



Caroline Smith Lewin

**Modelagem, simulação e otimização de um
gaseificador de resíduos sólidos em operação
cocrrente**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Florian Alain Yannick Pradelle
Coorientadora: Profa. Ana Rosa Fonseca de Aguiar Martins

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2020



Caroline Smith Lewin

**Modelagem, simulação e otimização de um
gaseificador de resíduos sólidos em operação
cocrorrente**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção
do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.
Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Florian Alain Yannick Pradelle

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Profa. Ana Rosa Fonseca de Aguiar Martins

Coorientadora

Departamento de Engenharia Química e Materiais – PUC-rio

Prof. Sergio Leal Braga

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Prof. Francisco José Moura

Departamento de Engenharia Química e Materiais – PUC-rio

Prof. André Luís Alberton

Instituto de Química – UERJ

Rio de Janeiro, 14 de fevereiro de 2020

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, da autora e do orientador.

Caroline Smith Lewin

Graduou-se em Engenharia Química na PUC-Rio (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro) em 2017.

Ficha Catalográfica

Lewin, Caroline Smith

Modelagem, simulação e otimização de um gaseificador de resíduos sólidos em operação cocorrente / Caroline Smith Lewin ; orientador: Florian Alain Yannick Pradelle ; co-orientadora: Ana Rosa Fonseca de Aguiar Martins. – 2020.

125 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2020.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica – Teses. 2. Gaseificação. 3. Resíduos sólidos urbanos. 4. Bagaço de cana-de-açúcar. 5. Modelagem cinética. 6. Simulação. I. Pradelle, Florian Alain Yannick. II. Martins, Ana Rosa Fonseca de Aguiar. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDD: 621

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, Florian, pela confiança, compreensão, apoio e pronta disponibilidade em todos os momentos.

À minha coorientadora, Ana Rosa, por todo suporte e orientação dados desde meu período na graduação até aqui.

À PUC-Rio e ao Departamento de Engenharia Mecânica, seus professores, pesquisadores e funcionários, em especial ao professor Ivan, pelo auxílio com o MATLAB.

Aos meus pais, Mauricio e Sandra, ao meu irmão, Bruno, ao meu namorado, Carlos Magno, e a toda minha família, que sempre me apoiou.

Aos amigos e colegas do Programa de Pós-Graduação, pela companhia e pelas experiências trocadas.

Aos órgãos de fomento e pesquisa CNPq, pela bolsa concedida, e CAPES, pelos auxílios concedidos ao Departamento de Engenharia Mecânica.

Resumo

Lewin, Caroline Smith; Pradelle, Florian Alain Yannick. **Modelagem, simulação e otimização de um gaseificador de resíduos sólidos em operação cocorrente**. Rio de Janeiro, 2020. 125p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A industrialização e a crescente preocupação com o meio ambiente geram, cada vez mais, a busca por fontes de energia que emitam menos gases efeito estufa. A biomassa, devido a sua grande ocorrência ao redor do mundo e a sua diversidade, é uma forte alternativa aos combustíveis fósseis. Sua gaseificação gera um combustível gasoso chamado syngas. A problemática no manejo dos resíduos sólidos urbanos (RSU) e a grande disponibilidade do bagaço de cana-de-açúcar no Brasil fizeram deles tipos de biomassa de interesse para este trabalho. Objetivou-se simular no MATLAB® a gaseificação cocorrente de biomassa com ar a partir de uma abordagem cinética. O modelo foi validado com dados da literatura e aplicado à simulação da co-gaseificação de RSU e bagaço de cana-de-açúcar, na qual a razão de co-gaseificação (RCG) representou a percentagem de RSU na biomassa de entrada. Um planejamento composto central com 3 fatores e 3 níveis foi realizado, resultando em 27 ensaios variando os fatores RCG, umidade da biomassa e razão de equivalência. Foram criados modelos polinomiais para a composição do syngas obtido, o PCI do syngas, a eficiência energética do processo e a soma das frações molares de CO e H₂ em base úmida. Os modelos foram considerados robustos, com valores de R² e R² ajustado variando de 0,96082 a 0,99345 e 0,94007 a 0,98998, respectivamente. O impacto dos fatores escolhidos nas respostas foi analisado, e os modelos de eficiência energética e soma das frações molares de CO e H₂ foram maximizados. O caso otimizado, com RCG 7,98%, umidade 5,00% e razão de equivalência 0,18, resultou em um syngas de composição 3,72% H₂O, 29,68% CO, 7,87% CO₂, 19,07% H₂ e 0,80% de CH₄ em mol, correspondendo a um PCI de 6,56 MJ/Nm³ e uma eficiência energética de 37,66%. Por fim, o processo demonstrou bom potencial para geração de um gás rico em CO e H₂.

Palavras-chave

Gaseificação; resíduos sólidos urbanos; bagaço de cana-de-açúcar; modelagem cinética; simulação.

Abstract

Lewin, Caroline Smith; Pradelle, Florian Alain Yannick (Advisor). **Modeling, simulation and optimization of solid residues in a downdraft gasifier.** Rio de Janeiro, 2020. 125p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Industrialization and growing environmental concern are increasingly leading to the search for energy sources that emit less greenhouse gases. Biomass, due to its great accessibility around the world and its diversity, is a strong alternative to fossil fuels. Its gasification produces a gaseous fuel called syngas. The urban solid waste (MSW) management problems and the wide availability of sugarcane bagasse in Brazil made them types of biomass of interest for this work. This work aimed to model biomass gasification in MATLAB® for a downdraft gasifier and air as gasifying agent, using a kinetic approach. The model was validated with experimental and numerical data from the literature and was then applied to MSW and sugarcane bagasse co-gasification simulation, in which co-gasification ratio (CGR) represented MSW percentage in the incoming biomass. A central composite design of experiments with 3 factors and 3 levels was carried out, resulting in 27 tests varying CGR, biomass moisture and equivalence ratio. Polynomial models were created for syngas composition, syngas LHV, process energy efficiency and sum of CO and H₂ molar fractions on a wet basis. The models were considered robust, with values of R² and adjusted R² ranging from 0,96082 to 0,99345 and 0,94007 to 0,98998, respectively. The impact of each chosen factor was investigated, and the energy efficiency and sum of CO and H₂ molar fractions models were maximized. The optimized case, with CGR 7,98%, biomass moisture 5,00% and equivalence ratio 0,18, resulted in a syngas composition of 3,72% H₂O, 29,68% CO, 7,87% CO₂, 19,07% H₂ and 0,80% CH₄ in molar basis, corresponding to a LHV of 6,56 MJ/Nm³ and an energy efficiency of 37,66%. By the end, the process showed great potential to produce a syngas rich in CO and H₂.

Keywords

Gasification; urban solid waste; sugarcane bagasse; kinetic modeling; simulation

Sumário

1 Introdução	16
1.1. Contexto	16
1.2. Objetivos	17
2 Revisão Bibliográfica	18
2.1. Biomassa	18
2.2. Gaseificação de biomassa	21
2.2.1. Gaseificação de resíduos sólidos urbanos	22
2.2.1.1. Co-gaseificação	23
2.2.2. Composição do syngas	24
2.2.3. Estágios da gaseificação da biomassa	25
2.2.3.1. Secagem	25
2.2.3.2. Pirólise	25
2.2.3.3. Oxidação parcial ou combustão	26
2.2.3.4. Redução	26
2.3. Gaseificadores de biomassa	27
2.3.1. Gaseificador de leito fixo	27
2.3.1.1. Gaseificador de leito fixo contracorrente	29
2.3.1.2. Gaseificador de leito fixo cocorrente	30
2.3.1.3. Gaseificador de leito fixo corrente cruzada	31
2.3.2. Gaseificador de leito fluidizado	31
2.3.2.1. Gaseificador de leito fluidizado circulante	33
2.3.2.2. Gaseificador de leito fluidizado borbulhante	34
2.4. Agentes gaseificadores	34
2.5. Condições de operação	36
2.5.1. Temperatura	36
2.5.2. Pressão	36
2.5.3. Tempo de residência	36
2.6. Modelagem da gaseificação	36

2.6.1. Modelo de equilíbrio termodinâmico	37
2.6.2. Modelo cinético	37
3 Modelagem	40
3.1. Cinética	40
3.2. Balanço de massa	45
3.2.1. Fase sólida (B, M, <i>char</i>)	45
3.2.2. Fase gasosa (<i>tar</i> , H ₂ O, O ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄ , N ₂)	46
3.3. Balanço de energia	47
3.3.1. Fase sólida	47
3.3.2. Fase gasosa	48
3.4. Queda de Pressão	50
3.5. Equações adicionais	51
3.6. Condições de contorno	53
3.7. Planejamento de experimentos para análise de resultados	54
4 Resultados	56
4.1. Validação	56
4.1.1. Validação da cinética usando um modelo simplificado	56
4.1.2. Validação do modelo completo	59
4.2. Discussão de resultados	64
4.2.1. Análise estatística	65
4.2.2. Otimização das condições	80
4.2.3. Resultados com as condições otimizadas	82
5 Conclusão	91
6 Referências	93
Anexo I	100
Anexo II	103
Anexo III	120

Lista de Figuras

Figura 1 – Avaliação dos residentes urbanos e dos resíduos sólidos urbanos mundialmente (Hoornweg e Bhada-Tata, 2012)	20
Figura 2 – Visão esquemática dos gaseificadores (a) contracorrente (b) cocorrente (c) corrente cruzada (adaptado de Sansaniwal et al., 2017a)	28
Figura 3 – Visão esquemática do gaseificador de leito fluidizado (a) circulante e (b) borbulhante (adaptado de Sansaniwal et al., 2017a)	33
Figura 4 – Cálculo da constante de equilíbrio para as reações c1, c2 e c3	44
Figura 5 – Taxas das reações com a cinética de Mandl et al. (2010)	57
Figura 6 – Taxas das reações com o modelo cinético construído	58
Figura 7 – Perfis das variáveis da fase gasosa obtidos no modelo simplificado	59
Figura 8 – Variação da composição do gás de saída com a razão de equivalência – Modelo deste estudo, Yucel et al. (2016) e Barrio et al. (2001) apud Yucel et al. (2016)	60
Figura 9 – Variação da composição do gás de saída com a razão de equivalência – Modelo deste estudo e Sheth et al. (2009)	61
Figura 10 – Comparação da simulação e de dados de Dogru et al. (2002) das frações molares de N ₂ , CO, H ₂ , CO ₂ e CH ₄ com a razão ar-combustível	63
Figura 11 – Esquema e dimensões do gaseificador cocorrente modelado	65
Figura 12 – Frações molares calculadas pelas observadas de H ₂ O, CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄ e N ₂	70
Figura 13 – PCI do syngas calculado pelo observado	71
Figura 14 – Eficiência energética calculada pela observada	71
Figura 15 – Fração molar em base úmida de CO e H ₂ calculada pela observada	72
Figura 16 – Diagrama de Pareto para a fração molar de H ₂ O no syngas	74

Figura 17 – Diagrama de Pareto para a fração molar de CO no syngas	74
Figura 18 – Diagrama de Pareto para a fração molar de CO ₂ no syngas	75
Figura 19 – Diagrama de Pareto para a fração molar de H ₂ no syngas	75
Figura 20 – Diagrama de Pareto para a fração molar de CH ₄ no syngas	76
Figura 21 – Diagrama de Pareto para a fração molar de N ₂ no syngas	76
Figura 22 – Diagrama de Pareto para o PCI do syngas	78
Figura 23 – Diagrama de Pareto para a eficiência energética	78
Figura 24 – Diagrama de Pareto para a soma das frações molares de CO e H ₂ em base úmida	79
Figura 25 – Superfície da resposta eficiência energética com umidade fixa em 5% calculada a partir do modelo polinomial	80
Figura 26 – Superfície da resposta soma das frações molares de CO e H ₂ em base úmida com umidade fixa em 5% calculada a partir do modelo polinomial	81
Figura 27 – Taxas da evaporação, da pirólise da biomassa e da pirólise do tar	82
Figura 28 – Taxas das reações de gaseificação g1, g2, g3 e g4	83
Figura 29 – Taxas das reações de combustão c1, c2 e c3 e da reação wg	84
Figura 30 – Variação da fração mássica da fase sólida em função da posição no gaseificador	85
Figura 31 – Variação da fração molar da fase gasosa em função da posição no gaseificador	86
Figura 32 – Variação das temperaturas sólida e gasosa em função da posição no gaseificador	87
Figura 33 – Variação das velocidades sólida e gasosa em função da posição no gaseificador	88
Figura 34 – Variação da pressão em função da posição no gaseificador	89

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Classificação do tipo de biomassa (Speight, 2010 apud Sikarwar et al., 2017)	19
Tabela 2 – Coeficientes, em base mássica, utilizados nas reações de pirólise p1 e p2 (DiBlasi, 2004 e Mandl et al., 2010 - adaptado)	41
Tabela 3 – Parâmetros cinéticos	42
Tabela 4 – Calor específico de cada componente	53
Tabela 5 – Concentrações do gás de alimentação para validação do modelo cinético (Chaurasia, 2016)	56
Tabela 6 – Parâmetros constantes de entrada do modelo	65
Tabela 7 – Composição e PCI do syngas para os 27 testes	66
Tabela 8 – Eficiência energética e fração molar em base úmida de CO e H ₂ produzida	68
Tabela 9 – Coeficientes em variáveis normalizadas (reduzidas) para cálculo da composição do syngas, do PCI, da eficiência energética e da fração molar de CO e H ₂	69
Tabela 10 – Valores de R ² e R ² ajustado para cada modelo polinomial	69
Tabela 11 – ANOVA para a eficiência energética	73
Tabela 12 – ANOVA para a fração molar em base úmida de CO e H ₂	73
Tabela 13 – Valores observados e calculados para o caso otimizado	90
Tabela 14 – Trabalhos que abordam modelo cinético para gaseificação de biomassa (adaptado de Baruah e Baruah, 2014)	100
Tabela 15 – Análise dos coeficientes para todos os modelos	120
Tabela 16 – ANOVA para todos os modelos	123

Nomenclatura

a_i	Coeficiente i do modelo polinomial
A_j	Fator pré-exponencial da reação j
A_p	Área específica da superfície das partículas $\left(\frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}\right)$
C_i	Concentração molar da espécie gasosa i $\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right)$
c_{p_g}	Calor específico da fase gasosa $\left(\frac{\text{J}}{\text{kg K}}\right)$
c_{p_i}	Calor específico da espécie i $\left(\frac{\text{J}}{\text{kg K}}\right)$
c_{p_s}	Calor específico da fase sólida $\left(\frac{\text{J}}{\text{kg K}}\right)$
CRF	Fator de reatividade
D	Diâmetro do gaseificador (m)
Dif	Difusividade $\left(\frac{m}{s}\right)$
d_p	Diâmetro da partícula (m)
E_j	Energia de ativação da reação j $\left(\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right)$
F_{ratio}	Razão para avaliação estatística da significância da variância do efeito segundo a distribuição de Fisher
H_{gi}	Entalpia específica da espécie gasosa i $\left(\frac{\text{J}}{\text{kg}}\right)$
h_{gw}	Coeficiente de transferência de calor gás-parede $\left(\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ s K}}\right)$
h_{rv}	Coeficiente de transferência por radiação no vácuo $\left(\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ s K}}\right)$
h_{rs}	Coeficiente de transferência por radiação para a fase sólida $\left(\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ s K}}\right)$
h_{sg}	Coeficiente de transferência de calor sólido-gás $\left(\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ s K}}\right)$
H_{si}	Entalpia específica da espécie sólida i $\left(\frac{\text{J}}{\text{kg}}\right)$
h_{sw}	Coeficiente de transferência de calor sólido-parede $\left(\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ s K}}\right)$
h_w	Coeficiente de transferência de calor leite-parede $\left(\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ s K}}\right)$

K_j	Constante de equilíbrio da reação j
k_j	Taxa específica da reação j
M_i	Massa molar da espécie i $\left(\frac{\text{kg}}{\text{mol}}\right)$
m_M	Taxa de evaporação $\left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3\text{s}}\right)$
P	Pressão no gaseificador (Pa)
Pe	Número de Péclet
P_i	Pressão parcial da espécie i (bar)
PCI	Poder calorífico inferior $\left(\frac{MJ}{Nm^3}\right)$
Pr	Número de Prandtl
Q_{gw}	Taxa de transferência de calor por unidade de volume da parede para a fase gasosa $\left(\frac{J}{m^3s}\right)$
Q_{sg}	Taxa de transferência de calor por unidade de volume entre a fase sólida e a fase gasosa $\left(\frac{J}{m^3s}\right)$
Q_{sw}	Taxa de transferência de calor por unidade de volume da parede para a fase sólida $\left(\frac{J}{m^3s}\right)$
R^2	Coeficiente de determinação do modelo
R_{aj}^2	Coeficiente de determinação ajustado aos graus de liberdade
RCG	Razão de co-gaseificação
Re	Número de Reynolds
R_j	Taxa da reação j $\left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3\text{s}}\right)$ para p1 e p2 ou $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{s}}$ para as demais reações)
RSU	Resíduos sólidos urbanos
Sc	Número de Schmidt
s_i^2	Variância do coeficiente i
SQ_{modelo}	Soma dos quadrados do modelo
$SQ_{resíduos}$	Soma dos quadrados dos resíduos
t	Tempo (s)
T_0	Temperatura de referência de $\Delta H_{j_{ref}}$ (K)
T_g	Temperatura da fase gasosa (K)

t_{ratio}	Razão para avaliação estatística da significância do efeito segundo a distribuição t-Student
T_s	Temperatura da fase sólida (K)
U_g	Velocidade da fase gasosa $\left(\frac{m}{s}\right)$
U_s	Velocidade da fase sólida $\left(\frac{m}{s}\right)$
X_i	Fração molar da espécie i
Y_i	Fração mássica da espécie i
$y_{modelo,i}$	Resposta calculada pelo modelo polinomial para o ensaio i
$\overline{y_{real}}$	Média das respostas observadas experimentalmente
$y_{real,i}$	Resposta experimental do ensaio i
z	Distância axial do gaseificador (m)

Letras Gregas

σ	Constante de Stefan-Boltzmann $\left(\frac{J}{m^2 s K}\right)$
ΔH_j	Entalpia da reação j $\left(\frac{J}{kg} \text{ p1 e p2 ou } \frac{J}{mol} \text{ para as demais reações}\right)$
$\Delta H_{j_{ref}}$	Entalpia de referência da reação $\left(\frac{J}{kg} \text{ p1 e p2 ou } \frac{J}{mol} \text{ para as demais reações}\right)$
ε	Fração de vazio do leito
ε'	Emissividade da biomassa
ζ_{sg}	Fator adimensional de correção
κ	Razão de condutividade
Λ	Entalpia de evaporação $\left(\frac{J}{kg}\right)$
λ_g	Condutividade térmica da fase gasosa $\left(\frac{J}{m s K}\right)$
λ_{rad}^0	Condutividade radial efetiva estática $\left(\frac{J}{m s K}\right)$
$\lambda_{rad,g}$	Condutividade radial efetiva para a fase gasosa $\left(\frac{J}{m s K}\right)$
$\lambda_{rad,s}$	Condutividade radial efetiva para a fase sólida $\left(\frac{J}{m s K}\right)$
λ_s	Condutividade térmica da fase sólida $\left(\frac{J}{m s K}\right)$
μ	Viscosidade $\left(\frac{kg}{m s}\right)$

$\nu_{i,j}$	Coeficiente estequiométrico da espécie i na reação j
ρ_g	Concentração mássica da fase gasosa $\left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right)$
ρ_i	Concentração mássica da espécie i
ρ_s	Concentração mássica da fase sólida $\left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right)$
φ	Porosidade do leito

1 Introdução

1.1. Contexto

A acelerada industrialização ao redor do mundo, os avanços de tecnologia, informação, pesquisa e desenvolvimento causam, além do crescimento da população mundial e o aumento do padrão de vida da sociedade, a expansão crescente da demanda por energia. Foram feitas projeções pela Agência Internacional de Energia (IEA) em novembro de 2017 (IEA, 2017), nas quais a economia irá expandir em média 3,4% ao ano, a população crescerá de 7,4 bilhões hoje a mais de 9 bilhões em 2040 e a demanda de energia aumentará 30% até 2040, o equivalente ao acréscimo de outra China e Índia à demanda atual global.

Embora os combustíveis fósseis sejam, hoje, os maiores responsáveis pelo abastecimento da demanda de energia mundial – em torno de 80% (Sansaniwal et al., 2017a) –, a necessidade de fontes de energia limpa vem aumentando constantemente devido às emissões de gases de efeito estufa e às mudanças climáticas causadas por tais combustíveis. Podem ser citadas como energias limpas e renováveis a energia solar, a energia eólica e a energia proveniente de biomassa.

A biomassa pode ser tratada por uma rota termoquímica para geração de energia, podendo sofrer combustão, pirólise ou gaseificação. A combustão da biomassa gera calor, a pirólise gera um combustível sólido, líquido e gasoso e a gaseificação gera um combustível gasoso chamado gás de síntese (syngas). Dentre essas rotas termoquímicas, a considerada de melhor custo-benefício é a gaseificação (Sikarwar et al., 2017).

Uma opção interessante de biomassa para a geração de energia é o resíduo sólido urbano (RSU), um subproduto consequente do estilo de vida presente nas grandes cidades ao redor do mundo. Ao passo que, com a industrialização ao longo dos anos, a população mundial cresce e a demanda por energia aumenta, os residentes urbanos também aumentam e isso eleva a produção de RSU. Além disso, segundo Hoornweg e Bhada-Tata (2012), a expectativa é de que, além do

crescimento da população urbana, haja também um aumento da quantidade de lixo produzido diariamente por habitante.

Segundo o Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil de 2017 da ABRELPE, nesse ano a produção de RSU foi de 78,4 milhões de toneladas no país, das quais 6,9 milhões de toneladas não foram coletadas e tiveram um destino impróprio. Além disso, foi constatado que 59,1% dos resíduos coletados foram para aterros sanitários, potenciais geradores de emissões de metano e outros poluentes. Dessa forma, fica evidente a necessidade de um destino adequado aos RSU.

Outra biomassa de interesse para este trabalho é o bagaço de cana-de-açúcar, resíduo sólido obtido do processo de extração do caldo da cana-de-açúcar. A cana-de-açúcar, que está presente em abundância em diversas regiões do Brasil, é considerada um dos mais importantes produtos agrícolas do país, usada tanto para a produção de açúcar quanto para a produção de etanol (Dantas et al., 2013). O subproduto resultante desses processos, o bagaço, pode ser aproveitado para a gaseificação e geração de energia.

1.2. Objetivos

- Desenvolver um simulador para um gaseificador de leito fixo cocorrente
- Modelar reações químicas a partir de combinações de dados da literatura e estimativas de parâmetros cinéticos
- Simular a gaseificação de misturas de RSU e bagaço de cana-de-açúcar
- Construir modelos polinomiais para a gaseificação, baseados em um planejamento de experimentos composto central 3³
- Otimizar as condições operacionais e definir as variáveis significativas no processo de gaseificação de RSU e bagaço de cana-de-açúcar

2 Revisão Bibliográfica

2.1. Biomassa

A biomassa é um resíduo de material biológico que pode ser utilizado para a produção de biocombustíveis. É uma fonte de carbono (C) que pode ser encontrada localmente ao redor de todo o mundo e, quando utilizada para fins energéticos, reduz significativamente as emissões de dióxido de carbono (CO₂) se comparada aos combustíveis fósseis (Asadullah, 2014). A biomassa, ainda, sequestra CO₂ durante seu crescimento e processo de fotossíntese (Valderrama Rios et al., 2018).

A biomassa de origem vegetal foi a primeira fonte de energia utilizada pelo ser humano, antes mesmo do surgimento dos combustíveis fósseis. Em comparação com outras fontes de energia renovável, a biomassa se destaca por sua grande disponibilidade e por ter possibilidade de crescimento em condições variadas, possuindo pouca dependência de local e clima (Sikarwar et al., 2017).

De acordo com fontes de 2017, a biomassa representa de 10 a 14% do suprimento de energia mundialmente. Em áreas remotas e rurais de países em desenvolvimento, sua representação pode chegar a 90% (Sansaniwal et al., 2017a,b). Em tais áreas, a população muitas vezes depende da energia proveniente da biomassa para atividades essenciais, como cozinhar e aquecer (Sikarwar et al., 2017).

De acordo com Sansaniwal et al. (2017a,b), até 2050, tem-se a expectativa de que em torno de 90% da população mundial habite em países em desenvolvimento. Países desenvolvidos, ainda, adotam políticas ambientais para a redução da utilização de combustíveis fósseis, incentivando a utilização da biomassa como fonte de energia. Dessa forma, espera-se que a biomassa continue sendo uma das mais promissoras e viáveis fontes de energia renovável no mundo. A Tabela 1 apresenta a classificação dos tipos de biomassa com alguns exemplos.

Tabela 1 – Classificação do tipo de biomassa (Speight, 2010 apud Sikarwar et al., 2017).

Tipo de biomassa	Exemplos
Produtos florestais	Madeira, resíduos de exploração madeireira, árvores, arbustos e resíduos de madeira, serragem
Resíduos bio renováveis	Resíduos da agricultura, resíduos de colheita, resíduos de madeira de moinho, resíduos de madeira urbana, resíduos orgânicos urbanos
Cultivos energéticos	Culturas lenhosas de curta rotação, culturas lenhosas herbáceas, grama, cultivos de amido, cultivos de cana-de-açúcar, culturas forrageiras, culturas oleaginosas, miscanto
Plantas aquáticas	Algas, erva daninha da água, jacinto de água, junco
Cultivos alimentares	Grãos, culturas oleaginosas
Cultivos de açúcar	Cana-de-açúcar, beterraba, melão, sorgo
Aterros	Resíduos danosos ao meio ambiente ou não, resíduos inertes, resíduos líquidos
Resíduos orgânicos	Resíduos sólidos urbanos, resíduos orgânicos industriais, esgoto municipal e lodo
Algas	Algas procarióticas, algas eucarióticas, laminariales
Musgos	Briófitas, polytrichales
Líquens	Líquens crostosas, líquens folioses, líquens fruticosos

Percebe-se, pela Tabela 1, que existe uma ampla gama de tipos de biomassa que podem ser explorados. São provenientes tanto de diferentes fontes da natureza quanto de resíduos orgânicos dos seres humanos.

Vale comentar que alguns produtos agrícolas são cultivados especificamente para a produção de biocombustíveis, como soja, milho, cana-de-açúcar, entre outros. Há, por outro lado, controvérsias relacionadas à utilização de biomassa proveniente da agricultura para fins diferentes do abastecimento da indústria alimentícia (Sikarwar et al., 2017).

Para contornar a potencial competição entre o cultivo de alimentos e a produção de energia (biocombustíveis de primeira geração), uma alternativa é a utilização de biomassa de origem celulósica para a produção de biocombustíveis de segunda geração, que ainda serão comentados neste trabalho. Um exemplo disso é o uso do bagaço de cana-de-açúcar, subproduto sólido da fibra da cana após o processo de extração de seu caldo.

Outro tipo de biomassa são os resíduos orgânicos, que englobam os resíduos sólidos urbanos (RSU). A utilização dos RSU para a produção de biocombustíveis

é uma alternativa tanto à problemática energética mundial, na qual se busca a redução do uso de combustíveis fósseis e de emissões de gases efeito estufa associados, quanto à problemática de gestão desses resíduos. A Figura 1 apresenta uma comparação para os anos de 2002, 2012 e uma previsão para 2025 em relação à geração de RSU e ao número de residentes urbanos mundialmente (Hoornweg e Bhada-Tata, 2012).

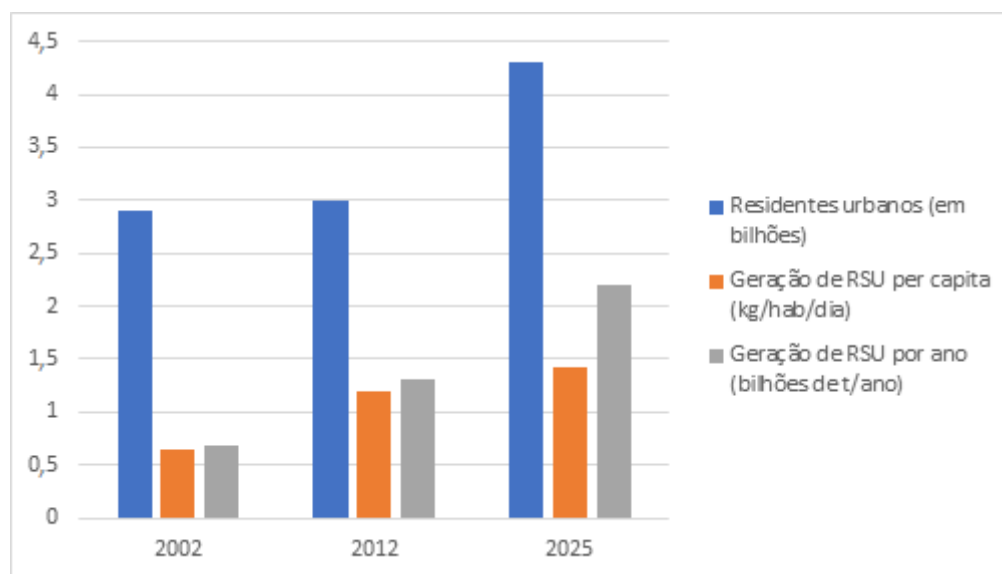


Figura 1 – Avaliação dos residentes urbanos e dos resíduos sólidos urbanos mundialmente (Hoornweg e Bhada-Tata, 2012)

Percebe-se, pela Figura 1, que a população urbana tende a crescer com o passar dos anos. Além disso, a geração de RSU per capita também cresce com o tempo, o que aumenta bastante a geração de RSU por ano no mundo, com previsão para passar de aproximadamente 1,3 bilhões de toneladas em 2012 para aproximadamente 2,2 bilhões de toneladas em 2025 (Hoornweg e Bhada-Tata, 2012). O conceito de Waste-to-Energy vem, dessa forma, para dar um destino alternativo ao acúmulo desses resíduos em aterros sanitários, que é a sua utilização para a produção de biocombustíveis.

No Brasil, por exemplo, cerca de 60% dos RSU são enviados a aterros sanitários anualmente. Tal prática gera a inutilização das áreas dos aterros para tratamento durante anos, além de emissões não controladas devido à decomposição da matéria orgânica (Lopes et al., 2018).

A composição dos elementos químicos da biomassa e fatores como seu teor de umidade, seu poder calorífico e sua densidade variam com sua fonte e origem. Além disso, algumas características podem ainda variar geograficamente (Pan et al., 2013 apud Sansaniwal et al., 2017b). Deve-se, dessa forma, conhecer a biomassa para então analisar a melhor rota de conversão para o produto e sua aplicação de interesse, de acordo com a efetividade do processo.

Deve ser analisado como o tipo de biomassa se comporta em diversos subprocessos de sua cadeia, como a colheita, a coleta, o transporte, o armazenamento e o pré-tratamento. Como exemplo, é citada a alta umidade que os resíduos agrícolas podem conter, sendo superior a 50% em massa. Isso gera um alto custo de transporte e, por isso, exige um processo de secagem anterior a seu transporte e estocagem. A irregularidade no tamanho da biomassa, ainda, dificulta sua alimentação na unidade de conversão (Sansaniwal et al., 2017b e Asadullah, 2014).

Entretanto, em uma base livre de umidade e de cinzas, Vassilev et al. (2010) mostrou que a variação na composição química é amenizada e, geralmente, seus elementos em ordem decrescente de abundância são C, O, H, N, Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na, Mn e Ti. Em resumo, a biomassa é composta basicamente de carbono, oxigênio, hidrogênio, vestígios de nitrogênio e alguns minerais. A proporção aproximada, em base mássica seca e livre de cinzas, é de 50% de C, 44% de O e 6% de H (Sansaniwal et al., 2017b).

2.2. Gaseificação de biomassa

A gaseificação é caracterizada pela conversão termoquímica de materiais líquidos ou sólidos em uma mistura de produtos gasosos. Esse processo envolve inúmeras e complexas reações químicas que ocorrem em diversos estágios conectados entre si. Tais estágios ocorrem dentro de um reator e consistem na secagem, na pirólise, na oxidação parcial e combustão e na redução, que são abordados nas próximas seções.

O processo de gaseificação de biomassa gera bio-óleo como produto intermediário na etapa de pirólise e o gás de síntese, chamado de syngas, como produto final. Pode ser acrescentada uma unidade química e/ou catalítica para a conversão desses produtos em uma ampla gama de biocombustíveis (Sikarwar et

al., 2017). Os biocombustíveis são classificados em biocombustíveis primários e secundários. Os biocombustíveis primários são derivados diretamente de lenha, plantas, florestas e resíduos animais e de colheita, enquanto os biocombustíveis secundários são gerados indiretamente de plantas e animais e são subdivididos em quatro gerações.

Os biocombustíveis de primeira geração são produzidos por rotas bioquímicas ou químicas, como o bioetanol ou o butanol gerado pela fermentação de culturas alimentares (trigo, cevada, milho, batata, cana-de-açúcar e beterraba), ou o biodiesel produzido pela transesterificação de culturas oleaginosas (soja, palma, coco, girassol e gorduras animais). Os biocombustíveis de segunda geração, por sua vez, são produzidos por rotas bioquímicas ou termoquímicas, como o bioetanol e o biodiesel produzidos de diversas espécies de plantas, de palha, de madeira, de grama e de resíduos agrícolas, não competindo com a cadeia alimentar. Por fim, os biocombustíveis de terceira geração são produzidos a partir de algas e micróbios também por rotas bioquímicas ou termoquímicas, e os biocombustíveis de quarta geração são uma extensão deles, utilizando a engenharia genética para aprimorar as propriedades e o metabolismo celular das algas (Rodionova et al., 2017 e Sikarwar et al., 2017).

Utiliza-se, no processo de gaseificação, um reator, chamado de gaseificador, que pode ser de leito fixo ou de leito fluidizado, e um agente gaseificador, que pode ser composto de ar, oxigênio, vapor d'água, dióxido de carbono ou alguma mistura deles. Ambos serão discutidos posteriormente neste trabalho. A qualidade do produto a ser obtido no processo de gaseificação, ou seja, a composição do syngas, depende, além do tipo de biomassa utilizada, do tipo de gaseificador empregado, do agente gaseificador e de condições de processo como temperatura, pressão, razão entre combustível e ar, tempo de residência no reator e utilização ou não de catalisadores (Sansaniwal et al., 2017b e Sikarwar et al., 2017).

2.2.1. Gaseificação de resíduos sólidos urbanos

Como já comentado, existe uma problemática no que diz respeito aos métodos de deposição de RSU. Uma alternativa para a redução do volume de resíduos enviados aos aterros sanitários é a incineração dos mesmos. Esse processo,

entretanto, além de ser caro, contribui para a poluição ambiental (Couto et al., 2016).

A gaseificação de RSU, dessa forma, torna-se mais atrativa, gerando menos emissões e produzindo o syngas com potencial para a geração de energia. Além disso, prolonga a vida dos aterros sanitários ao passo que reduz a quantidade de resíduos enviados a eles, possibilitando que recebam apenas materiais inertes e não recicláveis, os quais não gerariam emissões não controladas (Lopes et al., 2018).

O gaseificador, normalmente, é acoplado a um combustor, o qual fará a queima do syngas produzido na gaseificação dos RSU. A energia térmica produzida com essa queima pode ser utilizada para a geração de eletricidade. Dependendo da aplicação, podem ainda ser introduzidas unidades de tratamento de purificação para o syngas previamente à sua combustão. Com isso, além de reduzir a poluição atmosférica, pode-se ainda prolongar a vida útil do combustor. Por outro lado, são necessários mais gastos operacionais tanto com o tratamento de purificação quanto com os cuidados relacionados ao H_2 purificado (Lopes et al., 2018).

Comparada à simples combustão, a tecnologia de gaseificação e combustão dos RSU tem a vantagem de possibilitar uma combustão mais completa da mistura gasosa. Por outro lado, é menos eficiente em termos de produção de energia, por gerar um syngas com poder calorífico inferior relativamente baixo, cerca de 7,3 MJ/kg (Lopes et al., 2018). Além disso, a presença de enxofre nos RSU pode ser um problema, bem como sua composição extremamente variável e dependente do local de geração e sua elevada umidade devido à grande fração de matéria orgânica.

2.2.1.1. Co-gaseificação

A co-gaseificação é o conceito de gaseificar uma mistura de dois tipos de biomassa diferentes. Isso pode ser feito para reduzir o efeito que a gaseificação de algum tipo de biomassa sozinha possa causar. Esse processo pode ser realizado usando diferentes razões de co-gaseificação (RCG), variando a percentagem de cada biomassa na mistura de acordo com o objetivo pretendido.

No caso dos RSU, por exemplo, pode-se empregar a técnica de co-gaseificação para reduzir o teor de cinzas e a densidade aparente da mistura (Bhoi et al., 2018). Para isso, pode ser usada uma biomassa como o bagaço da cana-de-açúcar.

É importante salientar que, do ponto de vista logístico, a utilização de RSU associado a bagaço de cana-de-açúcar fica restrita por certas limitações a cenários particulares. Como o objetivo deste trabalho não é dar finalidade ao bagaço e sim analisar o potencial de utilização de RSU para a gaseificação e geração de energia, o bagaço da cana-de-açúcar foi escolhido para ser utilizado na co-gaseificação. Na prática, entretanto, a viabilidade de transporte de ambos os tipos de biomassa deve ser analisada, por exemplo.

2.2.2. Composição do syngas

A gaseificação de biomassa gera gases não condensáveis - monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂), dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄) -, vapor d'água, sulfeto de hidrogênio (H₂S), alcatrão (hidrocarbonetos condensáveis), um resíduo sólido carbonado chamado *char* e traços de cianeto de hidrogênio (HCN), amônia (NH₃) e cloreto de hidrogênio (HCl). A composição volumétrica do syngas em gaseificadores de leito fixo se encontra geralmente na faixa de 20 a 30% de CO, 5 a 15% de H₂, 1 a 3% de CH₄ e 5 a 15% de CO₂ (Lasa et al., 2011).

O alcatrão, também chamado de *tar*, é um produto condensável composto de uma mistura de hidrocarbonetos, incluindo compostos aromáticos com até cinco anéis e outros hidrocarbonetos contendo oxigênio. A produção de alcatrão é um grande problema do processo de gaseificação de biomassa, pois pode causar a obstrução de tubos e filtros ao condensar nos mesmos.

São utilizados métodos para a redução de alcatrão no produto final, que englobam a limpeza dos gases após o processo de gaseificação e o tratamento dos gases ainda durante o processo e dentro do gaseificador. A seleção dos parâmetros operacionais adequados e a utilização de catalisadores são opções muito usadas nos processos de gaseificação, que podem diminuir o teor de alcatrão nos gases produzidos (Lasa et al., 2011).

Pode-se classificar, ainda, o alcatrão de acordo com as condições de processo nas quais ele é formado.

O alcatrão primário é formado a partir da decomposição da biomassa entre 200 e 500°C, consistindo em uma mistura de oxigenados e moléculas orgânicas condensáveis, como ácidos, açúcares, álcoois, cetonas, aldeídos e fenóis. Acima dos 500°C, ocorre o rearranjo do alcatrão primário em moléculas menores, gases leves

não condensáveis e moléculas mais pesadas chamadas de alcatrão secundário, como fenóis e alcenos. A temperaturas mais altas, o alcatrão primário é totalmente destruído e dá origem ao alcatrão terciário, constituído de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos sem átomos substituintes, como benzeno, naftaleno, acenaftileno, antraceno, fenantreno e pireno. Existe, ainda, o alcatrão alquil-terciário, o qual inclui derivados de metil de compostos aromáticos, como metilacenaftileno, metilnaftaleno, tolueno e indeno (Milne et al., 1998 apud Valderrama Rios et al., 2018).

2.2.3. Estágios da gaseificação da biomassa

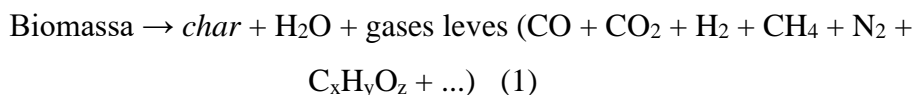
A gaseificação de biomassa consiste em diversos estágios complexos que ocorrem simultaneamente e estão interconectados entre si, formados por conjuntos de reações químicas. São explicitadas, a seguir, as etapas de secagem, pirólise, combustão, redução e as reações que ocorrem nesses subprocessos. O calor necessário para algumas etapas, ou seja, reações endotérmicas, pode ser adquirido por meio das reações exotérmicas da zona de combustão ou por meio de fontes externas (Sikarwar et al., 2017).

2.2.3.1. Secagem

Na zona de secagem, acontece a redução da umidade contida na biomassa. A água líquida presente na biomassa é convertida em vapor d'água em uma faixa de temperatura de aproximadamente 100 a 200°C (Puig-Arnavat et al., 2010). Como a energia consumida no processo de vaporização da água não é recuperada, essa etapa pode reduzir drasticamente a eficiência total da gaseificação (Ritter, 2009).

2.2.3.2. Pirólise

Na zona de pirólise, ocorre a decomposição térmica dos grandes biopolímeros da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) na ausência de oxigênio. A pirólise se inicia em torno de 300°C e acontece até aproximadamente 500°C, formando *char* sólido, alcatrão líquido e gases, como mostra a reação resumida a seguir (Sansaniwal et al., 2017a).



Quando se atinge 300°C, iniciam-se os processos de redução do peso molecular da biomassa. A celulose amorfa é convertida formando radicais carbonila e carboxila, CO e CO₂. Com o aumento da temperatura, ocorre a decomposição da celulose cristalina resultante e da hemicelulose gerando *char*, alcatrão e gases. De 300 a 500°C, a lignina se decompõe formando ácido acético, água e acetona. Para as reações acima de 300°C, faz-se necessário aquecimento externo (Sansaniwal et al., 2017a).

Após o término da decomposição térmica da biomassa, caso a temperatura seja alta o suficiente – entre 400 e 900°C –, pode acontecer o processo de craqueamento térmico do alcatrão. Nesse caso, as cadeias de hidrocarbonetos presentes no alcatrão são reagrupadas, produzindo gases permanentes (CH₄, CO, CO₂, H₂ e outros hidrocarbonetos leves não condensáveis) e alcatrão residual (Verissimo, 2014).

2.2.3.3. Oxidação parcial ou combustão

Na zona de combustão, ocorrem reações químicas relativamente rápidas e exotérmicas e a temperatura atinge de 1100 a 1500°C (Sansaniwal et al., 2017a).

Ocorrem reações heterogêneas, nas quais o material sólido carbonizado reage com o oxigênio formando CO e CO₂, e reações homogêneas de oxidação de CO, H₂ e CH₄. As reações de oxidação do carbono, por outro lado, são bem mais rápidas que as demais, consumindo a grande maioria do oxigênio disponível do processo (Basu, 2010 apud Verissimo, 2014). Além disso, o calor liberado na etapa de combustão pode ser utilizado na zona de secagem, de pirólise e em algumas reações endotérmicas de redução no gaseificador (Sansaniwal et al., 2017a).

2.2.3.4. Redução

Na zona de redução, ocorrem reações químicas de redução na faixa de temperatura de 800 a 1000°C, formando produtos gasosos na ausência ou quantidade limitada de oxigênio (Puig-Arnau et al., 2010).

Assim como na zona de combustão, ocorrem reações heterogêneas e homogêneas na zona de redução. As reações heterogêneas são reações de

gaseificação do carbono presente no *char*. O tempo de contato entre os reagentes gasosos e o *char* nas condições dessas reações é, entretanto, insuficiente. Isso impede que o equilíbrio químico seja atingido e que haja a conversão completa do *char* em gases, possibilitando a ocorrência de *char* no produto final da gaseificação de biomassa (Bain e Broer, 2011 apud Verissimo, 2014).

Estudos comprovaram que pode ser feito o controle da formação de alcatrão por meio do controle da temperatura na zona de redução. De acordo com Sansaniwal et al. (2017a), a temperatura de 1000°C foi relatada como capaz de satisfazer a requerida decomposição térmica para a redução das partículas de alcatrão.

A velocidade do processo de aquecimento no reator, ainda, é um fator importante na gaseificação de biomassa. Se a temperatura for aumentada lentamente, a devolatilização do processo de pirólise, que acontece a partir de aproximadamente 300°C, se completa antes que se inicie o processo de gaseificação. Isso permite a existência de uma grande concentração de voláteis no reator, que são retirados sem reagir. Já no caso do aumento rápido da temperatura no gaseificador, os processos de pirólise e gaseificação tanto dos produtos voláteis quanto do *char* acontecem simultaneamente, gerando um gás mais limpo em um período mais curto (Higman e Van Der Burgt, 2007).

2.3. Gaseificadores de biomassa

Os gaseificadores de biomassa são classificados em gaseificadores de leito fixo, os quais abrangem os gaseificadores de leito fixo contracorrente, cocorrente e corrente cruzada, e em gaseificadores de leito fluidizado, os quais englobam os gaseificadores de leito fluidizado circulante e borbulhante. A seguir são comentados os diferentes tipos de gaseificadores e suas características.

2.3.1. Gaseificador de leito fixo

Os gaseificadores de leito fixo são os reatores mais utilizados e estudados por possuírem um projeto simples e alta eficiência térmica, serem de fácil operação e requisitarem um pré-tratamento mínimo da biomassa fornecida (Sikarwar et al., 2017). Embora não seja de fato um leito fixo e sim móvel, o nome de gaseificador de leito fixo se refere à velocidade mais lenta na qual a biomassa que não reagiu se

move em relação aos gases em ascensão (Lasa et al., 2011). O tempo de residência da biomassa nesses tipos de reatores é, normalmente, de 15 a 30 minutos para que se atinja uma alta conversão de carbono (Ptasinski, 2016).

Experimentalmente, a velocidade do sólido pode ser medida por métodos invasivos e não invasivos. Uma sonda pode ser inserida no gaseificador para medição do campo de escoamento localmente e, embora essa técnica seja invasiva e perturbe o escoamento, é muito utilizada por sua simplicidade e baixo custo. Em relação a métodos não invasivos e que não afetam o escoamento, podem ser citadas sondas de fibra óptica, técnicas de velocimetria com doppler a laser, técnicas de rastreamento baseadas na medição da emissão de radiação da partícula e técnicas de ressonância magnética (De et al., 2017).

Os gaseificadores de leito fixo são geralmente utilizados em aplicações de pequena a média escala (Ptasinski, 2016). Segundo Lasa et al. (2011), os gaseificadores de leito fixo de pequena escala - com planta de menos de 10 MW - apresentam maior interesse comercial, particularmente no setor de geração de energia local, se comparados aos gaseificadores de leito fixo de grande escala – com planta de mais de 10 MW. Dessa forma, para a escala industrial é preferível a utilização de outro tipo de reator, como o de leito fluidizado (Verissimo, 2014).

Podem ser gaseificadores de leito fixo contracorrente (*updraft*), cocorrente (*downdraft*) ou corrente cruzada (*cross-draft*), cada um apresentando diferentes distribuições das zonas de gaseificação, como é apresentado na Figura 2.

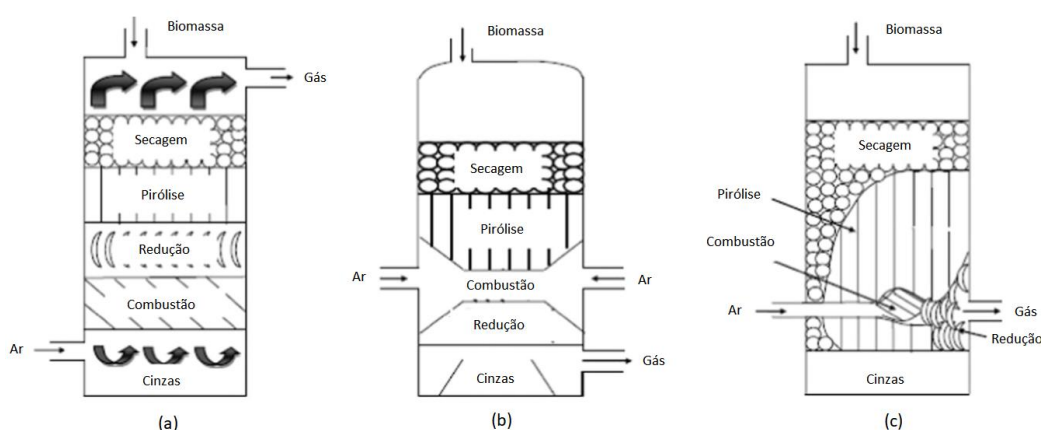


Figura 2 – Visão esquemática dos gaseificadores (a) contracorrente (b) cocorrente (c) corrente cruzada (adaptado de Sansaniwal et al., 2017a).

Como se pode perceber pela Figura 2, as subdivisões dos gaseificadores de leito fixo são dadas de acordo com a direção do escoamento do agente gaseificador. As particularidades de cada tipo de gaseificador de leito fixo são comentadas a seguir.

2.3.1.1. Gaseificador de leito fixo contracorrente

No gaseificador de leito fixo contracorrente, a biomassa é alimentada no topo do reator e o agente gaseificador é alimentado em sua região inferior. Os gases produzidos são liberados na parte superior do reator. De acordo com Ptasiński (2016), operam a uma faixa de temperatura de 800 a 1000°C e produzem um syngas com poder calorífico inferior de 5,0 a 6,0 MJ/Nm³.

A biomassa introduzida no gaseificador passa, primeiramente, pela zona superior de secagem, de onde se movimenta devagar descendentemente até chegar à zona de pirólise. Nesta zona de pirólise, as espécies voláteis são liberadas e uma quantidade considerável de alcatrão é formada. Abaixo disso, encontra-se a zona de redução, na qual as espécies voláteis são convertidas em gases permanentes, os quais saem do gaseificador com alto poder calorífico.

O alcatrão formado anteriormente pode ser parcialmente condensado na biomassa que desce (na zona de pirólise) ou liberado junto com os gases permanentes. Assim, a biomassa pode agir como um filtro no gaseificador contracorrente, diminuindo a quantidade de alcatrão nos gases permanentes formados.

A biomassa que não reagiu chega então à zona inferior do gaseificador. Nesta zona, a biomassa não convertida juntamente com o *char* sólido sofre combustão. O *char* sofre combustão completa formando H₂O e CO₂, elevando a temperatura a 1000°C e as cinzas formadas são retidas na grade do reator. Os gases quentes produzidos se movem ascendentemente reagindo endotermicamente com o *char* e a biomassa residual, produzindo H₂ e CO e reduzindo a temperatura a 750°C (Sikarwar et al., 2017 e Lasa et al., 2011).

Para prevenir que o gaseificador fique superaquecido, é utilizado vapor na zona de combustão em alguns gaseificadores contracorrente. Os gases formados são então resfriados a 200-300°C, o que faz com que a eficiência térmica desse tipo de reator seja relativamente alta, além de parte do calor sensível dos gases ser também

utilizada no sistema de secagem de biomassa e geração de vapor (Sansaniwal et al., 2017a e Lasa et al., 2011). Além disso, uma vantagem dos gaseificadores contracorrente é o bom potencial para o aumento de escala se comparados aos gaseificadores cocorrente (Ptasinski, 2016).

Por outro lado, o alto nível de alcatrão nos gases produzidos é um problema nesse tipo de reator, geralmente de 30 a 150 g/Nm³, já que os gases de pirólise não entram em combustão (Ptasinski, 2016). Já segundo Sikarwar et al. (2017), o teor de alcatrão está entre 20 e 30% em massa. Isso faz com que esses gases sejam mais utilizados em aplicações térmicas diretas, como aquecimento de fornos e cozimento. Já para aplicações avançadas como máquinas e turbinas esses gases são inadequados, já que devem antes passar por um intenso condicionamento para redução de alcatrão, tornando o sistema economicamente inviável (Sansaniwal et al., 2017b).

2.3.1.2. Gaseificador de leito fixo cocorrente

No gaseificador de leito fixo cocorrente, a biomassa é alimentada na parte superior do reator e o agente gaseificador é alimentado mais abaixo, de modo que ambos sigam o mesmo sentido ao longo do gaseificador. Os gases produzidos nesse tipo de reator são liberados na parte inferior dele. De acordo com Ptasinski (2016), operam a uma faixa de temperatura de 1000 a 1200°C e produzem um syngas com poder calorífico inferior de 4,5 a 5,0 MJ/Nm³

Primeiramente, a biomassa passa pela zona superior de secagem e segue, então, para a zona de pirólise, na qual o material volátil é removido e ocorrem reações de reforma de alcatrão. O alcatrão que não reagiu e gases passam então para a zona de oxidação (ou combustão), onde ocorre combustão. Por fim, as espécies químicas formadas chegam à zona de redução, onde H₂ e CO são enriquecidos (Lasa et al., 2011).

Grande parte do alcatrão já reagiu e sofreu combustão, e quando os gases formados chegam ao fim do reator e encontram o *char* quente, o alcatrão é mais fracionado ainda, o que gera gases com um baixo teor de alcatrão e de particulados (Sikarwar et al., 2017). Dessa forma, uma vantagem desse tipo de gaseificador é o baixo nível de alcatrão no syngas produzido, em torno de 0,015 a 0,5 g/Nm³ (Ptasinski, 2016). Geralmente, o alcatrão remanescente é quase todo o alcatrão

terciário menos reativo, fazendo com que o gaseificador cocorrente seja utilizado quando é necessária uma aplicação mais avançada, diferentemente do caso do reator contracorrente (Lasa et al., 2011).

Por outro lado, há a dificuldade de utilização de biomassa de alto teor de umidade e a produção de gases com grande quantidade de cinzas. De acordo com Susastriawan et al. (2017), a faixa de umidade adequada para o gaseificador de leito fixo cocorrente é de 5 a 35%. Além disso, a eficiência térmica desse tipo de gaseificador é relativamente baixa. Isso ocorre já que os gases produzidos saem a uma temperatura alta, o que faz com que, para o aumento da eficiência, muitas vezes seja transferido calor desses gases para o agente gaseificador (Lasa et al., 2011).

2.3.1.3. Gaseificador de leito fixo corrente cruzada

No gaseificador de leito fixo de corrente cruzada, a biomassa é alimentada na parte superior do reator, enquanto o agente gaseificador entra pela lateral dele. De acordo com Sikarwar et al. (2017), Sansaniwal et al. (2017a) e Mckendry (2002), os gases produzidos saem pela lateral do reator, na mesma altura da entrada do agente gaseificador.

A combustão e a gaseificação acontecem perto da entrada do agente gaseificador, e a zona de pirólise e a zona de secagem são formadas mais acima. As cinzas são removidas na parte inferior do reator e a temperatura dos gases produzidos são de 800 a 900°C. Assim, o teor de alcatrão é alto e tem-se uma eficiência energética relativamente baixa no gaseificador de corrente cruzada. (Lasa et al., 2011, Sikarwar et al., 2017 e Mckendry, 2002).

2.3.2. Gaseificador de leito fluidizado

Esse tipo de gaseificador se baseia na fluidização do leito, na qual tanto o material do leito como a biomassa passam a possuir características típicas de um fluido. Para isso, é feita a circulação de um meio fluidizador, que pode ser composto por ar, oxigênio, vapor ou uma mistura deles, ao longo de um leito de partículas granulares como areia, sílica, olivina, esferas de vidro, entre outros (Sansaniwal et al., 2017a). O material do leito deve ser escolhido para atuar como catalisador, ajudar no fracionamento de alcatrão, evitar o atrito e a formação de carbono e ter uma alta seletividade para o gás produzido (Heidenreich e Foscolo, 2015).

A biomassa é introduzida na parte inferior do reator e é rapidamente aquecida à temperatura do leito. A faixa de temperatura para os reatores de leito fluidizado é de 800 a 900°C e o syngas produzido tem poder calorífico inferior em torno de 5 MJ/Nm³. São utilizados para aplicações de média a larga escala (Ptasinski, 2016).

O mecanismo de fluidização do leito favorece a mistura dos gases quentes de combustão e da biomassa alimentada, e o leito passa a possuir transferência de calor e massa uniforme, operando quase isotermicamente. Tais fatos possibilitam a utilização de uma ampla faixa de tamanho de partículas na alimentação e permitem o aumento de escala para o reator (Sansaniwal et al., 2017b e Lasa et al., 2011).

Esse tipo de gaseificador tem, ainda, as vantagens de melhorar o uso do *char* produzido por meio da aglomeração e de reduzir os problemas de alcatrão, formando uma mistura de alcatrão secundário e terciário (Sansaniwal et al., 2017b e Lasa et al., 2011). Pode-se produzir um syngas com teor de alcatrão na faixa de 0,1 a 30 g/Nm³. Além disso, o tempo de residência nos reatores de leito fluidizado é bem curto, de 5 a 50 segundos (Ptasinski, 2016).

Por outro lado, pode ocorrer o fenômeno de defluidização, já que a biomassa alimentada, principalmente herbácea, pode possuir quantidade considerável de silício, potássio e cálcio. Isso pode causar a formação de misturas viscosas que revestem a superfície do leito, resultando na aglomeração. Além disso, o sódio presente na biomassa diminui a temperatura de fusão de silicatos e aluminossilicatos do leito, o que causa sinterização das partículas (Sikarwar et al., 2017 e Lasa et al., 2011).

Uma possível solução para esse problema é a regulação da temperatura do leito, geralmente variando de 800 a 900°C. Essa baixa temperatura de operação e o curto tempo de residência dos gases no gaseificador de leito fluidizado são fatores que dificultam que as reações de gaseificação alcancem o equilíbrio químico, o que é compensado com a propriedade catalisadora do material do leito. O teor de hidrocarbonetos nos gases produzidos por esse tipo de reator acaba ficando entre os valores para os gaseificadores de leito fixo contracorrente e cocorrente, embora sua eficiência seja mais alta, chegando a 95% (Sansaniwal et al., 2017a e Sansaniwal et al., 2017b).

São apresentadas, na Figura 3, as subdivisões dos reatores de leito fluidizado.

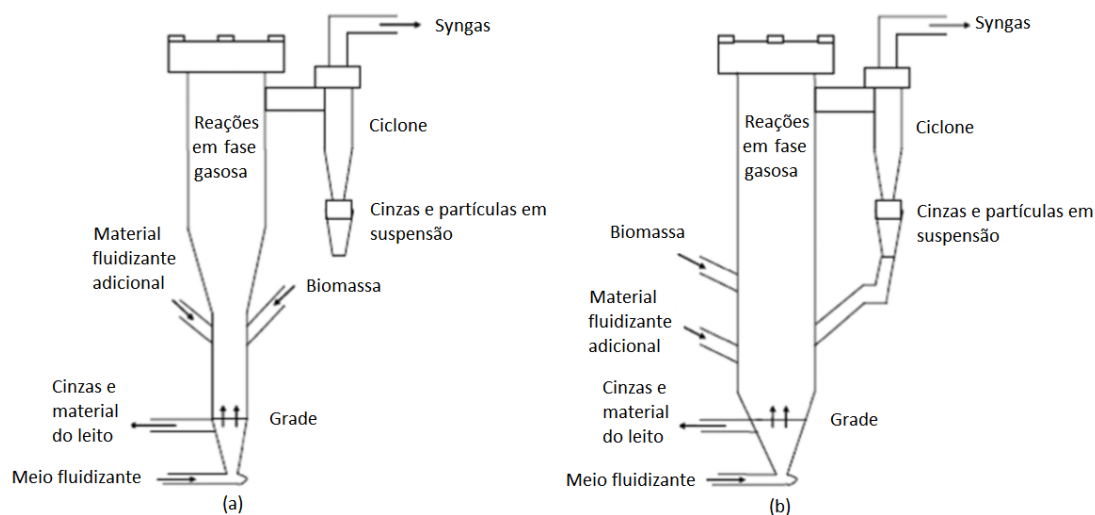


Figura 3 – Visão esquemática do gaseificador de leito fluidizado (a) circulante e (b) borbulhante (adaptado de Sansaniwal et al., 2017a).

Como se pode perceber pela Figura 3, os gaseificadores de leito fluidizado podem ser classificados em circulantes e borbulhantes. As particularidades de cada um deles são comentadas a seguir.

2.3.2.1. Gaseificador de leito fluidizado circulante

No gaseificador de leito fluidizado circulante, o conteúdo do leito é circulado entre o vaso de reação e o ciclone acoplado a ele, e esse tipo de reator é capaz de trabalhar com grande quantidade de biomassa alimentada. Algumas de suas aplicações principais são na indústria de papel, caldeira, forno de cimento e geração de energia. A velocidade do gás varia de 3 a 10 m/s e o reator pode operar em condições elevadas de pressão para o aumento do rendimento do gás produzido (Sansaniwal et al., 2017a).

O ciclone acoplado faz a separação das cinzas, que são removidas, do material do leito e do *char*, que são devolvidos para o leito para aumentar a conversão de carbono do processo, e do gás produzido. Segundo Sansaniwal et al. (2017a), a taxa de transferência de energia por unidade de área da seção transversal desse tipo de gaseificador é maior que o do gaseificador de leito fluidizado borbulhante. Por outro lado, a concentração de partículas se assemelha à dos gaseificadores de leito fixo e o teor de alcatrão no produto final é maior, além de requerer um maior investimento e custos de operação mais elevados (Lasa et al., 2011).

2.3.2.2. Gaseificador de leito fluidizado borbulhante

A velocidade do gás no gaseificador de leito fluidizado borbulhante é abaixo de 1 m/s. A temperatura do reator é regulada por meio do controle da razão ar/biomassa, e sua média pode chegar a 850°C. Essa alta temperatura favorece a decomposição térmica da biomassa e esse tipo de reator produz gases com menor teor de alcatrão. Por outro lado, a conversão de carbono é menor que a do reator de leito fluidizado circulante. Isso ocorre devido à menor área de contato entre as partículas, já que se comportam de forma mais viscosa (Lasa et al., 2011 e Sansaniwal et al., 2017a).

2.4. Agentes gaseificadores

A qualidade do produto final da gaseificação de biomassa é extremamente dependente da atmosfera no gaseificador. Conforme já mencionado, podem ser utilizados como agentes gaseificadores oxigênio, vapor d'água, ar, dióxido de carbono ou uma mistura entre eles.

O agente gaseificador mais utilizado é o ar, por sua grande disponibilidade e seu resultante baixo custo de operação. Dependendo do tipo de gaseificador utilizado, os teores de alcatrão e *char* no gás produzido são moderados (Verissimo, 2014 e Sansaniwal et al., 2017b). Por outro lado, devido a presença de N₂ na composição do ar, tem-se uma grande quantidade de N₂ no produto final, o que é um problema dependendo da aplicação. Gera-se, assim, um syngas diluído e com um poder calorífico relativamente baixo, em torno de 4 a 7 MJ/Nm³ (Sikarwar et al., 2017).

O vapor d'água, quando utilizado como agente gaseificador, pode produzir gases com poder calorífico intermediário de aproximadamente 10 a 15 MJ/Nm³, aumentando também a concentração de H₂ no produto final (Sansaniwal et al., 2017b). Por outro lado, o gás produzido pode conter alto teor de alcatrão e há a necessidade de aquecimento do leito por fontes externas, gerando um alto custo de operação (Verissimo, 2014).

A utilização de oxigênio, por sua vez, gera um gás com baixo teor de alcatrão e particulados e com alto poder calorífico, podendo atingir 28 MJ/Nm³ (Sikarwar et al., 2017). Entretanto, caso se utilize uma quantidade excessiva de oxigênio, pode

ocorrer a redução do poder calorífico do syngas devido a formação de CO_2 em detrimento de CO . Além disso, o custo de obtenção do oxigênio e o custo de operação do processo acaba sendo elevado. São atingidas, ainda, altas temperaturas de gaseificação (Verissimo, 2014).

O vapor d'água, se misturado ao oxigênio, pode eliminar a necessidade de aquecimento por fontes externas e produzir, ainda, um gás rico em CO e H_2 , porém com custo relativamente alto devido ao oxigênio (Verissimo, 2014). Já a combinação de vapor d'água com ar gera uma maior quantidade de H_2 no gás produzido se comparada com a utilização de ar puro, reduzindo os requerimentos de energia do processo (Sansaniwal et al., 2017a). É reportado, ainda, que a utilização de CO_2 como agente gaseificador pode gerar um gás com elevado poder calorífico, concentrações altas de H_2 e CO e baixas de CO_2 (Sansaniwal et al., 2017b).

São utilizados alguns parâmetros que relacionam a quantidade de biomassa e a quantidade do agente gaseificador. No caso da utilização de ar ou oxigênio, utiliza-se a razão de equivalência (ER), que consiste na divisão da razão ar-combustível real pela razão ar-combustível estequiométrica (Lasa et al., 2011).

Uma ER alta reduz o poder calorífico do syngas produzido, uma vez que resulta em menores concentrações de H_2 e CO e maiores concentrações de CO_2 devido ao excesso de ar. Em altas temperaturas, principalmente, uma ER alta ainda diminui a formação de alcatrão devido a maior disponibilidade de oxigênio para reagir com os voláteis (Lasa et al., 2011 e Sansaniwal et al., 2017b).

Quando se utiliza vapor d'água como agente gaseificador, o parâmetro é chamado de razão de vapor para biomassa (S/B) e, no caso de se utilizar uma mistura de oxigênio e vapor d'água, faz-se uso da razão de gaseificação (GR). Ambas as razões S/B e GR são calculadas pela divisão das vazões de agente gaseificador pela vazão de biomassa (Verissimo, 2014).

Uma S/B alta eleva a concentração de H_2 no gás produzido, como pode ser observado pela reação de deslocamento da água, e favorece as reações de reforma e craqueamento de alcatrão (Sansaniwal et al., 2017b). Por outro lado, existe um limite para o aumento da S/B, uma vez que o excesso de vapor d'água pode prejudicar o balanço de energia do processo e produzir um gás com vapor d'água em sua composição (Lasa et al., 2011).

2.5. Condições de operação

2.5.1. Temperatura

Uma elevação na temperatura no processo de gaseificação de biomassa, geralmente maior que 800°C, favorece a conversão de carbono, diminuindo o teor de alcatrão no gás produzido e gerando mais gases combustíveis (Lasa et al., 2011). Por outro lado, altas temperaturas podem favorecer a aglomeração de cinzas. Dessa forma, o aumento da temperatura de gaseificação pode acabar sendo limitado a aproximadamente 750°C (Salaices et al., 2010 apud Sikarwar et al., 2017). Deve-se, entretanto, determinar a temperatura ótima de operação de acordo com as particularidades do syngas que se deseja produzir.

2.5.2. Pressão

Com o aumento da pressão e uma ER alta, observa-se a diminuição da quantidade dos hidrocarbonetos leves e do total de alcatrão, embora haja o aumento da fração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no alcatrão produzido. Além disso, tem-se também a conversão completa de carbono (Knight, 2000 e Wang et al., 2000 apud Lasa et al., 2011).

2.5.3. Tempo de residência

O tempo de residência é um parâmetro que afeta significativamente a formação de alcatrão e sua composição. Uma elevação no tempo de residência pode causar a diminuição de compostos contendo oxigênio e de compostos contendo um ou dois anéis aromáticos, além do aumento de compostos contendo três ou quatro anéis aromáticos (Kinoshita et al., 1994 apud Sansaniwal et al., 2017a).

2.6. Modelagem da gaseificação

A modelagem da gaseificação de biomassa pode ser abordada como uma modelagem cinética ou uma modelagem de equilíbrio, ou uma combinação das duas. O modelo de equilíbrio, baseado na termodinâmica, é utilizado para saber o máximo rendimento de um determinado produto que pode ser alcançado pelo processo. Já o modelo cinético, baseado nas taxas das reações químicas, é utilizado

com objetivo de avaliar o desenvolvimento e as composições químicas em diferentes posições ao longo do reator (Ahmad et al., 2016).

2.6.1. Modelo de equilíbrio termodinâmico

Os modelos de equilíbrio termodinâmico usam balanços de massa e de energia, mas podem ter uma abordagem estequiométrica ou não estequiométrica. Para a estequiométrica, que se fundamenta nas constantes de equilíbrio, é necessário especificar todas as reações químicas e as espécies envolvidas no processo. Muitas vezes, na prática, são omitidas algumas das reações mais importantes, o que pode ocasionar diversos erros no modelo. Já a abordagem não estequiométrica é mais complexa, embora não exija a especificação de todas as reações do processo, e se baseia no conceito de minimização da energia livre de Gibbs (Baruah e Baruah, 2014).

Embora o alcance do equilíbrio, tanto químico (determinado pela constante de equilíbrio ou pela minimização da energia livre de Gibbs) quanto termodinâmico (baseado na máxima conversão dos reagentes para uma dada condição de reação), seja algo praticamente impossível de acontecer no gaseificador, chega-se perto dele em condições de altas temperaturas (Patra e Sheth, 2015). Dessa forma, os modelos matemáticos baseados no equilíbrio termodinâmico não são capazes de prever o comportamento do processo em baixas temperaturas de operação (Baruah e Baruah, 2014).

Além disso, os cálculos realizados para o equilíbrio termodinâmico são independentes do tipo de gaseificador utilizado, o que torna esse modelo importante para o estudo da influência da biomassa usada e de parâmetros do processo. Por esse motivo, são relatados muitos estudos que aplicam o modelo de equilíbrio termodinâmico ao gaseificador de leito fixo cocorrente, tipo de reator que geralmente opera em condições próximas do equilíbrio (Baruah e Baruah, 2014 e Patra e Sheth, 2015).

2.6.2. Modelo cinético

O modelo cinético envolve parâmetros como a cinética das reações (balanços de massa e de energia, hidrodinâmica do leito), a fluidodinâmica do gaseificador (processo de mistura no reator, velocidade superficial e taxa de difusão), a largura

do reator e o tempo de residência. Dessa forma, esse modelo é mais adequado que o modelo de equilíbrio para prever o comportamento do processo a baixas temperaturas, quando a taxa de reação é lenta e é exigido um maior tempo de residência no reator para a conversão completa (Baruah e Baruah, 2014 e Patra e Sheth, 2015).

Podem ser fornecidos pelo modelo cinético as quantidades de alcatrão e de *char*, o perfil da composição do gás e o perfil da temperatura dadas as condições de operação do gaseificador. Dependendo de quais são os resultados desejados, pode ser necessário incorporar equações cinéticas mais detalhadas ou utilizar um modelo de hidrodinâmica para o reator mais complexo, que pode ser de dimensão zero, unidimensional, bidimensional ou tridimensional (Baruah e Baruah, 2014). Embora sejam mais precisos, os modelos cinéticos são bem intensivos computacionalmente, podendo ter sua complexidade reduzida por meio de simplificações apropriadas.

Enquanto as reações homogêneas que ocorrem no gaseificador, como a combustão de voláteis na fase gasosa, podem ser descritas por equações mais simples e ocorrem relativamente mais rápido, as reações heterogêneas são de mais difícil manipulação, como é o caso da gaseificação de partículas sólidas da biomassa. Dessa forma, faz-se necessário o estudo da transferência de massa no reator (Higman e Van Der Burgt, 2007).

Reações heterogêneas envolvendo carbono, como a reação de Boudouard e a reação de hidrogenação, são mais lentas e por isso ditam a taxa de conversão do processo. Segundo Smoot e Smith (1985), ainda, a reação de hidrogenação é diversas ordens de magnitude mais lenta que as outras duas, as quais possuem taxas comparáveis (Higman e Van Der Burgt, 2007).

O regime dominante do processo de gaseificação, químico ou térmico, é função do diâmetro da partícula e da temperatura de operação. A cada temperatura, a partir de certo diâmetro de partícula, existe uma zona de transição na qual o regime passa de químico, no qual o processo é controlado por cinética intrínseca, para térmico, no qual ocorre influência da transferência de calor intra-partículas. Assim, tem-se um tamanho de partícula máximo para que o processo seja dominado pela cinética e um tamanho mínimo para que o mesmo seja controlado pela transferência de calor. Entretanto e devido a sua simplicidade, experimentos e modelos criados unicamente a partir desse raciocínio, chamado de análise da escala de tempo, são restritos em suas aplicações às condições estudadas (Lasa et al., 2011).

Outro método propõe que as transformações físico-químicas que ocorrem na escala da partícula – decomposição da biomassa sólida em gases permanentes, *char* e alcatrão na etapa de pirólise e reação do *char* com o agente gaseificador na etapa de gaseificação – sejam as determinantes do processo. São feitos balanços de massa e energia para as partículas, estabelecidas condições de contorno e realizadas suposições, como a do *char* ser composto apenas de carbono para alguns autores. Por outro lado, a grande diversidade nas propriedades físicas das partículas de biomassa e em seus comportamentos no processo podem criar uma gama muito grande de parâmetros ajustáveis no modelo (Lasa et al., 2011).

Muitos dos modelos cinéticos propostos para a gaseificação de biomassa agrupam diversas reações heterogêneas em uma única equação de taxa cinética, o que diminui o número de parâmetros do problema. Por outro lado, tais modelos falham por não darem devida atenção a fenômenos como as reações de adsorção ou de catálise. Uma possível solução para isso é o método proposto por Salaices et al. (2011) apud Lasa et al. (2011), no qual as taxas de reação de diversas espécies são abordadas como adição algébrica das reações dominantes.

Alguns trabalhos que utilizam modelos cinéticos para simulação da gaseificação de biomassa são apresentados no Anexo I. São evidenciados, para cada trabalho, fatores como o tipo de gaseificador estudado, a biomassa utilizada, as variáveis do processo e as faixas de variação, a umidade da biomassa utilizada, o agente gaseificador e se o trabalho apresenta dados experimentais ou não.

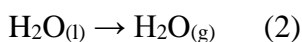
3 Modelagem

O gaseificador é modelado e sua implementação é feita no MATLAB ® utilizando as equações que são apresentadas nesta seção. É utilizada a função ode23, que resolve equações diferenciais implementando Runge-Kutta (2,3) explícito. São dadas as condições de contorno para a função, que são características da biomassa e do ar de entrada, pressão, temperaturas e velocidades, e as equações diferenciais são então resolvidas pela ode23 para cada posição do gaseificador.

3.1. Cinética

São utilizadas as reações a seguir para a modelagem cinética da gaseificação de biomassa no gaseificador de leito fixo cocorrente.

Evaporação (m)



Pirólise primária (p1)



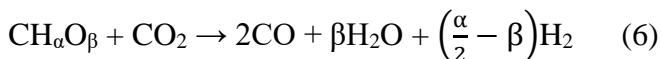
Pirólise secundária (p2)



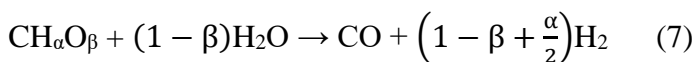
Reação de deslocamento gás-água (wg)



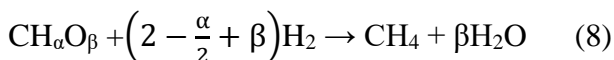
Gaseificação com CO₂ (reação de Boudouard para o caso de $\alpha = \beta = 0$) (g1)



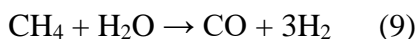
Gaseificação do vapor d'água (g2)



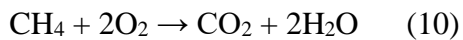
Reação de metanação (g3)



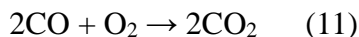
Reação do metano com a água (g4)



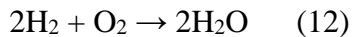
Combustão do metano (c1)



Combustão do monóxido de carbono (c2)



Combustão do hidrogênio (c3)



O *char* é modelado, neste trabalho, como carbono puro. Dessa forma, α e β valem 0. Os coeficientes estequiométricos para as reações de pirólise são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Coeficientes, em base mássica, utilizados nas reações de pirólise p1 e p2 (DiBlasi, 2004 e Mandl et al., 2010 - adaptado)

v_{char}	0,350
v_{CO}	0,045
v_{CO_2}	0,100
v_{H_2}	0,002
v_{CH_4}	0,003
v_{H_2O}	0,115
v_{tar}	0,385
v^*_{CO}	0,534
$v^*_{CO_2}$	0,085
$v^*_{CH_4}$	0,211

Os parâmetros cinéticos utilizados nas reações são apresentados a seguir, na Tabela 3. Tais dados foram validados conforme o funcionamento do modelo, comentado na seção 4.1.1.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos

Taxa da reação R_j	Taxa específica da reação k_j e constante de equilíbrio da reação K_j	Fator pré-exponencial A_j	Referência de A_j e K_j	Energia de ativação E_j (J/mol)	Referência de E_j	Entalpia de referência $\Delta H_{j,ref}$	Referência de $\Delta H_{j,ref}$
$= k_m \rho_M$ (13)	$k_m = A_m \exp\left(\frac{-E_m}{RT_s}\right)$ (14)	$5,13 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$	Bryden et al., 2002	$88 \cdot 10^3$	Bryden et al., 2002	2250 kJ/kg	Mandl et al., 2010
$= k_{p1} \rho_B$ (15)	$k_{p1} = A_{p1} \exp\left(\frac{-E_{p1}}{RT_s}\right)$ (16)	$7,41 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	Mandl et al., 2010	$83,6 \cdot 10^3$	Mandl et al., 2010	-420 kJ/kg	DiBlasi, 2000
$= k_{p2} \rho_{tar}$ (17)	$k_{p2} = A_{p2} \exp\left(\frac{-E_{p2}}{RT_g}\right)$ (18)	$4,28 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	DiBlasi, 2000	$107 \cdot 10^3$	DiBlasi, 2000	42 kJ/kg	DiBlasi, 2000
$g = k_{wg} \left(C_{CO} C_{H2O} - \frac{C_{CO2} C_{H2}}{K_E} \right)$ (19)	$k_{wg} = A_{wg} \exp\left(\frac{-E_{wg}}{RT_g}\right)$ (20)	2,78	DiBlasi, 2004	$12,6 \cdot 10^3$	DiBlasi, 2004	-41,98 kJ/mol	Basu, 2006 apud Rodrigues, 2008
	$K_E = A_E \exp\left(\frac{E_E}{RT_g}\right)$ (21)	0,02565		$32,97 \cdot 10^3$			
$R_{g1} = k_{g1} \left(P_{CO2} - \frac{P_{CO}^2}{K_{g1}} \right)$ (22)	$k_{g1} = A_{g1} \exp\left(\frac{-E_{g1}}{RT_s}\right)$ (23)	36,16	Giltrap, 2002	$77,39 \cdot 10^3$	Giltrap, 2002	172,6 kJ/mol	DiBlasi, 2004
	$\log_{10} K_{g1} = -\frac{8900}{T_s} + 9,1$ (24)						
$R_{g2} = k_{g2} \left(P_{H2O} - \frac{P_{CO} P_{H2}}{K_{g2}} \right)$ (25)	$k_{g2} = A_{g2} \exp\left(\frac{-E_{g2}}{RT_s}\right)$ (26)	$1,517 \cdot 10^4$	Giltrap, 2002	$121,62 \cdot 10^3$	Giltrap, 2002	131,4 kJ/mol	DiBlasi, 2004
	$\log_{10} K_{g2} = -\frac{7000}{T_s} + 7,4$ (27)						
$R_{g3} = k_{g3} \left(P_{H2}^2 - \frac{P_{CH4}}{K_{g3}} \right)$ (28)	$k_{g3} = A_{g3} \exp\left(\frac{-E_{g3}}{RT_s}\right)$ (29)	$4,189 \cdot 10^{-3}$	Giltrap, 2002	$19,21 \cdot 10^3$	Giltrap, 2002	-74,93 kJ/mol	DiBlasi, 2004
	$\log_{10} K_{g3} = \frac{4400}{T_s} - 5,5$ (30)						

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1721731/CA	$R_{a4} = k_{g4} \left(P_{CH4} P_{H2O} - \frac{P_{CO} P_{H2}^3}{K_{g4}} \right) \quad (31)$	$k_{g4} = A_{g4} \exp \left(\frac{-E_{g4}}{RT_g} \right) \quad (32)$	$7,301.10^{-2}$	Giltrap, 2002	$36,15.10^3$	Giltrap, 2002	206 kJ/mol	Giltrap, 2002
		$\log_{10} K_{g4} = -\frac{11370}{T_g} + 12,878 \quad (33)$						
	$= k_{c1} \left(P_{CH4} P_{O2}^2 - \frac{P_{CO2} P_{H2O}^2}{K_{c1}} \right) \quad (34)$	$k_{c1} = A_{c1} \exp \left(\frac{-E_{c1}}{RT_g} \right) \quad (35)$	29,71	Giltrap, 2002	$22,028.10^3$	Giltrap, 2002	-805 kJ/mol	DiBlasi, 2000
		$\log_{10} K_{c1} = \frac{41837}{T_g} - 0,0273 \quad (36)$						
	$= k_{c2} \left(P_{O2} P_{CO}^2 - \frac{P_{CO2}^2}{K_{c2}} \right) \quad (37)$	$k_{c2} = A_{c2} \exp \left(\frac{-E_{c2}}{RT_g} \right) \quad (38)$	$1,215.10^6$	Estimado	$125,58.10^3$	DiBlasi, 2004	-283,03 kJ/mol	Higman, 2003 apud Rodrigues, 2008
		$\log_{10} K_{c2} = \frac{29573}{T_g} - 9,1017 \quad (39)$						
	$= k_{c3} \left(P_{O2} P_{H2}^2 - \frac{P_{H2O}^2}{K_{c3}} \right) \quad (40)$	$k_{c3} = A_{c3} \exp \left(\frac{-E_{c3}}{RT_g} \right) \quad (41)$	$1,565.10^4$	Estimado	$83,14.10^3$	Chaurasia, 2016	-241,8 kJ/mol	Higman, 2003 apud Rodrigues, 2008
		$\log_{10} K_{c3} = \frac{25587}{T_g} - 5,5441 \quad (42)$						

P_i é a pressão parcial da espécie i em bar. Exceto para a evaporação e as reações de pirólise e de deslocamento gás-água, um fator de reatividade CRF foi ainda multiplicado ao fator pré-exponencial das taxas das reações (Giltrap, 2002). Esse fator foi variado e estimado de acordo com o funcionamento do modelo.

As reações de combustão foram construídas com base em dados da literatura. As constantes de equilíbrio K_{c1-c3} foram calculadas de acordo os valores de $\log_{10}K$ tabelados em Barin (1995) para cada composto químico em intervalos de 100 K. Para cada temperatura de 298 a 2000 K, foi calculado o $\log_{10}K$ de cada reação de acordo com a equação abaixo.

$$\log_{10}K_j = \sum_i \nu_{i,j} \log_{10}K_i \quad (43)$$

Em seguida, foi plotado o $\log_{10}K$ de cada reação em função do inverso da temperatura, como mostrado na Figura 4.

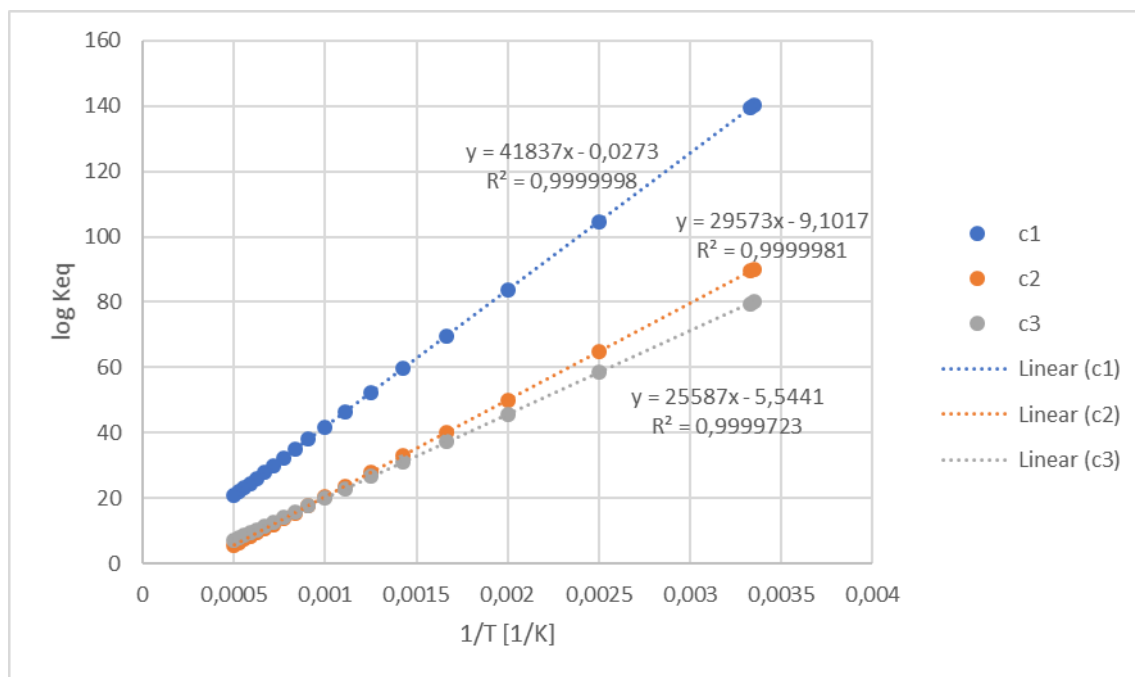


Figura 4 – Cálculo da constante de equilíbrio para as reações c1, c2 e c3

A energia de ativação dessas reações pôde ser aproximada de acordo com dados presentes na literatura. Por fim, os fatores pré-exponenciais foram

aproximados utilizando a seguinte correlação (Graboski, 1981), conforme sugerido e utilizado por Giltrap (2002) para uma reação de combustão de seu trabalho:

$$\frac{A_j \left(-\frac{E_j}{R T} \right)_{900^\circ\text{C}}}{A_{g1} \left(-\frac{E_{g1}}{R T} \right)_{900^\circ\text{C}}} = 240 \quad (44)$$

3.2. Balanço de massa

3.2.1. Fase sólida (B, M, *char*)

A fase sólida abrange 3 componentes, os quais são a biomassa (B), a umidade (M) e o *char* (*char*). Em base seca, o bagaço de cana-de-açúcar foi modelado segundo a análise elementar de Vassilev et al. (2010), com 49,8% C, 6% H, 43,9% O, 0,2% N e 0,06% S. Já o RSU foi modelado usando a análise elementar de Leme et al. (2014), com 40% C, 5% H, 25% O, 1% N, 0,2% S e 28% cinzas, também em base seca.

O balanço de massa dessa fase é representado por componente e também na forma de uma equação global (DiBlasi, 2000).

Balanço de massa da biomassa:

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_B U_s)}{\partial z} = -R_{p1} \quad (45)$$

Balanço de massa do *char*:

$$\frac{\partial \rho_{char}}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_{char} U_s)}{\partial z} = v_{char,p1} R_{p1} + M_{char} \sum_j v_{char,j} R_j \quad (46)$$

com $j = g1-g3$.

Balanço de massa da umidade:

$$\frac{\partial \rho_M}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_M U_s)}{\partial z} = -m_M \quad (47)$$

ρ_i representa a concentração mássica da espécie i em $\frac{kg}{m^3}$, M_{char} a massa molar do *char* em $\frac{kg}{mol}$, U_s a velocidade da fase sólida em $\frac{m}{s}$ e $v_{i,j}$ o coeficiente estequiométrico da espécie i na reação j . R_{p1} é a taxa da reação $p1$ em $\frac{kg}{m^3 s}$, R_j a taxa da reação j em $\frac{mol}{m^3 s}$, e m_M a taxa de evaporação em $\frac{kg}{m^3 s}$.

Considerando estado estacionário e rearranjando as três equações anteriores:

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial z} = \frac{1}{U_s} \left(-R_{p1} - \rho_B \frac{\partial U_s}{\partial z} \right) \quad (48)$$

$$\frac{\partial \rho_{char}}{\partial z} = \frac{1}{U_s} \left(v_{char,p1} R_{p1} + M_{char} \sum_j v_{char,j} R_j - \rho_{char} \frac{\partial U_s}{\partial z} \right) \quad (49)$$

$$\frac{\partial \rho_M}{\partial z} = \frac{1}{U_s} \left(-m_M - \rho_M \frac{\partial U_s}{\partial z} \right) \quad (50)$$

A velocidade da fase sólida pode ser avaliada por:

$$\frac{\partial U_s}{\partial z} = \frac{1}{\rho_{char,0}} M_{char} \sum_j v_{char,j} R_j \quad (51)$$

com $j = g1-g3$.

3.2.2. Fase gasosa (*tar*, H₂O, O₂, CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂)

A fase gasosa abrange 8 componentes, os quais são oxigênio (O₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂), metano (CH₄), vapor d'água (H₂O), alcatrão (*tar*) e nitrogênio (N₂). O balanço de massa da fase gasosa, assim como o da fase sólida, é representado por componente e também na forma de uma equação global (DiBlasi, 2000).

Balanço de massa das espécies O₂, CO, CO₂, H₂, CH₄, *tar*, N₂:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_i U_g)}{\partial z} = M_i \sum_j v_{i,j} R_j + v_{i,p1} R_{p1} + v_{i,p2} R_{p2} \quad (52)$$

com $i = O_2, CO, CO_2, H_2, CH_4, tar, j = wg, g1-g4, c1-c3$.

Balanço de massa do vapor d'água (H₂O):

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{H_2O}}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_{H_2O} U_g)}{\partial z} = M_{H_2O} \sum_j v_{H_2O,j} R_j + v_{H_2O,p1} R_{p1} + m_M \quad (53)$$

com $j = wg, g1-g4, c1-c3$. ε representa a fração vazia do leito, ρ_i a concentração mássica da espécie i em $\frac{kg}{m^3}$, M_i a massa molar da espécie i em $\frac{kg}{mol}$, U_g a velocidade da fase gasosa em $\frac{m}{s}$, $v_{i,j}$ o coeficiente estequiométrico da espécie i na reação j e $v_{i,p1}$ e $v_{i,p2}$ os coeficientes estequiométricos em base mássica da espécie i nas reações $p1$ e $p2$, respectivamente. R_{p1} e R_{p2} são as taxas das reações $p1$ e $p2$ em $\frac{kg}{m^3 s}$ e R_j a taxa da reação j em $\frac{mol}{m^3 s}$, e m_M a taxa de evaporação em $\frac{kg}{m^3 s}$.

Considerando estado estacionário e rearranjando as equações acima, obtém-se uma equação da seguinte forma para cada componente da fase gasosa:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial z} = \frac{1}{U_g} \left(M_i \sum_j v_{i,j} R_j + v_{i,p1} R_{p1} + v_{i,p2} R_{p2} - \rho_i \frac{\partial U_g}{\partial z} \right) \quad (54)$$

com $i = O_2, CO, CO_2, H_2, CH_4, tar, N_2$ e $j = wg, g1-g4, c1-c3$. No caso do vapor d'água deve-se, ainda, incluir a taxa de evaporação m_M :

$$\frac{\partial \rho_{H2O}}{\partial z} = \frac{1}{U_g} \left(M_{H2O} \sum_j v_{H2O,j} R_j + v_{H2O,p1} R_{p1} + m_M - \rho_{H2O} \frac{\partial U_g}{\partial z} \right) \quad (55)$$

com $j = wg, g1-g4, c1-c3$.

Balanco global ou equação da continuidade do gás:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_g U_g)}{\partial z} = \sum_i \sum_j v_{i,j} M_i R_j + \sum_i (v_{i,p1} R_{p1} + v_{i,p2} R_{p2}) + m_M \quad (56)$$

com $i = tar, H_2O, O_2, CO, CO_2, H_2, CH_4, N_2$ e $j = wg, g1-g4, c1-c3$.

Para avaliar a velocidade do gás, entretanto, é necessário fazer um balanço entre gás e sólido no gaseificador, na qual ρ_g é a concentração mássica da fase gasosa em $\frac{kg}{m^3}$ e ρ_s a concentração mássica da fase sólida também em $\frac{kg}{m^3}$ (Ismail e El-Salam, 2017).

$$\varepsilon \frac{\partial (\rho_g U_g)}{\partial z} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial (\rho_s U_s)}{\partial z} = 0 \quad (57)$$

Assim, avalia-se U_g por meio da seguinte equação diferencial:

$$\frac{\partial U_g}{\partial z} = \frac{1}{\rho_g} \left(-\frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial (\rho_s U_s)}{\partial z} - U_g \frac{\partial \rho_g}{\partial z} \right) \quad (58)$$

3.3. Balanço de energia

3.3.1. Fase sólida

O balanço de energia da fase sólida é representado pela equação diferencial seguinte, constituída por um termo variável no tempo, um termo condutivo, um termo referente ao escoamento convectivo, um termo relacionado à entalpia das reações químicas, termos referentes aos fluxos de calor por radiação e um termo referente à evaporação da água (DiBlasi, 2000).

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\sum_i \rho_i H_{si})}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) - \frac{\partial (U_s \sum_i \rho_i H_{si})}{\partial z} - \sum_j R_j \Delta H_j - Q_{sg} - Q_{sw} \\ & - m_M \Lambda \quad (59) \end{aligned}$$

com $i = B, M, char$ e $j = g1-g3$ e $p1$. H_{si} representa a entalpia específica da espécie i em $\frac{J}{kg}$, λ_s a condutividade térmica da fase sólida em $\frac{J}{m\ s\ K}$, T_s a temperatura da fase sólida em K, Q_{sg} a taxa de transferência de calor por unidade de volume trocada entre a fase sólida e a fase gasosa em $\frac{J}{m^3\ s}$, Q_{sw} a taxa de transferência de calor por unidade de volume da parede para a fase sólida em $\frac{J}{m^3\ s}$, ΔH_j a entalpia da reação j em $\frac{J}{kg}$ para a reação $p1$ e em $\frac{J}{mol}$ para as demais reações, e Λ a entalpia de evaporação em $\frac{J}{kg}$.

Considerando estado estacionário, o termo variável no tempo é eliminado. Além disso, o cálculo do número de Péclet possibilitou eliminar também o termo condutivo da equação do balanço de energia. Como o número de Péclet, já nos primeiros 10 cm do gaseificador, se encontrava superior a 100, a condução axial pôde ser desprezada (Bejan, 2013). Outros trabalhos, como Seggiani et al. (2013), Gil (2016) e Giltrap (2002), também desconsideraram a condução axial. Percebeu-se, neste trabalho, que a eliminação desse termo forneceu maior estabilidade à função ode23.

As entalpias específicas das espécies sólidas são calculadas conforme a equação seguinte, sendo c_{p_i} o calor específico de cada componente sólido em $\frac{J}{kg\ K}$.

$$H_{si} = (T_s - T_{ref})c_{p_i} \quad (60)$$

sendo $i = B, char$ e M .

O calor específico da fase sólida c_{p_s} em $\frac{J}{kg\ K}$ e a entalpia da fase sólida H_s em $\frac{J}{kg}$ podem ser calculados utilizando as seguintes equações:

$$c_{p_s} = \sum_i c_{p_i} \frac{\rho_i}{\rho_s} \quad (61)$$

$$H_s = (T_s - T_{ref})c_{p_s} \quad (62)$$

3.3.2. Fase gasosa

Assim como no balanço de energia da fase sólida, o da fase gasosa é composto por um termo variável no tempo, um termo condutivo, um termo referente ao escoamento convectivo, um termo relacionado à entalpia das reações químicas e termos referentes aos fluxos de calor por radiação (DiBlasi, 2000).

$$\varepsilon \frac{\partial(\sum_i \rho_i H_{gi})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) - \frac{\partial(U_g \sum_i \rho_i H_{gi})}{\partial z} - \sum_j R_j \Delta H_j + Q_{sg} - Q_{gw} \quad (63)$$

com $i = tar, H_2O, O_2, CO, CO_2, H_2, CH_4, N_2$ e $j = c1-c3, g4, wg, p2$. H_{gi} representa a entalpia específica da espécie i em $\frac{J}{kg}$, λ_g a condutividade térmica da fase gasosa em $\frac{J}{m \cdot s \cdot K}$, T_g a temperatura da fase gasosa em K, Q_{sg} a taxa de transferência de calor por unidade de volume trocada entre a fase sólida e a fase gasosa em $\frac{J}{m^3 \cdot s}$, Q_{gw} a taxa de transferência de calor por unidade de volume da parede para a fase gasosa em $\frac{J}{m^3 \cdot s}$ e ΔH_j a entalpia da reação j em $\frac{J}{kg}$ para a reação $p2$ e em $\frac{J}{mol}$ para as demais reações.

Pelos mesmos motivos já apresentados, o termo variável no tempo e o termo de condução também são eliminados aqui.

As entalpias específicas das espécies gasosas são definidas da seguinte forma, sendo c_{p_i} o calor específico de cada componente gasoso em $\frac{J}{kg \cdot K}$.

$$H_{gi} = (T_g - T_{ref})c_{p_i} \quad (64)$$

sendo $i = tar, H_2O, O_2, CO, CO_2, H_2, CH_4$ e N_2 .

O calor específico da fase gasosa c_{p_g} em $\frac{J}{kg \cdot K}$ e a entalpia da fase gasosa H_g em $\frac{J}{kg}$ podem ser calculados utilizando as seguintes equações:

$$c_{p_g} = \sum_i c_{p_i} \frac{\rho_i}{\rho_g} \quad (65)$$

$$H_g = (T_g - T_{ref})c_{p_g} \quad (66)$$

As taxas de transferência de calor por unidade de volume, em $\frac{J}{m^3 \cdot s}$, trocados entre a fase sólida e a fase gasosa (Q_{sg}), da parede para a fase sólida (Q_{sw}) e da parede para a fase gasosa (Q_{gw}) são definidas a seguir (DiBlasi, 2000).

$$Q_{sg} = h_{sg} A_p (T_s - T_g) \quad (67)$$

$$Q_{sw} = \frac{4h_{sw}}{D} (T_s - T_w) \quad (68)$$

$$Q_{gw} = \frac{4h_{gw}}{D} (T_g - T_w) \quad (69)$$

onde h_{sg} , h_{sw} e h_{gw} são os coeficientes de transferência de calor, em $\frac{J}{m^2 \cdot s \cdot K}$, sólido-gás, sólido-parede e gás-parede, respectivamente. D é o diâmetro do

gaseificador em m. T_s , T_g e T_w são as temperaturas, em K, da fase sólida, da fase gasosa e da parede do gaseificador, respectivamente. A_p é a área específica da superfície das partículas em $\frac{\text{m}^2}{\text{m}^3 \text{ de leito}}$ e é dada pela equação a seguir (Mandl et al., 2010).

$$A_p = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_p} \quad (70)$$

sendo ε a fração de vazio do leito e d_p o diâmetro da partícula em m.

A entalpia de cada uma das reações é calculada utilizando as entalpias de referência $\Delta H_{j_{ref}}$ na temperatura de referência T_0 , que são apresentadas na Tabela 3. Como já comentado, no caso das reações de pirólise (p1 e p2), ΔH_j e $\Delta H_{j_{ref}}$ estão em $\frac{\text{J}}{\text{kg}}$, e no caso das demais reações, em $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$.

Entalpia das reações p1 e p2:

$$\Delta H_j = \Delta H_{j_{ref}} + (T - T_0) \sum_i v_{i,j} c_{p_i} \quad (71)$$

sendo $j = \text{p1 e p2}$ e i os componentes presentes na respectiva reação.

Entalpia das reações wg, g1, g2, g3, g4, c1, c2, c3:

$$\Delta H_j = \Delta H_{j_{ref}} + (T - T_0) \sum_i M_i v_{i,j} c_{p_i} \quad (72)$$

sendo $j = \text{wg, g1, g2, g3, g4, c1, c2, c3}$ e i os componentes participantes na respectiva reação. T , em K, representa T_s para p1, g1-g3 e T_g para p2, wg, c1-c3, g4.

3.4. Queda de Pressão

A queda de pressão no gaseificador é modelada de acordo com a equação diferencial a seguir (Ergun, 1952 apud Chaurasia, 2016), sendo P a pressão no gaseificador em Pa e μ a viscosidade em $\frac{\text{kg}}{\text{m s}}$.

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150\mu(1 - \varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} U_g + \frac{1,75\rho_g(1 - \varepsilon)}{d_p \varepsilon^3} U_g^2 \quad (73)$$

3.5. Equações adicionais

O coeficiente de transferência de calor sólido-gás h_{sg} , em $\frac{J}{m^2 s K}$, é definido de acordo com a equação a seguir, no qual c_{pg} é o calor específico da fase gasosa em $\frac{J}{kg K}$ e ζ_{sg} é um fator adimensional de correção (Hobbs et al., 1993).

$$h_{sg} = \zeta_{sg} \frac{2,06 c_{pg} \rho_g U_g}{\varepsilon} Re^{-0,575} Pr^{-\frac{2}{3}} \quad (74)$$

Já os coeficientes de transferência de calor sólido-parede h_{sw} e gás-parede h_{gw} , em $\frac{J}{m^2 s K}$, são calculados seguindo as seguintes equações (Hobbs et al., 1993).

$$h_{sw} = \frac{h_w \lambda_{rad,s}}{\lambda_{rad,g} + \lambda_{rad,s}} \quad (75)$$

$$h_{gw} = \frac{h_w \lambda_{rad,g}}{\lambda_{rad,g} + \lambda_{rad,s}} \quad (76)$$

O coeficiente de transferência de calor leito-parede, h_w em $\frac{J}{m^2 s K}$, a condutividade radial efetiva para a fase sólida, $\lambda_{rad,s}$ em $\frac{J}{m s K}$, e a condutividade radial efetiva para a fase gasosa, $\lambda_{rad,g}$ em $\frac{J}{m s K}$, são calculados da seguinte forma (Hobbs et al., 1993):

$$h_w = \frac{2,44 \lambda_{rad}^0}{D^{\frac{4}{3}}} + \frac{0,033 \lambda_g}{d_p} Re Pr \quad (77)$$

$$\lambda_{rad,s} = \lambda_g (1 - \varepsilon) \left[\left(\frac{1}{\varphi} + \frac{d_p h_{rs}}{\lambda_g} \right)^{-1} + \frac{2}{3\kappa} \right]^{-1} \quad (78)$$

$$\lambda_{rad,g} = \lambda_g \left[\varepsilon \left(1 + \frac{d_p h_{rv}}{\lambda_g} \right) + \frac{0,14 Re Pr}{1 + 46 \left(\frac{d_p}{D} \right)^2} \right] \quad (79)$$

sendo φ a porosidade do leito.

A condutividade radial efetiva estática, λ_{rad}^0 em $\frac{J}{m s K}$, é definida em função da condutividade térmica da fase gasosa λ_g , do coeficiente de transferência por radiação no vácuo h_{rv} , do coeficiente de transferência por radiação para a fase sólida h_{rs} e da razão de condutividade κ (Hobbs et al., 1993):

$$\lambda_{rad}^0 = \varepsilon \lambda_g \left(1 + \frac{d_p h_{rv}}{\lambda_g} \right) + \frac{\lambda_g (1 - \varepsilon)}{\left(\frac{1}{\varphi} + \frac{d_p h_{rs}}{\lambda_g} \right)^{-1} + \frac{2}{3\kappa}} \quad (80)$$

Os coeficientes de transferência por radiação no vácuo h_{rv} e por radiação para a fase sólida h_{rs} , ambos em $\frac{J}{m^2 s K}$, são calculados a partir das seguintes equações (Purnomo, 1990 e Froment et al., 2008):

$$h_{rv} = \frac{4\sigma}{1 + 0,5 \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right) \left(\frac{1 - \varepsilon'}{\varepsilon'} \right)} T_g^3 \quad (81)$$

$$h_{rs} = 4\sigma \left(\frac{\varepsilon'}{2 - \varepsilon'} \right) T_s^3 \quad (82)$$

sendo ε' a emissividade da biomassa e σ a constante de Stefan-Boltzmann.

A condutividade térmica da fase gasosa λ_g , em $\frac{J}{m s K}$, é dada pela equação a seguir (Purnomo, 1990).

$$\lambda_g = 4,8 \times 10^{-4} T_g^{0,717} \quad (83)$$

A condutividade térmica da fase sólida λ_s , em $\frac{J}{m s K}$, é dada pela equação a seguir (Rodrigues, 2008).

$$\lambda_s = 0,13 + 0,0003(T_s - 273) \quad (84)$$

A razão de condutividade κ é definida como a razão entre a condutividade térmica da fase sólida e a condutividade térmica da fase gasosa (Hobbs *et al.*, 1993):

$$\kappa = \frac{\lambda_s}{\lambda_g} \quad (85)$$

A viscosidade μ , em $\frac{kg}{m s}$, é definida de acordo com a equação a seguir (Purnomo, 1990).

$$\mu = 1,98 \times 10^{-5} \left(\frac{T_g}{300} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (86)$$

A fração vazia do leito, ε , é definida a seguir.

$$\varepsilon = \frac{\text{volume de vazio}}{\text{volume do leito}} \quad (87)$$

Os números de Reynolds, de Schmidt e Prandtl são calculados segundo as seguintes equações, sendo Dif a difusividade em $\frac{m}{s}$.

$$Re = \frac{d_p U_g \rho_g}{\mu} \quad (88)$$

$$Sc = \frac{\mu}{Dif \rho_g} \quad (89)$$

$$Pr = \frac{\mu c_{pg}}{\lambda_g} \quad (90)$$

O número de Péclet é calculado de acordo com a equação a seguir, a qual depende do número de Reynolds em função da direção axial z e o número de Prandtl.

$$Pe = Re_z \times Pr \quad (91)$$

O calor específico de cada componente é apresentado na Tabela 4. As temperaturas T_g e T_s estão em K.

Tabela 4 – Calor específico de cada componente

	$c_p \left(\frac{kJ}{kg K} \right)$	Referência
Biomassa	1,38	Mandl et al., 2010
Char	$(420 + 2,09(T_s - 273) + 6,85 \times 10^{-4}(T_s - 273)^2)10^{-3}$ (92)	Mandl et al., 2010
H₂O_(l)	4,2	Mandl et al., 2010
Tar	3,22	Mandl et al., 2010
H₂O_(g)	$1,79 + 0,107 \frac{T_g}{1000} + 0,586 \left(\frac{T_g}{1000} \right)^2 - 0,2 \left(\frac{T_g}{1000} \right)^3$ (93)	Van Wylen et al., 2009
O₂	$0,88 - 0,0001 \frac{T_g}{1000} + 0,54 \left(\frac{T_g}{1000} \right)^2 - 0,33 \left(\frac{T_g}{1000} \right)^3$ (94)	Van Wylen et al., 2009
CO	$1,1 - 0,46 \frac{T_g}{1000} + \left(\frac{T_g}{1000} \right)^2 - 0,454 \left(\frac{T_g}{1000} \right)^3$ (95)	Van Wylen et al., 2009
CO₂	$0,45 + 1,67 \frac{T_g}{1000} - 1,27 \left(\frac{T_g}{1000} \right)^2 + 0,39 \left(\frac{T_g}{1000} \right)^3$ (96)	Van Wylen et al., 2009
H₂	$13,46 + 4,6 \frac{T_g}{1000} - 6,85 \left(\frac{T_g}{1000} \right)^2 + 3,79 \left(\frac{T_g}{1000} \right)^3$ (97)	Van Wylen et al., 2009
CH₄	$1,2 + 3,25 \frac{T_g}{1000} + 0,75 \left(\frac{T_g}{1000} \right)^2 - 0,71 \left(\frac{T_g}{1000} \right)^3$ (98)	Van Wylen et al., 2009
N₂	$1,11 - 0,48 \frac{T_g}{1000} + 0,96 \left(\frac{T_g}{1000} \right)^2 - 0,42 \left(\frac{T_g}{1000} \right)^3$ (99)	Van Wylen et al., 2009

3.6. Condições de contorno

As condições de contorno em $z=0$, ou seja, na entrada do gaseificador, são dadas a seguir.

$$T_{g0} = T_{s0} = T_0 \quad (100)$$

$$\rho_{s0} = \rho_{B0} + \rho_{M0} \quad (101)$$

$$\rho_{i0} = \begin{cases} 0 & \text{se } i = \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{tar} \\ \rho_{g0} Y_{i0} & \text{se } i = \text{N}_2, \text{O}_2 \end{cases} \quad (102)$$

Y_{i0} corresponde à fração mássica gasosa de entrada do componente i .

3.7. Planejamento de experimentos para análise de resultados

O planejamento de experimentos é uma ferramenta que permite maximizar a eficiência do processo de realização de ensaios, na qual extrai-se a maior quantidade possível de informações a partir da prática de apenas experimentos úteis (Goupy e Creighton, 2007). Essa técnica pode ser usada para simplificação de problemas complexos, a partir da construção de modelos matemáticos que permitam prever o comportamento de certa variável em qualquer ponto dentro do domínio experimental, e não apenas dos efetivamente ensaiados.

O planejamento composto central é uma das diversas opções de planejamento de experimentos disponíveis. Para avaliar como uma determinada resposta, y , se comporta em relação a certos fatores, x_i , realizam-se n^k ensaios, onde n representa a quantidade de níveis e k a quantidade de fatores. Como respostas (y), foram escolhidas as frações molares de cada um dos componentes do syngas, o poder calorífico inferior do syngas, a eficiência energética e a fração molar em base úmida de CO e H₂, conforme detalhado nas próximas seções.

No caso deste trabalho, desejou-se avaliar 3 fatores. O primeiro fator (x_1), foi a RCG, que é a percentagem em massa de RSU na mistura entre bagaço de cana-de-açúcar e RSU. Os níveis de RCG foram de 0, 50 e 100%. O segundo fator (x_2), a umidade da biomassa, teve níveis de 5, 10 e 15%. Já o terceiro e último fator (x_3), a razão de equivalência, foi variada entre os níveis de 0,18, 0,20 e 0,22.

Dessa forma, o planejamento composto central em questão é representado por 3^3 , variando três fatores em três níveis diferentes e totalizando 27 testes. O resultado obtido por esses testes pode ser analisado pelo método dos mínimos quadrados, chegando à Equação 103, na qual a_1 , a_2 e a_3 representam os coeficientes lineares dos efeitos, a_{11} , a_{22} e a_{33} os coeficientes quadráticos, a_{12} , a_{13} e a_{23} os coeficientes de interação entre os efeitos, e a_0 o coeficiente independente.

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_{11}x_1^2 + a_2x_2 + a_{22}x_2^2 + a_3x_3 + a_{33}x_3^2 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 \quad (103)$$

Para analisar a robustez do modelo (ou modelos) construído, faz-se uma análise estatística, que engloba a análise de variância (ANOVA), calculada a partir dos conceitos definidos nas equações a seguir.

$$SQ_{modelo} = \sum_i (y_{modelo,i} - \overline{y_{real}})^2 \quad (104)$$

$$SQ_{resíduos} = \sum_i (y_{modelo,i} - y_{real,i})^2 \quad (105)$$

$$F_{ratio} = \frac{SQ_{modelo}/(p-1)}{SQ_{resíduos}/(N-p)} \quad (106)$$

SQ_{modelo} é a soma dos quadrados do modelo e $SQ_{resíduos}$ a dos resíduos, e F_{ratio} é a razão para avaliação estatística da significância da variância do efeito segundo a distribuição de Fisher. $y_{modelo,i}$ é a resposta calculada pelo modelo ajustado para o ensaio i , $\overline{y_{real}}$ é a média das respostas observadas experimentalmente e $y_{real,i}$ é a resposta experimental do ensaio i . p , por fim, é o número de fatores sob análise e N é o número de ensaios.

O cálculo do coeficiente de determinação do modelo (R^2) e do coeficiente de determinação ajustado aos graus de liberdade (R_{aj}^2) é apresentado a seguir, usando a soma dos quadrados do modelo e dos resíduos e os números de fatores e ensaios.

$$R^2 = \frac{SQ_{modelo}}{SQ_{resíduos}} \quad (107)$$

$$R_{aj}^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{(N-1)}{(N-p+1)} \quad (108)$$

Outra forma de analisar os modelos obtidos é a partir da análise dos coeficientes, que define quais coeficientes são significativos. Para isso, usa-se o t-ratio, que é a razão para avaliação estatística da significância do efeito segundo a distribuição t-Student, calculado a partir do coeficiente analisado (a_i) e da variância dele (s_i^2).

$$t_{ratio} = \frac{a_i}{\sqrt{s_i^2}} \quad (109)$$

Por fim, foram considerados significativos os efeitos cujo p-value foi inferior a 0,05, tanto na ANOVA quanto na análise do t-ratio.

Com a Equação 103, ainda, a minimização ou maximização de uma certa resposta é facilitada. Para isso, pode ser usada a função `fmincon` do MATLAB®, tornando-se possível obter o valor de cada um dos fatores para a respectiva resposta, mínima ou máxima, dentro do domínio experimental.

4 Resultados

4.1. Validação

4.1.1. Validação da cinética usando um modelo simplificado

Como a parte cinética é uma das mais sensíveis da simulação, primeiramente foi necessário validar as equações e constantes usadas para as reações. Para isso, construiu-se um modelo mais simples sem interação sólido-gás, apenas com as reações de pirólise do *tar*, combustão, gaseificação e deslocamento gás-água. O modelo recebia, a uma temperatura de 1228 K, um gás composto por ar e por produtos da pirólise a uma velocidade de 0,699 m/s. As concentrações do gás de entrada são dadas na Tabela 5 na base dos dados disponíveis em Chaurasia (2016), considerando que a biomassa já havia passado pela secagem e pela pirólise.

Tabela 5 – Concentrações do gás de alimentação para validação do modelo cinético (Chaurasia, 2016)

C_{CO}	0,1697 mol/m ³
C_{CO_2}	0,217 mol/m ³
C_{H_2}	0,0213 mol/m ³
C_{CH_4}	0,072 mol/m ³
C_{H_2O}	0,282 mol/m ³
C_{tar}	0,240 mol/m ³
C_{N_2}	1,5245 mol/m ³
C_{O_2}	0,4053 mol/m ³

Para as reações de pirólise do *tar*, gaseificação, combustão e deslocamento gás-água, foram feitos diversos testes com combinações dos dados de DiBlasi (2000 e 2004), Mandl et al. (2010), Chaurasia (2016) e Giltrap (2002).

Para demonstrar o efeito que pode ser gerado pela escolha ruim de parâmetros cinéticos e ilustrar as dificuldades obtidas com esta etapa de validação cinética na

construção do modelo, as taxas das reações são apresentada na Figura 5 para um teste usando a cinética de Mandl et al. (2010) e na Figura 6 com a cinética ajustada.

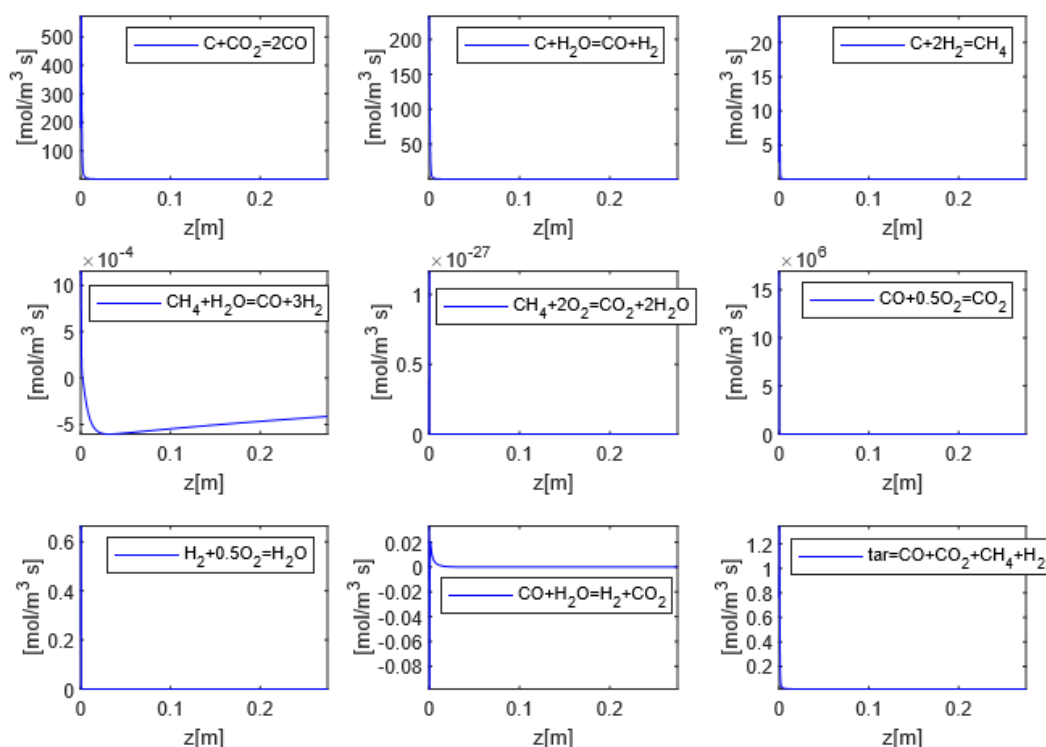


Figura 5 – Taxas das reações com a cinética de Mandl et al. (2010)

Os perfis cinéticos apresentados na Figura 5 não são coerentes ao se comparar com trabalhos como DiBlasi (2000). Esperava-se que as reações ocorressem de forma mais sutil e ao longo de um maior comprimento do gaseificador, e elas ocorrem praticamente todas juntas antes dos 2 cm. Além disso, as ordens de grandeza também são incoerentes, de 10^{-27} a 10^6 para reações de combustão.

Após diversas tentativas de combinações dos dados disponíveis, chegou-se na cinética apresentada na Figura 6. Neste modelo construído, a abordagem que forneceu resultados mais coerentes foi a de Giltrap (2002) para as reações de gaseificação e combustão. A reação de deslocamento gás-água foi abordada como em DiBlasi (2004) e a reação de pirólise do *tar* como em DiBlasi (2000).

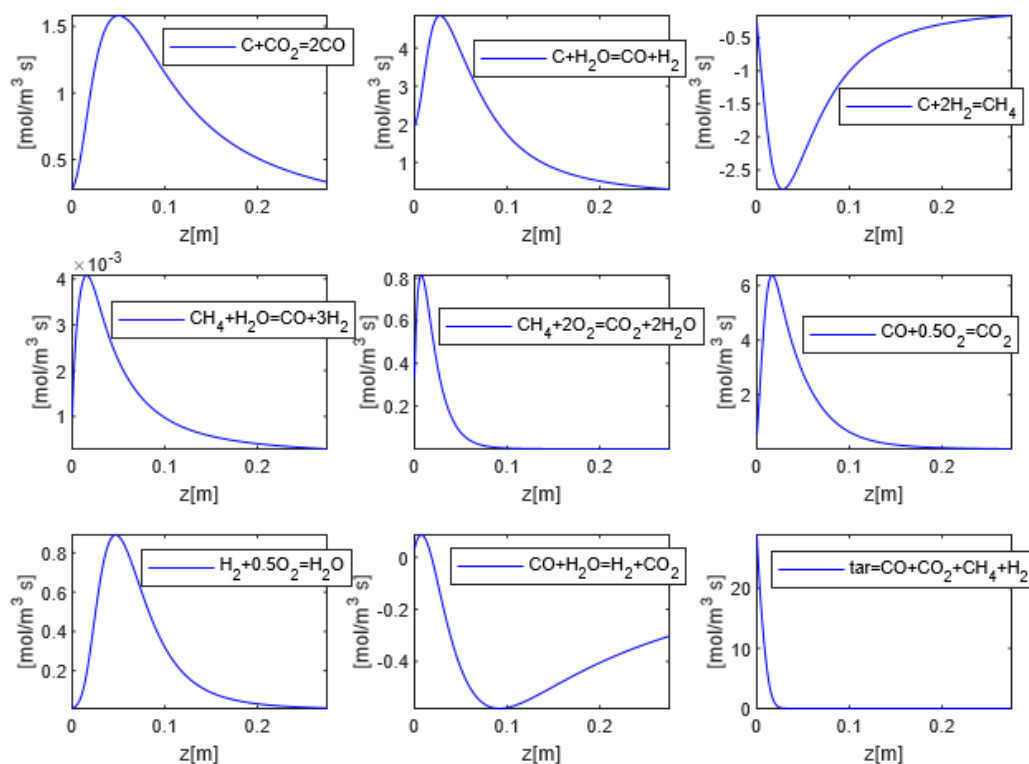


Figura 6 – Taxas das reações com o modelo cinético construído

Os perfis apresentados na Figura 6 se apresentaram coerentes e puderam ser validados. Conforme esperado, a pirólise do *tar* é a primeira reação a terminar, seguida pelas reações de combustão e, por fim, pelas reações de gaseificação, que continuam ocorrendo até um comprimento maior do reator. Os perfis das outras variáveis analisadas são apresentados na Figura 7.

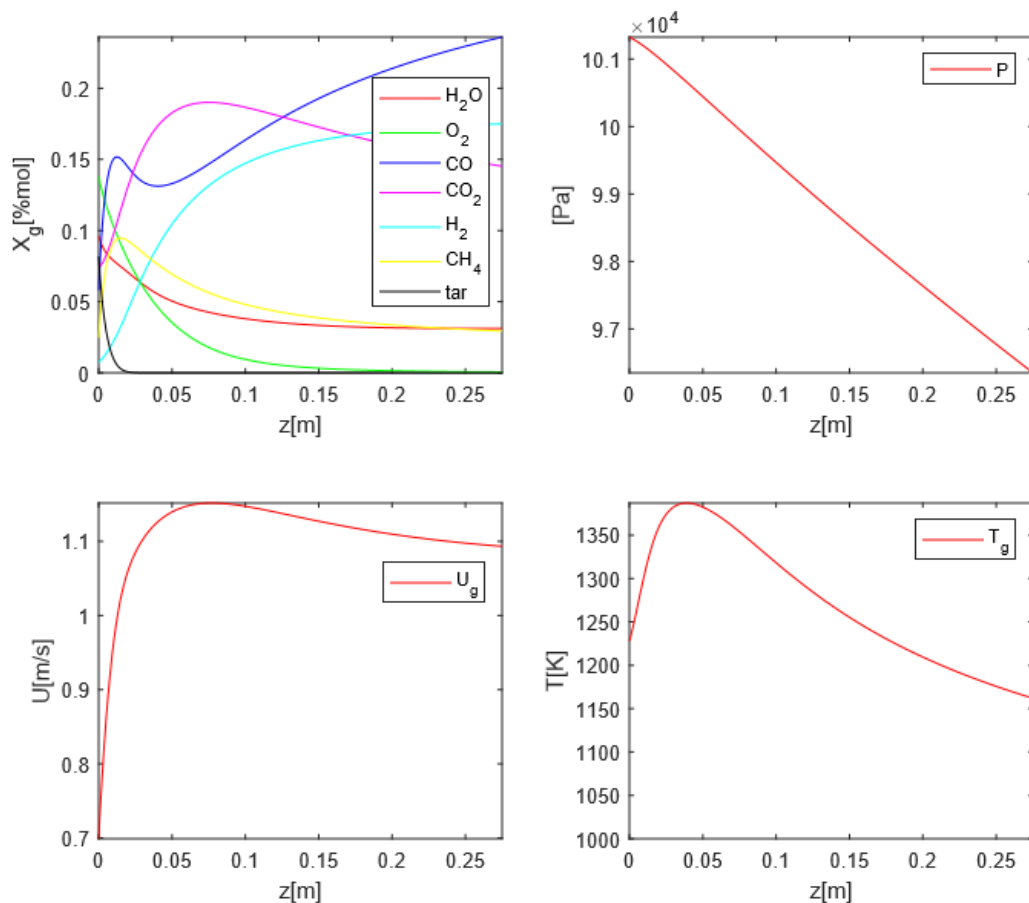


Figura 7 – Perfis das variáveis da fase gasosa obtidos no modelo simplificado

Por fim, a interação sólido-gás foi acrescentada ao modelo, com a evaporação da umidade e a pirólise da biomassa. Para a evaporação, a abordagem de Bryden et al. (2002) foi utilizada e, para a pirólise, o trabalho de Mandl et al. (2010) foi usado como referência. O modelo completo, então, foi validado e os resultados são apresentados na seção seguinte.

4.1.2. Validação do modelo completo

A validação do modelo completo, ou seja, o modelo com todas as 11 reações modeladas e os 3 componentes sólidos e os 8 gasosos, com entrada de biomassa e ar no início do reator a 300 K, foi feita usando dados experimentais dos trabalhos de Yucel et al. (2016), Sheth et al. (2009) e Dogru et al. (2002).

Yucel et al. (2016) conduziu os experimentos em um gaseificador de leito fixo cocorrente de 55 cm de comprimento e com estrangulamento. O diâmetro utilizado na simulação foi de 25 cm, uma média dos diâmetros do gaseificador de

Yucel et al. (2016). Apesar dessa diferença de geometria impactar nos resultados, em especial nos perfis de velocidade e temperatura, foi possível comparar a composição do gás produzido.

A biomassa utilizada é madeira com densidade de 416 kg/m^3 e umidade de 7,28% em massa. Os fluxos de biomassa e de ar na entrada foram variados a fim de serem obtidas razões de equivalência entre 0,21 e 0,28. Os resultados da composição do gás de saída são apresentados na Figura 8.

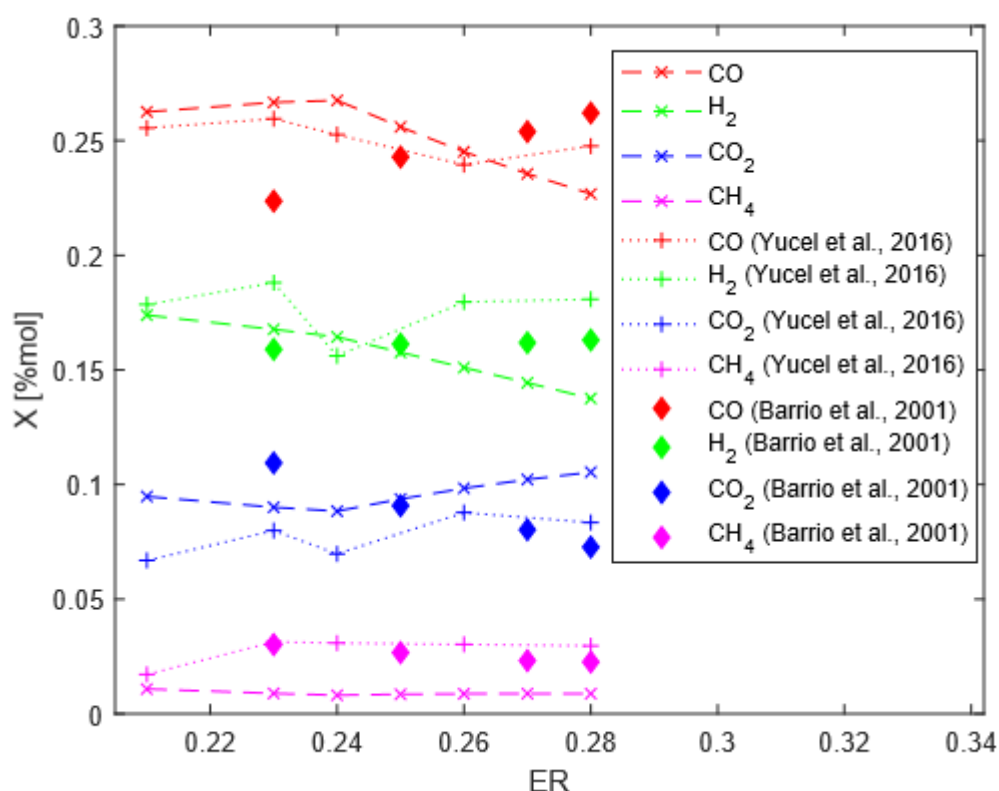


Figura 8 – Variação da composição do gás de saída com a razão de equivalência – Modelo deste estudo, Yucel et al. (2016) e Barrio et al. (2001) apud Yucel et al. (2016)

Os dados do modelo apresentam uma boa concordância tanto com os dados de Yucel et al. (2016) quanto com os dados de Barrio et al. (2001) apud Yucel et al. (2016). Além disso, a temperatura máxima encontrada nesse caso foi de 1190 K aos 30 cm do gaseificador, comparável ao máximo de 1095 K obtido experimentalmente por Yucel et al. (2016) também na mesma posição de aproximadamente 30 cm.

Os experimentos de Sheth et al. (2009) foram em um gaseificador de leito fixo cocorrente também de diâmetro variável e com restos de madeira do tipo *Dalbergia sisoo* (densidade igual a 605 kg/m³ e umidade de 4,37 a 11,45% em massa). O diâmetro usado na simulação foi de 20 cm e o comprimento de 40 cm.

Os testes conduzidos por Sheth et al. (2009) - com variações da umidade da biomassa e dos fluxos de entrada - foram simulados e organizados de acordo com a razão de equivalência. São apresentados na Figura 9 os resultados obtidos em comparação com Sheth et al. (2009).

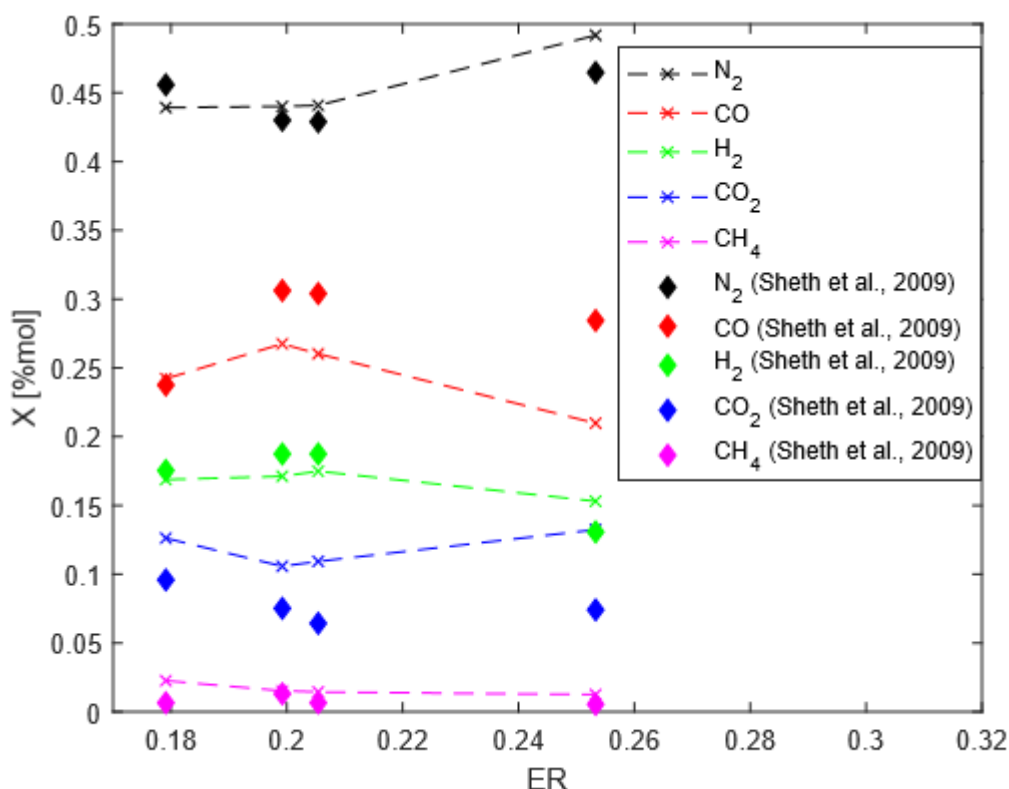


Figura 9 – Variação da composição do gás de saída com a razão de equivalência – Modelo deste estudo e Sheth et al. (2009)

Os dados de Sheth et al. (2009) foram corrigidos utilizando um fator médio de proporcionalidade com o objetivo de compará-los melhor com os resultados da simulação. Isso foi necessário já que os valores das frações molares de N₂ de Sheth et al. (2009) estavam muito acima dos valores encontrados nas outras literaturas, variando de aproximadamente 0,60 a 0,68 em base seca. Assim, eles foram corrigidos assumindo que a proporção dos outros gases se manteve.

Dessa forma, os perfis obtidos são bem similares aos perfis experimentais, com pequenas divergências como maior formação de CO_2 e menor de CO . Entretanto, não se pode fazer uma análise mais quantitativa devido ao uso do fator de correção e a geometria do reator.

Dogru et al. (2002), também com um gaseificador de leito fixo cocorrente com estrangulamento, usou casca de avelã com umidade 12,45% em massa e densidade igual a 319 kg/m^3 em seus experimentos. O comprimento e o diâmetro usados nas simulações foram de 81 cm e 38 cm, respectivamente.

Os testes de Dogru et al. (2002) foram feitos variando a razão ar-combustível e, conseqüentemente, os fluxos de entrada de ar e de biomassa. Para melhor comparação, a Figura 10 apresenta os valores do modelo e experimentais de cada componente separadamente de acordo com a variação da razão ar-combustível.

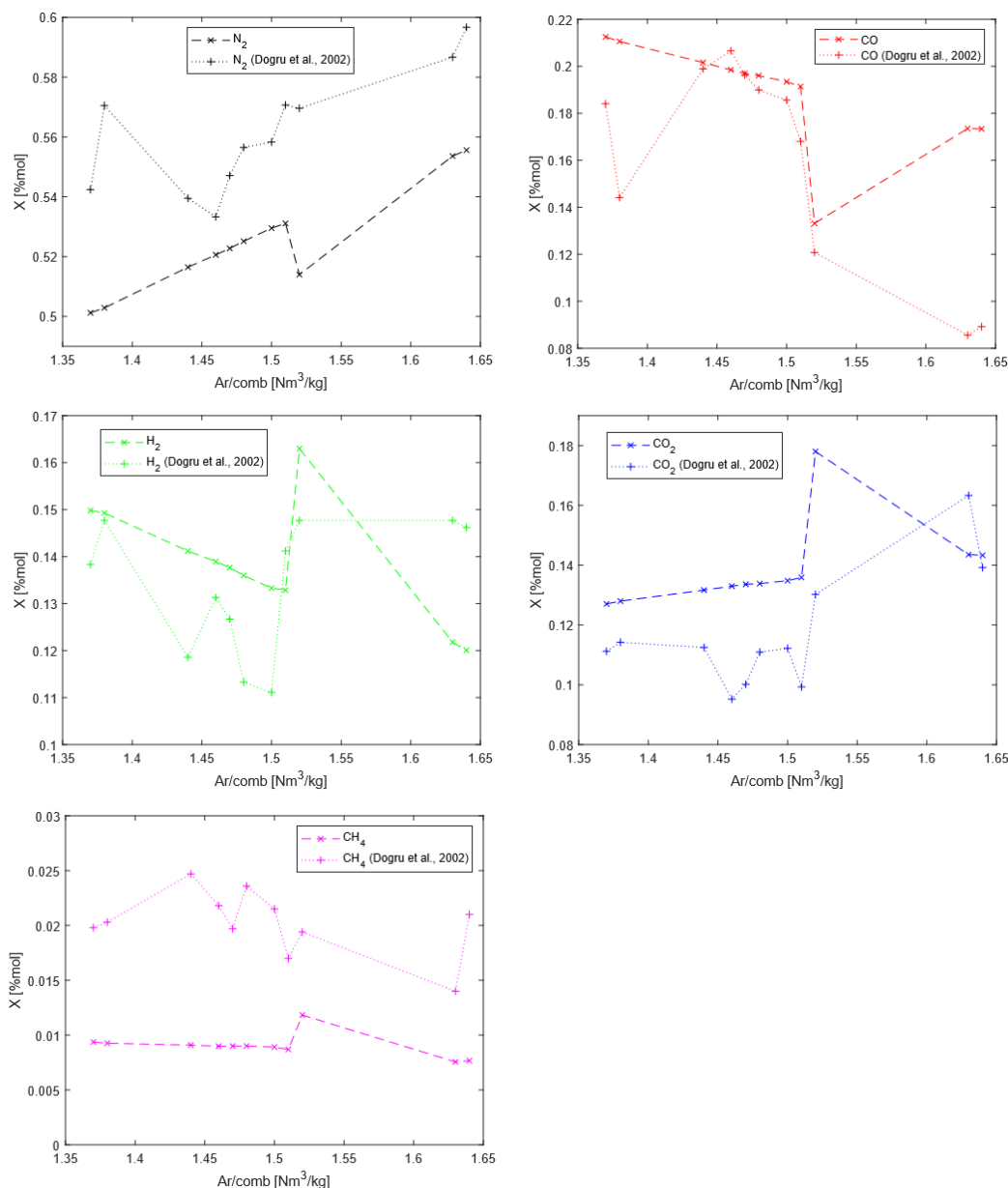


Figura 10 – Comparação da simulação e de dados de Dogru et al. (2002) das frações molares de N_2 , CO , H_2 , CO_2 e CH_4 com a razão ar-combustível

Observa-se que os pontos obtidos pelo modelo e os experimentais apresentam uma faixa bem próxima de variação, com perfis similares. Para a faixa de razão ar-combustível entre 1,44 a 1,52, correspondente a razões de equivalência entre 0,31 e 0,33, os resultados simulados apresentam uma excelente concordância com os experimentais. Os pontos iniciais (1,37 e 1,38) e finais (1,63 e 1,64) da razão ar-combustível apresentam um desvio mais significativo, mesmo que não muito grande, que pode ocorrer pela sensibilidade do modelo às condições iniciais.

A partir da razão ar-combustível 1,5, correspondente a uma razão de equivalência aproximada de 0,33 para a biomassa utilizada em Dogru et al. (2002), a combustão começa a ser favorecida em relação à gaseificação, ocorrendo a diminuição do CO e o aumento do CO₂. Os dados experimentais comprovam isso e os dados simulados também, porém a simulação volta a retornar valores elevados de CO a partir de 1,63.

Essa discrepância pode ser devido ao fato de que, para as razões ar-combustível 1,63 e 1,64, os fluxos de entrada de biomassa e de ar foram reduzidos significativamente em comparação com os demais testes de Dogru et al. (2002). Nesses testes, a vazão de ar ficou em torno de 3,2 Nm³/h, enquanto os demais testes tiveram uma média de 6,0 Nm³/h. Em se tratando de um modelo, a sensibilidade às condições de entrada influencia bastante os resultados.

De acordo com os resultados comparativos a Yucel et al. (2016), Barrio et al. (2001, apud Yucel et al., 2016), Sheth et al. (2009) e Dogru et al. (2002), conclui-se que o modelo funciona bem para a faixa da razão de equivalência entre 0,18 e 0,33. Em trabalhos teóricos (Susastriawan et al., 2017), essa faixa é considerada uma boa faixa para a gaseificação. Valores muito baixos, que se aproximam de 0, favorecem a pirólise. Já valores mais altos, mais próximos de 1, favorecem a combustão. Segundo Susastriawan et al. (2017), a faixa ideal para a gaseificação é de 0,20 até 0,40, mas neste trabalho a razão de equivalência de 0,18 ainda forneceu bons resultados.

4.2. Discussão de resultados

A gaseificação foi simulada para um gaseificador de leito fixo cocorrente de 30 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento, o qual recebia a biomassa e o ar em seu topo, e tinha como saída o syngas em sua base, conforme mostrado na Figura 11. Os códigos do MATLAB ® são apresentados no Anexo II e os parâmetros constantes de entrada são apresentados na Tabela 6.

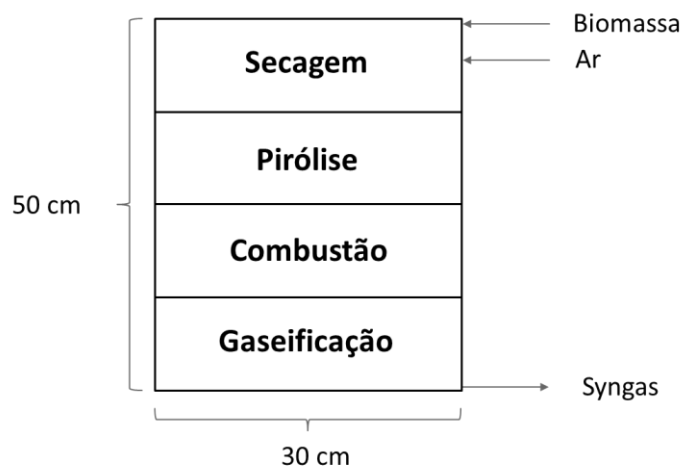


Figura 11 – Esquema e dimensões do gaseificador cocorrente modelado

Tabela 6 – Parâmetros constantes de entrada do modelo

ρ_{RSU}	1000 kg/m ³ (Angelo et al., 2017)
$\rho_{bagaço}$	100 kg/m ³ (Valix et al., 2017)
$\rho_{char\ 0}$	152,5 kg/m ³ (Mandl et al., 2010)
d_p	0,01 m
T_w	1050 K
ε	0,5
ε'	0,9
φ	$2/3$
ζ_{sg}	1

Primeiramente, foi feito um planejamento de experimentos e tratamento estatístico dos dados. A seguir, os resultados foram otimizados segundo três condições de simulação escolhidas. Por fim, foram apresentadas as análises dos resultados otimizados, com os perfis de variáveis obtidos no MATLAB ®.

4.2.1. Análise estatística

Foram simulados no MATLAB ® os 27 ensaios do planejamento composto central realizado e obtidos os resultados para a composição, em base molar, do

syngas produzido. Na Tabela 7 são apresentados esses resultados, bem como o PCI em base seca do syngas.

Tabela 7 – Composição e PCI do syngas para os 27 testes

Teste	RCG (%)	Umidade (%)	ER	H ₂ O (%mol)	CO (%mol)	CO ₂ (%mol)	H ₂ (%mol)	CH ₄ (%mol)	N ₂ (%mol)	PCI _{syngas} (MJ/Nm ³)
1	0	5	0,18	0,037	0,295	0,080	0,189	0,008	0,391	6,52
2	0	5	0,20	0,036	0,291	0,079	0,179	0,007	0,409	6,30
3	0	5	0,22	0,034	0,287	0,079	0,169	0,007	0,425	6,10
4	0	10	0,18	0,046	0,274	0,091	0,196	0,010	0,383	6,44
5	0	10	0,20	0,043	0,271	0,090	0,185	0,009	0,402	6,22
6	0	10	0,22	0,041	0,268	0,089	0,176	0,008	0,418	6,02
7	0	15	0,18	0,056	0,251	0,104	0,201	0,011	0,377	6,31
8	0	15	0,20	0,053	0,249	0,102	0,191	0,010	0,395	6,09
9	0	15	0,22	0,051	0,247	0,101	0,182	0,009	0,412	5,88
10	50	5	0,18	0,036	0,305	0,075	0,198	0,008	0,378	6,74
11	50	5	0,20	0,040	0,280	0,087	0,180	0,010	0,404	6,30
12	50	5	0,22	0,046	0,253	0,099	0,161	0,012	0,429	5,83
13	50	10	0,18	0,051	0,264	0,099	0,197	0,012	0,377	6,45
14	50	10	0,20	0,057	0,239	0,109	0,178	0,014	0,404	5,97
15	50	10	0,22	0,067	0,220	0,115	0,158	0,014	0,427	5,53
16	50	15	0,18	0,070	0,224	0,119	0,195	0,015	0,377	6,11
17	50	15	0,20	0,080	0,206	0,124	0,174	0,015	0,402	5,65
18	50	15	0,22	0,090	0,191	0,126	0,154	0,014	0,425	5,23
19	100	5	0,18	0,068	0,235	0,115	0,164	0,022	0,396	6,15
20	100	5	0,20	0,080	0,217	0,119	0,143	0,021	0,421	5,68
21	100	5	0,22	0,088	0,199	0,123	0,125	0,021	0,444	5,23
22	100	10	0,18	0,092	0,204	0,128	0,161	0,023	0,392	5,87
23	100	10	0,20	0,102	0,188	0,130	0,141	0,022	0,417	5,40
24	100	10	0,22	0,110	0,173	0,133	0,124	0,020	0,440	4,95
25	100	15	0,18	0,117	0,176	0,138	0,159	0,023	0,388	5,59
26	100	15	0,20	0,126	0,162	0,140	0,139	0,022	0,413	5,12
27	100	15	0,22	0,133	0,148	0,142	0,123	0,020	0,435	4,67

A fração molar de CO, que apresentou resultados na faixa de 14,8 a 30,5%, com média de 23,6%, ficou um pouco abaixo do limite inferior presente na literatura para gaseificadores de leito fixo, de 20 a 30% (Lasa et al., 2011). Entretanto, esses valores abaixo de 20% estão presentes em condições extremas da biomassa de entrada, com grande percentagem de RSU e os mais elevados teores de umidade do ensaio, fato que não é descrito na literatura. A fração molar de H₂, por sua vez, ficou na faixa de 12,3 a 20,1%, com média de 16,9%, um pouco superestimada em relação

à faixa da literatura de 5 a 15% (Lasa et al., 2011). As frações molares de CO_2 e CH_4 , por fim, se apresentaram nas faixas 7,5 a 14,2% (média de 10,8%) e 0,7 a 2,3% (média de 1,4%) respectivamente, similares às faixas de 5 a 15% para CO_2 e 1 a 3% para CH_4 presentes na literatura (Lasa et al., 2011).

Com a escolha da base seca de cálculo para o PCI, esse valor foi superestimado se comparado com valores presentes na literatura. Calculado em base úmida, o PCI teve uma média de $5,48 \text{ MJ/Nm}^3$ para esses 27 testes, com mínimo em 4,05 e máximo em $6,50 \text{ MJ/Nm}^3$. Esta faixa, embora esteja um pouco fora da faixa esperada para gaseificadores de leito fixo cocorrente - de 4,5 a 5 MJ/Nm^3 segundo Ptasinski (2016) - está adequada para a gaseificação com ar, na qual se espera um syngas com PCI entre 4 e 7 MJ/Nm^3 (Sikarwar et al., 2017).

Calculou-se, então, em base seca, a eficiência energética definida como a razão do poder calorífico inferior do gás em relação ao da mistura da biomassa que entrou no gaseificador e, em base úmida, a soma das frações molares de CO e H_2 no syngas. O PCI da biomassa, para as RCG de 0, 50 e 100% foi de 16,52, 16,10 e $15,67 \text{ MJ/kg}$, respectivamente. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Eficiência energética e fração molar em base úmida de CO e H₂ produzida

Teste	Eficiência energética	CO+H₂ (%mol)
1	0,372	0,484
2	0,355	0,469
3	0,340	0,456
4	0,368	0,470
5	0,351	0,456
6	0,336	0,444
7	0,360	0,452
8	0,343	0,440
9	0,329	0,429
10	0,399	0,503
11	0,363	0,459
12	0,328	0,414
13	0,377	0,461
14	0,340	0,416
15	0,307	0,378
16	0,353	0,419
17	0,319	0,380
18	0,288	0,346
19	0,355	0,399
20	0,320	0,359
21	0,288	0,324
22	0,336	0,365
23	0,302	0,329
24	0,271	0,297
25	0,317	0,334
26	0,284	0,301
27	0,254	0,271

Os coeficientes obtidos para cada uma das respostas escolhidas e relacionados aos efeitos das variáveis RCG (x_1), umidade (x_2) e razão de equivalência (x_3) são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Coeficientes em variáveis normalizadas (reduzidas) para cálculo da composição do syngas, do PCI, da eficiência energética e da fração molar de CO e H₂

y	H ₂ O (%mol)	CO (%mol)	CO ₂ (%mol)	H ₂ (%mol)	CH ₄ (%mol)	N ₂ (%mol)	PCI _{syngas} (MJ/Nm ³)	Eficiência energética	CO+H ₂ (%mol)
a ₀	0,058933	0,241652	0,106670	0,176830	0,013015	0,402922	5,979133	0,340958	0,418481
a ₁	0,028822	-0,040800	0,019600	-0,021511	0,006467	0,007444	-0,400813	-0,023691	-0,062311
a ₁₁	0,013233	-0,012789	0,004122	-0,013422	0,002389	0,006433	-0,171396	-0,014940	-0,026211
a ₂	0,017161	-0,028089	0,013222	0,000506	0,001267	-0,004039	-0,234232	-0,015155	-0,027583
a ₂₂	0,001083	0,000644	-0,000944	-0,000439	-0,000411	0,000050	-0,010080	-0,000470	0,000206
a ₃	0,004789	-0,013444	0,003194	-0,016006	-0,000467	0,021944	-0,373710	-0,027633	-0,029450
a ₃₃	0,000000	0,000544	-0,000194	0,000761	-0,000111	-0,001000	0,010131	0,001429	0,001306
a ₁₂	0,007258	-0,003400	-0,000550	-0,004017	-0,000550	0,001283	-0,086009	-0,006036	-0,007417
a ₁₃	0,005617	-0,006383	0,001883	-0,004450	-0,000092	0,003417	-0,123990	-0,008364	-0,010833
a ₂₃	0,000292	0,002600	-0,001975	0,000050	-0,000675	-0,000308	0,003209	0,000940	0,002650

Os coeficientes em vermelho na Tabela 9 são os coeficientes significativos de acordo com a análise do t-ratio e p-value, a qual é apresentada no Anexo III. Com os coeficientes obtidos, é possível calcular os valores teóricos da composição do syngas, do PCI, da eficiência energética e da fração molar em base úmida de CO e H₂ pelos modelos polinomiais representados pela equação apresentada.

Os valores de R² e R² ajustado, para cada modelo, são apresentados na Tabela 10. A proximidade desses valores a 1 demonstra que os modelos podem ser considerados robustos e precisos em suas predições.

Tabela 10 – Valores de R² e R² ajustado para cada modelo polinomial

	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂	PCI _{syngas}	Eficiência energética	CO+H ₂
R ²	0,99345	0,97595	0,96082	0,98674	0,96348	0,98579	0,98422	0,97411	0,97862
R ² _{aj}	0,98998	0,96322	0,94007	0,97971	0,94415	0,97827	0,97586	0,96041	0,9673

Nas Figura 12, Figura 13, Figura 14 e Figura 15 são representadas as respostas calculadas pelas observadas, para a composição do syngas, para o PCI do syngas, para a eficiência energética e para a fração molar em base úmida de CO e H₂ no syngas, respectivamente.

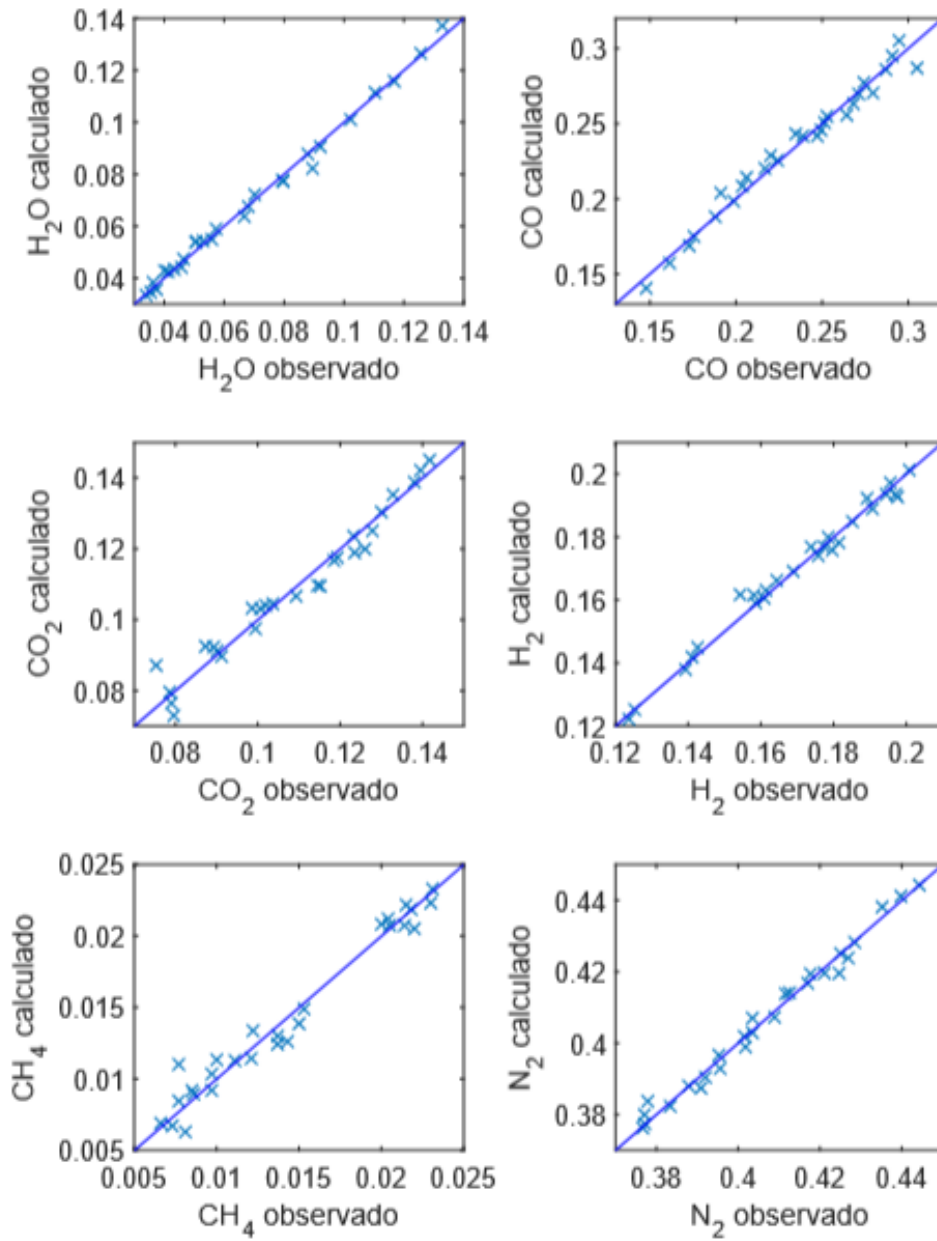


Figura 12 – Frações molares calculadas pelas observadas de H₂O, CO, CO₂, H₂, CH₄ e N₂

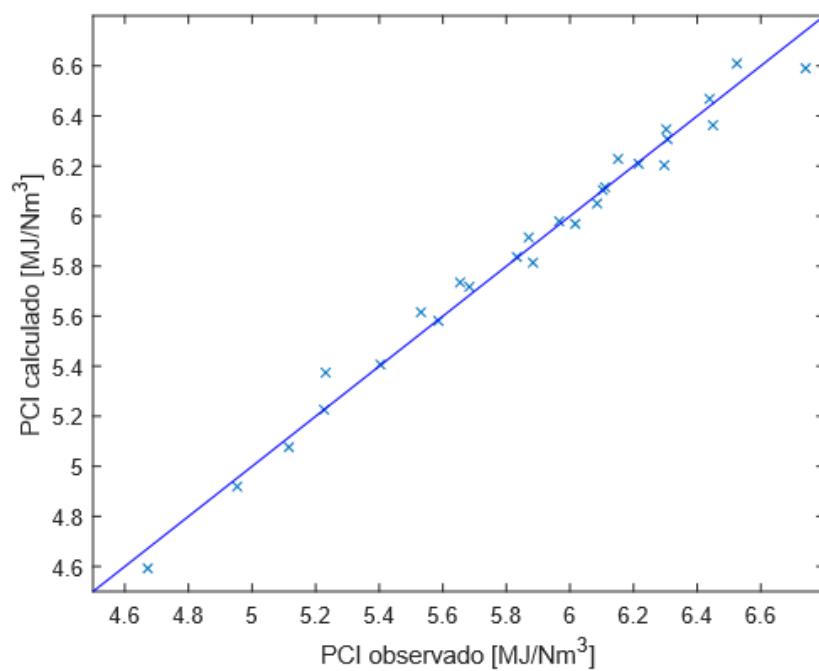


Figura 13 – PCI do syngas calculado pelo observado

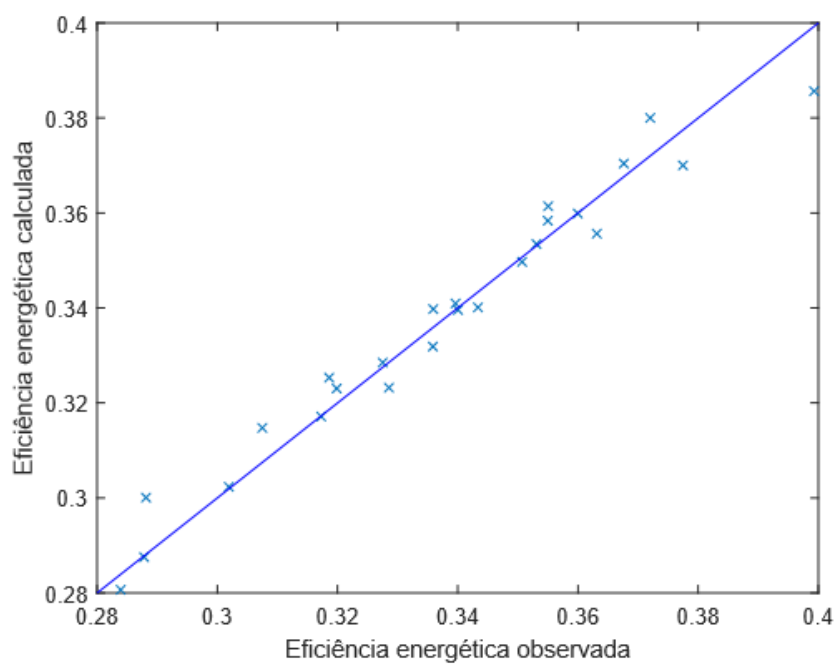


Figura 14 – Eficiência energética calculada pela observada

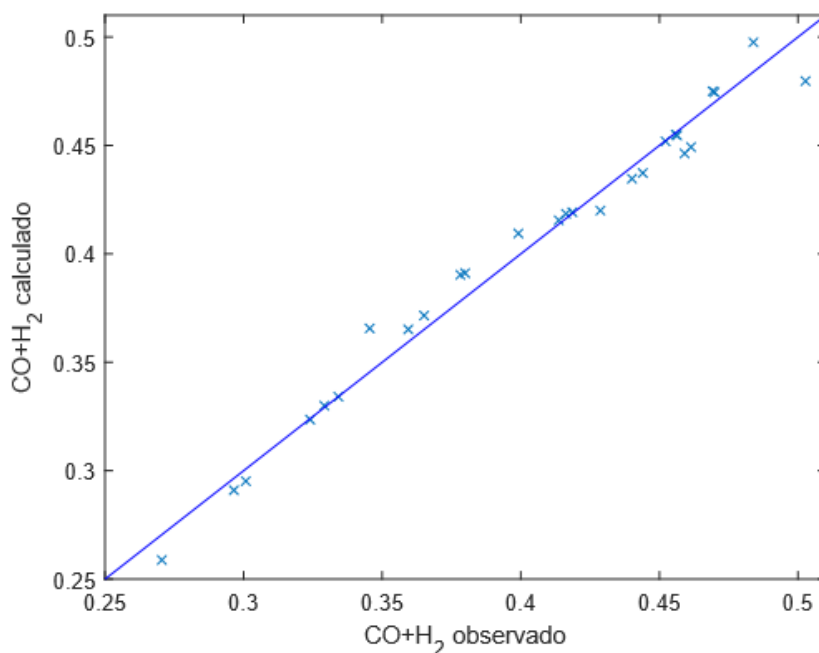


Figura 15 – Fração molar em base úmida de CO e H₂ calculada pela observada

Como pode ser percebido, as respostas calculadas tiveram uma boa concordância com as respostas observadas por meio da simulação no MATLAB®, o que confirma a robustez do modelo.

São consideradas respostas principais a eficiência energética e a fração molar em base úmida de CO e H₂, já que, em conjunto, elas podem representar a qualidade da gaseificação. Dessa forma, as análises a seguir são feitas para essas duas respostas.

A ANOVA é apresentada na Tabela 11 e na Tabela 12, para a eficiência energética e para a fração molar em base úmida de CO e H₂, respectivamente. A ANOVA das outras respostas é apresentada no Anexo III.

Tabela 11 – ANOVA para a eficiência energética

	SQ	GL	QM	F-ratio	p-value
a1	0,010103	1	0,010103	211,0447	0,000000
a11	0,001339	1	0,001339	27,9762	0,000060
a2	0,004134	1	0,004134	86,3668	0,000000
a22	0,000001	1	0,000001	0,0277	0,869875
a3	0,013745	1	0,013745	287,1261	0,000000
a33	0,000012	1	0,000012	0,2561	0,619299
a12	0,000437	1	0,000437	9,1333	0,007683
a13	0,000840	1	0,000840	17,5382	0,000618
a23	0,000011	1	0,000011	0,2213	0,644013
Erro	0,000814	17	0,000048		
Total	0,031435	26			

Tabela 12 – ANOVA para a fração molar em base úmida de CO e H₂

	SQ	GL	QM	F-ratio	p-value
a1	0,069888	1	0,069888	515,6183	0,000000
a11	0,004122	1	0,004122	30,4121	0,000038
a2	0,013695	1	0,013695	101,0394	0,000000
a22	0,000000	1	0,000000	0,0019	0,966008
a3	0,015611	1	0,015611	115,1776	0,000000
a33	0,000010	1	0,000010	0,0755	0,786869
a12	0,000660	1	0,000660	4,8699	0,041368
a13	0,001408	1	0,001408	10,3904	0,004990
a23	0,000084	1	0,000084	0,6217	0,441265
Erro	0,002304	17	0,000136		
Total	0,107784	26			

Pela ANOVA, perceberam-se os mesmos coeficientes significativos que os apresentados na Tabela 9 pela análise dos coeficientes. Em ambos os casos da eficiência energética e da fração molar de CO e H₂, são considerados significativos o coeficiente independente, os coeficientes linear e quadrático referentes à RCG, os coeficientes lineares referentes à umidade e à razão de equivalência, os coeficientes de interação entre a RCG e a umidade e entre a RCG e a razão de equivalência.

Outra forma de visualizar o efeito dos fatores RCG, umidade e razão de equivalência é por meio do diagrama de Pareto. Nas Figura 16, Figura 17, Figura

18, Figura 19, Figura 20, Figura 21 são apresentados os diagramas de Pareto para as frações molares de H_2O , CO , CO_2 , H_2 , CH_4 e N_2 no syngas, respectivamente. As barras hachuradas representam os coeficientes negativos de cada modelo.

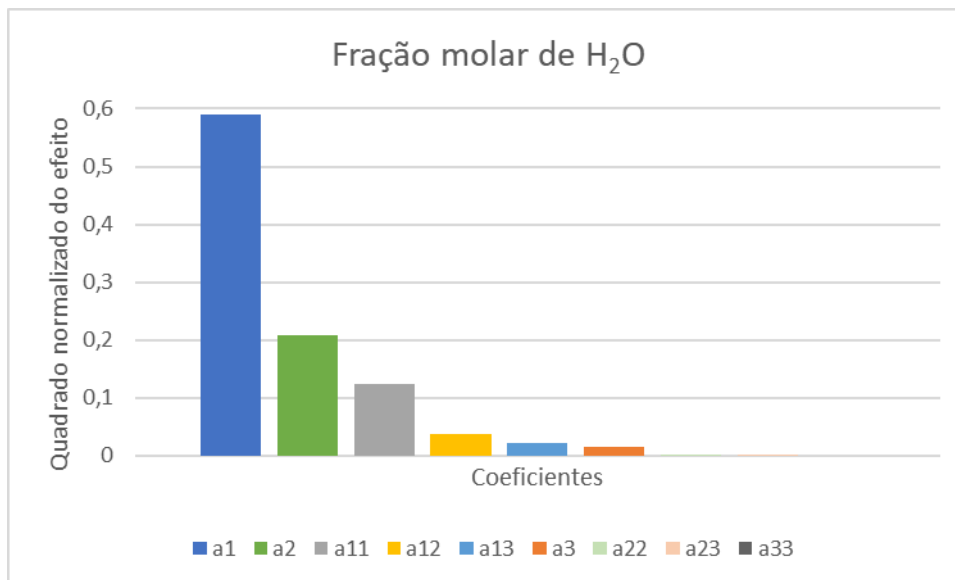


Figura 16 – Diagrama de Pareto para a fração molar de H_2O no syngas

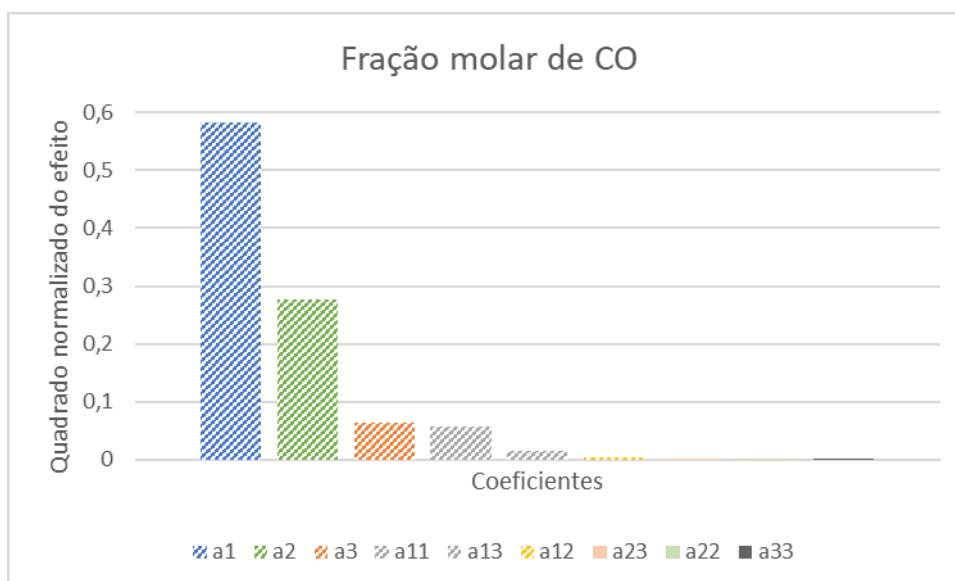


Figura 17 – Diagrama de Pareto para a fração molar de CO no syngas

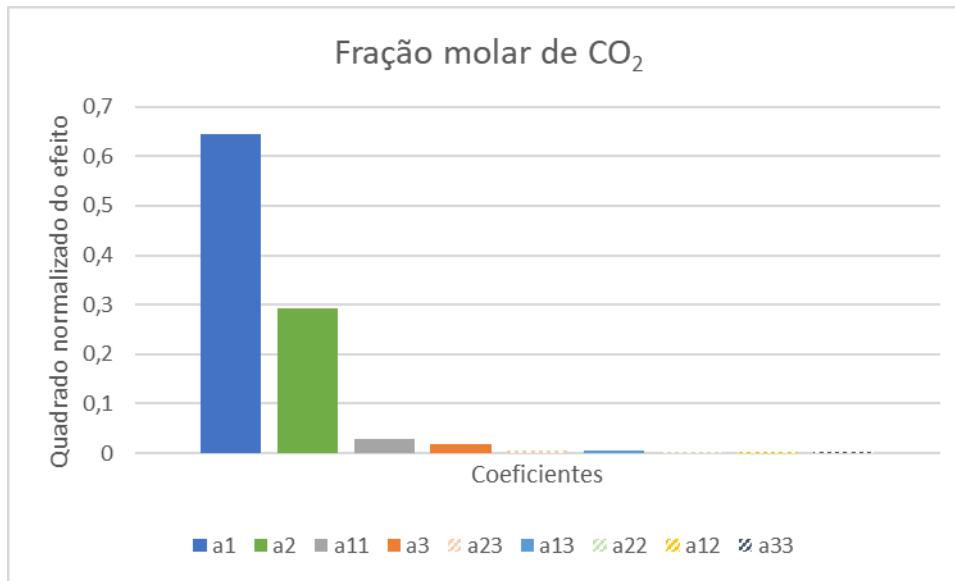


Figura 18 – Diagrama de Pareto para a fração molar de CO₂ no syngas

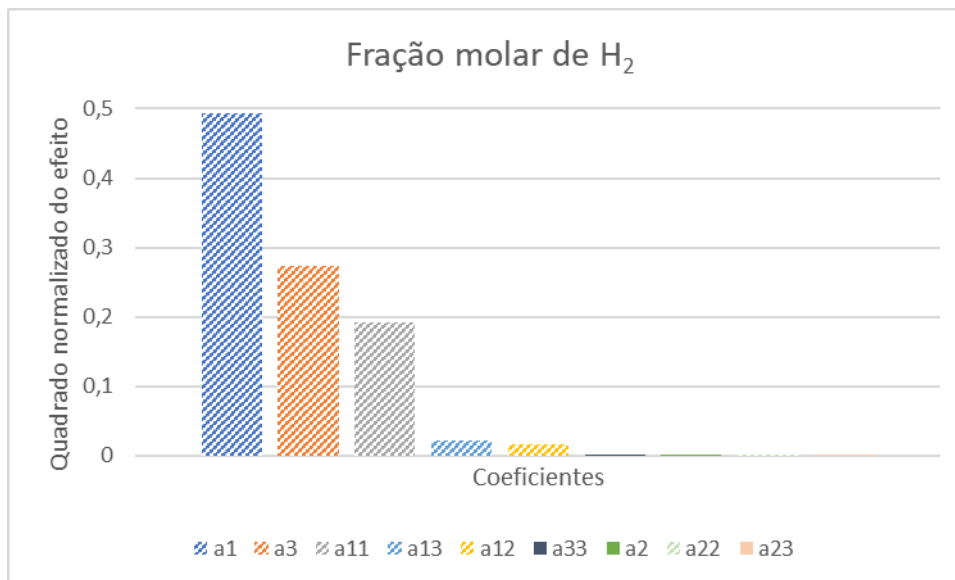


Figura 19 – Diagrama de Pareto para a fração molar de H₂ no syngas

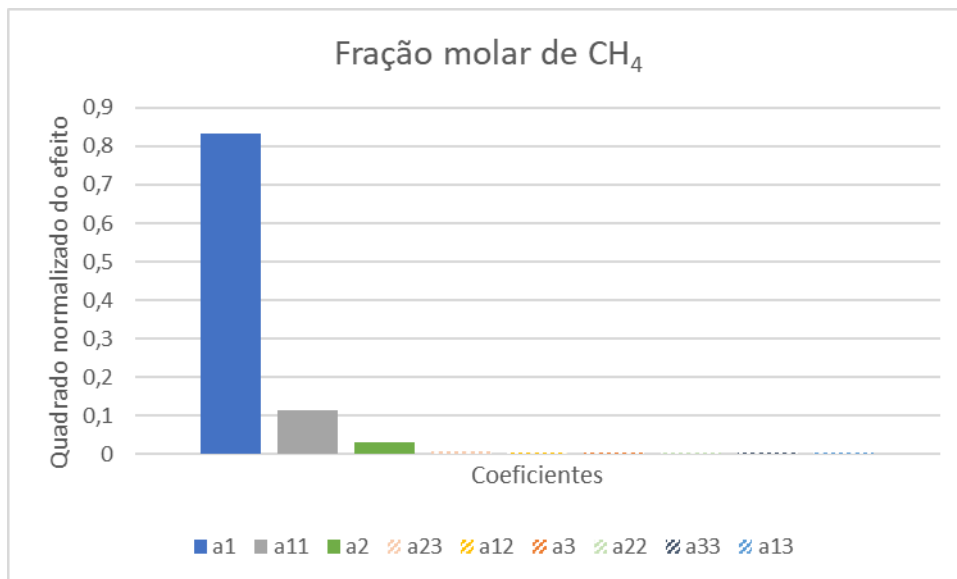


Figura 20 – Diagrama de Pareto para a fração molar de CH₄ no syngas

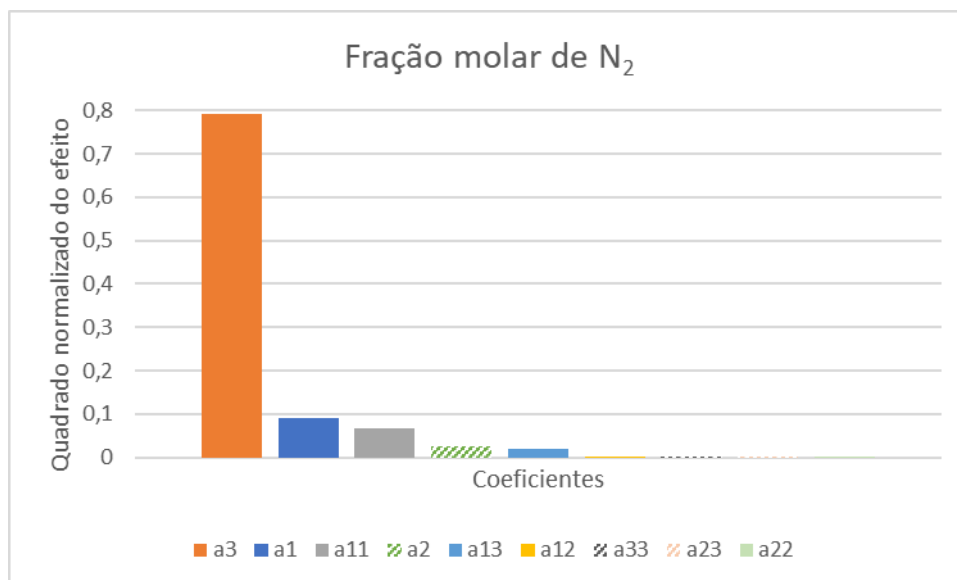


Figura 21 – Diagrama de Pareto para a fração molar de N₂ no syngas

Com exceção da fração molar de N₂, o diagrama de Pareto indicou que, para todas as outras frações molares no syngas, o coeficiente mais significativo foi a₁. Isso demonstra que a RCG exerce forte impacto na composição do syngas em comparação com os outros fatores. A RCG também favorece a fração molar de N₂, aparecendo como segundo fator mais significativo. Para as frações molares de CO e H₂, entretanto, a RCG tem efeito inibidor, já que o coeficiente a₁ em variáveis reduzidas é negativo nesses dois casos. Assim, o aumento da proporção de RSU na mistura apresenta tendência de redução das frações molares de CO e H₂ e de

aumento das outras espécies, o que é explicado pelo fato da análise elementar do RSU apresentar menores proporções de carbono e hidrogênio em relação ao bagaço da cana-de-açúcar.

O coeficiente a_2 aparece como segundo coeficiente mais significativo para as frações molares de H_2O , CO e CO_2 . Assim, como a_2 em variáveis reduzidas é positivo para H_2O e CO_2 e negativo para CO , as frações molares de H_2O e CO_2 são favorecidas pelo aumento da umidade, enquanto a fração molar de CO é inibida. A umidade aparece, ainda, como fator significativo nos diagramas de Pareto das frações molares de CH_4 e N_2 , tendo efeito favorecedor CH_4 e inibidor o N_2 . Não exerce influência significativa, entretanto, na fração molar de H_2 .

No caso do N_2 , como o coeficiente a_3 aparece bem proeminente no diagrama de Pareto em relação aos outros coeficientes, percebe-se que a razão de equivalência é a principal influência de sua fração molar. Isso já era esperado, visto que a razão de equivalência dita a quantidade de ar a ser inserida no gaseificador, que é a única fonte de N_2 já que ele não é gerado nem consumido. A fração molar de H_2 demonstra, assim como a fração molar de N_2 , ser bastante influenciada pela razão de equivalência, tendo o coeficiente a_3 como seu segundo coeficiente mais significativo. Ao contrário do que ocorre com o N_2 , entretanto, o aumento da razão de equivalência tem influência inibidora na fração molar de H_2 . CO apresenta a_3 como terceiro coeficiente mais significativo e é inibido pelo aumento da razão de equivalência, assim como H_2 . CO_2 e H_2O são influenciados positivamente pela razão de equivalência, e CH_4 não apresenta efeito significativo dessa variável.

Em relação aos coeficientes quadráticos a_{11} , a_{22} e a_{33} , a única influência significativa que se pode observar nas frações molares é a de a_{11} . CO_2 é a única fração molar que não recebe influência significativa desse coeficiente, enquanto CO e H_2 são inibidos e as outras frações molares são favorecidas. Por fim, dentre os coeficientes de interação a_{12} , a_{13} e a_{23} , o coeficiente a_{23} não é significativo para nenhuma das respostas de fração molar. Já a_{12} é significativo para H_2O e H_2 , e a_{13} é significativo para H_2O , N_2 , CO e H_2 .

Da mesma forma, podem ser apresentados os diagramas de Pareto para o PCI do syngas, para a eficiência energética e para a soma das frações molares de CO e H_2 em base úmida na Figura 22, Figura 23 e Figura 24, respectivamente.

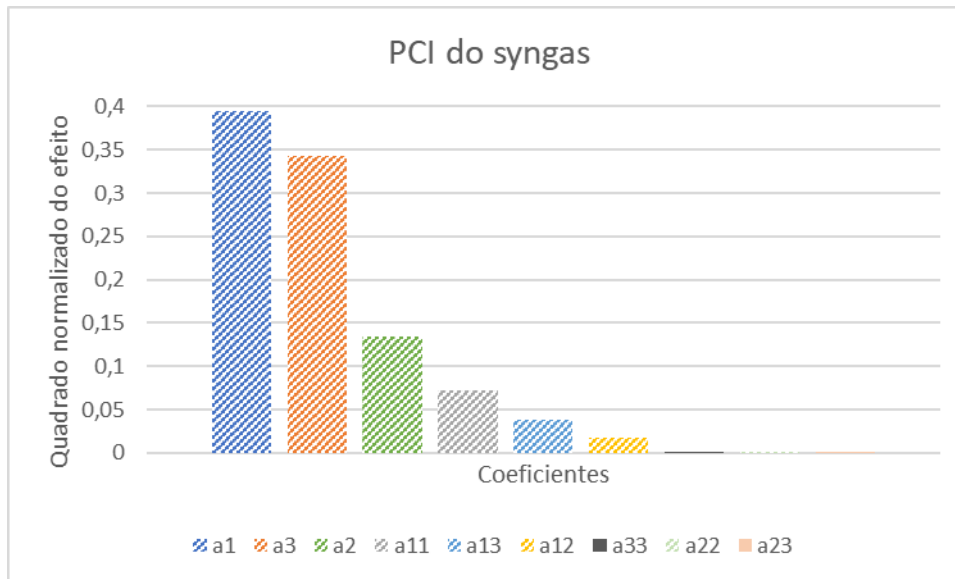


Figura 22 – Diagrama de Pareto para o PCI do syngas

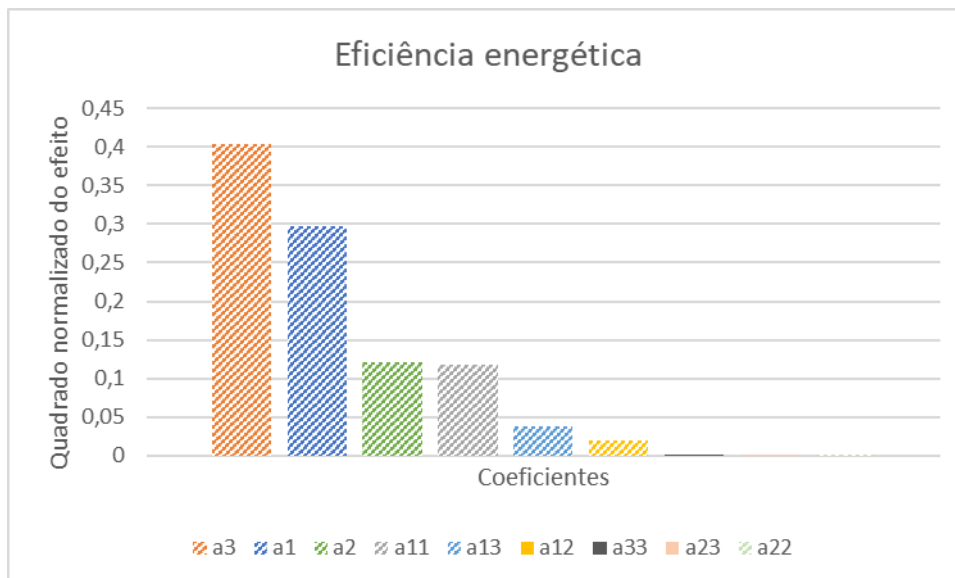


Figura 23 – Diagrama de Pareto para a eficiência energética

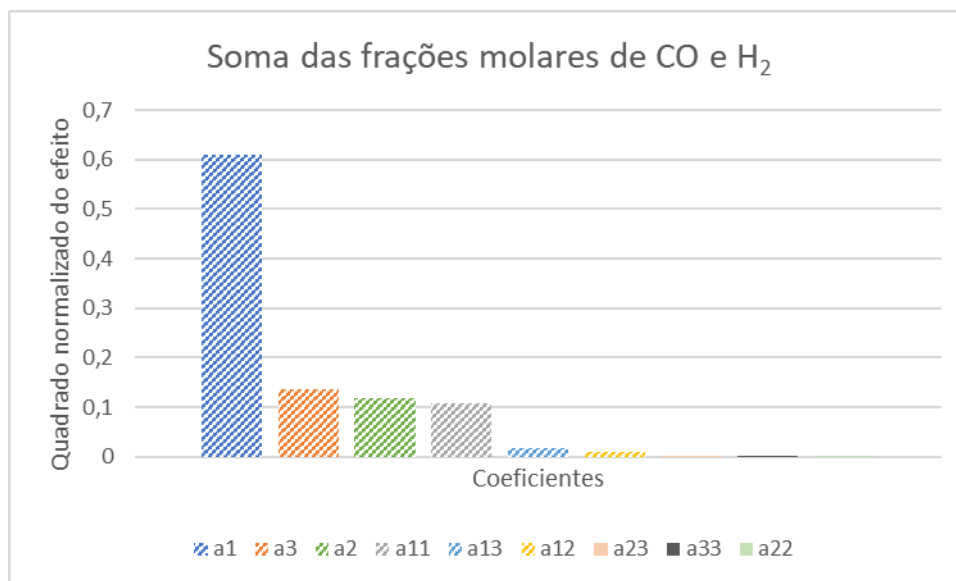


Figura 24 – Diagrama de Pareto para a soma das frações molares de CO e H₂ em base úmida

O coeficiente a_1 foi o mais significativo tanto para o PCI do syngas quanto para a soma das frações molares de CO e H₂ em base úmida, seguido por a_3 e a_2 em ambos os casos. Dessa forma, para essas respostas, a RCG foi o fator de maior influência, com efeito inibidor. RCG também apresentou efeito inibidor na eficiência energética, aparecendo como segundo coeficiente mais significativo no diagrama de Pareto. Maiores proporções de bagaço de cana-de-açúcar na mistura, então, são favoráveis ao aumento de todas essas três respostas analisadas.

O coeficiente a_2 apareceu como o terceiro fator mais significativo para as três respostas, apresentando, também, efeito inibidor. A redução da umidade, dessa forma, é favorável para o aumento do PCI, da eficiência energética e da soma das frações molares de CO e H₂ em base úmida.

O coeficiente a_3 foi o mais significativo para a eficiência energética e o segundo para o PCI e para a soma das frações molares de CO e H₂. Apresentou, também, efeito inibidor para as três respostas, sugerindo que o aumento da razão de equivalência diminua as respostas analisadas.

Por fim, apareceram, nessa mesma ordem no diagrama de Pareto das três últimas respostas analisadas, os coeficientes significativos a_{11} , a_{13} e a_{12} .

4.2.2. Otimização das condições

São apresentadas as superfícies das respostas eficiência energética e soma das frações molares de CO e H₂ em base úmida na Figura 25 e na Figura 26 para a umidade fixa em 5%, com base nos modelos polinomiais construídos a partir dos coeficientes apresentados.

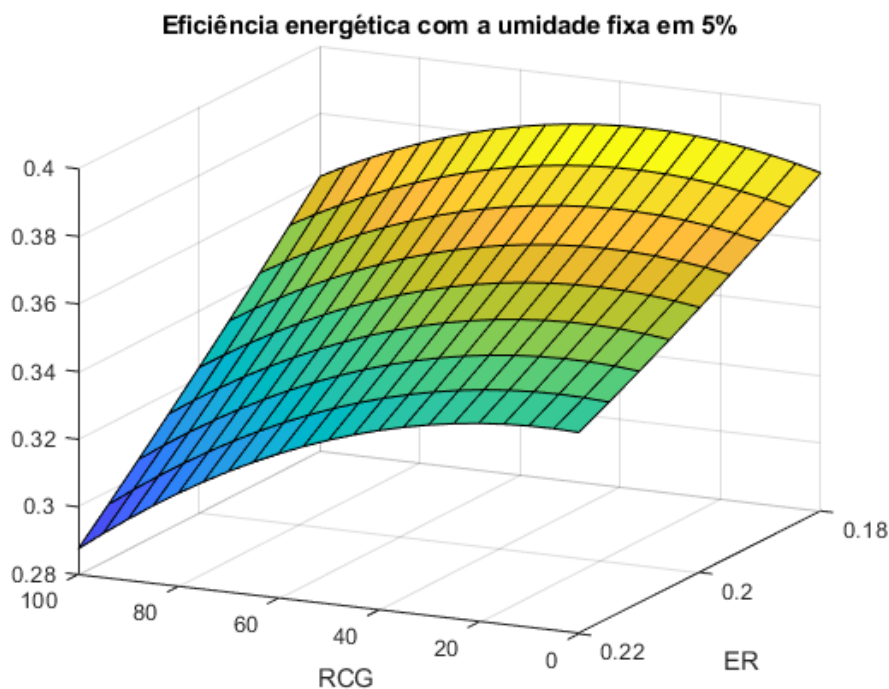


Figura 25 – Superfície da resposta eficiência energética com umidade fixa em 5% calculada a partir do modelo polinomial

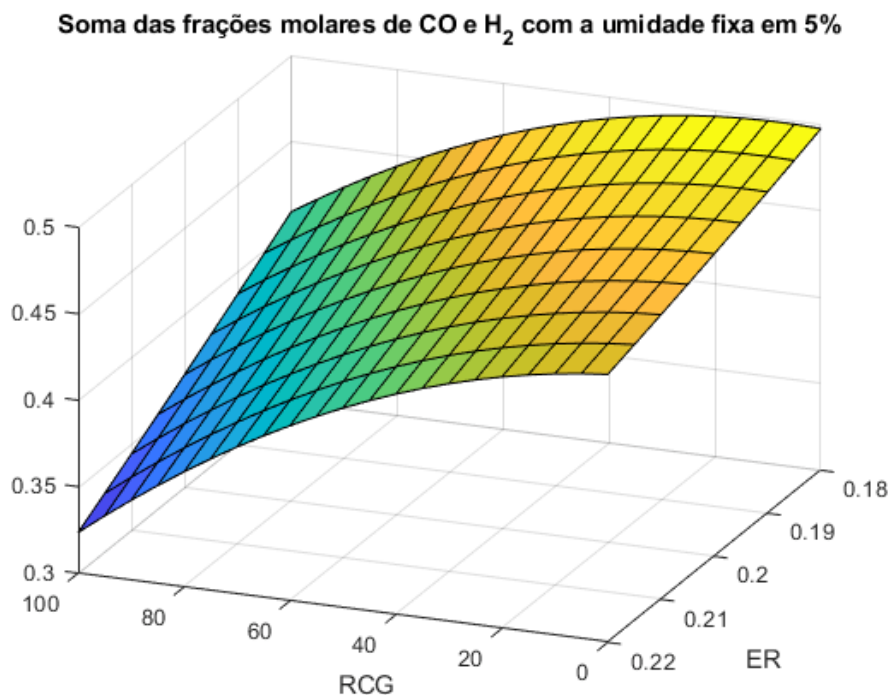


Figura 26 – Superfície da resposta soma das frações molares de CO e H₂ em base úmida com umidade fixa em 5% calculada a partir do modelo polinomial

Como pode ser percebido, há uma boa faixa que pode ser considerada para a co-gaseificação de RSU e bagaço, que compreende RCG entre 0 e 40% e razão de equivalência e umidade fixas em 0,18 e 5%, respectivamente.

Utilizando a função `fmincon` do MATLAB® e os modelos polinomiais com os coeficientes apresentados, foi possível maximizar, dentro do domínio experimental, as respostas da eficiência energética e da fração molar em base úmida de CO e H₂. O máximo da eficiência energética ficou em 38,71%, com RCG 34,45%, umidade 5,00% e razão de equivalência 0,18. Já a fração molar em base úmida de CO e H₂ teve seu máximo em 49,82%, com RCG 7,98%, umidade 5,00% e razão de equivalência 0,18.

As condições que maximizam a eficiência energética a um valor de 38,71% – RCG 34,45%, umidade 5,00% e razão de equivalência 0,18 – resultam em uma fração molar de CO e H₂ na composição do syngas de 49,08%, uma variação de 1,49% do valor máximo. Já as condições que maximizam a fração molar em base úmida de CO e H₂ a um valor de 49,82% – RCG 7,98%, umidade 5,00% e razão de

equivalência 0,18 – resultam em uma eficiência energética de 38,29%, que corresponde a uma variação de 1,08% do valor maximizado.

Como verificado, nos dois casos de maximização das equações polinomiais (das respostas eficiência energética e fração molar em base úmida de CO e H₂), a variação do valor da outra resposta não maximizada em relação ao seu valor no caso maximizado foi mínima, o que faz com que qualquer uma das condições otimizadas sejam satisfatórias.

Foram escolhidas, entretanto, as condições calculadas de maximização da fração molar em base úmida de CO e H₂, por apresentarem resultados ligeiramente melhores, para simulação no MATLAB ® e apresentação dos perfis das variáveis ao longo do gaseificador.

4.2.3. Resultados com as condições otimizadas

A seguir, são apresentados os perfis de algumas variáveis ao longo do gaseificador para as condições de RCG 7,98%, umidade 5,00% e razão de equivalência 0,18. São apresentadas, na Figura 27, na Figura 28 e na Figura 29, as taxas das reações modeladas no processo de gaseificação.

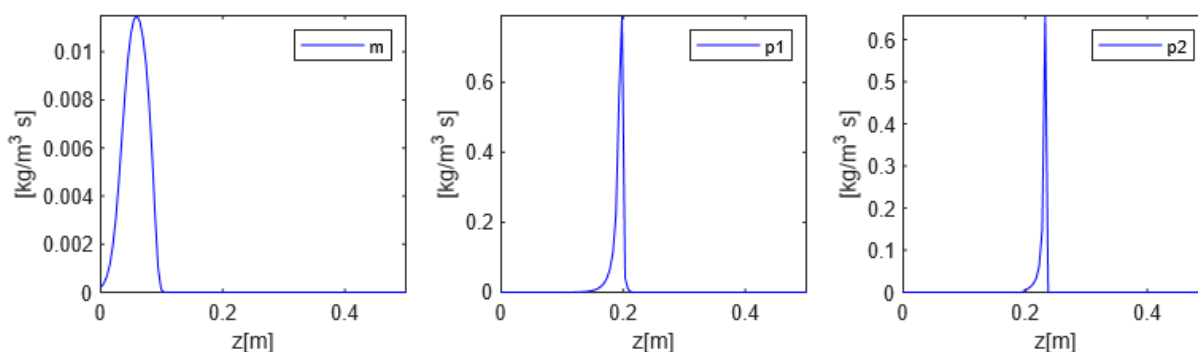


Figura 27 – Taxas da evaporação, da pirólise da biomassa e da pirólise do tar

Com a Figura 27, percebe-se que a evaporação da umidade da biomassa acontece até os primeiros 10 cm do gaseificador, configurando a zona de secagem. Além disso, pode-se verificar também que a pirólise da biomassa começa aproximadamente aos 18 cm e termina até os 21 cm. A pirólise do tar, por sua vez, tem início aos 20 cm e termina até os 25 cm.

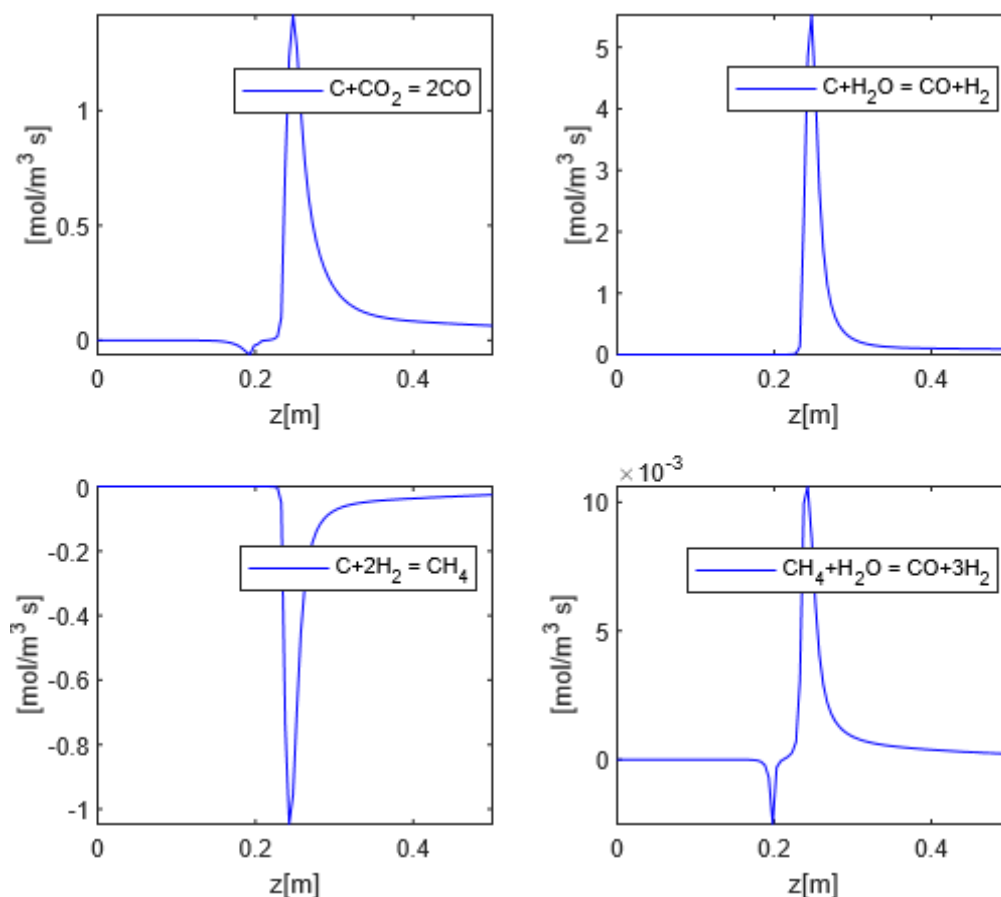


Figura 28 – Taxas das reações de gaseificação g1, g2, g3 e g4

A partir da Figura 28, pode-se perceber que as reações de redução se iniciam a partir dos 22 cm do reator e que, ao final do gaseificador, essas reações ainda estão ocorrendo.

Percebe-se, ainda, que aproximadamente aos 20 cm do reator há um pico negativo nas reações g1 e g4, mesma região na qual se observa um pico da temperatura sólida, conforme será mostrado na Figura 32. Isso se explica pelo conceito de equilíbrio dentro do reator. Com a reação de pirólise do *tar* e a repentina formação de muito CO, como será apresentado na Figura 31, essas reações tendem a se deslocar para o consumo dele.

Outro fato que pode ser percebido é a ocorrência da reação g3 no sentido inverso, de formação de H_2 e *char*. Este fato pode estar relacionado ao pico de CH_4 aos 25 cm observado na Figura 31 e a necessidade de consumi-lo.

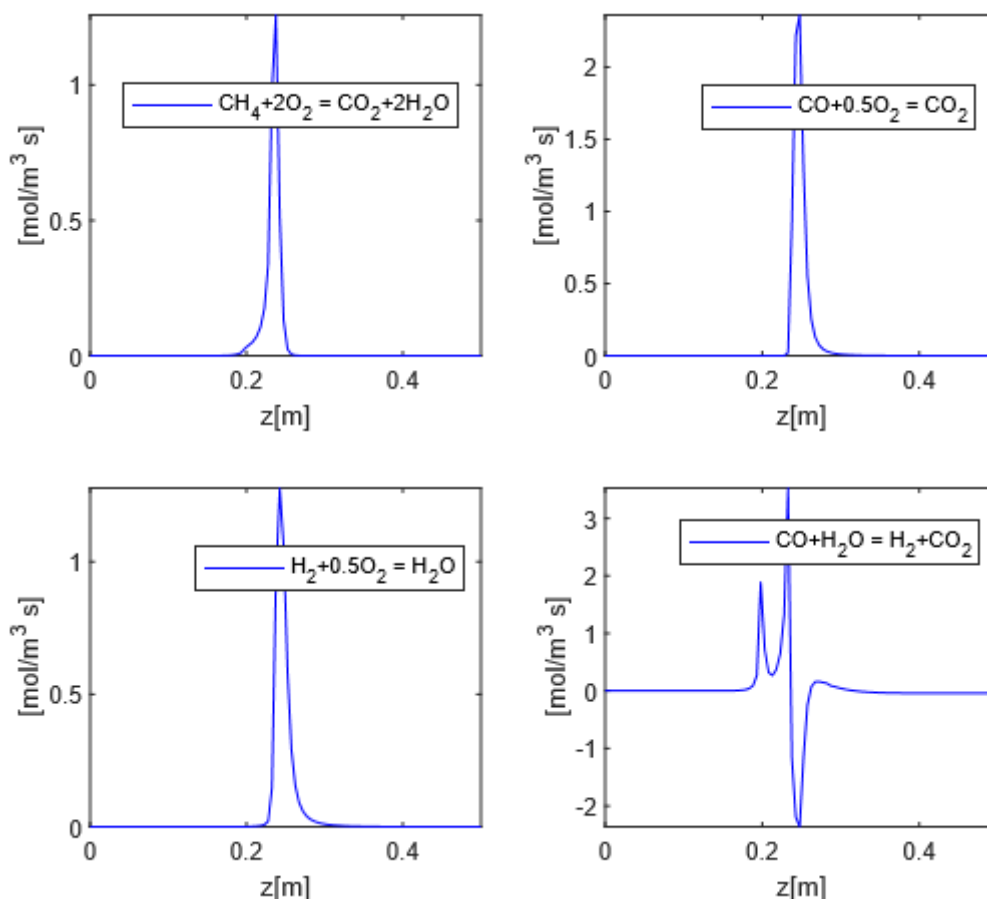


Figura 29 – Taxas das reações de combustão c1, c2 e c3 e da reação wg

O perfil das taxas das reações de combustão da Figura 29 mostra reações rápidas, o que já era esperado, com início a aproximadamente 20 cm e fim até os 30 cm. A reação wg, por fim, é a reação mais sensível em relação ao equilíbrio dentre todas as outras apresentadas. Analisando o perfil de sua taxa, pode-se comprovar que, aos 20 cm do reator, houve a necessidade de consumo de CO.

Como muitas reações ocorrem simultaneamente e acabam influenciando umas nas outras, podem ocorrer fatos inesperados e analisá-los pode se tornar uma tarefa difícil. Entretanto, no geral, a cinética se comportou bem e as ocorrências não esperadas puderam ser entendidas e explicadas.

A Figura 30 e a Figura 31 mostram a composição mássica da fase sólida e a composição molar da fase gasosa, respectivamente.

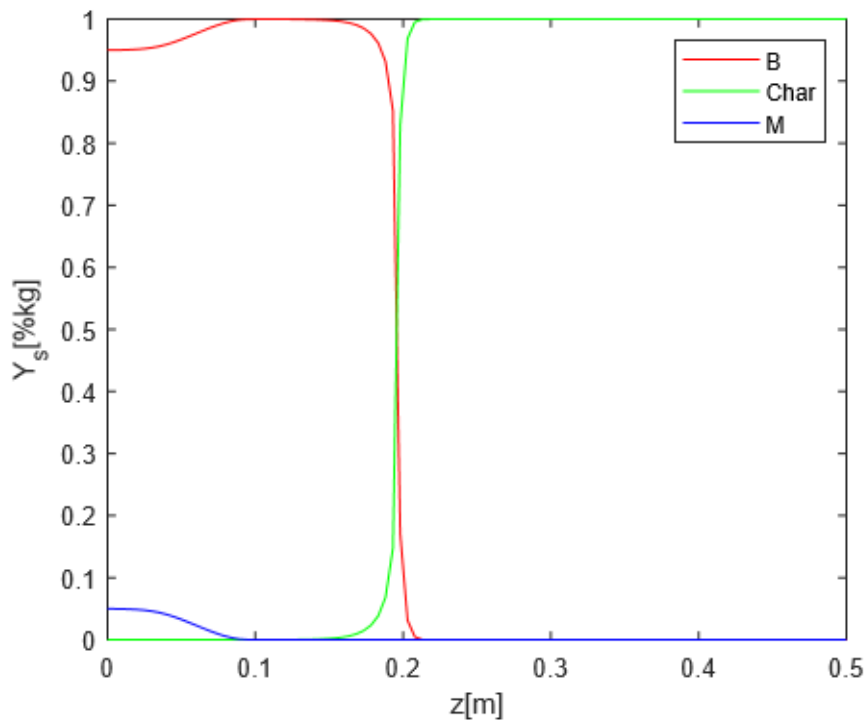


Figura 30 – Variação da fração mássica da fase sólida em função da posição no gaseificador

Pela Figura 30 reitera-se que nos primeiros 10 cm do reator ocorre a evaporação de toda a umidade da biomassa. Além disso, o início do consumo da biomassa aos 18 cm e o fim de sua fração mássica até os 21 cm configura a reação de pirólise da biomassa, na qual há a formação de *char*, o qual passa a ser o único componente da fase sólida a partir desse ponto.

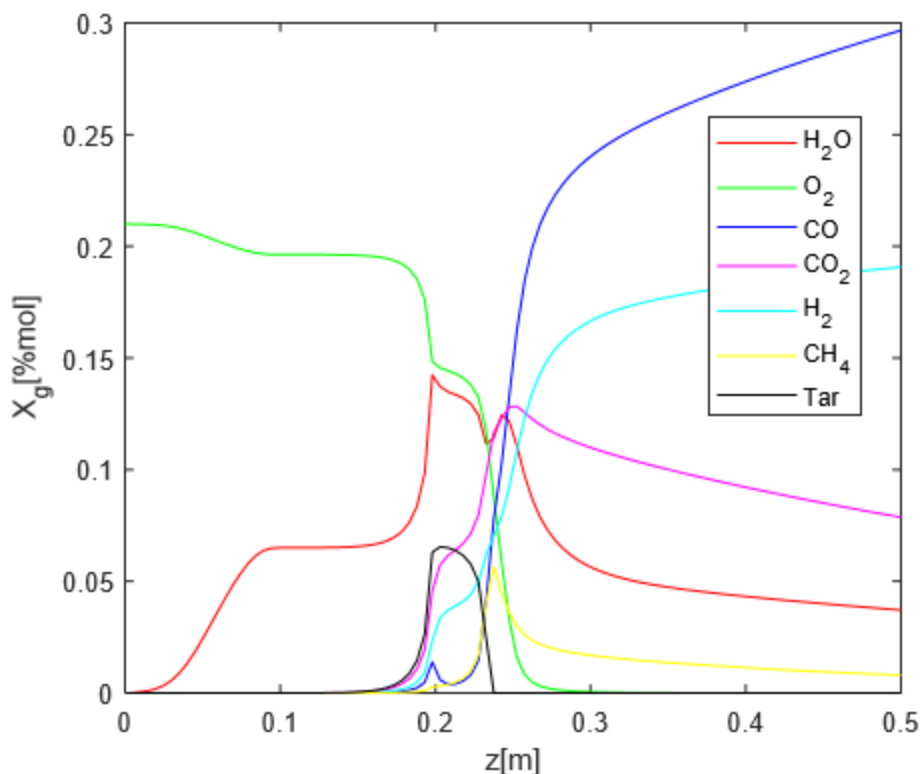


Figura 31 – Variação da fração molar da fase gasosa em função da posição no gaseificador

A partir da análise conjunta da Figura 30 e da Figura 31, pode-se reiterar que a zona de pirólise termina pouco antes dos 25 cm do reator, já que até esse ponto toda a biomassa e todo o *tar* já foram consumidos. Com o fim do O_2 pouco antes dos 30 cm, verifica-se também o fim da zona de combustão e, a partir daí, ocorrem apenas as reações pertencentes à zona de redução.

Os perfis de temperatura da Figura 32 mostram que há um pico de 1194 K para a fase gás e 1149 K para a fase sólida. Esses valores estão próximos ao esperado para a gaseificação em leito fixo cocorrente, que tem operação de 1000 a 1200°C (Ptasinski, 2016), e concordam com os resultados demonstrados por Yucel et al. (2016), com a temperatura gasosa globalmente superior à sólida.

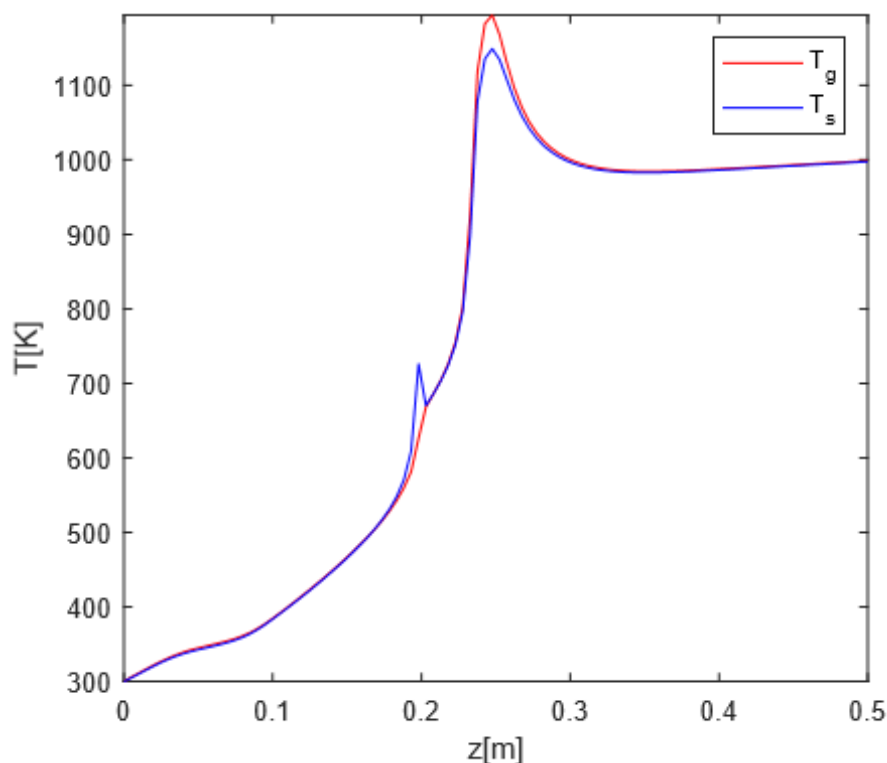


Figura 32 – Variação das temperaturas sólida e gasosa em função da posição no gaseificador

Observa-se que a evaporação da água, que ocorre até os 10 cm do gaseificador, é finalizada antes da temperatura atingir os 400 K. Dos 10 cm aos 18 cm do reator, como pode ser percebido pelas taxas das reações apresentadas, não ocorre nenhuma reação. Isso ocorre porque, nessa faixa, o gaseificador está sendo aquecido. O aumento das temperaturas desde a evaporação até o início das reações exotérmicas se dá pela transferência de calor entre as fases e a parede aquecida a 1050 K.

Já aos 18 cm, a temperatura está aproximadamente em 550 K, equivalente ao início da reação de pirólise da biomassa, fato verificado também pelo início da decomposição da biomassa na Figura 30. O *tar*, por sua vez, pode sofrer pirólise a partir de 400°C, que equivale a temperatura gasosa pouco após os 20 cm do reator. Esse início da pirólise do *tar* é comprovado pela Figura 31.

Percebe-se, aproximadamente aos 20 cm do reator, um pico da temperatura sólida. Esse fato pode ser explicado pelo pico negativo da reação g1 nessa posição do gaseificador, já apresentado na Figura 28 e explicado pela necessidade de consumo de CO. Como g1 é endotérmica no sentido de formação de CO e participa

da equação de balanço de energia da fase sólida, sua ocorrência em sentido inverso libera energia, aumentando a temperatura sólida abruptamente. A reação g4, que também apresenta pico negativo aos 20 cm, tem ordem de grandeza bem inferior às outras reações, o que sugere que não influencie significativamente.

O valor máximo da temperatura gasosa, aos 25 cm, está relacionado às reações de combustão, que ocorrem, principalmente, dos 20 aos 30 cm do gaseificador a altas temperaturas, são exotérmicas e consideradas rápidas. A partir dos 30 cm, quando não há mais O_2 no reator, ocorrem apenas reações de redução, a aproximadamente 1000 K.

Na Figura 33 são apresentados os perfis das velocidades sólida e gasosa ao longo do gaseificador.

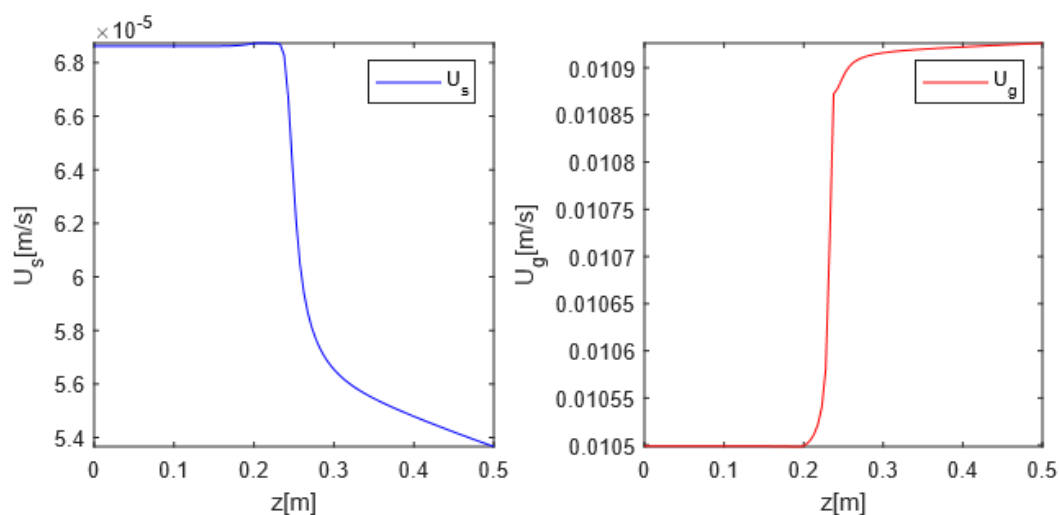


Figura 33 – Variação das velocidades sólida e gasosa em função da posição no gaseificador

Como era esperado, verifica-se que a velocidade sólida diminui e a velocidade gasosa aumenta. A velocidade sólida tende a permanecer constante até o início das reações de redução, momento no qual o *char* passa a ser consumido. Dessa forma, a velocidade sólida começa a diminuir aproximadamente aos 22 cm, com o início das reações de redução. Já a velocidade gasosa sofre um aumento que se inicia aos 20 cm, relacionado a maior produção de gases no reator.

Os perfis obtidos para ambas as velocidades concordam com os apresentados por DiBlasi (2000), variando apenas em ordem de grandeza. No caso da velocidade da fase sólida, embora possa ser observada sua redução, a variação não é tão

significativa, o que é condizente com o de DiBlasi (2000). Por outro lado, a velocidade gasosa em DiBlasi (2000) apresenta uma ordem de grandeza superior ao final do gaseificador em relação a este trabalho, que pode estar relacionada à modelagem do reator como isobárico pelo autor.

O tempo de residência encontrado para a biomassa no reator é de 54 minutos, considerando que ela é totalmente consumida até os 22 cm do gaseificador. Embora seja um tempo de residência relativamente alto, esse fato pode ser explicado pela ausência de uma condição de contorno imposta com a finalidade de sucção do syngas ao final do gaseificador. Dessa forma, o tempo de residência poderia ser reduzido com o ajuste do gradiente de pressão. O perfil de pressão obtido em função da posição do gaseificador é apresentado na Figura 34.

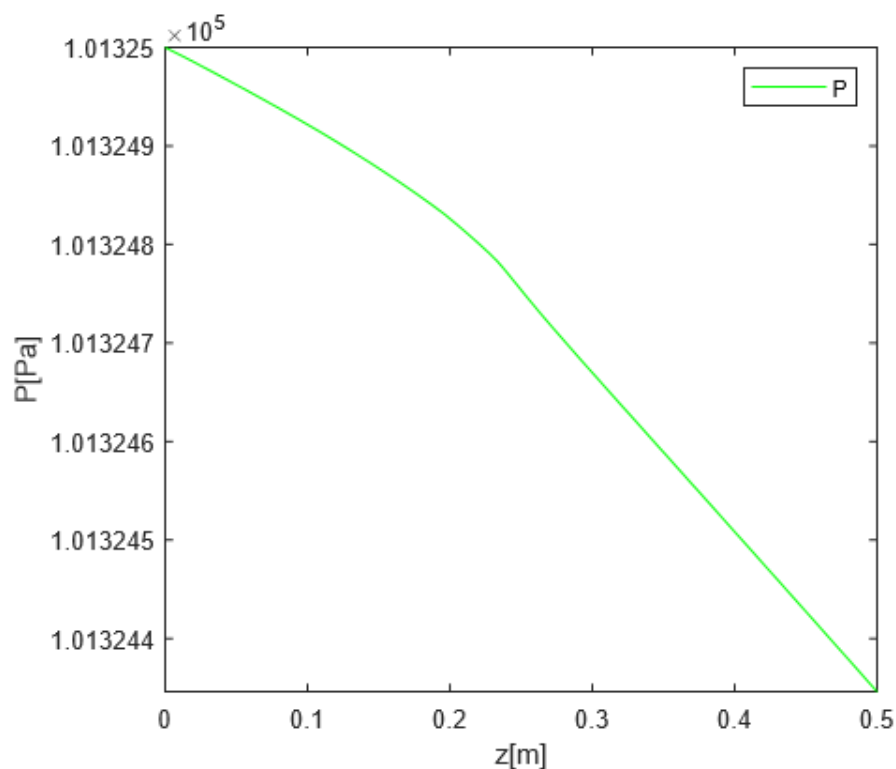


Figura 34 – Variação da pressão em função da posição no gaseificador

Conforme apresentado na Figura 34, embora a pressão não sofra variação tão significativa, pode-se verificar a queda de pressão no gaseificador, acentuada a partir dos 20 cm. Esse aumento da queda de pressão está relacionado a velocidade gasosa, que a partir desse ponto passa a ter valores um pouco mais elevados.

O resultado final da simulação da gaseificação nessas condições foi de um syngas com 3,72% H₂O, 29,68% CO, 7,87% CO₂, 19,07% H₂ e 0,8% CH₄ em mol. Dessa forma, a fração molar em base úmida de CO e H₂ observada é 48,75% e a eficiência energética é 37,66%. É apresentado na Tabela 13 um resumo das comparações dos valores observados no MATLAB ® com os valores calculados pelos coeficientes da Tabela 9 para o caso otimizado.

Tabela 13 – Valores observados e calculados para o caso otimizado

	H ₂ O (%mol)	CO (%mol)	CO ₂ (%mol)	H ₂ (%mol)	CH ₄ (%mol)	N ₂ (%mol)	PCI _{syngas} (MJ/Nm ³)	Eficiência energética	CO+H ₂ (%mol)
Observado	0,0372	0,2968	0,0787	0,1907	0,0080	0,3887	6,564	0,3766	0,4875
Calculado	0,0343	0,3040	0,0747	0,1942	0,0067	0,3860	6,640	0,3829	0,4982
Erro absoluto	0,0029	0,0072	0,0040	0,0035	0,0013	0,0027	0,0760	0,0063	0,0107
Erro r tivo	7,80%	2,43%	5,08%	1,84%	16,25%	0,70%	1,16%	1,67%	2,20%

Como os valores observados e calculados estão bem próximos, o que é confirmado pelos erros absoluto e relativo associados, reitera-se a robustez e a precisão do modelo em suas predições.

5 Conclusão

Para a construção do modelo cinético de gaseificação de biomassa em um gaseificador de leito fixo cocorrente e agente gaseificador ar no MATLAB®, primeiramente foi necessário investigar os parâmetros cinéticos disponíveis na literatura. Com este objetivo, foi criado um modelo simplificado excluindo a zona de secagem e a pirólise da biomassa, a partir do qual os parâmetros cinéticos considerados de melhor comportamento foram validados. A interação sólido-gás pôde, então, ser incluída no gaseificador e o modelo completo foi obtido.

O modelo obtido foi validado pela comparação de seus resultados com os disponíveis na literatura. Foram usados dados de Yucel et al. (2016), Barrio et al. (2001) apud Yucel et al. (2016), Sheth et al. (2009) e Dogru (2002) para a validação.

A partir de um planejamento experimental composto central e de análises estatísticas, foi possível construir modelos polinomiais para a composição do syngas produzido, para o PCI, para a eficiência energética e para a fração molar em base úmida de CO e H₂, em função de 3 fatores. Esses modelos foram considerados robustos e precisos, de acordo com as análises do R² (faixa de 0,96082 a 0,99345), do R² ajustado (faixa de 0,94007 a 0,98998) e da ANOVA.

Foi analisado o impacto dos fatores analisados nas respostas escolhidas por meio da análise dos coeficientes e do diagrama de Pareto. Concluiu-se que a RCG apresentou efeito inibidor para o PCI, para a eficiência energética e para a fração molar em base úmida de CO e H₂. Assim, proporções maiores de bagaço de cana-de-açúcar e menores de RSU na biomassa de entrada tenderam a aumentar o valor dessas respostas. A umidade e a razão de equivalência também apresentaram efeito inibidor nas respostas escolhidas, sugerindo que valores de umidade e de razão de equivalência mais baixos fossem positivos para o aumento do PCI, da eficiência energética e da fração molar em base úmida de CO e H₂.

Foi realizada a maximização dos modelos polinomiais por meio da função fmincon do MATLAB®. A maximização da fração molar de CO e H₂ resultou nas condições de RCG 7,98%, umidade 5,00% e razão de equivalência 0,18. Essas condições foram simuladas no MATLAB®, resultando em um syngas de

composição 3,72% H₂O, 29,68% CO, 7,87% CO₂, 19,07% H₂ e 0,8% CH₄ em mol, PCI em base seca 6,56 MJ/Nm³, fração molar de CO e H₂ 48,75% e eficiência energética 37,66%. Esses resultados simulados foram comparados aos resultados calculados pelo modelo polinomial, apresentando, novamente, boa concordância.

Dessa forma, conclui-se que foi possível observar a sensibilidade do modelo a condições de entrada como fluxos de biomassa e ar, composição da biomassa e principalmente, a parâmetros cinéticos. O bom funcionamento do modelo construído no MATLAB®, assim, abre uma ampla gama de possibilidades para simulação da gaseificação e co-gaseificação em leito fixo cocorrente de biomassa.

Como sugestão para trabalhos futuros, em relação a possíveis melhorias no modelo, pode ser citada a incorporação do termo condutivo no balanço de energia, a adição dos termos variáveis no tempo e a criação de um modelo bidimensional. Em relação a aplicações do modelo, pode ser feita a investigação de outros tipos de biomassas e outros tipos de agentes gaseificadores, além da validação experimental do gaseificador. Quanto a análises adicionais, pode ser feita uma análise exergética do processo e uma análise de sensibilidade dos modelos. Por fim, um modelo de gaseificação em leito fixo contracorrente pode ser construído para posterior comparação com o presente trabalho.

6 Referências

AHMAD, A. A.; ZAWAWI, N. A.; KASIM, F. H.; INAYAT, A.; KHASRI, A. Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1333-1347, 2016.

ANGELO, A. C. M.; SARAIVA, A. B.; CLIMACO, J. C. M.; INFANTE, C. E.; VALLE, R. Life cycle assessment and multi-criteria decision analysis: Selection of a strategy for domestic food waste management in Rio de Janeiro. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 744-756, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABRELPE). **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**. 2017. Disponível em < <http://abrelpe.org.br/>>. Acesso em: dez. 2019.

ASADULLAH, M. Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 201-215, 2014.

BARIN, I. **Thermochemical Data of Pure Substances**. 3 ed. Weinheim, Alemanha: VCH, 1995.

BARUAH, D.; BARUAH, D. Modeling of biomass gasification: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 806-815, 2014.

BEJAN, A. **Convection Heat Transfer**. 4 ed. John Wiley & Sons, 2013.

BHOI, P. R.; HUHNKE, R. L.; KUMAR, A.; INDRAWAN, N.; THAPA, S. Co-gasification of municipal solid waste and biomass in a commercial scale downdraft gasifier. **Energy**, v. 163, p. 513-518, 2018.

BRYDEN, K. M.; RAGLAND, K. W.; RUTLAND, C. J. Modeling thermally thick pyrolysis of wood. **Biomass & Bioenergy**, v. 22, p.41-53, 2002.

CHAURASIA, A. Modeling, simulation and optimization of downdraft gasifier: Studies on chemical kinetics and operating conditions on the performance of the biomass gasification process. **Energy**, v. 116, p. 1065-1076, 2016.

COUTO, N. D.; SILVA, V. B.; ROUBOA, A. Assessment on steam gasification of municipal solid waste against biomass substrates. **Energy Conversion and Management**, v. 124, p. 92-103, 2016.

DANTAS, G. A.; LEGEY, L. F. L.; MAZZONE, A. Energy from sugarcane bagasse in Brazil: An assessment of the productivity and cost of different technological routes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 356-364, 2013.

DE, S.; AGARWAL, A. K.; MOHOLKAR, V. S.; THALLADA, B. **Coal and Biomass Gasification: Recent Advances and Future Challenges**. Singapore: Springer Nature, 2017.

DE LASA, H.; SALAICES, E.; MAZUMDER, J.; LUCKY, R. Catalytic Steam Gasification of Biomass: Catalysts, Thermodynamics and Kinetics. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 9, p. 5404-5433, 2011.

DI BLASI, C. Modeling Wood Gasification in a Countercurrent Fixed-Bed Reactor. **Environmental and Energy Engineering**, v. 50, n. 9, 2004.

DI BLASI, C. Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 2931-2944, 2000.

DOGRU, M.; HOWARTH, C. R.; AKAY, G.; KESKINLER, B.; MALIK, A. A. Gasification of hazelnut shells in a downdraft gasifier. **Energy**, v. 27, p. 415-427, 2002.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B.; WILDE, J. D. **Chemical Reactor Analysis and Design**. 3. ed. Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

GIL, F. S. C. **Downdraft Gasifier Modeling**. 2016. 63 p. Process Engineering Department (Tese de Doutorado) – Universidad EAFIT, Medellin.

GILTRAP, D. L. **Investigating Downdraft Gasification of Biomass**. 2002. 156 p. (Tese de Doutorado) – Massey University, Palmerston North.

GORDILLO, E. D.; BELGHIT, A. A downdraft high temperature steam-only solar gasifier of biomass char: A modelling study. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 2034-2043, 2011.

GOUPY, J.; CREIGHTON, L. **Introduction to Design of Experiments with JMP® Examples**. 4a ed. Estados Unidos: SAS Institute Inc., 2007.

GRABOSKI, M. Kinetics of gas char reactions. Biomass Gasification Principles and Technology, **Energy Technology Review**, v. 67, p. 154-182, 1981.

GUNGOR, A.; YILDIRIM, U. Two dimensional numerical computation of a circulating fluidized bed biomass gasifier. **Computers & Chemical Engineering**, v. 48, p. 234-250, 2013.

HEIDENREICH, S.; FOSCOLO, P. New concepts in biomass gasification. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 46, p. 72-95, 2015.

HIGMAN, C.; VAN DER BURGT, M. **Gasification**. 2a ed. Estados Unidos: Gulf Professional Publishing, 2007.

HOBBS, M. L.; RADULOVIC, P. T.; SMOOT, L. D. Combustion and gasification of coals in fixed-beds. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 19, p. 505-586, 1993.

HOORNWEG, D; BHADA-TATA, P. What a waste: **A Global Review of Solid Waste Management**. Washington: Urban Development Series, 2012.

INAYAT, A.; AHMAD, M. M.; MUTALIB, M. I. A.; YUSUP, S. Process modeling for parametric study on oil palm empty fruit bunch steam gasification for hydrogen production. **Fuel Processing Technology**, v. 93, n. 1, p. 26-34, 2012.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **World Energy Outlook 2017 Special Report**. Disponível em <<https://www.iea.org/>>. Acesso em: dez. 2019.

ISMAIL, T. M.; EL-SALAM, M. A. Parametric studies on biomass gasification process on updraft gasifier high temperature air gasification. **Applied Thermal Engineering**, v. 112, p. 1460-1473, 2017.

JIA, J.; XU, L.; ABUDULA, A.; SUN, B. Effects of operating parameters on performance of a downdraft gasifier in steady and transient state. **Energy Conversion and Management**, v. 155, p. 138-146, 2018.

LEME, M. M. V.; ROCHA, M. H.; LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J.; LOPES, B. M.; FERREIRA, C. H. Techno-economic analysis and environmental impact assessment of energy recovery from municipal solid waste (MSW) in Brazil. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 87, p. 8-20, 2014.

LOHA, C.; CHATTOPADHYAY, H.; CHATTERJEE, P. K. Three dimensional kinetic modeling of fluidized bed biomass gasification. **Chemical Engineering Science**, v. 109, p. 53-64, 2014.

LOPES, E. J.; QUEIROZ, N.; YAMAMOTO, C. I.; NETO, P. R. C. Evaluating the emissions from the gasification processing of municipal solid waste followed by combustion. **Waste Management**, v. 73, p. 504-510, 2018.

MANDL, C.; OBERNBERGER, I.; BIEDERMANN, F. Modelling of an updraft fixed-bed gasifier operated with softwood pellets. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3795-3806, 2010.

MASMOUDI, M. A.; SAHRAOUI, M.; GRIOUI, N.; HALOUANI, K. 2-D Modeling of thermo-kinetics coupled with heat and mass transfer in the reduction zone of a fixed bed downdraft biomass gasifier. **Renewable Energy**, v. 66, p. 288-298, 2014.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 55-63, 2002.

MIAO, Q.; ZHU, J.; BARGHI, S.; WU, C.; YIN, X.; ZHOU, Z. Modeling biomass gasification in circulating fluidized beds. **Renewable Energy**, v. 50, p. 655-661, 2013.

NIKOO, M. B.; MAHINPEY, N. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 12, p. 1245-1254, 2008.

PATRA, T. K.; SHETH, P. Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 583-593, 2015.

PATRA, T. K.; NIMISHA, K. R.; SHETH, P. N. A comprehensive dynamic model for downdraft gasifier using heat and mass transport coupled with reaction kinetics. **Energy**, v. 116, p. 1230-1242, 2016.

PAULS, J. H.; MAHINPEY, N.; MOSTAFAVI, E. Simulation of air-steam gasification of woody biomass in a bubbling fluidized bed using Aspen Plus: A comprehensive model including pyrolysis, hydrodynamics and tar production. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, p. 157-166, 2016.

PTASINSKI, K. J. **Efficiency of biomass energy**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2016.

PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J.; CORONAS, A. Review and analysis of biomass gasification models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 9, p. 2841-2851, 2010.

PURNOMO, D. J.; RAGLAND, K. W. Pressurized downdraft combustion of woodchips. **Twenty-Third Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute**, p. 1025-1032, 1990.

RANZI, E.; CORBETTA, M.; MANENTI, F.; PIERUCCI, S. Kinetic modeling of the thermal degradation and combustion of biomass. **Chemical Engineering Science**, v. 110, p. 2-12, 2014.

RITTER, D. **Modelagem e simulação de um gaseificador de biomassa**. 2009. Graduação em Engenharia Química (Trabalho de conclusão) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

RODIONOVA, M. V.; POUDYAL, R. S.; TIWARI, I.; VOLOSHIN, R. A.; ZHARMUKHAMEDOV, S. K.; NAM, H. G.; ZAYADAN, B. K.; BRUCE, B. D.; HOU, H. J. M.; ALLAKHVERDIEV. Biofuel production: Challenges and opportunities. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 12, p. 8450-8461, 2017.

RODRIGUES, R. **Modelagem e simulação de um gaseificador em leito fixo para o tratamento térmico de resíduos sólidos da indústria calçadista**. 2008. 171 p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (Dissertação de Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SALEM, A. M.; PAUL, M. C. An integrated kinetic model for downdraft gasifier based on a novel approach that optimises the reduction zone of gasifier. **Biomass and Bioenergy**, v. 109, p. 172-181, 2018.

SANSANIWAL, S. K.; PAL, K.; ROSEN M. A.; TYAGI, S. K. Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 363-384, 2017.

SANSANIWAL, S.; ROSEN, M.; TYAGI, S. Global challenges in the sustainable development of biomass gasification: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 23-43, 2017.

SEGGIANI, M.; PUCCINI, M.; VITOLO, S. Gasification of Sewage Sludge: Mathematical Modelling of an Updraft Gasifier. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 895-900, 2013.

SHETH, P. N.; BABU, B. V. Experimental studies on producer gas generation from wood waste in a downdraft biomass gasifier. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3127-3133, 2009.

SIKARWAR, V. S.; ZHAO, M.; FENNELL, P. S.; SHAH, N.; ANTHONY, E. J. Progress in biofuel production from gasification. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 61, p. 189-248, 2017.

SIMONE, M.; NICOLELLA, C.; TOGNOTTI, L. Numerical and experimental investigation of downdraft gasification of woody residues. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 92-101, 2013.

SMOOT, L. D.; SMITH, P. J. **Coal Combustion and Gasification**. New York: Plenum, 1985.

SREEJITH, C.C.; MURALEEDHARAN, C.; ARUN, P. Air–steam gasification of biomass in fluidized bed with CO₂ absorption: A kinetic model for performance prediction. **Fuel Processing Technology**, v. 130, p. 197-207, 2015.

SUSASTRIAWAN, A.; SAPTOADI, H.; PURNOMO. Small-scale downdraft gasifiers for biomass gasification: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 989-1003, 2017.

VALDERRAMA RIOS, M. L.; GONZÁLEZ, A. M.; LORA, E. E. S; OLMO, O. A. A. Reduction of tar generated during biomass gasification: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 108, p. 345-370, 2018.

VALIX, M.; KATYAL, S.; CHEUNG, W. H. Combustion of thermochemically torrefied sugar cane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 223, p. 202-209, 2017.

VAN WYLEN, G. J., BORGNACKE C., SONNTAG, R. E. **Fundamentos da Termodinâmica**. 7. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2009.

VASSILEV, S V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C.G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913-933, 2010.

VERISSIMO, G. **Estudo computacional da gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em um reator de leito fluidizado**. 2014. 248 p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (Dissertação de Mestrado) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

YU, J.; SMITH, J. D. Validation and application of a kinetic model for biomass gasification simulation and optimization in updraft gasifiers. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 125, p. 214-226, 2018.

YUCEL, O.; HASTAOGLU, M. A. Kinetic modeling and simulation of
throated downdraft gasifier. **Fuel Processing Technology**, v. 144, p. 145-154,
2016.

Anexo I

Tabela 14 – Trabalhos que abordam modelo cinético para gaseificação de biomassa (adaptado de Baruah e Baruah, 2014)

Autor (ano)	Tipo de gaseificador	Biomassa	Variáveis do processo	Faixa de parâmetros	Umidade	Agente gaseificador	Dados exp.
Di Blasi (2004)	Gaseificador de leito fixo contracorrente	Lascas de madeira	Razão em massa entre ar e biomassa (R), vazão de biomassa (Wf), vazão de ar (Wa), coeficiente estequiométrico do char (vc)	R 1,27 a 1,05; Wf 1,260 a 2,340 kg/h; Wa 1,590 a 2,460 kg/h; vc 0,35 a 0,255	-	Ar	Não
Nikoo e Mahinpey (2008)	Gaseificador de leito fluidizado	Pinhal	Temperatura do reator, razão de equivalência (ER), razão entre vapor e biomassa (S/B) e tamanho da partícula de biomassa	Temperatura 700 a 900°C; ER 0,19 a 0,17; S/B 0 a 4; Diâmetro da partícula 0,25 a 0,75 mm	8%	Ar + vapor d'água	Não
Rodrigues et al. (2009)	Gaseificador de leito fixo cocorrente	Resíduos sólidos da indústria de calçados	-	-	14.10%	Ar	Não
Mandl et al. (2010)	Gaseificador de leito fixo contracorrente	Pedaços de madeira macia	Razão entre ar e biomassa (AF), vazão de biomassa e de ar	Vazão de biomassa 3 a 4 kg/h; AF 1,17 a 1,67	6%	Ar	Sim
Gordillo e Belghit (2011)	Gaseificador de leito fluidizado cocorrente	Biomassa com alto teor de carbono	Dinâmica de aquecimento, velocidade do vapor, altura do reator	Velocidade 0,1378, 0,2067 e 0,2756 m/s;	-	Vapor d'água	Não

Inayat et al. (2012)	Gaseificador de leito fluidizado borbulhante	Ramo de dendezeiro sem frutas	Temperatura, razão entre vapor e biomassa (S/B)	Temperatura 973 a 1023K; S/B 0 a 3	-	Vapor d'água	Não
Gungor e Yildirim (2013)	Gaseificador de leito fluidizado circulante	Diferentes tipos de biomassa	Diâmetro da partícula, temperatura do gaseificador e razão de equivalência (ER)	Diâmetro da partícula 147,0 a 416,0µm; ER 0,19 a 0,27	Variável 4,2 a 14,7%	Ar	Não
Miao et al. (2013)	Gaseificador de leito fluidizado circulante	Casca de arroz	-	-	12.10%	Ar	Não
Simone et al. (2013)	Gaseificador de leito fixo cocorrente	Poda de videira, palha de arroz	Vazão de alimentação de biomassa, umidade da biomassa	Vazão 35 e 50 kg/h, Umidade até 40%	Variável	Ar	Sim
Loha et al. (2014)	Gaseificador de leito fluidizado borbulhante	Casca de arroz	Razão de equivalência, razão entre vapor e biomassa (S/B) e temperatura de gaseificação	ER 0,3, 0,35 e 0,4; S/B 0,2, 0,5 e 0,8; Temperatura 800, 850 e 900°C	9.95%	Ar + vapor d'água	Sim (Loha et al., 2013)
Masmoudi et al. (2014)	Gaseificador de leito fixo cocorrente	Madeira de seringueira	Paredes adiabáticas do reator contra condições reais, tamanho da partícula que entra na zona de gaseificação	Diâmetro da partícula 5 a 30 mm	-	Ar	Não
Ranzi et al. (2014)	Gaseificador de leito fixo contracorrente	Celulose, hemicelulose e lignina	Misturas de celulose, hemicelulose e lignina	60% celulose + 40% hemicelulose; 80% LIGO + 20% LIGC; 80% LIGH + 20% LIGC	-	Vapor e/ou ar ou oxigênio	Não
Sreejith et al. (2015)	Gaseificador de leito fluidizado	Biomassa de madeira	Razão de equivalência (ER), razão entre vapor e biomassa (SBR), razão entre sorvente e biomassa (SOBR)	ER 0,15 a 0,45; SBR 0 a 4; SOBR 0,5 a 1,5	-	Ar + vapor d'água	Não
Pauls et al. (2016)	Gaseificador de leito fluidizado borbulhante	Serragem de pinho	Razão de equivalência (ER), razão entre vapor e biomassa (SBR) e temperatura	ER 0,19 a 0,27; SBR 0 a 3; Temperatura 700 a 900°C	8%	Ar + vapor d'água	Não

Chaurasia (2016)	Gaseificador de leito fixo cocorrente	Casca de arroz	Largura da zona de gaseificação, temperatura inicial do gás, vazão de ar e fração molar de oxigênio no ar primário	Largura 0,25 a 1,5 m; Temperatura 1100 a 1300 K; Vazão de ar 15 a 90 kg/h; Fração 10 a 30 vol%	-	Ar	Sim
Patra et al. (2016)	Gaseificador de leito fixo cocorrente	Pedaços de madeira	Vazão de ar, umidade da biomassa, razão de equivalência (ER)	Vazão de ar 1,8510 a 2,7765 Nm ³ /h; Umidade 4,37 a 11,45%; ER 0,1673 a 0,2533 e 0,2 a 0,4;	Variável 4,37 a 11,45%	Ar	Não
Yucel e Hastaoglu (2016)	Gaseificador de leito fixo cocorrente	Pedaços de madeira	Razão de equivalência (ER)	ER 0,21 a 0,32	7.28%	Ar	Sim
Yu e Smith (2018)	Gaseificador de leito fixo contracorrente	Pedaços de madeira, lodo de esgoto e suas misturas	Razão de equivalência (ER), temperatura de gaseificação, misturas de biomassa e umidade	ER 0,100 a 0,300; Temperatura aumentada de 0 a +90°C na zona de redução; Umidade 4 a 16%	Variável 4, 8, 12 e 16%	Ar	Não
Salem e Paul (2018)	Gaseificador de leito fixo cocorrente	Diversos tipos de biomassa	Umidade, razão de equivalência (ER), temperatura, poder térmico requerido	Umidade 5 a 30%; ER 0,20 a 0,40; Temperatura 1250 a 1600 K; Poder térmico 0 a 1000 kW	Variável 5 a 30%	Ar	Não
Jia et al. (2018)	Gaseificador de leito fixo cocorrente	Madeira	Razão de equivalência (ER), razão entre vapor e biomassa (S/B), vazão de biomassa	ER 0,37 a 0,45; Razão entre vapor e biomassa 0 a 4; Vazão de biomassa 18 a 25 kg/h	15%	Ar + vapor d'água	Não

Anexo II

Os códigos do modelo construídos no MATLAB ® são apresentados nessa seção. Primeiramente, o código do modelo principal, que usa a função denominada “model” e resolve a mesma por ode23, é apresentado a seguir.

```
clc;
clear all;
close all;

CGR=7.98/100;
YM=0.05;
ER=0.18;

rhom_g0=101325/(287.058*300); %kg/m3
rho_bag=100; %kg/m3 (Valix, 2017)
rho_RSU=1000; %kg/m3 (Angelo, 2017 e Saraiva, 2017)
rhom_s0=1/((1-CGR)*1/rho_bag+CGR*1/rho_RSU);

%Molecular Weight (g/mol)
M_C=12;
M_H=1;
M_O=16;
M_N=14;
M_S=32;

%Elemental Analysis
%Sugar cane bagasse (Vassilev, 2010)
C=49.8;
H=6;
O=43.9;
N=0.2;
S=0.06;
% CwHxOy
w=1;
x=(H*M_C)/(C*M_H);
y=(O*M_C)/(C*M_O);
z=(N*M_C)/(C*M_N);
k=(S*M_C)/(C*M_S);
mcomb_bag=(w*M_C+x*M_H+y*M_O+z*M_N+k*M_S)*(10^-3); %kg
var_bag=(w+x/4-y/2)*(2*M_O+3.76*2*M_N)*(10^-3)/rhom_g0; %m3

%RSU (Leme, 2014)
C=40;
H=5;
O=25;
N=1;
S=0.2;
Ash=28;
% CwHxOy
w=1;
x=(H*M_C)/(C*M_H);
```

```

y=(O*M_C)/(C*M_O);
z=(N*M_C)/(C*M_N);
k=(S*M_C)/(C*M_S);
ash=(Ash*M_C)/(C*60.08);
mcomb_RSU=(w*M_C+x*M_H+y*M_O+z*M_N+k*M_S+ash*60.08)*(10^-3); %kg
var_RSU=(w+x/4-y/2)*(2*M_O+3.76*2*M_N)*(10^-3)/rhom_g0; %m3

ER_stoic_bag=var_bag/mcomb_bag; %m3 air/kg wood
ER_stoic_RSU=var_RSU/mcomb_RSU; %m3 air/kg wood

ER_stoic=ER_stoic_bag*(1-CGR)+ER_stoic_RSU*(CGR);

F_s=3;
ER_op=ER*ER_stoic;
Q_g=ER_op*F_s; %m3/h

%%%

Rg=8.314; %J/(mol*K)
sigma=5.67051*10^(-8); %Stephan-Boltzmann %W/(m2 K4)
L=0.5; %m
D=0.3; %m
eps=0.5;
phi=2/3; %(Froment, 1979)
em=0.9;
d_p=0.01; %(DiBlasi, 2000)
rhochar0=152.5; %kg/m3 %(Mandl, 2010)

% H2O O2 CO CO2 H2 CH4 N2 tar
M=[18 32 28 44 2 16 28 96.1265]; %kg/kmol
M=M*10^(-3); %kg/mol

% B char M
M_s(1)=(1-CGR)*1000*mcomb_bag+CGR*1000*mcomb_RSU; %kg/kmol
M_s(2)=12; %kg/kmol
M_s(3)=18; %kg/kmol
M_s=M_s*10^(-3); %kg/mol

% B char H2O O2 CO CO2 H2 CH4 tar
%stoic_p1=[-1 0.255 0.138 0 0.117 0.111 0.002 0.032 0.345]; %
wt%(Mandl,2010)
%stoic_p1=[-1 0.7389 0.4581 0 0.1182 0.2266 0.0345 0.0788 0.3941];
%(Rodrigues,2008)
stoic_p1=[-1 0.350 0.115 0 0.045 0.1 0.002 0.003 0.385];
%(DiBlasi,2004)
%stoic_p1=[-1 0.330 0.250 0 0.075 0.130 0.010 0.015 0.19];
%(DiBlasi,2000) I
%stoic_p1=[-1 0.410 0.230 0 0.055 0.105 0.002 0.010 0.19];
%(DiBlasi,2000) II
%stoic_p1=[-1 0.330 0.250 0 0.110 0.110 0.010 0.020 0.20];
%(DiBlasi,2000) III

stoic=zeros(7,9);
% H2O O2 CO CO2 H2 CH4 C
stoic(:,1)=[0 0 2 -1 0 0 -1]; %g1 %gCO2
stoic(:,2)=[-1 0 1 0 1 0 -1]; %g2 %gH2O
stoic(:,3)=[0 0 0 0 -2 1 -1]; %g3 %gH2
stoic(:,4)=[-1 0 1 0 3 -1 0]; %g4 %gCH4

```



```

stoic(:,5)=[2 -2 0 1 0 -1 0]; %c1 %cCH4
stoic(:,6)=[0 -1 -2 2 0 0 0]; %c2 %cCO
stoic(:,7)=[2 -1 0 0 -2 0 0]; %c3 %cH2
stoic(:,8)=[-1 0 -1 1 1 0 0]; %wg
%stoic(:,9)=[0 0 0.497 0.322 0.026 0.102 0]; %p2 %(Chaurasia,2016)
stoic(:,9)=[0 0 0.534 0.085 0 0.211 0]; %p2 wt% %(Mandl,2010)
%stoic(:,9)=[0 0 0.7 0.18 0 0.12 0]; %p2 %(DiBlasi,2004)

```

%KINETICS

```

A(1)=36.16;
A(2)=1.517*10^4;
A(3)=4.189*10^(-3);
A(4)=7.301*10^(-2);
A(5)=29.71;
E(1)=77390;
E(2)=121620;
E(3)=19210;
E(4)=36150;
E(5)=22028;

```

```

dH_m=2250*10^3; %J/kg %m
dH_p1=-420*10^3; %J/kg %p1
dH(1)=172.6*10^3; %J/mol %gCO2
dH(2)=131.4*10^3; %J/mol %gH2O
dH(3)=-74.93*10^3; %J/mol %gH2
dH(4)=206000; %J/mol %gCH4
dH(5)=-805*10^3; %J/mol %cCH4
dH(6)=-283.03*10^3; %J/mol %cCO
dH(7)=-241.8*10^3; %J/mol %cH2
dH(8)=-41.98*10^3; %J/mol %wg
dH(9)=42*10^3; %J/kg %p2

```

%Solid

```

U_s0=(F_s/(60*60))/(rho_m_s0*((pi*D^2)/4)); %m/s
rho_s0(1)=rho_m_s0*(1-YM); %B
rho_s0(2)=0; %char
rho_s0(3)=rho_m_s0*YM; %M

```

%Gas

```

P0=101325; %Pa
X_g0=[0 0.21 0 0 0 0 0.79 0]; % H2O O2 CO CO2 H2 CH4 N2 tar
Mm_g0=M(2)*X_g0(2)+M(7)*X_g0(7); %kg/mol
rho_m_g0=1.2928; %kg/m3
Cm_g0=rho_m_g0/Mm_g0;
C_g0=Cm_g0*X_g0; %mol/m3
F_g=Q_g*rho_m_g0; %kg/h
U_g0=(F_g/(60*60))/(rho_m_g0*((pi*D^2)/4)); %m/s

```

%ODE23

```

y0(1)=rho_s0(1);
y0(2)=rho_s0(2);
y0(3)=rho_s0(3);
y0(4)=C_g0(1);
y0(5)=C_g0(2);
y0(6)=C_g0(3);
y0(7)=C_g0(4);
y0(8)=C_g0(5);

```

```

y0(9)=C_g0(6);
y0(10)=C_g0(7);
y0(11)=C_g0(8);
y0(12)=U_g0;
y0(13)=P0;
y0(14)=U_s0;
y0(15)=300;
y0(16)=300;

N=100;
dz=(L-0)/(N+1);
zspan=zeros(1,N+2);
zspan(1)=0;
for i=2:1:N+2
    zspan(i)=zspan(i-1)+dz;
end

CRF=1000;
[z,y]=ode23(@ (z,y)
model(z,y,Rg,sigma,em,phi,eps,d_p,M,M_s,rhochar0,stoic_p1,D,1050,s
toic,dH_m,dH_p1,dH,A,E,CRF), zspan, y0);

rho_s(1,:)=y(:,1);
rho_s(2,:)=y(:,2);
rho_s(3,:)=y(:,3);
C_g(1,:)=y(:,4);
C_g(2,:)=y(:,5);
C_g(3,:)=y(:,6);
C_g(4,:)=y(:,7);
C_g(5,:)=y(:,8);
C_g(6,:)=y(:,9);
C_g(7,:)=y(:,10);
C_g(8,:)=y(:,11);
U_g=y(:,12);
P=y(:,13);
U_s=y(:,14);
T_s=y(:,15);
T_g=y(:,16);

for i=1:N+2

Cm_g(i)=C_g(1,i)+C_g(2,i)+C_g(3,i)+C_g(4,i)+C_g(5,i)+C_g(6,i)+C_g(
7,i)+C_g(8,i);

rho_g(1,i)=C_g(1,i)*M(1);
rho_g(2,i)=C_g(2,i)*M(2);
rho_g(3,i)=C_g(3,i)*M(3);
rho_g(4,i)=C_g(4,i)*M(4);
rho_g(5,i)=C_g(5,i)*M(5);
rho_g(6,i)=C_g(6,i)*M(6);
rho_g(7,i)=C_g(7,i)*M(7);
rho_g(8,i)=C_g(8,i)*M(8);
rho_m_g(i)=rho_g(1,i)+rho_g(2,i)+rho_g(3,i)+rho_g(4,i)+rho_g(5,i)+r
ho_g(6,i)+rho_g(7,i)+rho_g(8,i);

for j=1:8
    Y_g(j,i)=(rho_g(j,i)/rho_m_g(i));

X_g(j,i)=(rho_g(j,i)/M(j))/(rho_g(1,i)/M(1)+rho_g(2,i)/M(2)+rho_g(

```

```

3,i)/M(3)+rho_g(4,i)/M(4)+rho_g(5,i)/M(5)+rho_g(6,i)/M(6)+rho_g(7,
i)/M(7)+rho_g(8,i)/M(8));
end

```

```

p(1,i)=P(i)*(C_g(1,i)/Cm_g(i))/(10^5); %bar
p(2,i)=P(i)*(C_g(2,i)/Cm_g(i))/(10^5); %bar
p(3,i)=P(i)*(C_g(3,i)/Cm_g(i))/(10^5); %bar
p(4,i)=P(i)*(C_g(4,i)/Cm_g(i))/(10^5); %bar
p(5,i)=P(i)*(C_g(5,i)/Cm_g(i))/(10^5); %bar
p(6,i)=P(i)*(C_g(6,i)/Cm_g(i))/(10^5); %bar
p(7,i)=P(i)*(C_g(7,i)/Cm_g(i))/(10^5); %bar
for j=1:1:7
    if p(j,i)<0
        p(j,i)=0;
    end
end
end

```

```

K1=10^((-8900/T_s(i))+9.1);
K2=10^((-7000/T_s(i))+7.4);
K3=10^((4400/T_s(i))-5.5);
K4=10^((-11370/T_g(i))+12.878);
K5=10^((41837/T_g(i))-0.0273);
K6=10^((29573/T_g(i))-9.1017);
K7=10^((25587/T_g(i))-5.5441);

```

```

mu(i)=(1.98*(10^(-5))*((T_g(i)/300)^(2/3))); % (N s)/m2 % (Pa s)
%kg/(m s)
Re(i)=(d_p*U_g(i)*rho_g(i)/mu(i));
A_p(i)=(6*(1-eps)/d_p); %m2/m3
Sc(i)=(mu(i)/((0.2*(10^(-4))*rho_g(i))));
kg(i)=((2.06*U_g(i)*(Re(i)^(-0.575))*(Sc(i)^(-2/3)))/eps);
%(Hobbs, 1992)

```

```

%m(i)=(rho_s(3,i)*(5.56*10^6)*exp(-(8.79*10^4)/(Rg*T_s(i))));
%kg/(m3 s)%(Mandl,2010)
m(i)=max(0,rho_s(3,i))*(5.13*10^10)*exp(-(88*10^3)/(Rg*T_s(i)));
%kg/(m3 s)%(Bryden,2002)
%m(i)=rho_s(3,i)*(5.13*10^6)*exp(-(88*10^3)/(Rg*T_s(i))); %kg/(m3
s)%(Salem,2018)

```

```

%Rp1(i)=(rho_s(1,i)*(1.516*10^3)*exp(-(105*10^3)/(Rg*T_s(i))));
%p1 %kg/(m3 s)%(DiBlasi,2000)
%Rp1(i)=(rho_s(1,i)*(1.516*10^3)*exp(-(6.2811e+05)/(Rg*T_s(i))));
%p1 %kg/(m3 s)%(DiBlasi,2004)
Rp1(i)=(rho_s(1,i)*(7.41*10^4)*exp(-(83.6*10^3)/(Rg*T_s(i)))); %p1
%kg/(m3 s)%(Mandl,2010)

```

```

if rho_s(2,i)>10^(-4)
    fatorchar=1;
else
    fatorchar=0;
end

```

```

R(1,i)=fatorchar*CRF*A(1)*exp(-E(1)/(Rg*T_s(i)))*(p(4,i)-
(p(3,i)^2)/K1); %g1 %gCO2 %(Giltrap,2002)
R(1,i)=fatorchar*max(0,C_g(4,i))/((1/(kg(i)*A_p(i)))+(1/((1.995*1
0^5)*(10^7)*exp(-(2.1695e+05)/(Rg*T_s(i)))))); %g1
%(Chaurasia,2016)

```

```

%R(1,i)=fatorchar*(max(0,C_g(4,i))*A_p(i)/((1/kg(i))+1/((7.92*10^
4)*exp(-(218*10^3)/(Rg*T_s(i)))))); %g1 %(DiBlasi)
%R(1,i)=fatorchar*(max(0,C_g(4,i))*A_p(i)/((1/kg(i))+1/((10^7)*ex
p(-(1.256*10^5)/(Rg*T_s(i)))))); %g1 %(Mandl,2010)

R(2,i)=fatorchar*CRF*A(2)*exp(-E(2)/(Rg*T_s(i)))*(p(1,i)-
(p(3,i)*p(5,i))/K2); %g2 %gH2O %(Giltrap,2002)
%R(2,i)=fatorchar*max(0,C_g(1,i))/((1/(kg(i)*A_p(i)))+(1/((2.4*10^
5)*(10^7)*exp(-(2.1695e+05)/(Rg*T_s(i)))))); %g2 %(Chaurasia,2016)
%R(2,i)=fatorchar*(max(0,C_g(1,i))*A_p(i)/((1/kg(i))+1/((7.92*10^
4)*exp(-(218*10^3)/(Rg*T_s(i)))))); %g2 %(DiBlasi)
%R(2,i)=fatorchar*(max(0,C_g(1,i))*A_p(i)/((1/kg(i))+1/((10^7)*ex
p(-(1.256*10^5)/(Rg*T_s(i)))))); %g2 %(Mandl,2010)

R(3,i)=fatorchar*CRF*A(3)*exp(-E(3)/(Rg*T_s(i)))*(p(5,i)^2)-
p(6,i)/K3); %g3 %gH2 %(Giltrap,2002)
%R(3,i)=fatorchar*max(0,C_g(5,i))/((1/(kg(i)*A_p(i)))+(1/((1.585)*
(10^4)*exp(-(2.1695e+05)/(Rg*T_s(i)))))); %g3 %(Chaurasia,2016)
%R(3,i)=fatorchar*(max(0,C_g(5,i))*A_p(i)/((1/kg(i))+1/((7.92*10)
*exp(-(218*10^3)/(Rg*T_s(i)))))); %g3 %(DiBlasi)
%R(3,i)=fatorchar*(max(0,C_g(5,i))*A_p(i)/((1/kg(i))+1/((10^4)*ex
p(-(1.256*10^5)/(Rg*T_s(i)))))); %g3 %(Mandl,2010)

R(4,i)=CRF*A(4)*exp(-E(4)/(Rg*T_g(i)))*(p(6,i)*p(1,i))-
(p(3,i)*(p(5,i)^3))/K4); %g4 %gCH4 %(Giltrap,2002)

R(5,i)=CRF*A(5)*exp(-E(5)/(Rg*T_g(i)))*(p(6,i)*(p(2,i)^2))-
(p(4,i)*(p(1,i)^2))/K5); %cCH4 %(Giltrap,2002)
%R(5,i)=(10^(-2))*(1.6*10^10)*exp(-
(2.0084*10^5)/(Rg*T_g(i)))*(max(0,C_g(6,i))^0.7)*(max(0,C_g(2,i))^
0.8); %c1 %(Chaurasia,2016)
%R(5,i)=(eps*(9.2*10^6)*(max(0,C_g(6,i))^0.5)*max(0,C_g(2,i))*T_g(
i)*exp(-(80*10^3)/(Rg*T_g(i)))); %cCH4 %(DiBlasi,2000)
%R(5,i)=(eps*(2.552*10^11)*max(0,C_g(6,i))*max(0,C_g(2,i))*exp(-
(9.304*10^5)/(Rg*T_g(i)))); %cCH4 %(Mandl,2010)

R(6,i)=CRF*(1.2150*10^6)*exp(-
(15105*Rg)/(Rg*T_g(i)))*(p(3,i)^2)*p(2,i)-(p(4,i)^2)/K6); %cCO
%R(6,i)=1.1385*(10^2)*(3.25*10^7)*exp(-
(15098*Rg)/(Rg*T_g(i)))*max(0,C_g(2,i))*max(0,C_g(3,i))*(max(0,C_g
(1,i))^0.5); %c2 %cCO %(Chaurasia,2016)
%R(6,i)=(eps*(10^17.6)*max(0,C_g(2,i))*(max(0,C_g(1,i))^0.5)*max(0
,C_g(3,i))*exp(-(166*10^3)/(Rg*T_g(i)))); %cCO %(DiBlasi,2000)
%R(6,i)=(eps*(1.3*10^14)*max(0,C_g(2,i))*(max(0,C_g(1,i))^0.5)*max
(0,C_g(3,i))*exp(-(15105*Rg)/(Rg*T_g(i)))); %cCO %(DiBlasi,2004)
%R(6,i)=(eps*(1.3*10^14)*(max(0,C_g(2,i))^0.5)*(max(0,C_g(1,i))^0.
5)*max(0,C_g(3,i))*exp(-(1.256*10^5)/(Rg*T_g(i)))); %cCO
%(Mandl,2010)

R(7,i)=CRF*(1.5650*10^4)*exp(-
(10000*Rg)/(Rg*T_g(i)))*(p(5,i)^2)*p(2,i)-(p(1,i)^2)/K7); %cH2
%R(7,i)=3.981*(10^(-6))*(10^11)*exp(-
(10000*Rg)/(Rg*T_g(i)))*max(0,C_g(2,i))*max(0,C_g(5,i)); %c3 %cH2
%(Chaurasia,2016)
%R(7,i)=(eps*(10^11)*max(0,C_g(2,i))*max(0,C_g(5,i))*exp(-
(42*10^3)/(Rg*T_g(i)))); %cH2 %(DiBlasi,2000)
%R(7,i)=(eps*(8.83*10^5)*max(0,C_g(2,i))*max(0,C_g(5,i))*exp(-
(9.976*10^4)/(Rg*T_g(i)))); %cH2 %(Mandl,2010)

```

```

%R(8,i)=2.78*exp(-
(1513*Rg)/(Rg*T_g(i)))*(max(0,C_g(3,i))*max(0,C_g(1,i))-
(max(0,C_g(4,i))*max(0,C_g(5,i)))/(0.0256*exp((7914*Rg)/(Rg*T_g(i)
))))); %wg %(Chaurasia,2016)
R(8,i)=2.78*exp(-
(1513*Rg)/(Rg*T_g(i)))*(max(0,C_g(3,i))*max(0,C_g(1,i))-
(max(0,C_g(4,i))*max(0,C_g(5,i)))/(0.02565*exp((3966*Rg)/(Rg*T_g(i)
))))); %wg %(DiBlasi,2004)

%R(9,i)=(10^10)*exp(-(185*10^3)/(Rg*T_g(i)))*max(0,rho_g(8,i));
%p2 %(Chaurasia,2016)
R(9,i)=(4.28*10^6)*exp(-(107*10^3)/(Rg*T_g(i)))*max(0,rho_g(8,i));
%p2 %(DiBlasi,2000)
%R(9,i)=(2.076*10^3)*exp(-
(66.3*10^3)/(Rg*T_g(i)))*max(0,rho_g(8,i)); %p2 %(Mandl,2010)

cp(1,i)=M(1)*(1.79+0.107*(T_g(i)/1000)+0.586*((T_g(i)/1000)^2)-
0.2*((T_g(i)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %H2O(g)
cp(2,i)=M(2)*(0.88-0.0001*(T_g(i)/1000)+0.54*((T_g(i)/1000)^2)-
0.33*((T_g(i)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %O2
cp(3,i)=M(3)*(1.1-0.46*(T_g(i)/1000)+1*((T_g(i)/1000)^2)-
0.454*((T_g(i)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %CO
cp(4,i)=M(4)*(0.45+1.67*(T_g(i)/1000)-
1.27*((T_g(i)/1000)^2)+0.39*((T_g(i)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K)
%CO2
cp(5,i)=M(5)*(13.46+4.6*(T_g(i)/1000)-
6.85*((T_g(i)/1000)^2)+3.79*((T_g(i)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K)
%H2
cp(6,i)=M(6)*(1.2+3.25*(T_g(i)/1000)+0.75*((T_g(i)/1000)^2)-
0.71*((T_g(i)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %CH4
cp(7,i)=M(7)*(1.11-0.48*(T_g(i)/1000)+0.96*((T_g(i)/1000)^2)-
0.42*((T_g(i)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %N2
cp(8,i)=3.22*M(8)*10^3; %J/(mol K) %tar
cpm_g(i)=((cp(1,i)/M(1))*rho_g(1,i)+(cp(2,i)/M(2))*rho_g(2,i)+(cp
(3,i)/M(3))*rho_g(3,i)+(cp(4,i)/M(4))*rho_g(4,i)+(cp(5,i)/M(5))*rh
o_g(5,i)+(cp(6,i)/M(6))*rho_g(6,i)+(cp(7,i)/M(7))*rho_g(7,i)+(cp(8
,i)/M(8))*rho_g(8,i))/rhom_g(i);
lambda_g(i)=(4.8*(10^(-4))*(max(0,T_g(i))^0.717)); %J/(m s K)
%(Purnomo,1990)
Rez(i)=(z(i)*U_g(i)*rhom_g(i)/mu(i));
Pr(i)=cpm_g(i)*mu(i)/lambda_g(i);
Pe(i)=Rez(i)*Pr(i);

end

for j=1:N+2
for i=1:7

Xdb(i,j)=C_g(i+1,j)/(C_g(2,j)+C_g(3,j)+C_g(4,j)+C_g(5,j)+C_g(6,j)+
C_g(7,j)+C_g(8,j));
end
end

figure

sub1 = subplot(2,3,1);
title(sub1,'rho_s');
plot(z,rho_s(1,:), 'red',z,rho_s(2,:), 'green',z,rho_s(3,:), 'blue')
xlabel('z[m]');

```

```

ylabel(' [kg/m^3] ');
legend({'B', 'Char', 'M'});
axis([0 z(N+2) 0 max(rho_s(1,:))]);

sub2 = subplot(2,3,2);
title(sub2, 'C_g');
plot(z,C_g(1,:), 'red', z,C_g(2,:), 'green', z,C_g(3,:), 'blue', z,C_g(4,
,:), 'magenta', z,C_g(5,:), 'cyan', z,C_g(6,:), 'yellow', z,C_g(8,:), 'bl
ack')
xlabel('z[m]');
ylabel('C_g[mol/m^3]');
legend({'H2O', 'O2', 'CO', 'CO2', 'H2', 'CH4', 'tar'});
axis([0 z(N+2) -0.1 max(C_g(3,:))]);

sub3 = subplot(2,3,3);
title(sub3, 'T');
plot(z,T_g, 'red', z,T_s, 'blue')
xlabel('z[m]');
ylabel('T[K]');
legend({'T_g', 'T_s'});
axis([0 z(N+2) 300 max(T_g)]);

sub4 = subplot(2,3,4);
title(sub4, 'P');
plot(z,P, 'red')
xlabel('z[m]');
ylabel('P[Pa]');
legend({'P'});
axis([0 z(N+2) min(P) max(P)]);

sub5 = subplot(2,3,5);
title(sub5, 'U_s');
plot(z,U_s, 'red')
xlabel('z[m]');
ylabel('U_s[m/s]');
legend({'U_s'});
axis([0 z(N+2) 0 max(U_s)]);

sub6 = subplot(2,3,6);
title(sub6, 'U_g');
plot(z,U_g, 'red')
xlabel('z[m]');
ylabel('U_g[m/s]');
legend({'U_g'});
axis([0 z(N+2) min(U_g) max(U_g)]);

figure

sub1 = subplot(3,3,1);
title(sub1, 'Taxas');
plot(z,R(1,:), 'blue')
xlabel('z[m]');
ylabel(' [mol/m^3 s] ');
legend({'C+CO_2=2CO'});
axis([0 z(N+2) min(R(1,:)) max(R(1,:))]);

sub2 = subplot(3,3,2);
title(sub2, 'Taxas');
plot(z,R(2,:), 'blue')

```

```

xlabel('z[m]');
ylabel(' [mol/m^3 s] ');
legend({'C+H_2O=CO+H_2'});
axis([0 z(N+2) min(R(2,:)) max(R(2,:))]);

```

```

sub3 = subplot(3,3,3);
title(sub3, 'Taxas');
plot(z,R(3,:), 'blue')
xlabel('z[m]');
ylabel(' [mol/m^3 s] ');
legend({'C+2H_2=CH_4'});
axis([0 z(N+2) min(R(3,:)) max(R(3,:))]);

```

```

sub4 = subplot(3,3,4);
title(sub4, 'Taxas');
plot(z,R(4,:), 'blue')
xlabel('z[m]');
ylabel(' [mol/m^3 s] ');
legend({'CH_4+H_2O=CO+3H_2'});
axis([0 z(N+2) min(R(4,:)) max(R(4,:))]);

```

```

sub5 = subplot(3,3,5);
title(sub5, 'Taxas');
plot(z,R(5,:), 'blue')
xlabel('z[m]');
ylabel(' [mol/m^3 s] ');
legend({'CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O'});
axis([0 z(N+2) min(R(5,:)) max(R(5,:))]);

```

```

sub6 = subplot(3,3,6);
title(sub6, 'Taxas');
plot(z,R(6,:), 'blue')
xlabel('z[m]');
ylabel(' [mol/m^3 s] ');
legend({'CO+0.5O_2=CO_2'});
axis([0 z(N+2) min(R(6,:)) max(R(6,:))]);

```

```

sub7 = subplot(3,3,7);
title(sub7, 'Taxas');
plot(z,R(7,:), 'blue')
xlabel('z[m]');
ylabel(' [mol/m^3 s] ');
legend({'H_2+0.5O_2=H_2O'});
axis([0 z(N+2) min(R(7,:)) max(R(7,:))]);

```

```

sub8 = subplot(3,3,8);
title(sub8, 'Taxas');
plot(z,R(8,:), 'blue')
xlabel('z[m]');
ylabel(' [mol/m^3 s] ');
legend({'CO+H_2O=H_2+CO_2'});
axis([0 z(N+2) min(R(8,:)) max(R(8,:))]);

```

figure

```

sub1 = subplot(1,3,1);
title(sub1, 'Taxas');
plot(z,m, 'blue')
xlabel('z[m]');

```

```

ylabel(' [kg/m^3 s] ');
legend({'m'});
axis([0 z(N+2) min(m) max(m)]);

sub2 = subplot(1,3,2);
title(sub2, 'Taxas');
plot(z,Rp1, 'blue')
xlabel('z[m]');
ylabel(' [kg/m^3 s] ');
legend({'p1'});
axis([0 z(N+2) min(Rp1) max(Rp1)]);

sub3 = subplot(1,3,3);
title(sub3, 'Taxas');
plot(z,R(9,:), 'blue')
xlabel('z[m]');
ylabel(' [kg/m^3 s] ');
legend({'p2'});
axis([0 z(N+2) min(R(9,:)) max(R(9,:))]);

figure

plot(z,X_g(1,:), 'red', z,X_g(2,:), 'green', z,X_g(3,:), 'blue', z,X_g(4,
,:), 'magenta', z,X_g(5,:), 'cyan', z,X_g(6,:), 'yellow', z,X_g(8,:), 'bl
ack')
xlabel('z[m]');
ylabel('X_g[%mol]');
legend({'H_2O', 'O_2', 'CO', 'CO_2', 'H_2', 'CH_4', 'Tar'});
axis([0 z(N+2) 0 0.30]);

```

O código da função do modelo, com todas as equações diferenciais utilizadas, os parâmetros de transferência de calor e de massa e os parâmetros cinéticos, é apresentado a seguir. Ela foi denominada “model”.

```

function
dydz=model(z,y,Rg,sigma,em,phi,eps,d_p,M,M_s,rhochar0,stoic_p1,D,T
_w,stoic,dH_m,dH_p1,dH,A,E,CRF)

dydz=zeros(16,1);

%rho_s(1)=y(1);
%rho_s(2)=y(2);
%rho_s(3)=y(3);
%C_g(1)=y(4);
%C_g(2)=y(5);
%C_g(3)=y(6);
%C_g(4)=y(7);
%C_g(5)=y(8);
%C_g(6)=y(9);
%C_g(7)=y(10);
%C_g(8)=y(11);
%U_g=y(12);
%P=y(13);
%U_s=y(14);
%T_s=y(15);
%T_g=y(16);

```



```

if y(2)>10^(-4)
    fatorchar=1;
else
    fatorchar=0;
end

rho_g(1)=M(1)*y(4);
rho_g(2)=M(2)*y(5);
rho_g(3)=M(3)*y(6);
rho_g(4)=M(4)*y(7);
rho_g(5)=M(5)*y(8);
rho_g(6)=M(6)*y(9);
rho_g(7)=M(7)*y(10);
rho_g(8)=M(8)*y(11);
rho_g=rho_g(1)+rho_g(2)+rho_g(3)+rho_g(4)+rho_g(5)+rho_g(6)+rho_g(7)+rho_g(8);

rho_m_s=y(1)+y(2)+y(3);

Cm_g=y(4)+y(5)+y(6)+y(7)+y(8)+y(9)+y(10)+y(11);

p(1)=y(13)*(y(4)/Cm_g)/(10^5); %bar
p(2)=y(13)*(y(5)/Cm_g)/(10^5); %bar
p(3)=y(13)*(y(6)/Cm_g)/(10^5); %bar
p(4)=y(13)*(y(7)/Cm_g)/(10^5); %bar
p(5)=y(13)*(y(8)/Cm_g)/(10^5); %bar
p(6)=y(13)*(y(9)/Cm_g)/(10^5); %bar
p(7)=y(13)*(y(10)/Cm_g)/(10^5); %bar
for i=1:1:7
    if p(i)<0
        p(i)=0;
    end
end

K1=10^((-8900/y(15))+9.1);
K2=10^((-7000/y(15))+7.4);
K3=10^((4400/y(15))-5.5);
K4=10^((-11370/y(16))+12.878);
K5=10^((41837/y(16))-0.0273);
K6=10^((29573/y(16))-9.1017);
K7=10^((25587/y(16))-5.5441);

mu=(1.98*(10^(-5))*(max(0,y(16))/300)^(2/3)); % (N s)/m2 % (Pa s)
%kg/(m s)
A_p=(6*(1-eps)/d_p); %m2/m3
Re=(d_p*y(12)*rho_m_g/mu);
Sc=(mu/((0.2*(10^(-4)))*rho_m_g));
kg=((2.06*y(12)*(Re^(-0.575))*(Sc^(-2/3)))/eps); % (Hobbs,1992)

% m=(y(3)*(5.56*10^6)*exp(-(8.79*10^4)/(Rg*y(15)))); %kg/(m3 s)
% (Mandl,2010)
m=max(0,y(3))*(5.13*10^10)*exp(-(88*10^3)/(Rg*y(15))); %kg/(m3 s)
% (Bryden,2002)
% m=y(3)*(5.13*10^6)*exp(-(88*10^3)/(Rg*y(15))); %kg/(m3 s)
% (Salem,2018)

%Rp1=(y(1)*(1.516*10^3)*exp(-(105*10^3)/(Rg*y(15)))); %p1 %kg/(m3 s)
% (DiBlasi,2000)

```

```

%Rp1=(y(1)*(1.516*10^3)*exp(-(6.2811e+05)/(Rg*y(15))))); %p1
%kg/(m3 s) % (DiBlasi,2004)
Rp1=(max(0,y(1))*(7.41*10^4)*exp(-(83.6*10^3)/(Rg*y(15))))); %p1
%kg/(m3 s) % (Mandl,2010)

%R(1)=0;
R(1)=fatorchar*CRF*A(1)*exp(-E(1)/(Rg*y(15)))*(p(4)-(p(3)^2)/K1);
%g1 %gCO2 % (Giltrap,2002)
%R(1)=fatorchar*max(0,y(7))/((1/(kg*A_p))+(1/((1.995*10^5)*(10^7)*exp(-(2.1695e+05)/(Rg*y(15))))))); %g1 % (Chaurasia,2016)
%R(1)=fatorchar*(max(0,y(7))*A_p/((1/kg)+(1/((7.92*10^4)*exp(-(218*10^3)/(Rg*y(15))))))); %g1 % (DiBlasi)
%R(1)=fatorchar*(max(0,y(7))*A_p/((1/kg)+(1/((10^7)*exp(-(1.256*10^5)/(Rg*y(15))))))); %g1 % (Mandl,2010)

%R(2)=0;
R(2)=fatorchar*CRF*A(2)*exp(-E(2)/(Rg*y(15)))*(p(1)-(p(3)*p(5))/K2); %g2 %gH2O % (Giltrap,2002)
%R(2)=fatorchar*max(0,y(4))/((1/(kg*A_p))+(1/((2.4*10^5)*(10^7)*exp(-(2.1695e+05)/(Rg*y(15))))))); %g2 % (Chaurasia,2016)
%R(2)=fatorchar*(max(0,y(4))*A_p/((1/kg)+(1/((7.92*10^4)*exp(-(218*10^3)/(Rg*y(15))))))); %g2 % (DiBlasi)
%R(2)=fatorchar*(max(0,y(4))*A_p/((1/kg)+(1/((10^7)*exp(-(1.256*10^5)/(Rg*y(15))))))); %g2 % (Mandl,2010)

%R(3)=0;
R(3)=fatorchar*CRF*A(3)*exp(-E(3)/(Rg*y(15)))*(p(5)^2-p(6)/K3);
%g3 %gH2 % (Giltrap,2002)
%R(3)=fatorchar*max(0,y(8))/((1/(kg*A_p))+(1/((1.585)*(10^4)*exp(-(2.1695e+05)/(Rg*y(15))))))); %g3 % (Chaurasia,2016)
%R(3)=fatorchar*(max(0,y(8))*A_p/((1/kg)+(1/((7.92*10^4)*exp(-(218*10^3)/(Rg*y(15))))))); %g3 % (DiBlasi)
%R(3)=fatorchar*(max(0,y(8))*A_p/((1/kg)+(1/((10^4)*exp(-(1.256*10^5)/(Rg*y(15))))))); %g3 % (Mandl,2010)

R(4)=CRF*A(4)*exp(-E(4)/(Rg*y(16)))*(p(6)*p(1))-(p(3)*(p(5)^3))/K4); %g4 %gCH4 % (Giltrap,2002)

%R(5)=0;
R(5)=CRF*A(5)*exp(-E(5)/(Rg*y(16)))*(p(6)*(p(2)^2))-(p(4)*(p(1)^2))/K5); %cCH4 % (Giltrap,2002)
%R(5)=(10^(-2))*(1.6*10^10)*exp(-(2.0084*10^5)/(Rg*y(16)))*(max(0,y(9))^0.7)*(max(0,y(5))^0.8); %c1 % (Chaurasia,2016)
%R(5)=(eps*(9.2*10^6)*(max(0,y(9))^0.5)*max(0,y(5))*y(16)*exp(-(80*10^3)/(Rg*y(16))))); %cCH4 % (DiBlasi,2000)
%R(5)=(eps*(2.552*10^11)*max(0,y(9))*max(0,y(5))*exp(-(9.304*10^5)/(Rg*y(16))))); %cCH4 % (Mandl,2010)

R(6)=CRF*(1.2150*10^6)*exp(-(15105*Rg)/(Rg*y(16)))*(p(3)^2)*p(2)-(p(4)^2)/K6); %cCO
%R(6)=1.1385*(10^2)*(3.25*10^7)*exp(-(15098*Rg)/(Rg*y(16)))*max(0,y(5))*max(0,y(6))*(max(0,y(4))^0.5);
%c2 %cCO % (Chaurasia,2016)
%R(6)=(eps*(10^17.6)*max(0,y(5))*(max(0,y(4))^0.5)*max(0,y(6))*exp(-(166*10^3)/(Rg*y(16))))); %cCO % (DiBlasi,2000)
%R(6)=(eps*(1.3*10^14)*max(0,y(5))*(max(0,y(4))^0.5)*max(0,y(6))*exp(-(15105*Rg)/(Rg*y(16))))); %cCO % (DiBlasi,2004)
%R(6)=(eps*(1.3*10^14)*(max(0,y(5))^0.5)*(max(0,y(4))^0.5)*max(0,y(6))*exp(-(1.256*10^5)/(Rg*y(16))))); %cCO % (Mandl,2010)

```

```

R(7)=CRF*(1.5650*10^4)*exp(-(10000*Rg)/(Rg*y(16)))*(p(5)^2)*p(2)-(
(p(1)^2)/K7); %cH2
R(7)=3.981*(10^(-6))*(10^11)*exp(-
(10000*Rg)/(Rg*y(16)))*max(0,y(5))*max(0,y(8)); %c3 %cH2
%(Chaurasia,2016)
R(7)=(eps*(10^11)*max(0,y(5))*max(0,y(8))*exp(-
(42*10^3)/(Rg*y(16)))); %cH2 %(DiBlasi,2000)
R(7)=(eps*(8.83*10^5)*max(0,y(5))*max(0,y(8))*exp(-
(9.976*10^4)/(Rg*y(16)))); %cH2 %(Mandl,2010)

R(8)=2.78*exp(-(1513*Rg)/(Rg*y(16)))*(max(0,y(6))*max(0,y(4))-
(max(0,y(7))*max(0,y(8)))/(0.0256*exp((7914*Rg)/(Rg*y(16))))); %wg
%(Chaurasia,2016)
R(8)=2.78*exp(-(12.6*10^3)/(Rg*y(16)))*(max(0,y(6))*max(0,y(4))-
(max(0,y(7))*max(0,y(8)))/(0.02565*exp((3966*Rg)/(Rg*y(16)))));
%wg %(DiBlasi,2004)

R(9)=0;
R(9)=(10^10)*exp(-(185*10^3)/(Rg*y(16)))*max(0,rho_g(8)); %p2
%(Chaurasia,2016)
R(9)=(4.28*10^6)*exp(-(107*10^3)/(Rg*y(16)))*max(0,rho_g(8)); %p2
%(DiBlasi,2000) %kg/(m3 s)
R(9)=(2.076*10^3)*exp(-(66.3*10^3)/(Rg*y(16)))*max(0,rho_g(8));
%p2 %(Mandl,2010)

RB=stoic_p1(1)*Rp1; %kg/(m3 s)
Rchar=stoic_p1(2)*Rp1-R(1)*M_s(2)-R(2)*M_s(2)-R(3)*M_s(2); %kg/(m3
s)
RM=(-m); %kg/(m3 s)

RH20=stoic_p1(3)*Rp1/M(1)+(m/M(1))+stoic(1,1)*R(1)+stoic(1,2)*R(2)
+stoic(1,3)*R(3)+stoic(1,4)*R(4)+stoic(1,5)*R(5)+stoic(1,6)*R(6)+s
toic(1,7)*R(7)+stoic(1,8)*R(8)+stoic(1,9)*R(9)/M(1); %mol/(m3 s)
R02
=stoic_p1(4)*Rp1/M(2)+stoic(2,1)*R(1)+stoic(2,2)*R(2)+stoic(2,3)*R
(3)+stoic(2,4)*R(4)+stoic(2,5)*R(5)+stoic(2,6)*R(6)+stoic(2,7)*R(7
)+stoic(2,8)*R(8)+stoic(2,9)*R(9)/M(2); %mol/(m3 s)
RCO
=stoic_p1(5)*Rp1/M(3)+stoic(3,1)*R(1)+stoic(3,2)*R(2)+stoic(3,3)*R
(3)+stoic(3,4)*R(4)+stoic(3,5)*R(5)+stoic(3,6)*R(6)+stoic(3,7)*R(7
)+stoic(3,8)*R(8)+stoic(3,9)*R(9)/M(3); %mol/(m3 s)
RCO2=stoic_p1(6)*Rp1/M(4)+stoic(4,1)*R(1)+stoic(4,2)*R(2)+stoic(4,
3)*R(3)+stoic(4,4)*R(4)+stoic(4,5)*R(5)+stoic(4,6)*R(6)+stoic(4,7)
*R(7)+stoic(4,8)*R(8)+stoic(4,9)*R(9)/M(4); %mol/(m3 s)
RH2
=stoic_p1(7)*Rp1/M(5)+stoic(5,1)*R(1)+stoic(5,2)*R(2)+stoic(5,3)*R
(3)+stoic(5,4)*R(4)+stoic(5,5)*R(5)+stoic(5,6)*R(6)+stoic(5,7)*R(7
)+stoic(5,8)*R(8)+stoic(5,9)*R(9)/M(5); %mol/(m3 s)
RCH4=stoic_p1(8)*Rp1/M(6)+stoic(6,1)*R(1)+stoic(6,2)*R(2)+stoic(6,
3)*R(3)+stoic(6,4)*R(4)+stoic(6,5)*R(5)+stoic(6,6)*R(6)+stoic(6,7)
*R(7)+stoic(6,8)*R(8)+stoic(6,9)*R(9)/M(6); %mol/(m3 s)
RN2 =0;
Rtar=stoic_p1(9)*Rp1/M(8)-R(9)/M(8); %mol/(m3 s)

%drhosdz %B
dydz(1)=(1/y(14))*(RB-y(1)*dydz(14));
%dydz(1)=(1/y(14))*(RB)*(1/(1-eps));
%drhosdz %char

```

```

dydz(2)=(1/y(14))*(Rchar-y(2)*dydz(14));
%dydz(2)=(1/y(14))*((Rchar)*(1/(1-eps)));
%drhosdz %M
dydz(3)=(1/y(14))*(RM-y(3)*dydz(14));
%dydz(3)=(1/y(14))*(RM*(1/(1-eps)));

drhomsdz=dydz(1)+dydz(2)+dydz(3);

%dCgdz H2O
dydz(4)=(1/y(12))*(RH2O-y(4)*dydz(12));
%dCgdz O2
dydz(5)=(1/y(12))*(RO2-y(5)*dydz(12));
%dCgdz CO
dydz(6)=(1/y(12))*(RCO-y(6)*dydz(12));
%dCgdz CO2
dydz(7)=(1/y(12))*(RCO2-y(7)*dydz(12));
%dCgdz H2
dydz(8)=(1/y(12))*(RH2-y(8)*dydz(12));
%dCgdz CH4
dydz(9)=(1/y(12))*(RCH4-y(9)*dydz(12));
%dCgdz N2
dydz(10)=(1/y(12))*(RN2-y(10)*dydz(12));
%dCgdz tar
dydz(11)=(1/y(12))*(Rtar-y(11)*dydz(12));

drhomgdz=M(1)*dydz(4)+M(2)*dydz(5)+M(3)*dydz(6)+M(4)*dydz(7)+M(5)*
dydz(8)+M(6)*dydz(9)+M(7)*dydz(10)+M(8)*dydz(11);

cp(1)=M(1)*(1.79+0.107*(y(16)/1000)+0.586*((y(16)/1000)^2)-
0.2*((y(16)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %H2O(g)
cp(2)=M(2)*(0.88-0.0001*(y(16)/1000)+0.54*((y(16)/1000)^2)-
0.33*((y(16)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %O2
cp(3)=M(3)*(1.1-0.46*(y(16)/1000)+1*((y(16)/1000)^2)-
0.454*((y(16)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %CO
cp(4)=M(4)*(0.45+1.67*(y(16)/1000)-
1.27*((y(16)/1000)^2)+0.39*((y(16)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %CO2
cp(5)=M(5)*(13.46+4.6*(y(16)/1000)-
6.85*((y(16)/1000)^2)+3.79*((y(16)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %H2
cp(6)=M(6)*(1.2+3.25*(y(16)/1000)+0.75*((y(16)/1000)^2)-
0.71*((y(16)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %CH4
cp(7)=M(7)*(1.11-0.48*(y(16)/1000)+0.96*((y(16)/1000)^2)-
0.42*((y(16)/1000)^3))*10^3; %J/(mol K) %N2
cp(8)=3.22*M(8)*10^3; %J/(mol K) %tar
cp_s(1)=1.38*M_s(1)*10^3;
cp_s(2)=M_s(2)*(420+2.09*(y(15)-273)+(10^(-4))*(y(15)-273)^2);
cp_s(3)=4.2*M_s(3)*10^3;

dcp1dz=M(1)*(0.107/1000+2*y(16)/(1000^2)*0.586-
3*(y(16)^2)/(1000^3)*0.2)*10^3; %J/(mol K) %H2O(g) %/dTgdz
dcp2dz=M(2)*(-0.0001/1000+2*y(16)/(1000^2)*0.54-
3*(y(16)^2)/(1000^3)*0.33)*10^3; %J/(mol K) %O2
dcp3dz=M(3)*(-0.46/1000+2*y(16)/(1000^2)*1-
3*(y(16)^2)/(1000^3)*0.454)*10^3; %J/(mol K) %CO
dcp4dz=M(4)*(1.67/1000-
2*y(16)/(1000^2)+1.27+3*(y(16)^2)/(1000^3)*0.39)*10^3; %J/(mol K)
%CO2
dcp5dz=M(5)*(4.6/1000-
2*y(16)/(1000^2)+6.85+3*(y(16)^2)/(1000^3)*3.79)*10^3; %J/(mol K)
%H2

```

```

dcp6dz=M(6)*(3.25/1000+2*y(16)/(1000^2)*0.75-
3*(y(16)^2)/(1000^3)*0.71)*10^3; %J/(mol K) %CH4
dcp7dz=M(7)*(-0.48/1000+2*y(16)/(1000^2)*0.96-
3*(y(16)^2)/(1000^3)*0.42)*10^3; %J/(mol K) %N2
dcp8dz=0; %J/(mol K) %tar
dcps1dz=0;
dcps2dz=M_s(2)*(2.09+2*(10^(-4))*(y(15)-273));
dcps3dz=0;

somaCscp=(y(1)/M_s(1))*cp_s(1)+(y(2)/M_s(2))*cp_s(2)+(y(3)/M_s(3))
*cp_s(3);
somaCgcp=cp(1)*y(4)+cp(2)*y(5)+cp(3)*y(6)+cp(4)*y(7)+cp(5)*y(8)+cp
(6)*y(9)+cp(7)*y(10)+cp(8)*y(11);

%dUgdz
dydz(12)=(-drhomsdz*y(14)-rhom_s*dydz(14)-drhomgdz*y(12))/rhom_g;
%dPdz
dydz(13)=-((150*mu*((1-
eps)^2)*y(12)/((d_p^2)*(eps^3)))+(1.75*rhom_g*(1-
eps)*(y(12)^2)/(d_p*(eps^3))));
%dUsdz
dydz(14)=-(1/rhochar0)*M_s(2)*(R(1)+R(2)+R(3));

lambda_g=(4.8*(10^(-4))*(max(0,y(16))^0.717)); %J/(m s K)
%(Purnomo,1990)
lambda_s=((0.13+0.0003*(y(15)-273))); %J/(m s K) %(Rodrigues,2008)

kappa=(lambda_s/lambda_g);

cpm_g=((cp(1)/M(1))*rho_g(1)+(cp(2)/M(2))*rho_g(2)+(cp(3)/M(3))*r
ho_g(3)+(cp(4)/M(4))*rho_g(4)+(cp(5)/M(5))*rho_g(5)+(cp(6)/M(6))*r
ho_g(6)+(cp(7)/M(7))*rho_g(7)+(cp(8)/M(8))*rho_g(8))/rhom_g;
Pr=cpm_g*mu/lambda_g;

hrv=(4*sigma/(1+0.5*(eps/(1-eps))*((1-em)/em))*max(0,y(16))^3);
%(Purnomo,1990)
%hrv=(4*sigma*0.05*(max(0,y(16))^3)); %(DiBlasi, 2000)
%hrs=(4*sigma*((2-em)/em)*max(0,y(15))^3); %(Purnomo, 1990)
hrs=(4*sigma*(em/(2-em))*max(0,y(15))^3); %(Hobbs, 1998) /
(Froment, 1979)
%hrs=(4*sigma*0.85*(max(0,y(15))^3)); %(DiBlasi, 2000)

lambdarad0=(eps*lambda_g*(1+d_p*hrv/lambda_g)+lambda_g*(1-
eps)/(((1/phi+d_p*hrs/lambda_g)^(-1))+2/(3*kappa))); %(Hobbs,
1993)

hw=((((2.44*lambdarad0)/(D^(4/3)))+(0.033*lambda_g)/(d_p))*Re*Pr)
); %(Rodrigues, 2008)
lambdarad_g=(lambda_g*(eps*(1+d_p*hrv/lambda_g)+0.14*Re*Pr/(1+46*(
d_p/D)^2))); %(Hobbs, 1993)
lambdarad_s=(lambda_g*(1-eps)*(((1/phi+d_p*hrs/lambda_g)^(-
1))+2/(3*kappa)))^(-1)); %(Hobbs, 1993)

hsg=((2.06*cpm_g*rhom_g*y(12)/eps)*(max(0,Re)^(-
0.575))*(max(0,Pr)^(-2/3))); %J/(m2 s K);
hsw=((hw*lambdarad_s)/(lambdarad_g+lambdarad_s));
hgw=((hw*lambdarad_g)/(lambdarad_g+lambdarad_s));

```

```

Qsg=(hsg*A_p*(y(15)-y(16)));
Qsw=((hsw*10/D)*(y(15)-T_w));
Qgw=((hgw*10/D)*(y(16)-T_w));

T0=298;
RDH_p1=(Rp1)*(dH_p1+(y(15)-
T0)*(stoic_p1(1)*cp_s(1)/M_s(1)+stoic_p1(2)*cp_s(2)/M_s(2)+stoic_p
1(3)*cp(1)/M(1)+stoic_p1(4)*cp(2)/M(2)+stoic_p1(5)*cp(3)/M(3)+stoi
c_p1(6)*cp(4)/M(4)+stoic_p1(7)*cp(5)/M(5)+stoic_p1(8)*cp(6)/M(6)+s
toic_p1(9)*cp(7)/M(7))); %J/(m3 s)
RDH_m=(m)*(dH_m+(y(15)-T0)*(cp(1)/M(1)));
RDH_p2=R(9)*(dH(9)+(y(16)-
T0)*(stoic(1,9)*cp(1)/M(1)+stoic(2,9)*cp(2)/M(2)+stoic(3,9)*cp(3)/
M(3)+stoic(4,9)*cp(4)/M(4)+stoic(5,9)*cp(5)/M(5)+stoic(6,9)*cp(6)/
M(6)-cp(8)/M(8)));
RDH_c1=R(5)*(dH(5)+(y(16)-
T0)*(stoic(1,5)*cp(1)+stoic(2,5)*cp(2)+stoic(3,5)*cp(3)+stoic(4,5)
*cp(4)+stoic(5,5)*cp(5)+stoic(6,5)*cp(6)));
RDH_c2=R(6)*(dH(6)+(y(16)-
T0)*(stoic(1,6)*cp(1)+stoic(2,6)*cp(2)+stoic(3,6)*cp(3)+stoic(4,6)
*cp(4)+stoic(5,6)*cp(5)+stoic(6,6)*cp(6)));
RDH_c3=R(7)*(dH(7)+(y(16)-
T0)*(stoic(1,7)*cp(1)+stoic(2,7)*cp(2)+stoic(3,7)*cp(3)+stoic(4,7)
*cp(4)+stoic(5,7)*cp(5)+stoic(6,7)*cp(6)));
RDH_wg=R(8)*(dH(8)+(y(16)-
T0)*(stoic(1,8)*cp(1)+stoic(2,8)*cp(2)+stoic(3,8)*cp(3)+stoic(4,8)
*cp(4)+stoic(5,8)*cp(5)+stoic(6,8)*cp(6)));
RDH_g1=R(1)*(dH(1)+(y(15)-
T0)*(stoic(1,1)*cp(1)+stoic(2,1)*cp(2)+stoic(3,1)*cp(3)+stoic(4,1)
*cp(4)+stoic(5,1)*cp(5)+stoic(6,1)*cp(6)-cp_s(2)));
RDH_g2=R(2)*(dH(2)+(y(15)-
T0)*(stoic(1,2)*cp(1)+stoic(2,2)*cp(2)+stoic(3,2)*cp(3)+stoic(4,2)
*cp(4)+stoic(5,2)*cp(5)+stoic(6,2)*cp(6)-cp_s(2)));
RDH_g3=R(3)*(dH(3)+(y(15)-
T0)*(stoic(1,3)*cp(1)+stoic(2,3)*cp(2)+stoic(3,3)*cp(3)+stoic(4,3)
*cp(4)+stoic(5,3)*cp(5)+stoic(6,3)*cp(6)-cp_s(2)));
RDH_g4=R(4)*(dH(4)+(y(16)-
T0)*(stoic(1,4)*cp(1)+stoic(2,4)*cp(2)+stoic(3,4)*cp(3)+stoic(4,4)
*cp(4)+stoic(5,4)*cp(5)+stoic(6,4)*cp(6)));

somaRDH_s=RDH_p1+RDH_m+RDH_g1+RDH_g2+RDH_g3;
somaRDH_g=RDH_p2+RDH_c1+RDH_c2+RDH_c3+RDH_wg+RDH_g4;

%dTsdz
somaCpdCsdz=cp_s(1)*(dydz(1)/M_s(1))+cp_s(2)*(dydz(2)/M_s(2))+cp_s
(3)*(dydz(3)/M_s(3));
somaCsdcpdz=((y(1)/M_s(1))*dcps1dz+(y(2)/M_s(2))*dcps2dz+(y(3)/M_s
(3))*dcps3dz);
if rhom_s>(10^-4)
    dydz(15)=(1/(y(14)*somaCscp+y(14)*(y(15)-T0)*somaCsdcpdz))*(-
(y(14)*(y(15)-T0)*somaCpdCsdz+(y(15)-T0)*somaCscp*dydz(14))-
somaRDH_s-Qsg-Qsw);
else
    dydz(15)=0;
end

%dTgdz
somaCpdCgdz=cp(1)*dydz(4)+cp(2)*dydz(5)+cp(3)*dydz(6)+cp(4)*dydz(7
)+cp(5)*dydz(8)+cp(6)*dydz(9)+cp(7)*dydz(10)+cp(8)*dydz(11);
somaCgdcpdz=(y(4)*dcp1dz+y(5)*dcp2dz+y(6)*dcp3dz+y(7)*dcp4dz+y(8)*
dcp5dz+y(9)*dcp6dz+y(10)*dcp7dz+y(11)*dcp8dz);

```

```
dydz(16)=(1/(y(12)*somaCgcp+y(12)*(y(16)-T0)*somaCgdcpdz))*(-  
(y(12)*(y(16)-T0)*somaCpdCgdz+(y(16)-T0)*somaCgcp*dydz(12))-  
somaRDH_g+Qsg-Qgw);
```

```
end
```

Anexo III

A análise dos coeficientes, em variáveis normalizadas, é apresentada na Tabela 15 para todos os modelos. Essa análise deu origem aos coeficientes significativos, demonstrados em vermelho na Tabela 9, de acordo com o t-ratio e p-value apresentados.

Tabela 15 – Análise dos coeficientes para todos os modelos

		Coeficiente (var. red.)	Efeito	t-ratio	p-value
H₂O	a₀	0,058933	0,058933	38,978467	0,000000
	a₁	0,028822	0,057644	41,180783	0,000000
	a₁₁	0,013233	0,026467	10,916308	0,000000
	a₂	0,017161	0,034322	24,519553	0,000000
	a₂₂	0,001083	0,002167	0,893652	0,383985
	a₃	0,004789	0,009578	6,842297	0,000003
	a₃₃	0,000000	0,000000	0,000000	1,000000
	a₁₂	0,007258	0,014517	8,467563	0,000000
	a₁₃	0,005617	0,011233	6,552396	0,000005
	a₂₃	0,000292	0,000583	0,340258	0,737830
CO	a₀	0,241652	0,241652	56,250104	0,000000
	a₁	-0,040800	-0,081600	-20,516192	0,000000
	a₁₁	-0,012789	-0,025578	-3,712862	0,001729
	a₂	-0,028089	-0,056178	-14,124437	0,000000
	a₂₂	0,000644	0,001289	0,187095	0,853801
	a₃	-0,013444	-0,026889	-6,760510	0,000003
	a₃₃	0,000544	0,001089	0,158063	0,876270
	a₁₂	-0,003400	-0,006800	-1,395950	0,180695
	a₁₃	-0,006383	-0,012767	-2,620828	0,017892
	a₂₃	0,002600	0,005200	1,067491	0,300676
CO₂	a₀	0,106670	0,106670	41,850088	0,000000
	a₁	0,019600	0,039200	16,611622	0,000000
	a₁₁	0,004122	0,008244	2,017097	0,059761
	a₂	0,013222	0,026444	11,206253	0,000000

	a₂₂	-0,000944	-0,001889	-0,462138	0,649842
	a₃	0,003194	0,006389	2,707393	0,014943
	a₃₃	-0,000194	-0,000389	-0,095146	0,925311
	a₁₂	-0,000550	-0,001100	-0,380604	0,708211
	a₁₃	0,001883	0,003767	1,303279	0,209855
	a₂₃	-0,001975	-0,003950	-1,366713	0,189520
H₂	a₀	0,176830	0,176830	102,699802	0,000000
	a₁	-0,021511	-0,043022	-26,988628	0,000000
	a₁₁	-0,013422	-0,026844	-9,722585	0,000000
	a₂	0,000506	0,001011	0,634289	0,534336
	a₂₂	-0,000439	-0,000878	-0,317916	0,754421
	a₃	-0,016006	-0,032011	-20,081156	0,000000
	a₃₃	0,000761	0,001522	0,551322	0,588587
	a₁₂	-0,004017	-0,008033	-4,114700	0,000723
	a₁₃	-0,004450	-0,008900	-4,558609	0,000279
	a₂₃	0,000050	0,000100	0,051220	0,959747
CH₄	a₀	0,013015	0,013015	18,790140	0,000000
	a₁	0,006467	0,012933	20,168606	0,000000
	a₁₁	0,002389	0,004778	4,301607	0,000483
	a₂	0,001267	0,002533	3,950552	0,001032
	a₂₂	-0,000411	-0,000822	-0,740277	0,469234
	a₃	-0,000467	-0,000933	-1,455466	0,163759
	a₃₃	-0,000111	-0,000222	-0,200075	0,843796
	a₁₂	-0,000550	-0,001100	-1,400595	0,179324
	a₁₃	-0,000092	-0,000183	-0,233432	0,818213
	a₂₃	-0,000675	-0,001350	-1,718912	0,103785
N₂	a₀	0,402922	0,402922	266,809363	0,000000
	a₁	0,007444	0,014889	10,649164	0,000000
	a₁₁	0,006433	0,012867	5,313231	0,000057
	a₂	-0,004039	-0,008078	-5,777569	0,000022
	a₂₂	0,000050	0,000100	0,041295	0,967542
	a₃	0,021944	0,043889	31,391193	0,000000
	a₃₃	-0,001000	-0,002000	-0,825891	0,420306
	a₁₂	0,001283	0,002567	1,498915	0,152236
	a₁₃	0,003417	0,006833	3,990619	0,000946
	a₂₃	-0,000308	-0,000617	-0,360129	0,723186
PCI	a₀	5,979133	5,979133	146,156943	0,000000

	a₁	-0,400813	-0,801625	-21,165374	0,000000
	a₁₁	-0,171396	-0,342791	-5,225448	0,000069
	a₂	-0,234232	-0,468464	-12,368887	0,000000
	a₂₂	-0,010080	-0,020159	-0,307303	0,762345
	a₃	-0,373710	-0,747420	-19,734195	0,000000
	a₃₃	0,010131	0,020262	0,308873	0,761172
	a₁₂	-0,086009	-0,172018	-3,708374	0,001746
	a₁₃	-0,123990	-0,247980	-5,345958	0,000053
	a₂₃	0,003209	0,006418	0,138349	0,891590
CO+H₂	a₀	0,418481	0,418481	70,594607	0,000000
	a₁	-0,062311	-0,124622	-22,707230	0,000000
	a₁₁	-0,026211	-0,052422	-5,514720	0,000038
	a₂	-0,027583	-0,055167	-10,051837	0,000000
	a₂₂	0,000206	0,000411	0,043248	0,966008
	a₃	-0,029450	-0,058900	-10,732082	0,000000
	a₃₃	0,001306	0,002611	0,274684	0,786869
	a₁₂	-0,007417	-0,014833	-2,206794	0,041368
	a₁₃	-0,010833	-0,021667	-3,223407	0,004990
	a₂₃	0,002650	0,005300	0,788495	0,441265
Eficiência energética	a₀	0,340958	0,340958	96,784144	0,000000
	a₁	-0,023691	-0,047382	-14,527379	0,000000
	a₁₁	-0,014940	-0,029880	-5,289254	0,000060
	a₂	-0,015155	-0,030311	-9,293372	0,000000
	a₂₂	-0,000470	-0,000940	-0,166309	0,869875
	a₃	-0,027633	-0,055266	-16,944796	0,000000
	a₃₃	0,001429	0,002859	0,506081	0,619299
	a₁₂	-0,006036	-0,012072	-3,022130	0,007683
	a₁₃	-0,008364	-0,016729	-4,187868	0,000618
	a₂₃	0,000940	0,001879	0,470449	0,644013

A ANOVA é apresentada na Tabela 16 para todos os modelos. Para essa análise, também foram utilizados os coeficientes em variáveis normalizadas. Os valores evidenciados em vermelho são os considerados significativos.

Tabela 16 – ANOVA para todos os modelos

		SQ	GL	QM	F-ratio	p-value
H₂O	a₁	0,014953	1	0,014953	1695,857	0,000000
	a₁₁	0,001051	1	0,001051	119,166	0,000000
	a₂	0,005301	1	0,005301	601,208	0,000000
	a₂₂	0,000007	1	0,000007	0,799	0,383985
	a₃	0,000413	1	0,000413	46,817	0,000003
	a₃₃	0,000000	1	0,000000	0,000	1,000000
	a₁₂	0,000632	1	0,000632	71,700	0,000000
	a₁₃	0,000379	1	0,000379	42,934	0,000005
	a₂₃	0,000001	1	0,000001	0,116	0,737830
	Erro	0,000150	17	0,000009		
	Total	0,022886	26			
CO	a₁	0,029964	1	0,029964	420,9141	0,000000
	a₁₁	0,000981	1	0,000981	13,7853	0,001729
	a₂	0,014202	1	0,014202	199,4997	0,000000
	a₂₂	0,000002	1	0,000002	0,0350	0,853801
	a₃	0,003254	1	0,003254	45,7045	0,000003
	a₃₃	0,000002	1	0,000002	0,0250	0,876270
	a₁₂	0,000139	1	0,000139	1,9487	0,180695
	a₁₃	0,000489	1	0,000489	6,8687	0,017892
	a₂₃	0,000081	1	0,000081	1,1395	0,300676
	Erro	0,001210	17	0,000071		
	Total	0,050323	26			
CO₂	a₁	0,006915	1	0,006915	275,9460	0,000000
	a₁₁	0,000102	1	0,000102	4,0687	0,059761
	a₂	0,003147	1	0,003147	125,5801	0,000000
	a₂₂	0,000005	1	0,000005	0,2136	0,649842
	a₃	0,000184	1	0,000184	7,3300	0,014943
	a₃₃	0,000000	1	0,000000	0,0091	0,925311
	a₁₂	0,000004	1	0,000004	0,1449	0,708211
	a₁₃	0,000043	1	0,000043	1,6985	0,209855
	a₂₃	0,000047	1	0,000047	1,8679	0,189520
	Erro	0,000426	17	0,000025		
	Total	0,010872	26			
H₂	a₁	0,008329	1	0,008329	728,3860	0,000000
	a₁₁	0,001081	1	0,001081	94,5287	0,000000
	a₂	0,000005	1	0,000005	0,4023	0,534336

	a22	0,000001	1	0,000001	0,1011	0,754421
	a3	0,004611	1	0,004611	403,2528	0,000000
	a33	0,000003	1	0,000003	0,3040	0,588587
	a12	0,000194	1	0,000194	16,9308	0,000723
	a13	0,000238	1	0,000238	20,7809	0,000279
	a23	0,000000	1	0,000000	0,0026	0,959747
	Erro	0,000194	17	0,000011		
	Total	0,014656	26			
CH₄	a1	0,000753	1	0,000753	406,7727	0,000000
	a11	0,000034	1	0,000034	18,5038	0,000483
	a2	0,000029	1	0,000029	15,6069	0,001032
	a22	0,000001	1	0,000001	0,5480	0,469234
	a3	0,000004	1	0,000004	2,1184	0,163759
	a33	0,000000	1	0,000000	0,0400	0,843796
	a12	0,000004	1	0,000004	1,9617	0,179324
	a13	0,000000	1	0,000000	0,0545	0,818213
	a23	0,000005	1	0,000005	2,9547	0,103785
	Erro	0,000031	17	0,000002		
	Total	0,000862	26			
N₂	a1	0,000998	1	0,000998	113,4047	0,000000
	a11	0,000248	1	0,000248	28,2304	0,000057
	a2	0,000294	1	0,000294	33,3803	0,000022
	a22	0,000000	1	0,000000	0,0017	0,967542
	a3	0,008668	1	0,008668	985,4070	0,000000
	a33	0,000006	1	0,000006	0,6821	0,420306
	a12	0,000020	1	0,000020	2,2467	0,152236
	a13	0,000140	1	0,000140	15,9250	0,000946
	a23	0,000001	1	0,000001	0,1297	0,723186
	Erro	0,000150	17	0,000009		
	Total	0,010524	26			
PCI	a1	2,891713	1	2,891713	447,9730	0,000000
	a11	0,176259	1	0,176259	27,3053	0,000069
	a2	0,987562	1	0,987562	152,9894	0,000000
	a22	0,000610	1	0,000610	0,0944	0,762345
	a3	2,513866	1	2,513866	389,4384	0,000000
	a33	0,000616	1	0,000616	0,0954	0,761172
	a12	0,088771	1	0,088771	13,7520	0,001746
	a13	0,184482	1	0,184482	28,5793	0,000053

	a23	0,000124	1	0,000124	0,0191	0,891590
	Erro	0,109737	17	0,006455		
	Total	6,953739	26			
CO+H₂	a1	0,069888	1	0,069888	515,6183	0,000000
	a11	0,004122	1	0,004122	30,4121	0,000038
	a2	0,013695	1	0,013695	101,0394	0,000000
	a22	0,000000	1	0,000000	0,0019	0,966008
	a3	0,015611	1	0,015611	115,1776	0,000000
	a33	0,000010	1	0,000010	0,0755	0,786869
	a12	0,000660	1	0,000660	4,8699	0,041368
	a13	0,001408	1	0,001408	10,3904	0,004990
	a23	0,000084	1	0,000084	0,6217	0,441265
	Erro	0,002304	17	0,000136		
	Total	0,107784	26			
Eficiência energética	a1	0,010103	1	0,010103	211,0447	0,000000
	a11	0,001339	1	0,001339	27,9762	0,000060
	a2	0,004134	1	0,004134	86,3668	0,000000
	a22	0,000001	1	0,000001	0,0277	0,869875
	a3	0,013745	1	0,013745	287,1261	0,000000
	a33	0,000012	1	0,000012	0,2561	0,619299
	a12	0,000437	1	0,000437	9,1333	0,007683
	a13	0,000840	1	0,000840	17,5382	0,000618
	a23	0,000011	1	0,000011	0,2213	0,644013
	Erro	0,000814	17	0,000048		
	Total	0,031435	26			