



Roberto Vinicius Granha Fiuza

**Modelagem Termodinâmica da Gaseificação de
Biomassa: Otimização das Condições
Operacionais na Co-Gaseificação de Resíduos
Sólidos Urbanos**

Dissertação de Mestrado

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

Orientador: Prof. Florian Alain Yannick Pradelle

Rio de Janeiro

Outubro de 2020



Roberto Vinicius Granha Fiuza

**Modelagem Termodinâmica da Gaseificação de
Biomassa: Otimização das Condições
Operacionais na Co-Gaseificação de Resíduos
Sólidos Urbanos**

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

Prof. Florian Alain Yannick Pradelle

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica –PUC-Rio

Prof. Ana Rosa Fonseca de Aguiar Martins

Departamento de Engenharia Química e de Materiais –PUC-Rio

Dr. Marco Antonio Haikal Leite

Instituto de Energia da PUC-Rio – PUC-Rio

Rio de Janeiro,
30 de Outubro de 2020

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

Roberto Vinicius Granha Fiuza

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

Ficha Catalográfica

Fiuza, Roberto Vinicius Granha

Modelagem termodinâmica da gaseificação de biomassa : otimização das condições operacionais na co-gaseificação de resíduos sólidos urbanos / Roberto Vinicius Granha Fiuza ; orientador: Florian Alain Yannick Pradelle. – 2020.

163 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. Equilíbrio termodinâmico. 4. Biomassa. 5. Energia. 6. Exergia. I. Pradelle, Florian Alain Yannick. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. III. Título.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço ao meu orientador, Florian Pradelle, por todo o empenho e dedicação para que esse projeto fosse concluído. Sua confiança, apoio, e disponibilidade tornaram essa dissertação uma realidade. O caminho foi árduo e a sua ajuda pessoal dedica a mim ao longo desses anos, sempre com empatia e seriedade para o desenvolvimento do seu trabalho foram imprescindíveis.

Em segundo lugar, gostaria de agradecer à PUC-Rio e ao Departamento de Engenharia Mecânica, seus professores, pesquisadores e funcionários, em especial a ao professor Igor Braga e a funcionária Carina, que com sua compreensão e árduo trabalho possibilitaram a finalização dessa dissertação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Fiuzza, Roberto Vinicius Granha; Pradelle, Florian Alain Yannick. **Modelagem Termodinâmica da Gaseificação de Biomassa: Otimização das Condições Operacionais na Co-gaseificação de Resíduos Sólidos Urbanos**. Rio de Janeiro, 2021. 163p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Devido aos efeitos nocivos dos combustíveis de origem fóssil, cresceu o interesse no uso de fontes sustentáveis de energia, em particular os derivados da biomassa. O presente trabalho consiste no desenvolvimento de uma ferramenta de modelagem computacional da composição da mistura gasosa, chamado gás de síntese ou syngas resultante da gaseificação, baseado no equilíbrio termodinâmico. Assim, são avaliadas a flexibilidade, a confiabilidade e a estabilidade computacional das abordagens de equilíbrio estequiométrico e de minimização da energia livre de Gibbs para determinação das composições do syngas formado no processo. São investigados a influência da umidade relativa da biomassa (0, 20 e 40% em base mássica), da temperatura de gaseificação (800, 1100 e 1400 K), da razão ar combustível em relação a estequiometria (0,2, 0,3 e 0,4) e da quantidade de oxigênio no agente de gaseificação (oxigênio puro, ar ou mistura equimolar dos dois) na composição do syngas, bem como nas eficiências energética e exérgica, para biomassas compostas de carbono, oxigênio e hidrogênio. O melhor modelo é usado para otimizar a concentração de agente oxidante e de temperatura que maximizem a eficiência energética para biomassas com 20% de umidade relativa no ar. Esses dados, estão usados para desenvolver modelos matemáticos preditivos usando o conceito de análise de misturas, cuja robustez é avaliada por análise de variância (ANOVA). Esses resultados estão comparados com as simulações realizadas em um modelo teórico considerando a cinética das reações. Observou-se que o método usando a minimização da energia livre de Gibbs apresentou os melhores resultados para uma aproximação inicial, se tornando uma boa ferramenta para a fase de projeto. No entanto, é necessário desenvolvimento de outros modelos como cinético, CFD ou RNA para análises precisas da gaseificação.

Palavras-chave

Gaseificação; Equilíbrio Termodinâmico; Biomassa; Energia; Exergia;

Abstract

Fiuza, Roberto Vinicius Granha; Pradelle, Florian Alain Yannick (Advisor).

Thermodynamic Modeling of Biomass Gasification: Optimization of Operating Conditions in the Co-gasification of Urban Solid Waste. Rio de Janeiro, 2021. 163p. MSc. Dissertation – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Due to the harmful effects of fossil fuels, interest in the use of sustainable energy sources, in particular those derived from biomass, has grown. The present work consists in the development of a computational modeling tool for the composition of the gas mixture, called synthesis gas or syngas resulting from gasification, based on thermodynamic equilibrium. Thus, the flexibility, reliability and computational stability of the stoichiometric equilibrium and Gibbs free energy minimization approaches are evaluated to determine the compositions of the syngas formed in the process. The influence of biomass relative humidity (0, 20 and 40% on mass basis), gasification temperature (800, 1100 and 1400 K), fuel air ratio related to stoichiometry (0.2, 0.3, 0.4) and the amount of oxygen in the gasification agent (pure oxygen, air or equimolar mixture of the two) are investigated in the composition of the syngas, as well as in the energy and exergy efficiencies, for biomasses composed of carbon, oxygen and hydrogen. The best model is used to optimize the oxidizing agent concentration and temperature that maximize energy efficiency for biomass with 20% relative humidity in the air. These data are used to develop predictive mathematical models using the concept of analysis of mixtures, whose robustness is assessed by analysis of variance (ANOVA). These results are compared with simulations performed in a theoretical model considering the reaction kinetics. the method using Gibbs free energy minimization presented the best results for an initial approximation, becoming a good tool for a design phase. However, it is necessary to develop other models such as kinetic, CFD or RNA for accurate gasification analysis

Keywords

Gasification; Thermodynamic Equilibrium; Biomass; Energy; Exergy;

Sumário

1. Introdução.....	20
1.1. Motivação.....	20
1.2. Objetivos.....	26
1.3. Atividades realizadas e organização da dissertação	26
2. Revisão Bibliográfica	28
2.1. Biomassa.....	28
2.1.1. Definição geral	28
2.1.2. Bagaço	29
2.1.3. Resíduos Sólidos Urbanos	30
2.2. Processos de Conversão de Biomassa.....	32
2.2.1. Pirólise.....	34
2.2.2. Combustão	36
2.2.3. Gaseificação.....	36
2.3. Tecnologia de Gaseificação.....	40
2.3.1. Processos <i>Upstream</i> (ou a Montante, ou pré-tratamento)	40
2.3.1.1. Redução do Tamanho	41
2.3.1.2. Secagem.....	43
2.3.2. Processo de Gaseificação.....	44
2.3.2.1. Zona de Secagem.....	44
2.3.2.2. Zona de Pirólise	45
2.3.2.3. Zona de Combustão	45
2.3.2.4. Zona de Redução	46
2.3.2.5. Formação de alcatrão.....	46
2.3.2.6. Subprodutos Sólidos da Gaseificação.....	47
2.3.3. Parâmetros chaves do Processo de Gaseificação.....	49
2.3.4. Processos <i>Downstream</i>	57
2.3.5. Uso do gás de síntese.....	62
2.5. Modelos de Gaseificação de Biomassa.....	64
2.5.1. Modelos de equilíbrio termodinâmico.....	65
2.5.2. Modelos cinéticos	66
2.5.3. Modelos CFD	66
2.5.4. Rede Neural Artificial	67
3. Análise teórica.....	69
3.1. Modelo estequiométrico.....	69
3.2. Modelo não-estequiométrico.....	77
3.3. Eficiência energética.....	78
3.4. Eficiência exergética.....	80
3.5. Planejamento de Experimentos.....	84
4. Metodologia	86
4.1. Desenvolvimento das rotinas de cálculo.....	86
4.2. Validação das Modelagens.....	87
4.3. Análise Paramétrica.....	88
4.4. Planejamento de Experimentos.....	89
4.5. Aplicação a cogaseificação de resíduos sólidos urbanos com bagaço de cana de açúcar.....	90
5. Resultados e Discussão	92
5.1. Validação.....	92
5.2. Análise Paramétrica.....	104

5.2.1. Impacto do teor de nitrogênio do agente oxidante (φ)	104
5.2.2. Impacto da temperatura de gaseificação (T_2).....	105
5.2.3. Impacto da umidade relativa (MC).....	108
5.2.4. Impacto da razão agente oxidante / biomassa em relação a estequiometria (λ)	110
5.3. Análise de misturas.....	112
5.4. Aplicação a cogaseificação de resíduos sólidos urbanos com bagaço de cana de açúcar.....	124
6. Conclusão.....	126
7. Referências bibliográficas	128
8. Apêndice 1.....	134
9. Apêndice 2.	149

Lista de Figuras

Figura 01 - Estimativas da produção mundial de energia projetada para o futuro em um cenário (Fonte: Cobb, 2007)	20
Figura 02 - Fornecimento total de energia (TES) por fonte, Mundo 1990-2018 (Fonte: IEA, 2019).....	21
Figura 03 - Uso de Energia per capita entre 1985 e 2018 (Fonte: BP Statistical Review of World Energy 2019).....	21
Figura 04 - Dependência Externa de Energia no Brasil entre 1974 e 2019 (Fonte: BEN, 2020).....	22
Figura 05- Oferta Interna de Energia no Brasil em 2019 (Fonte: BEN, 2020)	23
Figura 06- Ciclo da Biomassa (adaptado de Ptasiński et al., 2016)	24
Figura 07- Processos de conversão de biomassa (adaptado de Ptasiński et al., 2016)	25
Figura 08 - Possíveis aplicações para os produtos gerados na gaseificação (adaptado de Ptasiński (2016)).....	26
Figura 09 - Rotas de conversão de biomassa (Fonte: Greenhouse Gases Balance of Bioenergy Systems, 2018).....	32
Figura 10 - Caminhos potenciais para gaseificação (Fonte: Lora et al., 2012)	38
Figura 11 - Processos envolvendo a gaseificação de biomassa (adaptado de Kumar et al. 2009).....	39
Figura 12 - Fluxograma do Processo de Gaseificação (Coral et al., 2009)	40
Figura 13 - Visão esquemática de um moinho de martelo (Figueira et al., 2004)	42
Figura 14 - Gaseificador de leito fixo com escoamento contracorrente ou updraft (adaptado de McKendry, 2002).....	52
Figura 15 - Gaseificador de leito fixo com escoamento concorrente - downdraft (adaptado de McKendry, 2002).....	53
Figura 16 - Gaseificador de leito fluidizado (adaptado de McKendry, 2002).....	55

Figura 17 - Limpeza úmida de gases à baixa temperatura (Lora et al., 2012).....	59
Figura 18 - Limpeza a seco dos gases à alta temperatura (Lora, 2012).....	60
Figura 19 - Rotas para produção de produtos químicos a partir de syngas (adaptado de NREL, 2003).....	63
Figura 20 - Representação Esquemática do Neurônio Artificial (Fonte: Braga et al., 2007).....	68
Figura 21 - Distribuição dos experimentos em um planejamento de experimentos de tipo Augmented Simplex-Centroid Design.....	84
Figura 22 - Esquema do Programa Usado.....	87
Figura 23 - Nova Malha, para composições coerentes com as biomassas da literatura, segundo Vassilev (2010).....	89
Figura 24 - Efeito da Umidade em Madeira Sólida na Composição do Gás de Saída a 800°C (adaptado de Zainal, 2001).....	93
Figura 25 - Efeito da Umidade em Madeira Sólida na Composição do Gás de Saída a 800°C, para o código com poucas espécies e utilizando a minimização por energia livre de Gibbs (modelo 1).....	93
Figura 26 - Efeito da Umidade em Madeira Sólida na Composição do Gás de Saída a 800°C, para o código com muitas espécies e utilizando a minimização por energia livre de Gibbs (modelo 2).....	94
Figura 27 - Efeito da Umidade em Madeira Sólida na Composição do Gás de Saída a 800°C, condições de Zainal (2001), para poucas espécies, considerando o método estequiométrico (modelo 3).....	95
Figura 28 - Efeito da Umidade em Madeira Sólida na Composição do Gás de Saída a 800°C, condições de Zainal, 2001, para muitas espécies, considerando o método estequiométrico (modelo 4).....	95
Figura 29 - Efeito da Umidade da Biomassa Resíduos Sólidos Urbanos na Temperatura de Gaseificação nas condições de Jarungthammachote (2007) (Jarungthammachote, 2007).....	97
Figura 30 - Efeito da Umidade da Biomassa Resíduos Sólidos Urbanos na Temperatura de Gaseificação nas condições de Jarungthammachote (2007), para muitas espécies, considerando o método de minimização por energia livre de Gibbs considerando SO ₂ , Char e Tar (modelo 2).....	98
Figura 31 - Efeito da Umidade em Resíduos Sólidos Urbanos na Composição do	

Gás de Saída em Base Seca (adaptado de Jarunghammachote, 2007)	99
Figura 32 - Efeito da Umidade em Resíduos Sólidos Urbanos na Composição do Gás de Saída nas condições de Jarunghammachote (2007), para poucas espécies, considerando o método de minimização por energia livre de Gibbs sem considerar SO ₂ , Char e Tar (modelo 1).....	99
Figura 33 - Efeito da Umidade em Resíduos Sólidos Urbanos na Composição do Gás de Saída nas condições de Jarunghammachote (2007), para muitas espécies, considerando o método de minimização por energia livre de Gibbs considerando SO ₂ , Char e Tar (modelo 2)	100
Figura 34 - Efeito da Umidade em Resíduos Sólidos Urbanos na Composição do Gás de Saída, com as condições de Jarunghammachote (2007), para poucas espécies utilizando o modelo Estequiométrico sem considerar SO ₂ , Char e Tar (modelo 3).....	101
Figura 35 - Efeito da Umidade em Resíduos Sólidos Urbanos na Composição do Gás de Saída, com as condições de Jarunghammachote, 2007, para muitas espécies utilizando o modelo Estequiométrico considerando SO ₂ , Char e Tar (modelo 4).101	
Figura 36 - Efeito da composição da biomassa na razão de H ₂ /CO e na eficiência energética para o teor de nitrogênio do agente oxidante (ϕ) igual a 1.....	105
Figura 37 - Efeito da composição da biomassa na razão de H ₂ /CO e na Eficiência Energética para temperatura de gaseificação de 800K.....	106
Figura 38 - Efeito da composição da biomassa na razão de H ₂ /CO e na Eficiência Energética para temperatura de gaseificação de 1100K.....	107
Figura 39 - Efeito da composição da biomassa na razão de H ₂ /CO e na Eficiência Energética para temperatura de gaseificação de 1400K.....	107
Figura 40 - Efeito da composição da biomassa na razão de H ₂ /CO e na Eficiência Energética para umidade da biomassa de 0%.....	109
Figura 41 - Efeito da composição da biomassa na razão de H ₂ /CO e na Eficiência Energética para umidade da biomassa de 20%.....	109
Figura 42 - Efeito da composição da biomassa na razão de H ₂ /CO e na Eficiência Energética para umidade da biomassa de 40%.....	110
Figura 43 - Efeito da composição da biomassa na razão de H ₂ /CO e na eficiência energética para razão agente oxidante / biomassa em relação a estequiometria de 0,2.....	111

Figura 44 - Efeito da composição da biomassa na razão de H ₂ /CO e na Eficiência Energética para razão agente oxidante / biomassa em relação a estequiometria de 0,3.....	111
Figura 45 - Efeito da composição da biomassa na razão de H ₂ /CO e na Eficiência Energética para razão agente oxidante / biomassa em relação a estequiometria de 0,4.....	112
Figura 46 - Curvas de Nível para análise do efeito da temperatura e da razão ar combustível para maximização de H ₂ /CO e da Eficiência Energética.....	113
Figura 47 - Curvas de Nível para análise do efeito da composição da biomassa na razão de H ₂ /CO, na Eficiência Energética, na Eficiência Exergética, para maximização de H ₂ /CO e da Eficiência Energética.....	114
Figura 48 - Diagrama de Pareto para a eficiência energética para maximizar a eficiência energética.....	118
Figura 49 - Diagrama de Pareto para a eficiência energética para maximizar a razão H ₂ /CO.....	119
Figura 50 - Diagrama de Pareto para a eficiência exergética para maximizar a eficiência energética.....	120
Figura 51 - Diagrama de Pareto para a eficiência exergética para maximizar a razão H ₂ /CO.....	121
Figura 52 - Diagrama de Pareto para a razão H ₂ /CO para maximizar a razão H ₂ /CO.....	122
Figura 53 - Diagrama de Pareto para a razão H ₂ /CO para maximizar a eficiência energética.....	123

Lista de Tabelas

Tabela 01- Comparação entre Combustão, Gaseificação e Pirólise (Fonte: Greenhouse Gases Balance of Bioenergy Systems, 2018).....	34
Tabela 02- Características das tecnologias de pirólise (Nogueira, 2003)	35
Tabela 03- Composição mássica de Componentes nas Cinzas (adaptado de Song et al. 2013).....	48
Tabela 04 - Presença de impurezas no gás produzido, problemas decorrentes e mecanismos de controle (Lora et al., 2012).	58
Tabela 05 - Tabela comparativa entre sistemas de limpeza de gases de biomassa (adaptado de Belgiorno, 2003).....	58
Tabela 06 - Requisitos e soluções referentes à etapa de condicionamento do gás de síntese (Lora et al., 2012).....	62
Tabela 07 - Requisitos do syngas para a sua utilização como combustível em diferentes acionadores primários (Lora et al., 2012).....	63
Tabela 08 - Características requeridas do gás de síntese para a produção de combustíveis sintéticos, metanol e hidrogênio (Ciferno, 2002; Zuberbulher et al., 2006).....	64
Tabela 09 - Constantes da equação dos calores específicos a pressão constante de acordo com Perry (2008).....	76
Tabela 10 - Constantes da equação dos calores específicos a pressão constante de acordo com Cengel e Boles (2007).....	76
Tabela 11 - Valores de $\overline{\Delta H}_{i,0}^0$ e $\overline{\Delta G}_{i,0}^0$ (Perry, 2008).....	78
Tabela 12 - Calores de Combustão e Pesos Moleculares (Perry, 2008).....	79
Tabela 13 - Valores para Exergia Química Padrão (Kotas et al., 1985).....	83
Tabela 14- Análise Final da Madeira Sólida (Zainal, 2001), Análises Aproximada e Final da Madeira Tratada e Não Tratada (Ptasinski, 2007) e Resíduos Sólidos (Jarungthammachote, 2007).....	87
Tabela 15 - Análise imediata e elementar das biomassas estudadas (Vassilev, 2010 e Leme, 2014).....	90
Tabela 16 - Análise imediata e elementar das biomassas estudadas ao entrar na co-gaseificação de Resíduos Sólidos Urbanos com Bagaço de Cana de Açúcar, nas	

condições simuladas por Lewin, 2020 (Lewin, 2020).....	91
Tabela 17 - Análises Comparativas da Composição do Gás produzido pela Gaseificação da Madeira Sólidas por Zainal (2001) e Composições Obtidas pela Presente Modelagem, onde Modelo 1 refere-se a Energia Livre de Gibbs sem considerar SO ₂ , Char e Tar, Modelo 2 refere-se a Energia Livre de Gibbs considerando SO ₂ , Char e Tar, Modelo 3 refere-se ao Equilíbrio Estequiométrico sem considerar SO ₂ , Char e Tar e Modelo 4 refere-se ao Equilíbrio Estequiométrico considerando SO ₂ , Char e Tar.....	96
Tabela 18 - Erros Relativos Encontrados quando Comparadas as Composições do Gás de Saída por Zainal (2001) e com as Composições Obtidas pela Presente Modelagem, onde Modelo 1 refere-se a Energia Livre de Gibbs sem considerar SO ₂ , Char e Tar, Modelo 2 refere-se a Energia Livre de Gibbs considerando SO ₂ , Char e Tar, Modelo 3 refere-se ao Equilíbrio Estequiométrico sem considerar SO ₂ , Char e Tar e Modelo 4 refere-se ao Equilíbrio Estequiométrico considerando SO ₂ , Char e Tar.....	96
Tabela 19 - Análises Comparativas da Composição do Gás produzido pela Gaseificação por Jarunghammachote (2007) e Composições Obtidas pela Presente Modelagem, onde Modelo 1 refere-se a Energia Livre de Gibbs sem considerar SO ₂ , Char e Tar, Modelo 2 refere-se a Energia Livre de Gibbs considerando SO ₂ , Char e Tar, Modelo 3 refere-se ao Equilíbrio Estequiométrico sem considerar SO ₂ , Char e Tar e Modelo 4 refere-se ao Equilíbrio Estequiométrico considerando SO ₂ , Char e Tar.....	102
Tabela 20 - Erros Relativos Encontrados quando Comparadas as Composições do Gás de Saída por Jarunghammachote (2007) com as Composições Obtidas pela Presente Modelagem, onde Modelo 1 refere-se a Energia Livre de Gibbs sem considerar SO ₂ , Char e Tar, Modelo 2 refere-se a Energia Livre de Gibbs considerando SO ₂ , Char e Tar, Modelo 3 refere-se ao Equilíbrio Estequiométrico sem considerar SO ₂ , Char e Tar e Modelo 4 refere-se ao Equilíbrio Estequiométrico considerando SO ₂ , Char e Tar.....	102
Tabela 21 - Comparação dos Dados de Exergia e Energia para Biomassa de Madeira Não-Tratada.....	103
Tabela 22 - Comparação dos Dados de Exergia e Energia para Biomassa de Madeira Tratada.....	103

Tabela 23 - Comparação dos valores de R ² e p-valor para a resposta da eficiência.....	115
Tabela 24 - Comparação dos valores de R ² e p-valor para a resposta da eficiência	116
Tabela 25 - Comparação dos valores de R ² e p-valor para a resposta da razão H ₂ /CO.....	116
Tabela 26 - Coeficientes para as respostas das eficiências energéticas e exergéticas.....	117
Tabela 27 - Coeficientes para as respostas das razões H ₂ /CO	117
Tabela 28 - Comparação entre os Valores de Eficiência Energética e %(CO + H ₂) para a Co-Gaseificação de Bagaço de Cana de Açúcar com Resíduos Sólidos Urbanos entre Lewin, 2020 e o Modelos de Gibbs considerando as espécies SO ₂ , Char e Tar, com perda de calor.....	124

Nomenclatura

b	Coeficiente Estequiométrico de H ₂ formado (kmol)
BEN	Balanço Energético Nacional
b_k	Coeficiente de Deslocamento Linear Associado ao Neurônio k
c	Coeficiente Estequiométrico de CO formado (kmol)
C_{combustão,i}	Entalpia de Combustão da Espécie i ($\frac{kJ}{kmol}$)
CFD	Fluidodinâmica Computacional
C_{p,i}	Calor Específico da Espécie i a Pressão Constante ($\frac{kJ}{kmol\ de\ i}$)
d	Coeficiente Estequiométrico de CO ₂ formado (kmol)
DME	Dimetiléter
e	Coeficiente Estequiométrico de H ₂ O formado (kmol)
e_{0i}	Exergia Química Padrão da Espécie i ($\frac{kJ}{kmol}$)
e_{ch,i}	Exergia Química da Espécie i ($\frac{kJ}{kmol}$)
E_{ch,i}	Exergia Química da Espécie i ($\frac{MJ}{kg\ da\ biomassa}$)
e_i	Exergia Específica Molar da Espécie i ($\frac{kJ}{kmol}$)
E_{ch,i}	Exergia Química da Espécie i ($\frac{MJ}{kg\ da\ biomassa}$)
ER	Razão de Equivalência
f	Coeficiente Estequiométrico de CH ₄ formado (kmol)
f_k	Função Associada ao Neurônio k, Chamada Função de Ativação
FT	Fischer-Tropsch
g	Coeficiente Estequiométrico de Tar formado (kmol)
\bar{G}_i^0	Energia Livre de Gibbs Padrão da Espécie i ($\frac{kJ}{kmol\ de\ i}$)
G_{total}	Energia Livre de Gibbs da Mistura (kJ)
h	Coeficiente Estequiométrico de Char formado (kmol)

h_{fg}	Entalpia de Vaporização da Água a 25 °C ($\frac{kJ}{kg \text{ de água}}$)
HHV_i	Poder Calorífico Superior da Espécie i ($\frac{kJ}{kg \text{ de } i}$)
IEA	Agência de Energia Nacional
ISWM	Gestão Integrada de Resíduos Sólidos Urbanos
k	Neurônio
LHV_i	Poder Calorífico Inferior da Espécie i ($\frac{kJ}{kg \text{ de } i}$)
m	Quantidade de Matéria de Oxigênio na Combustão Estequiométrica (kmol)
MC	Umidade relativa da Biomassa ($\% \frac{kg \text{ de água}}{kg \text{ de biomassa úmida}}$)
n_i	Quantidade de Matéria da Espécie i (kmol)
OMS	Organização Mundial de Saúde
p	Pressão (atm)
p⁰	Pressão Padrão, igual a 1 atm (atm)
P_i	Pressão Parcial da Espécie i (bar)
PM_{AR}	Peso Molecular do Ar ($\frac{kg \text{ de Ar}}{kmol \text{ de Ar}}$)
PM biom seca	Peso Molecular da Biomassa Seca ($\frac{kg \text{ de biomassa seca}}{kmol \text{ de biomassa seca}}$)
PM_{H2O}	Peso Molecular da Água ($\frac{kg}{kmol}$)
PM_{TAR}	Peso Molecular do Benzeno ($\frac{kg \text{ de benzeno}}{kmol \text{ de benzeno}}$)
R	Constante Universal dos Gases, igual a 8,314 ($\frac{kJ}{kmol K}$)
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
RNA	Redes Neurais Artificiais

s	Quantidade de Matéria de Enxofre Presente na Biomassa (kmol)
T₁	Temperatura Ambiente Padrão (K)
T₂	Temperatura de Gaseificação (K)
TG	Turbinas a gás
w	Quantidade de Matéria de Vapor de Água por Mol de Biomassa (kmol)
w_{ki}	Peso Associado a cada Entrada
x	Quantidade de Matéria de Hidrogênio Presente na Biomassa (kmol)
x_i	Fração Molar da Espécie i ($\frac{kmol\ de\ i}{kmol\ mistura}$)
y	Quantidade de Matéria de Oxigênio Presente na Biomassa (kmol)
y_i	Fração molar da Espécie i ($\frac{kmol\ de\ i}{kmol\ da\ mistura}$)
y_k	Resultado final de um Neurônio k
z	Quantidade de Matéria de Nitrogênio Presente na Biomassa (kmol)
z_i	Fração Mássica da Espécie i na Biomassa Seca ($\frac{kg\ de\ i}{kg\ de\ biomassa\ seca}$)

Letras Gregas

λ	Quantidade de Ar que entra no sistema em relação a estequiometria ($\frac{kmol}{kmol}$)
ϕ	Fração de nitrogênio no ar
ν_i	Quantidade Molar da Espécie i (kmol)
μ_i	Potencial Químico da Espécie i ($\frac{kJ}{kmol\ de\ i}$)
Ψ	Eficiência Exergética (%)
β	Razão entre a Exergia Química e o Poder Calorífico inferior da Fração Orgânica na Biomassa (Adimensional)
ΔG_i^0	Variação da Energia Livre de Gibbs para uma Espécie i ($\frac{kJ}{kmol\ de\ i}$)
ΔS_i^0	Variação da Entropia para uma Espécie i ($\frac{kJ}{kmol\ de\ i}$)
ΔH_i^0	Variação da Entalpia para uma Espécie i ($\frac{kJ}{kmol\ de\ i}$)

1. Introdução

1.1. Motivação

A humanidade tem na energia um dos elementos essenciais para o desenvolvimento. Seja na geração de energia via metabolismo por meio dos alimentos, seja para utilização nos meios produtivos, a demanda de energia aumenta proporcionalmente ao desenvolvimento das civilizações. Até o fim do século XVIII, a biomassa, principalmente a madeira, foi utilizada pelo homem como forma de geração de energia. No entanto, no início do século XIX, como consequência da Revolução Industrial, ela perdeu espaço para o uso de combustíveis fósseis, com a substituição da madeira pelo carvão (Ptasinski *et al.*, 2016). Impulsionado pela descoberta de reservas de petróleo e de gás natural em abundância, esses combustíveis passaram a integrar fortemente a matriz energética mundial, aumentando a presença de combustíveis fósseis (Lee *et al.*, 2010). A figura 1 ilustra as mudanças no consumo de energia primária consoante ao aumento populacional ao longo dos anos.

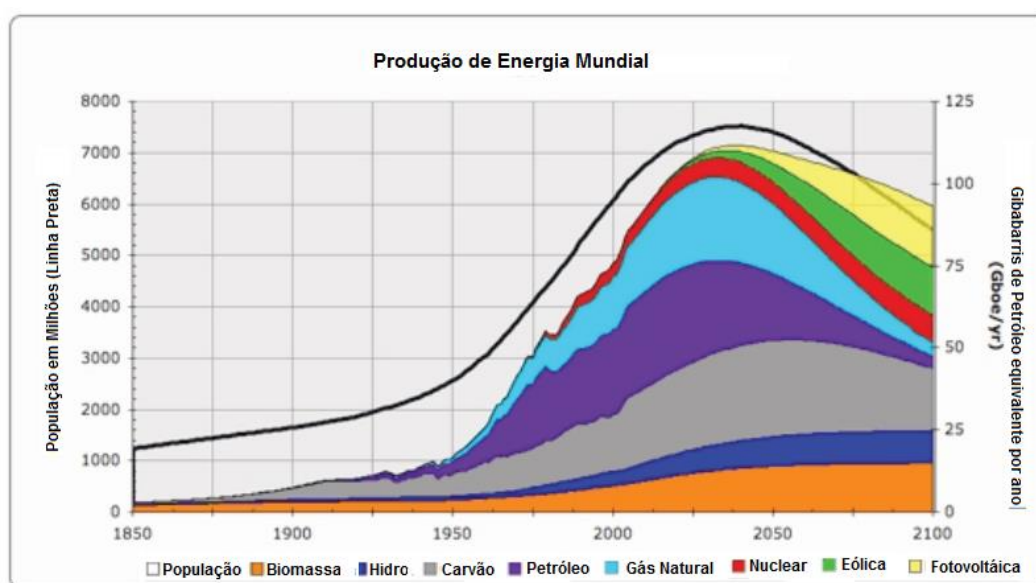


Figura 1- Estimativas da produção mundial de energia projetada para o futuro em um cenário (Cobb, 2007).

Como o gráfico acima mostra projeções realizadas no ano de 2007, o mesmo foi comprado com os valores encontrados em 2019 pela Agência Internacional de Energia (IEA), conforme mostrado na figura abaixo.

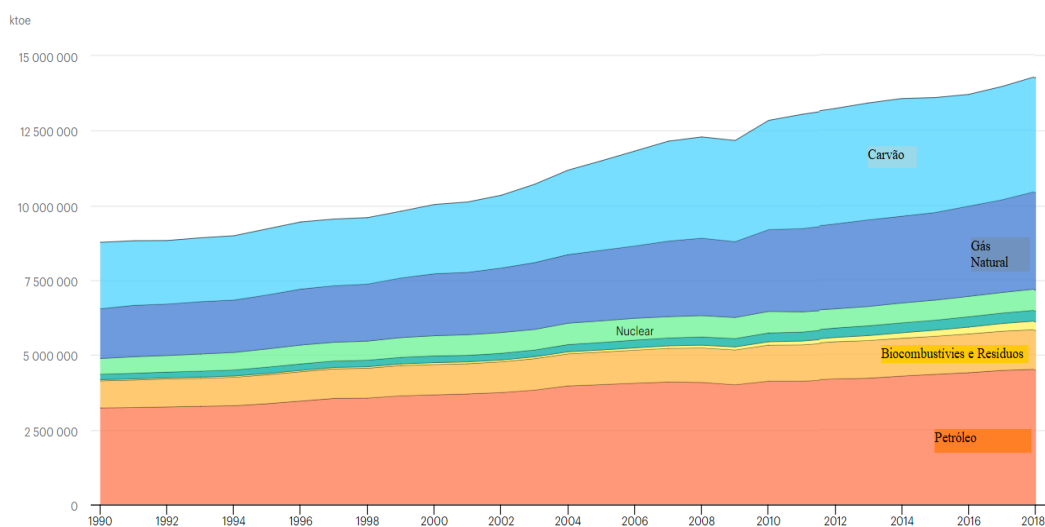


Figura 2 - Fornecimento total de energia (TES) por fonte, Mundo 1990-2018 (IEA, 2019)
 Projeta-se, devido a necessidade da substituição desse tipo de combustível, o aumento da importância de alternativas mais sustentáveis, como as energias eólica, de biomassa, fotovoltaica e nuclear. Percebe-se também um aumento do crescimento per capita de energia ao redor do mundo, consoante ao crescimento populacional, como estabelece a figura abaixo.

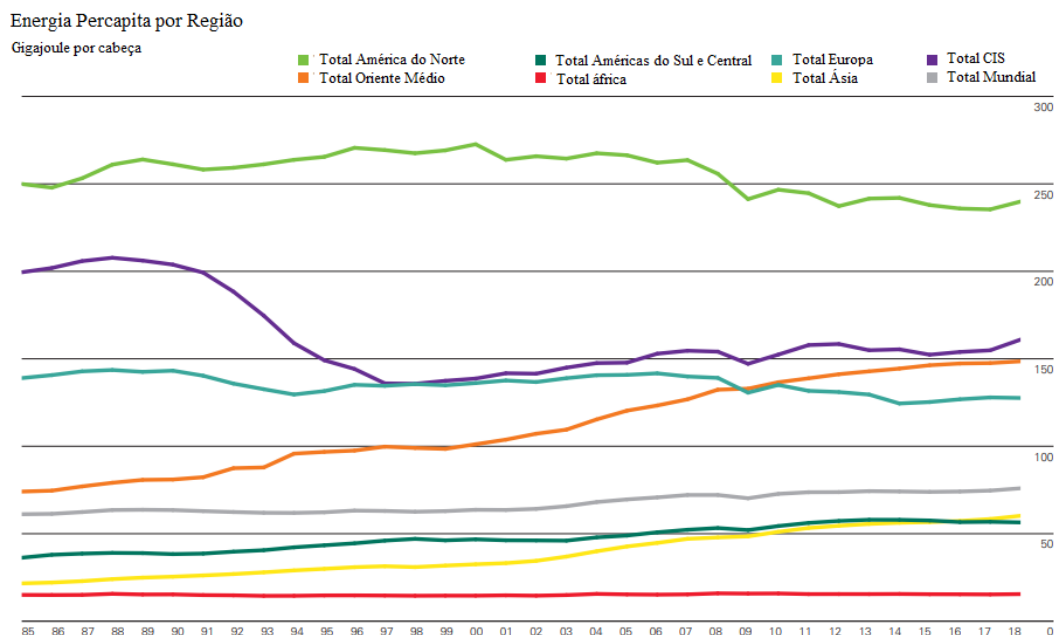


Figura 3 - Uso de Energia per capita entre 1985 e 2018 (BP Statistical Review of World Energy 2019)

O consumo médio global de energia per capita aumentou 1,8% em 2018 para 76 GJ / cabeça em 2018. O crescimento em 2018 foi significativamente maior do que a média histórica (0,3% para o período 2007-17). A América do Norte é a região com maior consumo per capita (240 GJ / cabeça), seguida por (161 GJ /

cabeça) na CEI e no Oriente Médio (149 GJ / cabeça). A África continua sendo a região com o menor consumo médio (15 GJ / cabeça). América do Sul e Central e Europa foram as únicas regiões onde a média o consumo per capita diminuiu em 2018. De fato, modelos preditivos sugerem que os países em desenvolvimento responderão por 99% desse aumento populacional, com um crescimento demográfico de 50% nas áreas urbanas (Perea-Moreno et al., 2018). No início dos anos 90, as cidades consumiam menos de metade da energia total mundial produzida, enquanto atualmente utilizam dois terços da energia mundial (International Renewable Energy Agency, 2016).

Dentro do cenário nacional, pode-se observar, a partir dos dados do Balanço Energético Nacional de 2018, com ano base de 2017, que há uma tendência de aumento na demanda total energia no Brasil, bem como da produção, como mostrado na figura 3.

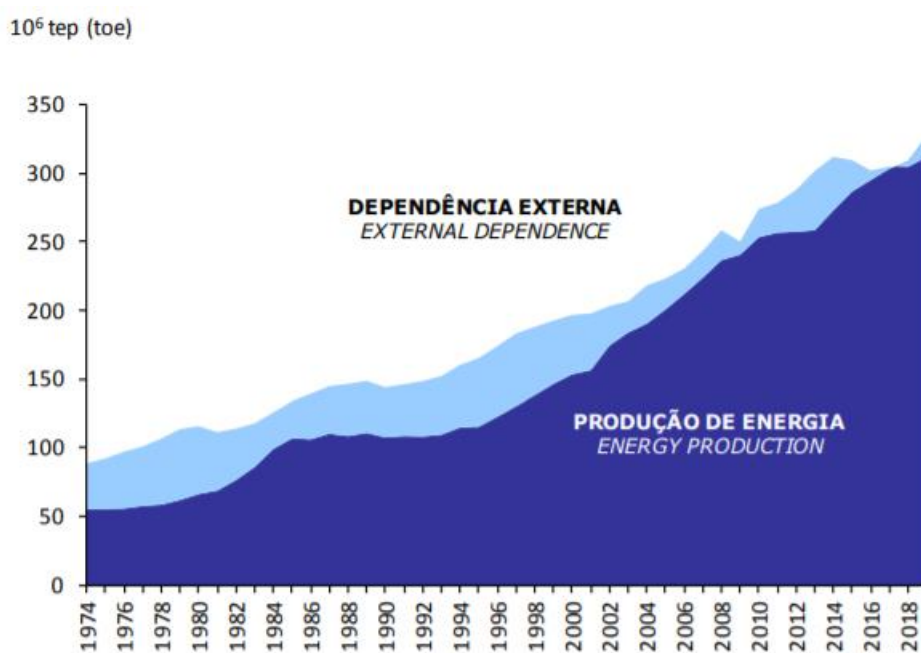


Figura 4 - Dependência Externa de Energia no Brasil entre 1974 e 2019 (BEN, 2020).

Os combustíveis fósseis representam a maior fonte de energia no mundo, representando, segundo dados do IEA (2020), 86% do total da matriz energética mundial. Os 14% restante são solar, eólica e geotérmica, que juntas correspondem a apenas 2%, biomassa 9,3% e hidráulica 2,5%.

No Brasil, como pode ser visualizado na figura 4, esse tipo de combustível representou, em 2019, mais de 50% da oferta interna de energia (BEN, 2020).

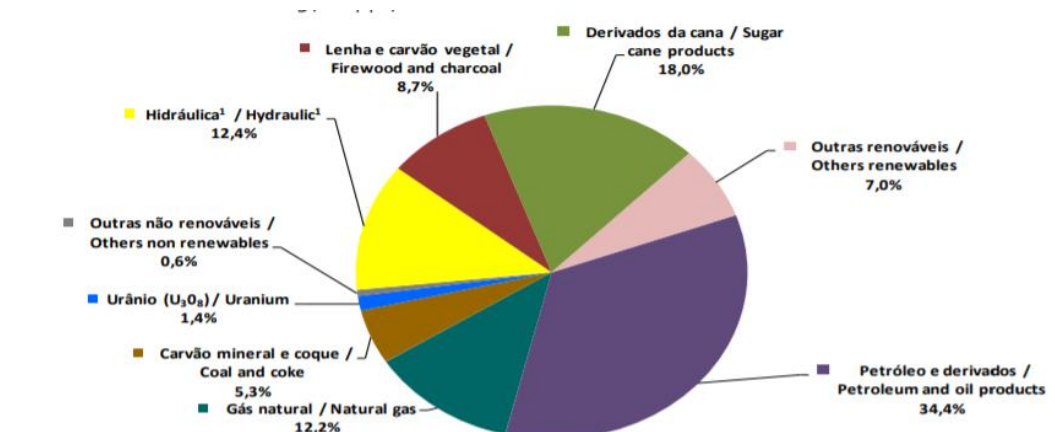


Figura 5 - Oferta Interna de Energia no Brasil em 2019 (BEN, 2020)

No entanto, o uso de combustíveis fósseis possui alguns reveses consideráveis. Primeiramente, são recursos limitados e, em segundo lugar, ocasionam fortes impactos sobre o meio ambiente, localmente e globalmente, e sobre a saúde humana. Alguns desses impactos são o aquecimento global, as chuvas ácidas, os smogs e alguns problemas de saúde pública. Dentre todos os problemas ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis como geradores de energia, o pior deles está relacionado à sua combustão, que geram gases nocivos ao ambiente e à saúde humano, como por exemplo o CO₂, que está associado ao alto índice de asmáticos e doenças respiratórias (Nakagawa *et al.*, 2016). Em particular, as cidades representam 70% das emissões totais de CO₂ causadas por humanos (Lu *et al.*, 2018). Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), 90% dos habitantes das áreas urbanas estão sujeitos a níveis de poluição ambiental que excedem os limites recomendados. No âmbito global, as consequências da queima de combustíveis fósseis causam emissão de gases do efeito estufa, tais como metano, dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio, que ocasiona mudanças da temperatura terrestre, favorecem o derretimento das calotas polares e o aumento do nível dos oceanos, gerando mudanças no clima e nas correntes marítimas.

Além da problemática abordada, fontes renováveis de energia apresentam algumas vantagens. Se comparadas aos combustíveis fósseis, as fontes renováveis de energia apresentam uma distribuição geográfica mais uniforme, apresentam impactos ambientais menores e estão menos sujeitas a flutuações de preços. Segundo Klass (2004), estima-se que o carbono de biomassa terrestre permanente do mundo (ou seja, a biomassa renovável, acima do solo, que poderia ser colhida e usada como recurso energético) é de aproximadamente 100 vezes o consumo anual total de energia do mundo, apesar de estar atualmente quarta maior fonte de energia

primária do mundo.

Com relação às fontes de energia renováveis, a biomassa tem alguns aspectos positivos, que justificam interesses e investimentos nela. Primeiramente, não depende de fatores externos intermitentes, como por exemplo ventos, marés e radiação solar. Dessa forma, pode-se obter uma produção constante de energia, a partir da biomassa. Em segundo lugar, o dióxido de carbono liberado nos processos de transformação da biomassa em energia foi sequestrado, pela fotossíntese, para formação da biomassa, por tanto se trata de um ciclo fechado do carbono, ou seja, não aumenta as emissões de gases poluentes (se a energia usada para transformar a mesma estiver obtida por fonte renovável) e, dessa forma, torna-se uma alternativa menos poluente. Além disso, a biomassa pode ser transformada em uma forma secundária de energia, que permite o seu armazenamento e transporte de forma similar aos combustíveis fósseis (Ptasinski *et al.*, 2016).

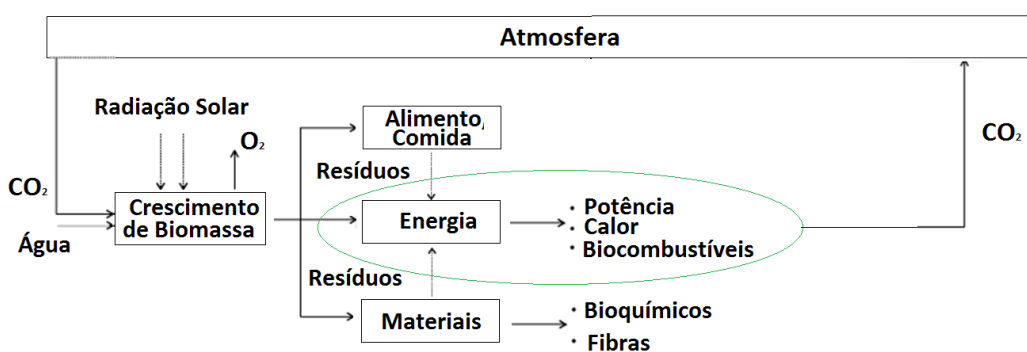


Figura 6 - Ciclo da Biomassa (adaptado de Ptasiński et al., 2016).

Para converter a biomassa em uma forma secundária de energia, com as características requeridas para geração, armazenamento e transporte de energia, são necessários processos de conversão de biomassa, que podem ser físico-químicos (extração mecânica e transesterificação), bioquímicos (fermentação e digestão anaeróbica) ou termoquímicos. Os processos termoquímicos são realizados em altas temperaturas (450 – 1200°C) com degradação térmica. Esses processos de conversão são os mais comumente utilizados para conversão de biomassa em produtos úteis. Eles são divididos em três com relação à quantidade de oxigênio envolvida na degradação térmica: a combustão da biomassa, onde há excesso de agente oxidante, ratificando a oxidação total da biomassa; a gaseificação, onde há a oxidação parcial da biomassa; e a pirólise, onde ocorre degradação térmica da biomassa em ausência de agente oxidante (Ptasiński *et al.*, 2016). Como mostra a

figura abaixo, o principal produto de interesse da combustão é a geração de calor, enquanto da gaseificação é o syngas e da pirólise, bio-óleo.

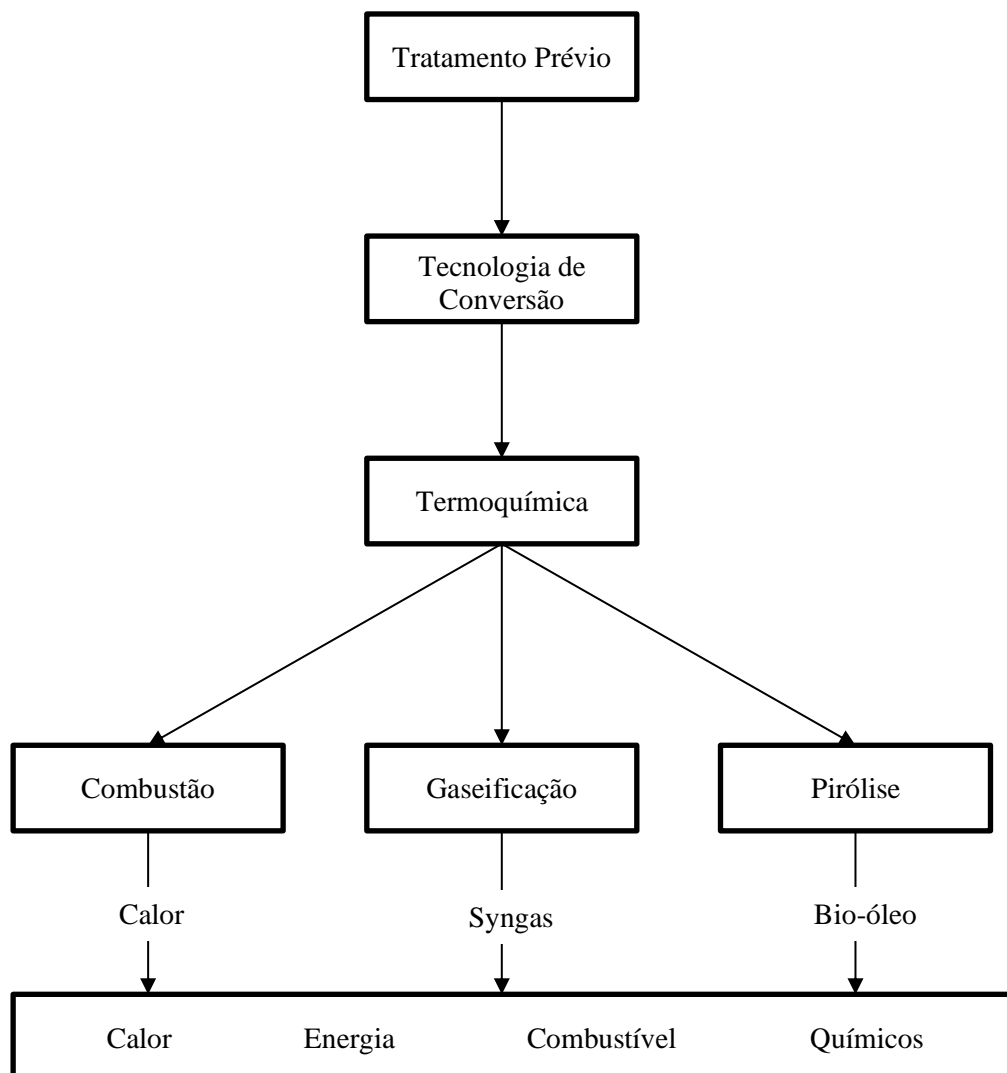


Figura 7 - Processos de conversão de biomassa (adaptado de Ptasiński et al., 2016).

Dentre estes, o presente trabalho se propõe a estudar a gaseificação uma vez que este processo tem se apresentado mais eficiente e econômico para conversão de biomassa em energia (De Lasa *et al.*, 2011). Conforme mostrado na figura 6, a gaseificação pode gerar calor e potência a partir da combustão dos produtos gerados, ou, se empregada em processos de síntese, pode produzir-se combustíveis com alto valor agregado, como o etanol, metanol e Dimetiléter (DME), ou produtos químicos como amônia, aldeídos, álcoois.

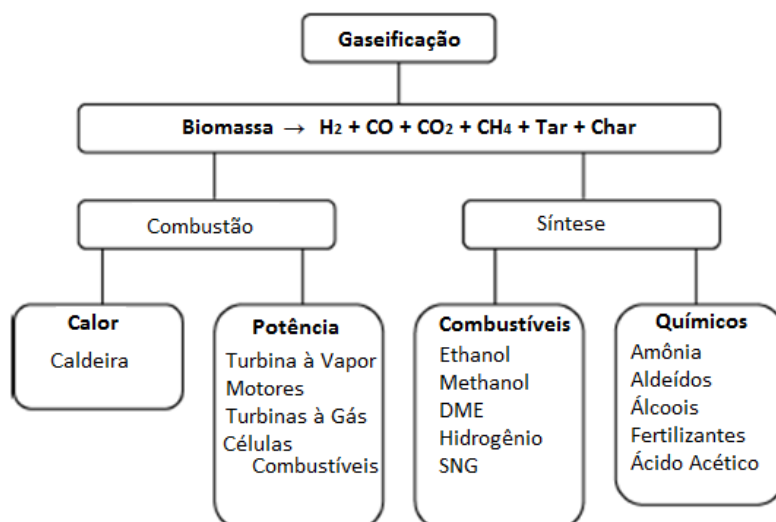


Figura 8 - Possíveis aplicações para os produtos gerados na gaseificação (adaptado de Ptasiński (2016)).

1.2. Objetivos

O objetivo do presente trabalho é desenvolver uma ferramenta de modelagem no software MATLAB retornando as composições de saída do gás de síntese, em função das condições operacionais da gaseificação, ou seja, temperatura de gaseificação, razão ar combustível, razão de nitrogênio no ar e umidade da biomassa. Com essa ferramenta, será possível:

- Comparar o impacto da modelagem considerando tanto do modelo estequiométrico (baseado no conhecimento das constantes de equilíbrio) como não estequiométrico (minimização da energia livre de Gibbs) na composição do gás de síntese;
- Quantificar o impacto na composição do gás de síntese e nas eficiências energéticas e exergéticas, em função de alguns fatores do processo de gaseificação como temperatura, composição e umidade relativa da biomassa, razão ar-combustível e enriquecimento do oxigênio no ar usado como agente de gaseificação.

1.3. Atividades realizadas e organização da dissertação

No presente trabalho, foram desenvolvidas rotinas de cálculo simulando a gaseificação de biomassa para modelos baseado no equilíbrio termodinâmico e por minimização da energia livre de Gibbs. O software utilizado foi o MATLAB devido a alguns fatores dentre eles a simplicidade da linguagem, a disponibilidade de

adquiri-lo, uma vez que a PUC-Rio o oferece para os seus alunos e a presença de recursos necessários para uma modelagem matemática simples. Assim, a fim de avaliar os efeitos desses parâmetros, foi feita uma análise paramétrica, de cada uma das variáveis acima mencionadas. A otimização foi feita então para maximizar a eficiência energética, exergética e a razão H_2/CO , podendo-se observar como os fatores afetam em cada uma dessas respostas. Modelos matemáticos simples que permitem a previsão das perturbações do sistema e suas consequências nas eficiências energéticas, exergéticas e razão de H_2/CO foi obtido por análise de misturas.

Nos capítulos seguintes são apresentadas as referências teóricas bem como o processo desenvolvido ao longo da dissertação.

No capítulo 2, são apresentados os conceitos relacionados à biomassa, sendo abordados mais especificamente os resíduos sólidos urbanos e o bagaço da cana, e ao processo de gaseificação, juntamente com uma análise teórica do efeito de alguns parâmetros nas conversões globais. Além disso, são conceituadas as modelagens matemáticas termodinâmicas, cinética, CFD e Redes Neurais Artificiais, com suas aplicações caso a caso.

No capítulo 3, são apresentados os desenvolvimentos matemáticos teóricos para os modelos termodinâmicos por energia livre de Gibbs e por estequiometria. Há uma breve apresentação dos conceitos de energia e exergia, bem como suas modelagens matemáticas.

No capítulo 4 são apresentadas as metodologias desenvolvidas para modelagem matemática da gaseificação da biomassa, validação comparada com Zainal, 2001, Jarungthamachotte, 2007 e Ptasinski, 2010, as metodologias aplicadas para a avaliação paramétrica e para análise de planejamentos, além da aplicação para co-gaseificação de resíduos sólidos urbanos com bagaço da cana de açúcar, sendo condições definidas por Lewin, 2020.

Nos capítulos 5 são apresentados os resultados com as suas respectivas análises críticas com base no que se esperava teoricamente e com base no que é verificado experimentalmente pela literatura.

E, por fim, o capítulo 6 conclui a dissertação, relacionando os resultados encontrados com o conhecimento científico e, definindo o modelo termodinâmico por energia livre de Gibbs como uma boa aproximação para fase de projeto.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Biomassa

2.1.1. Definição geral

Por definição, é chamado de biomassa um material orgânico não fossilizado e biodegradável originário de plantas, animais e microrganismos. Incluem-se também produtos, subprodutos e resíduos da agricultura, silvicultura e indústrias relacionadas, bem como as frações orgânicas não fossilizadas e biodegradáveis de resíduos industriais e municipais (Mckendry, 2002; UNFCCC, 2005). As biomassas são fontes de energia renováveis particularmente atraente devido à facilidade de armazenamento, à sua ampla disponibilidade (abundância de tipos de biomassa diferentes ao redor do mundo) e ao baixo custo (muitas delas serem consideradas como resíduos cujo descarte pode não representar custos insignificantes). Os diferentes tipos de biomassa podem ser classificados como (Ptasinski *et al.*, 2016):

- Resíduos (Resíduos Municipais (MW), também se utiliza o termo Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), Lodo de Esgoto (SS), esterco);
- Resíduos de processamento (resíduos de madeira, licor negro, bagaço, casca de arroz, resíduos de processamento de alimentos);
- Matérias primas colhidas localmente (resíduos agrícolas, resíduos florestais, culturas energéticas);
- Mercadoria comercializada internacionalmente (troncos, lascas de madeira, pellets de biomassa, biometano).

Vassilev *et al.* (2010) listou uma ampla gama de composições para uma grande quantidade de tipos de biomassa. A partir da análise destas, pode-se perceber que, na composição, os teores de carbono encontram-se na faixa de 40% a 100%, para o hidrogênio na faixa de 0% a 15%, e, no caso do oxigênio, na faixa de 0% a 60%.

Como recurso energético sustentável e renovável, a biomassa é constantemente produzida durante o ciclo do carbono, por meio do processo de fotossíntese, envolvendo captura de CO₂ por plantas e animais. A energia solar (1% da energia total disponível) que conduz o processo é armazenada nas ligações químicas dos componentes estruturais da biomassa. Se a biomassa é processada eficientemente quimicamente ou biologicamente, extrai-se a energia armazenada

nas ligações químicas e o produto subsequente é combinado com o oxigênio, produzindo CO₂ e água. O processo é cíclico, pois o CO₂ é então disponibilizado no ambiente, e então sequestrado novamente para produzir nova biomassa (McKendry, 2001; Mckendry, 2002). Assim, como o uso direto de biomassa não aumenta as emissões totais de CO₂ da Terra, seu uso é chamado de neutro em termos de emissão de gases de efeito estufa ou GEE (Basu, 2010).

O potencial do uso da biomassa para geração de energia renovável está associado a eficiência do processo de fotossíntese, que captura cerca de 4.000 EJ / ano na forma de energia em biomassa e alimentos. Devido aos diferentes métodos de estimativa de energia potencial de biomassa e aos diferentes tipos de biomassa, existem variações da estimativa de energia de biomassa potencial global. Assim, Fischer e Schrattenholzer estimaram o potencial de biomassa global de 91 a 675 EJ / ano para os anos de 1990 a 2060. A biomassa estudada incluí resíduos agrícolas e florestais, cultivos energéticos e resíduos animais e municipais. Por outro lado, Hoogwijk estimou um potencial de 33 a 1135 EJ / ano para biomassas incluindo culturas energéticas em terras marginais e degradadas, resíduos agrícolas e florestais, estrume animal e resíduos orgânicos. Por fim, Parikka estimou o potencial energético mundial total a partir da biomassa em uma base sustentável em 104 EJ / ano, dos quais biomassa lenhosa, culturas energéticas e palha constituíram 40,1%, 36% e 16,6%, respectivamente (Ptasinski *et al.*, 2016).

Entre as diferentes biomassas, o bagaço da cana e os resíduos sólidos urbanos são fontes de geração de energia renovável produzidos em grandes volumes e com capacidade para suprir grandes demandas de energia e podem compor de forma bastante expressiva a matriz energética nacional e global, além de tratar a problemática dos resíduos sejam industriais sejam urbanos. Apesar desses benefícios, por se tratar de materiais com baixas densidades energéticas, o aproveitamento em sua forma primária é evitado, sendo necessários processos para a conversão da biomassa em uma forma secundária.

2.1.2. Bagaço

Um resíduo agroindustrial produzido em quantidade do Brasil é o bagaço da cana de açúcar. É a parte sólida da fibra da cana de açúcar restante do processo de extração do caldo de cana de açúcar, segunda maior commodity produzida em

escala global, sendo sua safra de 2016 de aproximadamente 1,9 bilhões de toneladas, principalmente em países como Brasil, Índia, China, Tailândia e Paquistão (Food and Agriculture Organization of United Nation, 2018). Segundo a União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA, 2021), o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, respondendo por aproximadamente 20% da produção global e mais de 40% das exportações mundiais. Durante a safra mais recente, correspondente a 2019/2020, a produção nacional de açúcar atingiu 642,676 milhões de toneladas.

Este é, em sua maior parte, queimado em sistemas de cogeração para produção de calor e eletricidade. No entanto, esse método resulta em baixas eficiências. Esse resíduo tem também diversos usos como a produção de celulose, papel e produtos químicos e metabolitos à base de fermentação, tais como álcool e alcaloides, cogumelos, animais enriquecidos com proteínas na alimentação ("proteína de célula única") e enzimas (Motta *et al.*, 2018). Comparado com outros resíduos agroindustriais, o bagaço tem baixo teor de cinzas, ficando numa faixa de 2 a 4%, em base seca, enquanto outros resíduos como a casca de arroz e a palha de trigo apresentam 17,5% e 11,0%, na mesma base. Assim, a gaseificação torna-se uma alternativa a ser estudada para produção de energia a partir do bagaço (Ahmed *et al.*, 2012).

2.1.3. Resíduos Sólidos Urbanos

No mundo são produzidos em torno de 2 bilhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) por ano, o que os tornam um problema ambiental à medida que há um aumento da sua geração por capita simultaneamente a um crescimento da população. Eles são os mais produzidos mundialmente, necessitando de uma gestão ambiental saudável. Trata-se de uma biomassa de difícil modelagem, uma vez que sua composição é muito variável, já que está diretamente associada à cultura local de geração e descarte, às formas de consumo e à sazonalidade. Além disso, faz-se necessário um tratamento específico para remoção de plástico e vidro, o que pode encarecer todo o processo. Apesar dessa complexidade, a comunidade científica global se interessa no aproveitamento energético desse resíduo. Dessa forma, a estratégia de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos (ISWM) da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos inclui várias soluções para

alcançar menores impactos ambientais e sociais. Esta alternativa promove a redução da geração de resíduos, a recuperação de materiais, a reciclagem, a recuperação de energia e como última opção, os aterros (Sikarwar *et al.*, 2013). Além disso, torna-se uma questão de saúde pública, uma vez que há em torno de 2 bilhões de pessoas sem acesso a coletas desses tipos de resíduos (Global Waste Management Outlook Summary for Decision-Makers, 2016).

No Brasil, segundo o Panorama de Resíduos Sólidos de 2017, feito pela ABRELPE (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais), entre 2010 e 2019, a geração de RSU no Brasil registrou considerável incremento, passando de 67 milhões para 79 milhões de tonelada por ano. A quantidade de resíduos coletados cresceu em todas as regiões do país e, em uma década, passou de cerca de 59 milhões de toneladas em 2010 para 72,7 milhões de toneladas e, no mesmo período, a cobertura de coleta passou de 88% para 92%. No Brasil, a maior parte dos RSU coletados segue para disposição em aterros sanitários, tendo registrado um aumento de 10 milhões de toneladas em uma década, passando de 33 milhões de toneladas por ano para 43 milhões de toneladas. Por outro lado, a quantidade de resíduos que segue para unidades inadequadas (lixões e aterros controlados) também cresceu, passando de 25 milhões de toneladas por ano para pouco mais 29 milhões de toneladas por ano (Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil, 2020).

A incineração dos resíduos sólidos urbanos com geração de energia é uma alternativa utilizada em muitos países, no entanto, há uma alta emissão de poluentes. Outro aspecto importante é o teor de umidade. Em resumo, resíduos úmidos geram pouca energia ou podem mesmo reduzir o rendimento ao serem incinerados, uma vez que é requerida energia para evaporar água. Dessa forma, a sua incineração passa a ser um processo menos benéfico, havendo a necessidade da procura por novas soluções para essa questão que sejam mais eficientes energeticamente (Santos *et al.*, 2012). A gaseificação de biomassa tem um alto potencial para aplicação no processamento de resíduos em comparação com outras técnicas existentes, como aterro, incineração, por exemplo, porque pode aceitar uma ampla variedade de insumos e vários produtos úteis podem ser produzidos.

2.2. Processos de Conversão de Biomassa

A biomassa é uma fonte de geração de energia sustentável, mas, no entanto, há alguns empecilhos para a sua utilização em sua forma primária, devido a sua baixa densidade mássica e energética, tornando o seu manuseio, transporte e armazenamento nesse estado de baixo interesse econômico. Assim, são necessários processos para contornar essa dificuldade. (Baruah *et al.*, 2014). As três formas principais de conversão de energia de biomassa em biocombustíveis e bioenergia são processos de conversões físico-química, bioquímica e termoquímica.

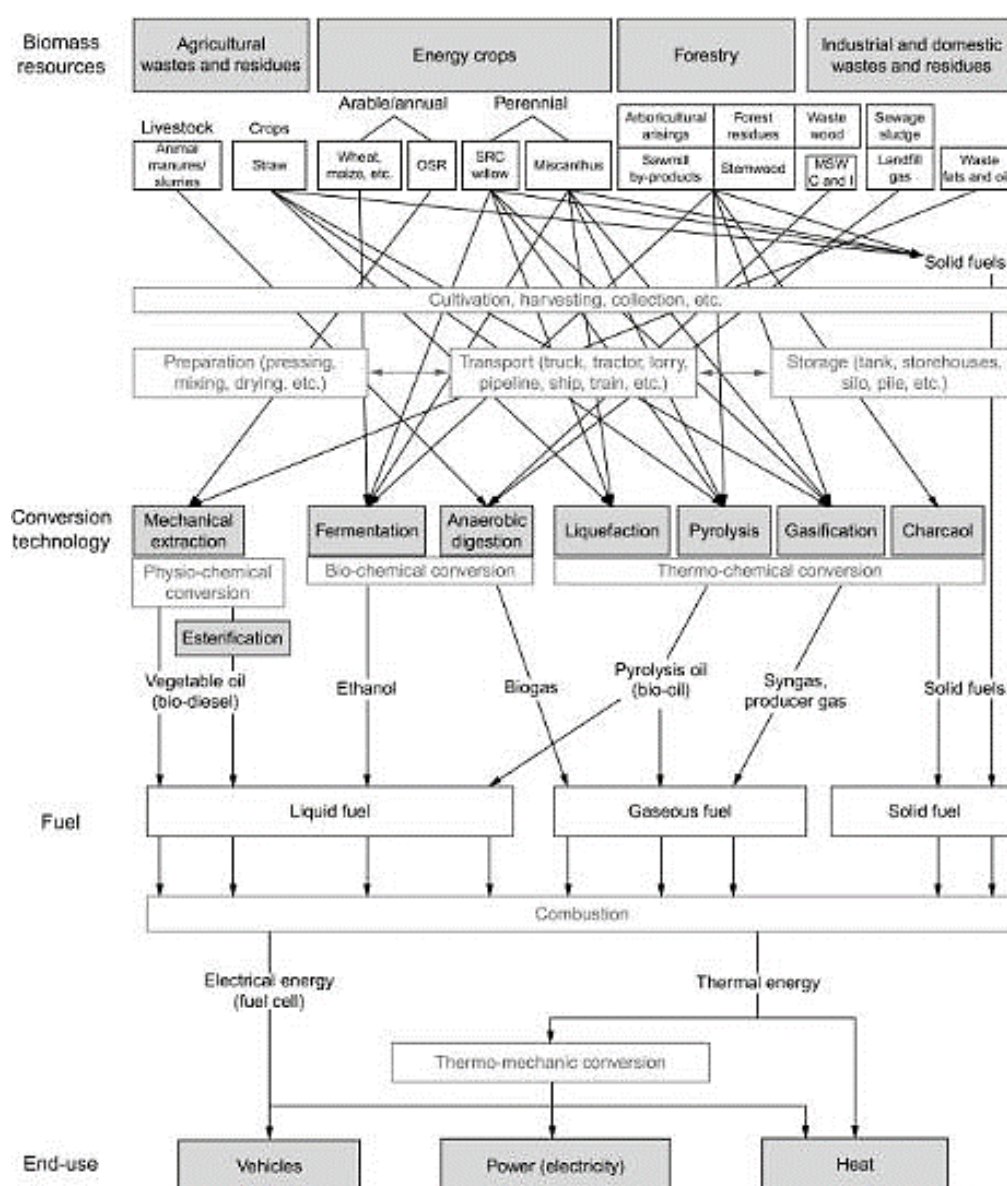


Figura 9 - Rotas de conversão de biomassa (Fonte: Greenhouse Gases Balance of Bioenergy Systems, 2018)

Os métodos de conversão físico-químicas mais comuns são a extração de óleo vegetal e a transesterificação de triglicerídeos de ácidos graxos presentes em óleos vegetais e gorduras animais por álcoois para obter biodiesel. As conversões bioquímicas transformam a biomassa, especificamente alguns componentes selecionados de matérias-primas, em combustíveis líquidos ou gasosos por fermentação ou digestão anaeróbica. Essa rota é especialmente conveniente para biomassas com alto teor de umidade.

Na fermentação, a biomassa é reduzida a partículas menores e, por meio de ação enzimática, transformada em açúcares. Em seguida, estes são fermentados para a formação de etanol, por meio de leveduras. Esse produto é então destilado. Em função desse processo, são utilizadas biomassas ricas em açúcares, como por exemplo, cana-de-açúcar, beterraba, sogro sacarino, cereais com grande teor de amido. Alternativamente, biomassas lignocelulósicas, como o bagaço, madeira e culturas energéticas como a cana energia e o capim elefante, tem a hemicelulose e a celulose hidrolisadas por ácidos ou bases ou por ação enzimática, formando açúcares. Essas partículas, por meio de leveduras, são fermentadas, gerando o etanol. Esse processo tem possibilidade de reaproveitamento de resíduos, como por exemplo a queima em caldeiras de grelhas, no caso do bagaço ou a utilização para ração animal, como no caso do milho (Leite, 2014).

A digestão anaeróbica leva à produção de combustível gasoso contendo principalmente metano, chamado biogás. Essa conversão do material orgânico em produtos gasosos, ocorre por bactérias anaeróbicas. O gás resultante é uma mistura úmida de metano, dióxido de carbono e gás sulfídrico, que pode ser usado diretamente em motores. No entanto, devido ao seu poder calorífico baixo, outra alternativa é a purificação do metano, atingindo poder calorífico comparável ao do gás natural (Leite, 2014).

As tecnologias de conversão termoquímica incluem combustão, gaseificação e pirólise para obter calor, combustíveis gasosos e combustíveis sólidos, líquidos e gasosos, respectivamente. Além disso, os combustíveis líquidos e gasosos são mais interessantes devido à sua facilidade de manuseio e operações, e suas aplicações como combustíveis de transporte. Algumas comparações entre a pirólise, combustão e a gaseificação são mostradas abaixo.

Tabela 1 - Comparação entre Combustão, Gaseificação e Pirólise (Fonte: Greenhouse Gases Balance of Bioenergy Systems, 2018).

	Combustão	Gaseificação	Pirólise
Agente oxidante	Oxigênio em excesso	Oxigênio abaixo da estequiometria ou vapor	Ausência de oxigênio ou de vapor
Temperatura (°C)	800 - 1200	800 - 1200	350 - 600
Principais produtos	Calor	Calor e gás combustível	Calor, sólido, líquido e gás combustíveis
Principais componentes do gás	CO ₂ e H ₂ O	CO e H ₂	CO e H ₂

Pode-se perceber a preferências por processos de conversão termoquímicos, que diferem principalmente devido à quantidade de agente gaseificante, onde na pirólise há a degradação sem agente oxidante, na combustão com agente oxidante em excesso e na gaseificação com agente oxidante abaixo do estequiométrico. As tecnologias de conversão termoquímica possuem certas vantagens em relação às tecnologias de conversão físico-química e bioquímica, como a diversidade de matéria-prima (resíduos agrícolas, resíduos florestais, subprodutos não fermentáveis de biorefinarias, subprodutos da indústria alimentícia, subprodutos de instalações de bioprocessamento e até resíduos orgânicos) e de produtos finais obtidos.

2.2.1. Pirólise

A pirólise é uma forma de degradação termoquímica que ocorre ao se aplicar calor a uma substância ou material na ausência de um agente oxidante (ar ou vapor). Assim, é necessária uma fonte de energia externa para fornecer calor, uma vez que é um processo endotérmico, com temperaturas próximas a 500°C (Lora *et al.*, 2012).

O condensado forma um combustível líquido, solúvel em água, chamado bio-óleo. Esse produto da pirólise rápida possui um alto teor de ácidos, de alcatrão e de umidade (10 a 20%) além de possuir na sua composição metais alcalinos. Alcatrão foi definido como uma mistura complexa de hidrocarbonetos condensáveis que, por suas características físicas e químicas, não são admissíveis em aplicações diretas em máquinas térmicas. O bio-óleo líquido é mais facilmente

transportado, no entanto, tem alta corrosividade o que dificulta o armazenamento a longo prazo, e limita a sua utilização sem tratamento para aplicações mais exigentes, como o uso em motores e turbinas (Leite, 2014). A fração sólida (*biochar*) consiste basicamente em carbono e de cinzas que podem ser utilizados como combustível, na fabricação de carvão ativado ou na remediação do solo. A fração gasosa minoritária é também combustível, sendo composta por H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e outros hidrocarbonetos (Lora *et al.*, 2012).

As características dos produtos da pirólise em termos de quantidade e qualidade dependem das condições de operação: temperatura, granulometria do material, velocidade ou taxa de aquecimento, tempo de residência, fluxo do fluido trabalhado e as características próprias da biomassa (Lora *et al.*, 2012; Leite, 2014). Dessa forma, a pirólise recebe diferentes denominações como indicado na tabela 2 abaixo (Lora *et al.*, 2012).

Tabela 2 - Características das tecnologias de pirólise (Nogueira, 2003).

	Tempo de Residência	Taxa de Aquecimento	Temperatura Máxima (°C)	Produto Principal
Carbonização	Horas - dias	Muito Pequena	400	Carvão
Convencional	5 - 30 min	Pequena	600	Gás e Líquido
Rápida	0.5 - 5 s	Intermediária	650	Gás e Líquido
Flash	< 1 s	Alta	<650	Gás e Líquido
Ultrarrápida	< 0.5 s	Muito Alta	1000	Gás e Líquido
À vácuo	2 - 30 s	Intermediária	400	Gás e Líquido

A variável que possui maior efeito nesse processo é o taxa de aquecimento (Zabaniotou *et al.*, 2008). Os principais produtos podem ser líquidos como o bio-óleo, no caso da pirólise rápida, ou sólidos como o carvão vegetal, no caso da pirólise lenta e gases.

Além disso, a pirólise é uma tecnologia menos madura e, por isso, há menos fabricantes de reatores de pirólise e um pequeno número de projetos de demonstração, o que dificulta a sua aplicação e seu funcionamento a longo prazo (Lora *et al.*, 2012). Por conta dessas dificuldades, normalmente são preferíveis processos de conversão alternativos, como a gaseificação e a combustão.

2.2.2. Combustão

A combustão de biomassa é a mais simples tecnologia de conversão termoquímica que ocorre na presença de ar. Este processo consiste em reações heterogêneas e homogêneas consecutivas. A combustão de biomassa depende essencialmente do tamanho das partículas e das propriedades da matéria-prima, temperatura e atmosfera de combustão (Basu, 2010). Esse processo é largamente utilizado no país para geração de vapor e de energia elétrica nas usinas de açúcar e de álcool e na indústria do papel e da celulose. No entanto, apesar da maturidade tecnológica, os rendimentos de ciclo Rankine de baixa pressão, com 21 bar ou inferiores, são baixos, em torno de 20% (Leite, 2014).

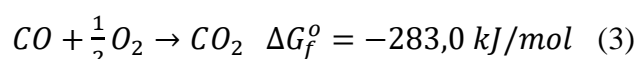
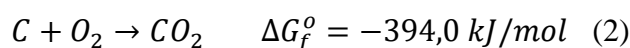
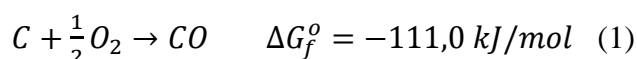
Além desse viés, para a combustão completa de combustíveis sólidos, o excesso de ar é necessário e altas temperaturas de combustão, que geram mais NO_x e outras emissões, em comparação com a combustão de produtos por gaseificação. Enquanto as emissões de CO_2 , SO_2 e NO_x são de 0,77, 0,68 e 0,61 kg/GWh, respectivamente, para a combustão, para a gaseificação são de 0,68, 0,045 e 0,082, respectivamente (Basu, 2010).

Com relação ao enxofre, a maior parte da biomassa contém pouco ou nenhum enxofre. Biomassa derivada, como resíduos sólidos urbanos (RSU) ou lodo de esgoto contém enxofre, o que requer cálcio para a sua captura. Em sistemas de combustão, o enxofre no combustível aparece como SO_2 , o que é relativamente difícil de remover do gás de combustão sem adicionar um sorvente externo (Basu, 2010).

2.2.3. Gaseificação

A gaseificação de biomassa é uma conversão termoquímica em um ambiente de redução, produzindo gás de síntese, uma mistura composta principalmente de monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2), metano (CH_4) e outros hidrocarbonetos. Nesse processo, a biomassa é submetida a temperaturas elevadas, da ordem de 850 °C para gaseificadores de leito fluidizado e 1300 °C para gaseificadores de escoamento por arrasto, ou “fluxo de arraste”, em condições de oxigênio sub-estequiométricas e com baixos tempos de residência, fatores necessários para garantir a oxidação parcial da biomassa (Leite, 2014).

A conversão termoquímica da biomassa em gás de síntese é uma rota atraente para extrair o oxigênio das estruturas de carboidratos para produzir compostos intermediários com um carbono, C₁ (CO e CH₄), que podem formar em hidrocarbonetos por catálise ou fermentação. A gaseificação de biomassa reduz a razão carbono/hidrogênio levando ao aumento do poder calorífico, devido ao aumento da fração de H₂ (Sikarwar *et al.*, 2016). Analisando as principais reações de gaseificação, pode-se perceber o mencionado argumento químico para o sucesso da gaseificação com processo de geração da energia.



A partir da análise das energias livres de Gibbs das reações (1), (2) e (3), pode-se perceber que, fornecendo um calor de 111,0 kJ/mol, o que simboliza cerca de 28% do poder calorífico da biomassa, representado pela equação (2), o gás resultante do processo de gaseificação (CO), representado pela equação (3), ainda teria cerca de ainda 72% do poder calorífico inicial da biomassa, o que por si só já justificaria, quimicamente, a eficácia deste processo. Além disso, em processos reais, as reações envolvendo o hidrogênio também são consideradas, o que aumenta ainda mais sua eficiência. Cerca de 75 a 78% da energia original é armazenada no gás de síntese mencionado (Leite, 2014).

Além disso, é importante notar que, em um processo típico de gaseificação, 93 a 96% do enxofre aparece como H₂S com o restante como COS (Higman *et al.*, 2008). Em uma planta de gaseificação, pode-se extrair o H₂S como enxofre elementar, adicionando assim um valioso subproduto, por ser tratar de um uso importante na agricultura, como um excelente fertilizante (Basu, 2010).

As condições operacionais de gaseificação, que são a razão de equivalência (ER), a temperatura e a razão de aquecimento, o tipo de agente de gaseificação, a pressão, o tempo de residência, as propriedades da alimentação e catalisadores, afetam significativamente a quantidade de gás, alcatrão e carvão produzidos, de modo que a seleção do gaseificador ideal e sua estratégia de controle é fundamental para alcançar uma produção de energia eficiente e limpa.

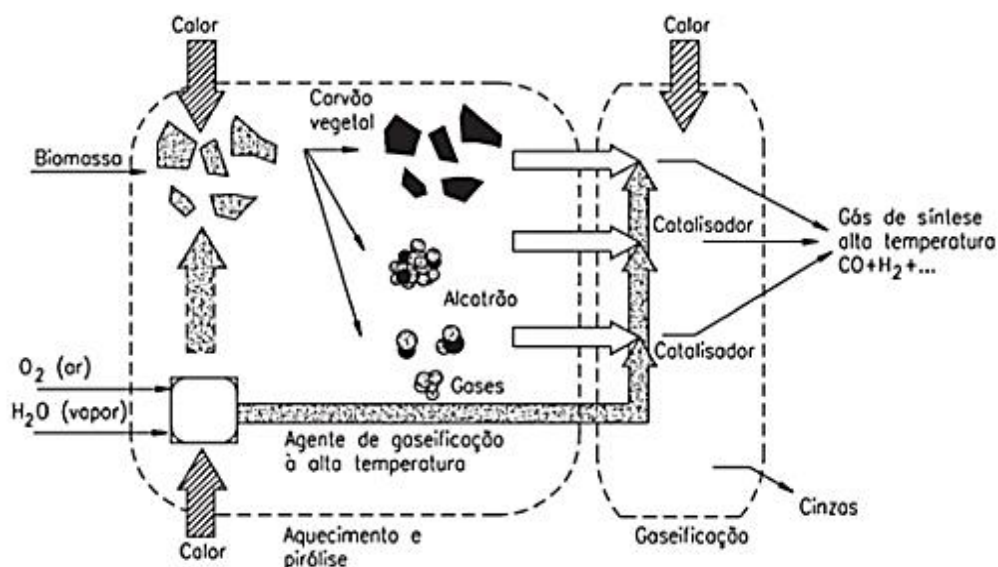


Figura 10 - Caminhos potenciais para gaseificação (Fonte: Lora et al., 2012).

Como resultado, as misturas de syngas podem ser alimentadas em motores de combustão interna ou em turbinas, após serem limpas de possível contaminante e passarem por processos que tornam suas características compatíveis às necessidades da aplicação. Contaminantes de biomassa e hidrocarbonetos pesados podem, em princípio, ser removidos preventivamente antes do processo de combustão final, coletados como alcatrão (*tar*) ou carvão (*char*). O alcatrão é formado por compostos aromáticos, que podem causar sérios problemas operacionais, como os depósitos nos equipamentos devido à condensação e a desativação dos catalizadores (Quitete *et. al.*, 2014). Já o carvão é um produto comercial, podendo ser usado por exemplo como aditivo para fábricas de cimento ou como uma emenda do solo, o que justifica a otimização de sua produção atrelada a maximização da produção de syngas e a minimização da produção de alcatrão (Kumar *et al.*, 2009). Por outro lado, o material inerte se torna cinza (*ash*), que pode ser usado em fornos de cimento ou na fabricação de painéis de parede leves e de tijolos com propriedades especiais. A presença de partículas finas no gás de síntese (syngas) é geralmente eliminada através de ciclones ou água ou óleo purificadores.

As principais etapas envolvidas no processo de gaseificação podem ser categorizadas como processamento a montante (Processo Upstream), processo de gaseificação e processamento a jusante (Processo Downstream), como mostrado na figura 7 (Kumar *et al.*, 2009).

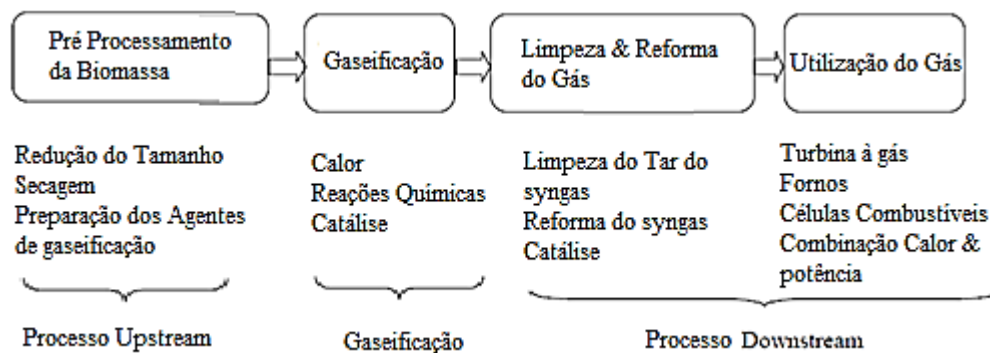


Figura 11 - Processos envolvendo a gaseificação de biomassa (adaptado de Kumar et al. 2009).

A gaseificação é um processo amplamente aplicado para reduzir o impacto ambiental do carvão. Porém, gaseificação de biomassa difere da gaseificação de carvão. Como a biomassa é mais reativa e tem maior conteúdo volátil do que o carvão, a gaseificação da biomassa ocorre a uma temperatura mais baixa (800-1200 °C) do que a do carvão (1200-1600 °C). Temperatura mais baixa reduz as perdas de calor, emissões e problemas com os materiais (metalúrgicos, principalmente) associados a altas temperaturas (Minchener, 2004). A biomassa também possui baixo teor de enxofre, o que resulta em emissões reduzidas de SO_x. Mas os altos teores de álcalis na biomassa, como sódio e potássio, causam problemas de escorificação e incrustação no equipamento de gaseificação.

A gaseificação tem muitas vantagens sobre a combustão. Pode usar matérias-primas de baixo custo e convertê-las não apenas em eletricidade, mas também em combustíveis para transporte (Baruah *et al.*, 2014). Além disso, tem emissões mais baixas e é mais eficiente: o maior custo de capital da gaseificação é compensado pela sua maior eficiência. Além disso, se o calor do processo de gaseificação e da geração elétrica for recuperado, eficiências de 60% a mais de 90% podem ser alcançadas. A principal desvantagem é o alto custo associado à limpeza dos alcatrões e contaminantes indesejáveis como compostos alcalinos. Dessa forma, vê-se na gaseificação um processo para conversão de biomassa mais vantajoso, porém que exige maiores estudos e aplicações para atingir a maturidade necessária para uso industrial eficiente.

2.3. Tecnologia de Gaseificação

O processo de gaseificação em si vai muito além do que apenas a gaseificação no gaseificador, como representado no fluxograma abaixo.

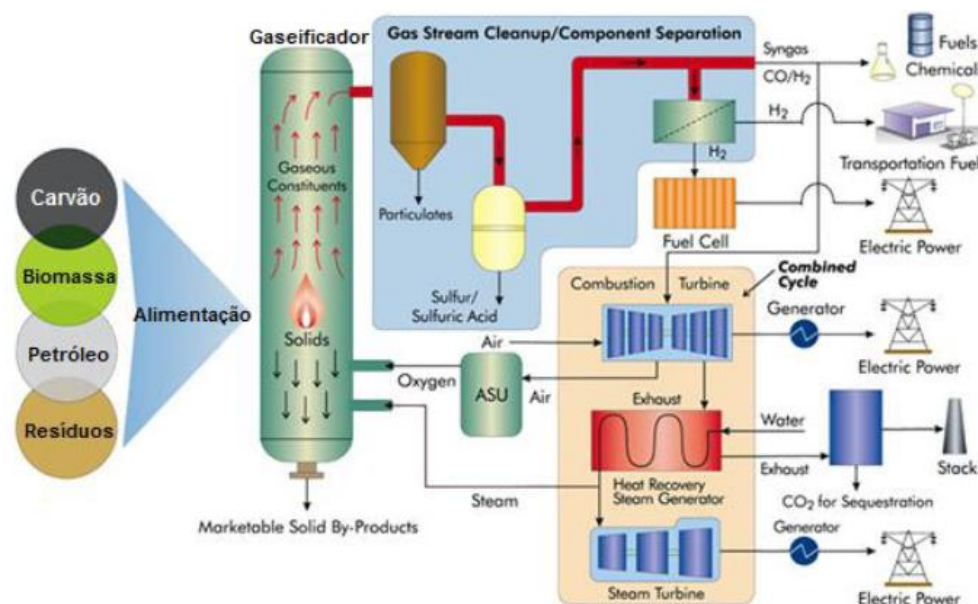


Figura 12 - Fluxograma do Processo de Gaseificação (Coral et al., 2009).

Como são diferentes tipos de gaseificadores e diferentes aplicações dos produtos da gaseificação, são necessários processos de tratamento prévio da biomassa, que são conhecidos como processos *upstream*, ou a montante, e processos para purificação e separação dos produtos gerados, conhecidos como processos *downstream*, ou à jusante. Nessa seção, serão abordados todos os processos envolvidos nessa tecnologia.

2.3.1. Processos *Upstream* (ou a Montante, ou pré-tratamento)

Como a eficiência do processo de gaseificação depende do condicionamento da matéria prima, o pré-tratamento da biomassa é uma etapa importante de processo. Após a biomassa ser recolhida, ela deve ser armazenada de forma a evitar as mudanças nas características principais da matéria-prima e permitir uma perda natural da umidade da biomassa (Coral et al., 2009). O tipo de gaseificador influencia diretamente nas características da biomassa na alimentação já que este determina suas especificações. No geral, os gaseificadores requerem umidade

inferior a 20%, o que exige um processo de secagem como pré-tratamento. Para tanto, considera-se a sua estocagem em estufas, que permitam a perda natural de umidade.

Os gaseificadores possuem especificações de tamanhos de grão, podendo variar de 100 μm até 50 mm. Assim, é necessário realizar a moagem seguida do peneiramento, para que apenas amostras com granulometria desejada participem do processo. Grãos maiores são separados sob pena de entupir o gaseificador e passam novamente pelo processo de moagem.

2.3.1.1. Redução do Tamanho

Este procedimento garante a forma e o tamanho adequado das partículas que serão alimentadas ao gaseificador. Partículas maiores podem formar pontes que impedem a alimentação de se mover para baixo, enquanto partículas menores tendem a obstruir a vazão de ar disponível, levando a uma alta queda de pressão e ao subsequente desligamento do gaseificador (McKendry *et al.*, 2002).

Ly *et al.* (1997) e Rapangna e Latif (1997) relataram que a gaseificação de pequenas partículas de biomassa resultou em baixo teor de alcatrão e altos rendimentos de gás (maior teor de H_2 , CH_4 , CO , C_2H_4 e menor concentração de CO_2) e alto conteúdo energético. Essas melhorias no rendimento se explicam uma vez que partículas menores têm área de superfície e porosidade maiores, para uma dada massa, o que aumenta as taxas de transferência de calor e a remoção de produtos de gaseificação das superfícies sólidas. No entanto, os processos de redução de tamanho (por exemplo, moinho de martelo, picadores de facas ou trituradores de cuba) consomem energia, que depende de muitos fatores, incluindo o teor de umidade e tamanho inicial da biomassa, tamanho da tela e propriedades do equipamento de processamento.

Os dois dispositivos mais comuns para fragmentar a biomassa em tamanhos apropriados para a gaseificação são os picadores de faca e os moinhos de martelo. Picadores de faca são dispositivos rotativos de alta velocidade (até 1800 rpm) e são mais adequados para triturar madeira. A biomassa entra em uma cavidade em torno de um cilindro rotativo, onde as lâminas de corte presas ao cilindro e as lâminas estacionárias quebram a biomassa em pedaços menores. Cuidados devem ser tomados para remover qualquer metal que possa ser misturado com a madeira, pois

isso pode danificar severamente as facas; no entanto, este problema é geralmente limitado a resíduos de madeira residual e não é uma grande preocupação para matérias-primas dedicadas (Cummer e Brown, 2002).

Moinhos de martelos também são dispositivos rotativos. Em vez de ser cortada por lâminas, como em picadores, a biomassa é esmagada por grandes martelos de metal. À medida que a biomassa cai no moinho de martelos, peças maiores são esmagadas pelos martelos de fiação contra uma placa de impacto e depois pulverizadas entre os martelos e uma tela na parte inferior do moinho, como ilustrado na Fig. 13.

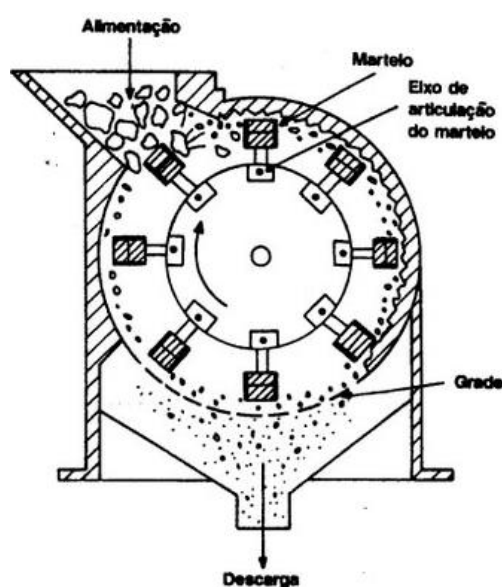


Figura 13 - Visão esquemática de um moinho de martelo (Figueira et al., 2004).

Moinhos de martelo são adequados para processar madeira, bem como culturas de energia herbácea, como capim elefante. Muitos moinhos de martelo podem triturar a biomassa pequena o suficiente para passar por uma peneira n° 30. Como moinhos de martelo operam melhor quando o tamanho inicial da matéria-prima é menor que 4 cm, um triturador auxiliar pode ser necessário para atender a esse requisito (Cummer e Brown, 2002).

2.3.1.2. Secagem

A maior parte dos gaseificadores atuam com matéria prima com teor de umidade na faixa de 10 a 20%. No entanto, dependendo da fonte, esse teor pode chegar a até 60% na biomassa. A fim de estar de acordo com as especificações do tipo de reator, por conta disso, muitas vezes é necessário um processo de secagem, anterior a entrada da biomassa no reator. A matéria prima úmida, se usada diretamente no gaseificador, pode entupir o sistema de alimentação sistema de alimentação. Além disso, a secagem aumenta o poder calorífico do gás. No caso de geração combinada de calor e eletricidade, a umidade da biomassa deve ser a mais baixa possível para aumentar a eficiência geral e diminuir o custo líquido da eletricidade (Cummer e Brown, 2002).

O processo de secagem exige um esforço energético relativamente grande, já que precisa de calor para evaporar a umidade presente na biomassa. No entanto, esse problema pode ser contornado direcionando o calor residual do processo de gasificação para os secadores. Fontes de calor de dentro de uma usina de biomassa incluem correntes intermediárias quentes, exaustão da turbina, exaustão do trocador de calor e combustão de subprodutos (Cummer e Brown, 2002).

Os gases de exaustão dos sistemas de secagem devem ser monitorados quanto a compostos orgânicos voláteis, que resultam da vaporização de componentes voláteis na biomassa ou da degradação térmica da biomassa no secador. Quando esses componentes voláteis são liberados, eles dão origem a uma pluma de fumaça levemente esfumada chamada “neblina azul”, que pode ser perigosa. Essas emissões são geralmente liberadas quando a temperatura da matéria-prima é maior que 100°C. Portanto, um esforço deve ser feito para evitar que a matéria-prima atinja essa temperatura. Equipamentos de limpeza, como ciclones e leitos de adsorção, podem ser necessários para filtrar o fluido antes de sua liberação do sistema de secagem (Cummer e Brown, 2002).

Outra área de preocupação para sistemas de secagem é o risco de incêndio e/ou explosão. Incêndios e explosões podem resultar da ignição de uma nuvem de pó de matéria-prima no secador ou da ignição de gases combustíveis liberados da matéria-prima durante a secagem. Para tanto, concentrações de oxigênio devem ser controladas a fim de manterem índices menores do que 10% (Cummer e Brown, 2002).

Muitos tipos de secadores estão disponíveis comercialmente; a seleção de um secador apropriado depende de vários fatores. O tamanho da partícula a ser seca, o tipo de combustível (seja lenhoso ou herbáceo) e a capacidade de secagem necessária do sistema são considerações importantes. Secadores de escaninhos perfurados, secadores de correias transportadoras e secadores rotativos em cascata têm sido usados para secar a biomassa (Cummer e Brown, 2002).

Terminado esse eventual processo de secagem, a matéria prima já pode ser alimentada ao reator, com uma taxa controlada. Dependendo da geometria do gaseificador, pode ser necessário um estágio de torrefação a fim de destruir a estrutura fibrosa da biomassa e aumentar seu poder calorífico (Lieuwen *et al.*, 2009).

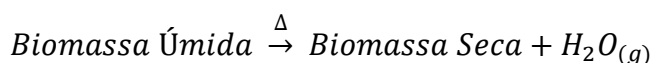
2.3.2. Processo de Gaseificação

Ao ser alimentada ao gaseificador, a biomassa sofre uma série de processos de conversão. Esses processos permitem separar diferentes zonas dentro do gaseificador, como a secagem, a pirólise, a combustão e a redução. A localização desses processos depende da geometria do gaseificador.

A composição do syngas produzido está intimamente relacionado à temperatura do gaseificador. Gaseificadores que operam à altas temperaturas (1200 – 1400°C) obtém principalmente CO, CO₂, H₂O e H₂, enquanto aqueles que operam à baixas temperaturas (800 – 1000 °C) obtém um gás com uma mistura de compostos, como CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄, oleofinas, benzeno, alcatrão e impurezas inorgânicas (Quitete e Souza, 2014).

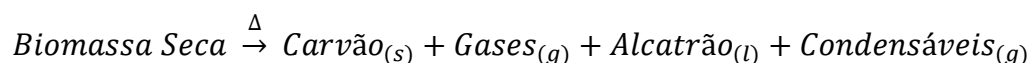
2.3.2.1. Zona de Secagem

Ao ser aquecida ao entrar no gaseificador, a primeira zona pela qual a biomassa passa é a zona de secagem. Nela, ocorre a eliminação da umidade da biomassa na forma de vapor. Trata-se de um processo endotérmico, que ocorre a pressão atmosférica em uma temperatura de até 150 °C (Quitete e Souza, 2014). A secagem ocorre com uma redução do teor de umidade da biomassa até atingir valores inferiores a 5% (Puig-Arnau *et al.*, 2010).



2.3.2.2. Zona de Pirólise

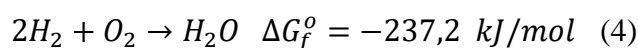
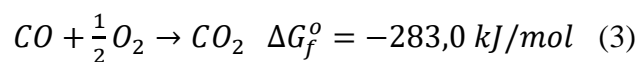
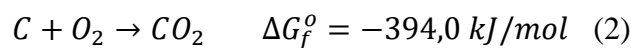
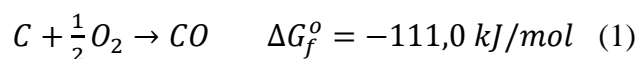
Após passar pela zona de secagem, inicia-se o processo de decomposição da biomassa por ação térmica, trata-se da zona de pirólise. Esse processo ocorre para temperaturas entre 200°C e 700 °C. Nele a biomassa é degradada na ausência de agente de oxidante, tratando-se de um processo endotérmico. Há a redução do material volátil, o que ocasiona a liberação de hidrocarbonetos gasosos e a redução da biomassa a carvão sólido, considerado de maneira simplificada equivalente a carbono puro. Os gases de hidrocarbonetos podem condensar a uma temperatura suficientemente baixa para gerar alcatrões (*tar*) líquidos (Puig-Arnavat *et al.*, 2010).



Seguido a zona de pirólise, pode-se apresentar as zonas de combustão (gaseificador de leito fixo do tipo concorrente) ou zona de redução (contracorrente), dependendo da geometria do gaseificador.

2.3.2.3. Zona de Combustão

Trata-se de um processo exotérmico, onde o carbono da biomassa pirolisada reage com o agente oxidante, formando CO₂. Nessa etapa, ocorrem várias reações exotérmicas, que são listadas a seguir (Castanheira, 2017):



O hidrogênio presente na biomassa também reage com oxigênio para formar água. A oxidação desses elementos libera uma grande quantidade de calor, que fornece energia para as reações endotérmicas descritas anteriormente. Se o oxigênio estiver em quantidades abaixo da estequiométrica, haverá oxidação parcial do carbono, formando CO.

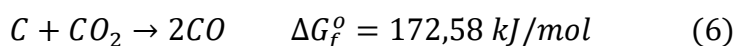
2.3.2.4. Zona de Redução

Na ausência (ou presença sub-estequiométrica) de oxigênio, várias reações de redução ocorrem na faixa de temperatura de 800 a 1000°C. Essas reações são principalmente endotérmicas, conforma a lista a seguir (Sikarwar, 2016):

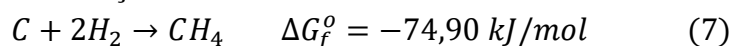
- Reação de Carbono-Vapor:



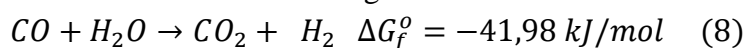
- Reação de Boudouard:



- Reação de Formação do Metano:

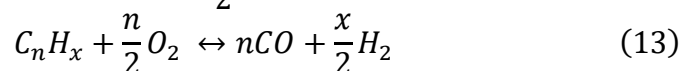
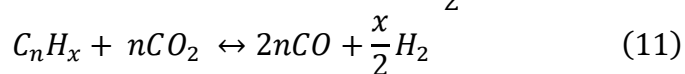
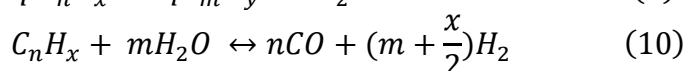
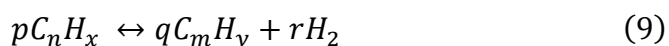


- Reação de Deslocamento de Gás / Água:



2.3.2.5. Formação de alcatrão

O alcatrão é um líquido espesso e viscoso contendo hidrocarbonetos aromáticos pesados e muitas vezes um alto conteúdo de metais pesados. Sua composição é complexa uma vez que é constituída de centenas de substâncias, dessa forma, segundo Lv (2007), para simplificar sua análise, o tar pode ser tratado como uma única espécie. Ele tem o potencial para causar problemas operacionais como depósitos nos equipamentos devido à condensação e desativação dos catalisadores, implicando uma degradação da qualidade do syngas e uma redução da eficiência da conversão. A concentração de alcatrão pode ser reduzido por craqueamento térmico, reforma a vapor, reforma a seco, formação de carbono e oxidação parcial como apresentado nas reações (9), (10), (11), (12) e (13), respectivamente (Sikarwar, 2016).

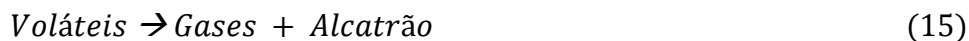
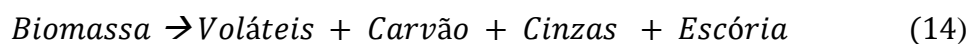


Na série de reações acima, C_nH_x representa o alcatrão, que é a combinação de numerosos compostos orgânicos e C_mH_y representa um hidrocarboneto mais leve comparado ao C_nH_x , ou seja, tem-se $m < n$

A formação de alcatrão está associada a alguns fatores, com a temperatura. Assim, quanto maior a temperatura, menor a concentração de alcatrão e mais complexos são os compostos, devido às reações de dimerização (700 – 800°C) ou de polimerização (850 – 900°C). Outros fatores que influenciam a natureza do alcatrão formado são a quantidade e tipo de agente oxidante, bem como o tipo do gaseificador. Por exemplo, gaseificadores de leito fixo contracorrente produzem compostos mais simples (fenóis, aldeídos e furfurais) porém em grandes quantidades (200 – 100 g/Nm³), enquanto reatores concorrentes produzem menores quantidades (0,1 – 1,2 g/Nm³), porém compostos complexos (naftaleno, pireno e fanantreno) (Quitete e Souza, 2014).

2.3.2.6. Subprodutos Sólidos da Gaseificação

As reações de gaseificação podem ser representadas da seguinte maneira:



O material inorgânico afeta o processo de conversão formando cinzas que precisam ser removidas. O teor de cinzas determina então o projeto da planta e a complexidade das instalações de remoção. Dependendo da temperatura de gaseificação, as cinzas são removidas em forma sólida (cinzas) ou líquida (escória). Em altas temperaturas, a maior parte do material mineral é transformada e derretida em escória, um material semelhante a vidro e inerte. As características mais relevantes das cinzas são a temperatura de fusão, a viscosidade da escória e suas propriedades de incrustação. Em gaseificadores onde a remoção das cinzas ocorre em estado líquido, as cinzas correm pela parede do reator para baixo e saem do reator em forma fundida. Neste caso, a viscosidade da escória é uma característica determinante, uma vez que esta precisa ser mantida em condições que permitam a

fluidez da corrente. Em reatores onde há a formação de cinza sólida, estas precisam ser removidas por instalações de remoção de partículas (Hoffman, 2010).

As cinzas são compostas de uma mistura complexa de várias espécies químicas. As composições exatas das cinzas não são fáceis de prever e dependem do combustível e do tipo de instalação. Abaixo, a tabela 4 mostra a composição média das cinzas encontradas em biomassa (esses dados serão usados posteriormente para obter as propriedades físico-químicas e termodinâmicas das cinzas).

Tabela 3 - Composição mássica de Componentes nas Cinzas (adaptado de Song et al. 2013).

Espécie	SiO ₂	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂
Fração mássica (%)	29,76	25,27	17,91	5,71	5,51	5,42	4,00	3,28	2,48	0,66

Conforme Vetter (2001), o teor de potássio e sódio no material inorgânico tem o efeito de diminuir a temperatura de fusão das cinzas enquanto Mg, Al, Si e Fe apresentam um efeito contrário. Por outro lado, compostos de cálcio como calcário podem ser adicionados a um processo de gaseificação com a intenção de diminuir a temperatura de amolecimento. Esses aditivos são chamados de Flux (Collot, 2006).

No geral, combustíveis de baixo teor de cinzas são preferidos para processos de gaseificação, pois, neles, o perigo de entupimento e incrustações por escórias no equipamento é minimizado. Em alguns tipos de gaseificadores, porém, a escória é utilizada para formar uma camada na parede do reator, protegendo o material e minimizando as perdas de calor. Nestes gaseificadores, uma quantidade mínima de cinzas é necessária (Minchener, 2005).

Além dos aspectos já mencionados, a escória é muito preferível às cinzas, devido ao seu hábito de encapsular espécies tóxicas (como os metais pesados) em um material estável, não lixiviável. Dessa forma, os metais não voláteis e compostos minerais são ligados em forma fundida até a escória ser arrefecida em um banho de água no fundo do reator, ou por perda de calor natural (Hoffman, 2010).

A produção de escória é uma função do teor das cinzas. Independentemente da alimentação, desde que a temperatura de operação esteja acima da temperatura de fusão das cinzas, será produzida escória. Sua estrutura física é sensível a

mudanças na temperatura e pressão de operação, e o exame físico da aparência da escória pode ser um bom indicador da conversão de carbono no gaseificador. Devido às suas propriedades particulares e natureza não tóxica, a escória é relativamente facilmente comercializada como um subproduto. Obviamente, tanto o lucro do uso da escória como um subproduto como a prevenção de custos de descarte se combinam para melhorar a economia da disposição da escória, que é o principal subproduto sólido dos processos de gaseificação (Lora *et al.*, 2012).

Outro subproduto sólido é o carvão ou char, compostos de carbono não reagido com várias quantidades de cinzas siliciosas. Ele pode ser reciclado de volta para o gaseificador para aumentar o uso de carbono e tem sido usado como uma fonte suplementar de combustível para combustão de carvão pulverizado. As partículas de formato irregular possuem uma estrutura de poros bem definida e possuem excelente potencial como adsorvente (de NO_x, por exemplo) e precursor do carvão ativado. Eles também podem ser usados para remediação do solo (Lora *et al.*, 2012).

2.3.3. Parâmetros chaves do Processo de Gaseificação

Dessa forma, percebe-se que, para a formação dos produtos da gaseificação, há uma série de parâmetros chave que são agente de gaseificação, tamanho da partícula de combustível, razão ar/combustível, umidade da biomassa, temperatura e pressão do processo de gaseificação e tipo de reator (geometria e tempo de retenção). Nessa seção, será descrito o impacto desses parâmetros no processo de gaseificação.

2.3.3.1. Agentes de gaseificação

Utiliza-se de um agente de gaseificação que pode ser ar, oxigênio, vapor de água ou, mais raramente, monóxido de carbono. Essa escolha impacta significativamente o valor do poder calorífico inferior do syngas. O gás de síntese proveniente da gaseificação com ar possui um poder calorífico inferior de cerca de 4-7 MJ.Nm⁻³, enquanto, quando gaseificando utilizando oxigênio puro, ele pode atingir valores de 12 a 28 MJ.Nm⁻³ (Sikarwar *et al.*, 2016).

2.3.3.2. Umidade da Biomassa

Fontes de biomassa com maior umidade geram gases com poderes caloríficos menores, isso se deve ao fato de ser necessária energia para vaporizar a água, que reduz a temperatura do gás formado. Com isso, pode-se perceber redução na velocidade de reação, levando a diminuição da eficiência do processo. Assim, o aumento da umidade da biomassa leva a decrescentes taxas de conversão do processo (Sikarwar *et al.*, 2016).

2.3.3.3. Granulometria da Biomassa

Outro parâmetro importante é a granulometria da biomassa. O tamanho da partícula da biomassa é definido como especificação do gaseificador, por tanto, deve ser considerado para que seja mantida a integridade do equipamento. Além desse aspecto, trata-se de um parâmetro importante, uma vez que prejudica a velocidade conversão do char e, portanto, prejudica a eficiência de conversão total (Midilli *et al.*, 2001). Partículas grandes necessitam de zonas de gaseificação maiores para atingir a máxima conversão. Reatores com pequenas zonas de gaseificação precisam trabalhar com tamanho de partículas pequenas (Jayah *et al.*, 2003).

2.3.3.4. Razão Ar/Combustível

A razão ar/combustível é um fator de suma importância para os processos de gaseificação, pois a partir dele que se regula o consumo do combustível. A partir dessa razão, determina-se também qual processo de conversão será favorecido, a partir da relação com a razão ar/combustível estequiométrica. A literatura reporta que a razão ótima ar/combustível para produzir gás combustível de alta qualidade, na gaseificação de biomassa, está em torno de $1,37 - 1,47 \text{ Nm}^3 / \text{kg}$ para valores entre $4,02 - 4,70 \text{ Kg/h}$ de alimentação úmida (Drogu *et al.* 2002), ou seja dentro de uma faixa de razão de equivalência entre 0,19 e 0,43 (Alauddin, 1996). Considerando o fato de que o oxigênio é adicionado em quantidades menores do que estequiométricas e / ou como vapor de água em um reator, a gaseificação é um processo de reatólise.

2.3.3.5. Tipos de gaseificadores

Para processos termoquímicos, diferentes projetos de reatores são necessários. Uma possibilidade é caracterizar os tipos de reatores com base no tipo de transporte de fluidos ou sólidos através do reator. Os gaseificadores mais usados são os gaseificadores de leito fixo, gaseificadores de leito fluidizado e gaseificadores de fluxo de arraste (Oliveira, 2016).

Resumidamente, um gaseificador de leito fixo pode ser corrente contracorrente ou *updraft* (o combustível entra pelo topo e o agente gaseificador no fundo) ou concorrente ou *downdraft* (o combustível e o agente de gaseificação entram pelo topo), com o combustível vindo de uma tremonha. Os reatores de leito vertical são os mais comuns (Belgiorno *et al.* 2003). A principal vantagem desse tipo de reator é a simplicidade e a robustez do processo, já que possui alta maturidade tecnológica. São eficientes trabalhando com combustíveis de alta densidade e granulometria grosseira (De Oliveira, 2016). Tem como limitação a dificuldade do uso para grande escala, uma vez que, à medida que o tamanho do gaseificador aumenta, torna-se difícil conseguir uniformidade na distribuição de temperatura dele. Isso leva a uma falta de homogeneidade das reações de gaseificação, levando a graves problemas de controle do processo e de qualidade do gás de síntese (Leite, 2014).

O gaseificador *updraft* (contracorrente) é o tipo mais simples de gaseificador e mais antigo, possui facilidade operacional e elevada eficiência de conversão energética, no entanto, ele produz altas quantidades de alcatrão (Arena, 2011). Ainda, é largamente utilizado industrialmente para gaseificação de carvão mineral e, em menor escala, para gaseificação de biomassa (Leite, 2014). Ele requer biomassa com teor de umidade de até 50% e baixo teor de cinzas (abaixo de 25% em base mássica), opera com temperatura próxima a 1000°C, sendo que o syngas sai a uma temperatura entre 200 a 400 °C e possui tempo de residência igual a 1 hora (Quitete *et. al.*, 2014).

Alimentado em material sólido pela parte superior, o material descende pela ação da força gravitacional conforme é consumido. A biomassa e o ar se movem em uma direção contracorrente. Como pode ser visto na Figura 10, a biomassa é primeiramente seca quando passa por uma "zona de secagem" antes de entrar na "zona de pirólise" (também chamada de "zona de destilação"), onde a biomassa

sofre decomposição e é convertida em gases voláteis e carvão sólido. Os gases e o carvão serão posteriormente convertidos em CO e H₂ à medida que vão passando pela "zona de redução". Uma vez que parte do carvão se deposita no fundo do reator, o calor é gerado através de sua combustão na "zona de combustão" e é transportado para cima pelo gás ascendente para manter os processos de pirólise e secagem. Além disso, o vapor de CO₂ e H₂O também são produzidos a partir da combustão de carvão (Arena, 2011).

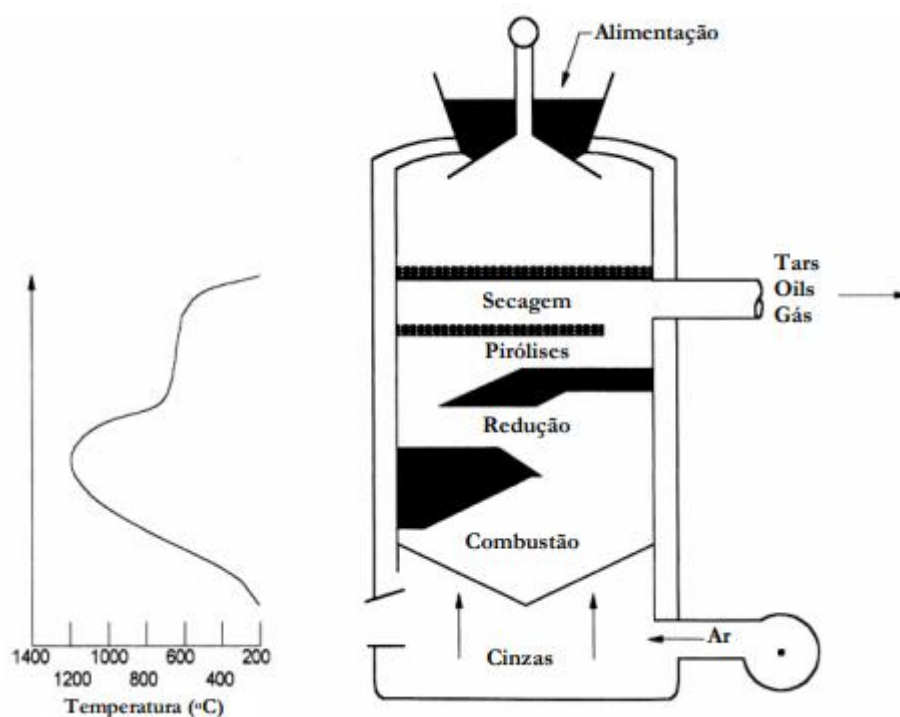


Figura 14 - Gaseificador de leito fixo com escoamento contracorrente ou updraft (adaptado de McKendry, 2002).

Esse tipo de gaseificador tem a vantagem de ser capaz de gaseificar materiais com alto teor de água e de material inorgânico, como resíduos sólidos urbanos (Leite, 2014). No entanto, o produto resultante do gás tem um alto teor de alcatrão porque este não tem a oportunidade de passar através da zona de combustão. Por outro lado, o gaseificador de leito fixo contracorrente tem potencial para operar com temperaturas muito elevadas na região da grelha, sendo capaz de fundir metais e escória. Isso cria a possibilidade de bloqueios devido à fusão das cinzas. Por fim, há uma necessidade de granulometria uniforme do combustível

alimentado, para evitar a perda de carga elevado no leito ou formação de canais preferências (Zhang, 2010).

Na gaseificação de corrente ascendente (*updraft*) ou concorrente, a alimentação é feita pelo topo do gaseificador, enquanto o elemento oxidante é introduzido a partir das laterais ou da parte superior, os resíduos e os gases se movem na mesma direção (Arena, 2001), como mostrado na Figura 11.

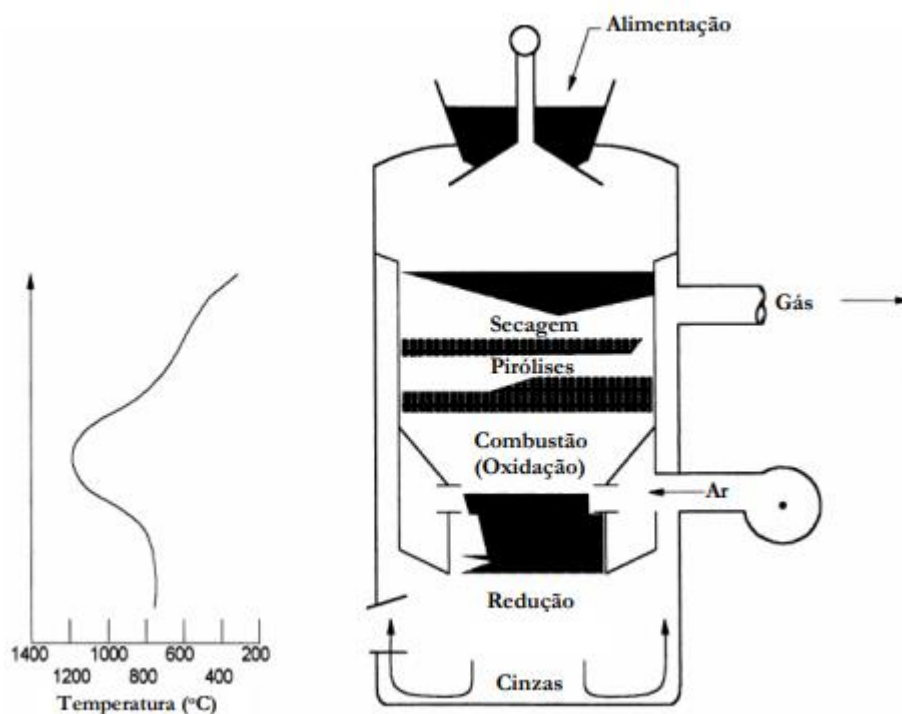


Figura 15 - Gaseificador de leito fixo com escoamento concorrente - downdraft (adaptado de McKendry, 2002).

O carvão na região de do reator encontra o agente gaseificador primeiro, e completa a combustão, produzindo H_2O e CO_2 e elevando a temperatura para aproximadamente $1000^\circ C$. Os gases quentes percolam para cima através do leito, conduzindo reações endotérmicas com carvão não reagido para formar H_2 e CO , com consequente arrefecimento para aproximadamente $750^\circ C$. Os gases pirolisam a biomassa seca que está descendo, e também (perto do topo do reator) secam a biomassa que chega. Como consequência da configuração do gaseificador concorrente, os gases resultantes da pirólise permitem um craqueamento térmico mais eficaz do alcatrão, uma vez que o gás de síntese é retirado na parte inferior do gaseificador, permitindo a sua passagem pela zona de maior temperatura. No entanto, a troca de calor interno é menos eficiente que nos gaseificadores de

escoamento contracorrente (Arena, 2001).

Como visto acima, as zonas são bem definidas, o que produz gás com excelente qualidade. Esse tipo de reator requer biomassa com menor umidade, até 20%, o que eleva os custos com o pré-tratamento da matéria-prima, teor de cinza inferior a 6 % em base mássica com granulometria uniforme. Além disso, opera a 1000 °C, com a saída do gás a aproximadamente 700 °C. Tem tempo de residência de 1 hora, igual aos reatores de leito fixo em escoamento contracorrente (Quitete *et. al.*, 2014).

Dentre as principais vantagens deste tipo de gaseificador encontraram-se o consumo de 99 a 99,9% do alcatrão, o que permite o transporte em tubulações e o uso em motores do gás gerado, requerendo um mínimo de limpeza, a retenção da de materiais inorgânicos pela matriz de carvão e a retirada da cinza pelo fundo do gaseificador, diminuindo a necessidade de ciclones e de filtros a quente (Leite, 2014). Como principais desvantagens menciona-se a necessidade de baixa umidade e granulometria uniforme dos combustíveis, a perda de energia com a saída dos gases a temperaturas próximas de 700 °C, este empecilho pode ser contornado havendo reaproveitamento desta para, por exemplo, preaquecimento do ar ou secagem do combustível, e a quantidade de 4 a 7% de carbono não convertido que sai com as cinzas no fundo do gaseificador.

A gaseificação em leito fluidizado foi originalmente desenvolvida para resolver os problemas operacionais dos reatores de leito fixo, como o uso de biomassa com alto teor de cinzas, mas, principalmente para aumentar a eficiência do processo, melhorando as reações de conversão e na transferência de calor. Este tipo de tecnologia opera com tempo de residência curto de 1 min, temperatura na faixa de 800 a 1000°C, granulometria do material entre 10 e 100 mm, teor de umidade menor que 40% e de cinzas menor que 20%, ambos em base mássica. No entanto, requer um ponto de fusão das cinzas superior a 1000°C (Quitete *et. al.*, 2014). Nos gaseificadores de leito fluidizado, as partículas do combustível são mantidas suspensas em um leito de partículas inertes (dolomita, calcário, areia ou alumina) ou material com ação catalítica (minerais como dolomita e olivina), ou uma mistura dos dois (Quitete *et. al.*, 2014) fluidizadas por jatos de ar direcionados para cima, criando uma mistura de gases e sólidos em regime turbulento, o que favorece a transferência de calor e o contato entre partículas e gases, como mostrado na figura 12. Isso resulta em altas taxas de reação gás-sólido e uma temperatura

uniforme em todo o leito. (Resende, 2003; Ramírez & Martínez, 2007; Lora, 2012). Aliás, os gaseificadores de leito fluidizado podem ser caracterizados como borbulhante ou circulante.

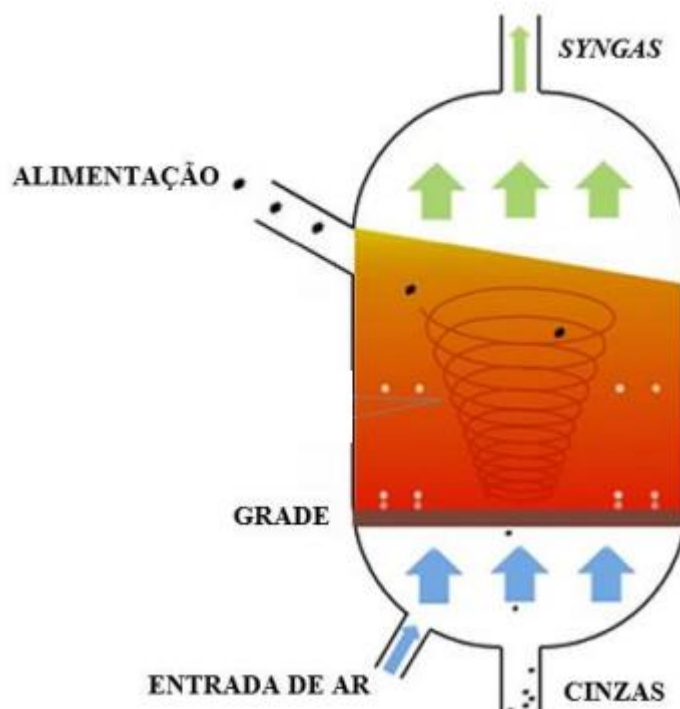


Figura 16 - Gaseificador de leito fluidizado (adaptado de McKendry, 2002).

O gaseificador de leito fluidizado borbulhante são utilizados principalmente pelas suas características de robustez. Nele, o combustível é alimentado acima ou no interior do leito e o agente de gaseificação é introduzido pelo fundo, a velocidade da ordem de 2 a 3 m/s, resultando em bolhas através do leito (Leite, 2014). A velocidade superficial do agente de fluidização se situa entre a velocidade mínima de fluidização e a velocidade de arraste. O gás de síntese é retirado pelo topo do reator através de um ciclone, que retira partículas do leito e cinzas volantes do gás de síntese. Com essa tecnologia, o gás produzido possui menor quantidade de alcatrão devido ao maior tempo de residência, mas apresenta maiores quantidades de metano (Quitete et. al., 2014).

As principais vantagens dessa tecnologia são a grande vazão de gás produzido, as altas taxas de conversão de carbono e a eficiência na produção do gás. Isso se deve à excelente mistura que favorece a cinética, ao tempo de residência longo e à otimização da transferência de calor que reduz o teor de alcatrão do gás (ainda é maior do que os gaseificadores de leito fixo concorrente e de leito de fluxo

de arraste, definido a seguir), e a tolerância em relação às variações no tamanho das partículas do leito e no teor de umidade da biomassa. Entre as principais desvantagens encontram-se o elevado teor de particulado no gás de síntese e a possibilidade de aglomeração no leito, se as bolhas forem grandes, o agente de gaseificação pode escapar através do leito sem reagir. (Leite, 2014)

Outro tipo de gaseificador de leito fluidizado é do tipo circulante. Neste tipo de tecnologia, a velocidade superficial se encontra bem acima da velocidade mínima de fluidização, ocorrendo arraste do carbono não convertido, que circula após ser separado do gás através de um ciclone, aumentando assim a eficiência do processo (Quitete *et al.*, 2014). Este tipo de gaseificador é adequado para grande vazão de biomassa e consequentemente de syngas (Leite, 2014). O combustível é alimentado no interior do leito e o agente de gaseificação é introduzido pelo fundo a velocidade da ordem de 5 a 10 m/s (Leite, 2014). As vantagens do gaseificador de leito fluidizado circulante são muitas. Uma delas é a grande vazão de gás produzido, com qualidade melhor do que a do leito fluidizado borbulhante. Além disso, devido à circulação, ocorre a formação de uma excelente mistura, permitindo a otimização da transferência de calor e das condições térmicas e cinéticas, o que gera as altas taxas de conversão de carbono e eficiência na produção de gás. Outras vantagens são longo tempo de residência, o teor de alcatrão baixo, apesar de ser maior do que os de leito fixo concorrente e de fluxo de arraste, a tolerância a variações no tamanho das partículas do leito e no teor de umidade da biomassa (Leite, 2014) Já dentre os principais empecilhos para a sua utilização, estão o elevado teor de particulado no gás de síntese, a dependência com o tamanho das partículas da biomassa e a velocidade mínima de transporte e a possibilidade de erosão do equipamento e gradientes de temperatura ao longo do escoamento em altas velocidades (Leite, 2014).

Outro tipo de gaseificador é o de escoamento arrastado (ou leito de arraste). Nele, o combustível gasoso, em pó ou em lama é misturado com oxigênio e vapor, gerando durante um tempo muito curto uma chama em regime turbulento a temperaturas em média de 1450°C e pressões moderadas de 20 a 50 bar. Em função dessa alta temperatura e dos baixos tempos de residência, na ordem de segundos, o gás formado é praticamente isento de alcatrão. Além disso, é também exclusivamente formada escória, já que a temperatura de operação ultrapassa a de fusão da cinza. Assim, pode ocorrer o fenômeno de “*slagging*”, quando a escória

formada pela fusão das cinzas desce pela parede do reator, tendo com função a proteção do refratário. Existe também o fluxo de arraste do tipo “*non-slugging*”, quando não ocorre a fusão das cinzas, ideal para biomassas com baixo ponto de fusão (Leite, 2014; Quitete *et al.*, 2014). Dentre as principais desvantagens, deve-se mencionar o grande consumo de oxigênio, requisição de muita energia no processo de pré-tratamento uma vez que a biomassa deve ser alimentada em pó e a necessidade de integração com usuário de vapor ou geração elétrica, uma vez que grande percentual de energia é convertido em calor sensível (Leite, 2014).

2.3.4. Processos Downstream

O gás de síntese produzido contém ou carrega uma série de contaminantes como partículas, alcatrão, compostos nitrogenados, enxofre, cloro, metais alcalinos e pesados que podem induzir problemas operacionais graves, dependendo do processo que o gás será usado. Dessa forma, são necessários processos, chamados de *downstream*, que ocorrem após a gaseificação, permitindo acondicionar o gás segundo características específicas. Em outras palavras, trata-se de um processo de remoção de contaminantes do gás de síntese produzido. A natureza e o teor das impurezas presentes no gás de síntese dependem das características do processo de gaseificação (principalmente do tipo de reator) e do tipo de biomassa utilizada (biomassas com alto teor de voláteis podem favorecer a formação de alcatrão) (Lora *et al.*, 2012). A escolha do sistema de limpeza dos gases depende de uma série de fatores, tais como a eficiência de remoção requerida, o custo operacional e de investimento permitido, o espaço disponível e as especificações necessárias para aplicação do gás produzido dentre outros fatores. A tabela 4 mostra as principais impurezas a remover durante o processo de limpeza, assim como alguns problemas decorrentes e os mecanismos de controle (Lora *et al.*, 2012).

Tabela 4 - Presença de impurezas no gás produzido, problemas decorrentes e mecanismos de controle (Lora et al., 2012).

Impurezas	Fontes	Possíveis Problemas	Mecanismos de Controle e/ou Mitigação
Particulados	Cinza, Carbono, Material do Leito	Erosão, aglomeração e Incrustação, e poluição ambiental	Filtragem, Lavagem do Gás
Metais Alcalinos (sódio e/ou potássio nas cinzas)	Cinzas	Corrosão	Resfriamento, Condensação, Filtragem, Adsorção
Compostos nitrogenados (NO_x , NH_3 , HCN)	Reação do nitrogênio do ar e do combustível	Corrosão, poluição ambiental	Tratamento com substâncias de caráter básico, utilização de oxigênio puro no processo
Compostos com Enxofre e Cloro (HCl , H_2S)	Reação do Enxofre e do Cloro Presente no Combustível		Lavagem, captura com CaCO_3 , MgCO_3
Alcatrão (mistura complexa de hidrocarbonetos)	Baixa Temperatura no Processo, Quantidade Considerável de Voláteis no Combustível	Corrosão, Aglomeração e Incrustação, efeitos sobre a saúde	Remoção, craqueamento

A Tabela 5 mostra um resumo das vantagens e desvantagens dos métodos utilizados no tratamento do gás de biomassa. Um dos grandes problemas relacionados à utilização de equipamentos que usam água para a limpeza do gás é a sua disposição, pois a mesma, após ser utilizada, estará sem condições de ser descartada sem um prévio tratamento (Andrade, 2007).

Tabela 5 - Tabela comparativa entre sistemas de limpeza de gases de biomassa (adaptado de Belgiorno, 2003).

Sistema	Principal vantagem	Principal desvantagens
Craqueamento térmico	Controle simples	Perdas no poder calorífico
	Baixo custo	Baixa eficiência
Craqueamento catalítico	Não altera o poder calorífico	Preço do catalisador
	Não há resfriamento do gás	Difícil controle
Lavadores	Fácil controle	Perdas no poder calorífico
	Controle da poluição do ar	Resfriamento do gás
		Produção de efluentes

2.3.4.1. Limpezas úmida e seca do gás

Há duas rotas tecnológicas para limpeza do gás, sendo elas limpeza úmida à baixa temperatura e limpeza seca à alta temperatura.

No processo de limpeza úmida à baixa temperatura (ordem de 260°C), após a remoção de impurezas sólidas por meio de um ciclone, o gás de síntese é resfriado até o ponto de orvalho (cerca de 130°C) antes de passar por um filtro de mangas para remoção do material particulado e do alcatrão. Em seguida, o gás de síntese é lavado com água para retirar partículas residuais (cinzas e alguns compostos alcalinos), espécies químicas em fase de vapor (alcatrões não reagidos, condensados orgânicos), gases halogênicos e alguns compostos nitrogenados. Para remoção de compostos de enxofre, leitos de ZnO, de calcário (CaCO_3) ou de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) têm se mostrado eficientes. Para remoção de CO_2 , quando necessária, é utilizado um processo de adsorção com solvente, por exemplo, Rectisol ou Sulfinol. Nesses processos, H_2S e COS são reduzidos até concentrações menores que 0,1 ppm e todo ou parte do CO_2 é separado. O enxofre no gás ácido, na saída do sistema de limpeza, é concentrado até ácido sulfúrico ou como enxofre elementar pelo método de Claus (Lora *et al.*, 2012). A sequência de operações unitárias está descrita na figura 17.



Figura 17 - Limpeza úmida de gases à baixa temperatura (Lora *et al.*, 2012).

Dessa forma, a limpeza úmida pode remover até 50% do alcatrão presente no gás, e, quando seguida por lavador Venturi, a eficiência do processo de remoção do alcatrão aumenta para 97%. Os resíduos do processo de lavagem do gás precisam receber tratamento através de um sistema composto de câmara de sedimentação, filtro de areia e filtro de carvão ativado. Dessa forma, esse método de lavagem constitui a opção mais eficiente, no entanto com alto custo energético e requerendo um sistema de tratamento dos efluentes gerados (Lora *et al.*, 2012).

Em contrapartida, o processo de limpeza a seco à altas temperaturas consegue remover com eficiência o material particulado presente na mistura gasosa. Alcatrões e óleos não são removidos na unidade de limpeza a seco uma vez que não se condensam a altas temperaturas. Dessa forma, a remoção destes é feita antes da

unidade de limpeza a seco, podendo ser feita por reatores secundários onde são desenvolvidas reações de catálise. A remoção das partículas de cinza é feita em ciclones, lavadores de gases ou filtros cerâmicos de altas temperaturas. Catalisadores a base de níquel tem demonstrado alta eficiência para decomposição de alcatrão a temperaturas elevadas, em torno de 900°C. No entanto, o enxofre pode envenenar estes catalisadores. Os halogênios são retirados utilizando absorventes pulverizados baseados em Na e Ca, que são injetados no fluxo de gás e removidos nos separadores de particulados (Lora *et al.*, 2012). A sequência de operações unitárias está descrita na figura 18.

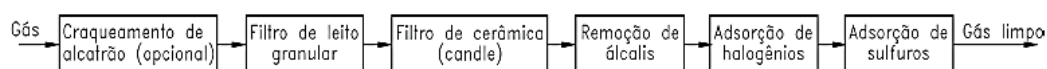


Figura 18 - Limpeza a seco dos gases à alta temperatura (Lora, 2012).

2.3.4.2. Foco na Remoção dos Alcatrões

Os alcatrões constituem a principal preocupação no que diz respeito às tecnologias de purificação do gás de síntese, uma vez que consistem em hidrocarbonetos polinucleares, que podem causar incrustações e corrosão dos equipamentos. Além disso, por se tratar de hidrocarbonetos pesados, interferem na síntese de combustíveis e produtos químicos, reduzindo a vida útil dos catalisadores utilizados nos processos de síntese (Lora, 2012). Os métodos para tratamento do alcatrão se dividem em dois grupos.

Os métodos primários, que se utilizam da seleção adequada das condições do processo de gaseificação, ou seja, tipo do reator e condições operacionais que minimizem a formação do alcatrão. Os métodos secundários tratam a limpeza quando o alcatrão já foi gerado na gaseificação, podendo ser realizado por métodos físicos, térmicos e/ou catalíticos (Quitete *et. al.*, 2014).

Os primeiros utilizam mecanismos de interface gás/sólido ou gás/líquido, a fim de conseguir sua separação, como nos filtros e os lavadores de gás (*scrubbers*). A literatura mostra para precipitadores eletrostáticos 30-70% de eficiência, já para filtros manga, 0-50%, enquanto filtros cerâmicos mostraram 77-97% de eficiência, por exemplo em casos de limpeza de gás a seco (Quitete *et. al.*, 2014). Outro método secundário físico amplamente usado é a lavagem do gás com água ou com corrente de hidrocarbonetos, como biodiesel, óleo combustível ou óleo vegetal. Nesses

casos, a separação do alcatrão insolúvel é feita em separadores do tipo *scrubbers*. O material recolhido pode ser queimado ou reciclado ao gaseificador. No entanto, nesse último caso, existe a possibilidade de geração de alcatrão mais refratário. Esse método forma efluente líquido e, como o processo é realizado a baixas temperaturas, exige o resfriamento brusco do gás até temperaturas de 35 a 60°C, tendo eficiências de remoção tipicamente baixas (10-40%). Assim, dependendo do tipo de aplicação do gás de síntese, se faz necessário outro processo de remoção extra do alcatrão, trata-se da remoção a quente.

Outra forma de remover o alcatrão é por meio de métodos secundários térmicos, entre eles a remoção a quente. Nesses processos, o alcatrão é removido diretamente na corrente já isenta de particulado e de álcalis. Para essa aplicação, os catalisadores devem possuir elevada atividade na remoção do alcatrão bem como elevada estabilidade, o que significa ter resistência à deposição de coque e ao processo de sinterização, uma vez que são requeridas altas temperaturas a fim de craquear o alcatrão. O craqueamento térmico do alcatrão consiste na decomposição em compostos mais simples, gerando monóxido de carbono e hidrogênio. No entanto, para decomposição dos compostos aromáticos, por serem muito estáveis, são necessárias temperaturas superiores a 1000°C e tempos altos de residência. Porém, essas temperaturas altas levam a produção de fuligem. Assim, a redução da fuligem e de compostos aromáticos em monóxido de carbono e hidrogênio só é possível em temperaturas superiores a 1400°C (Quitete et. al., 2014).

Outra forma de remoção do alcatrão é por meio do craqueamento catalítico que ocorre em temperaturas menores (acima de 900°C), reduzindo o custo dos reatores e podendo eliminar a necessidade de aquecimento ou resfriamento do syngas como apresentado por Zhang *et al.* (2004). Aliás, as condições de temperatura e pressão do craqueamento coincidem com as do gaseificador. Dessa forma, à medida que o gás entra em contato com a superfície do catalisador, os alcatrões são reformados em presença de vapor, CO₂ ou uma mistura de ambos, a fim de produzir CO e H₂ (Lora *et al.*, 2012).

2.3.5. Uso do gás de síntese

Após a limpeza do gás de síntese, este deve ser armazenado e acondicionado nas condições requeridas. Essa etapa consiste na adaptação do gás de síntese aos requerimentos dos processos pelos quais o gás passará para poder ser aplicado. Em aplicações onde seja necessária a menor quantidade de nitrogênio possível, deve-se evitar o uso de nitrogênio com agente oxidante, sendo preferido o uso de oxigênio, misturas oxigênio/vapor ou vapor como agentes de gaseificação. Se outra aplicação necessita de ajuste do teor de metano e da razão H/C, propõe-se a reforma do metano. Por outro lado, algumas aplicações exigem a especificação da relação CO/H₂, o que pode ser ajustado pela reação de deslocamento gás-água e, para ajustar as emissões de CO₂, por exemplo, utilizam-se processos de remoção de CO₂, como mostrado na tabela abaixo. Todas as aplicações de gases de síntese estabelecem determinados requisitos de qualidade do gás no que diz respeito ao seu poder calorífico, concentração dos componentes principais e impurezas (Lora *et al.*, 2012).

Tabela 6 - Requisitos e soluções referentes à etapa de condicionamento do gás de síntese (Lora et al., 2012).

Requisito	Solução
Nitrogênio	Deve ser evitado utilizando-se oxigênio, misturas oxigênio/vapor ou vapor como agentes de gaseificação
Teor de metano e relação H/C	Processo de reforma
Relação CO/H ₂	Ajuste através da reação de <i>shift</i>
Remoção de CO ₂	Diferentes processos de remoção

Purificando o gás de síntese para obter uma mistura de hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO), esse gás tem aplicação para processos industriais de produção metanol e produtos químicos como amônia ou gasolina e diesel obtidos por meio da síntese de Fischer-Tropsch, conforme apresentado na figura 19 (Lora, 2012), ou até obtenção de correntes puras de hidrogênio para uso em células a combustíveis (CaC), por exemplo. Algumas outras rotas para geração de produtos químicos são mostradas na figura abaixo.

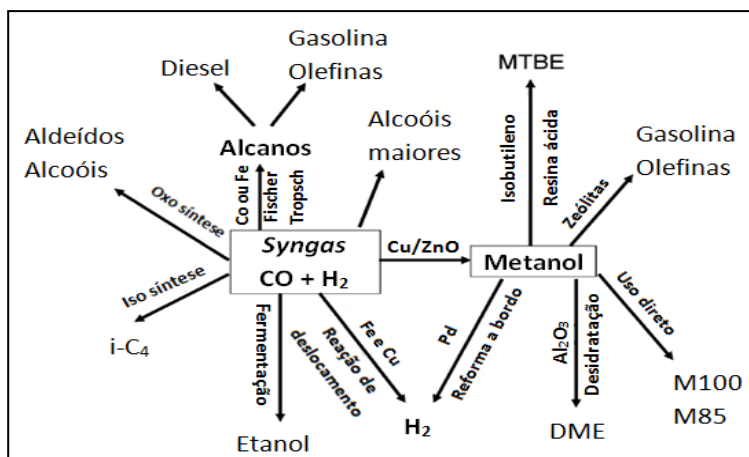


Figura 19 - Rotas para produção de produtos químicos a partir de syngas (adaptado de NREL, 2003).

De acordo com a *European Biomass Industry Association* (EUBIA), após a remoção de partículas, o syngas pode ser utilizado diretamente em motores alternativos de combustão interna (MCI), em turbinas a gás (TG) ou queima direta em fornos e caldeiras. Para a queima direta, não é necessário um baixo teor de alcatrão, sendo a forma mais simples, onde todos os gaseificadores podem competir. Já para os outros dois usos, há uma série de requisitos que visam à proteção dos acionadores primários a fim de evitar entupimentos, deposições, corrosão e erosões, limitando o teor de partículas sólidas, alcatrão, sulfeto de hidrogênio e metais alcalinos. Alguns destes requisitos estão mostrados na tabela 8 a seguir (Lora *et al.*, 2012).

Tabela 7 - Requisitos do syngas para a sua utilização como combustível em diferentes acionadores primários (Lora *et al.*, 2012).

Impurezas	Unidades	MCI	TG	CaC
Partículas	mg/Nm ³	< 50	< 30	-
	µm	< 3	< 5	-
Alcatrão	mg/Nm ³	< 100	-	< 1
Álcalis	mg/Nm ³	-	< 0.25	-
NH ₃	mg/Nm ³	< 55	-	< 0.1
H ₂ S	mg/Nm ³	< 1150	-	< 1
HCl	ppm	-	-	< 1
SiO ₂	mg/Nm ³	-	-	< 1
CO	ppm	-	-	- ou <10

Outra aplicação é a síntese de combustíveis. Nestes casos, o gás de síntese apresenta uma série de requisitos em relação a pressão, temperatura no reator, tipo de catalisador e a relação H₂/CO. Em particular, quando o processo de gaseificação

é feito com ar, o nitrogênio (N_2) presente em alta concentração deve ser removido quando se visa a produção de produtos químicos (Lora *et al.*, 2012). Na tabela 10, são mostradas as especificações do gás de síntese para produção de metanol, e, por meio da síntese de Fischer-Tropsch (FT), para produção de gasolina e diesel. Como se pode observar, as especificações para gás de síntese são, em geral, mais críticas para aplicações para produção de combustíveis e produtos químicos do que para aplicações em máquinas térmicas. Isso se explica pelo fato da alta pureza do gás de síntese reduzir substancialmente o tamanho e o custo dos equipamentos a jusante.

Tabela 8 - Características requeridas do gás de síntese para a produção de combustíveis sintéticos, metanol e hidrogênio (Ciferno, 2002; Zuberbulher et al., 2006).

Produto	FT Gasolina e Diesel	Metanol	Hidrogênio
H_2/CO	2,0 (Co) 0,6 (Fe)	~ 2,0	Alto
CO_2	Baixo	Baixo ^a	Baixo ^b
Hidrocarbonetos	Baixo ^b	Baixo ^b	Baixo ^b
N_2	Baixo	Baixo	Baixo
H_2O	Baixo	Baixo	Alto ^c
Contaminantes	Enxofre < 1 ppm Baixos Particulados	Enxofre < 1 ppm Baixos Particulados	Enxofre < 1 ppm Baixos Particulados
Pressão (bar)	~ 20 - 30	~ 50 (Fase Líquida) ~ 140 (Fase Vapor)	~ 28
Temperatura (°C)	200 – 300 (Co) 300 – 400 (Fe)	100 - 200	100 - 200

- (a) Alguma quantidade de CO_2 pode ser tolerada se a relação H_2/CO for superior a 2.0 (como pode ocorrer com a reforma de vapor de gás natural); se excesso de H_2 é disponível, o CO_2 será convertido em metanol.
- (b) O metano e os hidrocarbonetos mais pesados devem ser retirados e/ou convertidos para a conversão do gás de síntese e representam a ineficiência do sistema.
- (c) A água é necessária para a reação de deslocamento água/gás.

2.5. Modelos de Gaseificação de Biomassa

Os modelos numéricos de gaseificação de biomassa podem ser classificados nos seguintes grupos: Equilíbrio Termodinâmico, Cinético, Fluido Dinâmica Computacional (CFD) e Rede Neural Artificial (ANN).

2.5.1. Modelos de equilíbrio termodinâmico

Nos modelos de equilíbrio termodinâmico, o tempo para a reação ocorrer é infinito e chega-se ao estado de equilíbrio. Nesse método, as reações são consideradas adimensionais e estacionárias (Li *et al.*, 2001). Dessa forma, esse tipo de modelo prevê uma composição e um rendimento máximo. Nessas condições, esse modelo não considera a geometria do reator. Assim, trata-se de uma análise conveniente para fins de influência da matéria prima de entrada e de parâmetros operacionais do processo de gaseificação. Na prática, apenas períodos de tempo finitos são possíveis de serem alcançados no reator. Apesar do equilíbrio termodinâmico não ser alcançado, esta análise permite a previsão razoável do máximo de produto de interesse formado. No entanto, não prevê as influências de parâmetros referentes à hidrodinâmica e à geometria do gaseificador (Basu *et al.*, 2010). É efetivo para temperaturas altas (acima de 1500 K) onde podem ser analisadas influências da gaseificação com a variação de parâmetros operacionais (Altafani *et al.*, 2003). Por conta disso, são especialmente uma boa aproximação para gaseificadores de escoamento arrastado e não funcionam bem para reatores de leito fluidizado, onde a pirólise e a devolatilização são particularmente importantes. São úteis para uma primeira aproximação, especialmente na fase de projeto (Leite, 2014).

Os modelos de equilíbrio termodinâmico podem ter duas abordagens diferentes: estequiométrica e não estequiométrica. Na abordagem estequiométrica, o modelo incorpora um conjunto de reações químicas e as espécies envolvidas. Dessa forma, é imprescindível a identificação das reações e das espécies importantes para o processo de gaseificação. Normalmente, selecionam-se todas as espécies contendo C, H, O e qualquer outro elemento dominante. Elementos com formação minoritária podem ser negligenciados. Por outro lado, o modelo não estequiométrico não necessita do fornecimento do mecanismo da reação. Assim, esse método baseia-se na minimização da energia livre de Gibbs. É necessário, apenas, como parâmetro de entrada, a composição química da alimentação e a temperatura e pressão do reator (Basu *et al.*, 2010).

2.5.2. Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos consideram outros parâmetros como a cinética das reações (hidrodinâmica do leito bem como balanços de massa e energia), a fluidodinâmica do gaseificador (taxa de difusão, velocidade superficial e processo de mistura do reator), geometria do reator e tempo de residência (Lewin, 2020).

Para aplicações práticas, utiliza-se o modelo cinético, que prevê o produto formado durante um período de tempo de reação. O modelo cinético estuda o progresso de reações no reator, dando ao produto composições em diferentes posições ao longo do gaseificador. Ele leva em conta a geometria do reator, bem como sua hidrodinâmica (Basu *et al.*, 2010). Quando é necessário usar o modelo cinético, podem ser feitas simplificações de forma a reduzir a sua complexidade computacional, em particular reduzindo a simulação a um modelo uni ou bidimensional em vez de tridimensional ou trabalhando em regime estacionário.

Fornecem dados acerca da quantidade de alcatrão e de char, perfil de composição do gás e o perfil da temperatura dadas as condições do gaseificador. No entanto, como esse modelo analisa geometria e hidrodinâmica do reator, pode ser necessário incorporar equações cinéticas mais detalhadas e/ou utilizar um modelo hidrodinâmico mais complexo, o que confere maior intensividade computacional. Dessa forma, os modelos cinéticos são apropriados para prever o comportamento do processo a baixas temperaturas, quando a taxa de reação é lenta e, dessa forma, é exigido um maior tempo de residência no gaseificador para conversão completa. Nesses casos, o modelo do equilíbrio não prevê bons resultados, uma vez que ele parte do pressuposto que o equilíbrio (ou quase equilíbrio) é atingido (Lewin, 2020).

2.5.3. Modelos CFD

Os modelos CFD são os de modelagem fluidodinâmica computacional, usada fortemente para modelagem de escoamentos. Para escoamentos monofásicos esta técnica tem sido amplamente utilizada e bem-sucedida. No entanto, para escoamentos multifásicos, ainda apresenta alguns desafios uma vez que estes apresentam complexidades oriundas das interações entre as fases e da dificuldade da localização da interface. Esse método resolve um conjunto de equações

simultâneas para as equações de conservação de massa, momento, energia e espécies sobre uma região discreta do gaseificador. Assim, apresenta distribuição de temperatura, concentração e outros parâmetros dentro do reator. Se a hidrodinâmica do reator é bem conhecida, o modelo CFD fornece uma previsão muito precisa de temperatura e rendimento de gás ao redor do reator (Basu *et al.*, 2010).

Os modelos CFD são divididos em Euleriano e Lagrangeano. Os modelos CFD Eulerianos tratam a fase de partícula como meio contínuo e calculam a média do movimento na escala de partículas individuais, descrevendo o comportamento do escoamento gás-partículas com alta massa específica em geometrias adequadas para fins de engenharia. Como desvantagem, o uso de métodos estatísticos complexos para traduzir o movimento de uma infinidade de partículas em um meio contínuo (Leite, 2014). Já os modelos CFD Lagrangeanos utilizam modelos discretos para calcular a trajetória de cada partícula individual ou conjuntos de partículas, denominados pacotes. Sua principal desvantagem é o custo computacional excessivo para calcular a trajetória de cada partícula, resultando em altos tempos de simulação. Como forma de contornar esse empecilho, sugere-se um modelo híbrido Lagrangeano-Euleriano, que ainda se encontram em desenvolvimento.

2.5.4. Rede Neural Artificial

Redes Neurais Artificiais (RNA) é uma técnica de inteligência artificial inspirada na neurofisiologia humana. As RNA são sistemas paralelos distribuídos compostos de unidades de processamento simples (neurônios artificiais), que processam determinadas funções matemáticas. Essas unidades são dispostas em uma ou mais camadas e interligadas por um grande número de conexões, geralmente unidimensionais (Braga *et al.*, 2007).

O neurônio artificial de uma RNA processa o padrão de entrada recebido da seguinte forma, como mostra a figura abaixo, onde pesos são os responsáveis por armazenar o conhecimento adquirido pelo modelo, servindo para ponderar as entradas recebidas por cada neurônio da rede (Braga *et al.*, 2007).

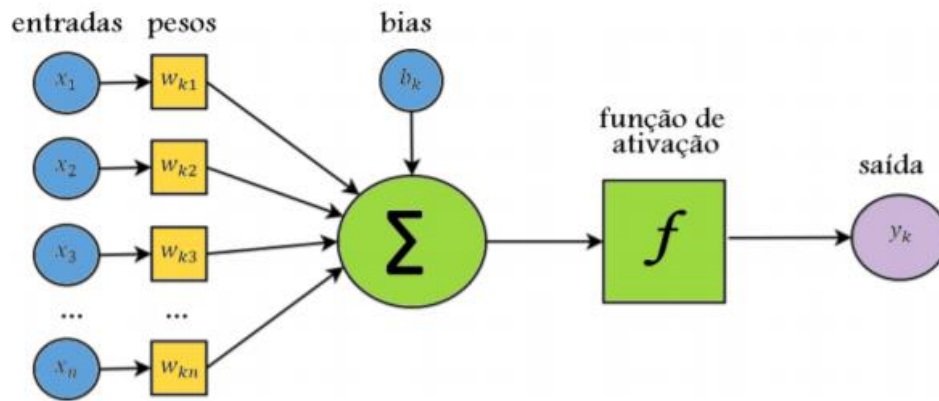


Figura 20 - Representação Esquemática do Neurônio Artificial (Fonte: Braga et al., 2007).

Primeiramente o neurônio (k) recebe um conjunto de valores de entrada (x_i). Em seguida, cada valor recebido é multiplicado pelo peso (w_{ki}) associado àquela entrada. Cada um dos pesos associados as respectivas entradas são somados e, à essa soma, é adicionado um coeficiente de deslocamento linear (b_k), associado ao neurônio em questão. A função associada ao neurônio (f_k) é adicionada ao valor obtido na etapa anterior. Por fim, o valor retornado pela função é comparado ao seu limiar de ativação, e o resultado obtido (y_k) é enviado ao(s) próximo(s) neurônio(s) da rede (Braga *et al.*, 2007).

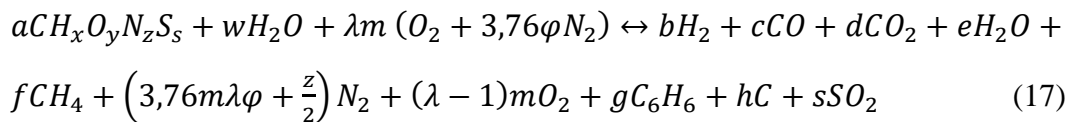
A arquitetura da rede neural artificial é definida pela função de ativação, a quantidade de neurônios utilizada e a forma de conexão desses neurônios, enquanto os pesos carregam o conhecimento adquirido pela rede. Existem diversas formas de conexão e de disposição dos neurônios em uma rede neural, que são denominadas arquiteturas. Essas diferentes arquiteturas que permitem a aplicação das RNA em uma grande gama de problemas (Braga *et al.*, 2007).

A análise de redes neurais é uma ferramenta de simulação relativamente nova para modelar gaseificadores. Ele funciona um pouco como um operador experiente, que usa seus anos de experiência para prever como o gaseificador vai se comportar sob um certa condição. Essa abordagem requer pouco conhecimento prévio sobre o processo. Em vez disso, a rede neural aprende por si só a partir de dados experimentais de amostra (Guo *et al.*, 2001).

3. Análise teórica

3.1. Modelo estequiométrico

Além das espécies típicas do processo de gaseificação (H_2 , CO , CO_2 , H_2O e CH_4), foram consideradas o char (ou carvão) considerado como carbono puro (C), tar (ou alcatrão) cuja fórmula química foi considerada equivalente igual a espécie benzeno (C_6H_6), como sugerido por Hultberg (2009), e dióxido de enxofre (SO_2). Assim, a reação global da gaseificação considerando todas as espécies (com menor número de espécies, alguns termos seriam zerados) pode ser escrita da seguinte forma:



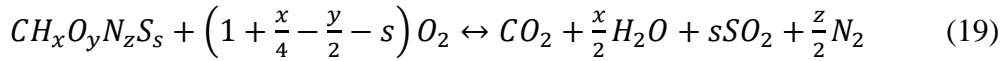
É importante salientar que a é a quantidade de matéria da biomassa (nesse estudo, $a=1$); w é a quantidade de matéria do vapor d'água por mol de biomassa e pode ser calculada a partir da umidade relativa; m é a quantidade de matéria de oxigênio na estequiometria; λ é a quantidade de ar que entra no sistema em relação a estequiometria; φ é a fração de nitrogênio no ar, variando entre 0 e 1, e os coeficientes b , c , d , e , f , g , h são os coeficientes estequiométricos dos produtos formados (a serem determinados).

Segundo Zainal (2001), pode-se relacionar o valor de w e a umidade relativa (MC) da biomassa, conforme ilustrado abaixo.

$$MC = \frac{\text{massa de água}}{\text{massa de biomassa úmida}} * 100 = \frac{PM_{\text{água}} w}{PM_{H_2O} w + PM_{\text{biom seca}}} \quad (18)$$

Nessa expressão, PM_{H_2O} e $PM_{\text{biom seca}}$ correspondem ao peso molecular da água e da biomassa seca em kg/kmol, com $PM_{H_2O} = 18$ kg/kmol e $PM_{\text{biom seca}} = 12 + x + 16y + 14N + 32s$ kg/kmol.

O valor de m pode ser determinado com a quantidade de oxigênio no balanço de massa combustão estequiométrica da biomassa, como pode ser mostrado abaixo



Em seguida, as equações de conservação dos elementos C, H e O (os balanços para N e S já foram implicitamente usados na equação 16), das constantes de equilíbrio das duas reações consideradas e do balanço de energia no reator, de modo a obter seis equações. No entanto, há 8 incógnitas (7 referentes aos coeficientes estequiométricos e a temperatura), o que requer duas equações adicionais para h e g. Todas essas equações estão descritas a seguir. Esse conjunto de equações é resolvido simultaneamente para descobrir os coeficientes estequiométricos e, assim, determinar a composição do gás produzido. O grau de complexidade aumenta à medida que se considera mais espécies e, por tanto, mais reações.

As equações de conservação dos elementos C, H, O estão apresentados nas equações 24, 25 e 26, respectivamente:

$$1 = c + d + f + 6g + h \quad (20)$$

$$x + 2w = 2b + 2e + 4f + 6g \quad (21)$$

$$y + w + 2\lambda m = c + 2d + e + 2(\lambda - 1)m + 2s \quad (22)$$

Segundo Rupesh (2015), pode-se determinar a quantidade de matéria presente como char por meio da seguinte expressão:

$$h = a(1 - \alpha) \quad (23)$$

Onde a é a quantidade de matéria de biomassa que alimenta o gaseificador (no presente estudo, $a=1$), e α é descrito pela seguinte expressão empírica:

$$\alpha = 0,901 + 0,439(1 - e^{(-\lambda + 0,0003T)}) \quad (24)$$

Onde T é a temperatura de gaseificação em K.

Por outro lado, a concentração molar de tar segue a fórmula empírica exposto por Corella *et al.* (1989) o que permite escrever a seguinte relação para o coeficiente g:

$$g = \frac{35,98e^{(-0,0029T)}}{100 PM_{tar}} (PM_{biom\ seca} + wPM_{H_2O} + \lambda m PM_{Ar}) \quad (25)$$

Onde o PM_{tar} é considerado o peso molecular do benzeno, definido como 78,11 kg/kmol de benzeno e o PM_{Ar} , definido como 29 kg/kmol de ar

A reação de gaseificação global pode ser escrita em função de um conjunto de reações simples. Como as reações estão no equilíbrio, os produtos da pirólise são queimados e atingem o equilíbrio na zona de redução antes de saírem do gaseificador. Logo, são consideradas as reações de formação de metano e de deslocamento gás-água descritas nas equações a seguir (22) e (23), respectivamente.



Calcula-se as constantes de equilíbrio das reações de formação do metano e de deslocamento gás-água.

$$K_1 = \frac{P_{CH_4}}{(P_{H_2})^2} = \frac{f}{b^2} \cdot (b + c + d + e + f + 3,76m\lambda\phi + \frac{z}{2} + (\lambda - 1)m + g + s) \quad (28)$$

$$K_2 = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} = \frac{d \cdot b}{c \cdot e} \quad (29)$$

Nas expressões acima, P_{CH_4} , P_{H_2} , P_{CO_2} , P_{H_2O} , P_{CO} são as pressões parciais de CH_4 , H_2 , CO_2 , H_2O e CO , respectivamente, em atm. É importante salientar que, no cálculo do número total de mols de espécies não foi considerado o char uma vez que, conforme ilustrado na reação química, trata-se de uma espécie no estado sólido, não sendo usada para determinar a constante em questão.

Considerando que o reator é adiabático, pode-se escrever a primeira lei da termodinâmica:

$$\sum_{i=\text{reagentes}} v_i H_{f,i}^0 = \sum_{i=\text{produtos}} v_i (H_{f,i}^0 + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,i} dT) + Q \quad (30)$$

Com $H_{f,i}^0$ é a entalpia de formação padrão da espécie i em kJ/kmol, logo os do H_2 , N_2 e O_2 são iguais a zero na temperatura ambiente, $C_{p,i}$ sendo definido em kJ/kmol e v_i como a quantidade molar da espécie i , em kmol.

O calor trocado, em kJ/kmol, é definido por Abuadalla (2010) como:

$$Q = [1.9468(T_2 - T_1)^{\frac{1}{4}}(2,8633Vo + 1)^{\frac{1}{2}} + 5,75 \times 10^{-8} e_{ins} \frac{T_2^4 - T_1^4}{T_2 - T_1}](T_2 - T_1)(2\pi r l) \quad (31)$$

Onde: r é o raio do gaseificador em metros, l é o seu comprimento também em metros, Vo é a velocidade média do ar em m/s e e_{ins} a emissividade do material, considerada 0,01.

Assumindo o modelo dos calores específicos constantes a equação (30) pode ser escrita da seguinte forma, em função de $\Delta T = T_2 - T_1$, sendo T_2 a temperatura da gaseificação na zona de redução e T_1 , a temperatura ambiente na zona de redução:

$$\begin{aligned} H_{f,biomassa}^0 + w(H_{f,H_2O(l)}^0 + H_{vap}) = & cH_{f,CO}^0 + dH_{f,CO_2}^0 + eH_{f,H_2O(vap)}^0 \\ + fH_{f,CH_4}^0 + gH_{f,C_6H_6}^0 + iH_{f,SO_2}^0 + \Delta T [& bC_{p,H_2} + cC_{p,CO} + dC_{p,CO_2} + eC_{p,H_2O} \\ + fC_{p,CH_4} + \left(3,76m\lambda\phi + \frac{z}{2}\right)C_{p,N_2} + (\lambda - 1)mC_{p,O_2} + & gC_{p,C_6H_6} + hC_{p,C} + \\ sC_{p,SO_2}] + Q \end{aligned} \quad (32)$$

Assim, pode-se simplificar a equação (32) a fim de se obter a seguinte equação:

$$\begin{aligned} dH_{biomassa} + wdH_{H_2O(l)} = & bdH_{H_2} + cdH_{CO} + ddH_{CO_2} + edH_{H_2O(vap)} + \\ fdH_{CH_4} + \left(3,76m\lambda\phi + \frac{z}{2}\right)dH_{N_2} + m(\lambda - 1)dH_{O_2} + & gdH_{C_6H_6} + hdH_C + \\ idH_{SO_2} + Q \end{aligned} \quad (33)$$

Onde $dH_{(gás)} = H_f^0 + C_{p(gás)} \Delta T$, $dH_{H_2O(l)} = H_{f,H_2O(l)}^0 + H_{vap}$ e $dH_{biomassa} = H_{f,biomassa}^0$

A entalpia de formação padrão pode ser calculado, segundo Jarunghammachote (2007), como uma relação entre o poder calorífico inferior do combustível sólido e a entalpia de formação dos produtos, considerando a combustão completa da biomassa (equação 34):

$$H_{f,biomassa}^0 = LHV_{biom\ seca} PM_{biom\ saca} + H_{f,CO_2}^0 + \frac{x}{2} H_{f,H_2O}^0 \quad (34)$$

Onde $LHV_{biom\ seca}$ é o poder calorífico inferior da biomassa em kJ/kg de biomassa seca e pode ser definido como

$$LHV_{biomassa} = \frac{HHV_{biomassa}}{PM_{biomassa}} - 9z_H h_{fg} \quad (35)$$

Nessa expressão, h_{fg} é a entalpia de vaporização da água à 25°C e $HHV_{biomassa}$ é definido como o poder calorífico superior da biomassa, sendo equacionado pela expressão abaixo.

$$HHV_{biomassa} = (0,3491z_C + 1,1783z_H - 0,1034z_O - 0,0151z_N + 0,1005z_S - 0,0211z_A) 1000 PM_{biomassa} \quad (36)$$

Onde z_C, z_H, z_O, z_N, z_S e z_A é a fração mássica de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e cinza, respectivamente, na biomassa seca em fração mássica.

Usando as equações de balanço de massa, equilíbrio e energia no reator têm-se:

A partir da equação (25):

$$f = 1 - c - d - 6g - h \quad (37)$$

A partir da equação (26):

$$e = w + \frac{x}{2} - b - 2f - 3g \quad (38)$$

Substituindo (34) na (35):

$$e = w + \frac{x}{2} - b + 2c + 2d + 9g + 2h - 2 \quad (39)$$

A partir da equação (29):

$$(1 - c - d - 6g - h) * \left[\frac{x}{2} + w - 1 + 2c + 2d + 4g + h + s + \left(3.67\phi\lambda m + \frac{z}{2} \right) + (\lambda - 1)m \right] = b^2 K_1(T) \quad (40)$$

Substituindo (28) na (37):

$$-K_1(T)b^2 + (1 - c - d - 6g - h) * \left[\frac{x}{2} + w - 1 + 2c + 2d + 4g + h + s + \left(3.67\phi\lambda m + \frac{z}{2} \right) + (\lambda - 1)m \right] = 0 \quad (41)$$

A partir da equação (29):

$$db = ceK_2(T) \quad (42)$$

Substituindo (34) na (39):

$$-cbK_2(T) + \left(w - 2 + \frac{x}{2}\right)cK_2(T) + 2c^2K_2(T) - bd + 2cdK_2(T) + 9cgK_2(T) + 2chK_2(T) = 0 \quad (43)$$

Substituindo (34), (36) e (38) na (33):

$$\begin{aligned} & b(dH_{H_2} - dH_{H_2O(vap)}) \\ & + c(dH_{CO} + 2dH_{H_2O(vap)} - dH_{CH_4}) \\ & + d(2dH_{H_2O(vap)} + dH_{CO_2} - dH_{CH_4}) \\ & + g(9dH_{H_2O(vap)} - 6dH_{CH_4} + dH_{C_6H_6}) \\ & + h(2dH_{H_2O(vap)} - dH_{CH_4} + dH_C) \\ & + dH_{H_2O(vap)} \left(\frac{x}{2} + w - 2\right) \\ & - w \left(H_{f_{H_2O(vap)}}^0 + H_{Vaporização}\right) \\ & + sdH_{SO_2} \\ & + \left\{ + \left[\frac{(3,76\lambda\phi m)}{1} + \frac{z}{2} \right] dH_{N_2} + m(\lambda - 1)dH_{O_2} \right\} \\ & - Q = 0 \quad (44) \end{aligned}$$

Para simplificar (44):

$$Ab + Bc + Cd - Dw + Eg + Fh + Gs + H - Q = 0 \quad (45)$$

Onde:

$$A = dH_{H_2} - dH_{H_2O(vap)}$$

$$B = dH_{CO} + 2dH_{H_2O(vap)} - dH_{CH_4}$$

$$C = 2dH_{H_2O(vap)} + dH_{CO_2} - dH_{CH_4}$$

$$D = H_{f_{H_2O(vap)}}^0 + H_{Vaporização}$$

$$E = 9dH_{H_2O(vap)} - 6dH_{CH_4} + dH_{C_6H_6}$$

$$F = 2dH_{H_2O(vap)} - dH_{CH_4} + dH_C$$

$$G = dH_{SO_2}$$

$$H = -dH_{\text{biomassa}} + dH_{\text{CH}_4} + \left[\frac{(3,76\lambda\phi m)}{1} + \frac{z}{2} \right] dH_{\text{N}_2} + m(\lambda - 1)dH_{\text{O}_2}$$

A partir das equações (41), (43) e (44), é obtido um sistema que possui duas equações não lineares e uma linear:

$$\begin{cases} Ab + Bc + Cd + Dw + Eg + Fh + Gs + H - Q = 0 \\ -cbK_2(T) + \left(w - 2 + \frac{x}{2}\right)cK_2(T) + 2c^2K_2(T) - bd + 2cdK_2(T) + 9cgK_2(T) + 2chK_2(T) = 0 \\ -K_1(T)b^2 + (1 - c - d - 6g - h) * \\ \frac{x}{2} + w - 1 + 2c + 2d + 4g + h + s + \left(3.67\phi\lambda m + \frac{z}{2}\right) + (\lambda - 1)m = 0 \end{cases}$$

De acordo com Zainal (2001), revisado por Souza (2013), os valores de K_1 e K_2 são determinados pelas equações abaixo:

$$\ln(K_1) = \frac{7082,848}{T} - 6,567\ln T + 3,733 \cdot 10^{-3}T - \frac{2,164 \cdot 10^{-6}}{6}T^2 + \frac{35050}{T^2} + 32,541 \quad (46)$$

$$\ln(K_2) = \frac{5872,461}{T} + 1,86\ln T - 2,690 \cdot 10^{-4}T - \frac{58200}{T^2} - 18,014 \quad (47)$$

A relação entre calor específico, dado por uma equação polinomial empírica em kJ/(kmol K) e temperatura é descrita abaixo:

$$\int_{T_1}^{T_2} Cp(T)dT = \frac{R}{\Delta T} \left[AT + \frac{B}{2}T^2 + \frac{C}{3}T^3 + \frac{D}{4}T^4 - \frac{E}{T} \right]_{T_1}^{T_2} \quad (48)$$

Na equação acima, os valores das constantes empíricas A, B, C e D, são mostrados nas tabelas abaixo.

Alguns artigos utilizam a constantes diferentes para a equação acima, dessa forma foram usadas as duas formas de correlação (Perry, 2008 e de Cengel e Boles, 2007), a fim de reduzir erros em função de constantes erradas, os modelos forma modelados de acordo com as constantes usadas em seus respectivos artigos. Tais valores estão mostrados na tabela abaixo.

Tabela 9 - Constantes da equação dos calores específicos a pressão constante de acordo com Perry (2008).

Fórmula	A	10^3B	10^6C	D	E	Temperatura Máxima (K)
CH ₄	1,702	9,081	-2,164	-	-	1500
H ₂	3,249	0,422	-	-	0,083	3000
CO	3,376	0,557	-	-	-0,031	2500
CO ₂	5,457	1,047	-	-	-1,157	2000
N ₂	3,280	0,593	-	-	0,040	2000
H ₂ O	3,470	1,450	-	-	0,121	2000
C	1,771	0,771	-	-	-0,867	2000
C ₆ H ₆	-0,206	39,064	-13,301	-	-	1500
SO ₂	5,699	0,801	-	-	-1,015	2000

Além disso, foi utilizado em algumas modelagens as constantes empíricas de Cengel e Boles (2007).

Tabela 10 - Constantes da equação dos calores específicos a pressão constante de acordo com Cengel e Boles (2007).

Fórmula	A	10^2B	10^5C	10^9D	E	Temperatura Máxima (K)
CH ₄	19,89	5,024	1,269	-11,01	-	1500
H ₂	24,11	0,1916	0,4003	-0,8704	-	1800
CO	28,16	0,1675	0,5372	-2,222	-	1800
CO ₂	22,26	5,981	-3,501	7,469	-	1800
N ₂	28,90	-0,157	0,8081	-2,873	-	1800
H ₂ O	32,24	0,1923	1,055	-3,595	-	1800
C ₆ H ₆	-36,22	48,475	-31,57	77,62	-	1500
SO ₂	25,78	5,795	-3,812	8,612	-	1800

No caso do carbono, não são apresentados os dados para os coeficientes de Cengel e Boles (2007). Dessa forma, o Carbono foi modelado pela equação de Perry.

3.2. Modelo não-estequiométrico

O modelo não estequiométrico baseia-se na minimização da energia livre de Gibbs da mistura (G_{total}), em kJ, do produto da gaseificação compreendendo N espécies gasosas, com exceção do SO_2 (char, tar e SO_2 são modelados segundo as equações 18 a 21) dada pela expressão abaixo usando a consideração que as espécies gasosas são consideradas como gás ideal (Jarungthammachote, 2008).

$$G_{\text{total}} = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i = \sum_{i=1}^N n_i \bar{G}_i^0 + \sum_{i=1}^N n_i RT \ln\left(y_i \frac{p}{p^0}\right) \quad (49)$$

Onde n_i é a quantidade de matéria da espécie i , em kmol; μ_i é o potencial químico da espécie i , em kJ/kmol; \bar{G}_i^0 representa a energia livre de Gibbs padrão da espécie i , em kJ/kmol; R é a constante universal dos gases, igual a 8,314 kJ/(kmol.K); T é a temperatura, em K; y_i é a fração molar da espécie i ; p é a pressão, em atm e p^0 é a pressão padrão igual a 1 atm.

Assim o equilíbrio é atingido quando a expressão acima é minimizada. Dessa forma, deve-se determinar os valores dos n_i que minimizam a função G_{total} . Para tanto, calcula-se a energia livre de Gibbs inicial, em kJ/kmol, por meio da seguinte expressão.

$$\bar{\Delta G}_i^0 = \bar{\Delta H}_i^0 + T \bar{\Delta S}_i^0 \quad (50)$$

As equações para determinar os valores de $\bar{\Delta H}_i^0$, em kJ/kmol, ou seja, a entalpia padrão na temperatura de gaseificação, e $\bar{\Delta S}_i^0$, em kJ/kmol, a entropia padrão na temperatura de gaseificação, segundo Smith (2007), são definidas abaixo.

$$\bar{\Delta H}_i^0 = \bar{\Delta H}_{i,0}^0 + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta \bar{C}_{p,i}^0}{R} dT \quad (51)$$

$$\bar{\Delta S}_i^0 = \bar{\Delta S}_{i,0}^0 + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta \bar{C}_{p,i}^0}{R} \frac{dT}{T} \quad (52)$$

Onde $\bar{\Delta S}_{i,0}^0$ é definido como, em kJ/mol:

$$\overline{\Delta S}_i^0 = \frac{\overline{\Delta H}_{i,0}^0 - \overline{\Delta G}_{i,0}^0}{T_0} \quad (53)$$

Assim os valores de $\overline{\Delta H}_{i,0}^0$ e $\overline{\Delta G}_{i,0}^0$ usados são abaixo tabelados.

Tabela 11 - Valores de $\overline{\Delta H}_{i,0}^0$ e $\overline{\Delta G}_{i,0}^0$ (Perry, 2008).

Espécie	Energia Livre de Gibbs padrão (kJ/mol)	Entalpia de Combustão padrão (kJ/mol)
CO	-137,169	-110,525
H ₂ O	-228,572	-241,818
CO ₂	-394,359	-393,509
H ₂	0	0
CH ₄	-50,460	-74,520
N ₂	0	0
SO ₂	-300,194	-296,83

Em seguida, a função da energia livre de Gibbs foi minimizada com a restrição de respeitar as equações de conservação de cada elemento

3.3. Eficiência energética

A análise termodinâmica clássica baseia-se na primeira lei da termodinâmica, que trata do princípio de conservação de energia. Dessa forma, a eficiência energética é quantificada por meio da razão entre essas formas de energia. Esse valor é utilizado para avaliação e comparação de sistemas termodinâmicos (Dincer *et al.*, 2013).

Assim, pode-se definir a eficiência energética do sistema como a razão entre a energia da mistura de syngas e o poder calorífico inferior da biomassa seca, como definido por Ptasiński (2007).

$$\eta = \frac{LHV_{gas\ umido}}{LHV_{biom\ seca}} n_{total} \frac{1 + w}{PM_{biom\ seca} + PM_{H_2O}w} \quad (54)$$

Sendo n_{total} o número total de mols de gás na saída do gaseificador, em

kmol.

Por outro lado $LHV_{gas\ umido}$, medido em kJ/kmol é definido como:

$$LHV_{gas\ umido} = \sum x_i LHV_i \quad (55)$$

Sendo x_i a fração molar da espécie i e LHV_i o poder calorífico inferior da espécie i , em kJ/kmol.

o Nesse ponto, os números de mols de char não foram considerados por ser tratar de uma espécie sólida e de tar, por se tratar de uma espécie volatilizada, cuja forma no seu estado natural seria líquida.

A equação para determinar o valor do poder calorífico do gás úmido é apresentado a seguir.

$$LHV_{gasumido} = \sum x_i C_{combustão,i} \quad (56)$$

Onde $C_{combustão,i}$ é a entalpia de combustão da espécie i , em kJ/kmol.

Os valores da entalpia de combustão para as espécies e os seus respectivos pesos moleculares foram tabelados abaixo.

Tabela 12 - Calores de Combustão e Pesos Moleculares (Perry, 2008).

Espécie Química	Peso Molecular (kg/kmol)	Entalpia de Combustão (kJ/kmol x 10 ⁻⁶)
CH ₄	16,042	0,80262
H ₂	2,016	0,24182
CO	28,010	0,283
CO ₂	44,010	-
N ₂	28,013	-
H ₂ O	18,015	-
O ₂	31,999	0

3.4. Eficiência exergética

É importante esclarecer que essa análise clássica, baseada em eficiências energéticas, não fornece uma visão completa do objeto em estudo, uma vez que ela desconsidera as irreversibilidades do sistema. Para tal, é necessário realizar a análise exergética do objeto de estudo (Dincer *et al.*, 2013). De acordo com Basu (2010), exergia é definido como o trabalho máximo teórico possível de ser obtido a partir de um sistema global, composto por um sistema e um ambiente, conforme este entra em equilíbrio com o ambiente (chamado de estado morto). Moran e Shapiro (2006) convencionam que o ambiente é tomado como um sistema simples compressível, que é grande em extensão e cujas temperatura (T_0) e pressão (p_0) são uniformes. É necessário considerar também um meio livre de irreversibilidades.

Dessa forma, a exergia é uma propriedade que quantifica o potencial de uso e determina a situação de menor perda para o meio e menor destruição no interior de um sistema (Torío, 2009; Dincer *et al.*, 2013). A eficiência exergética é a razão entre a exergia que sai de um sistema e a exergia que entra em um sistema. As eficiências exergéticas também podem ser usadas para a avaliação da eficácia das medidas de engenharia tomadas para a melhoria do desempenho de um sistema térmico. Para um gaseificador adiabático, tem-se a seguinte expressão para a eficiência exergética (Ptasinski *et al.*, 2007):

$$\psi = \frac{n_{gás}(e_{ch,gás} + e_{ph,gás})}{e_{ch,biomassa} + n_{ar}e_{ar}} \quad (57)$$

Onde: $e_{ch,gás}$ = exergia química do gás em kJ/kmol; $e_{ph,gás}$ = exergia física do gás em kJ/kmol; $e_{ch,biomassa}$ = exergia química da biomassa em kJ/kmol; e_{ar} = exergia específica molar do ar em kJ/kmol; $n_{gás}$ = número de mols de gás de produto em kmol; n_{ar} = número de mols de ar em kmol.

A exergia específica molar do ar é calculada considerando-o uma mistura dos gases oxigênio e nitrogênio, e se descreve pela seguinte expressão:

$$e_{ar} = \frac{e_{O_2} + 3,76\phi e_{N_2} + RT(\log\left(\frac{1}{(1+3,76\phi)}\right) + 3,76\phi \log\left(\frac{13,76\phi}{(1+3,76\phi)}\right))}{1 + 3,76\phi} \quad (58)$$

Onde

e_{O_2} = exergia específica molar do oxigênio em kJ/kmol e equivale a 3970 kJ/kmol;

e_{N_2} = exergia específica molar do nitrogênio em kJ/kmol e equivale a 720 kJ/kmol;

Onde

$$\begin{aligned} n_{\text{gás úmido}} &= n_{H_2} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4} + n_{N_2} + n_{O_2} + n_{H_2O} + n_{SO_2} \\ &= b + c + d + f + \left(3,76\phi\lambda m + \frac{z}{2}\right) + e + s. \end{aligned}$$

Para calcular a exergia química da biomassa, utiliza-se a correlação estatística de Szargut *et al.* (1988). Os valores das exergias químicas padrão das substâncias podem ser encontrados em Kotas (1985).

$$e_{ch,biomassa} = (\beta * LHV_{org} * 1000) \quad (59)$$

Onde o poder calorífico inferior (LHV_{org}) da fração orgânica na biomassa, dado em kJ/kg de material orgânico e é calculado de acordo com a seguinte equação.

$$LHV_{biomassa} = \frac{HHV_{biomassa}}{PM_{biomassa}} - 9z_H h_{fg} \quad (60)$$

O termo β é a razão entre a exergia química e o poder calorífico inferior da fração orgânica na biomassa. No presente trabalho, esta relação foi calculada segundo três equações estatísticas. Isso se fez necessário pois, no desenvolvimento do trabalho, foram utilizados limites das aplicações das relações.

Considerando um valor da razão da fração mássica de oxigênio e da fração mássica de carbono inferior a 0,667, a relação utilizada foi, segundo Kotas (1985):

$$\beta = \frac{1,044 + 0,1882 \frac{H}{C} + 0,0610 \frac{O}{C} + 0,0404 \frac{N}{C}}{1} \quad (61)$$

Para razões entre as frações mássicas de oxigênio e carbono superiores a 0,667 e inferiores a 2,67 se as condições consideradas saírem desse limite de utilização da equação acima, convém utilizar a seguinte expressão (Kotas, 1985):

$$\beta = \frac{1,0438 + 0,1882 \frac{H}{C} - 0,2509 \left(1 + 0,7256 \frac{H}{C}\right) + 0,0383 \frac{N}{C}}{1 - 0,3035 \frac{O}{C}} \quad (62)$$

A fim de abranger uma vasta gama de composições, ou seja, em condições que as equações acima não foram aplicadas, utilizou-se a expressão Szargut e Styrylsha (1964), abaixo:

$$\beta = \frac{1,044 + 0,0160 \frac{H}{C} + 0,3493 \frac{O}{C} \left(1 + 0,0531 \frac{H}{C}\right) + 0,0493 \frac{N}{C}}{1 - 0,4124 \frac{O}{C}} \quad (63)$$

Onde H/C, O/C e N/C representa a razão da quantidade de átomos desses elementos na biomassa.

Para calcular a exergia física do gás, em kJ/kmol, foi utilizada a expressão definida por Balli *et al.* (2013):

$$e_{ph,gas} = \sum_i x_i C_{p_i}(T) [T - T_0 - T_0 \ln \left(\frac{T}{T_0}\right)] + RT_0 \ln \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (64)$$

Onde x_i é a fração molar do componente i do gás, $C_{p_i}(T)$ é o calor específico à pressão constante em kJ/(kmol.K), P é a pressão de saída do gaseificador em kPa, P_0 é a pressão do estado morto em kPa, T é a temperatura de saída do gaseificador em K, T_0 é a temperatura do estado morto em K, R é a constante dos gases ideais em kJ/(kmol.K). Como o gaseificador é considerado isobárico, a pressão de saída do gaseificador é a mesma pressão de entrada, que é considerada igual a pressão do estado morto.

Para calcular a exergia física do gás em MJ/kg de biomassa, utiliza-se a expressão abaixo:

$$E_{ph,gas} = \frac{e_{ph,gas}}{(1000 PM_{biomassa})} n_{gás\ úmido} \quad (65)$$

Para calcular a exergia química do gás, em kJ/kmol, foi utilizada a equação definida por Prins (2003):

$$e_{ch,gas} = \sum_i x_i e_{0i} + RT_0 \sum_i x_i \ln(x_i) \quad (66)$$

Onde e_{0i} é a exergia química padrão do componente i do gás, em kJ/mol e x_i é a fração molar do componente i do gás. Na tabela 15, abaixo, estão apresentadas as exergias químicas padrão das espécies utilizadas.

Tabela 13 - Valores para Exergia Química Padrão (Kotas et al., 1985).

Substância	Exergia química padrão (kJ/kmol)
CO	275 430
H ₂ O	11 710
N ₂	720
CH ₄	836 510
CO ₂	20 140
H ₂	238 490

Para calcular a exergia química do gás em MJ/kg de biomassa, a equação abaixo foi utilizada:

$$E_{ch,gas} = \frac{e_{ch,gas}}{(1000PM_{biomassa})} n_{gás\ úmido} \quad (67)$$

Nas unidades exploradas ao longo desse estudo, a equação da eficiência exergética pode ser descrita da seguinte forma:

$$\psi = \frac{1000(E_{ch,gas} + E_{ph,gas})}{e_{ch,biomassa} + 4.76\lambda m \frac{PM_{biomassa}}{PM_{ar}} e_{ar}} \quad (68)$$

Onde:

$E_{ch,gas}$ = exergia química do gás em MJ/kg de biomassa;

$E_{ph,gas}$ = exergia física do gás em MJ/kg de biomassa;

PM_{ar} = é o peso molecular do ar em k/kmol (28,97 kg/kmol).

3.5. Planejamento de Experimentos

Barros Neto *et al.* (2010) considera que um certo número de fatores atua sobre um sistema gera respostas. Assim, o sistema comporta-se como uma função dependente dessas variáveis. Dessa forma, o planejamento de experimentos tem por objetivo definir, ou chegar em uma aproximação aceitável, dessa função que relaciona as respostas observadas com as variáveis do sistema. Em um experimento planejado, são feitas interferências propositalmente nos parâmetros de controle do processo e são analisadas suas consequências nas respostas desejadas observadas, com o intuito de identificar e inferir quais variáveis são responsáveis pelas saídas observadas (Montgomery e Runger, 2013). Rodrigues e Lemma (2013), observam que o planejamento de experimentos diminui a quantidade de experimentos necessária, barateando o processo, além de tornar as análises das variáveis mais robustas e precisas. No entanto, deve-se despende um tempo para planejar traçar as melhores estratégias para se obter um planejamento de experimentos robusto e eficiente.

Um dos objetivos da realização de uma análise de mistura é uma abordagem de tipo planejamento de experimentos que inclui na sua concepção que a soma das frações dos diferentes componentes da mistura são iguais a 1 ou 100%. Assim, essa ferramenta permite encontrar a melhor proporção de cada componente e o melhor valor de cada variável do processo, a fim de otimizar uma única resposta ou múltiplas respostas simultaneamente (Barros Neto *et al.*, 2010). Para definir as condições otimizadas para as biomassas trabalhadas, utilizou-se o planejamento chamado de *Augmented Simplex-Centroid Design*.

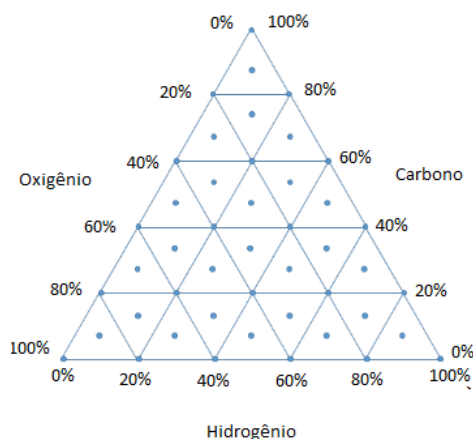


Figura 21 - Distribuição dos experimentos em um planejamento de experimentos de tipo *Augmented Simplex-Centroid Design*.

Segundo Rodrigues *et al.* (2010) pode-se usar equações de modelos quadrático, cúbicos e de quarta potência para descrever a função do sistema. No presente estudo, cada resposta será modelada como uma função polinomial quadrática, cúbica restrita, cúbica completa ou de quarta potência de acordo com a adequação à expressão de acordo com as equações abaixo (69), (70), (71) e (72), respectivamente:

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (69)$$

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (70)$$

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + d_{12}x_1x_2(x_1 - x_2) + d_{13}x_1x_3(x_1 - x_3) + d_{23}x_2x_3(x_2 - x_3) + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (71)$$

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{1123}x_1^2x_2x_3 + b_{1223}x_1x_2^2x_3 + b_{1233}x_1x_2x_3^2 \quad (72)$$

Onde

b_i = coeficiente associado ao parâmetro i , ou a multiplicação desses parâmetros.

d_{ij} = coeficiente associado à multiplicação de dois fatores e a diferença entre eles.

A robusteza destes modelos matemáticos foi avaliada por análise de variância (ANOVA). Trata-se da técnica estatística que permite avaliar afirmações sobre as médias de populações. O objetivo da técnica é analisar se existe uma diferença significativa de um ou mais fatores (também chamados de variáveis de entrada, ou variáveis X). A ANOVA usa testes-F (ou testes de Fisher) para testar estatisticamente a igualdade entre médias (Barros Neto *et al.*, 2010).

4. Metodologia

4.1. Desenvolvimento das rotinas de cálculo

Foi utilizado o programa MATLAB para desenvolver rotinas de cálculo permitindo obter a composição dos produtos resultante da gaseificação e as eficiências energética e exergética por duas abordagens termodinâmicas, usando por um lado um método baseado no cálculo das constantes de equilíbrio e por outro lado na minimização da energia livre de Gibbs, considerando 7 espécies gasosas (CO_2 , CO , H_2 , H_2O , CH_4 e SO_2), alcatrão (apesar de ser um composto complexo formado por centenas de substâncias, foi modelado como benzeno gasoso para fins de simplificação) e carvão (carbono puro sólido). Essas abordagens tornam os dados obtidos independentes do tipo do reator e do tempo de reação (que, conseqüentemente, não são abordados no presente trabalho). Dessa forma, assume-se que todas as reações estão no equilíbrio termodinâmico, a temperatura é uniforme e os gases podem ser considerados como ideal. Além disso, o sistema foi considerado adimensional. As taxas da reação foram consideradas rápidas e o tempo de residência longo o suficiente para que o estado de equilíbrio (ou quase equilíbrio) fosse atingido.

A partir dos dados de entrada, T_1 (temperatura ambiente, igual a temperatura do estado de referência da análise exergética), T_2 (temperatura de gaseificação), e $\text{CH}_x\text{O}_y\text{N}_n\text{S}_s$ (fórmula genérica da biomassa), pôde-se variar os parâmetros como a razão agente oxidante/biomassa em relação a estequiometria (λ), o teor de nitrogênio do agente oxidante (φ) e a umidade relativa (MC), a fim de observar os efeitos dessas variações nas composições dos gases de saída. Além da composição dos gases de saída, das eficiências energética e exergética, outro parâmetro usado foi a relação de H_2/CO , uma vez que a partir dela pode-se definir o potencial energético do gás de síntese além de determinar seu valor agregado. Assim, o procedimento de resolução adotado para ambos os métodos pode ser simplificado pelo fluxograma abaixo.

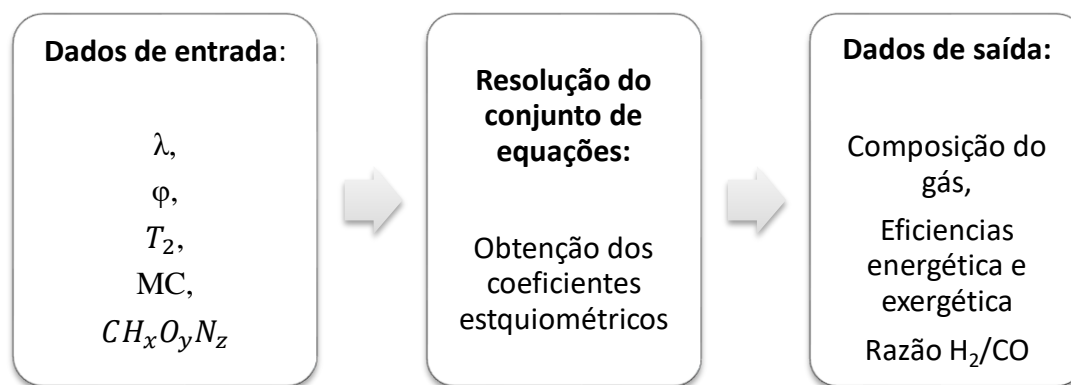


Figura 22 - Esquema do Programa Usado

4.2. Validação das Modelagens

Com o intuito de validar os modelos desenvolvidos, os resultados obtidos foram comparados com os resultados apresentados para madeiras em Zainal (2001) e em Ptasiński (2007) e para resíduos sólidos urbanos em Jarungthammachote (2007), conforme as composições relacionados abaixo na tabela 17.

Tabela 14 - Análise Final da Madeira Sólida (Zainal, 2001), Análises Aproximada e Final da Madeira Tratada e Não Tratada (Ptasiński, 2007) e Resíduos Sólidos (Jarungthammachote, 2007).

Biomassa		Madeira Sólida	Madeira Tratada	Madeira Não Tratada	Resíduos Sólidos
Análise Aproximada (% mássica)	Umidade	-	14,6	19,8	20,0
	Cinzas	-	4,4	1,8	0,0
	Fração orgânica	-	81,0	78,4	80,0
Análise final em base seca (% mássica)	C	50,00	51,50	50,80	51,03
	H	6,00	6,03	6,06	6,77
	O	44,00	41,30	42,70	39,18
	N	0,00	1,22	0,36	2,64
	S	0,00	0,09	0,07	0,37

Inicialmente, os programas foram desenvolvidos usando a função `fsolve` do MATLAB. Durante o desenvolvimento dos programas por minimização da energia livre de Gibbs e por equilíbrio estequiométrico, ambos para poucas espécies, a forma de otimização utilizada retornou composições de syngas de acordo com o esperado, apresentados pelos artigos de Zainal (2001) e Jarungthammachote (2007).

No entanto, ao desenvolver os códigos para muitas espécies, onde são considerados char, tar e SO_2 , percebeu-se que havia uma limitação na função que não permitia a convergência. Dessa forma, a abordagem foi modificada e os códigos foram reelaborados para utilizar a minimização de energia livre de Gibbs pela função `fmincon` do MATLAB, como forma de contornar a problemática encontrada, já que se tratava de uma limitação técnica do software de minimização. Assim feito, os códigos foram executados novamente para as mesmas referências citadas anteriormente.

4.3. Análise Paramétrica

Com o objetivo de analisar o impacto dos fatores na variação de parâmetros como as eficiências energética e exergética, a razão H_2/CO e as composições dos gases de produto, foi realizada uma análise de sensibilidade dos parâmetros operacionais seguintes: a razão agente oxidante / biomassa em relação a estequiometria (λ), o teor de nitrogênio do agente oxidante (φ), a umidade relativa (MC) e a temperatura de gaseificação (T_2). Dessa forma, variou-se um parâmetro, mantendo-se os outros 3 fixos. As variações experimentadas foram 800, 1100 e 1400K para a temperatura, 0, 20 e 40% em massa para a umidade, 0,1, 0,3 e 0,5 para λ e, por fim, 0, 0,5 e 1 para φ . Os valores fixos foram 1100 K para a temperatura de gaseificação, 0,3 para a razão agente oxidante / biomassa em relação a estequiometria, 1 para a razão de nitrogênio no ar fixada e 20% para a umidade.

Foi escolhido uma distribuição similar à de uma análise de mistura de tipo *Augmented Simplex-Centroid Design* com 6 níveis (0, 20, 40, 60, 80 e 100 % em base molar) para cada elemento (C, H e O) que compõe a biomassa formar os simplex. Em cada simplex, foi também definido um ponto experimental que corresponde ao centro de gravidade. Assim sendo, seriam necessários 46 pontos a fim de determinar as condições otimizadas. O diagrama desses experimentos está indicado abaixo. Foram consideradas as seguintes respostas: eficiência energética, eficiência exergética e a razão H_2/CO .

Percebeu-se, então, que a malha usada, mais abrangente que o espectro das composições de C, H e O encontradas na literatura para a composição de diversas biomassas (Vassilev, 2010), levava a resultados fora desse domínio com poucos sentidos físicos, distorcendo as escalas das respostas estudadas. Como

consequencia, foi preparada uma nova malha, reduzidas às composições das biomassas, com o intuito de conseguir uma análise mais refinada. A nova malha desenvolvida está mostrada abaixo. Em seguida, foi feito novamente a análise seguindo uma abordagem de tipo superfícies de resposta para a nova malha para as mesmas respostas.

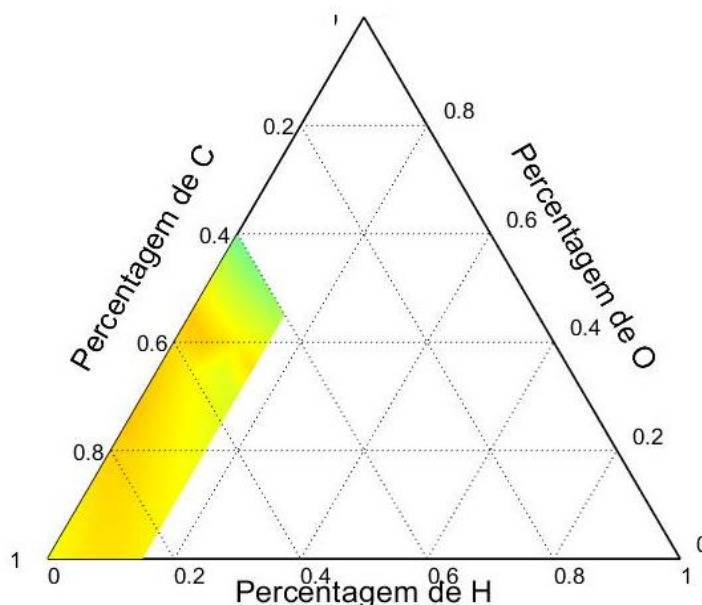


Figura 23 - Nova Malha, para composições coerentes com as biomassas da literatura, segundo Vassilev (2010).

4.4. Planejamento de Experimentos

Com a malha modificada para atender as condições reais segundo as composições das biomassas listadas no artigo de Vassilev (2010), foi elaborado uma análise de tipo superfície de resposta, onde se pudesse, por meio de análise estatística de dados, definir uma equação matemática que consiga descrever em função da composição da biomassa de entrada as seguintes respostas: eficiência energética, eficiência exergetica e a razão H_2/CO no âmbito de tentar maximizar de um lado a eficiência energética e do outro lado a razão H_2/CO , levando a um total de 6 respostas.

Para tanto, foram determinadas para cada composição presente na malha, a composição do syngas e as grandezas derivadas para condição de temperatura variando entre 800K a 1400K, com passo de 50K e a razão agente oxidante /

biomassa em relação a estequiometria entre 0,1 e 0,5 com passo de 0,02. Foi assumido valores constantes de ϕ (1,00) e de umidade relativa (20%).

Foram determinados quatro modelos matemáticos (quadrático, cúbico restrito, cúbico completo e quarta ordem) a partir das simulações para as 46 composições contidas na malha. Esses modelos foram então avaliados por meio da ANOVA para, a partir da análise de p-valor e de R^2 , decidir qual o modelo que melhor representava a resposta estudada. Aquele que melhor se adequou em cada um dos casos foi usado para fazer o diagrama de Pareto e, dessa forma, determinar os coeficientes mais significativos.

4.5. Aplicação a co-gaseificação de resíduos sólidos urbanos com bagaço de cana de açúcar

Foi estudado o processo de co-gaseificação das seguintes matérias primas: bagaço da cana de açúcar, principal tipo de biomassa utilizado no Brasil, sendo também o principal resíduo agroindustrial produzido; e resíduos sólidos urbanos (RSU), cujo uso com insumo do gaseificador pode ser uma possível alternativa à problemática envolvendo a gestão do lixo. A tabela apresenta a análise imediata e elementar e o poder calorífico superior (PCS) destas biomassas.

Tabela 15 - Análise imediata e elementar das biomassas estudadas (Vassilev, 2010 e Leme, 2014).

	Bagaço da Cana-de-Açúcar	Resíduos Sólidos Urbanos
PCS (kJ/kg)	1652	1567
C (% mássica)	49.80	40,00
H (% mássica)	6.00	5,00
O (% mássica)	43.90	25,00
N (% mássica)	0.20	1,00
S (% mássica)	0.06	0,20

Foram utilizadas as condições e as composições das biomassas de Lewin (2020). No entanto, como o modelo simplificado apenas reconhece as composições de C, H e O, os teores dos outros elementos (a saber, N, S e cinzas) foram desprezados e a composição de O foi calculada diferença. Assim, para uma

biomassa composta de frações variáveis de resíduos sólidos urbanos e quantidades de bagaço de açúcar, o que caracteriza uma co-gaseificação, foram utilizadas as condições operacionais, razão ar combustível de 0,18 e umidade da biomassa 5%.

Tabela 16 - Análise imediata e elementar das biomassas estudadas ao entrar na co-gaseificação de Resíduos Sólidos Urbanos com Bagaço de Cana de Açúcar, nas condições simuladas por Lewin, 2020 (Lewin, 2020).

CGR %	MC %	Razão Ar/Combustível (λ)	%C	%H	%O
0	5	0,18	0,498	0,060	0,442
10	5	0,18	0,488	0,059	0,453
20	5	0,18	0,478	0,058	0,464
30	5	0,18	0,469	0,057	0,474
40	5	0,18	0,459	0,056	0,485
50	5	0,18	0,449	0,055	0,496
60	5	0,18	0,439	0,054	0,507
70	5	0,18	0,429	0,053	0,518
80	5	0,18	0,420	0,052	0,528
90	5	0,18	0,410	0,051	0,539
100	5	0,18	0,400	0,050	0,550

A partir das condições acima explicitadas, o programa apresentado no apêndice 2 será executado. Neste programa, foram rodadas as condições de Lewin, 2020 para a co-gaseificação dos RSU, com bagaço de cana de açúcar, havendo perda de calor. Esse código retornou os valores máximos para a eficiência energética e para a composição do syngas (soma das quantidades de CO e H₂). Os mesmos serão comparados com aqueles calculados por meio da modelagem desenvolvida por Lewin (2020) em uma abordagem cinética.

5. Resultados e Discussão

Par facilitar o entendimento, define-se como:

- Modelo 1: a modelagem termodinâmica de equilíbrio não estequiométrico, utilizando a minimização da energia livre de Gibbs, negligenciando a presença de char, tar e o SO_2 no syngas;
- Modelo 2: a modelagem termodinâmica de equilíbrio não estequiométrico, utilizando a minimização da energia livre de Gibbs, considerando a presença de char, tar e o SO_2 no syngas;
- Modelo 3: o modelo estequiométrico considerando o cálculo de constantes de equilíbrio sem considerar as espécies char, tar e SO_2 ;
- Modelo 4: o modelo estequiométrico considerando o cálculo de constantes de equilíbrio sem considerar as espécies char, tar e SO_2 .

5.1. Validação

Em Zainal (2001), a biomassa estudada foi madeira sólida. Neste trabalho, pode-se analisar o efeito da umidade da biomassa na composição do gás produzido, com a temperatura de gaseificação de 1073K. O artigo não forneceu o valor de λ . Usando as informações relativas ao teor de nitrogênio na mistura, foi possível determinar que foi usado o valor de 0,3, coerente com a faixa de valores encontrados na literatura. As composições do syngas em base seca calculadas pelas rotinas criadas foram comparadas com as disponíveis em Zainal (2001) para cinco espécies gasosas e uma faixa de umidade relativa variando de 0 a 40%, conforme apresentado na figura 13.

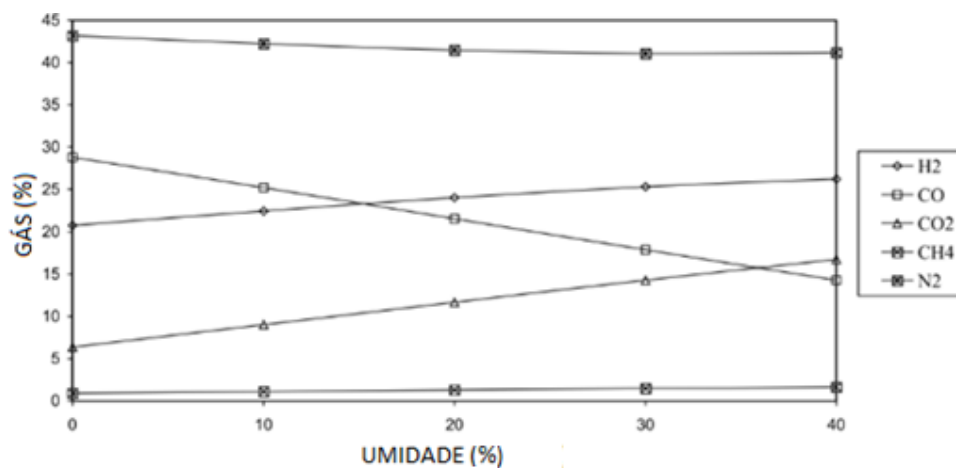


Figura 24 - Efeito da Umidade em Madeira Sólida na Composição do Gás de Saída a 800°C (adaptado de Zainal, 2001).

Abaixo, são apresentados os gráficos resultantes da rotina de minimização de energia livre de Gibbs (modelos 1 e 2).

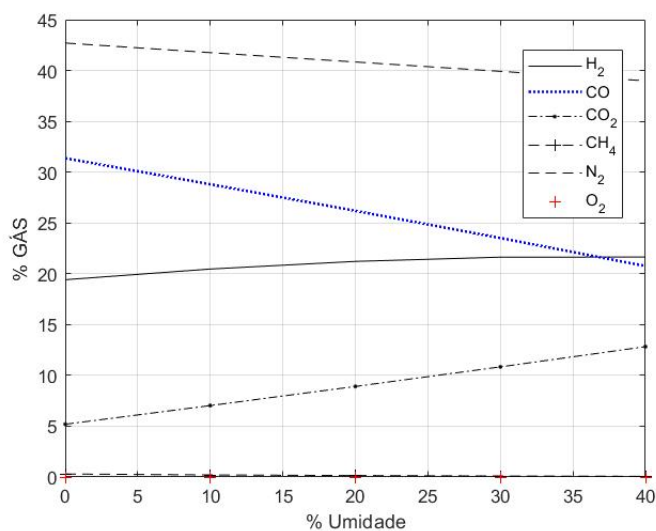


Figura 25 - Efeito da Umidade em Madeira Sólida na Composição do Gás de Saída a 800°C, para o código com poucas espécies e utilizando a minimização por energia livre de Gibbs (modelo 1).

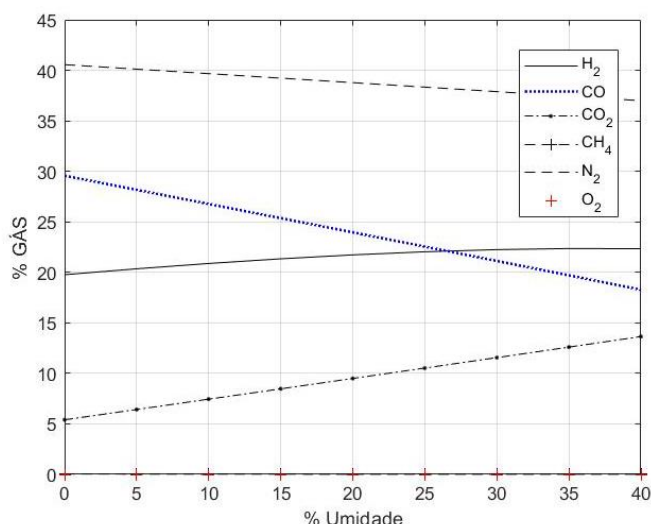


Figura 26 - Efeito da Umidade em Madeira Sólida na Composição do Gás de Saída a 800°C, para o código com muitas espécies e utilizando a minimização por energia livre de Gibbs (modelo 2).

A porcentagem de hidrogênio no gás de síntese seco aumenta continuamente com o teor de umidade de cerca de 20% a 25% para um aumento no teor de umidade de 0% a 40%. Essa tendência também é observada para o dióxido de carbono, apresentando um aumento, variando de 5% a 15%. Nota-se uma redução da quantidade de monóxido de carbono, que inicialmente apresenta um valor de cerca de 32% e atingindo um valor final em torno de 18-21%, com o aumento da umidade. Isso também é esperado em função do aumento na porcentagem de dióxido de carbono com o teor de umidade empregado. Percebe-se, ainda, pela comparação dos dois gráficos, para poucas e muitas espécies, uma discrepância menor em comparação com Zainal (2001), daquele que trata muitas espécies, sugerindo que este seja o melhor método a ser trabalhado, dentre os até então comparados.

Comparando os três gráficos, pode-se perceber uma mesma tendência, havendo apenas ligeiras variações dos valores que podem ser devido a diferentes equações de poder calorífico, já que no presente trabalho a equação usada é diferente da apresentada por Zainal (2001). Outra provável causa de variações é o fato do valor de λ ter sido deduzido da leitura gráfica do trabalho original uma vez que o artigo não apresenta explicitamente esse valor. Além disso, as metodologias de resolução do sistema de equações usadas foram diferentes, enquanto Zainal utilizou do método de Newton-Raphson, no presente estudo foi utilizado um algoritmo robusto de resolução de sistemas do MATLAB. Acredita-se a essas

metodologias diferentes de resolução, além da incerteza sobre o valor de λ usado, justifique as diferenças mostradas no gráfico, o que explica as inclinações diferentes para as curvas de composição do syngas em base seca. Dessa forma, considera-se que o modelo avaliado no presente trabalho foi validado.

Em seguida, foram comparados os modelos para o equilíbrio estequiométrico, como mostrado nos gráficos abaixo para poucas e muitas espécies.

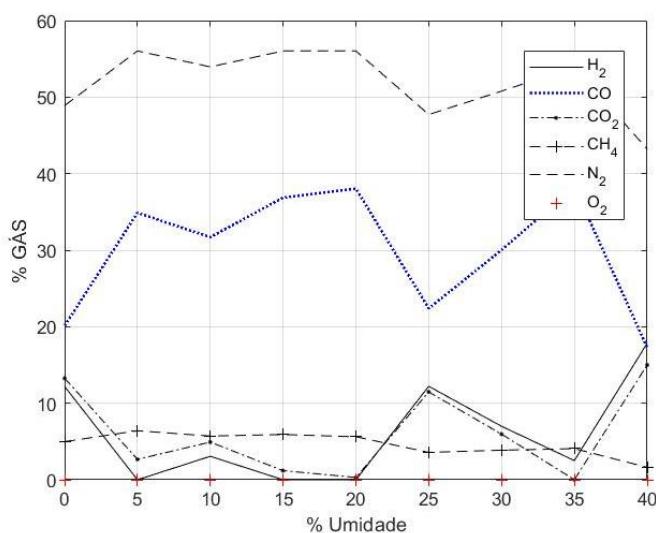


Figura 27 - Efeito da Umidade em Madeira Sólida na Composição do Gás de Saída a 800°C, condições de Zainal (2001), para poucas espécies, considerando o método estequiométrico (modelo 3).

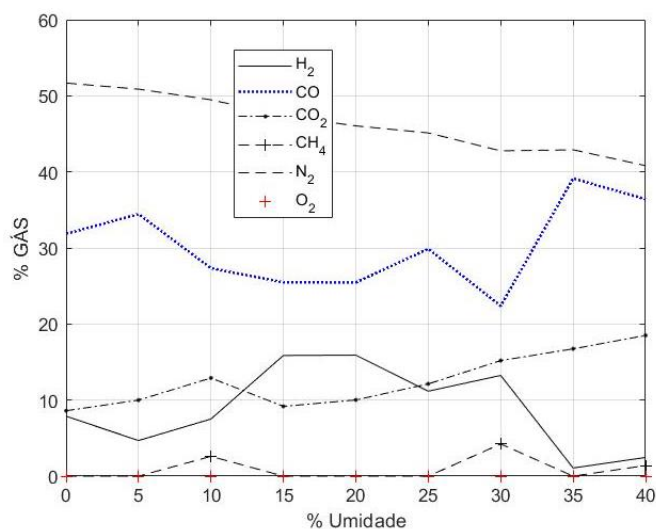


Figura 28 - Efeito da Umidade em Madeira Sólida na Composição do Gás de Saída a 800°C, condições de Zainal, 2001, para muitas espécies, considerando o método estequiométrico (modelo 4).

Comparando ambos os gráficos com o apresentado por Zainal (2001), percebe-se problemas de convergência nos dados apresentados (o solver encontra

uma configuração que minimiza os resíduos nas equações a serem resolvidos, mas esses permanecem significativamente diferentes de zero) e a metodologia utilizando para muitas espécies revelou ser levemente mais robusta, já que permite recuperar a tendência correta para duas espécies: N_2 e CH_4 . Assim, pode-se concluir não tratar de uma boa abordagem, requerendo a inclusão de mais reações químicas, sugerindo o uso do método da minimização da energia livre de Gibbs da mistura gasosa.

Tabela 17 - Análises Comparativas da Composição do Gás produzido pela Gaseificação da Madeira Sólidas por Zainal (2001) e Composições Obtidas pela Presente Modelagem, onde Modelo 1 refere-se a Energia Livre de Gibbs sem considerar SO_2 , Char e Tar, Modelo 2 refere-se a Energia Livre de Gibbs considerando SO_2 , Char e Tar, Modelo 3 refere-se ao Equilíbrio Estequiométrico sem considerar SO_2 , Char e Tar e Modelo 4 refere-se ao Equilíbrio Estequiométrico considerando SO_2 , Char e Tar.

Espécies	Zainal (2001) (% molar)	Modelo 1 (% molar)	Modelo 2 (% molar)	Modelo 3 (% molar)	Modelo 4 (% molar)
H_2	21,06	23,91	25,01	0,00	18,47
CO	19,61	26,19	24,86	38,04	25,46
CH_4	0,64	0,14	0,18	5,61	0,00
CO_2	12,01	8,91	9,85	0,03	10,01
N_2	46	40,83	40,24	56,03	46,05

Tabela 18 - Erros Relativos Encontrados quando Comparadas as Composições do Gás de Saída por Zainal (2001) e com as Composições Obtidas pela Presente Modelagem, onde Modelo 1 refere-se a Energia Livre de Gibbs sem considerar SO_2 , Char e Tar, Modelo 2 refere-se a Energia Livre de Gibbs considerando SO_2 , Char e Tar, Modelo 3 refere-se ao Equilíbrio Estequiométrico sem considerar SO_2 , Char e Tar e Modelo 4 refere-se ao Equilíbrio Estequiométrico considerando SO_2 , Char e Tar.

Espécie	Erro Modelo 1 (%)	Erro Modelo 2 (%)	Erro Modelo 3 (%)	Erro Modelo 4 (%)
H_2	13,53	18,76	100,00	12,30
CO	33,55	26,77	93,98	29,83
CH_4	78,13	71,88	776,56	100,00
CO_2	25,81	17,99	99,75	16,65
N_2	11,24	12,52	21,80	0,11

Com bases nas tabelas mostradas, pode-se perceber uma flutuação grande no que tange os modelos que utilizam a estequiometria. Para os modelos baseados na minimização da energia livre de Gibbs, além das causas de erro já citadas anteriormente, percebe-se que houve uma subestimação do metano em todos os modelos, tal erro se deve a valores muito baixos que acabam sendo mais suscetíveis a flutuações em função de imprecisões experimentais e de modelagem. Com relação ao gás nitrogênio, pode-se perceber que todos os modelos apresentam

aproximadamente a mesma quantidade devido ao gás ser inerte. Nota-se apenas, uma diferença maior no modelo 2. Percebe-se uma quantidade maior do que o esperado para o gás hidrogênio, uma vez que há menor consumo desse para formação do metano. Outro motivo de erro para os valores de hidrogênio está relacionado a formação de benzeno, que consome este gás e, uma vez que Zainal (2001) não considera essa espécie, esses erros tendem a impactar no resultado final. Observou-se também uma menor quantidade de gás nitrogênio, explicado pelo fato do valor de λ ter sido estimado.

Pode-se inferir, pela análise dos dados, que o melhor modelo a ser usado é o de equilíbrio termodinâmico por minimização da energia livre de Gibbs considerando as espécies char, tar e dióxido de enxofre, pois, além de apresentar os resultados consoantes com a literatura, este consegue fazer uma análise mais vasta, considerando mais espécies.

Em seguida, os mesmos modelos foram testados para uma composição de resíduos sólidos urbanos encontrada em Jarunthammachote (2007) para gaseificação com ar com λ igual a 0,40 para consolidar a validação, uma vez que o autor explicita os valores da razão ar combustível. Nas condições testadas, os autores variaram também a temperatura em função da umidade, conforme mostrado abaixo.

Jarunthammachote (2007) avaliou o efeito da umidade da biomassa na temperatura de gaseificação, conforme mostra a imagem abaixo.

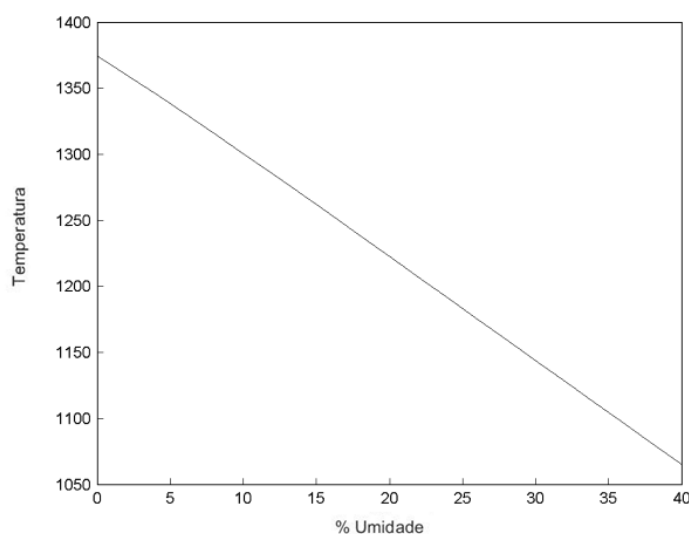


Figura 29 - Efeito da Umidade da Biomassa Resíduos Sólidos Urbanos na Temperatura de Gaseificação nas condições de Jarunthammachote (2007) (Fonte: Jarunthammachote, 2007)

A fim de definir se o modelo utilizando energia livre de Gibbs considerando SO₂, Char e Tar desenvolvido pelo presente estudo acompanhava o padrão apresentado por Jarunghammachote (2007), foi rodado o programa para essas condições e, os resultados apontam para modelos idênticos, como pode ser visto na imagem abaixo.

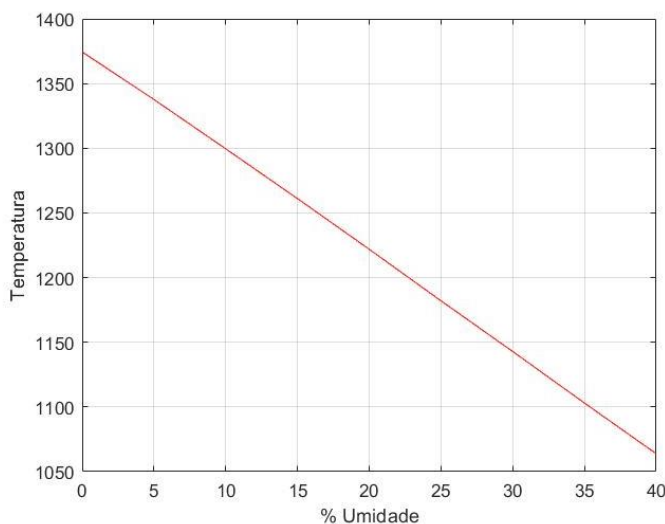


Figura 30 - Efeito da Umidade da Biomassa Resíduos Sólidos Urbanos na Temperatura de Gaseificação nas condições de Jarunghammachote (2007), para muitas espécies, considerando o método de minimização por energia livre de Gibbs considerando SO₂, Char e Tar (modelo 2).

Em seguida, com os resultados observados, o mesmo programa foi rodado a fim de ter as composições comparadas à Jarunghammachote (2007) e, dessa forma, ter o modelo atual validado.

Abaixo, para fins de comparação, é reproduzido o resultado publicado pelo autor representando a variação da composição do gás de síntese em função da umidade relativa da biomassa.

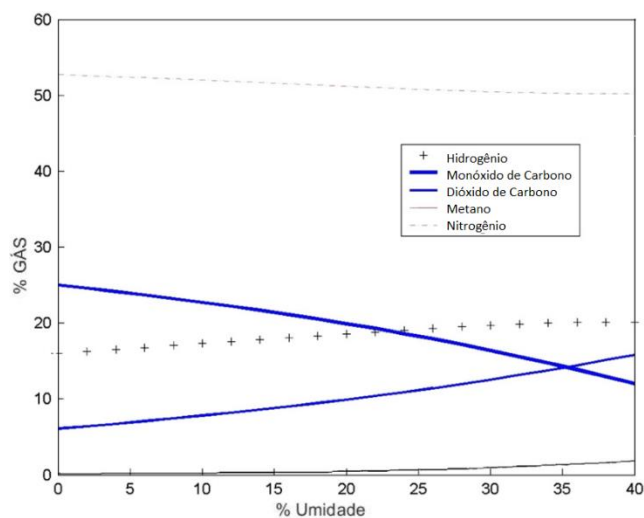


Figura 31 - Efeito da Umidade em Resíduos Sólidos Urbanos na Composição do Gás de Saída em Base Seca (adaptado de Jarungthammachote, 2007)

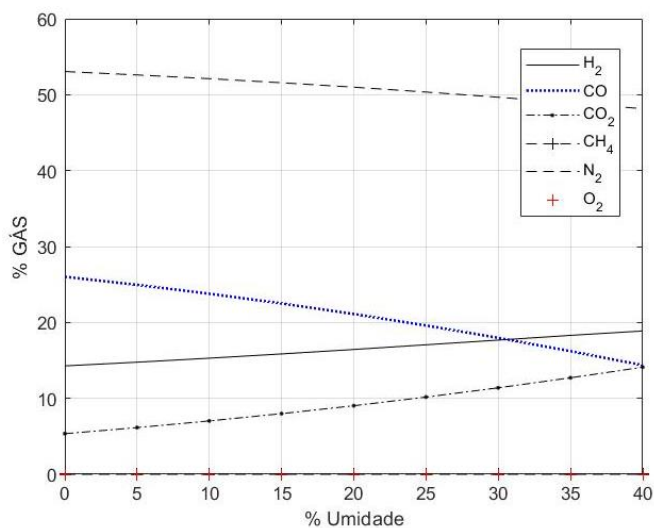


Figura 32 - Efeito da Umidade em Resíduos Sólidos Urbanos na Composição do Gás de Saída nas condições de Jarungthammachote (2007), para poucas espécies, considerando o método de minimização por energia livre de Gibbs sem considerar SO₂, Char e Tar (modelo 1).

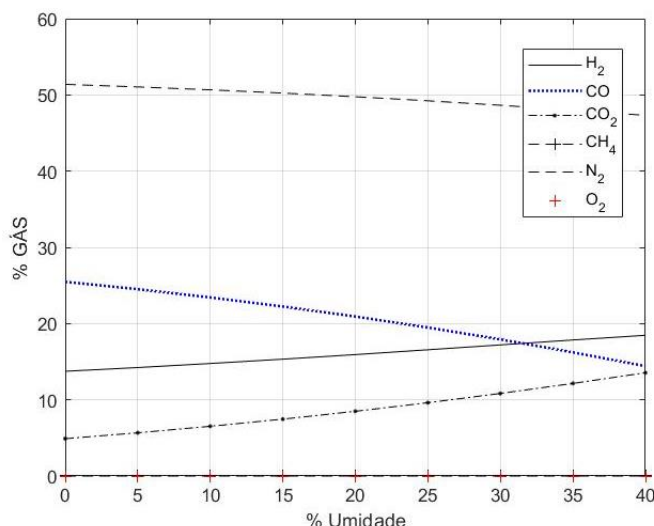


Figura 33 - Efeito da Umidade em Resíduos Sólidos Urbanos na Composição do Gás de Saída nas condições de Jarunthammachote (2007), para muitas espécies, considerando o método de minimização por energia livre de Gibbs considerando SO₂, Char e Tar (modelo 2) .

A partir da análise dos gráficos, pode-se perceber que eles apresentam estabilidade e estão coerentes com os valores de referência. Os dois gráficos diferem muito pouco uma vez que as concentrações de carvão, alcatrão e SO₂ são pequenas o suficiente para não gerar uma diferença significativa entre os gráficos. Percebe-se também, mais uma vez, que há uma diferença das inclinações das curvas de composição dos gases de saída do processo de gaseificação para o modelo e Jarunthammachote (2007) para umidade relativa acima de 20%. Trata-se de uma diferença similar a aquela apresentada na validação com os dados gerados com a biomassa apresentada em Zainal (2001), o que corrobora para a justificativa de que se trata de uma interferência relativa ao método de otimização utilizado.

Os dois gráficos gerado pela minimização da energia livre de Gibbs da mistura gasosa para poucas e para muitas espécies apresentam uma tendência de diminuição do CO em função da umidade. Isso ocorre, pois, uma maior quantidade de água reage com o CO, convertendo-o em CO₂ e H₂, o que também explica os perfis apresentados para essas espécies. Com relação ao CH₄, observa-se uma tendência de crescimento, o que ocorre em função do aumento da quantidade disponível de H₂, que reage com carbono sólido formando metano. O nitrogênio, por outro lado, apresenta um perfil em leve declínio em função do aumento da umidade e da diminuição da temperatura, o que condiz com o esperado uma vez que se trata de uma espécie inerte.

Os gráficos para os modelos estequiométricos tanto para poucas quanto para muitas espécies, estão apresentados abaixo.

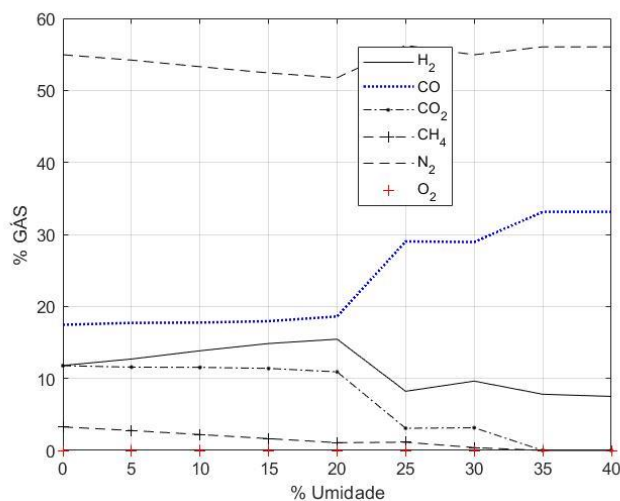


Figura 34 - Efeito da Umidade em Resíduos Sólidos Urbanos na Composição do Gás de Saída, com as condições de Jarungthammachote (2007), para poucas espécies utilizando o modelo Estequiométrico sem considerar SO₂, Char e Tar (modelo 3).

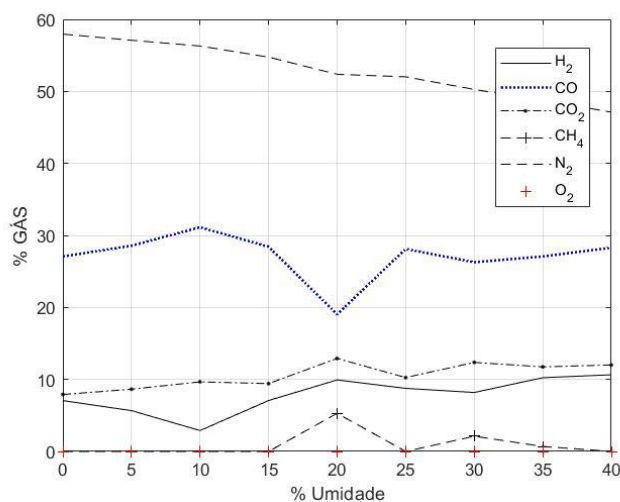


Figura 35 - Efeito da Umidade em Resíduos Sólidos Urbanos na Composição do Gás de Saída, com as condições de Jarungthammachote, 2007, para muitas espécies utilizando o modelo Estequiométrico considerando SO₂, Char e Tar (modelo 4).

Similarmente ao caso anterior, pode-se perceber pela análise dos gráficos para as composições dos gases de saída do gaseificador que não há uma convergência numérica satisfatória e, dessa forma, esse modelo estequiométrico foi descartado.

Foram rodados então os problemas dos 4 modelos para Temperatura de gaseificação igual a 1224,4K, umidade da biomassa de 20% e razão ar/combustível

de 0,4. Os resultados são mostrados abaixo e comparados com Jarunghammachote (2007).

Tabela 19 - Análises Comparativas da Composição do Gás produzido pela Gaseificação por Jarunghammachote (2007) e Composições Obtidas pela Presente Modelagem.

	Jarunghammachote (2007) (% molar)	Modelo 1 (% molar)	Modelo 2 (% molar)	Modelo 3 (% molar)	Modelo 4 (% molar)
H ₂	17,02	18,87	18,87	17,66	10,38
CO	22,14	21,11	21,62	18,6	19,03
CH ₄	2,81	2,02E-04	2,13E-04	1,07	5,28
CO ₂	7,95	9,03	8,71	10,9	12,91
N ₂	50,08	50,98	51,43	51,74	52,37
O ₂	0	0	0	0	0

Observação: Modelo 1 refere-se a Energia Livre de Gibbs sem considerar SO₂, Char e Tar, Modelo 2 refere-se a Energia Livre de Gibbs considerando SO₂, Char e Tar, Modelo 3 refere-se ao Equilíbrio Estequiométrico sem considerar SO₂, Char e Tar e Modelo 4 refere-se ao Equilíbrio Estequiométrico considerando SO₂, Char e Tar.

Tabela 20 - Erros Relativos Encontrados quando Comparadas as Composições do Gás de Saída por Jarunghammachote (2007) com as Composições Obtidas pela Presente Modelagem.

Espécie	Erro Modelo 1 (%)	Erro Modelo 2 (%)	Erro Modelo 3 (%)	Erro Modelo 4 (%)
H ₂	5,91	6,33	8,22	23,25
CO	1,88	2,18	12,34	1,04
CH ₄	100,00	100,00	410,10	92,70
CO ₂	0,61	1,44	19,45	3,64
N ₂	1,63	1,71	2,36	8,45
O ₂	0	0	0	0

Observação: Modelo 1 refere-se a Energia Livre de Gibbs sem considerar SO₂, Char e Tar, Modelo 2 refere-se a Energia Livre de Gibbs considerando SO₂, Char e Tar, Modelo 3 refere-se ao Equilíbrio Estequiométrico sem considerar SO₂, Char e Tar e Modelo 4 refere-se ao Equilíbrio Estequiométrico considerando SO₂, Char e Tar.

Por meio da leitura dos dados acima, pode-se perceber para os modelos 1 e 2 um erro máximo de 6,5%, o que é aceitável.

A fim de validar a rotina de cálculo referente à análise exergética, comparou-se a rotina apresentada pelo presente trabalho com os resultados disponíveis em Ptasinski (2007). Para fins de comparação e validação apenas da parte referente a análise exergética, utilizou-se as composições do gás de síntese apresentados no artigo para as biomassas madeiras tratada e não-tratada, respectivamente. Nas tabelas abaixo, encontram-se os resultados apresentados para as duas biomassas.

Tabela 21 - Comparação dos Dados de Exergia e Energia para Biomassa de Madeira Não-Tratada.

	Esse trabalho	Ptasinski (2007)	Erro Relativo (%)
LHV _{org} (kJ/kg de matéria orgânica)	19302	18904	2,11
Beta	1,07	1,12	5,01
Exergia química da biomassa (MJ/kg de biomassa)	16,12	17,13	5,89
Eficiência exergética (-)	0,79	0,77	2,29
Exergia química do syngas (MJ/kg de biomassa)	11,88	11,90	0,14
Exergia física do syngas (MJ/kg de biomassa)	0,98	1,40	30,21
Porcentagem de Exergia Física	0,06	0,08	25,84
Porcentagem de Exergia Química	0,73	0,69	6,02
Porcentagem de Irreversibilidades	0,21	0,23	9,02

Tabela 22 - Comparação dos Dados de Exergia e Energia para Biomassa de Madeira Tratada.

	Esse trabalho	Ptasinski (2007)	Erro Relativo (%)
LHV _{org} (kJ/kg de matéria orgânica)	19669	18904	4,05
Beta	1,05	1,12	6,41
Exergia química da biomassa (MJ/kg de biomassa)	16,72	17,13	2,38
Eficiência exergética (-)	0,79	0,77	2,28
Exergia química do syngas (MJ/kg de biomassa)	12,30	11,90	3,35
Exergia física do syngas (MJ/kg de biomassa)	1,05	1,40	25,22
Porcentagem de Exergia Física	0,06	0,08	23,43
Porcentagem de Exergia Química	0,73	0,69	5,73
Porcentagem de Irreversibilidades	0,21	0,23	9,00

Os valores de eficiência exergética, exergias química e física do gás foram aferidos dos gráficos apresentados por Ptasinski (2007) por meio do software

WebPlotDigitalizer, de forma aos resultados obtidos serem mais precisos. Porém, trata-se de uma possível causa para desvios. O autor considera a eficiência exergética como a razão entre a exergia química do gás e exergia química da biomassa, desconsiderando assim o agente de gaseificação que entra no processo e a contribuição que o mesmo tem para a exergia do sistema, bem como as exergias físicas do gás, o que causa das disparidades encontradas entre os dois modelos. Apesar deste viés, podem-se verificar resultados similares de forma a validar o modelo apresentado pelo presente estudo. Podem-se perceber valores de erros relativos maiores no que diz respeito às exergias físicas do gás tanto para madeira tratada quanto para madeira não tratada, sugerindo que, em função de serem valores menores, as imprecisões na aferição dos dados do gráfico de Ptasinski (2007) geraram maior incerteza.

5.2. Análise Paramétrica

5.2.1. Impacto do teor de nitrogênio do agente oxidante (φ)

O impacto para diferentes teores de nitrogênio do agente oxidante (φ) igual a 0, 0,5 e 1 para diferentes biomassas com composição variáveis em termos de carbono e hidrogênio (o oxigênio sendo calculado por diferença) é investigado. Nesses casos a temperatura foi mantida constante de 1100 K, enquanto a umidade da biomassa foi mantida 20% e a razão ar/combustível 0,3. Pode-se observar que a razão de nitrogênio no ar não influencia significativamente nos valores da razão H_2/CO nem na eficiência energética, uma vez que os gráficos apresentam variações insignificantes com o aumento do teor de nitrogênio no agente de gaseificação, com um perfil apresentado na Figura 19. Isso pode ser explicado pelo fato desse termo não afetar as quantidades de H_2 , nem de CO e, por não modificar a pressão total (assumida constante), dessa forma não variando o valor encontrado para a razão de H_2/CO .

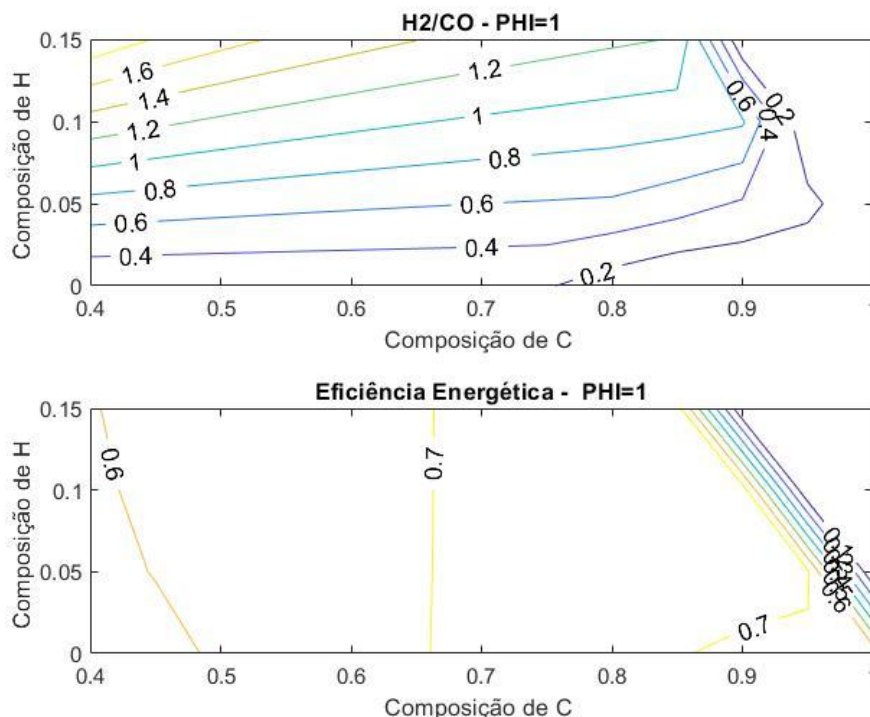


Figura 36 - Efeito da composição da biomassa na razão de H₂/CO e na eficiência energética para o teor de nitrogênio do agente oxidante (ϕ) igual a 1.

A mudança no parâmetro ϕ , variado de 0 a 1, não altera o valor numérico da eficiência energética significativamente devido ao aumento de PCI com a remoção de N₂ e, simultaneamente, a diminuição do número de mols total do gás, o que faz com que a diferença sentida no valor da eficiência energética seja mínima, como mostram os gráficos. Pode-se perceber que a eficiência energética aumenta com o aumento do teor de carbono na composição da biomassa, até atingir um máximo, mostrado no gráfico de 70% para uma composição de carbono em torno de 67% em massa. Em suma, a análise destes gráficos mostra que o teor de nitrogênio no agente oxidante tem pouco efeito tanto no aumento da eficiência energética, quanto no aumento da razão H₂/CO. O que justifica a ineficácia do uso de oxigênio puro como agente de gaseificação para alterar esses parâmetros.

5.2.2. Impacto da temperatura de gaseificação (T_2)

O impacto para diferentes temperaturas de gaseificação (T_2) igual a 800, 1100 e 1400 K para diferentes biomassa com composição variáveis em termos de carbono e hidrogênio (o oxigênio sendo calculado por diferença) é investigado. Nesses casos a razão de nitrogênio no ar foi mantida constante 1, enquanto a

umidade da biomassa foi mantida 20% e a razão ar/combustível 0,3.

Com relação a variação da temperatura, os gráficos abaixo representam os parâmetros calculados das eficiências energéticas e H_2/CO para as temperaturas de 800, 1100 e 1400 K.

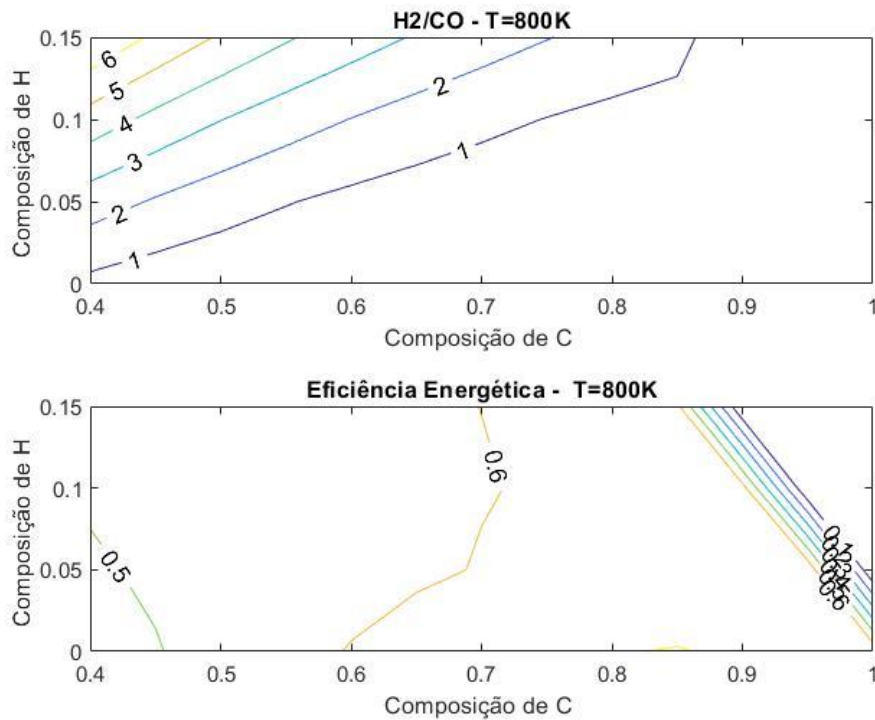


Figura 37 - Efeito da composição da biomassa na razão de H_2/CO e na Eficiência Energética para temperatura de gaseificação de 800K.

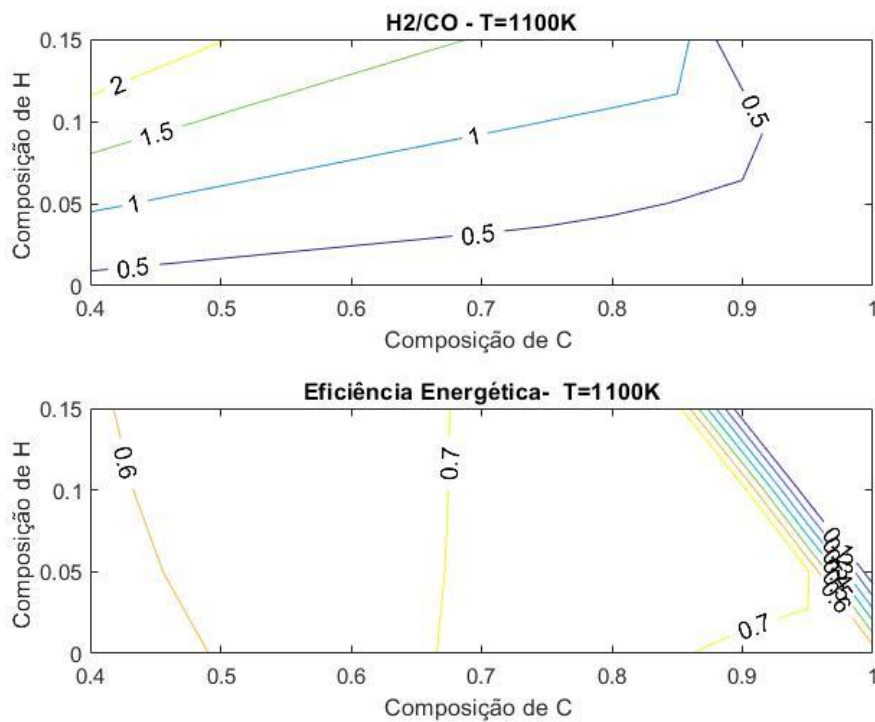


Figura 38 - Efeito da composição da biomassa na razão de H_2/CO e na Eficiência Energética para temperatura de gaseificação de 1100K .

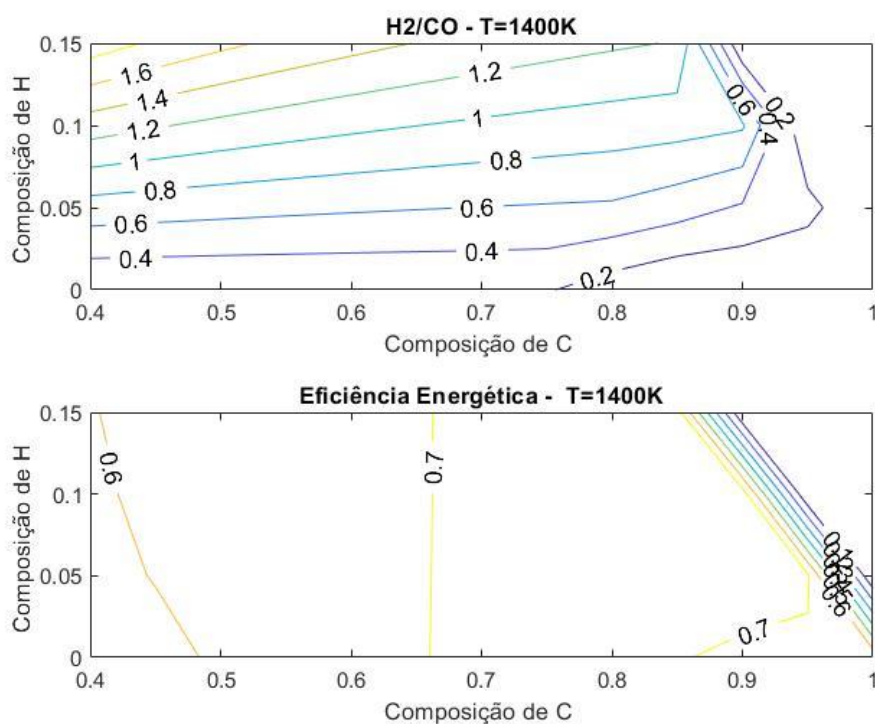


Figura 39 - Efeito da composição da biomassa na razão de H_2/CO e na Eficiência Energética para temperatura de gaseificação de 1400K .

Para entender o efeito da temperatura, devemos considerar as principais reações envolvidas durante o processo de gaseificação. São elas a reação endotérmica de Shift, a reação endotérmica de Boudouard, a Metanação exotérmica, reação exotérmica Shift água/gás, a reação térmica lenta de oxidação parcial e a reação exotérmica rápida de combustão.

A partir da análise dos gráficos para otimização das eficiências energéticas, pode-se perceber que o aumento da temperatura favorece as reações endotérmicas, reações de deslocamento e de Boudouard, deslocando o equilíbrio para o lado dos reagentes, produzindo mais CO e favorecendo a gaseificação, o que aumenta a eficiência energética do processo. Por outro lado, o aumento da temperatura favorece o consumo de H₂ por meio da reação exotérmica de deslocamento gás / água, o que faz com que seja produzido mais CO, também. Dessa forma, com o aumento da temperatura, a tendência é haver uma diminuição da razão H₂/CO. Percebe-se que o aumento da composição de C aumenta a eficiência energética até um valor máximo, para 67% de C em massa na biomassa, e depois passa a não fazer mais efeito o aumento da concentração de carbono. Para a razão H₂/CO, o aumento da composição de carbono diminui a razão uma vez que forma mais CO, aumentando o denominador dessa expressão. Por outro lado, o aumento da concentração de H, aumenta a formação de H₂, o que implica no crescimento da razão H₂/CO, como pode ser visto nos gráficos.

5.2.3. Impacto da umidade relativa (MC)

O impacto para diferentes umidades relativas da biomassa (MC) igual a 0, 20 e 40% para diferentes biomassas com composição variáveis em termos de carbono e hidrogênio (o oxigênio sendo calculado por diferença) é investigado. Nesses casos a razão de nitrogênio no ar foi mantida constante 1, enquanto a temperatura de gaseificação foi mantida 1100 K e a razão ar/combustível 0,3.

A fim de avaliar a influência da umidade da biomassa na eficiência energética e na da razão H₂/CO, foram gerados os seguintes gráficos para a variação da umidade de 0, 20 e 40%.

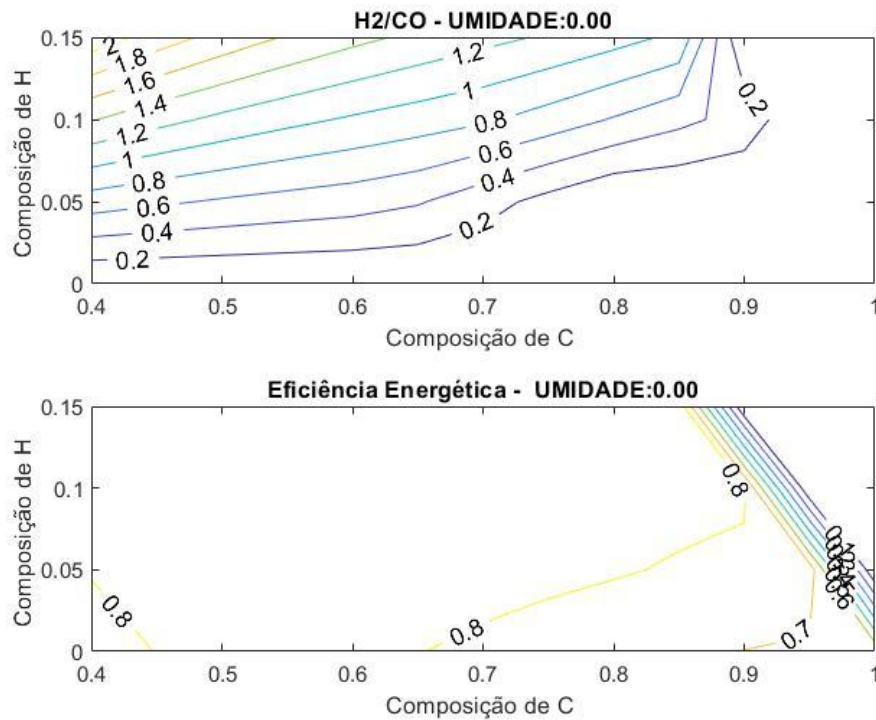


Figura 40- Efeito da composição da biomassa na razão de H₂/CO e na Eficiência Energética para umidade da biomassa de 0%.

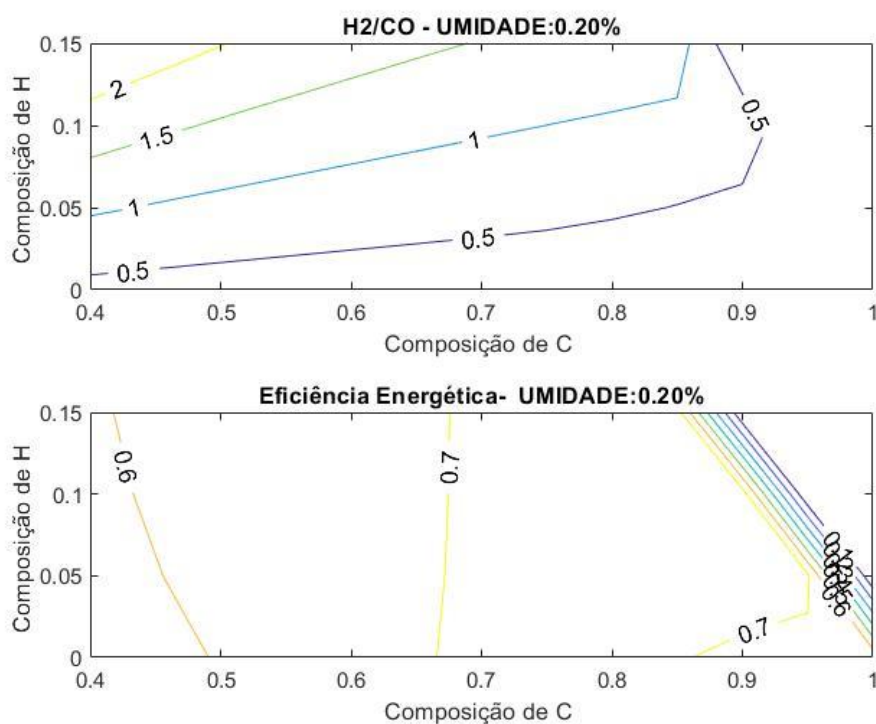


Figura 41 - Efeito da composição da biomassa na razão de H₂/CO e na Eficiência Energética para umidade da biomassa de 20%.

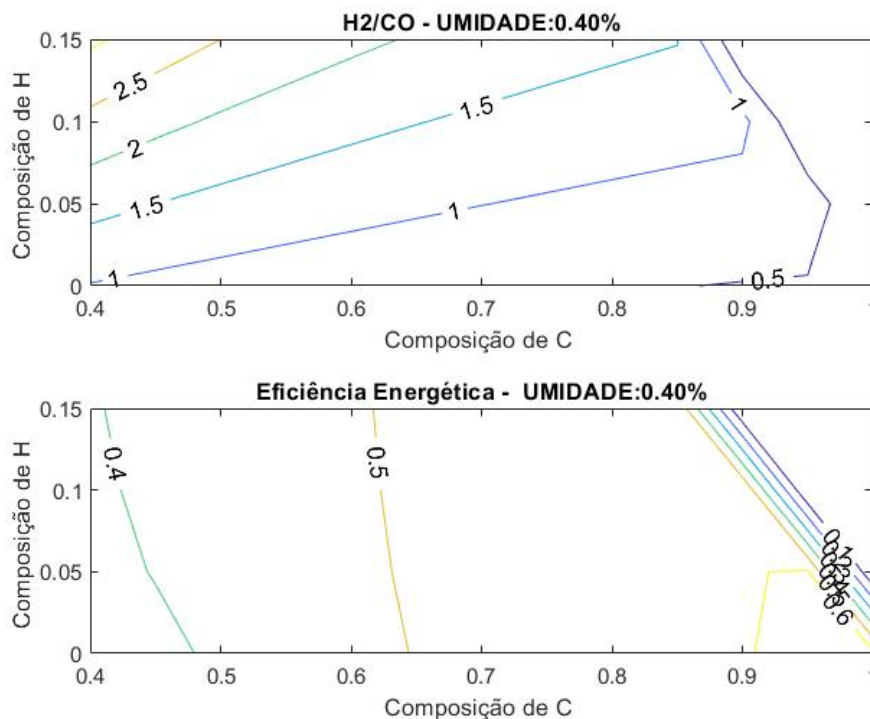


Figura 42 - Efeito da composição da biomassa na razão de H₂/CO e na Eficiência Energética para umidade da biomassa de 40%.

A partir da análise dos gráficos, pode-se perceber a mesma tendência que na seção 5.2.2, quando consideradas as composições de C e de H. No tangível a umidade, percebe-se que o seu aumento favorece a formação de CO e H₂, na reação de deslocamento e de metanação, o que favorece por sua vez o consumo de CO para formação de CO₂ e H₂, na reação de deslocamento gás / água. Como o aumento da umidade favorece a formação de H₂ e o consumo de CO, espera-se um aumento da razão H₂/CO, evidenciado pela análises gráficas acima. Dessa forma, a umidade desfavorece a gaseificação, não só pelas razões já citadas, mas também devido ao crescimento da umidade ser acompanhado pela diminuição da composição percentual de carbono na biomassa. A partir dessas análises, justifica-se a redução da eficiência energética observada.

5.2.4. Impacto da razão agente oxidante / biomassa em relação a estequiometria (λ)

O impacto para diferentes razões agente oxidante / biomassa em relação a estequiometria (λ) igual a 0,2, 0,3 e 0,4 para diferentes biomassas com composição variáveis em termos de carbono e hidrogênio (o oxigênio sendo calculado por

diferença) é investigado. Nesses casos a razão de nitrogênio no ar foi mantida constante 1, enquanto a temperatura de gaseificação foi mantida 1100 K e a umidade relativa da biomassa 20%.

Por fim, foi analisado para a variação da razão agente oxidante / biomassa em relação a estequiometria as consequências nas eficiências energéticas e na razão H_2/CO .

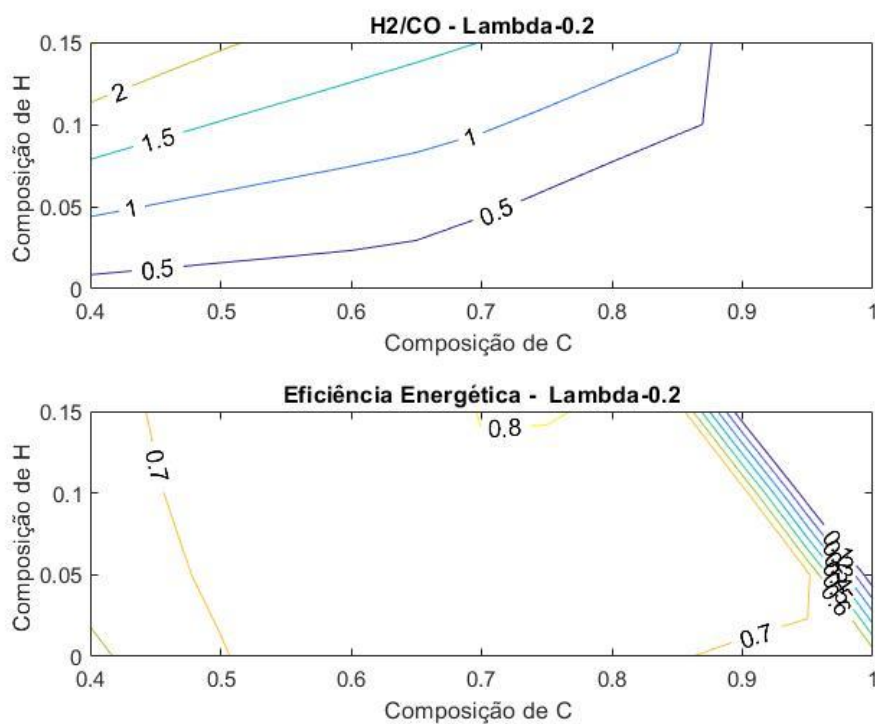


Figura 43 - Efeito da composição da biomassa na razão de H_2/CO e na eficiência energética para razão agente oxidante / biomassa em relação a estequiometria de 0,2.

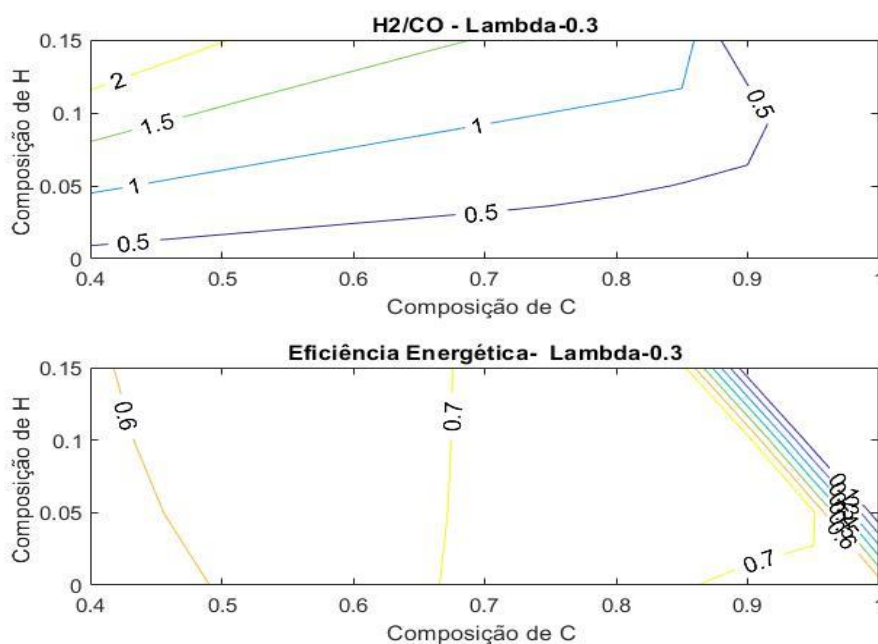


Figura 44 - Efeito da composição da biomassa na razão de H_2/CO e na Eficiência

Energética para razão agente oxidante / biomassa em relação a estequiometria de 0,3.

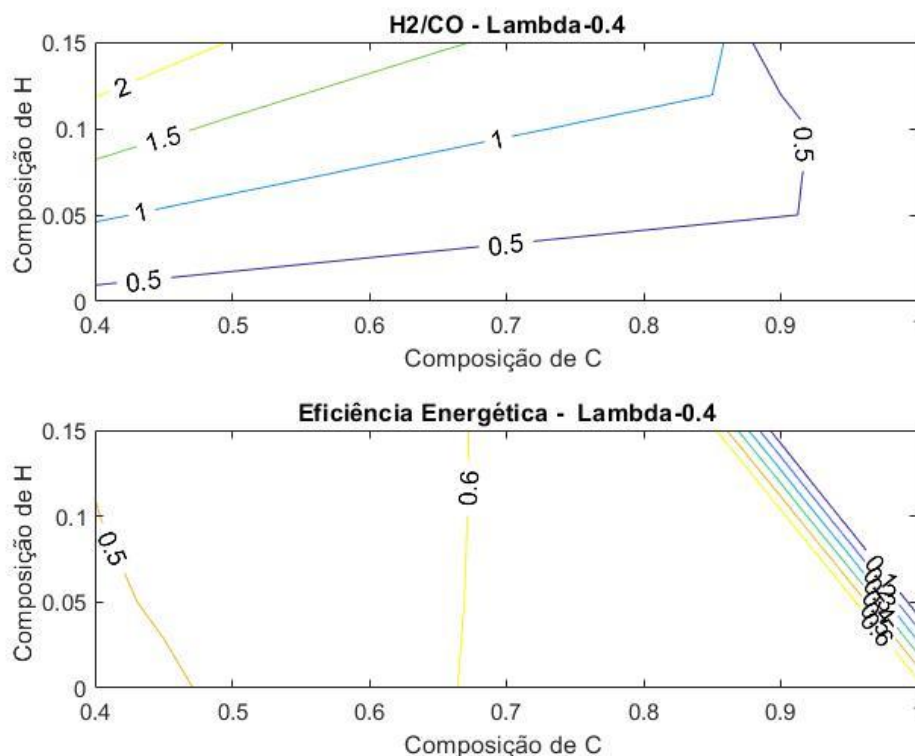


Figura 45 - Efeito da composição da biomassa na razão de H₂/CO e na Eficiência Energética para razão agente oxidante / biomassa em relação a estequiometria de 0,4.

Percebe-se que a eficiência energética diminui com o aumento da razão ar combustível, o que se explica pelo fato de uma razão maior implicar em maiores quantidades de O₂, o que favorece a combustão, ou seja, quanto mais próximo do O₂ estequiométrico estiver, menor serão as eficiências energéticas. Outro aspecto que deve ser considerado é que razões maiores implicam em calor sensível seja distribuído entre mais espécies, reduzindo a eficiência energética do gás produzido. Para as composições de C e de H, percebeu-se o mesmo padrão observado para a variação dos outros parâmetros. Assim, existe um máximo para alto teor de carbono.

5.3. Análise de misturas

Como faz parte da análise experimentos identificar e observar as variações nas respostas desejadas, foram investigados os valores para os parâmetros de eficiência energética, razão H₂/CO, eficiência exergética, temperatura e razão ar combustível que retornavam os melhores valores de eficiência energética e de razão H₂/CO. Nessas condições utilizou-se temperatura variando de 800 a 1400K, com

passo de 50K e razão ar combustível, de 0,1 a 0,5 com passo de 0,02.

Os valores de temperatura e de razão ar combustível resultante desse processo encontram-se na Figura 31.

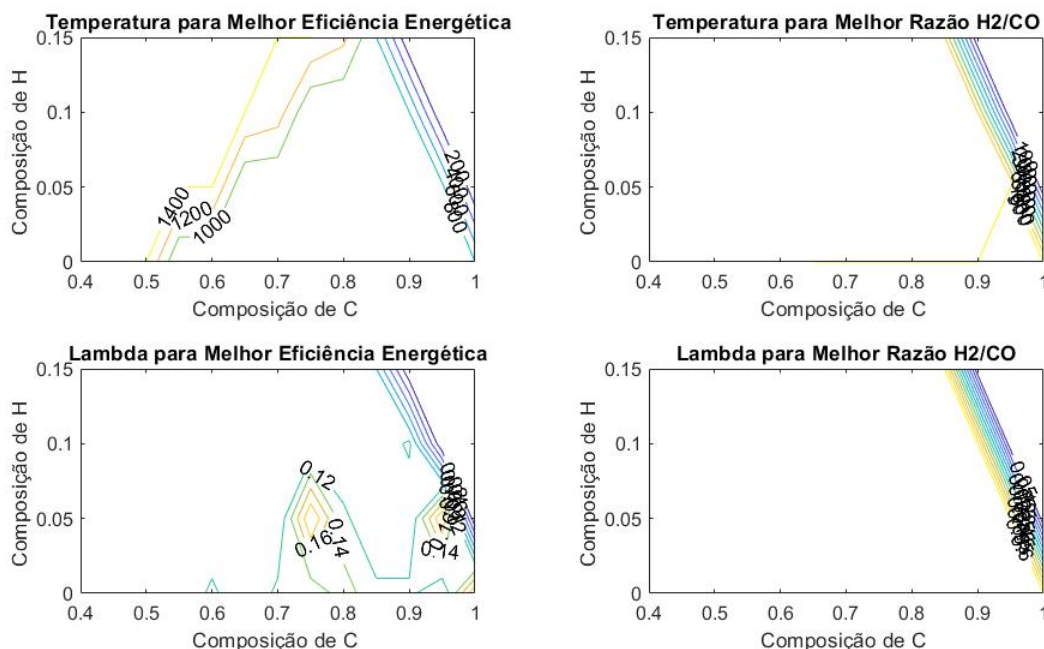


Figura 46 - Curvas de Nível para análise do efeito da temperatura e da razão ar combustível para maximização de H₂/CO e da Eficiência Energética.

Analisando os gráficos da temperatura, observa-se que para maximização da eficiência energética, para valores menores de composição de carbono, a temperatura se encontra alta diminuindo à medida que se aumenta o teor de carbono. Por outro lado, para composições com mais de 60%, a temperatura mante-se constante em 900K, até a composição de 80%; para composições maiores, percebem-se composições muito pequenas de H₂ e CO, o que não corresponderia a uma região de interesse. Considerando o gráfico para a razão ar/ combustível, na maximização da eficiência energética, percebe-se uma tendência a máximos locais em aproximadamente 75% e 95% de carbono e 5% de hidrogênio.

Já para a maximização da razão H₂/CO, os valores encontrados se aproximam fortemente do limite da região de interesse determinada, causando maiores incertezas e, por isso, tratando-se de valores negligenciáveis.

A fim de analisar o efeito das composições nas eficiências energética, exergética e razão H₂/CO, analisou-se as curvas de nível para o processo de otimização das eficiências energética, exergética e razão H₂/CO, variando-se os

mesmos termos, ou seja, criou-se uma combinação entre os três parâmetros.

Em outras palavras, analisou-se como a composição afetava a eficiência energética quando se queria otimizar a eficiência energética, como a composição afetava a eficiência energética quando se queria otimizar a razão H_2/CO (ambos gráficos representados na primeira linha da figura abaixo, respectivamente), como a composição afetava a razão H_2/CO quando se queria otimizar a razão H_2/CO , como a composição afetava a razão H_2/CO quando se queria otimizar a eficiência energética (ambos gráficos representados na segunda linha da figura abaixo, respectivamente) e como a composição afetava a eficiência exergética quando se queria otimizar a eficiência energética e como a composição afetava a eficiência exergética quando se queria otimizar a razão H_2/CO (ambos gráficos representados na terceira linha da figura abaixo, respectivamente).

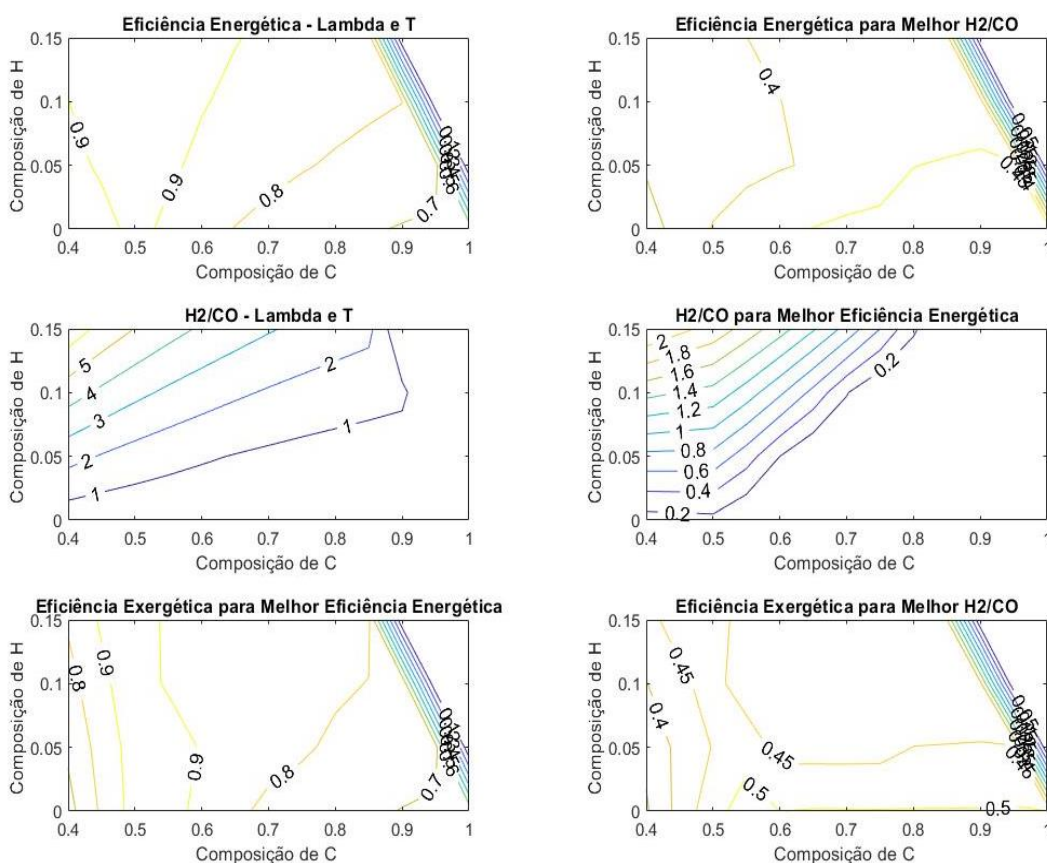


Figura 47 - Curvas de Nível para análise do efeito da composição da biomassa na razão de H_2/CO , na Eficiência Energética, na Eficiência Exergética, para maximização de H_2/CO e da Eficiência Energética.

Analisando as eficiências energéticas e exergéticas, pode-se perceber um mesmo padrão para ambas, quando o objetivo é maximizar aquela função. Ambas apresentam um valor máximo próximo a composição de 60% de carbono, e 5% de

hidrogênio, apresentando a seguir um declínio com o aumento da composição de carbono.

Com relação a maximização da razão de H_2/CO , a eficiência energética aumenta como aumento da composição de carbono, mas, em contrapartida diminui com o aumento da composição de hidrogênio, como pode ser analisado no gráfico da primeira linha e segunda coluna da imagem acima, enquanto a eficiência exergética, para mesma resposta maximizada, apresenta um valor máximo para composição de carbono próxima a 60% e baixas composições de hidrogênio. No entanto, ao aumentar a composição de hidrogênio na biomassa, presencia-se uma diminuição da eficiência exergética, como mostra o gráfico da terceira linha e segunda coluna da imagem acima. Já a resposta razão de H_2/CO , seja para maximização da eficiência energética, gráfico da segunda linha e segunda coluna na imagem acima, ou maximização da razão de H_2/CO , gráfico da segunda linha e primeira coluna na imagem acima, percebe-se um aumento consoante ao acréscimo da composição de hidrogênio e uma redução quando se aumenta a composição de carbono, o que se justifica pelo fato de aumentar a concentração de CO nos produtos conforme o aumento da composição de carbono da biomassa, enquanto composições de biomassa mais ricas em hidrogênio geram mais H_2 .

Com bases nas respostas observadas pela otimização mostrada, foi feito o planejamento de experimentos para as respostas eficiência energética, razão H_2/CO e eficiência exergética para maximização da eficiência energética, e eficiência energética, razão H_2/CO e eficiência exergética para maximização da razão H_2/CO . Com isso, gerou-se a ANOVA para cada uma das respostas pela modelagem quadrática, cúbica restrita, cúbica completa e quarta ordem.

Tabela 23 - Comparação dos valores de R^2 e p-valor para a resposta da eficiência.

	Eficiência Energética para Melhor Eficiência Energética		Eficiência Energética para Melhor Razão H_2/CO	
	R^2	P-Valor	R^2	P-Valor
Quadrático	0,914	6,84E-21	0,952	3,19E-26
Cúbico Restrito	0,915	5,85E-20	0,964	1,90E-27
Cúbico Completo	0,969	2,40E-25	0,967	7,54E-25
Quarta Potência	0,923	9,19E-19	0,963	7,90E-25

Pela análise do R^2 , pode-se perceber que o modelo se adequa melhor para a linha de tendência cúbica completa, já que nesse caso seus valores são os mais próximos de 1. Dessa forma, pode-se perceber, já que ambos p-valor apresentam ordem de grandeza inferiores a 10^{-20} , que se trata de efeitos das amostras nas respostas. Esses valores muito pequenos para p-valor se devem ao fato de, em todos os modelos matemáticos observados, serem apresentados graus de liberdades do resíduo grande (quadrático 40, cúbico restrito 39, cúbico completo 36 e quarta potência 37).

Tabela 24 - Comparação dos valores de R^2 e p-valor para a resposta da eficiência.

	Eficiência Exergética para Melhor Eficiência Energética		Eficiência Exergética para Melhor Razão H ₂ /CO	
	R^2	P-VALOR	R^2	P-VALOR
Quadrático	0,579	1,09E-06	0,697	1,41E-09
Cúbico Restrito	0,579	4,37E-06	0,756	1,09E-10
Cúbico Completo	0,835	1,09E-11	0,879	3,57E-14
Quarta Potência	0,652	1,86E-06	0,794	1,25E-10

Assim como na análise feita para a eficiência exergética, o modelo que melhor representa essa resposta é o modelo cúbico completo, uma vez que apresenta um valor de R^2 mais próximo de 1. Em relação a análise do p-valor, em ambos os casos a ordem de grandeza deles é muito inferior à da significância estipulada, assim sendo, pode-se desconsiderar a hipótese nula, ou seja, os efeitos retratados são reais e estão relacionados as variações nos parâmetros avaliados.

Tabela 25 - Comparação dos valores de R^2 e p-valor para a resposta da razão H₂/CO.

	H ₂ /CO para Melhor Eficiência Energética		H ₂ /CO para Melhor Razão H ₂ /CO	
	R^2	P-VALOR	R^2	P-VALOR
Quadrático	0,976	1,72E-32	0,993	2,19E-44
Cúbico Restrito	0,977	1,87E-31	0,999	1,99E-60
Cúbico Completo	0,978	3,02E-28	1,000	1,04E-62
Quarta Potência	0,985	7,87E-33	1,000	8,08E-67

Por meio da análise do R^2 e dos p-valor, percebe-se que o modelo se adequa bem a uma equação de quarta ordem.

A partir da análise estatística por meio da ANOVA, pode-se perceber que os modelos para eficiências energética e exergética poderiam ser mais bem modelados por meio do modelo cúbico completo, enquanto os modelos que tratam a razão H_2/CO apresentam melhor conformidade com equacionamento de quarta potência.

A partir do cálculo matricial, determinou-se os coeficientes para o modelo cúbico completo e para o modelo da quarta potência.

Tabela 26 - Coeficientes para as respostas das eficiências energéticas e exergéticas.

	Eficiência Energética p/ Ef. Energética	Eficiência Energética p/ H_2/CO	Eficiência Exergética p/ Ef. Energética	Eficiência Exergética p/ H_2/CO
a1	0,696	0,511	0,700	0,522
a2	7,005	-4,059	26,937	-0,617
a3	-0,668	-0,121	-2,947	-1,248
a12	-9,226	8,015	-43,055	1,898
a13	3,437	0,798	7,997	3,319
a23	-12,251	10,049	-37,849	10,313
d12	4,369	-4,721	18,872	-2,044
d13	-2,625	-0,375	-5,473	-2,080
d23	-7,587	3,958	-15,613	4,714
a123	14,807	-11,470	32,751	-14,750

Tabela 27 - Coeficientes para as respostas das razões H_2/CO . .

	H_2/CO para eficiência energética	H_2/CO para H_2/CO
a1	0,057	0,099
a2	19,270	74,979
a3	1,084	1,087
a12	-22,064	-71,034
a13	-1,896	-1,364
a23	-68,782	71,761
a1123	-2,203	-115,512
a1223	473,290	-198,166
a1233	268,808	-280,932

Para o caso da eficiência energética para maximizar a eficiência energética, o seguinte gráfico de Pareto foi obtido

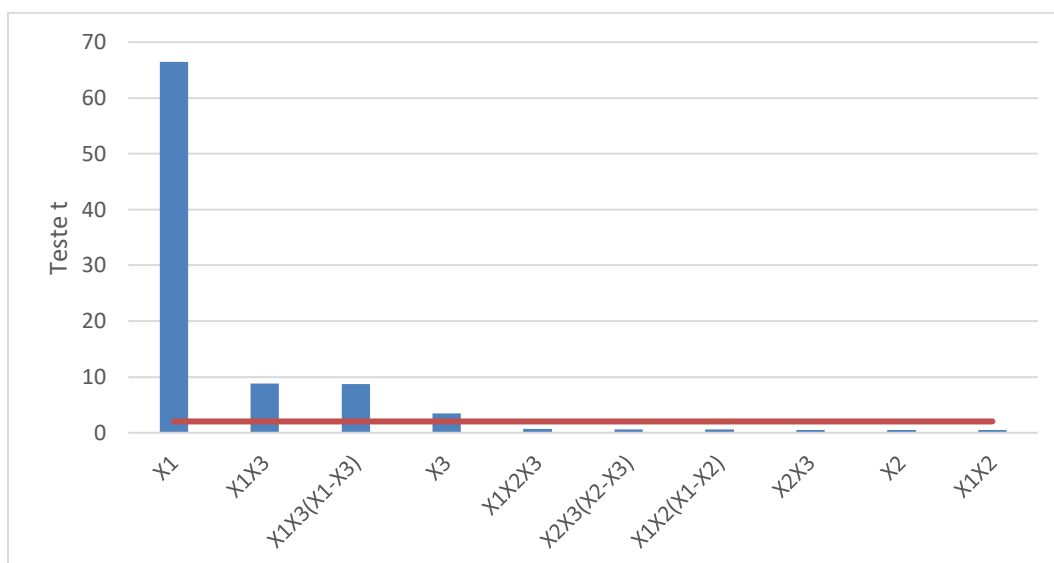


Figura 48 - Diagrama de Pareto para a eficiência energética para maximizar a eficiência energética.

Pode-se perceber que apenas os coeficientes de X_1 (que corresponde a composição de carbono) X_1X_3 , $X_1X_3(X_1-X_3)$ e X_3 (que corresponde a composição de oxigênio) são relevantes e, dessa forma, a expressão para esse termo ficaria a seguinte.

$Ef_{\text{Energética}} = 0,696X_1 + 3,4370X_1X_3 - 2,625X_1X_3(X_1 - X_3) - 0,668X_3$

$$= 0,696X_1 + 3,4370X_1X_3 - 2,625X_1X_3(X_1 - X_3) - 0,668X_3$$

Já para maximizar a razão H_2/CO , com a eficiência energética, foi obtido o seguinte gráfico de Pareto

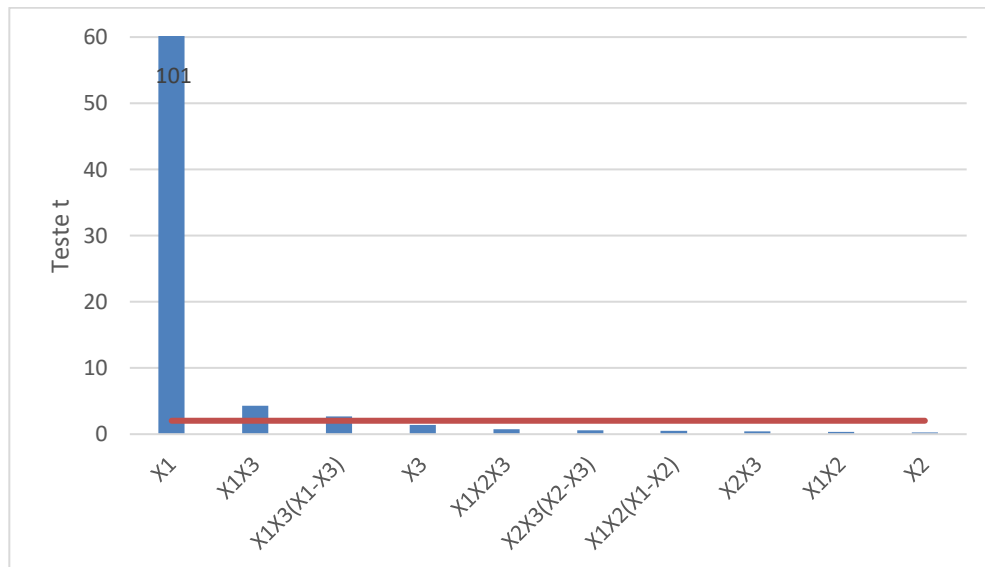


Figura 49 - Diagrama de Pareto para a eficiência energética para maximizar a razão H_2/CO .

Pode-se perceber que apenas os coeficientes de X_1 (que corresponde a composição de carbono) X_1X_3 , $X_1X_3(X_1-X_3)$ e X_3 (que corresponde a composição de oxigênio) são relevantes e, dessa forma, a expressão para esse termo ficaria a seguinte

$Ef_{Energética_{H_2/CO}}$

$$= 0,510X_1 + 0,8015X_1X_3 - 0,375X_1X_3(X_1 - X_3) - 0,121X_3$$

A fim de ver a resposta gerada pela eficiência exergética ao maximizar a eficiência energética e a significância dos fatores, foi obtido o diagrama de Pareto abaixo

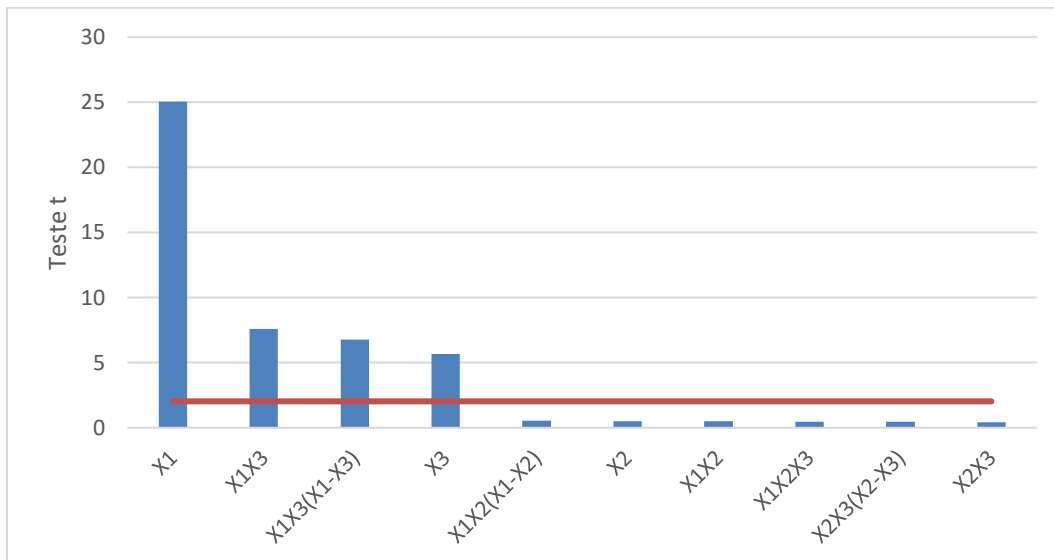


Figura 50 - Diagrama de Pareto para a eficiência exergética para maximizar a eficiência energética.

Pode-se perceber que apenas os coeficientes de X_1 (que corresponde a composição de carbono) X_1X_3 , $X_1X_3(X_1-X_3)$ e X_3 (que corresponde a composição de oxigênio) são relevantes e, dessa forma, a expressão para esse termo ficaria a seguinte

$Ef_{Exergética_{ef.energética}}$

$$= 0,700X_1 + 7,997X_1X_3 - 5,473X_1X_3(X_1 - X_3) - 2,947X_3$$

Por outro lado, para avaliar a eficiência exergética para minimização da razão H_2/CO e a significância dos fatores, foi obtido o diagrama de Pareto abaixo.

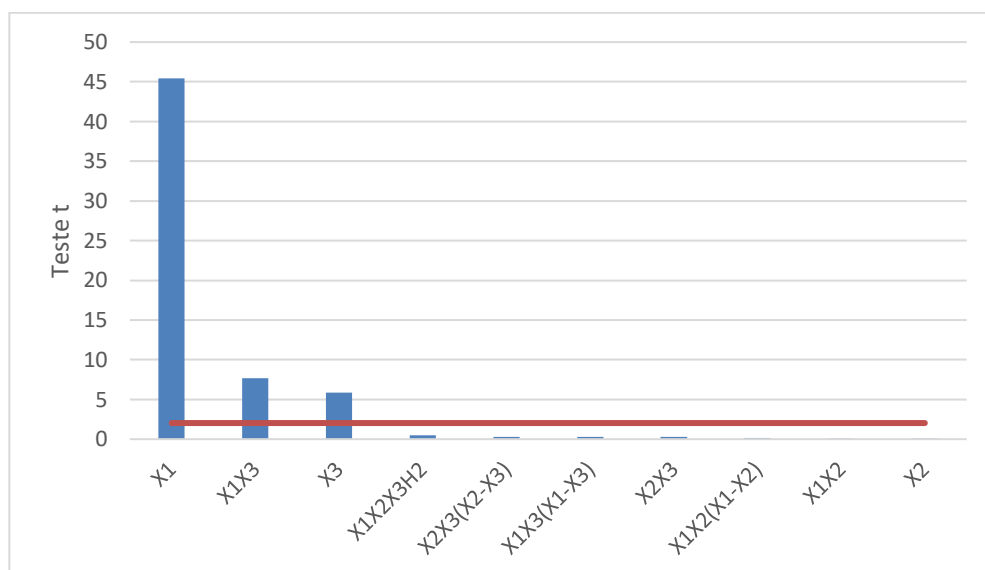


Figura 51 - Diagrama de Pareto para a eficiência exergética para maximizar a razão H_2/CO .

Pode-se perceber que apenas os coeficientes de X_1 (que corresponde a composição de carbono) X_1X_3 e X_3 (que corresponde a composição de oxigênio) são relevantes e, dessa forma, a expressão para esse termo ficaria a seguinte

$$Ef_{Exergética_{ef.energética}} = 0,522X_1 + 3,319X_1X_3 - 1,248X_3$$

Já para maximizar a razão H_2/CO a partir das respostas de H_2/CO , foi obtido o seguinte gráfico de Pareto.

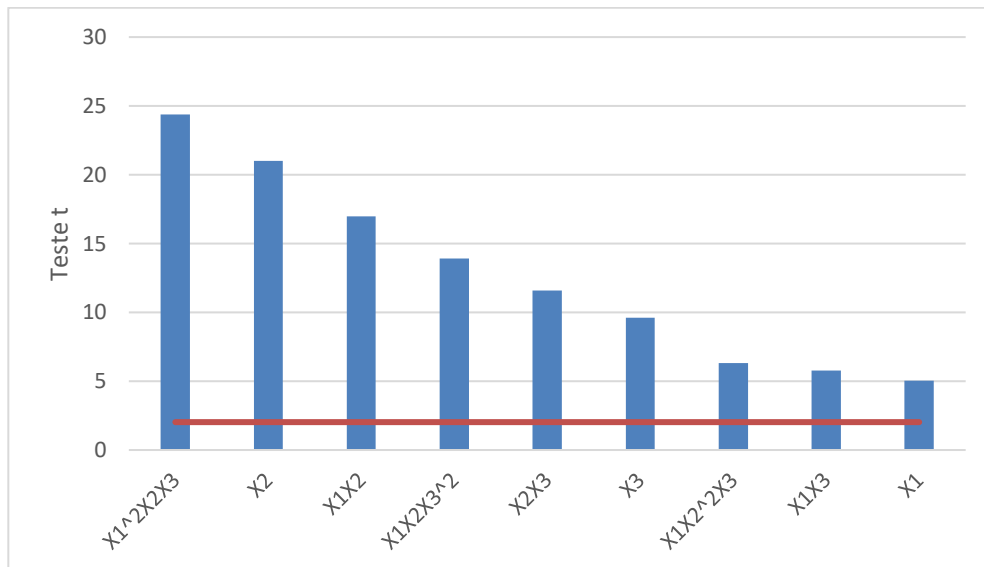


Figura 52 - Diagrama de Pareto para a razão H_2/CO para maximizar a razão H_2/CO .

Pela análise do gráfico de Pareto para a maximização da razão H_2/CO , não há coeficiente que possa ser negligenciado nenhum termo e, dessa forma, a equação fica a seguinte, lembrando que para esse termo, a análise da ANOVA revelou que o melhor modelo matemático é o de quarta potência. Isso é esperado para representar a complexidade dos fenômenos atrás dessa grandeza.

$$\begin{aligned}
 H_2/CO_{H_2CO} = & 0,099X_1 + 74,979X_2 + 1,087X_3 - 71,034X_1X_2 - 1,364X_1X_3 \\
 & + 71,761X_2X_3 - 115,512X_1^2X_2X_3 - 198,166X_2^2X_1X_3 \\
 & - 280,932X_3^2X_1X_2
 \end{aligned}$$

Para maximizar a eficiência energética a partir das respostas de H_2/CO e analisar a significância dos fatores, foi obtido o diagrama de Pareto abaixo.

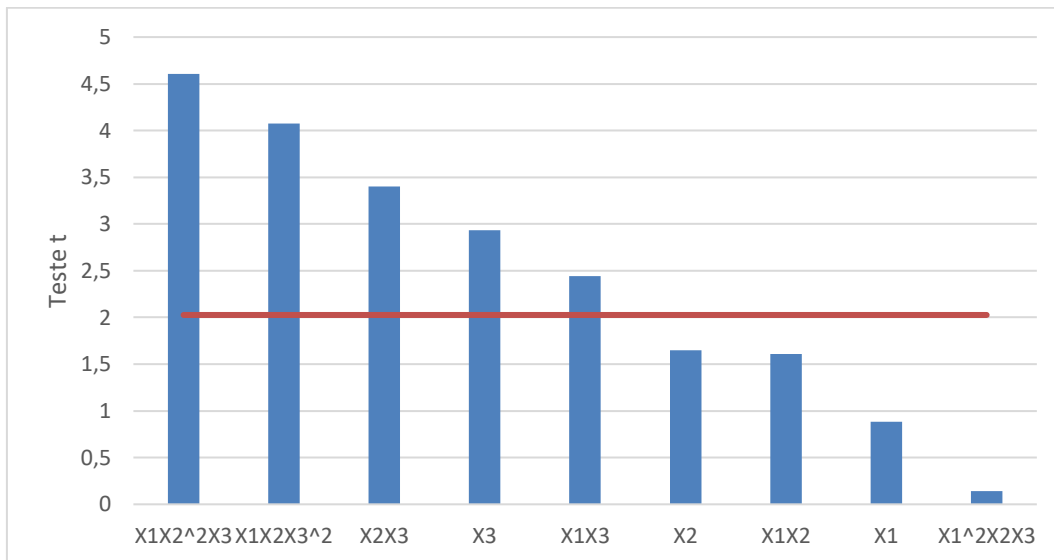


Figura 53 - Diagrama de Pareto para a razão H_2/CO para maximizar a eficiência energética.

Pode-se perceber que apenas os coeficientes de X_2 , X_1X_2 , X_1 e $X_1^2X_2X_3$ não são relevantes e, dessa forma, podem ser negligenciados da expressão para essas respostas do sistema.

$$H_2/CO_{\text{Eficiencia Energetica}}$$

$$= 1,084X_1 - 1,896X_1X_3 - 22,064X_2X_3 + 473,29X_2^2X_1X_3 + 268.808X_3^2X_1X_2$$

5.4. Aplicação a co-gaseificação de resíduos sólidos urbanos com bagaço de cana de açúcar

Com o intuito de aplicar a modelagem para comparar com a co-gaseificação de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) com bagaço de cana de açúcar, foram usadas as condições de Lewin (2020), e os resultados obtidos são comparados na tabela abaixo.

Tabela 28 - Comparação entre os Valores de Eficiência Energética e $\%(\text{CO} + \text{H}_2)$ para a Co-Gaseificação de Bagaço de Cana de Açúcar com Resíduos Sólidos Urbanos entre Lewin (2020) e o Modelos de Gibbs considerando as espécies SO_2 , Char e Tar, com perda de calor.

CGR %	Eficiência Energética (base seca)			$\%(\text{CO} + \text{H}_2)$ (úmido)		
	Lewin (2020)	Presente Modelo	Erro Relativo (%)	Lewin (2020)	Presente Modelo	Erro Relativo (%)
0	0,372	0,383	2,820	0,484	0,482	0,323
10	0,378	0,392	3,860	0,488	0,480	1,674
20	0,383	0,403	5,033	0,492	0,478	2,854
30	0,388	0,413	6,437	0,496	0,476	3,990
40	0,394	0,425	7,778	0,499	0,474	5,180
50	0,399	0,437	9,456	0,503	0,471	6,273

A partir da análise dos erros relativos observados, percebem-se erros menores que 10% que aumentam à medida que a quantidade relativa resíduos sólidos urbanos aumentam, tanto para a eficiência energética quanto para as composições de CO e H_2 no gás formado.

Enquanto no presente modelo observou-se uma superestimação da eficiência energética em todos os casos de composições relativas de RSU, na soma das composições relativas de CO e H_2 percebe-se uma subestimação do modelo.

Como os erros observados foram relativamente pequenos, inferiores a 10%, pode-se concluir que o modelo apresentou uma boa aproximação se comparado ao desenvolvido pela modelagem cinética por Lewin (2020). Para altas temperaturas de gaseificação o modelo é uma boa aproximação para analisar influências da gaseificação com a variação de parâmetros operacionais.

O modelo, dessa forma, se mostra útil para uma primeira avaliação do desempenho do gaseificador, o que corrobora para seu uso em na fase de projeto, no entanto como desconsidera os fenômenos de transporte, falha ao simular com exatidão o desempenho do gaseificador quando são necessários dados precisos.

Assim, para uma fase inicial de avaliação do gaseificador recomenda-se o uso do modelo termodinâmico. Porém, deve, ao longo do tempo, ser complementado com análises mais precisas, como o modelo cinético, CFD ou RNA.

6. Conclusão

Devido aos efeitos ambientais do consumo de combustíveis fósseis, há a necessidade da busca por novas fontes de geração alternativas. Com isso, vê-se a gaseificação como uma potencial alternativa, uma vez que possui altos rendimentos alcançáveis, é um processo maduro, utiliza uma ampla variedade de matérias primas vastas e de baixo custo. Os gases produzidos podem ser convertidos em uma gama de produtos químicos e combustíveis com potencial para substituir os produtos químicos a base de petróleo. Dentre as matérias primas, a biomassa assume um papel importante uma vez que está presente em grandes quantidades no mundo, possui baixo custo, reduz a emissão de gases danosos ao meio ambiente e ainda pode solucionar problemas de descarte, como, por exemplo, o uso de resíduos sólidos urbanos. Além desses, o bagaço da cana de açúcar é uma biomassa com forte potencial, uma vez que possui uma alta disponibilidade

No presente estudo, foram desenvolvidas rotinas em MATLAB a fim de modelar a gaseificação pelo método termodinâmico estequiométrico e pela minimização da energia livre de Gibbs, considerando poucas (apenas as espécies CO, H₂, H₂O, CO₂, N₂ e O₂) e muitas (além das espécies já mencionadas, SO₂, char e alcatrão). Nele, foram investigados o impacto da razão agente oxidante / biomassa em relação a estequiometria, o teor de nitrogênio do agente oxidante, a umidade relativa e a temperatura de gaseificação na composição. A fim de avaliar o processo do ponto de vista macroscópico, foram calculadas as eficiências exergéticas e energéticas. Utilizou-se para validação das composições dos gases de saída e para a parte energética e exergética dados da literatura. Nesse processo, para a abordagem usando as constantes de equilíbrio, o programa apresentou instabilidades e difícil convergência, o que levou a desconsiderar essa abordagem no restante do estudo.

Em seguida, verificou-se, por meio de uma análise paramétrica, a influência da razão ar combustível, temperatura, razão de nitrogênio no ar e umidade da biomassa. Assim, nota-se que, quanto maior a razão ar combustível, menor é a eficiência energética e menor é a razão H₂/CO. Com relação ao aumento da temperatura, ela aumenta a eficiência energética, porém reduz a razão H₂/CO. Por outro lado, uma razão ar combustível maior desfavorece a gaseificação e mais calor sensível terá que ser compartilhado pelas espécies, resultando em uma diminuição

da eficiência energética e menor razão H_2/CO . A razão de nitrogênio em ar combustível não afeta nem a eficiência energética nem a razão H_2/CO .

Foi feito então uma análise de misturas, onde utilizou-se um planejamento de experimento de tipo *Augmented Simplex-Centroid Design* considerando biomassas compostas de carbono, oxigênio e hidrogênio para as respostas de eficiência energética, eficiência exergética e razão H_2/CO .

O modelo, presente no apêndice 2, foi aplicado, nas condições de Lewin, 2020, para a co-gaseificação de bagaço de cana de açúcar com resíduos sólidos urbanos e, os resultados foram comparados. As eficiências energéticas e $\%(CO + H_2)$ são as funções objetivo usadas de comparação entre os modelos, a fim de avaliar o desempenho do gaseificador. Os erros relativos encontrados, inferiores a 10%, sugerem que o modelo termodinâmico por minimização da energia livre de Gibbs trata-se de uma boa aproximação, podendo ser usado para uma avaliação rápida menos custosa, já que outras modelagens são bem mais trabalhosas e exigem muito mais esforço computacional. No entanto, à medida que as temperaturas de gaseificação se tornam inferiores e/ou deseja ter um análise mais precisa do gaseificador, tornam-se necessários os usos de modelos mais robustos como o modelo cinético, os CFDs ou as RNAs. Em suma, para uma fase de projeto, o modelo cinético traz uma boa aproximação, porém, em sua fase de execução é necessária a complementação com análises mais aprofundadas que considerem os fenômenos de transporte e a geometria do gaseificador.

Em Lewin (2020) foi utilizado a modelagem cinética que considera a fluidodinâmica da gaseificação bem como a geometria do reator, por conta disso, trata-se de um modelo mais robusto. Em contrapartida, apresenta uma complexidade computacional maior. Dessa forma, podem-se explicar os desvios entre os dois modelos.

Como perspectivas futuras, seria interessante investigar cada uma análise das biomassas de Vassilev (2010) para prever as eficiências energéticas, exergéticas e da razão de H_2/CO em condições otimizadas. Além disso, o modelo poderia incluir também o impacto de outros elementos como enxofre e das cinzas que são usualmente encontradas na literatura.

7. Referências bibliográficas

ABRELPE, **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2017** ABRELPE – Disponível em: https://belasites.com.br/clientes/abrelpe/site/wp-content/uploads/2018/09/SITE_grappa_panoramaAbrelpe_ago_v4.pdf

ALAUDDIN, Z. A. **Performance and Characteristics of a Biomass Gasifier System**, 425 p. PhD Thesis – University of Wales, College of Cardiff, UK,

AHMED, T. Y.; AHMAD, M. M.; YUSUP, S.; INAYAT, A.; KHAN, Z. **Mathematical and computational approaches for design of biomass gasification for hydrogen production: A review**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16, 2304-2315, 2012.

ANDRADE, R. V. **Gaseificação de Biomassa: Uma Análise Teórica e Experimental**, Itajubá, 205 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, 2007.

ARENA, U. **Process and Technological Aspects of Municipal Solid Waste Gasification**. Department of Environmental Sciences, Second University of Naples, Caserta, Italy. International Journal of Integrated Waste Management: Science and Technology, vol. 32, pp: 625-639, 2011.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, Relatório Final – disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-479/topico-528/BEN2020_sp.pdf

BALLI, O.; ARAS, H.; HEPBASLI, A. **Thermodynamic and thermoeconomic analyses of a trigeneration (TRIGEN) system with a gas–diesel engine: Part I- Metodology**. Energy Conversion & Management 51:2252–9, 2010.

BARROS, NETO B., SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria** 4ª Ed Porto Alegre: Bookman, 2010. 414p.

BARUAH, D.; BARUAH, D.C. **Modeling of Biomass Gaseification: A Review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 39, 806-815, 2014

BASU, P., **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design**, Elsevier INC., Oxford, 2010.

BRAGA, A.P.; CARVALHO, A.P.L.F.; e LUMEDIR, T.B. **Redes Neurais Artificiais – Teoria e Aplicações**. 2ª edição. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2007. 224 páginas.

CASTANHEIRA, D. F. D. **Estudo de um sistema de gaseificação para cogeração** –

Estudo experimental e de aplicação. 2017. 114f. Dissertação [Mestrado em Engenharia Mecânica] Faculdade de Engenharia. Universidade do Porto. Porto, 2017.

CHANNIWALA, S.A.; PARKIHH., P.P. **A unified correlation for estimation HHV of solid, liquid and gaseous fuels.** Fuel; 81: 1051–63, 2002.

COLLOT, A. **Matching gasification technologies to coal properties.** International Journal of Coal Geology, v. 65, n. 3-4, pp. 191– 212, 2006

CORAL, D.S.O. **Indicadores técnicos - Econômicos das rotas termoquímica e bioquímica para a obtenção de biocombustíveis utilizando bagaço de cana para as condições brasileiras.** 2009. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009.

CUMMER, K.R.; BROWN, R.C. **Ancillary equipment for biomass gasification.** Biomass & Bioenergy; 23, 113–128, 2002

DE OLIVEIRA, P.A; DA CRUZ, S.F. **Gaseificação: processo alternativo para recuperação energética e eliminação de resíduos sólidos urbanos.** Trabalho de conclusão de curso. FATEC, São Paulo; 2016.

DE SOUZA-SANTOS, M. **Solid Fuels Combustion and Gasification – Modeling, Simulation and Equipment Operation,** by Marcel Dekker, INC. New York, 2004.

DINCER, I., ROSEN, M.A., **Exergy – Exergy, Environmental and Sustainable Development,** Elsevier INC., Oxford, 2013.

FIGUEIRA, H. V. O.; ALMEIDA, S. L. M.; LUZ, A. B.; **Cominuição;** In: Tratamento de Minérios. Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia Mineral, 2004.

GUO, B., LI, D., CHENG, C., LU, Z., SHEN, Y., 2001. **Simulation of biomass gasification with a hybrid neural network model.** Bioresource Technology 76 (2), 77–83.

HOFFMAN, B. S. **O Ciclo Combinado com Gaseificação Integrada e a Captura de CO₂: Uma Solução para Mitigar as Emissões de CO₂ em Termelétricas a Carvão em Larga Escala no Curto Prazo.** Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010. XV, 128 p.: il.; 29,7 cm. Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Planejamento Energético, 2010.

IETC, **Global Waste Management Outlook Summary for Decision-Makers** International Environmental Technology Centre (IETC) Division of Industry, Technology and Economics, UNEP – disponível em: https://www.iswa.org/fileadmin/galleries/Publications/ISWA_Reports/GWMO_summary_web.pdf

JARUNGTHAMMACHOTE, S.; DUTTA, A.; **Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier**. Energy 32(9):1660–9, 2007.

JARUNGTHAMMACHOTE, S.; DUTTA, A.; **Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers**. Energy Conversion & Management 49(6):1345–56, 2008.

KOTAS, T.J., **The Exergy Method of Thermal Plant Analysis**. Malabar, Florida: Krieger Publishing Company, 1995.

LEITE, M. A. H., **Gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar: estudo experimental e simulação computacional** Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Mecânica, 2014, XXIV, 233p.: il.; 29,7 cm. – Rio de Janeiro: UFRJ/ COPPE, 2014.

LI, X.T., GRACE, J.R., WATKINSON, A.P., LIM, C.J., ERGUDENLER, A., **Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier**. Fuel 80 (2), 195–207, 2001.

LIEUWEN, T.; YANG, V.; YETTER, R. **Synthesis gas combustion: fundamentals and applications**. CRC Press, 2009.

LORA, E.; VIEIRA ANDRADE, R.; MARTÍNEZ, J.; ANTONIO HAIKAL LEITE, M.; ROCHA, M.; AP. VILAS BÔAS SALES, C.; ANDREA GUALDRÓN MENDOZA, M.; DEL SOCORRO OBANDO CORAL, D. **Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis**, Capítulo 6 Biocombustíveis – Volume 1, p. 411-498, Ed. Interciência 1ª Ed, 2012.

LOSCHIAVO, M.C.; GONÇAVES-DIAS, S.L.F. **Resíduos sólidos urbanos e seus impactos sócio/ambientais** São Paulo: IEE-USP 82p.: il, 2012.

LUCZYNSKI, M. **Estudo da viabilidade econômica para a utilização da semente *Euterpe oleácea* Mart. (açaí) do açaí como recurso energético**. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia da UFPA; 2008.

LV, P.; CHANG, J.; WANG, T.; FU, Y.; CHEN, Y. **Hydrogen-rich gas production from biomass catalytic gasification**. Energy & Fuels, 18, 228–233. 15, 1997.

MCKENDRY, P., **Energy production from biomass (part 1): overview of biomass**. Bioresource Technology, v. 83, p. 37-46, 2002

MCKENDRY, P.; **Energy production from biomass (part 3): gasification technologies**. Applied Environmental Research Centre Ltd, Tey Grove, Elm Lane, Feering, Colchester CO5 9ES, Reino Unido; 2001. Disponível em: . Acesso em: 16 março 2016.

MINCHENER, A. **Coal gasification for advanced power generation**. Fuel, v. 84, n. 17, pp. 2222-2235, 2005.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied statistics and probability for engineers**. 6ª Ed Hoboken: John Wiley & Sons, 2014. 832p.

NAKAGAWA. **Impactos Na Qualidade Do Ar e na Saúde Humana da Poluição Atmosférica na Região Metropolitana de São Paulo-SP**. Disponível em www.anppas.org.br/encontro5/cd/artigos/GT3-150-302-20100901143452.pdf. Acesso em 05 de abril de 2021.

PARIKKA, M. **Global biomass fuel resources**. Biomass and Bioenergy; 27, 613–620, 2004.

PERLACK, R.D.; STOKES, B.J. **U.S. Billion-Ton Update: Biomass Supply for a Bioenergy and Bioproducts Industry**. ORNL/TM-2011/224. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN. 227p. U.S. Department of Energy. 2011.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; **Perry's chemical engineers' handbook**. 8th edition. Columbus, OH: McGraw-Hill, 2008.

PRINS, M.J.; PTASINSKI, K.J.; JANSSEN, F.J.J.G. **From coal to biomass gasification: comparison of thermodynamic efficiency**. Energy; 32(7):1248–59, 2007.

PRINS, M.J.; PTASINSKI, K.J.; JANSEN, J.J.G. **Thermodynamics of gas-char reactions: first and second law analysis**. Chemical Engineering Science 58, 2003.

PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J. C.; CORONAS, A., **Review and Analysis of Biomass Gasification Models**, 2010, Renewable and Sustainable Energy Reviews 14, p. 2841-2851, 2010.

PTASINSKI, K.J. **Efficiency of Biomass Energy: An Exergy Approach to Biofuels, Power, and Biorefineries**, 2016, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. 728 p.

PTASINSKI, K.J.; PRINS, M.J.; PIERIK, A. **Exergetic evaluation of biomass gasification**. Energy 32:568–574, 2007.

QUITETE, C. P. B.; SOUZA, M. V. M., **Remoção de alcatrão de correntes de gaseificação de biomassa: Processos e Catalizadores**. Quim. Nova, Vol. 37, No 4, 689-698, 2014.

RAPAGNA, S.; LATIF, A. **Steam gasification of almond shells in a fluidised bed reactor: The influence of temperature and particle size on product yield and distribution.** *Biomass & Bioenergy*, 12, 281–288, 1997.

RAPAGNA, S.; JAND, N.; KIENNEMANN, A.; FOSCOLO, P. U. **Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles** *Biomass Bioenergy*, 19, 187–197, 2000.

REIS, B.O.; DA SILVAa, I.T.; SILVA, I.M.O.; DA ROCHA, B.R.P. **Produção de briquetes energéticos a partir de caroços de açaí.** In *Anais do 4th Encontro de Energia no Meio Rural*, Campinas (SP). 2002.

RODRIGUES, LD; DA SILVA, I.T.; ROCHA, B.R.P. **Uso de briquetes compostos para produção de energia no estado do Pará.** In: *Anais do 4º Encontro de Energia no Meio Rural*, 2002, Campinas (SP).

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos** 2ª Ed Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009. 358p.

SEYE, O.; SOUZA, R.C.R.; BACELLAR, A.A.; RAMOS DE SOUZA, C.D.; DE MORAIS, M.R. **Caracterização do Caroço de Açaí como insumo para geração de Eletricidade via Gaseificação.** In: *Anais: AGRENER GD 2008-7º Congresso Internacional sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural*. Universidade de Fortaleza e Unifor: Fortaleza (CE); 23 a 26 de setembro de 2008.

SIKARWAR, V. S., ZHAO, M., CLOUGH, P., YAO, J., ZHONG, X., MEMON, M. Z., SHAH, N., ANTHONY, E.J., and FENNELL, P.S. **An Overview of Advances in Biomass Gasification**, 2016, *Energy & Environmental Sciences*. 2016, 9, p. 2

SMITH LEWIN, C.; DE AGUIAR MARTINS, A. R. F.; PRADELLE, F. **Modeling, simulation and optimization of a solid residues downdraft gasifier: Application to the co-gasification of municipal solid waste and sugarcane bagasse**, *Energy* 210 (2020) 118498

SZARGUT, J.; MORRIS, D.R.; STEWARD, F.R. **Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical processes.** New York: Hemisphere Publishing Corporation; 1988.

SZARGUT, J.; STYRILSKA, T. **Approximate evaluation of the exergy of fuels.** *Brennst. Wa'rme Kraft*; 16(12):589–96 [Alemanha], 1964.

TEIXEIRA, MA; PALACIO, JCE; SOTOMONTE, CR; LORA, EES; VENTURINI, OJ; ABMANN, D. **Assaí – An energy view on an Amazon residue.** *Biomass and Bioenergy* 58, 76-86, 2013.

U. S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory's, NETL – disponível em: <https://www.netl.doe.gov/research/Coal/energy->

systems/gasification/gasifipedia/intro-to-gasification - Acesso em 11/03/2019 às 03:26

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L.K.; VASSILEVA, C.G. **An overview of the chemical composition of biomass**. Fuel 2010;89(5):913e33. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>

VETTER, **Qualitätsanforderungen an halmgutartige Bioenergieträger hinsichtlich der energetischen Verwertung**“, Energetische Nutzung von Stroh, Ganzpflanzengetreide und weiterer halmgutartiger Biomasse, Stand der Technik und Perspektiven für den ländlichen Raum, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., Gülzow, Alemanha, 2001.

ZAINAL, Z. A., R Ali, Lean, C. H. and Seetharamu, K. N., **Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling of different biomass materials**, Energy Conversion & Management, 42, p. 1499-1515 2001.

ZHANG , R.; BROWN , R. C.; SUBY , A.; CUMMER , K. **Catalytic destruction of tar in biomass derived producer gas**. Energy Conversion and Management, 15, p. 995-1 014, 2004.

ZHANG , L.; XU, C.; CHAMPAGNE , P. **Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass**. Energy Conversion and Management, 51, p. 969-982, 2010.

8. Apêndice 1

Código implementado no MATLAB para análise paramétrica da razão de nitrogênio no agente de gaseificação modelado pela minimização da energia livre de Gibbs

```
clc;
clear all;
close all ;
```

```
%Planejamento de Experimentos Linear
filename = 'Malha_novaplanejamento.xlsx';
shet=1;
X1 = xlsread(filename,shet,'A4:A49');
X2 = xlsread(filename,shet,'B4:B49');
X3 = xlsread(filename,shet,'D4:D49');
```

```
for a=1:46
PORCH =X2(a);
PORCC =X1(a);
PORCO =X3(a);
PORCN = 0;
PORCS = 0;
```

```
PMH = 1.008;
PMO = 15.999;
PMN = 14.007;
PMS = 32.06;
PORCASH = 0;
PMC = 12.011;
hfg=2242.30;
```

```
if PORCC>0
```

```
    A=[PMH PMO PMN PMS -1; PMH 0 0 0 -PORCH; 0 PMO 0 0 -PORCO;
0 0 PMN 0 -PORCN; 0 0 0 PMS -PORCS];
```

```
    C=[-12;0;0;0;0];
```

```
    B=inv(A)*C;
```

```
    x=B(1);
```

```
    y=B(2);
```

```
    z=B(3);
```

```
    s=B(4);
```

```
    MM_biom =B(5);
```

```
elseif PORCH>0
```

```
    A=[PMO PMN PMS -1; PMO 0 0 -PORCO; 0 PMN 0 -PORCN; 0 0 PMS -
PORCS];
```

```
    C=[-1;0;0;0];
```

```
    B=inv(A)*C;
```

```
    x=1;
```

```

y=B(1);
z=B(2);
s=B(3);
MM_biom =B(4); % massa molar da biomassa [kg/kmol]
elseif PORCO>0
A=[PMN PMS -1; PMN 0 -PORCN; 0 PMS -PORCS];
C=[-16;0;0];
B=inv(A)*C;
x=0;
y=1;
z=B(1);
s=B(2);
MM_biom =B(3); % massa molar da biomassa [kg/kmol]
else
A=[PMS -1; PMS -PORCS];
C=[-32;0];
B=inv(A)*C;
x=0;
y=0;
z=1;
s=B(1);
MM_biom =B(2); % massa molar da biomassa [kg/kmol]
end
HHVJ=-
0.763+(0.301*PORCC*100)+(0.525*PORCH*100)+(0.064*PORCO*100);%(MJ
/kg de biomassa)-JENKINS(1985)
HHV1=(0.3491*PORCC*100)+(1.1783*PORCH*100)+(1.005*PORCS*100)-
(0.1034*PORCO*100)-(0.0151*PORCN*100)-(0.0211*PORCASH*100);
HHV=(0.3491*PORCC*100)+(1.1783*PORCH*100)+(1.005*PORCS*100)-
(0.1034*PORCO*100)-(0.0151*PORCN*100)-
(0.0211*PORCASH*100)%(MJ/kg de biomassa)9+

HHV_biom =HHV*1000*MM_biom;%(kJ/kmol de biomassa)
LHV_biom=1000*HHV - 9*PORCH*hfg;
LHV_biom1=1000*HHV1 - 9*PORCH*hfg;
LHV_biomJ=1000*HHVJ - 9*PORCH*hfg;
H_diox=-393509;
H_wat=-241818;
H_dioxenx=-296830;
H_biom = LHV_biom*MM_biom+(1*H_diox+x/2*H_wat); % H_biom de
JARUNG (kJ/kmol)- solid waste
%H_biom =(-393509)+((x/2)*(-241818))+(s*(-296830))+HHV_biom; %
H_biom de ZAINAL (kJ/kmol)- solid waste
m = max(0,1+(x/4)-(y/2)+s);

%Entalpias de formacao a 25 graus celsius (kJ/kmol)
H_hid = 0;
H_wat = -241818;
H_oxi = 0;

```

```

H_nit = 0;
H_watliq = -285830;
H_mox = -110525;
H_diox = -393509;
H_met = -74520;

%entalpia vaporizacao da água(kJ/kmol)
H_vap = 44016;

% Definição da quantidade de pontos investigados para MC
J = 11;
deltaJ = 0.4;
MC_0 = 0;

% Definição da quantidade de pontos investigados para lambda
K = 1;
deltalambda = 0.2;
lambda_0 = 0.3;

% Definição da quantidade de pontos investigados para phi
I = 1;
deltaphi = 0.2;
phi_0 = 0.8;

% Definição da quantidade de pontos investigados para T
H = 2;
deltaT = 100;
T_0 = 600;

%Parametros da simulacao
T1 = 298;
%T2 = 1063.83;
MC2=[0.20 0.20 0.20];
MC=MC2;
%W= MM_biom.*MC2/(18.*(1 - MC2));
n_O2 = [0 0 0 0 0 0 0 0];
T=[1373 1373 1373];
PHI= [0 0.5 1 ];
LAMBDA=[0.3 0.3 0.3 ];

for L=1:3
    W(L)= MM_biom.*MC2(L)/(18.*(1 - MC2(L)));
    beq(:,L) = [ 1 % mol C fed
                y+W(L)+LAMBDA(L)*m*2 % mol O fed
                x + W(L)*2 % mol H fed
                z+LAMBDA(L)*m*3.76*PHI(L)*2]; % mol N fed
    L=L+1;
end

% CO %H2O %CO2 %H2 %CH4 %O2 %N2

```



```

Aeq = [ 1  0  1  0  1  0  0; % C balance
        1  1  2  0  0  2  0; % O balance
        0  2  0  2  4  0  0; % H balance
        0  0  0  0  0  0  2]; % N balance
LB = [1e-18 1e-18 1e-18 1e-18 1e-18 1e-18 1e-18];
x0 = [0.1 0.1 0.1 0.1 0.1 0.1 0.5];
options1 = optimset('Display','off','Algorithm','sqp');
% options2 = optimoptions('fsolve','Display','iter-
detailed','FiniteDifferenceType','central','Algorithm','trust-
region','FunctionTolerance', sqrt(eps),'StepTolerance', sqrt(eps),
'MaxFunctionEvaluations', 1e6);

for L=1:3
    count = 0;
    tol=1000;
    param = T(L);
    while (tol) > 0.01
        if T(L) < 0 || count > 100
            break;
        end
        [r,fval1,exitflag1]=
fmincon(@(r)func(r,param),x0,[],[],Aeq,beq(:,L),LB,[],[],options1);
        count = count + 1;
        COUNT(L)=count;
        TOL(L)=tol;
        n_H2(L)= abs(r(4));
        n_CO(L)= abs(r(1));
        n_CO2(L)= abs(r(3));
        n_H2O(L)= abs(r(2));
        n_CH4(L)= abs(r(5));
        n_O2(L)=abs(r(6));
        n_N2(L)= abs(r(7));
        Exitflag1(L) = exitflag1;
        Fval1(L)= fval1;

    end

    L=L+1;
end
for L=1:3
    ntotal(L)= n_H2(L) + n_CO(L)+ n_CO2(L) + n_CH4(L) + n_N2(L)+
n_H2O(L)+ n_O2(L);
    nsoma(L)= n_H2(L) + n_CO(L) + n_CO2(L) + n_CH4(L) + n_N2(L) +
n_O2(L);
    n_syngas(L) = n_H2(L) + n_CO(L)+n_O2(L);

    x_H2(L)= n_H2(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_CO(L) = n_CO(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_CO2(L)= n_CO2(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_O2(L) = n_O2(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));

```

```
x_CH4(L)= n_CH4(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
x_N2(L) = n_N2(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
x_H2O(L)= n_H2O(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
```

% Calculo Fração Molar de Componentes SECOS

```
x_s_H2(L) = n_H2(L)/nsoma(L);
x_s_CO(L) = n_CO(L)/nsoma(L);
x_s_CO2(L)= n_CO2(L)/nsoma(L);
x_s_O2(L) = n_O2(L)/nsoma(L);
x_s_CH4(L)= n_CH4(L)/nsoma(L);
x_s_N2(L) = n_N2(L)/nsoma(L);
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

%% ANÁLISE EXERGÉTICA

```
%%
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

%ANÁLISE EXERGÉTICA:

%Constantes:

```
R=8.314; %kJ/K kmol
eH2=238490; %kJ/kmol
eCO=275430; %kJ/kmol
eCO2=20140; %kJ/kmol
eO2=3970; %kJ/kmol
eCH4=836510;%kJ/kmol
eN2=720; %kJ/kmol
eH2O=11710; %kJ/kmol
fumidade=MC(L);%xlsread(filename,sheet,'R6');
fororganica=(1-MC(L));%xlsread(filename,sheet,'T6');
fash=0;%xlsread(filename,sheet,'S6');
if PHI(L)==0
    eAR(L)=eN2;
else
```

```
eAR(L)=(eO2+3.76*PHI(L)*eN2+R*T1*(log(1/(1+3.76*PHI(L)))+3.76*PHI(L)*
log((3.76*PHI(L))/(1+3.76*PHI(L)))))/(1+3.76*PHI(L)); %kJ/kmol
(VERIFICAR O VALOR)
```

```
end
```

```
P0=101.325; %kPa
```

```
Zcinza=0;%xlsread(filename,sheet,'P6'); %peso, base seca
```

```
zcinza(L)= Zcinza*(1-MC(L))*MM_biom/((1-
```

```
MC(L))*MM_biom+MC(L)*18);%peso, base úmida
```

```
zS=0;%xlsread(filename,sheet,'M6'); %peso, base seca
```

```
zs(L)=zS*(1-MC(L))*MM_biom/((1-
```

```
MC(L))*MM_biom+MC(L)*18);%peso, base úmida
```

```
hfg=2272; %kJ/kg
```

```
eS=589950; %kJ/kmol
```

```

PM_S=32.065; %kg/kmol
PM_H2O=18.01528; %kg/kmol
peso_CaO=25.27; %peso
peso_K2O=17.91; %peso
peso_P2O5=5.71; %peso
peso_MgO=5.42; %peso
peso_SO3=3.28; %peso
peso_Na2O=2.48; %peso

```

```

peso_soma=peso_CaO+peso_K2O+peso_P2O5+peso_MgO+peso_SO3+peso_Na
2O;

```

```

% Cálculo da Exergia Química do Gás em kJ/kmol gás

```

```

if x_O2(L)>0
    ex_ch_O2(L)=x_O2(L)*eO2+R*T1*(x_O2(L)*log(x_O2(L)));
else
    ex_ch_O2(L)=0;
end
if x_CO(L)>0
    ex_ch_CO(L)=x_CO(L)*eCO+R*T1*(x_CO(L)*log(x_CO(L)));
else
    ex_ch_CO(L)=0;
end
if x_H2(L)>0
    ex_ch_H2(L)=x_H2(L)*eH2+R*T1*(x_H2(L)*log(x_H2(L)));
else
    ex_ch_H2(L)=0;
end
if x_CH4(L)>0
    ex_ch_CH4(L)=x_CH4(L)*eCH4+R*T1*(x_CH4(L)*log(x_CH4(L)));
else
    ex_ch_CH4(L)=0;
end

```

```

ex_ch_gas(L)=(ex_ch_O2(L)+ex_ch_CO(L)+ex_ch_H2(L)+ex_ch_CH4(L)+((x_
CO2(L)*eCO2)+(x_N2(L)*eN2)+(x_H2O(L)*eH2O))+R*T1*((x_CO2(L)*log(x
_CO2(L)))+(x_N2(L)*log(x_N2(L)))+(x_H2O(L)*log(x_H2O(L)))));

```

```

% Cálculo usando a equação da exergia química do gás em MJ/kg biomassa

```

```

EX_ch_gas(L)=ex_ch_gas(L)/(MM_biom*1000)*(ntotal(L));

```

```

% Cálculo da Exergia Física do Gás em kJ/kmol

```

```

% Cálculo do  $\xi \cdot C_{pi}(T)$  em kJ/K kmol

```

```

CP_med_CH4=(8.314/(T(L)-298))*((1.702*(T(L)-298))+(((9.081*(10^-
3))/2)*(T(L)^2-298^2))+((-2.164e-6)/3)*(T(L)^3-298^3)));
CP_med_CO=(8.314/(T(L)-298))*((3.376*(T(L)-298))+(((0.557*(10^-
3))/2)*(T(L)^2-298^2))+(-((-0.031e5)/T(L))-((-0.031e5)/298))));
CP_med_CO2=(8.314/(T(L)-298))*((5.457*(T(L)-298))+(((1.045*(10^-
3))/2)*(T(L)^2-298^2))+(-((-1.157e5)/T(L))-((-1.157e5)/298))));
CP_med_H2=(8.314/(T(L)-298))*((3.249*(T(L)-298))+(((0.422*(10^-
3))/2)*(T(L)^2-298^2))+(-(((0.083e5)/T(L))-((0.083e5)/298))));

```

```

CP_med_N2=(8.314/(T(L)-298))*((3.280*(T(L)-298))+(((0.5932*(10^-
3))/2)*(T(L)^2-298^2))+(-(((0.040e5)/T(L))-((0.040e5)/298))));
CP_med_O2=(8.314/(T(L)-298))*((3.639*(T(L)-298))+(((0.506*(10^-
3))/2)*(T(L)^2-298^2))+(-(((0.227e5)/T(L))-((-0.227e5)/298))));
CP_med_H2O=(8.314/(T(L)-298))*((3.470*(T(L)-298))+(((1.450*(10^-
3))/2)*(T(L)^2-298^2))+(-(((0.121e5)/T(L))-((0.121e5)/298))));

CP_total(L)=x_CH4(L)*CP_med_CH4+x_CO(L)*CP_med_CO+x_CO2(L)*CP_
med_CO2+x_H2(L)*CP_med_H2+x_N2(L)*CP_med_N2+x_O2(L)*CP_med_O
2+x_H2O(L)*CP_med_H2O;

%Cálculo da Pressão P em kPa

%P(L)=((nsoma(L)+n_H2O(L))*T2*P0)/(T1*LAMBDA(L)*m*(1+3.76*PHI(L))
);
P(L) = P0;

%Cálculo usando a equação da exergia física do gás em kJ/kmol gás
ex_ph_gas(L)=((CP_total(L)*(T(L)-T1-
(T1*log(T(L)/T1))))+(R*T1*log(P(L)/P0)));
%Cálculo usando a equação da exergia física do gás em MJ/kg biomassa
EX_ph_gas(L)=ntotal(L)*ex_ph_gas(L)/(MM_biom*1000);

%Cálculo da Exergia Química da Biomassa em kJ/kmol
%Cálculo da Fração de Orgânicos na biomassa em % peso
zorg=fororganica;% xlsread(filename,sheet,'T6');
%Cálculo do beta
if PORCO/PORCC<0.667

beta=(1.0437+0.1882*(PORCH/PORCC)+0.0610*(PORCO/PORCC)+0.0404*(P
ORCN/PORCC));
elseif PORCO/PORCC<2.67&&PORCO/PORCC>0.667
beta=(1.0438+0.1882*(PORCH/PORCC)-
0.2509*(1+0.7256*(PORCH/PORCC))+0.0383*(PORCN/PORCC))/(1-
0.3035*(PORCO/PORCC));
else
beta=(1.044+(0.0160*(x/1))-
(0.3493*(y/1)*(1+0.0531*(x/1)))+(0.0493*(z/1)))/(1-(0.4124*(y/1)));
end
if beta<0
beta=(1.0438+0.1882*(PORCH/PORCC)-
0.2509*(1+0.7256*(PORCH/PORCC))+0.0383*(PORCN/PORCC))/(1-
0.3035*(PORCO/PORCC));
else
beta=beta;
end
%Cálculo do LHVorg em kJ/kg de material orgânico seco
LHV_org=(HHV_biom/MM_biom-9*x*hfg/(1+x+y+z+s)*1/MM_biom);
%Cálculo da Exergia Química Padrão da cinza kJ/kg

```

```

ex_ch_cinza=(29.3761*(peso_soma))+30.67;
%Cálculo usando a equação da exergia química da biomassa em kJ/kmol
ex_ch_biomassa(L)=beta*HHV*1000; % A REVISAR %
+(zS(L)*0.784*((eS/PM_S)-2240))

PCI_gasumido(L)=(x_CH4(L)*(0.80262*10^6)+x_H2(L)*(0.24182*10^6)+x_CO
(L)*(0.283*10^6));%/(x_CH4(L)*(16.04)+x_H2(L)*(2.02)+x_CO(L)*(28.01)+x_
CO2(L)*(44.01)+x_O2(L)*(32.00)+x_N2(L)*(28.01)+x_H2O(L)*(18.02));
PCI_biomassaumida(L)=zorg*LHV_org;
%Cálculo da Eficiência Exergética
if x==0 && y>2
    x_syngas(L)=0;
    eficiencia_energetica(L)=0;
else

    x_syngas(L)
    =(EX_ch_gas(L)+EX_ph_gas(L))*1000./((ex_ch_biomassa(L))+LAMBDA(L)*m
    *4.76*MM_biom/28.97*eAR(L));

    eficiencia_energetica(L)=((PCI_gasumido(L)/PCI_biomassaumida(L))*ntotal(L)/
    (MM_biom+W(L)*18))/(1+W(L));

end

    x_H2_SYN(L)= n_H2(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_CO_SYN(L) = n_CO(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    H2_CO(L)=x_H2(L)/x_CO(L);

%eficiencia_energetica(L)=(nsoma(L)+n_H2O(L))*PCI_gasumido(L)/(zorg*LH
V_org);

    %Calculo outros parametros
    perc_x_syngas(L)=x_CO(L)+x_H2(L);
    H2_CO(L)=x_H2(L)/x_CO(L);

perc_ex_fis(L)=EX_ph_gas(L)*1000./((ex_ch_biomassa(L))+LAMBDA(L)*m*4.
76*MM_biom/28.97*eAR(L));
    perc_ex_qui(L)=
    EX_ch_gas(L)*1000./((ex_ch_biomassa(L))+LAMBDA(L)*m*4.76*MM_biom/2
    8.97*eAR(L));
    irrev(L)=1-perc_ex_fis(L)-perc_ex_qui(L);

IRREV(L)=irrev(L)*(((ex_ch_biomassa(L))+LAMBDA(L)*m*4.76*MM_biom/2
    8.97*eAR(L)))/1000;
end
MEX(a,1)=m;
HHVEX_JENKINS(a,1)=HHVJ;
HHVEX_ANTIGA(a,1)=HHV1;
LHVEX_JENKINS(a,1)=LHV_biomJ;
LHVEX_ANTIGA(a,1)=LHV_biom1;

```

H2CO(a,1)=H2_CO(1);
 H2CO(a,2)=H2_CO(2);
 H2CO(a,3)=H2_CO(3);

BETAEX(a,1)=beta;
 efex(a,1)=x_syngas(1)
 efex(a,2)=x_syngas(2)
 efex(a,3)=x_syngas(3)
 efeN(a,1)=eficiencia_energetica(1)
 efeN(a,2)=eficiencia_energetica(2)
 efeN(a,3)=eficiencia_energetica(3)
 PCI_gasumidoEX(a,1)=PCI_gasumido(1);
 PCI_gasumidoEX(a,2)=PCI_gasumido(2);
 PCI_gasumidoEX(a,3)=PCI_gasumido(3);
 PCI_biomassaumidaEX(a,1)=PCI_biomassaumida(1);
 PCI_biomassaumidaEX(a,2)=PCI_biomassaumida(2);
 PCI_biomassaumidaEX(a,3)=PCI_biomassaumida(3);

H2_SYN(a,1)=x_H2_SYN(1);
 H2_SYN(a,2)=x_H2_SYN(2);
 H2_SYN(a,2)=x_H2_SYN(2);

CO_SYN(a,1)=x_CO_SYN(1);
 CO_SYN(a,2)=x_CO_SYN(2);
 CO_SYN(a,2)=x_CO_SYN(2);

x_H2EX(a,1)=x_H2(1);
 x_H2EX(a,2)=x_H2(2);
 x_H2EX(a,3)=x_H2(3);

x_COEX(a,1)=x_CO(1);
 x_COEX(a,2)=x_CO(2);
 x_COEX(a,3)=x_CO(3);

x_CO2EX(a,1)=x_CO2(1);
 x_CO2EX(a,2)=x_CO2(2);
 x_CO2EX(a,3)=x_CO2(3);

x_O2EX(a,1)=x_O2(1);
 x_O2EX(a,2)=x_O2(2);
 x_O2EX(a,3)=x_O2(3);

x_N2EX(a,1)=x_N2(1);
 x_N2EX(a,2)=x_N2(2);
 x_N2EX(a,3)=x_N2(3);

x_CH4EX(a,1)=x_CH4(1);
 x_CH4EX(a,2)=x_CH4(2);
 x_CH4EX(a,3)=x_CH4(3);

```
x_H2OEX(a,1)=x_H2O(1);
x_H2OEX(a,2)=x_H2O(2);
x_H2OEX(a,3)=x_H2O(3);
```

```
a=a+1;
```

```
end
```

```
% Resposta
```

```
R1= efex(:,1);
```

```
R2= efex(:,2);
```

```
R3= efex(:,3);
```

```
R4= efeN(:,1);
```

```
R5= efeN(:,2);
```

```
R6= efeN(:,3);
```

```
R7=H2_SYN(:,1);
```

```
R8=H2_SYN(:,2);
```

```
R9=H2_SYN(:,2);
```

```
R10=CO_SYN(:,1);
```

```
R11=CO_SYN(:,2);
```

```
R12=CO_SYN(:,2);
```

```
R13=LHVEX_JENKINS(:,1);
```

```
R14=LHVEX_ANTIGA(:,1);
```

```
R15=H2CO(:,1);
```

```
R16=H2CO(:,2);
```

```
R17=H2CO(:,3);
```

```
figure(1)
```

```
plot(MC*100,100*x_H2,'black')
```

```
grid on
```

```
hold on
```

```
xlabel("% Umidade");
```

```
ylabel("% GÁS");
```

```
%axis([0 40 0 60])
```

```
plot(MC*100,100*x_s_CO,'b:','LineWidth',1.5)
```

```
plot(MC*100,100*x_s_CO2,'-..','Color','black')
```

```
plot(MC*100,100*x_s_CH4,'--+', 'Color','black')
```

```
plot(MC*100,100*x_s_N2,'--','Color','black')
```

```
plot(MC*100,100*x_s_O2,'+', 'Color','red')
```

```
legend('H_2','CO','CO_2','CH_4','N_2','O_2','Location','best');
```

```
hold off
```

```

figure(2)
plot(MC*100,T,'red')
grid on
hold on
xlabel("% Umidade");
ylabel("Temperatura");
%axis([0 40 0 50])
hold off

XX1=[0.40 0.45 0.50 0.55 0.60 0.65 0.70 0.75 0.80 0.85 0.90 0.95 1.00];
XX2=[0 0.05 0.10 0.15];
Resposta =efeN(:,1);
Resposta2=H2CO(:,1);
Resposta3 =efeN(:,2);
Resposta4=H2CO(:,2);
Resposta5 =efeN(:,3);
Resposta6=H2CO(:,3);
MATRIZA=zeros(4,13);
MatrizA = zeros(4,13);
MATRIZA2=zeros(4,13);
MatrizA2 = zeros(4,13);
MATRIZA3=zeros(4,13);
MatrizA3 = zeros(4,13);

for iI=1:43
    if rem(iI,4)==0
        Linha=4;
    else
        Linha=rem(iI,4);
    end
    Coluna=floor((iI-Linha)/4)+1;
    MATRIZA(Linha, Coluna)=Resposta(iI);
    MatrizA (Linha, Coluna)=Resposta2(iI);
    MATRIZA2(Linha, Coluna)=Resposta3(iI);
    MatrizA2 (Linha, Coluna)=Resposta4(iI);
    MATRIZA3(Linha, Coluna)=Resposta5(iI);
    MatrizA3 (Linha, Coluna)=Resposta6(iI);
    iI=iI+1;
end
for iI=44:45
    if rem(iI,4)==0
        Linha=1;
    else
        Linha=rem(iI,4)+1;
    end
    Coluna=floor((iI-Linha)/4)+2;
    MATRIZA(Linha, Coluna)=Resposta(iI);
    MatrizA (Linha, Coluna)=Resposta2(iI);
    MATRIZA2(Linha, Coluna)=Resposta3(iI);

```



```

MatrizA2 (Linha, Coluna)=Resposta4(iI);
MATRIZA3(Linha, Coluna)=Resposta5(iI);
MatrizA3 (Linha, Coluna)=Resposta6(iI);
iI=iI+1;
end
for iI=46

    Linha=1;
    Coluna=13;
    MATRIZA(Linha, Coluna)=Resposta(iI);
    MatrizA (Linha, Coluna)=Resposta2(iI);
    MATRIZA2(Linha, Coluna)=Resposta3(iI);
    MatrizA2 (Linha, Coluna)=Resposta4(iI);
    MATRIZA3(Linha, Coluna)=Resposta5(iI);
    MatrizA3 (Linha, Coluna)=Resposta6(iI);
end

figure(17)
tiledlayout(2,1)
nexttile
surface(XX1,XX2,MatrizA)
view(-172,25)
title('H2/CO - PHI=0')
xlabel('Composição de C ');
ylabel('Composição de H ');
zlabel('H2/CO ');

nexttile
surface(XX1,XX2,MATRIZA)
view(5,5)
title('Eficiência Energética - PHI=0')
xlabel('Composição de C ');
ylabel('Composição de H ');
zlabel('Eficiência Energética');

figure(18)
tiledlayout(2,1)
nexttile
x = 0.4:0.05:1;
y = 0:0.05:0.15;
[XX1,XX2] = meshgrid(x,y);
contour(XX1,XX2,MatrizA,'ShowText','on')
title('H2/CO - PHI=0')
xlabel('Composição de C ');
ylabel('Composição de H ');

nexttile
x = 0.4:0.05:1;
y = 0:0.05:0.15;

```

```
[XX1,XX2] = meshgrid(x,y);
contour(XX1,XX2,MATRIZA,'ShowText','on')
title('Eficiência Energética - PHI=0')
xlabel('Composição de C ');
ylabel('Composição de H ');
```

```
figure(19)
tiledlayout(2,1)
nexttile
x = 0.4:0.05:1;
y = 0:0.05:0.15;
[XX1,XX2] = meshgrid(x,y);
contour(XX1,XX2,MatrizA2,'ShowText','on')
title('H2/CO - PHI=0.5')
xlabel('Composição de C ');
ylabel('Composição de H ');
```

```
nexttile
x = 0.4:0.05:1;
y = 0:0.05:0.15;
[XX1,XX2] = meshgrid(x,y);
contour(XX1,XX2,MATRIZA2,'ShowText','on')
title('Eficiência Energética- PHI=0.5')
xlabel('Composição de C ');
ylabel('Composição de H ');
```

```
figure(20)
tiledlayout(2,1)
nexttile
x = 0.4:0.05:1;
y = 0:0.05:0.15;
[XX1,XX2] = meshgrid(x,y);
contour(XX1,XX2,MatrizA3,'ShowText','on')
title('H2/CO - PHI=1')
xlabel('Composição de C ');
ylabel('Composição de H ');
```

```
nexttile
x = 0.4:0.05:1;
y = 0:0.05:0.15;
[XX1,XX2] = meshgrid(x,y);
contour(XX1,XX2,MATRIZA3,'ShowText','on')
title('Eficiência Energética - PHI=1')
xlabel('Composição de C ');
ylabel('Composição de H ');
```

function G = func(nj,T)

R = 8.314e-3; % kJ/mol K

% function nist_wb_constrained_min

P = 1; % atm, this is the total pressure in the reactor

Po = 1; % atm, this is the standard state pressure

% Calor de Formacao das Especies a 298K em kJ/mol

Hf298 = [

-110.525 % CO

-241.818 % H2O

-393.509 % CO2

0.0 % H2

-74.520 % CH4

0.0 % O2

0.0]; % N2

Gf298 = [

-137.169 % CO

-228.572 % H2O

-394.359 % CO2

0.0 % H2

-50.460 % CH4

0.0 % O2

0.0]; % N2

% Entropia de Formacao das Especies a 298K em kJ/mol

Sf298 = (Hf298-Gf298)/298.15;

%	% Energia de Gibbs								
%	%	'CO'	H2O'	'CO2'	'H2'	'CH4'	'O2'	'N2';	
%	%	A	B	C			D		E(em J/mol K)
	WB = 1e-3*[28.16		1.675*10 ^{^(-3)}		0.5372*10 ^{^(-5)}				-
2.2220*10 ^{^(-9)}		0.089360		% CO					
	32.24	0.1923*10 ^{^(-3)}		1.0550*10 ^{^(-5)}				-3.5950*10 ^{^(-9)}	
-0.044300	% H2O								
	22.26	5.9810*10 ^{^(-2)}		-3.501*10 ^{^(-5)}				-7.4690*10 ^{^(-9)}	
0.002851	% CO2								
	29.11	-1.916*10 ^{^(-3)}		0.4003*10 ^{^(-5)}				-0.8704*10 ^{^(-9)}	
0	% H2								
	19.89	5.204*10 ^{^(-2)}		1.2690*10 ^{^(-5)}				-11.010*10 ^{^(-9)}	
-0.080700	% CH4								
	25.48	1.5200*10 ^{^(-2)}		-0.7155*10 ^{^(-5)}				1.3120*10 ^{^(-9)}	
0	% O2								
	28.90	-1.571*10 ^{^(-3)}		0.8081*10 ^{^(-5)}				-2.8730*10 ^{^(-9)}	
0	% N2								
%];								

t = T/298.15;

```
T_H = [(T-298.15); (T^2-(298.15^2))/2; (T^3-(298.15^3))/3; (T^4-(298.15^4))/4;0];
```

```
T_S = [log(T/298.15); (T-298.15); (T^2-(298.15^2))/2; (T^3-(298.15^3))/3;0];
```

```
% Energia de Gibbs
% 'CO' 'H2O' 'CO2' 'H2' 'CH4' 'N2';
% A      B      C      D      E(em J/mol K)
% WB = 1e-3*R*[3.376 0.557*10^(-3) 0 -0.031*10^(5)
0.089360 % CO
% 3.470 1.450*10^(-3) 0 0.121*10^(5) -0.044300
% H2O
% 5.457 1.045*10^(-3) 0 -1.157*10^(5) 0.002851
% CO2
% 3.249 0.422*10^(-3) 0 0.083*10^(5) 0
% H2
% 1.702 9.081*10^(-3) -2.164*10^(-6) 0 -0.080700
% CH4
% 3.639 0.506*10^(-3) 0 -1.015*10^(5) 0
% O2
% 3.280 0.593*10^(-3) 0 0.040*10^(5) 0 ];
% N2

% t = T/298.15;
% T_H = [298.15*(t-1); ((298.15^2)*(t^2-1))/2; ((298.15^3)*(t^3-1))/3; (((t-1)/t)*(1/298.15));0];
% T_S = [log(t); 298.15*(t-1); 298.15^2*(t-1)*((t+1)/2);
(1/(t^2*298.15^2))*((t+1)/2)*(t-1);0];
```

```
H = Hf298 + WB*T_H; % (H - H_298.15) kJ/mol
```

```
S = Sf298 + WB*T_S; % absolute entropy kJ/mol/K
```

```
Gjo = H - T*S; % Gibbs energy of each component at 1000 K
```

```
% Equações
```

```
% 'CO' 'H2O' 'CO2' 'H2' 'CH4' 'O2' 'N2';
```

```
Enj = sum(abs(nj));
```

```
G = abs(nj(1)).*((Gjo(1)/(R*T) + log(abs(nj(1))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(2)).*((Gjo(2)/(R*T) + log(abs(nj(2))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(3)).*((Gjo(3)/(R*T) + log(abs(nj(3))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(4)).*((Gjo(4)/(R*T) + log(abs(nj(4))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(5)).*((Gjo(5)/(R*T) + log(abs(nj(5))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(6)).*((Gjo(6)/(R*T) + log(abs(nj(6))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(7)).*((Gjo(7)/(R*T) + log(abs(nj(7))/Enj*P/Po)));
```

```
% %abs(nj)
```

```
End
```

9. Apêndice 2

Código implementado no MATLAB para definir as condições de saída do gás, a fim de determinar os valores das eficiências energéticas e composição de syngas (soma de CO e H₂) nas condições simuladas por Lewin, 2020.

```
clc;
clear all;
close all ;
```

```
%Planejamento de Experimentos Linear
%Planejamento de Experimentos Linear
filename = 'Malha_carol.xlsx';
shet=1;
X1 = xlsread(filename,shet,'M5:M15');
X2 = xlsread(filename,shet,'N5:N15');
X3 = xlsread(filename,shet,'O5:O15');
X4 = xlsread(filename,shet,'P5:P15');
X5 = xlsread(filename,shet,'Q5:Q15');
X6 = xlsread(filename,shet,'R5:R15');
```

```
%Cálculo do Calor Q
VO=0.0102; %m/s
eins=0.01;
raio=0.80; %m
alt=0.50; %m
```

```
for a=1:11
PORCH =X2(a);
PORCC =X1(a);
PORCO =X3(a);
PORCN =X4(a);
PORCS =X5(a);
```

```
PMH = 1.008;
PMO = 15.999;
PMN = 14.007;
PMS = 32.06;
PORCASH = 0;
PMC = 12.011;
hfg=2242.30;
```

```
if PORCC>0
A=[PMH PMO PMN PMS -1; PMH 0 0 0 -PORCH; 0 PMO 0 0 -PORCO; 0
0 PMN 0 -PORCN; 0 0 0 PMS -PORCS];
C=[-12;0;0;0;0];
B=inv(A)*C;
x=B(1);
y=B(2);
```

```

z=B(3);
s=B(4);
MM_biom =B(5);
elseif PORCH>0
A=[PMO PMN PMS -1; PMO 0 0 -PORCO; 0 PMN 0 -PORCN; 0 0 PMS -
PORCS];
C=[-1;0;0;0];
B=inv(A)*C;
x=1;
y=B(1);
z=B(2);
s=B(3);
MM_biom =B(4); % massa molar da biomassa [kg/kmol]
elseif PORCO>0
A=[PMN PMS -1; PMN 0 -PORCN; 0 PMS -PORCS];
C=[-16;0;0];
B=inv(A)*C;
x=0;
y=1;
z=B(1);
s=B(2);
MM_biom =B(3); % massa molar da biomassa [kg/kmol]
else
A=[PMS -1; PMS -PORCS];
C=[-32;0];
B=inv(A)*C;
x=0;
y=0;
z=1;
s=B(1);
MM_biom =B(2); % massa molar da biomassa [kg/kmol]
end
HHV=(0.3491*PORCC*100)+(1.1783*PORCH*100)+(1.005*PORCS*100)-
(0.1034*PORCO*100)-(0.0151*PORCN*100)-
(0.0211*PORCASH*100);%(MJ/kg de biomassa)9+
HHV_biom =HHV*1000*MM_biom;%(kJ/kmol de biomassa)
LHV_biom=1000*HHV - 9*PORCH*hfg;

H_diox=-393509;
H_wat=-241818;
H_dioxenx=-296830;
H_nit = 0;
m = max(0,1+(x/4)-(y/2)+s);
H_biom =
LHV_biom*MM_biom+(1*H_diox+x/2*H_wat+(z/2+3.76*m)*H_nit+s/2*H_dio
xenx); % H_biom de JARUNG (kJ/kmol)- solid waste
% H_biom =(-393509)+((x/2)*(-241818))+(s*(-296830))+HHV_biom; %
H_biom de ZAINAL (kJ/kmol)- solid waste
s=0;

```

```
%Entalpias de formacao a 25 graus celsius (kJ/kmol)
```

```
H_hid = 0;
H_wat = -241818;
H_oxi = 0;
H_nit = 0;
H_watliq = -285830;
H_mox = -110525;
H_diox = -393509;
H_met = -74520;
```

```
%entalpia vaporizacao da água(kJ/kmol)
```

```
H_vap = 44016;
```

```
% Definição da quantidade de pontos investigados para MC
```

```
J = 1;
deltaJ = 0.4;
MC_0 = 0.05;
```

```
% Definição da quantidade de pontos investigados para lambda
```

```
K = 1;
deltalambda = 0.5;
lambda_0 = 0.18;
```

```
% Definição da quantidade de pontos investigados para phi
```

```
I = 1;
deltaphi = 0.2;
phi_0 = 1;
```

```
% Definição da quantidade de pontos investigados para T
```

```
H = 1;
deltaT = 600;
T_0 = 800;
T1=1050;
for h=1:H
    if H==1
        TT(h)=T_0;
    else
        TT(h)=T_0+(deltaT/(H-1))*(h-1);
    end
```

```
for j=1:J
    MC2(j) = 0.05;%MC_0+(deltaJ/(J-1))*(j-1);
```

```
for k = 1:K
    if K==1
        lambda(k) = lambda_0;
    else
        lambda(k) = lambda_0 + deltalambda/(K-1)*(k-1);
    end
```

```

for i=1:I
    if I==1
        phi(i)= phi_0;
    else
        phi(i) = phi_0 +(deltaphi/(I-1))*(i-1);
    end

    if lambda(k) > 1
        n_O2(i) = (lambda(k) - 1)*m;
    else
        n_O2(i) = 0;
    end
end

```

%Biomassa

```

w(j) = MM_biom*MC2(j)/(18*(1 - MC2(j)));
L =(h-1)*J*K*I+(j-1)*K*I +(k-1)*I + i;
n_O2(L) = n_O2(i);
T(L)=TT(h);
MC(L) = MC2(j);
W(L) = w(j);
PHI(L)= phi(i);
LAMBDA(L)=lambda(k);
beq(:,L) = [ 1 % mol C fed
              y+w(j)+lambda(k)*m*2 % mol O fed
              x + w(j)*2 % mol H fed
              z+lambda(k)*m*3.76*phi(i)*2 % mol N fed
              s % mol S fed
            ]

```

```

H_biom+w(j)*H_watliq+lambda(k)*m*H_oxi+3.76*phi(i)*lambda(k)*m*H_nit-
((1.9468*(T(L)-298)^(1/4)*(2.8633*VO+1)^(1/2)+(5.75*10^(-
8)*eins*((T(L)^(4)-298^(4))/(T(L)-298))))*(T(L)-298)*(2*pi()*raio*alt)]);

```

%Balanço de Energia

```

LL = L;
end
end
end
end

```

%Cálculos dos CPS

```

CP_med_CH4(L)=(8.314/(T(L)-298))*((1.702*(T(L)-
298))+(((9.081*(10^-3))/2)*(T(L)^2-298^2))+((-2.164e-6)/3)*(T(L)^3-298^3)));
CP_med_CO(L)=(8.314/(T(L)-298))*((3.376*(T(L)-298))+(((0.557*(10^-
3))/2)*(T(L)^2-298^2))+(-(((0.031e5)/T(L))-((-0.031e5)/298))));
CP_med_CO2(L)=(8.314/(T(L)-298))*((5.457*(T(L)-
298))+(((1.045*(10^-3))/2)*(T(L)^2-298^2))+(-(((1.157e5)/T(L))-((-
1.157e5)/298))));

```



```

CP_med_H2(L)=(8.314/(T(L)-298))*((3.249*(T(L)-298))+(((0.422*(10^-
3))/2)*(T(L)^2-298^2))+(-(((0.083e5)/T(L))-((0.083e5)/298))));
CP_med_N2(L)=(8.314/(T(L)-298))*((3.280*(T(L)-
298))+(((0.5932*(10^-3))/2)*(T(L)^2-298^2))+(-(((0.040e5)/T(L))-
((0.040e5)/298))));
CP_med_O2(L)=(8.314/(T(L)-298))*((3.639*(T(L)-298))+(((0.506*(10^-
3))/2)*(T(L)^2-298^2))+(-((-0.227e5)/T(L))-((-0.227e5)/298))));
CP_med_H2O(L)=(8.314/(T(L)-298))*((3.470*(T(L)-
298))+(((1.450*(10^-3))/2)*(T(L)^2-298^2))+(-(((0.121e5)/T(L))-
((0.121e5)/298))));

```

```

CCO=H_mox+CP_med_CO(L);
CH2O=H_wat+CP_med_H2O(L);
CCO2=H_diox+CP_med_CO2(L);
CH2=H_hid+CP_med_H2(L);
CCH4=H_met+CP_med_CH4(L);
C_O2=H_oxi+CP_med_O2(L);
CN2=H_nit+CP_med_N2(L);
CSO2=H_dioxenx;
CC6H6=0;
CC=0;

```

```

% CO %H2O %CO2 %H2 %CH4 %O2 %N2 %SO2 %C6H6 %C
Aeq = [ 1 0 1 0 1 0 0 0 6 1 ; % C balance
        1 1 2 0 0 2 0 2 0 0 ; % O balance
        0 2 0 2 4 0 0 0 6 0 ; % H balance
        0 0 0 0 0 0 2 0 0 0 ; % N balance
        0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 ; % S balance
        CCO CH2O CCO2 CH2 CCH4 C_O2 CN2 CSO2 CC6H6 CC ]; % S
balance
LB=[1e-18 1e-18 1e-18 1e-18 1e-18 1e-18 1e-18 1e-18 1e-18 1e-18];
x0 = [0.1 0.1 0.1 0.1 0.1 0.1 0.5 0.5 0.5 0.5];
options1 = optimset('Display','off','Algorithm','sqp');
% options2 = optimoptions('fsolve','Display','iter-
detailed','FiniteDifferenceType','central','Algorithm','trust-
region','FunctionTolerance', sqrt(eps),'StepTolerance', sqrt(eps),
'MaxFunctionEvaluations', 1e6);
for L=1:LL
    count = 0;
    tol=1000;
    param = T(L);
    while (tol) > 0.01
        if T(L) < 0 || count > 100
            break;
        end
        [r,fval1,exitflag1]=
fmincon(@(r)func(r,param),x0,[],[],Aeq,beq(:,L),LB,[],[],options1);
        count = count + 1;
    end
end

```

```

COUNT(L)=count;
TOL(L)=tol;
n_H2(L)= abs(r(4));
n_CO(L)= abs(r(1));
n_CO2(L)= abs(r(3));
n_H2O(L)= abs(r(2));
n_CH4(L)= abs(r(5));
n_N2(L)= abs(r(7));
n_SO2(L)= abs(r(8));
n_C(L)=0;% 1*(1-(0.901+0.439*(1-exp(-1*LAMBDA(L)+0.0003*T(L)))));
n_C6H6(L)=0;% (0.3595*exp(-
0.00298*T(L)))/7800*(MM_biom+W(L)*18+LAMBDA(L)*m*28.96);
Exitflag1(L) = exitflag1;
Fval1(L)= fval1;
end

L=L+1
end
for L=1:LL
    ntotal(L)= n_H2(L) + n_CO(L)+ n_CO2(L) + n_CH4(L) + n_N2(L)+
n_H2O(L)+ n_O2(L) + n_SO2(L) + n_C6H6(L) + n_C(L);
    nsoma(L)= n_H2(L) + n_CO(L) + n_CO2(L) + n_CH4(L) + n_N2(L) + n_O2(L)
+ n_SO2(L) + n_C6H6(L) + n_C(L);
    n_syngas(L) = n_H2(L) + n_CO(L);

    x_H2(L)= n_H2(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_CO(L) = n_CO(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_CO2(L)= n_CO2(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_O2(L) = n_O2(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_CH4(L)= n_CH4(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_N2(L) = n_N2(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_H2O(L)= n_H2O(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_SO2(L)=n_SO2(L)/(nsoma(L));
    x_C6H6(L)= n_C6H6(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_C(L)=n_C(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));

    % Calculo Fração Molar de Componentes SECOS
    x_s_H2(L) = n_H2(L)/nsoma(L);
    x_s_CO(L) = n_CO(L)/nsoma(L);
    x_s_CO2(L)= n_CO2(L)/nsoma(L);
    x_s_O2(L) = n_O2(L)/nsoma(L);
    x_s_CH4(L)= n_CH4(L)/nsoma(L);
    x_s_N2(L) = n_N2(L)/nsoma(L);
    x_s_SO2(L)=n_SO2(L)/(nsoma(L));
    x_s_C6H6(L)=n_C6H6(L)/(nsoma(L));
    x_s_C(L)=n_C(L)/(nsoma(L));
    %%%%%%%%%%%%%%%
    %%%%%%%%%%%%%%%
    %%
    %% ANÁLISE EXERGETICA

```

```

%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%ANÁLISE EXERGÉTICA:

%Constantes:
R=8.314; %kJ/K kmol
eH2=238490; %kJ/kmol
eCO=275430; %kJ/kmol
eCO2=20140; %kJ/kmol
eO2=3970; %kJ/kmol
eCH4=836510;%kJ/kmol
eN2=720; %kJ/kmol
eH2O=11710; %kJ/kmol

fumidade=MC(L);
fash=X6(a);
foranica=(1-MC(L)-fash);

if PHI(L)==0
    eAR(L)=eN2;
else

eAR(L)=(eO2+3.76*PHI(L)*eN2+R*T1*(log(1/(1+3.76*PHI(L)))+3.76*PHI(L)*
log((3.76*PHI(L))/(1+3.76*PHI(L)))))/(1+3.76*PHI(L)); %kJ/kmol
(VERIFICAR O VALOR)
end

P0=101.325; %kPa

Zcinza=fash; %peso, base seca
zcinza(L)=Zcinza*(1-MC(L))*MM_biom/((1-
MC(L))*MM_biom+MC(L)*18);%peso, base úmida
zS=X5(a); %peso, base seca
zs(L)=zS*(1-MC(L))*MM_biom/((1-
MC(L))*MM_biom+MC(L)*18);%peso, base úmida

hfg=2272; %kJ/kg
eS=589950; %kJ/kmol
PM_S=32.065; %kg/kmol
PM_H2O=18.01528; %kg/kmol
peso_CaO=25.27; %peso
peso_K2O=17.91; %peso
peso_P2O5=5.71; %peso
peso_MgO=5.42; %peso
peso_SO3=3.28; %peso
peso_Na2O=2.48; %peso

peso_soma=peso_CaO+peso_K2O+peso_P2O5+peso_MgO+peso_SO3+peso_Na
2O;

```

%Cálculo da Exergia Química do Gás em kJ/kmol gás

```

if x_O2(L)>0
    ex_ch_O2(L)=x_O2(L)*eO2+R*T1*(x_O2(L)*log(x_O2(L)));
else
    ex_ch_O2(L)=0;
end
if x_CO(L)>0
    ex_ch_CO(L)=x_CO(L)*eCO+R*T1*(x_CO(L)*log(x_CO(L)));
else
    ex_ch_CO(L)=0;
end
if x_H2(L)>0
    ex_ch_H2(L)=x_H2(L)*eH2+R*T1*(x_H2(L)*log(x_H2(L)));
else
    ex_ch_H2(L)=0;
end
if x_CH4(L)>0
    ex_ch_CH4(L)=x_CH4(L)*eCH4+R*T1*(x_CH4(L)*log(x_CH4(L)));
else
    ex_ch_CH4(L)=0;
end

```

```

ex_ch_gas(L)=(ex_ch_O2(L)+ex_ch_CO(L)+ex_ch_H2(L)+ex_ch_CH4(L)+((x_CO2(L)*eCO2)+(x_N2(L)*eN2)+(x_H2O(L)*eH2O))+R*T1*((x_CO2(L)*log(x_CO2(L)))+(x_N2(L)*log(x_N2(L)))+(x_H2O(L)*log(x_H2O(L)))));

```

%Cálculo usando a equação da exergia química do gás em MJ/kg biomassa
 $EX_{ch_gas}(L)=ex_{ch_gas}(L)/(MM_{biom}*1000)*(ntotal(L));$

%Cálculo da Exergia Física do Gás em kJ/kmol

%Cálculo do $\xi \cdot C_{pi}(T)$ em kJ/K kmol

```

CP_med_CH4=(8.314/(T(L)-298))*((1.702*(T(L)-298))+(((9.081*(10^-3))/2)*(T(L)^2-298^2))+((-2.164e-6)/3)*(T(L)^3-298^3)));
CP_med_CO=(8.314/(T(L)-298))*((3.376*(T(L)-298))+(((0.557*(10^-3))/2)*(T(L)^2-298^2))+(-((-0.031e5)/T(L))-((-0.031e5)/298))));
CP_med_CO2=(8.314/(T(L)-298))*((5.457*(T(L)-298))+(((1.045*(10^-3))/2)*(T(L)^2-298^2))+(-((-1.157e5)/T(L))-((-1.157e5)/298))));
CP_med_H2=(8.314/(T(L)-298))*((3.249*(T(L)-298))+(((0.422*(10^-3))/2)*(T(L)^2-298^2))+(-(((0.083e5)/T(L))-((0.083e5)/298))));
CP_med_N2=(8.314/(T(L)-298))*((3.280*(T(L)-298))+(((0.5932*(10^-3))/2)*(T(L)^2-298^2))+(-(((0.040e5)/T(L))-((0.040e5)/298))));
CP_med_O2=(8.314/(T(L)-298))*((3.639*(T(L)-298))+(((0.506*(10^-3))/2)*(T(L)^2-298^2))+(-((-0.227e5)/T(L))-((-0.227e5)/298))));
CP_med_H2O=(8.314/(T(L)-298))*((3.470*(T(L)-298))+(((1.450*(10^-3))/2)*(T(L)^2-298^2))+(-(((0.121e5)/T(L))-((0.121e5)/298))));

```

```

CP_total(L)=x_CH4(L)*CP_med_CH4+x_CO(L)*CP_med_CO+x_CO2(L)*CP_

```

```
med_CO2+x_H2(L)*CP_med_H2+x_N2(L)*CP_med_N2+x_O2(L)*CP_med_O
2+x_H2O(L)*CP_med_H2O;
```

```
%Cálculo da Pressão P em kPa
```

```
%P(L)=((nsoma(L)+n_H2O(L))*T2*P0)/(T1*LAMBDA(L)*m*(1+3.76*PHI(L))
);
```

```
P(L) = P0;
```

```
%Cálculo usando a equação da exergia física do gás em kJ/kmol gás
```

```
ex_ph_gas(L)=((CP_total(L)*(T(L)-T1-
(T1*log(T(L)/T1))))+(R*T1*log(P(L)/P0)));
```

```
%Cálculo usando a equação da exergia física do gás em MJ/kg biomassa
```

```
EX_ph_gas(L)=ntotal(L)*ex_ph_gas(L)/(MM_biom*1000);
```

```
%Cálculo da Exergia Química da Biomassa em kJ/kmol
```

```
%Cálculo da Fração de Orgânicos na biomassa em % peso
```

```
zorg= forganica;
```

```
%Cálculo do beta
```

```
if PORCO/PORCC<0.667
```

```
beta=(1.0437+0.1882*(PORCH/PORCC)+0.0610*(PORCO/PORCC)+0.0404*(P
ORCN/PORCC));
```

```
elseif PORCO/PORCC<2.67&&PORCO/PORCC>0.667
```

```
beta=(1.0438+0.1882*(PORCH/PORCC)-
0.2509*(1+0.7256*(PORCH/PORCC))+0.0383*(PORCN/PORCC))/(1-
0.3035*(PORCO/PORCC));
```

```
else
```

```
beta=(1.044+(0.0160*(x/1))-
(0.3493*(y/1)*(1+0.0531*(x/1)))+(0.0493*(z/1)))/(1-(0.4124*(y/1)));
```

```
end
```

```
if beta<0
```

```
beta=(1.0438+0.1882*(PORCH/PORCC)-
0.2509*(1+0.7256*(PORCH/PORCC))+0.0383*(PORCN/PORCC))/(1-
0.3035*(PORCO/PORCC));
```

```
else
```

```
beta=beta;
```

```
end
```

```
%Cálculo do LHVorg em kJ/kg de material orgânico seco
```

```
LHV_org=LHV_biom;
```

```
%Cálculo da Exergia Química Padrão da cinza kJ/kg
```

```
ex_ch_cinza=(29.3761*(peso_soma))+30.67;
```

```
%Cálculo usando a equação da exergia química da biomassa em kJ/kmol
```

```
ex_ch_biomassa(L)=beta*HHV*1000;%(zorg*beta*LHV_org) +
fumidade*(eH2O/PM_H20)+(fash*ex_ch_cinza); % A REVISAR %
+(zS(L)*0.784*((eS/PM_S)-2240))
```

```
PCI_gasumido(L)=(x_CH4(L)*(0.80262*10^6)+x_H2(L)*(0.24182*10^6)+x_CO
```

```

(L)*(0.283*10^6));%/(x_CH4(L)*(16.04)+x_H2(L)*(2.02)+x_CO(L)*(28.01)+x_
CO2(L)*(44.01)+x_O2(L)*(32.00)+x_N2(L)*(28.01)+x_H2O(L)*(18.02));

PCI_gasseco(L)=(x_s_CH4(L)*(0.80262*10^6)+x_s_H2(L)*(0.24182*10^6)+x_s_
_CO(L)*(0.283*10^6))/(x_s_CH4(L)*(16.04)+x_s_H2(L)*(2.02)+x_s_CO(L)*(2
8.01)+x_s_CO2(L)*(44.01)+x_s_O2(L)*(32.00)+x_s_N2(L)*(28.01));
    PCI_biomassaumida(L)=zorg*LHV_org;
    PCI_biomassaseca(L)=LHV_org;
    %Cálculo da Eficiência Exergética
    if x==0 && y>2
        x_syngas(L)=0;
        eficiencia_energetica(L)=0;
    else

        x_syngas(L)
        =(EX_ch_gas(L)+EX_ph_gas(L))*1000./((ex_ch_biomassa(L))+LAMBDA(L)*m
        *4.76*MM_biom/28.97*eAR(L));

        eficiencia_energetica(L)=((PCI_gasseco(L)/PCI_biomassaseca(L)))*%*ntotal(L)/
        (MM_biom+W(L)*18))/(1+W(L));

    end

    x_H2_SYN(L)= n_H2(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_CO_SYN(L)= n_CO(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));

    %eficiencia_energetica(L)=(nsoma(L)+n_H2O(L))*PCI_gasumido(L)/(zorg*LH
    V_org);

    %Calculo outros parametros
    perc_x_syngas(L)=x_CO(L)+x_H2(L);
    H2_CO(L)=x_H2(L)/x_CO(L);

    perc_ex_fis(L)=EX_ph_gas(L)*1000./((ex_ch_biomassa(L))+LAMBDA(L)*m*4.
    76*MM_biom/28.97*eAR(L));
    perc_ex_qui(L)=
    EX_ch_gas(L)*1000./((ex_ch_biomassa(L))+LAMBDA(L)*m*4.76*MM_biom/2
    8.97*eAR(L));
    irrev(L)=1-perc_ex_fis(L)-perc_ex_qui(L);

    IRREV(L)=irrev(L)*(((ex_ch_biomassa(L))+LAMBDA(L)*m*4.76*MM_biom/2
    8.97*eAR(L)))/1000;
    end
    [efex(a),POS1]=max(x_syngas);
    [efen(a),POS2]=max(eficiencia_energetica);
    [H2CO(a),POS3]=max(H2_CO);
    efexen(a)=x_syngas(POS2);
    efexH2CO(a)=x_syngas(POS3);
    efenH2CO(a)=eficiencia_energetica(POS3);
    H2COefen(a)=H2_CO(POS2);

```

```
Tefen(a)=T(POS2);
TH2CO(a)=T(POS3);
PCI_biomassaseca_TODOS(a)=PCI_biomassaseca(POS2);
PCI_gasseco_TODOS(a)=PCI_gasseco(POS2);
```

```
LAMBDAefen(a)=LAMBDA(POS2);
LAMBDAH2CO(a)=LAMBDA(POS3);
UMIDADEH2CO(a)=MC(POS3);
percH2COefen(a)=perc_x_syngas(POS2);
```

```
H2_EN(a)=x_H2(POS2);
H2_H2CO(a)=x_H2(POS3);
```

```
CO_EN(a)=x_CO(POS2);
CO_H2CO(a)=x_CO(POS3);
```

```
x_CO2EN(a)=x_CO2(POS2);
x_CO2H2CO(a)=x_CO2(POS3);
```

```
x_O2EN(a)=x_O2(POS2);
x_O2H2CO(a)=x_O2(POS3);
```

```
x_N2EN(a)=x_N2(POS2);
x_N2H2CO(a)=x_N2(POS3);
```

```
x_CH4EN(a)=x_CH4(POS2);
x_CH4H2CO(a)=x_CH4(POS3);
```

```
x_H2OEN(a)=x_H2O(POS2);
x_H2OH2CO(a)=x_H2O(POS3);
```

```
x_TAREN(a)=x_C6H6(POS2);
x_TAR(a)=x_C6H6(POS3);
```

```
x_CHAREN(a)=x_C(POS2);
x_CHAR(a)=x_C(POS3);
```

```
x_SULFEN(a)=x_SO2(POS2);
x_SULF(a)=x_SO2(POS3);
```

```
end
```

```
XX1=[0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100]% 20 25 30 35 0.75 0.80 0.85 0.90 0.95 1.00];
```

```
XX2=[0 0.05 0.10 0.15];
```

```
Resposta =efen;
```

```
Resposta2=H2CO;
```

```
RespostaH2COefen=H2COefen;
```

```
RespostaefenH2CO=efenH2CO;
```

```
Respostaefexen=efexen;
```

```
RespostaefexH2CO=efexH2CO;
```

```

RespostaH2_EN=H2_EN;
RespostaH2_H2CO=H2_H2CO;
RespostaCO_EN=CO_EN;
RespostaCO_H2CO=CO_H2CO;
RespostaTefen=Tefen;
RespostaLAMBDAefen=LAMBDAefen;
RespostaLAMBDAH2CO=LAMBDAH2CO;
RespostaTH2CO=TH2CO;

```

```
% Geração de Documento no Excel
```

```

% Titulo
{'Ef_Energetica'; 'Razao_H2CO'; 'Lambda_EfEn'; 'Lambda_H2CO'; 'PHI_EfEn'; 'PHI_H2CO'; '%CO_EN'; '%CO2_EN'; '%H2_EN'; '%H2O_EN'; '%CH4_EN'; '%N2_EN'; '%O2_EN'; '%CO_H2CO'; '%CO2_H2CO'; '%H2_H2CO'; '%H2O_H2CO'; '%CH4_H2CO'; '%N2_H2CO'; '%O2_H2CO'};

```

```

Ef_Energetica= transpose(efen);
Razao_H2CO=transpose(H2CO);
XXX1 = transpose(XX1);
Soma_H2CO=transpose(percH2COefen);
PCIG=transpose(PCI_gasseco_TODOS);
PCIBIO=transpose(PCI_biomassaseca_TODOS);
H2O=transpose(x_H2OEN);
O2=transpose(x_O2EN);
H2=transpose(H2_EN);
CO=transpose(CO_EN);
CO2=transpose(x_CO2EN);
N2=transpose(x_N2EN);
CH4=transpose(x_CH4EN);
TAR=transpose(x_TAREN);
CHAR=transpose(x_CHAREN);
SO2=transpose(x_SULFEN);
TABLE
table(XXX1, Ef_Energetica, Razao_H2CO, Soma_H2CO, H2O, O2, CO, CO2, H2, CH4, N2, TAR, CHAR, SO2, PCIG, PCIBIO); % _H2CO, Razao_H2CO, Razao_H2CO_EN, Ef_Exergetica_EN, Ef_Exergetica_H2CO, Lambda_EfEn, Lambda_H2CO, T_EfEn, T_H2CO, Perc_CO_EN, Perc_CO2_EN, Perc_H2_EN, Perc_H2O_EN, Perc_CH4_EN, Perc_N2_EN, Perc_O2_EN, Perc_CO_H2CO, Perc_CO2_H2CO, Perc_H2_H2CO, Perc_H2O_H2CO, Perc_CH4_H2CO, Perc_N2_H2CO, Perc_O2_H2CO);
writetable(TABLE, 'carol_MUITAS.xls', 'WriteRowNames', true)
type 'carol_MUITAS.xls';

```

```
function G = func(nj,T)
```

```
R = 8.314e-3; % kJ/mol K
```

```
% function nist_wb_constrained_min
```

```
P = 1; % atm, this is the total pressure in the reactor
```


Po = 1; % atm, this is the standard state pressure

% Calor de Formacao das Especies a 298K em kJ/mol

Hf298 = [
 -110.525 % CO
 -241.818 % H2O
 -393.509 % CO2
 0.0 % H2
 -74.520 % CH4
 0.0 % O2
 0.0 % N2
 -296.830];%SO2

Gf298 = [
 -137.169 % CO
 -228.572 % H2O
 -394.359 % CO2
 0.0 % H2
 -50.460 % CH4
 0.0 % O2
 0.0 % N2
 -300.194];%SO2

% Entropia de Formacao das Especies a 298K em kJ/mol

Sf298 = (Hf298-Gf298)/298.15;

%	% Energia de Gibbs						
%	%	'CO'	H2O'	'CO2'	'H2'	'CH4'	'O2' 'N2';
%	%	A	B	C		D	
	%	A	B	C		D	
	WB = 1e-3*[28.16	1.675*10 [^] (-3)	0.5372*10 [^] (-5)			-2.2220*10 [^] (-
9)	0.089360	% CO					
	32.24	0.1923*10 [^] (-2)	1.0550*10 [^] (-5)				-3.5950*10 [^] (-9)
-0.044300	% H2O						
	22.26	5.9810*10 [^] (-2)	-3.501*10 [^] (-5)				-7.4690*10 [^] (-9)
0.002851	% CO2						
	29.11	-1.916*10 [^] (-3)	0.4003*10 [^] (-5)				-0.8704*10 [^] (-9) 0
% H2							
	19.89	5.204*10 [^] (-2)	1.2690*10 [^] (-5)				-11.010*10 [^] (-9) -
0.080700	% CH4						
	25.48	1.5200*10 [^] (-2)	-0.7155*10 [^] (-5)				1.3120*10 [^] (-9)
0	% O2						
	28.90	-1.571*10 [^] (-3)	0.8081*10 [^] (-5)				-2.8730*10 [^] (-9)
0	% N2						
	25.78	5.9750*10 [^] (-2)	-3.812*10 [^] (-5)				8.6120*10 [^] (-9)
0]; % SO2						
%							
%	%	'CO'	H2O'	'CO2'	'H2'	'CH4'	'N2'}; %%
%	%	AQUI NÂO SÃO AS ESPECIES					

```

t = T/298.15;
T_H = [(T-298.15); (T^2-(298.15^2))/2; (T^3-(298.15^3))/3; (T^4-
(298.15^4))/4;0];
T_S = [log(T/298.15); (T-298.15); (T^2-(298.15^2))/2; (T^3-
(298.15^3))/3;0];

```

```

% Energia de Gibbs
% 'CO' 'H2O' 'CO2' 'H2' 'CH4' 'N2';
% A B C D E(em J/mol K)
% WB = 1e-3*R*[3.376 0.557*10^(-3) 0 -0.031*10^(5) 0.089360
% CO
% 3.470 1.450*10^(-3) 0 0.121*10^(5) -0.044300
% H2O
% 5.457 1.045*10^(-3) 0 -1.157*10^(5) 0.002851
% CO2
% 3.249 0.422*10^(-3) 0 0.083*10^(5) 0
% H2
% 1.702 9.081*10^(-3) -2.164*10^(-6) 0 -0.080700
% CH4
% 3.639 0.506*10^(-3) 0 -1.015*10^(5) 0
% O2
% 3.280 0.593*10^(-3) 0 0.040*10^(5) 0
% N2
% 5.699 0.801*10^(-3) 0 -1.015*10^(5) 0 ];
% SO2

```

```

% 'CO' 'H2O' 'CO2' 'H2' 'CH4' 'N2'}; %% AQUÍ NÃO
% SÃO AS ESPECIES
% t = T/298.15;
% T_H = [298.15*(t-1); ((298.15^2)*(t^2-1))/2; ((298.15^3)*(t^3-1))/3; (((t-
1)/t)*(1/298.15));0];
% T_S = [log(t); 298.15*(t-1); 298.15^2*(t-1)*((t+1)/2);
(1/(t^2*298.15^2))*((t+1)/2)*(t-1);0];

```

```

H = Hf298 + WB*T_H; % (H - H_298.15) kJ/mol
S = Sf298 + WB*T_S; % absolute entropy kJ/mol/K

```

```

Gjo = H - T*S; % Gibbs energy of each component at 1000 K

```

```

% Equações
% 'CO' 'H2O' 'CO2' 'H2' 'CH4' 'O2' 'N2'};
nj(10)=0;% 1*(1-(0.901+0.439*(1-exp(-lambda+0.0003*T))))
nj(9)=0;% (0.3595*exp(-
0.00298*T))/7800*(MM_biom+w*18+lambda*m*28.96)
Enj = sum(abs(nj));
G = abs(nj(1)).*((Gjo(1)/(R*T) + log(abs(nj(1))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(2)).*((Gjo(2)/(R*T) + log(abs(nj(2))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(3)).*((Gjo(3)/(R*T) + log(abs(nj(3))/Enj*P/Po)))...

```

```

+ abs(nj(4)).*((Gjo(4)/(R*T) + log(abs(nj(4))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(5)).*((Gjo(5)/(R*T) + log(abs(nj(5))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(6)).*((Gjo(6)/(R*T) + log(abs(nj(6))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(7)).*((Gjo(7)/(R*T) + log(abs(nj(7))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(8)).*((Gjo(8)/(R*T) + log(abs(nj(8))/Enj*P/Po)));
abs(nj)

abs(nj(10))*78/(abs(nj(1))*28+abs(nj(2))*18+abs(nj(3))*44+abs(nj(4))*2+abs(nj(
5))*16+abs(nj(6))*28+abs(nj(7))*32+abs(nj(8))*64+abs(nj(10))*12+abs(nj(9))*7
8);
%      %abs(nj)
end

```