autoria própria.

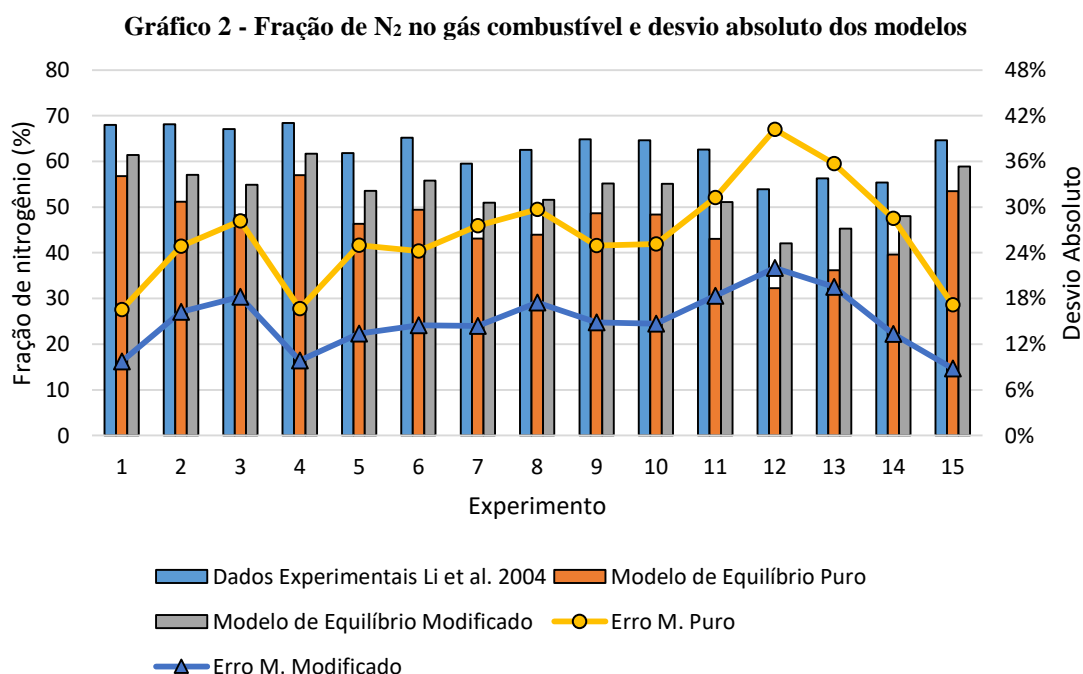
Os grandes desvios na previsão da fração de hidrogênio decorrem das limitações do modelo não estequiométrico, cujas estimativas dependem fortemente da suposição adequada das espécies presentes no equilíbrio. Assumiu-se que os únicos produtos que contêm átomos de hidrogênio na corrente de saída são H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Uma vez que a fração produzida de metano é baixa e que a produção de água é igualmente reduzida na faixa de razão de equivalência

simulada, a maior parte dos átomos de hidrogênio se destinam, preferencialmente, à formação de  $H_2$ . O modelo modificado produziu desvios menores, pois considera a produção de metano durante a pirólise, o que reduz a disponibilidade de átomos de hidrogênio participando do equilíbrio. Entretanto, as equações de correção não são suficientes para produzir estimativas próximas da realidade.

Segundo Li et al. (2004), mesmo empregando-se os fatores de correção  $\beta_C$  e  $\beta_H$ , a fração de  $H_2$  é superestimada em virtude da suposição inadequada de que todo carbono não convertido permanece como carbono sólido ou grafite. Na realidade, parte dele se encontra na forma de coque ( $CH_x$ ,  $0 < x < 1$ ), o que consumiria uma parcela dos átomos de hidrogênio.

### 5.1.2 Nitrogênio

Para o nitrogênio, os desvios foram consideravelmente menores, em comparação com o hidrogênio. Em todos os testes, o modelo modificado foi o mais eficiente em prever a fração de nitrogênio, conforme mostra o Gráfico 2. De modo geral, a quantidade de  $N_2$  produzido é adequadamente prevista pelos modelos.



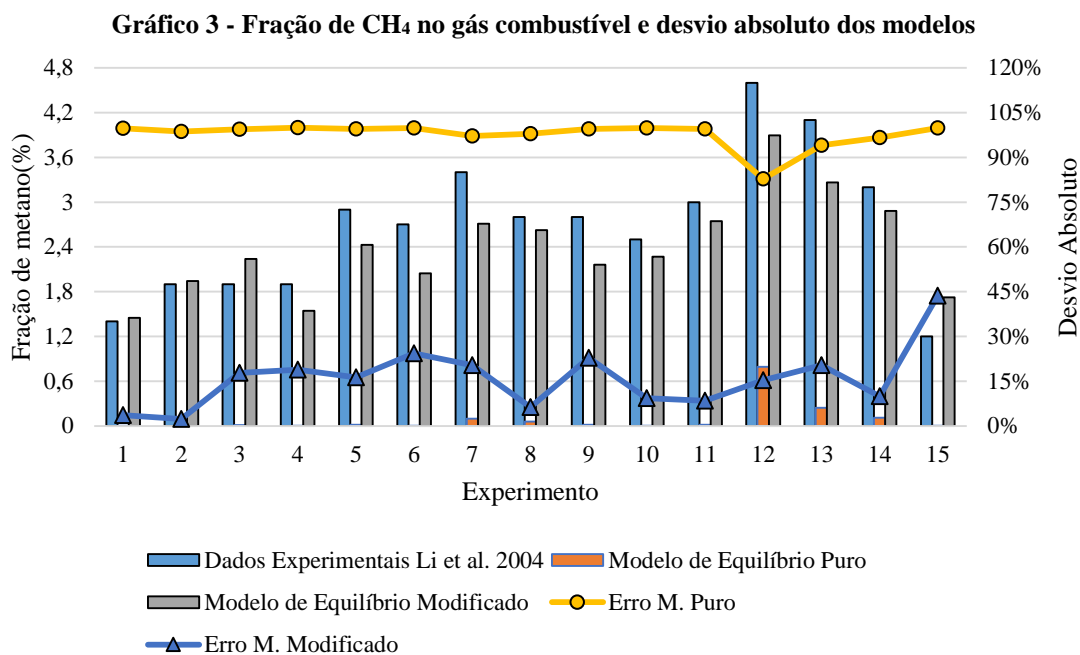
A razoável qualidade das previsões, no que se refere ao  $N_2$ , se deve principalmente ao fato deste ser o único dos componentes considerados durante a elaboração dos modelos que

apresenta nitrogênio em sua composição. Assumiu-se que todos os átomos deste elemento que entram no sistema se destinam unicamente à formação de nitrogênio gasoso. Isso faz com que a vazão molar de  $N_2$  que sai do sistema, para uma dada condição de operação, seja a mesma, independente do modelo utilizado na previsão. Entretanto, o mesmo não ocorre com a fração de  $N_2$  no gás produzido, que muda de um modelo para o outro, em função das vazões dos outros compostos que saem do reator. A diferença entre os valores previstos e os valores reais, portanto, se deve principalmente à variação na quantidade estimada dos demais compostos, o que afeta o cálculo da fração de  $N_2$  no produto. A produção elevada de hidrogênio, segundo estimativas das simulações, torna a participação do  $N_2$  na composição do gás produto reduzida, fazendo com que as previsões sejam sempre inferiores ao valor real. O modelo modificado favorece a formação de metano em detrimento do  $H_2$ , o que contribui para diminuir o número total de mols que compõem a mistura gasosa, já que para formação de uma molécula de  $CH_4$  são necessárias duas de  $H_2$ . Isso justifica teores mais elevados de  $N_2$ , segundo o modelo modificado, em comparação com o modelo puro. Apesar de não ter sido considerado como critério de validação, espera-se que o  $H_2S$  apresente comportamento semelhante ao do  $N_2$  nas simulações.

### 5.1.3 Metano

A produção de metano é um dos principais critérios de diferenciação entre o modelo de equilíbrio puro e o modelo de equilíbrio modificado. Considerando-se apenas o equilíbrio termodinâmico do sistema, a quantidade de  $CH_4$  obtida seria muito inferior aos resultados experimentais. Isso indica que as suposições feitas durante a elaboração desse modelo não são adequadas para descrever os fenômenos que ocorrem durante a gaseificação para a produção de metano.

Segundo Li et al. (2004), o craqueamento incompleto de produtos da pirólise, como o  $CH_4$ , é um fenômeno presente em processos reais de gaseificação e que seria responsável por produzir a maior parte do metano presente no gás combustível. O fator  $\beta_{C,2}$  foi empregado no modelo modificado com o objetivo tornar as previsões mais próximas da realidade, ao considerar a produção de metano pela pirólise da biomassa. Essa adaptação tornou o modelo modificado muito mais eficiente na previsão da fração de metano no produto gasoso, como mostra a comparação entre os desvios absolutos dos dois modelos (Figura 3).



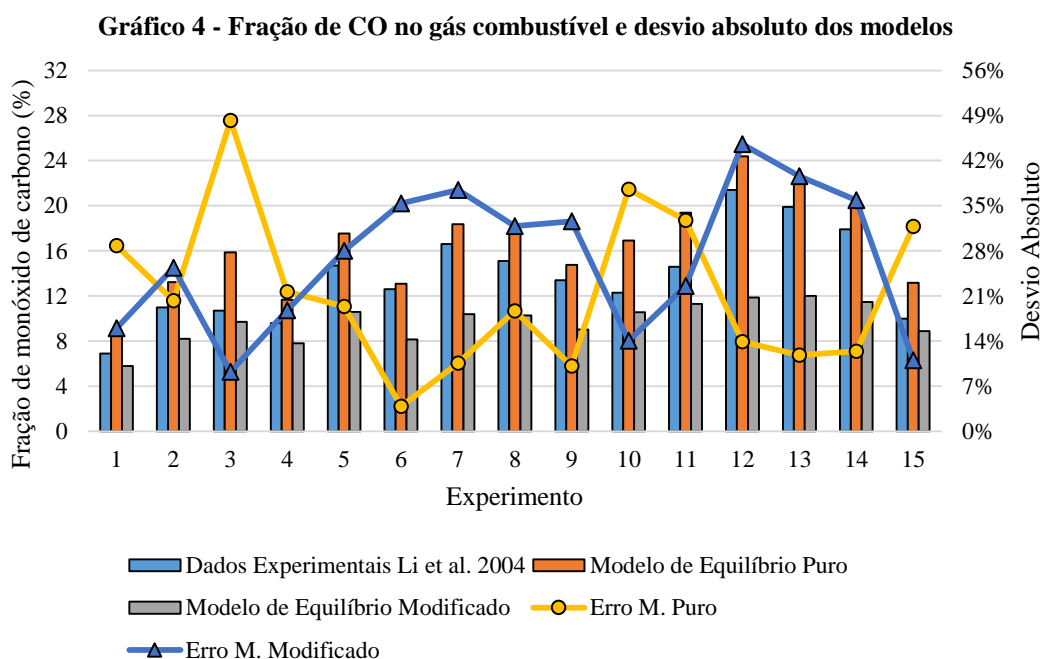
**Fonte: Dados experimentais: Li et al (2004); Dados de simulação : Autoria própria.**

O alto poder calorífico do metano, assim como de outras espécies combustíveis produzidas, faz com que a correção da fração desse composto na mistura gasosa seja de fundamental importância para qualidade do modelo. Isso tudo em decorrência da relevância que o poder calorífico tem avaliação do processo de gaseificação, uma vez que a principal finalidade do produto gasoso é seu uso como combustível. Além disso, esse ajuste tem grande impacto também nas outras previsões do modelo, pois, como já foi discutido anteriormente, o consumo de uma parcela dos átomos de hidrogênio na formação do metano contribui para redução da fração de hidrogênio gasoso e, conseqüentemente, para resultados mais acurados dos outros componentes do gás.

#### 5.1.4 Monóxido e Dióxido de Carbono

Esses dois compostos apresentam íntima relação entre si no processo de gaseificação, uma vez que o aumento da produção de um acarreta a diminuição da produção do outro. Isso afeta diretamente o poder calorífico do gás, uma vez que o monóxido de carbono é um gás combustível, enquanto o dióxido não contribui para o aumento do poder calorífico do gás. Não foi possível estabelecer qual dos dois modelos foi mais eficaz na previsão da concentração desses dois compostos, tendo-se em consideração o desvio absoluto. Entretanto, com base nos resultados apresentados nas figuras 4 e 5 foi possível avaliar o comportamento de cada um dos

modelos durante a simulação. Em todos os testes, o modelo puro indicou maior produção de CO que o modelo modificado, e menor produção de CO<sub>2</sub>, em comparação com o outro modelo. Os motivos que levam o modelo a favorecer a formação de uma dessas espécies em detrimento da outra podem fornecer informações importantes a respeito do mesmo. O Gráfico 4 mostra que a fração de monóxido de carbono no gás energético é sempre superestimando segundo o modelo puro.

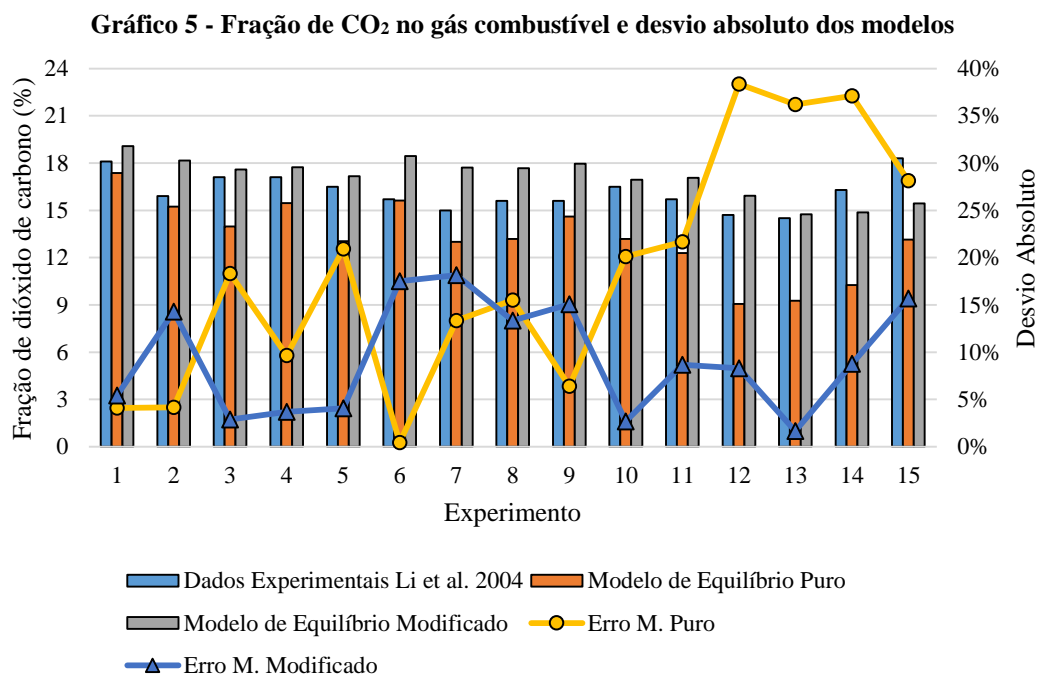


**Fonte: Dados experimentais: Li et al (2004); Dados de simulação : Autoria própria.**

Provavelmente a maior fração de CO se deve ao fato de o modelo puro não considerar nenhum efeito cinético de sistemas reais, como a conversão incompleta de carbono, que é responsável por reduzir a eficiência energética do processo. Além disso, a menor produção de metano, segundo esse modelo, faz com que haja maior disponibilidade de átomos de carbono e de energia para formação do monóxido de carbono. Isso era esperado, uma vez que o CH<sub>4</sub> apresenta elevada entalpia de formação em comparação com os outros compostos presentes no equilíbrio, consumindo uma parcela considerável de energia em sua formação. Com a menor produção de metano, espécies com alto poder calorífico, como o CO, têm sua formação favorecida. Já no modelo modificado, a maior produção de CH<sub>4</sub> é responsável por reduzir a disponibilidade de energia para formação de CO, favorecendo a formação do CO<sub>2</sub>.

A produção de dióxido de carbono, segundo o modelo puro foi, na maioria dos casos, bastante inferior aos resultados dos experimentos. As previsões do modelo modificado para

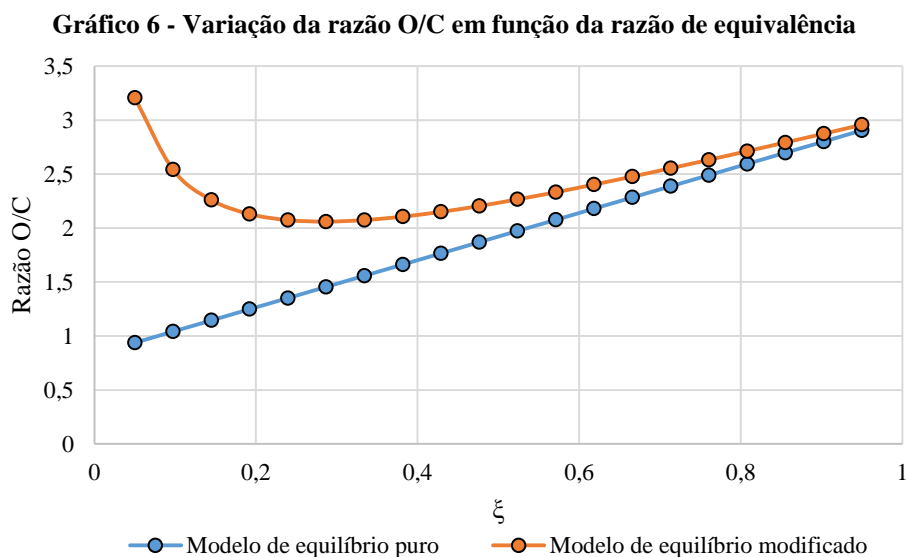
esse composto, por sua vez, em quase todos os testes, superaram os valores reais. A simulação evidenciou a diferença entre as estimativas dos dois modelos, como mostra o Gráfico 5.



**Fonte: Dados experimentais: Li et al (2004); Dados de simulação : Autoria própria.**

Dois fatores principais, presentes no modelo modificado, justificam o comportamento observado. O primeiro resulta do fato de o dióxido de carbono ser formado predominantemente pela oxidação completa do combustível, que se trata de um processo altamente exotérmico. Isso faz com que, novamente, a menor eficiência energética decorrente da consideração da não conversão de carbono e da maior produção de metano, segundo o modelo modificado, favoreçam a produção desse composto menos energético em detrimento do CO. O segundo fator resulta da redução na parcela de carbono que participa do equilíbrio, dado que uma parte desse elemento que entra no reator permanece como carbono não convertido ou metano não craqueado. Essa condição torna a relação oxigênio/carbono presente no equilíbrio, em certos valores de razão de equivalência, superior no modelo modificado, em comparação com o modelo de equilíbrio puro. Para um dado combustível, uma vez calculada a razão estequiométrica ar/combustível, esta é invariável, e a partir dela é determinada a razão de equivalência ( $\xi$ ). Por isso, a quantidade de ar que entra no reator para um mesmo valor de  $\xi$  nos dois modelos é a mesma, o que muda é a disponibilidade de carbono no equilíbrio, que altera o valor da razão O/C. Gráfico 6 mostra a variação na razão oxigênio/carbono com o aumento da razão de equivalência, em um processo de gaseificação de serragem a 1100K, segundo os

modelos puro e modificado. Enquanto a proporção de oxigênio no equilíbrio só aumenta, segundo o modelo puro, ela apresenta um comportamento inicialmente decrescente e posteriormente crescente, segundo o modelo modificado.



**Fonte: Autoria própria.**

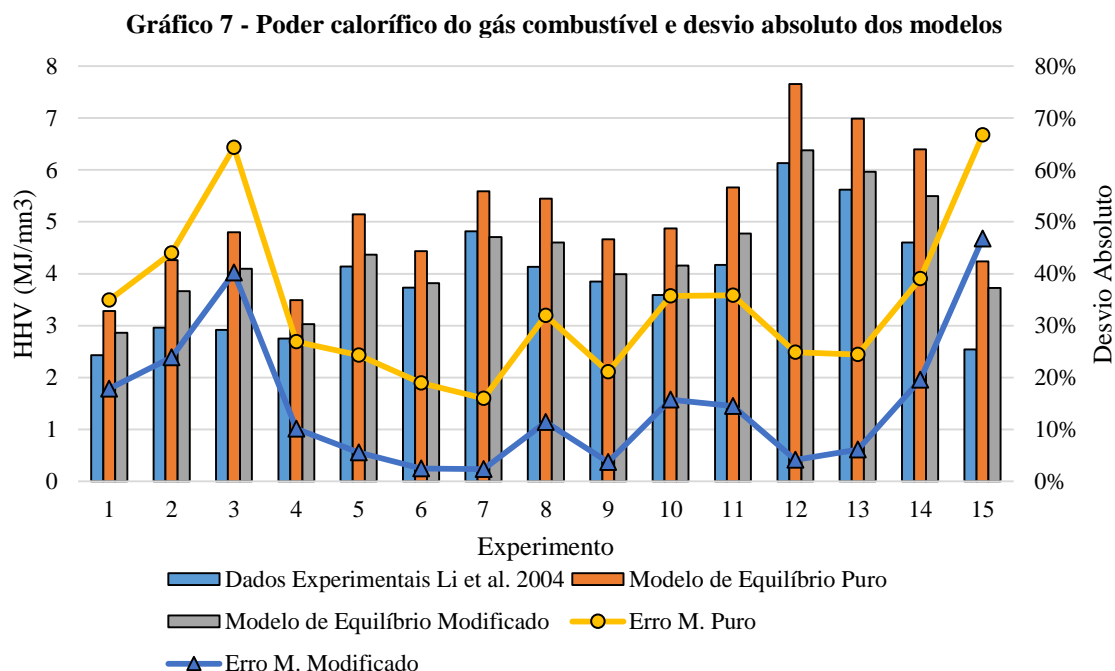
O dióxido de carbono, por ser resultante da oxidação completa, é fortemente influenciado pela concentração do agente oxidante no equilíbrio, sendo sua formação favorecida pelo aumento na razão O/C. A discrepância entre os valores assumidos por essa razão, em um mesmo valor de  $\xi$  contribui para aumentar a diferença entre a fração de  $\text{CO}_2$  prevista por cada um dos modelos.

### 5.1.5 Poder Calorífico

O poder calorífico é um parâmetro importante na determinação da qualidade do gás obtido por gaseificação, bem como para avaliar a eficiência do processo. Em todas as previsões do modelo puro, o poder calorífico apresentou valores maiores que os valores reais, como mostra o Gráfico 7. Isso era esperado, uma vez que não são consideradas as limitações cinéticas e de transferência de massa de processos reais e nem as perdas do processo, que acarretariam na diminuição da energia armazenada no produto gasoso. A não conversão de carbono, que se verifica em processos reais, é responsável por uma grande parte das perdas energéticas, uma vez que uma quantidade considerável de energia inicialmente presente no combustível deixa de ser liberada. As previsões desse modelo indicaram frações de compostos inertes, como  $\text{N}_2$  e



CO<sub>2</sub>, abaixo do que se encontra na realidade, assim como frações de compostos combustíveis, principalmente H<sub>2</sub>, acima do esperado. Isso contribuiu para aumentar a densidade energética do gás, segundo o modelo.



**Fonte: Dados experimentais: Li et al (2004); Dados de simulação : Autoria própria.**

O modelo de equilíbrio modificado, por sua vez, ao considerar a fração de carbono não convertido, reduz a disponibilidade de energia para o sistema, diminuindo o poder calorífico do produto. Isso torna os valores do poder calorífico previstos razoavelmente próximos dos valores reais. Em todas as simulações realizadas, o modelo modificado apresentou melhor desempenho nas previsões, sendo que em alguns casos seu resultado foi bem próximo do valor real.

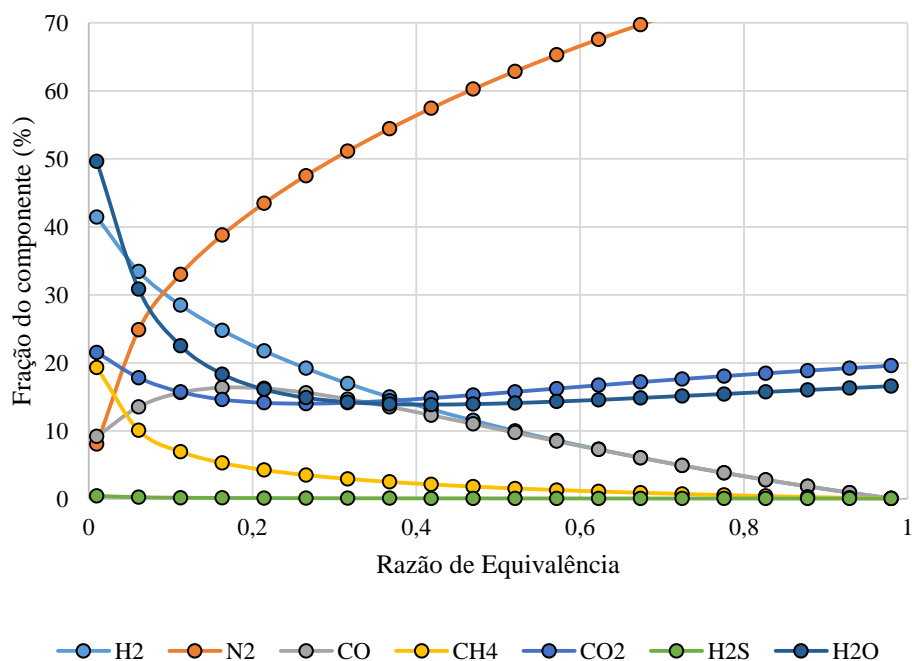
### 5.1.6 Avaliação dos Modelos Alotérmicos

A partir da análise dos resultados anteriores, concluiu-se que o melhor modelo para realização das simulações pretendidas é o modelo de equilíbrio modificado. Na maioria dos itens analisados (frações de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e poder calorífico), o modelo escolhido apresentou desvios absolutos menores, tornando-o mais eficaz nas previsões. Para os as frações de CO e CO<sub>2</sub>, não foi possível utilizar o desvio como parâmetro de comparação, uma vez que não há uma relação clara quanto ao modelo que apresenta menores erros. É válido destacar que o poder calorífico foi fator fundamental para escolha feita, uma vez que um dos objetivos deste trabalho

é avaliar a eficiência energética do processo de gaseificação. O modelo modificado mostrou bons resultados durante a simulação, sendo que em alguns testes apresentou resultados bastante próximos. O modelo selecionado também se mostra mais aprimorado por considerar as limitações do processo de gaseificação relacionadas à transferência de massa e à cinética das reações, buscando incorporar fatores importantes presentes em processos reais, como a não conversão do carbono e a presença de produtos da pirólise não craqueados no gás energético.

Feita a escolha do modelo mais apropriado, simulou-se o processo de gaseificação alotérmica, a uma temperatura de 1100K, desprezando-se a umidade do ar e sem a alimentação de vapor no sistema, variando-se a razão de equivalência de valores bem próximos de zero e seguindo até valores próximos de um. A biomassa empregada foi serragem, com composição média descrita anteriormente na metodologia. A variação na fração de cada uma das espécies se encontra representada no Gráfico 8. Esse teste foi realizado com o intuito de avaliar o comportamento do modelo de forma mais abrangente.

**Gráfico 8 - Variação na composição do gás produzido em função da razão de equivalência segundo modelo modificado.**



**Fonte: Autoria própria.**

A observação do gráfico evidencia a resposta esperada do processo ao crescimento da razão de equivalência. Esta resposta consiste no aumento dos produtos da combustão e no consumo dos produtos energéticos, como metano, hidrogênio e monóxido de carbono, com o aumento de  $\xi$ . Em valores próximos a um, praticamente não existem mais produtos da oxidação parcial. Outro comportamento esperado é a obtenção de maiores frações de nitrogênio em

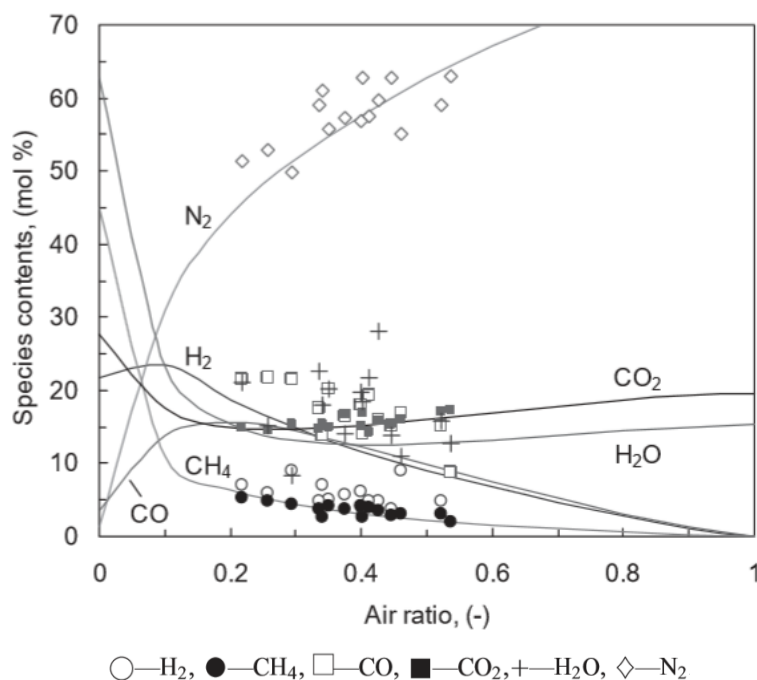
valores mais elevados de  $\xi$ , fato resultante do aumento proporcional do ar alimentado. A grande quantidade de  $N_2$  presente no gás produzido é característica dos processos de gaseificação que empregam ar como agente oxidante. A fração de  $H_2S$  no sistema foi bastante reduzida em todas as razões de equivalência, consequência do baixo teor de enxofre no combustível, algo típico de biomassas.

Em valores de  $\xi$  intermediários, comumente empregados em processos de gaseificação, é possível detectar maiores frações de produtos energéticos, como  $CO$ ,  $CH_4$  e  $H_2$ , que são desejáveis no gás combustível. Essa faixa, entre 0,2 e 0,5 corresponde à região de maior interesse para o processo de gaseificação na prática.

Em valores menores de razão de equivalência, o modelo passou a apresentar previsões que se distanciam do que é esperado em condições reais. Frações pequenas de nitrogênio contribuem para aumentar a participação das outras substâncias na composição do gás, fazendo com que todas tenham valores elevados. A água é encontrada em grande quantidade principalmente pela entrada de  $H_2O$  no sistema na forma de umidade do combustível, que proporcionalmente, se encontra em maior quantidade do que no ar. A fração de metano também aumenta, entre outros fatores, pela maximização do fato  $\beta_{C,2}$  em valores menores de  $\xi$ . Esse comportamento da composição do gás não corresponde à realidade. Em valores muito baixos de razão de equivalência, os fenômenos relacionados à pirólise predominam, o que leva à existência de outros produtos no sistema, principalmente alcatrão. O modelo não estequiométrico, porém, se restringe a apresentar a composição em função dos componentes que supostamente estariam presentes no sistema, segundo considerações feitas durante sua elaboração. Isso leva a erros nas previsões, forçando o sistema a indicar a presença de compostos que provavelmente não seriam encontrados no produto gasoso em tais condições em um sistema real.

Li et al. (2004) também apresenta uma simulação feita a 1100K, empregando-se serragem e variando-se a razão de equivalência na faixa de zero a um. Os resultados obtidos se encontram na Figura 7, que mostra os resultados experimentais representados por pontos e resultados da simulação representado pelas linhas. As frações diferentes às da água se encontram em base seca.

**Figura 7 - Variação na composição do gás produzido em função da razão de equivalência segundo modelo modificado desenvolvido por Li et al (2004).**



Fonte: Li et al (2004).

Comparando-se os dois gráficos, é possível verificar que o modelo desenvolvido no presente trabalho apresenta resultados satisfatoriamente próximos aos apresentados pela simulação de Li et al. (2004), principalmente na faixa de razão de equivalência de interesse e em valores maiores. Os maiores desvios entre as duas previsões se encontram nas razões de equivalência menores. Isso, porém, não é de relevância para os objetivos pretendidos, principalmente pelo fato de valores de  $\xi$  menores que 0,2 não serem comumente empregados em processos reais de gaseificação. Nesse intervalo de razão de equivalência, predomina a pirólise, além do fato de o processo não ser energeticamente sustentável, devido à pequena oxidação do combustível. Isso é um inconveniente, principalmente em gaseificadores maiores, que envolvem grande consumo energético, tornando o estudo da gaseificação nessas condições sem aplicação prática. No gráfico apresentado por Li et al (2004), os autores comparam os resultados da simulação com os experimentos. Entretanto, essa comparação não pode ser feita diretamente, uma vez que a simulação realizada está relacionada a uma condição específica de operação, enquanto que os testes são conduzidos em condições variadas.

Para os experimentos realizados, as correlações empíricas de correção apresentaram resultados positivos, aproximando as previsões dos valores reais. Entretanto, é válido destacar que elas estão ajustadas às condições empregadas nos testes, e podem não ser adequadas para prever o comportamento de processos de gaseificação conduzidos de maneira diferente,

empregando outro tipo de biomassa, por exemplo. Outra condição que pode não ser englobada pelas equações é o efeito da temperatura na conversão de carbono e na produção de metano. Os fatores  $\beta_C$  e  $\beta_H$  são determinados a partir da razão de equivalência. Isso faz com que diferentes processos de gaseificação que empregam a mesma relação ar/combustível, mas que ocorrem em temperaturas diferentes, apresentem a mesma conversão de carbono, o que na realidade não ocorre, dada a importância da temperatura para as conversões que se processam no reator.

## 5.2 VALIDAÇÃO DO MODELO AUTOTÉRMICO

Conforme descrito na metodologia, o modelo autotérmico foi validado a partir de resultados experimentais obtidos por Karmakar et al. (2013), cujo trabalho trata da gaseificação autotérmica de casca de arroz em leito fluidizado borbulhante.

### 5.2.1 Teste de Gaseificação de Casca de Arroz

A simulação foi realizada empregando-se como biomassa a casca de arroz, com composição descrita na Tabela 8, sem a adição de vapor e com a mesma razão de equivalência descrita pelo artigo.

**Tabela 8 - Características da casca de arroz utilizada nos testes**

<b>Combustível</b>	<b>Unidade</b>	<b>Casca de arroz</b>
<b>Carbono</b>	kg/kg	0,3843
<b>Hidrogênio</b>	kg/kg	0,0297
<b>Oxigênio</b>	kg/kg	0,3636
<b>Nitrogênio</b>	kg/kg	0,0049
<b>Enxofre</b>	kg/kg	0,0007
<b>Cinza</b>	kg/kg	0,2168
<b>Umidade</b>	%	9,95
<b>HHV</b>	MJ/kg	15,68

Fonte: Karmakar et al. (2013)

A temperatura foi calculada pelo modelo a partir do balanço de energia. Nos experimentos realizados (Karmakar et al., 2013), foram anotadas as temperaturas intermediárias do leito até que este atingisse o valor máximo de temperatura para um dado valor de  $\xi$ . Para

comparação, foi usado como parâmetro os resultados obtidos na condição de temperatura máxima. Os valores de  $\xi$  utilizados na simulação foram 0,25, 0,35 e 0,45.

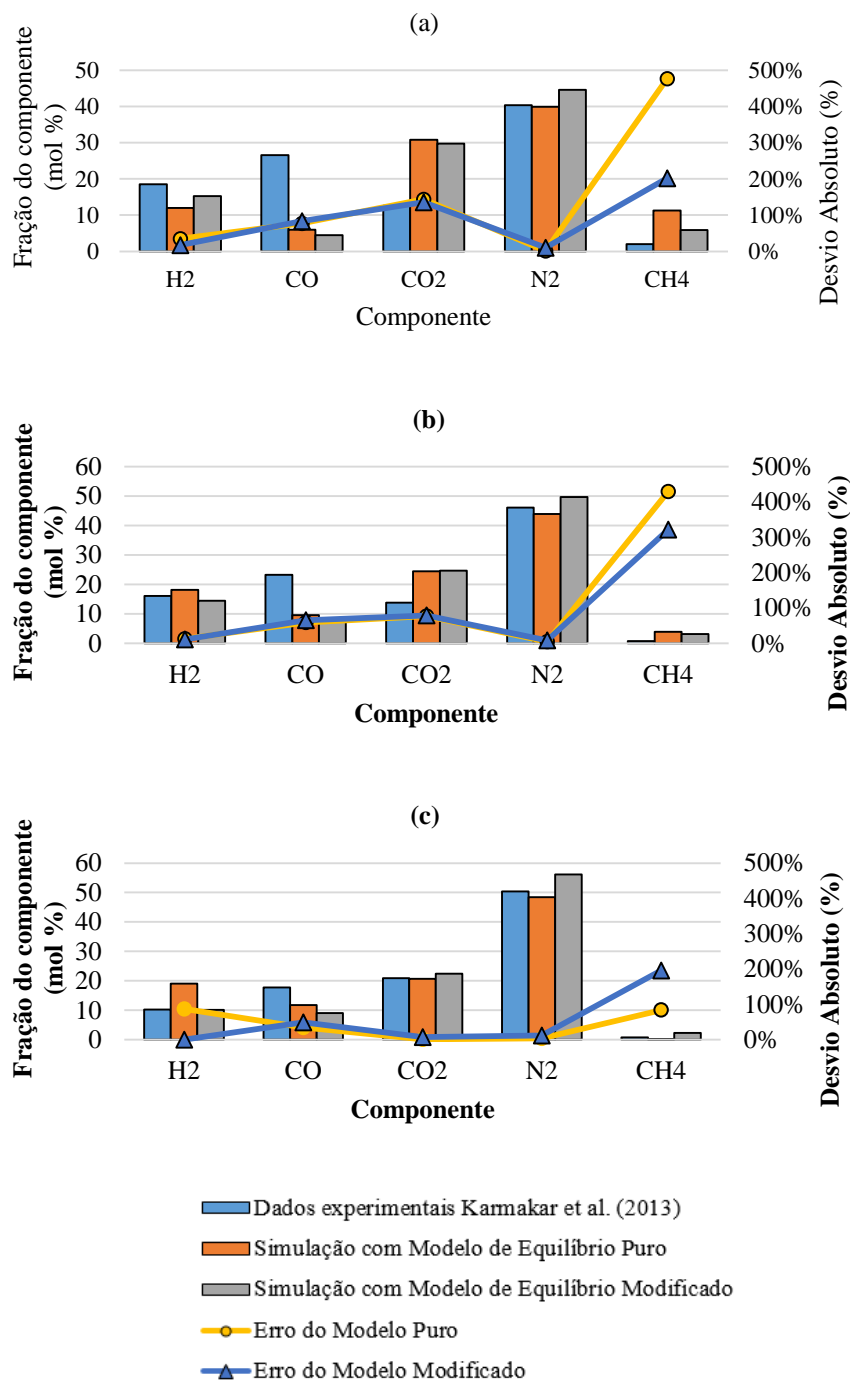
#### 5.2.1.1 Composição do gás combustível

A composição do gás foi analisada a partir das frações de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  e  $CH_4$ . Foram comparados a concentração de cada um desses compostos e o desvio absoluto de cada modelo, conforme apresentado no Gráfico 9. Nos três testes, os maiores desvios foram encontrados na previsão da concentração de monóxido de carbono (entre 34 e 78%, para modelo puro e 49 e 83% para o modificado), dióxido de carbono (entre 1 e 144% para o puro e 7 e 136% para o modificado), e, principalmente, de metano (entre 83 e 477% para o puro e 196 e 322% para o modificado).

De modo geral, pode-se perceber a melhora na qualidade das previsões com o aumento da razão de equivalência. A fração de hidrogênio foi satisfatoriamente prevista em todos os testes do modelo modificado, principalmente na razão de equivalência 0,45, em que o erro para o modelo puro chegou a ser menor de 1%. É interessante notar que nos testes anteriores, para sistema alotérmico, a fração de  $H_2$  apresentou os maiores desvios, sendo que agora se verifica o contrário. O modelo puro, porém, apresentou um desvio considerável na previsão da fração de hidrogênio em  $\xi=0,45$ . A fração de nitrogênio prevista também apresentou resultados próximos aos reais. É possível observar no Gráfico 9 a redução do desvio associado ao dióxido de carbono em valores maiores de  $\xi$ .

Os desvios relacionados ao metano apresentaram uma resposta bastante interessante ao aumento da razão de equivalência. Tanto para o modelo puro quanto para o modificado, o crescimento do valor de  $\xi$  acarretou a redução no desvio absoluto, entretanto, com o aumento da razão de equivalência, o modelo puro se tornou superior ao modelo modificado para previsão da fração de metano no gás combustível. O que se verifica é a previsão superestimada da produção de  $CH_4$  pelos dois modelos. Ao menos, a tendência para concentração desse composto, que diminui com o aumento da proporção de ar no sistema, foi acompanhado pelos dois modelos. A produção elevada de metano, segundo os modelos é a provável causa dos erros apresentados nas previsões de monóxido e dióxido de carbono, já que esses três compostos disputam pelos átomos de carbono no equilíbrio. Além disso, nessa situação, o consumo de energia do sistema pelo metano durante sua formação reduz a produção de  $CO$ , um composto também energético, favorecendo, como consequência, a formação de  $CO_2$ .

**Gráfico 9 - Composição do gás energético produzido nos testes com casca de arroz. (a)  $\xi=0,25$ ; (b)  $\xi=0,35$ ; (c)  $\xi=0,45$ .**



**Fonte: Dados experimentais: Karmakar et al. (2013); resultados de simulação: autoria própria.**

É preciso observar que as correlações empíricas desenvolvidas por Li et al. (2004) para correção da fração de metano não são adequadas para descrever os fenômenos que ocorrem no sistema estudado. Isso pode ser devido a vários motivos. Um deles é que o reator empregado nos testes com arroz não é o mesmo utilizado nos experimentos que serviram como base para o desenvolvimento das equações de correção.

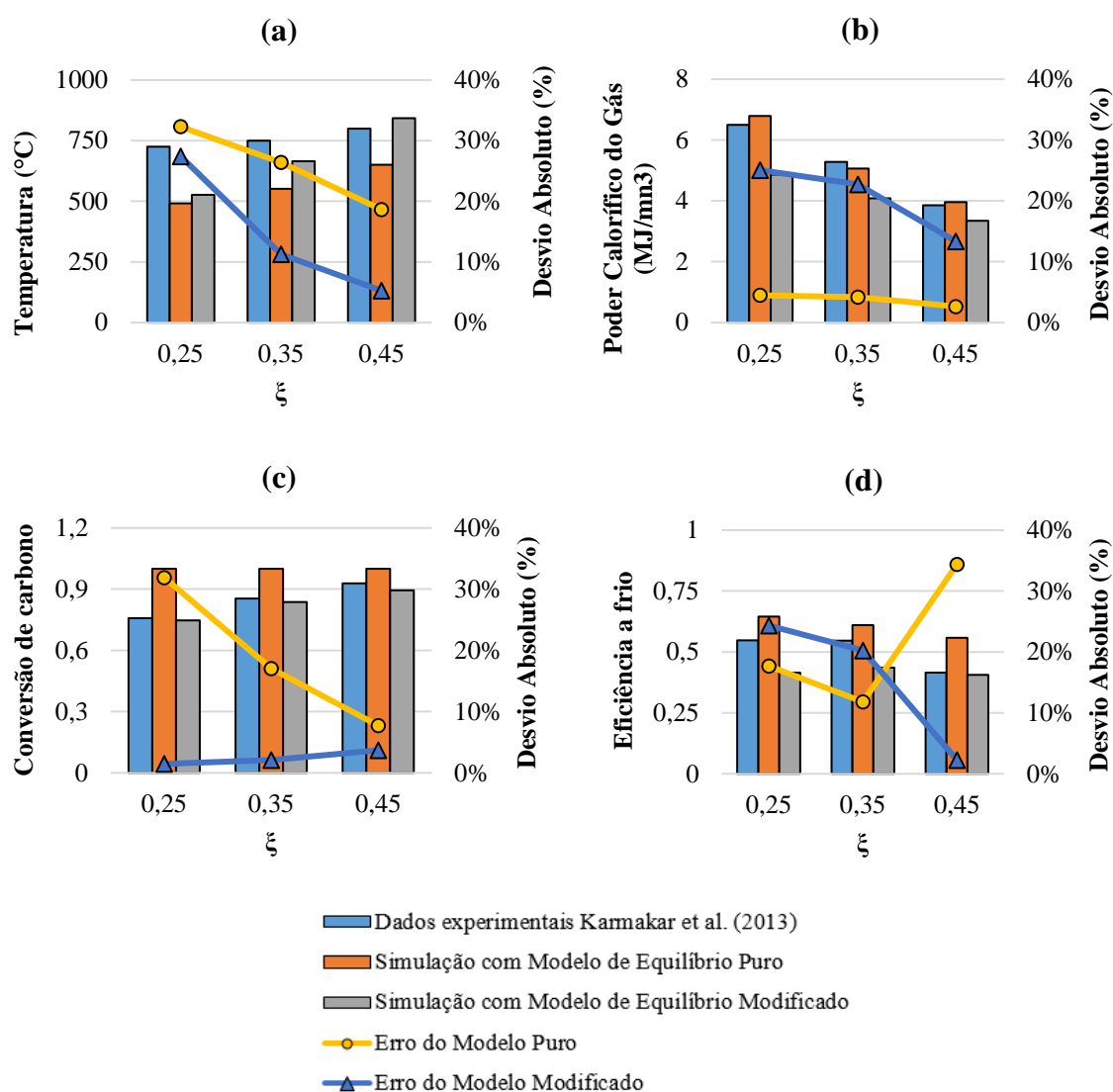
Outra questão é a diferença entre as biomassas gaseificadas, principalmente no que se refere ao maior teor de cinzas e menor poder calorífico encontrado na casca de arroz. Tem-se ainda um terceiro motivo bastante significativo que é a diferença na disponibilidade de energia para os processos. Segundo Li et al. (2004), uma parcela considerável do metano seria proveniente da pirólise, sendo que este composto sairia do reator sem ser degradado e, portanto, sem participar do equilíbrio. A pirólise é um fenômeno que ocorre na ausência de oxigênio e em condições de elevada temperatura, e que por isso demanda uma grande quantidade de energia para ocorrer. No processo alotérmico, uma vez que o fornecimento de energia provém de uma fonte externa, há grande disponibilidade energética para pirólise. No processo autotérmico, porém, a disponibilidade de energia é menor, uma vez que ela se origina da oxidação de uma parcela do combustível. Provavelmente, o que se verificou nos experimentos com casca de arroz foi o favorecimento da formação de monóxido de carbono e dióxido de carbono, produtos da oxidação parcial e completa, respectivamente, em detrimento do metano. Com isso, a maior parte do carbono do sistema se destinou a formação dos dois primeiros compostos, que são menos energéticos, e que, portanto, contribuem mais para elevação da temperatura do sistema que o  $\text{CH}_4$ . Neste caso fica evidente a limitação da correlação de  $\beta_{\text{C},2}$  e  $\beta_{\text{H}}$ , que além de não considerarem a temperatura para o cálculo desses fatores, ainda desprezam as variações nas condições dentro do reator.

#### 5.2.1.2 Temperatura, poder calorífico do gás, conversão de carbono e eficiência a frio

Tendo em vista a importância da temperatura do sistema para o processo de gaseificação, principalmente no caso da condição autotérmica, é importante discutir os resultados apresentados pelos modelos. O modelo puro, em todos os três testes, previu temperaturas menores do que as que realmente se verificam. Tal situação deve-se à alta produção estimada de metano, um composto combustível, cuja redução com o aumento de  $\xi$  é compensada pela maior produção de  $\text{H}_2$ , um composto que também tem alta entalpia de formação. Isso leva à menor disponibilidade de energia no sistema, que poderia se destinar ao aumento da temperatura do mesmo, mas que na realidade é consumida na formação de compostos combustíveis.



**Gráfico 10 – Condições do processo de gaseificação e do gás produzido, segundo dados experimentais e de simulação. (a) Temperatura; (b) Poder Calorífico Superior do gás produzido; (c) Conversão de carbono; (d) Eficiência a frio.**



**Fonte:** Dados experimentais: Karmakar et al. (2013); resultados de simulação: autoria própria.

No caso do modelo modificado, a redução simultânea nas concentrações de  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  aumenta a disponibilidade de energia para o sistema a tal ponto que a previsão do modelo chega a superar o valor da temperatura verificado no experimento em  $\xi=0,45$ .

Quanto ao poder calorífico, conforme foi descrito, a maior quantidade de espécies combustíveis prevista pelo modelo puro faz com que este apresente um poder calorífico estimado maior em comparação com o modelo modificado e, conseqüentemente, mais próximo ao real. A causa do desvio verificado no primeiro consiste na baixa produção de  $\text{CO}$ , um dos componentes combustíveis do gás. O modelo modificado, a seu turno, prevê a formação de maior quantidade de inertes, como o  $\text{N}_2$ , e menor quantidade de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ , o que reduz significativamente o poder calorífico superior previsto por ele.

No que se refere à conversão de carbono, o modelo modificado claramente é superior ao puro em suas previsões, uma vez que este último nem considera a ocorrência de tal fenômeno. Entretanto, os resultados experimentais de Karmakar et al. (2013) em temperaturas intermediárias do leito mostraram que para uma mesma razão de equivalência a conversão de carbono pode variar em função da temperatura. Isso evidencia a necessidade de estabelecimento de uma relação de conversão de carbono que englobe não somente a razão de equivalência, mas também a temperatura de operação.

Para a eficiência a frio, o que se observa é a obtenção de maiores valores pelo modelo puro que pelo modificado. Isso era esperado como resultado das previsões dos modelos a respeito do poder calorífico superior, já que nos dois modelos a fonte de energia para o processo foi a mesma, ou seja, o poder calorífico do combustível. O modelo puro indicou a formação de um gás mais energético, e, portanto, a quantidade da energia alimentada que se destinou ao gás foi maior. O contrário, porém, se verificou com o modelo modificado, que favoreceu a formação de inertes como nitrogênio, diminuindo o poder calorífico do gás. Em tal condição, uma parcela da energia que entrou no sistema se destinou à produção de espécies que não contribuem para o aumento do poder calorífico do gás. Uma vez que a energia sensível do gás na saída não é considerada no cálculo da eficiência a frio, o aumento da temperatura do gás não acarreta aumento na eficiência do processo. Ao contrário, isso pode significar menos energia química contida no gás e conseqüente diminuição do poder calorífico e da eficiência a frio.

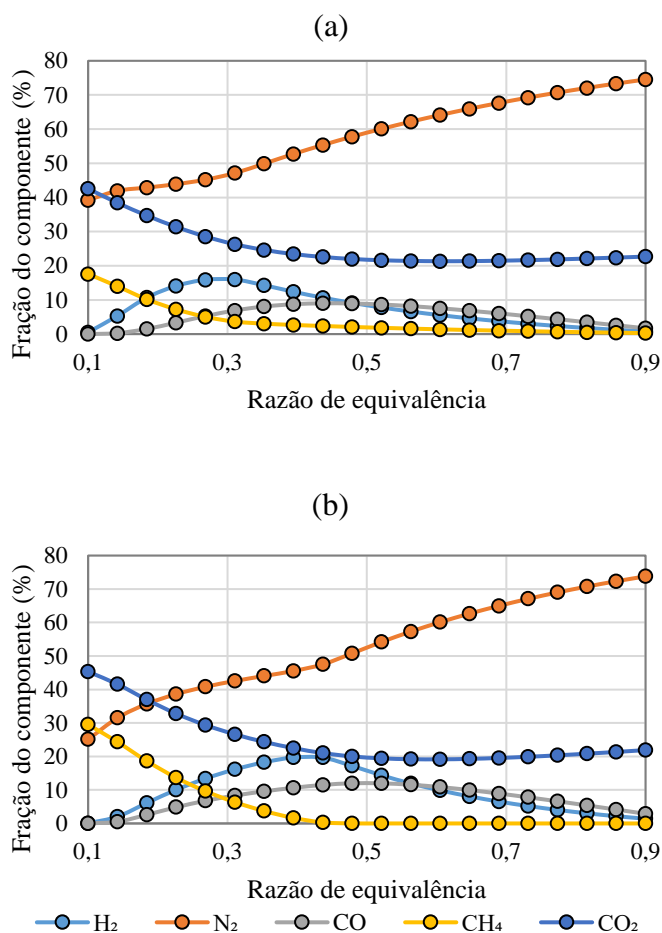
### 5.2.1.3 Avaliação dos modelos autotérmicos

Para melhor avaliar os modelos, foi feita uma simulação de gaseificação de casca de arroz, variando-se a razão de equivalência entre 0,1 e 0,9. Esses valores extremos não são empregados em processo de gaseificação reais, entretanto, optou-se por esse tipo de análise para que o comportamento do modelo pudesse ser analisado. O Gráfico 11 apresenta os resultados obtidos.

Nas condições extremas, os compostos combustíveis, com exceção do metano, apresentaram seus valores mínimos. Isso sugere certa coerência, uma vez que em valores muito baixos de  $\xi$  o sistema não é capaz de sustentar temperaturas suficientemente elevadas para produção dessas espécies e em valores muito altos de  $\xi$  a grande concentração de oxidante acarreta a queima de compostos combustíveis. Naturalmente, espera-se a ocorrência de um valor máximo em uma faixa intermediária de razão de equivalência, e isso de fato ocorre nas

previsões do modelo. Entretanto, os resultados experimentais usados na validação dos modelos indicaram que na faixa de razão de equivalência entre 0,25 e 0,45 ocorre a diminuição na concentração de CO, enquanto que o modelo puro indica o crescimento na concentração desse composto. Além disso, os valores medidos para fração desse composto foram muito maiores que os previstos na simulação de ambos os modelos. Na previsão da concentração de CO<sub>2</sub> também foram percebidos grandes erros, já que os experimentos indicaram concentrações desse composto menores que os resultados das simulações.

**Gráfico 11 - Composição do gás combustível obtido em processo autotérmico de gaseificação de casca de arroz em função da razão de equivalência. (a) Previsão do modelo modificado; (b) Previsão do modelo puro.**



**Fonte: Autoria própria.**

O comportamento da fração de metano se distanciou mais fortemente dos valores experimentais a medida que se diminui a razão de equivalência. Nessas condições, o modelo previu grandes quantidades de CH<sub>4</sub> em comparação com os valores usados como referência.

Esses desvios observados nas simulações indicam que o modelo estequiométrico apresenta limitações na previsão dos resultados do processo autotérmico de gaseificação. Mesmo as correlações empíricas não são capazes de corrigir esses erros, por não estarem ajustadas para condição de operação em questão. Os maiores erros estão relacionados ao metano, monóxido e dióxido de carbono. Essas limitações do modelo sugerem a necessidade de estudos mais aprofundados que permitam criar um modelo não-estequiométrico mais eficiente.

Apesar de nenhum dos dois modelos ser significativamente superior ao outro, no que se refere aos desvios produzidos, escolheu-se para realização dos testes posteriores o modelo modificado, por este apresentar correlações empíricas, que mesmo não sendo perfeitamente ajustadas ao processo autotérmico, melhoram algumas previsões. Além disso, em virtude dos desvios apresentados pelos modelos, torna-se difícil realizar uma comparação quantitativa dos processos. Por isso, opta-se por conduzir a comparação de maneira qualitativa, buscando-se avaliar as tendências de cada processo e compreender os fenômenos que possivelmente são responsáveis pelos comportamentos observados.

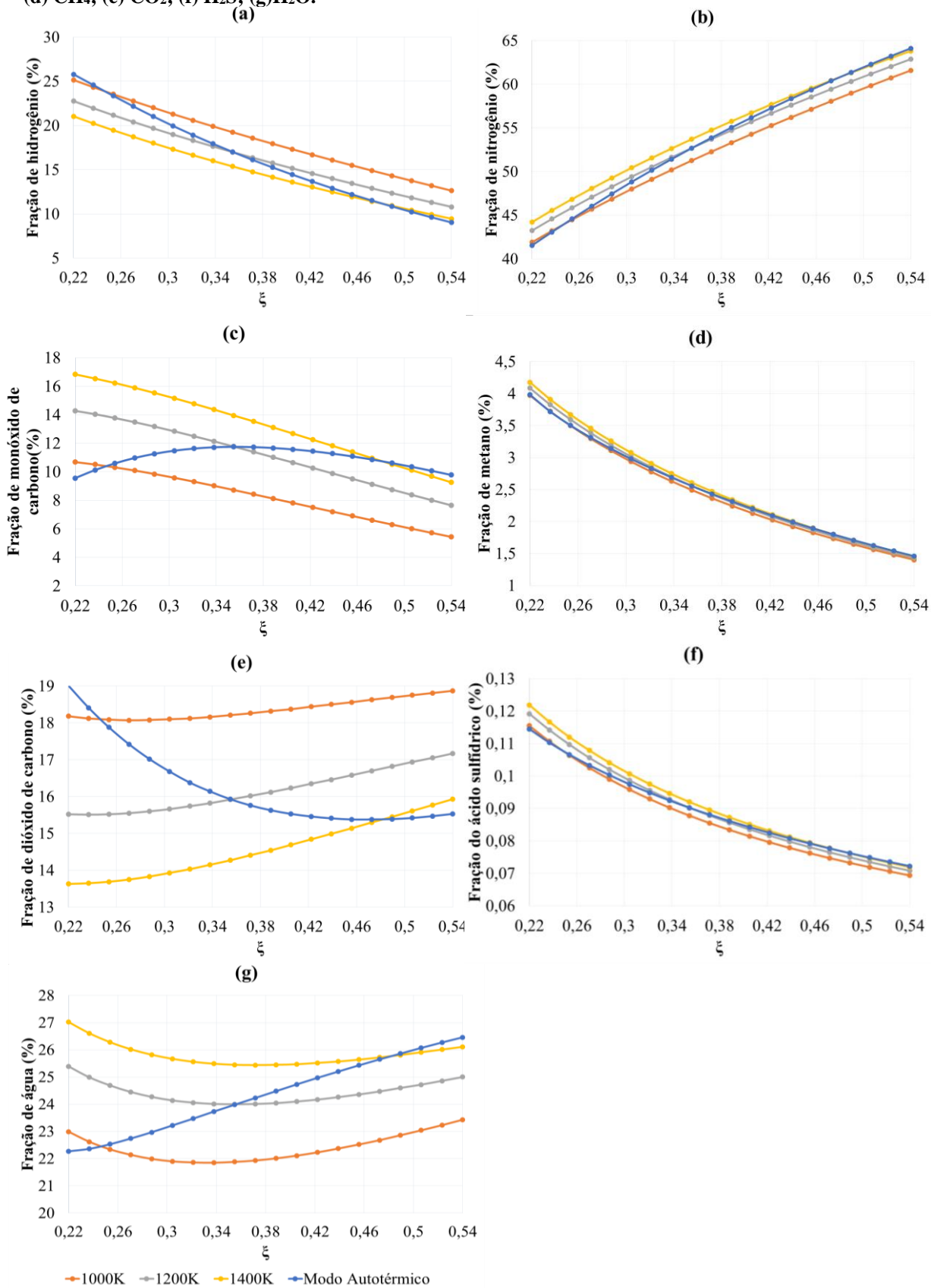
### 5.3 COMPARAÇÃO DA GASEIFICAÇÃO ALOTÉRMICA E AUTOTÉRMICA

Completada a validação, foram realizados os testes para comparação dos modos de operação autotérmico e alotérmico. Nas simulações, a razão de vapor empregada foi de 0,1 e a umidade do ar foi considerada como sendo 0,1. Foram inseridas as propriedades descritas na metodologia para serragem, casca de arroz e bagaço de cana. Assumiu-se para os três combustíveis 15% de umidade. Os resultados obtidos para serragem são apresentados nos Gráficos 12 a 15. Os principais resultados da casca de arroz e do bagaço de cana são comparados nos Gráficos 16 a 20.

#### 5.3.1 Composição do Gás Combustível

A partir da análise do Gráfico 12, é possível avaliar o efeito da razão de equivalência e da temperatura na composição do gás combustível. Para uma mesma faixa de razão de equivalência são comparados os resultados obtidos por simulação para gaseificação autotérmica e para gaseificação alotérmica em três temperaturas distintas.

Gráfico 12 - Comparação das frações de cada componente do produto gasoso, segundo simulação dos modos alotérmico e autotérmico. Biomassa: serragem. Valores em base seca, exceto água. (a) H<sub>2</sub>; (b) N<sub>2</sub>; (c) CO; (d) CH<sub>4</sub>; (e) CO<sub>2</sub>; (f) H<sub>2</sub>S; (g)H<sub>2</sub>O.



Fonte: Autoria própria.

### 5.3.1.1 Modo de operação alotérmico

Na gaseificação alotérmica, conforme esperado, com o aumento do valor de  $\xi$ , para uma dada temperatura, percebe-se a redução na concentração de espécies combustíveis ( $H_2$ ,  $CO$  e  $CH_4$ ) e o aumento de compostos não energéticos ( $CO_2$  e  $N_2$ ). Tal fato resulta da maior queima de biomassa a medida que  $\xi$  aumenta, justificando a maior fração de dióxido de carbono e a redução na participação de espécies combustíveis no produto. Paralelamente, o aumento proporcional na alimentação de ar provoca maior entrada de  $N_2$  no sistema, elevando a concentração dessa espécie no gás combustível.

No caso da água, o que se observa nessa faixa de razão de equivalência, é uma redução de sua concentração, inicialmente, seguida de um ligeiro aumento a medida que  $\xi$  aumenta. Provavelmente, esse resultado decorre de dois fenômenos principais. Em valores de razão de equivalência próximos de 0,22 uma grande massa de combustível entra no reator, introduzindo grande quantidade de água no sistema na forma de umidade presente na biomassa. À medida que  $\xi$  aumenta, a entrada de combustível é reduzida, acarretando menor concentração de água no produto. Entretanto, a menor alimentação de biomassa também ocasiona crescimento na queima do combustível, já que proporcionalmente há mais ar no sistema. Como resultado, tem-se a elevação na produção de água e dióxido de carbono. A combinação desses dois fenômenos faz com que a queda na entrada de água na forma de umidade seja compensada pela maior queima do combustível, causando o aumento na concentração  $H_2O$  no produto.

A simulação do modo alotérmico em diferentes temperaturas (1000K, 1200K e 1400K) e em valores idênticos de  $\xi$  permite avaliar os efeitos decorrentes unicamente da variação da temperatura do sistema. Observa-se que o aumento da temperatura favorece a formação de espécies combustíveis como  $CO$  e  $CH_4$ , enquanto reduz a produção de  $CO_2$ . Isso era esperado, já que a maior disponibilidade energética favorece a formação de compostos com valores mais altos de entalpia de formação. Tais espécies são bastante sensíveis à variação na temperatura. Uma medida dessa sensibilidade é dada pela variação na energia de Gibbs padrão de formação ( $\Delta G_f^\circ$ ) do monóxido de carbono e do metano, que variaram entre -200.279 kJ/kmol em 1000K e -235.279 kJ/kmol, em 1400K, e entre 19.485 kJ/kmol em 1000K e 63.261 kJ/kmol em 1400K, respectivamente. Para o dióxido de carbono essa variação do valor de  $\Delta G_f^\circ$  foi bem menor, indo de -395.845 kJ/kmol para -396.196 kJ/kmol, entre 1000 e 1400K. A produção de  $CO_2$ , segundo o que se pode apreender da equação de equilíbrio representada pela equação (20), é mais sensível à disponibilidade de oxigênio que às variações na temperatura. Entretanto, para um mesmo valor de  $\xi$ , que implica na mesma entrada de oxigênio no reator, a variação na

temperatura provocou uma alteração na fração de dióxido no gás combustível. A redução na concentração de  $\text{CO}_2$  com o aumento da temperatura, nesse caso, está mais relacionada à competição existente entre dióxido e monóxido de carbono pelos átomos de carbono e oxigênio disponíveis no reator que ao efeito do aumento da temperatura diretamente relacionado ao  $\text{CO}_2$ . Uma vez que a formação de CO é favorecida em temperaturas mais altas, a produção de  $\text{CO}_2$  se torna reduzida, em virtude do direcionamento de uma maior quantidade de átomos para composição das moléculas de CO. Esse resultado indica o favorecimento em temperaturas mais altas do sentido inverso de reação de “shift” (Equação 7), que é endotérmico. A maior concentração de água no gás produto em simulações feitas em temperaturas maiores contribui para confirmar essa hipótese, já que água e monóxido de carbono são os produtos do sentido inverso dessa reação.

No caso do hidrogênio gasoso, o aumento na temperatura resultou em menor produção dessa substância. Esse resultado está associado à maior geração de água e de metano em temperaturas mais altas, que consomem parte dos átomos de H disponíveis no sistema. Desse fato participam a reação de formação de metano (Equação 6) e, principalmente, a reação de “shift” de gás de água (Equação 7), cujo equilíbrio em temperaturas maiores é deslocado no sentido do favorecimento da formação de CO e  $\text{H}_2\text{O}$ , consumindo para isso mais  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ .

Para uma mesma razão de equivalência empregada na simulação, a produção de  $\text{N}_2$ , medida em kmol/s, é a mesma, independente da temperatura. Isso ocorre porque para o modelo essa espécie é o único destino para os átomos de nitrogênio, já que não são consideradas qualquer não conversão de nitrogênio ou a existência de outras espécies no equilíbrio, que podem estar presentes em processos reais. De modo análogo, o mesmo ocorre com a produção de  $\text{H}_2\text{S}$ , já que todo enxofre presente na biomassa se converte integralmente nesse composto, segundo o modelo indica. Desse modo, as variações nas frações desses dois compostos com a temperatura, para um dado valor de  $\xi$ , são indícios da variação na produção das demais espécies.

No caso da gaseificação autotérmica são observadas tendências semelhantes, com algumas exceções envolvendo CO e  $\text{CO}_2$ . Para compreensão dos fenômenos envolvidos nesse modo de operação é preciso considerar a ação combinada da razão de equivalência e da temperatura, o que será discutido mais adiante.

### 5.3.1.2 Modo de operação autotérmico

O processo autotérmico se caracteriza por ter como única fonte de energia o poder calorífico do combustível que está sendo gaseificado. A temperatura dentro do reator é determinada pela quantidade de energia liberada pela queima parcial desse material. Por esse motivo, o aumento na razão de equivalência provoca simultaneamente aumento na disponibilidade de agente oxidante para as reações e elevação da temperatura. Não é possível, portanto, avaliar separadamente os efeitos da razão de equivalência e da temperatura, uma vez que qualquer variação no primeiro fator provocará automaticamente uma variação no segundo. Há sempre a combinação desses dois efeitos produzindo um resultado final. O estudo sobre os efeitos desses dois fatores feito anteriormente no modo de operação alotérmico fornece uma base para compreensão dos fenômenos envolvidos na gaseificação autotérmica.

Para a maioria dos componentes, as tendências observadas anteriormente no modo alotérmico são válidas, diferindo apenas pelo fato de que a combinação dos efeitos da temperatura e da razão de equivalência pode ocasionar respostas mais sutis ou mais acentuadas ao aumento de  $\xi$ . A água, por exemplo, tem sua formação favorecida tanto pelo aumento da razão ar/combustível quanto pelo aumento da temperatura. Uma vez no processo autotérmico a temperatura cresce juntamente com a razão de equivalência, o aumento no valor de  $\xi$  leva a um crescimento na concentração de  $H_2O$  muito mais intenso do que aquele verificado no processo alotérmico, em virtude da soma dos efeitos da temperatura e da razão de equivalência. O metano, por outro lado, cuja produção reduz com o aumento da razão de equivalência e aumenta em temperaturas mais altas, apresenta um decréscimo mais suave no processo alotérmico, pois o efeito da maior alimentação de ar é atenuado pelo aumento da temperatura.

A grande diferença nas previsões do modelo autotérmico se refere às frações de monóxido e dióxido de carbono. Para o dióxido de carbono, enquanto o esperado seria o aumento de sua concentração com o aumento da razão de equivalência, o que se obtém como resultado é a diminuição na fração desse composto. No caso do monóxido, o gráfico da concentração desse composto em função da razão ar/combustível apresenta um valor máximo para concentração em valor de  $\xi$  próximo a 0,37. Avaliando as previsões referentes ao monóxido, o que se percebe é que, na combinação dos efeitos da razão de equivalência e da temperatura, prevaleceu inicialmente o efeito da temperatura. Isso, de certo modo, já era esperado, em virtude da influência que a temperatura tem na formação desse composto. Entretanto, em valores maiores de  $\xi$ , a razão de equivalência começa a predominar, já que nessas condições aumenta a oxidação do combustível. Conforme discutido anteriormente, há

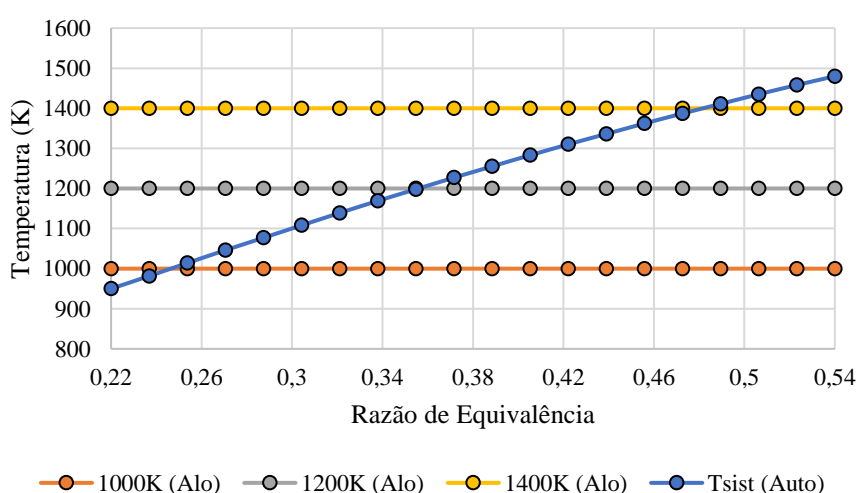


grande relação entre a formação de CO e de CO<sub>2</sub>, e, portanto, o comportamento da concentração do primeiro pode ser responsável pelas respostas apresentadas pela concentração do segundo. Na teoria, é esperado que durante a gaseificação autotérmica compostos combustíveis apresentem um máximo para sua concentração em um valor de razão de equivalência em que tanto a quantidade de oxidante e a temperatura são favoráveis à sua formação. Fora dessas condições, ou a temperatura é insuficiente para garantir sua produção ou a concentração de oxigênio é tão alta que leva à oxidação desses compostos. O problema, no entanto, é saber se a ocorrência desse valor máximo ocorre dentro da faixa de razão de equivalência simulada, ou se essa previsão decorre de alguma limitação do modelo, conforme discutido durante a validação.

### 5.3.1.3 Comparação dos modos de operação

Observando o Gráfico 12, é possível notar que em certos valores de razão de equivalência a curva referente ao modo autotérmico de operação intercepta as curvas do modo alotérmico. Os valores de  $\xi$  em que isso se verifica são os mesmos para todos os componentes do gás combustível. A variação na temperatura do sistema em função da razão de equivalência para os diferentes modos de operação foi comparada, e o mesmo comportamento foi observado, conforme mostra o Gráfico 13.

**Gráfico 13 - Variação na temperatura dos processos de gaseificação da serragem em função da razão de equivalência**



**Fonte: Autoria própria.**

Isso mostra que os modos de operação alotérmico e autotérmico apresentam resultados iguais sempre que, para uma dada razão de equivalência, a temperatura é a mesma. A simulação

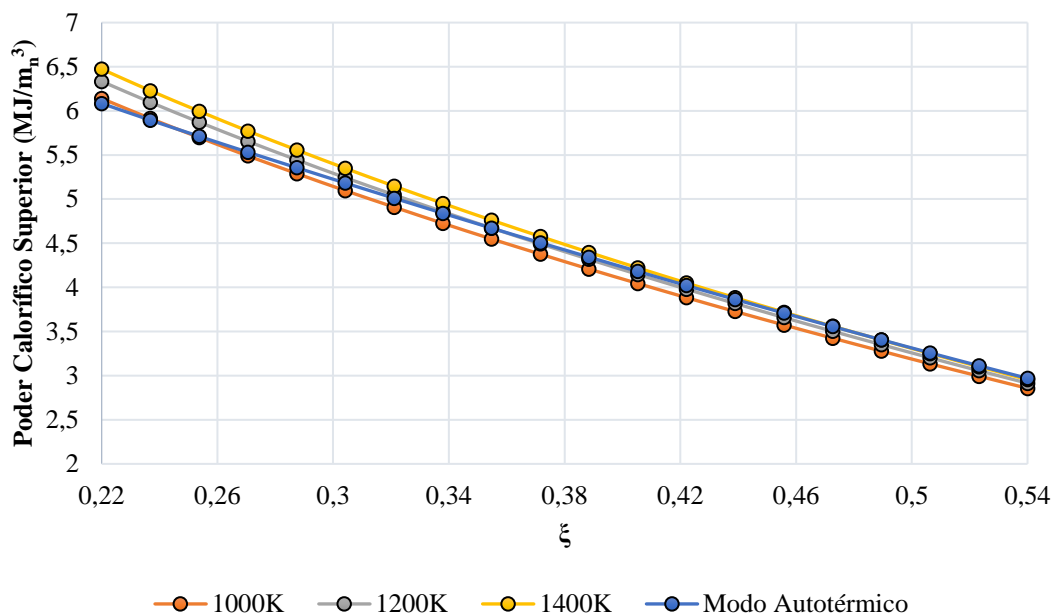
indica que, quando isso ocorre, o sistema não necessita do fornecimento de energia externa para se manter operando com aquela temperatura, e o que se tem é um processo “alotérmico” sem o fornecimento de energia, que na realidade é um processo autotérmico. Colocando isso em outras palavras, no modo de operação alotérmico o que se faz é fornecer energia para elevar a temperatura do sistema além do que a oxidação parcial do combustível pode oferecer.

Naturalmente, à medida que a razão de equivalência aumenta, a liberação de energia pela queima do combustível também se eleva, e a quantidade de energia que precisa ser ofertada para a reação a partir de uma fonte externa diminui. Isso se verifica até que se atinge uma razão de equivalência em que não é necessário fornecer energia, e nesse ponto o que se tem é o processo autotérmico simplesmente. Se a razão ar/combustível continuar a aumentar, e com ela a temperatura que é alcançada pelo processo autotérmico, caso se deseje a manter a temperatura do sistema em um dado valor, é preciso resfriar o sistema. Entretanto, em um processo de gaseificação real, não há interesse em se resfriar o sistema, pois isso significa que parte da energia da queima do combustível está sendo perdida. Portanto, esse resfriamento não é realizado na realidade. Por exemplo, no caso da gaseificação alotérmica conduzida a 1200K, há o fornecimento de calor para o reator em razões de equivalência menores que  $\xi=0,36$ , aproximadamente. Nesse valor de razão de equivalência, os processos alotérmico e autotérmico se igualam, e não é preciso fornecer calor para que o sistema se mantenha a 1200K. Em valores maiores de  $\xi$ , o sistema só se manterá à temperatura desejada se ele for resfriado.

O poder calorífico é um critério fundamental para avaliação da eficiência do processo de gaseificação, e os resultados obtidos por simulação estão representados no Gráfico 14. A tendência geral do poder calorífico é a redução de seu valor com a maior entrada de ar no reator, já que o processo se aproxima da combustão completa, cujos produtos não são mais combustíveis.

De modo semelhante ao que ocorreu com as demais propriedades, a curva de poder calorífico do modo autotérmico interceptou as curvas de gaseificação alotérmica em valores de  $\xi$  aproximadamente iguais a 0,24, 0,36 e 0,48 para as temperaturas de 1000, 1200 e 1400K, respectivamente. Enquanto houve fornecimento de calor para o sistema alotérmico, este apresentou poderes caloríficos maiores que o processo autotérmico. Esse efeito resulta da maior disponibilidade de energia e, conseqüente, maior formação de espécies combustíveis quando existe o fornecimento de energia a partir de uma fonte externa. No processo autotérmico, ao contrário, há o consumo de compostos energéticos para manutenção da temperatura do sistema.

**Gráfico 14 - Variação do poder calorífico superior do gás produzido em diferentes processos de gaseificação de serragem.**

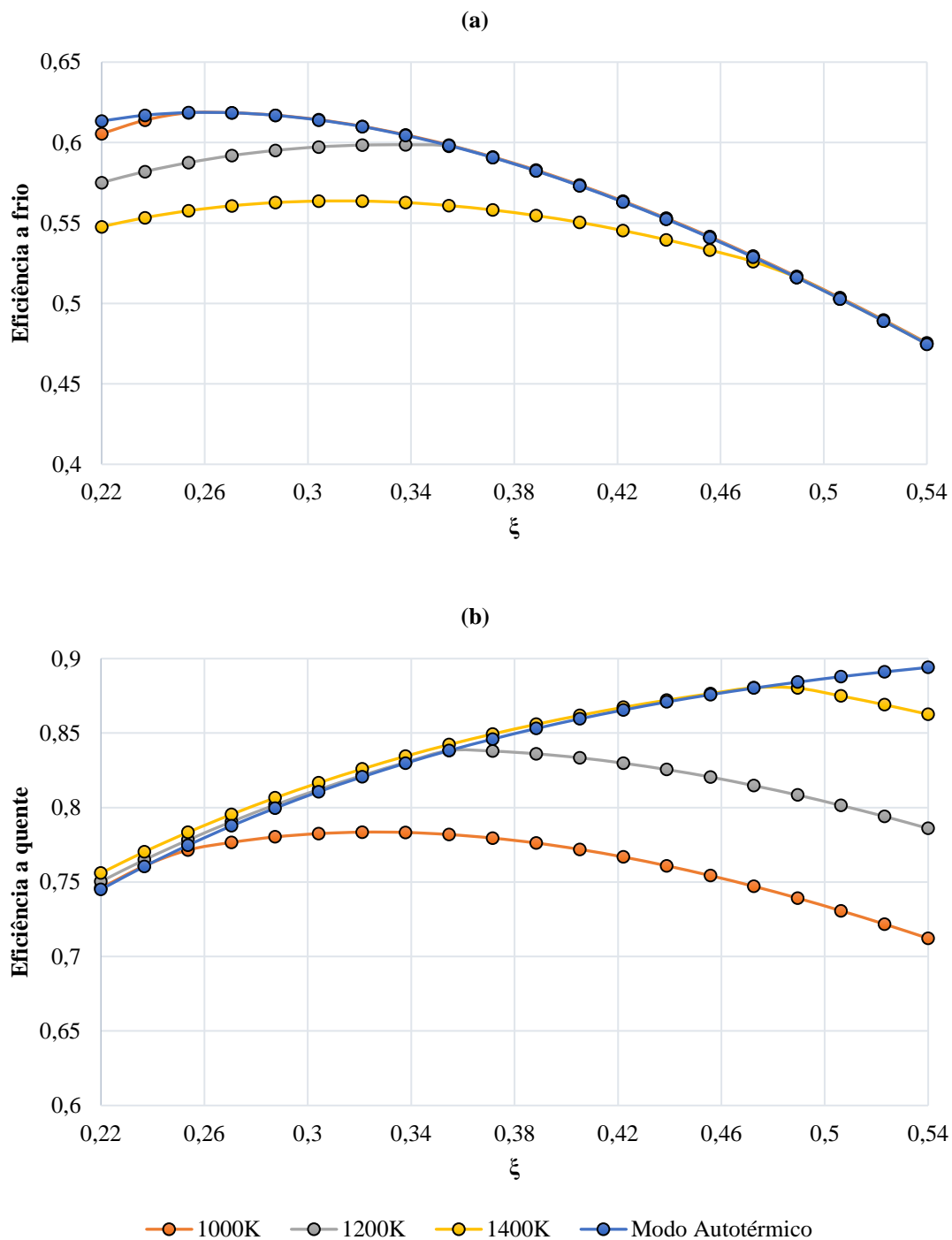


**Fonte: Autoria própria.**

A partir do ponto em que os dois modos de operação se equiparam, em valores maiores de razão de equivalência, o processo autotérmico produz um gás com maior poder calorífico, já que a temperatura continua aumentando com a maior entrada de ar, enquanto que no modo alotérmico, a temperatura supostamente estaria limitada a um único valor. O resfriamento do reator causaria uma redução drástica na eficiência da gaseificação, o que reforça a afirmativa de que processos reais de gaseificação não são realizados nessas condições.

As eficiências a frio e a quente estão representadas no Gráfico 15. A eficiência a frio considera apenas o quanto da energia introduzida no sistema é convertida em poder calorífico do gás produzido. Essa propriedade do processo apresenta um valor máximo em uma faixa de razão de equivalência intermediária, e vai reduzindo seu valor à medida que a razão de equivalência se aproxima de um, como consequência da redução do poder calorífico do produto. Era esperado que o processo autotérmico apresentasse a maior eficiência, pois apesar de produzir um gás menos energético, a quantidade de energia consumida no processo é reduzida, sendo restrita ao poder calorífico da biomassa. Para os processos alotérmicos simulados, a eficiência foi menor nas situações em que a quantidade de energia necessária para a manutenção da temperatura desejada foi maior. Por esse motivo, processos com maior temperatura apresentaram menor eficiência. A eficiência do processo autotérmico representa, portanto, o limite máximo para eficiência de um processo de gaseificação.

**Gráfico 15 - Eficiências dos diferentes processos de gaseificação. (a) Eficiência a frio; (b) Eficiência a quente.**



**Fonte: Autoria própria.**

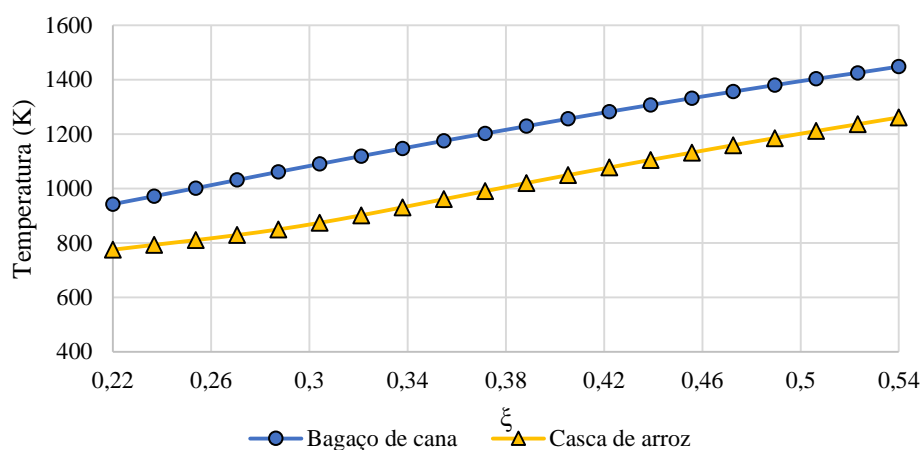
A eficiência a quente considera, além do poder calorífico superior, o calor sensível presente no gás. Desse modo, enquanto a temperatura da gaseificação alotérmica é maior que a temperatura do processo autotérmico, em uma mesma razão de equivalência, o processo alotérmico é mais eficiente, já que o gás produzido por ele, além de maior poder calorífico,

também se encontra a uma temperatura mais alta. A partir do ponto em que os processos alotérmico e autotérmico se igualam, porém, a eficiência a quente do processo alotérmico se torna menor, uma vez que o processo autotérmico passa a apresentar temperaturas maiores. Quanto menor a temperatura de gaseificação, menor a eficiência do processo alotérmico. A eficiência a quente do processo autotérmico, porém, segue aumentando, já que a temperatura do gás produzido se eleva com o aumento da razão de equivalência. Mesmo que o poder calorífico do gás diminua, em virtude da maior oxidação da biomassa e dos gases combustíveis, parte dessa energia química se converte em energia sensível do gás, provocando aumento na temperatura do mesmo.

#### 5.3.1.4 Comparação entre diferentes biomassas

Foram feitas também simulações de gaseificação de casca de arroz e bagaço de cana. A casca de arroz, entre as biomassas avaliadas, apresenta o menor poder calorífico e maior fração de cinzas. Essas diferenças afetam o processo de gaseificação reduzindo a temperatura de gaseificação, o que interfere na composição e no poder calorífico do produto. A variação da temperatura com o aumento da razão de equivalência na gaseificação de cada uma dessas biomassas está representada no Gráfico 16.

**Gráfico 16 - Temperatura do sistema durante gaseificação autotérmica de diferentes biomassas.**

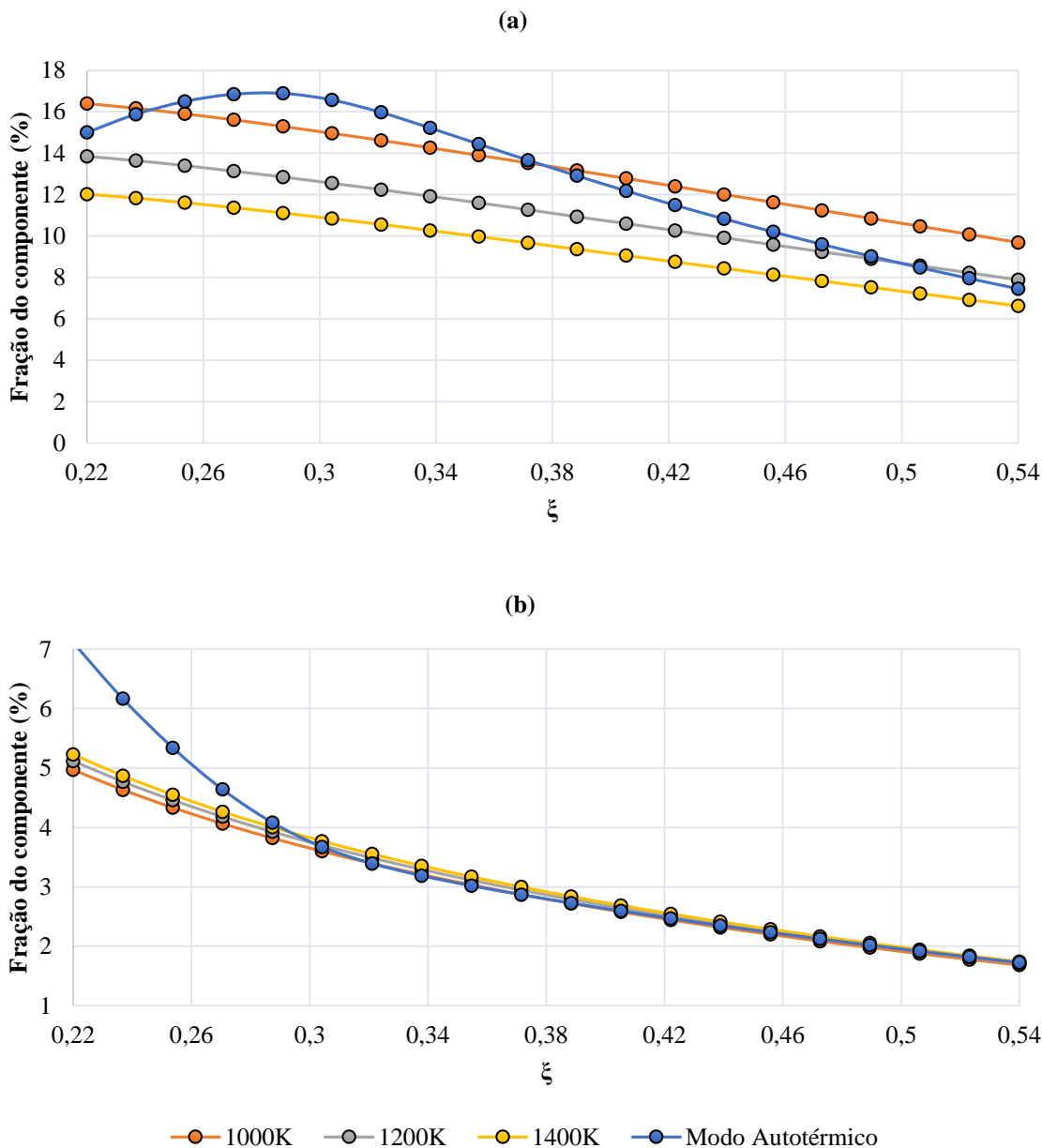


**Fonte: Autoria própria.**

Avaliando os resultados de maneira generalizada, as respostas da composição do gás e do poder calorífico ao aumento da razão de equivalência e da temperatura na gaseificação do bagaço de cana foram aproximadamente as mesmas do processo empregando serragem. A casca

de arroz, porém, exibiu comportamento bastante distinto para as frações de  $H_2$  e  $CH_4$  no processo autotérmico.

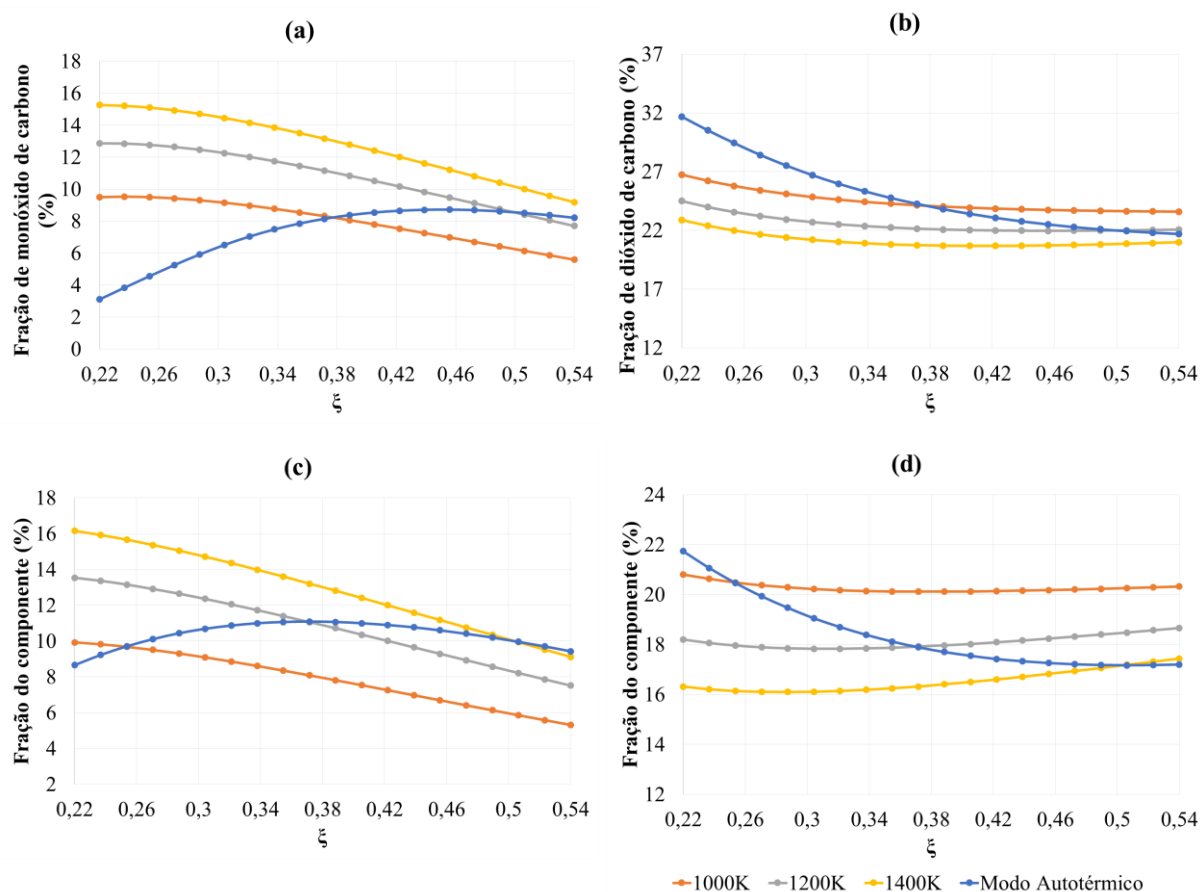
**Gráfico 17 - Variação nas frações de hidrogênio e metano no gás obtido pela gaseificação de casca de arroz. (a)  $H_2$ ; (b)  $CH_4$ .**



Fonte: Autoria própria.

Para os demais compostos como  $CO$  e  $CO_2$ , as tendências apresentadas foram similares às daquelas da serragem e do bagaço de cana, sendo, porém ligeiramente deslocadas, como mostra a comparação presente no Gráfico 18. Nesse gráfico são comparadas as concentrações desses dois compostos no produto obtido a partir da gaseificação de casca de arroz e bagaço de cana.

**Gráfico 18 - Comparação entre as frações de CO e CO<sub>2</sub> obtidas por gaseificação autotérmica de casca de arroz e bagaço de cana. (a) CO-casca de arroz; (b) CO<sub>2</sub>-casca de arroz; (c) CO-bagaço de cana; (d) CO<sub>2</sub>-bagaço de cana. Frações em base seca.**



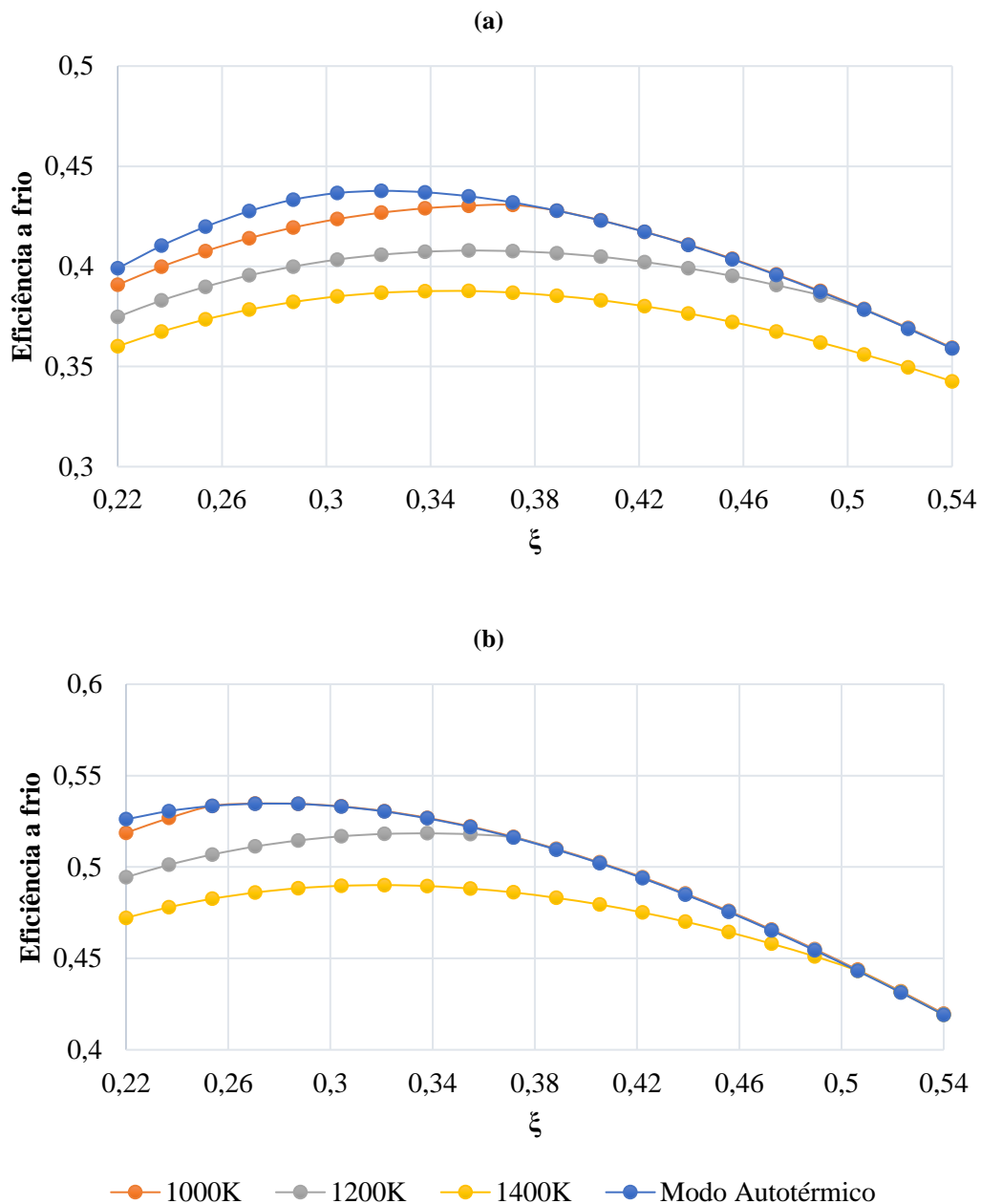
**Fonte: Autoria própria.**

O poder calorífico do gás produzido foi um grande diferencial entre os processos de gaseificação empregando diferentes biomassas. Dentre as condições simuladas, o valor máximo dessa propriedade, para cada tipo de biomassa utilizada, foi obtido pelo processo alotérmico conduzido a 1400K, em razão de equivalência igual a 0,22. Nessa condição, as gaseificações com serragem, casca de arroz e bagaço de cana produziram gás energético com poder calorífico superior igual a  $6,47 \text{ MJ/m}_n^3$ ,  $5,55 \text{ MJ/m}_n^3$  e  $6,23 \text{ MJ/m}_n^3$ , respectivamente. Esses valores obtidos por simulação estão dentro da faixa de valores encontrados na literatura, segundo diversos autores (SÁNCHEZ et al., p.304, 2010). Fica evidente que combustíveis como maior poder calorífico produzem por gaseificação um gás combustível com poder calorífico mais alto.

Variações no poder calorífico do gás produto tem grande impacto nas eficiências a frio e a quente, conforme mostram os Gráficos 19 e 20. As duas eficiências mostraram o mesmo comportamento para a gaseificação com casca de arroz e com bagaço de cana. A diferença entre elas se restringe aos valores atingidos por cada uma, já que a gaseificação de casca de arroz

apresentou valores menores de eficiência a frio e a quente, em comparação com o processo que emprega bagaço de cana, em todas as condições de operação.

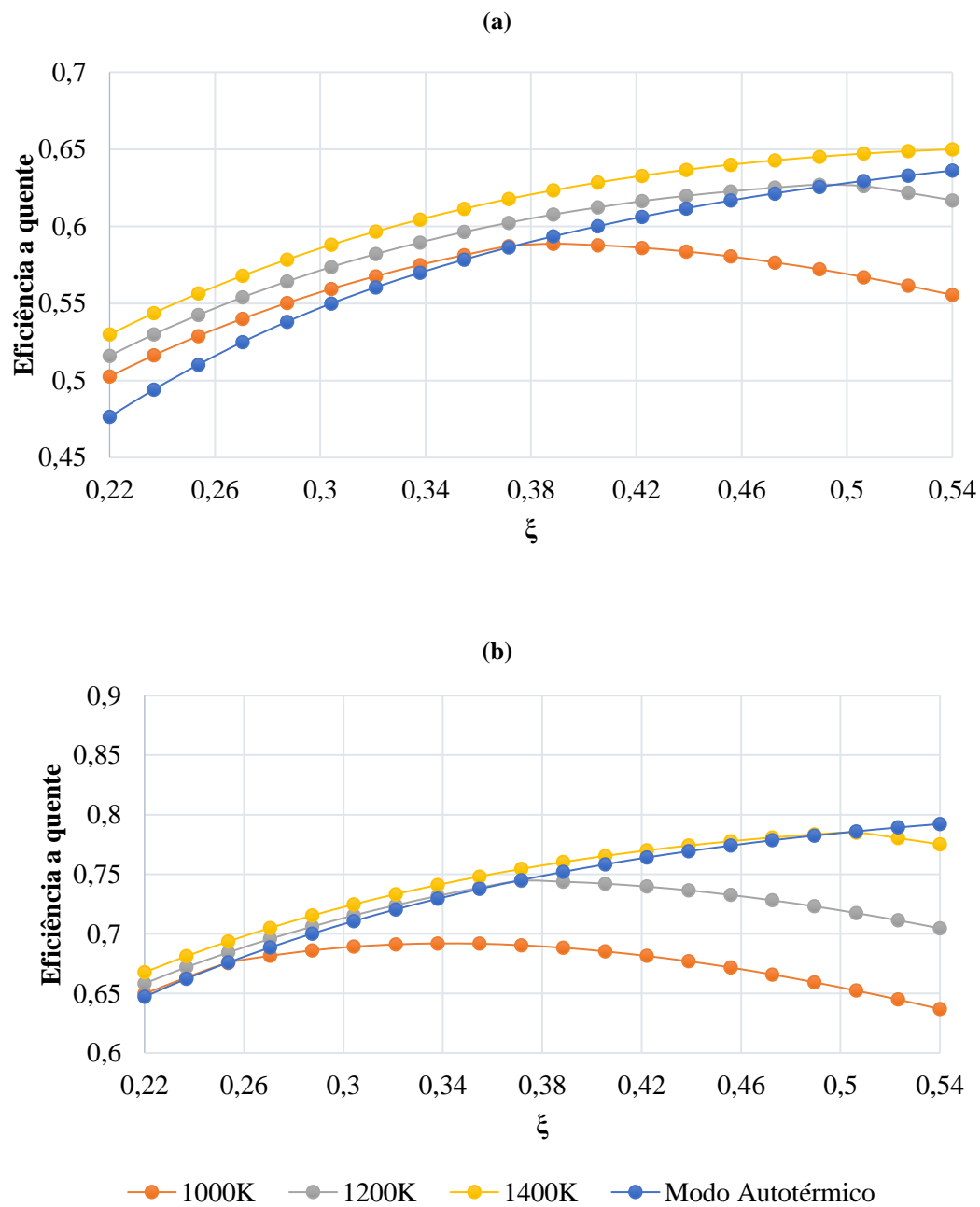
**Gráfico 19 - Eficiência a frio dos diferentes processos de gaseificação de biomassa. (a) Casca de arroz; (b) Bagaço de cana.**



Fonte: Autoria própria.



Gráfico 20 - Eficiências a quente dos diferentes processos de gaseificação de biomassa. (a) Casca de arroz; (b) Bagaço de cana.



Fonte: Autoria própria.

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos no presente trabalho permitiram comparar qualitativamente as gaseificações alotérmica e autotérmica. De modo geral, nas simulações do processo alotérmico foi obtido um gás com poder calorífico maior que o produzido pelo modo autotérmico, entretanto, esse resultado envolveu o maior gasto energético.

Durante a validação dos modelos alotérmicos, percebeu-se que o modelo de equilíbrio não-estequiométrico modificado apresentou previsões mais próximas de valores reais que o modelo de equilíbrio puro. Já no caso da validação dos modelos autotérmicos, tanto o modelo modificado quanto o modelo puro apresentaram desvios nas previsões das frações de CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Isso indica que são necessários estudos aprofundados a respeito da gaseificação autotérmica, que permitam desenvolver um modelo de equilíbrio não-estequiométrico capaz de simular os fenômenos existentes nesse processo. Isso, entretanto, não impediu a realização da comparação, mesmo que qualitativa, dos modos de operação, bem como a avaliação dos efeitos de certos parâmetros como temperatura do sistema, razão de equivalência e composição da biomassa nos resultados da gaseificação.

No que se refere à composição do gás combustível, o processo alotérmico favorece a formação de maiores frações de componentes combustíveis para uma dada razão de equivalência, em virtude do fornecimento de energia para o sistema. Durante a gaseificação autotérmica, a necessidade de se queimar uma parte do combustível para o aquecimento do reator, faz com sejam reduzidas as concentrações de gases combustíveis, como CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, e aumente a fração de compostos não combustíveis, como CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

Na comparação entre a gaseificação alotérmica e a autotérmica, evidenciou-se a maior eficiência a frio do segundo processo. Isso, no entanto, não indica a formação de um produto mais energético, e sim, que uma parcela maior da energia alimentada no reator se converte em poder calorífico do gás combustível. Para o processo alotérmico, a necessidade de fornecimento de energia para manutenção da temperatura do sistema torna-se causa da redução na eficiência a frio desse processo.

Quando se avalia a eficiência a quente dos dois modos de operação, porém, o processo alotérmico se destaca, pois nele, em uma mesma razão de equivalência, a temperatura do produto gasoso é superior ao do gás resultante no processo autotérmico. Isso que torna viável o reaproveitamento de uma parcela dessa energia sensível em outros processos de aquecimento, o que permitiria a redução de gastos com aquecimento.

Dada a necessidade de novas fontes energéticas, a gaseificação de biomassa se mostra como uma alternativa interessante, por partir de um recurso natural renovável. Tanto a gaseificação autotérmica quanto a alotérmica são processos que podem ser empregados na conversão desse combustível em um gás energético. Entretanto, conforme foi possível apreender da avaliação feita no presente trabalho, a questão energética envolvida na manutenção desses processos é um fator determinante na qualidade do produto obtido e na viabilidade do processo. Uma vez que produzir gás combustível com maior poder calorífico envolve maior custo energético, é preciso encontrar um equilíbrio entre esses critérios. Para isso, se fazem necessários estudos mais aprofundados, possivelmente com o desenvolvimento de modelos mais exatos, e que permitam a avaliação quantitativa desses dois modos de operação.

Como sugestões para trabalhos futuros, tem-se o desenvolvimento de correlações empíricas mais ajustadas ao modo de operação autotérmico, que incluam como variável a temperatura do sistema. Além disso, a incorporação de perdas de calor para o ambiente no balanço de energia permitiria a obtenção de resultados mais próximos aos reais. Pode-se ainda considerar no equilíbrio a participação das cinzas que, em casos como o observado para a casca de arroz, afeta significativamente o processo.

## REFERÊNCIAS

- ALAMSYAH, R.; LOEBIS, E. H.; SUSANTO, E.; JUNAIDI, L.; SIREGAR, N. C. An Experimental Study on Synthetic Gas (Syngas) Production through Gasification of Indonesian Biomass Pellet. **Energy Procedia**, n. 65, p. 292-299, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610215000545>>. Acesso em: 21 ago. 2016.
- BEHAINNE, J. J. R.; ÁNGEL, J. D. M. **Experimentos de gasificación com cascarilla de arroz colombiana em lecho fluidizado** Medellín: UPB, 2007.
- BURGT, M. van der; HIGMAN, C.; **Gasification**. 2. Ed. Gulf Professional Publishing, 2008.
- BURAGOHAİN, B.; MAHANTA, P.; MOHOLKAR, V. S. Thermodynamic Optimization of Biomass Gasification for Decentralized Power generation and Fischer–Tropsch synthesis. **Energy**. v. 35, n. 6, p.2557-2579, jun. 2010. Elsevier BV. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544210001209>>. Acesso em: 15 set. 2016.
- CASTELLO, D.; FIORI, L. Supercritical Water Gasification of Biomass: A Stoichiometric Thermodynamic Model. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 40, n. 21, p.6771-6781, jun. 2015. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.120>>. Acesso em: 15 set. 2016.
- HODGE, B. K. **Sistemas e aplicações de energia alternativa**. Tradução Luiz Cláudio de Queiroz Faria; revisão técnica Marco Aurélio dos Santos. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- JARUNGTHAMMACHOTE, S.; DUTTA, A. Equilibrium Modeling of Gasification: Gibbs Free Energy Minimization Approach and its Application to Spouted Bed and Spout-Fluid Bed Gasifiers. **Energy Conversion and Management**. v. 49, n. 6, p.1345-1356, jun. 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2008.01.006>>. Acesso em: 15 set. 2016.
- KARMAKAR, M. K.; MANDAL, J.; HALDAR, S.; CHATTERJEE, P. K. Investigação of fuel gas generation in a pilot scale fluidized bed autothermal gasifier using rice husk. **Fuel**. n. 111, p. 584-591, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236113002330>>. Acesso em: 3 mar. 2017.
- KINOSHITA, C. M; TURN S. Q.; OVEREND R. P.; BAIN R. L. Power Generation Potential of Biomass Gasification Systems. **Journal of Energy Engineering**. v. 123, n. 3, p.88-99, dez. 1997. American Society of Civil Engineers (ASCE). Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9402\(1997\)123:3\(88\)](http://dx.doi.org/10.1061/(asce)0733-9402(1997)123:3(88))>. Acesso em 15 set. 2016.
- LI, X. T. et al. Equilibrium Modeling of Gasification: a Free Energy Minimization Approach and its Application to a Circulating Fluidized Bed Coal Gasifier. **Fuel**. v. 80, n. 2, p.195-207,

jan. 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/s0016-2361\(00\)00074-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0016-2361(00)00074-0)>. Acesso em: 15 set. 2016.

LI, X. T. et al. Biomass Gasification in a Circulating Fluidized Bed. **Biomass and Bioenergy**. v. 26, n. 2, p.171-193, fev. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953403000849>>. Acesso em: 15 set. 2016.

LOHA, C.; CHATTOPADHYAY, H.; CHATTERJEE, P. K. Three Dimensional Kinetic Modeling of Fluidized Bed Biomass Gasification. **Chemical Engineering Science**. v. 109, p.53-64, abr. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2014.01.017>>. Acesso em: 15 set. 2016.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis**. v.1. Rio de Janeiro: Interciência,2012.

MIRMOSHTAGHI, G.; LI H.; THORIN E.; DAHLQUIST E. Evaluation of Different Biomass Gasification Modeling Approaches for Fluidized Bed Gasifiers. **Biomass and Bioenergy**. v. 91, p.69-82, ago. 2016. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.05.002>>. Acesso em: 15 set. 2016.

MOLINO, A.; CHIANESE, S.; MUSMARRA, D. Biomass Gasification Technology: The State of the Art Overview. **Journal of Energy Chemistry**. n. 25, p. 10-25, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211630082X>>. Acesso em: 17 de ago. 2016.

PRASAD, L.; SUBBARAO, P. M. V; SUBRAHMANYAM, J. P. Experimental Investigation on Gasification Characteristic of High Lignin Biomass (Pongamia shells). **Renewable Energy**. n. 80, p. 415-423, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148115001147>>. Acesso em: 18 ago. 2016.

RAUCH, R.; HRBEK, J.; HOFBAUER, H. Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas. **Wires Energy Environ**. v. 3, n. 4, p.343-362, 19 nov. 2013. Wiley-Blackwell. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/wene.97>>. Acesso em: 15 set. 2016.

RODRIGUES, R.; MUNIZ, A. R.; MARCILIO, N. R. Evaluation of Biomass and Coal Co-gasification of Brazilian Feedstock using a Chemical Equilibrium Model. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**. v. 33, n. 2, p.401-414, jun. 2016. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-66322016000200401&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322016000200401&lng=en&nrm=iso&tlng=en)>. Acesso em: 15 set. 2016.

SAMIRAN, N. A. et al. Progress in Biomass Gasification Technique – With focus on Malaysian Palm Biomass for Syngas Production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 1047-1062, set. 2016. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211630082X>>. Acesso em: 17 de ago. 2016.

SÁNCHEZ, C. G. **Estudo da volatilização e de gaseificação de biomassa em leito fluidizado**. 1994. 175 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

SÁNCHEZ, C. G.; BEHAINNE, J. J. R.; FERNÁNDES, M. C.; CAMPO, E. R. B. del; CRUZ, R. W. A. da; BIZZO, W. A.; SANTOS, F. J.; SÁNCHEZ, E. M. S. **Tecnologia da gaseificação de biomassa**. Campinas, SP: Editora Átomo, 2010.

SHABBAR, S.; JANAJREH, I. Thermodynamic Equilibrium Analysis of Coal Gasification Using Gibbs Energy Minimization Method. **Energy Conversion and Management**. v. 65, p.755-763, jan. 2013. Elsevier BV. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890412001501>>. Acesso em: 15 set. 2016.

SMITH, J. M.; NESS, H. C. van; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7ª Ed. Rio de Janeiro, Editora LTC, 2007.

TANG, H.; KITAGAWA, K. Supercritical Water Gasification of Biomass: Thermodynamic Analysis with Direct Gibbs Free Energy Minimization. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 106, n. 3, p.261-267, fev. 2005. Elsevier BV. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894704004048>>. Acesso em: 15 set. 2016.

ZAINAL, Z. A. et al. Prediction of Performance of a Downdraft Gasifier Using Equilibrium Modeling for Different Biomass Materials. **Energy Conversion And Management**, v. 42, n. 12, p.1499-1515, ago. 2001. Elsevier BV. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/s0196-8904\(00\)00078-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0196-8904(00)00078-9)>. Acesso em: 15 set. 2016.