



YURANY CAMACHO ARDILA

**Gaseificação da Biomassa para a Produção de Gás de Síntese e Posterior
Fermentação para Bioetanol: Modelagem e Simulação do Processo**

**CAMPINAS
2015**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

YURANY CAMACHO ARDILA

**Gaseificação da Biomassa para a Produção de Gás de Síntese e Posterior
Fermentação para Bioetanol: Modelagem e Simulação do Processo**

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de
Engenharia Química como parte dos requisitos
exigidos para a obtenção do título de Doutora em
Engenharia Química

Orientadora: Profa. Dra. MARIA REGINA WOLF MACIEL

Co-orientadora: Dra. BETÂNIA HOSS LUNELLI

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
TESE DE DOUTORADO DEFENDIDA PELA ALUNA
YURANY CAMACHO ARDILA, E ORIENTADA PELA Prof.
Dra. MARIA REGINA WOLF MACIEL

CAMPINAS
2015

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Ar28s Ardila, Yurany Camacho, 1985-
Gaseificação da biomassa para a produção de gás de síntese e posterior fermentação para bioetanol : modelagem e simulação do processo / Yurany Camacho Ardila. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Coorientador: Betânia Hoss Lunelli.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Gaseificadores - Simulação por computador. 2. Bagaço de cana. 3. Aspen plus. 4. Pirólise - Simulação por computador. 5. Termoquímica. I. Maciel, Maria Regina Wolf, 1955-. II. Lunelli, Betânia Hoss. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Gasification of biomas for syngas production and subsequent fermentation to bioethanol : modeling and process simulation

Palavras-chave em inglês:

Gasifiers - Computer simulation

Cane bagasse

Aspen plus

Pyrolysis - Computer simulation

Thermochemistry

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Maria Regina Wolf Maciel [Orientador]

Edgardo Olivares Gómez

Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende

Gláucia Maria Ferreira Pinto

Patricia Fazzio Martins

Data de defesa: 14-01-2015

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

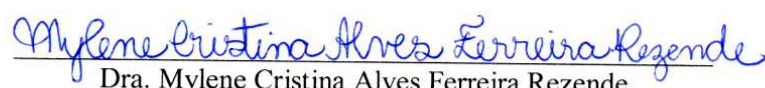
Tese de Doutorado defendida por Yurany Camacho Ardila e aprovada em 14 de janeiro de
2015 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dra. - Maria Regina Wolf Maciel
Orientadora



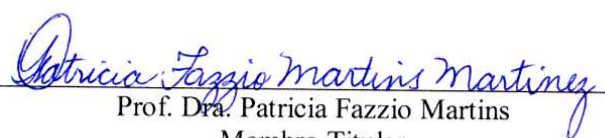
Dr. Edgardo Olivares Gómez
Membro Titular



Dra. Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende
Membro Titular



Dra. Glaucia Maria Ferreira Pinto
Membro Titular



Prof. Dra. Patricia Fazzio Martins
Membro Titular

RESUMO

A produção de biocombustíveis a partir da biomassa apresenta-se como uma alternativa para suprir as limitadas reservas de petróleo. A biomassa, atualmente, está sendo usada para diferentes processos termoquímicos, entre os quais a gaseificação é o de maior destaque. A gaseificação produz gás de síntese que é uma mistura, principalmente, de CO, H₂ e CO₂. Este gás serve para produzir energia, diferentes produtos químicos e biocombustíveis, como por exemplo, o bioetanol. A partir do gás de síntese, a produção de bioetanol pode ser realizada usando catalisadores químicos ou biocatalisadores, sendo este último processo conhecido como fermentação do gás de síntese. Para o processo integrado de gaseificação da biomassa e posterior fermentação para produção de bioetanol, as informações na literatura são escassas, o que dificulta avaliar a viabilidade desta nova tecnologia, em termos de condições operacionais. O uso de modelos matemáticos e sua simulação computacional podem auxiliar neste estudo. A literatura dispõe de vários estudos envolvendo simulações computacionais aplicadas à gaseificação de diferentes biomassas. Porém, poucos abordam a caracterização real do processo e as propriedades da biomassa utilizada, considerando apenas as propriedades para o carvão mineral, o que acaba gerando divergência nos resultados. Além disso, a maioria fundamenta suas simulações em modelos simples com base na caracterização elementar-imediata, que acaba limitando o desenvolvimento de plantas virtuais, que são baseadas na análise composicional da biomassa quando focadas na produção de bioetanol como etapa final ou como integração do processo. Assim, este trabalho tem como objetivos estudar o processo completo de gaseificação e realizar um estudo preliminar da fermentação do gás de síntese, mediante simulações computacionais, para definir as melhores condições e variáveis que afetam o processo global quando o bagaço de cana-de-açúcar é utilizado como matéria-prima. As simulações foram desenvolvidas utilizando o simulador comercial Aspen PlusTM e os resultados validados com dados experimentais da literatura e dados obtidos nos Laboratórios LDPS/LOPCA/BIOEN/FEQ/UNICAMP. Para a completa simulação do processo, várias etapas foram estudadas e divididas para melhor entendimento. Foram desenvolvidos modelos matemáticos para prever propriedades necessárias para o desenvolvimento de processos termoquímicos. Simulações baseadas nas análises elementar-imediata e composicional da biomassa foram realizadas para definir a decomposição inicial da biomassa, demonstrando os diferentes rendimentos e produtos que são gerados e que são a base da etapa inicial da gaseificação. Simulações completas da gaseificação foram desenvolvidas para estudar a gaseificação em diferentes tipos de reatores. A influência das condições de operação na gaseificação como temperatura, razão de equivalência (ER), injeção de vapor e temperatura do pré-aquecedor do ar no desempenho do gaseificador foram avaliadas. Com as condições operacionais da gaseificação definidas foi proposta uma simulação para representar a fermentação do gás de síntese. A partir dos resultados obtidos foi constatado que a composição do gás de síntese é alterada pelo aumento do ER e pela injeção de vapor no processo, e diferentes concentrações de bioetanol são obtidas quando a pressão de entrada do gás de síntese é alterada.

ABSTRACT

The production of biofuels from biomass is presented as an alternative to save the limited oil reserves. Currently, biomass is being used for different thermochemical processes, including gasification which is the most prominent. Gasification produces synthesis gas which is a mixture mainly of CO, H₂ and CO₂. This gas is used to produce energy, several chemicals and biofuels, such as ethanol. The ethanol from synthesis gas may be produced using chemical catalysts or biocatalysts, this latter process is known as fermentation of syngas. The information in the literature is scarce for the integrated gasification of biomass and subsequent fermentation to produce ethanol, making it difficult to see the feasibility of this new technology, in terms of operating conditions. The use of mathematical models and their computer simulation can help this study. Typically, numerous studies involving computer simulations, applied to different biomass gasification, are found in the literature. However, few of them approach the real characterization of process and properties for used biomass, considering only the properties for coal, which ends up generating divergence in the results. Moreover, most of the simulations are grounded on simple models based on proximate-ultimate characteristics, which end up limiting the development of virtual plants, which are based on biomass compositional analysis when focused on the production of ethanol as the final step or as integration process. Thus, the aims of this work are to study the complete gasification process and to carry out a preliminary study of synthesis gas fermentation, through computer simulations, in order to define the best conditions and variables that affect this global process when sugarcane bagasse is used as raw material. The simulations were developed using Aspen PlusTM simulator and the results validated with experimental data from literature and data obtained in the laboratories LDPS / LOPCA / BIOEN / FEQ / UNICAMP. For the full simulation of the process, several steps were studied and divided for a better understanding. Mathematical models were developed to predict properties required for the development of thermochemical processes. Simulations based on biomass analysis as proximate-ultimate and compositional were done to define the initial decomposition of biomass, demonstrating the different yields and products that are generated and which are the basis of the initial stage of the gasification. Complete simulations of gasification were carried out to study different types of gasification reactors. The influence of operating conditions at gasification performance was investigated; variables such as temperature, equivalence ratio (ER), steam injection and preheater temperature were evaluated. With the set conditions of gasification was proposed a simulation to represent the fermentation of syngas. It was demonstrated that the synthesis gas composition is changed when increased the ER and steam injection; and different ethanol concentrations are obtained when the input pressure of the synthesis gas is changed.

SUMÁRIO

Capítulo 1. Introdução	1
1.1 Objetivos.....	4
1.2 Organização da Tese.....	6
1.3 Contribuições da Tese	9
1.3.1 Contribuições em Periódicos, Conferências e Simpósios	9
1.4 Referências Bibliográficas.....	11
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica.....	13
2.1 Gaseificação da Biomassa para a Produção de Gás de Síntese	13
2.2 Tipos de Gaseificadores.....	17
2.3 Condições Operacionais para o Processo de Gaseificação da Biomassa	20
2.4 Limpeza do Gás de Síntese.....	21
2.5 Modelagem e Simulação do Processo de Gaseificação.....	25
2.6 Fermentação do Gás de Síntese	27
2.6.1 Composição e Condições para a Fermentação do Gás de Síntese	31
2.7 Conclusões.....	32
2.8 Referências Bibliográficas.....	32
Capítulo 3. Modelos Matemáticos para a Predição do Poder Calorífico e Análise Elementar da Biomassa.....	39
3.1 O Poder Calorífico Superior (PCS) e as Análises Elementar e Imediata como bases das Simulações Não-Convencionais	39
3.2 Metodologia.....	41
3.3 Resultados e Discussão.....	52
3.4 Conclusões.....	59
3.5 Referências Bibliográficas.....	60
Capítulo 4. Simulação da Pirólise de Biomassa Baseada nas Caracterizações Elementar e Imediata	65

4.1	Rendimento da Pirólise: Revisão da Literatura.....	66
4.1.1	<i>Efeito do teor de umidade inicial de biomassa</i>	<i>73</i>
4.2	Simulação.....	74
4.2.1	<i>Inserção dos componentes não-convencionais</i>	<i>74</i>
4.2.1.1	Caracterização da biomassa	74
4.2.1.2	Caracterização do carvão	77
4.2.1.3	Caracterização do alcatrão pirolítico.....	78
4.2.1.4	Caracterização das cinzas.....	78
4.2.2	<i>Componentes usados na simulação</i>	<i>78</i>
4.2.3	<i>Modelagem da unidade de pirólise</i>	<i>79</i>
4.3	Resultados e Discussões.....	81
4.4	Conclusões	90
4.5	Referências Bibliográficas	90

Capítulo 5. Simulação da Pirólise do Bagaço de Cana-de-açúcar baseado em seus Principais Componentes: Celulose, Hemicelulose, Lignina, Extrativos e Cinzas95

5.1	Pirólise do Bagaço de Cana-de-açúcar.....	96
5.1	Mecanismos de Representação da Pirólise: Celulose, Hemicelulose e Lignina	97
5.1.1	<i>Influência de minerais, cloro e enxofre presentes na biomassa durante o processo de pirólise</i>	<i>101</i>
5.2	Pirólise de Extrativos	102
5.2.1	<i>Ácidos graxos.....</i>	<i>104</i>
5.2.2	<i>Nitrogênio</i>	<i>104</i>
5.2.3	<i>Decomposição dos aminoácidos.....</i>	<i>104</i>
5.2.4	<i>Pirólise da glicose.....</i>	<i>105</i>
5.2.5	<i>Pirólise da sacarose.....</i>	<i>105</i>
5.3	Pirólise Secundária do Alcatrão Pirolítico	106
5.3.1	<i>Análise das reações propostas para os caminhos de reação da pirólise secundária.....</i>	<i>106</i>
5.4	Simulação da Pirólise.....	108
5.4.1	<i>Suposições.....</i>	<i>108</i>
5.4.2	<i>Inserção dos componentes</i>	<i>109</i>
5.4.2.1	Caracterização do levoglucosano	109

5.4.2.2	Caracterização de celulose, hemicelulose e lignina.....	110
5.4.3	<i>Componentes usados na simulação.....</i>	110
5.4.4	<i>Aspen PlusTM.....</i>	112
5.5	Resultados e Discussão.....	116
5.6	Conclusões.....	125
5.7	Referências Bibliográficas.....	125
Capítulo 6. Simulação da Gaseificação do Bagaço de Cana-de-Açúcar: Leito Fixo, Leito Fluidizado Borbulhante e Leito Fluidizado Circulante		135
6.1	Metodologia.....	136
6.1.1	<i>Gaseificador de leito fixo</i>	<i>136</i>
6.1.1.1	Considerações para o desenvolvimento da modelagem e simulação do processo de gaseificação em leito fixo:	137
6.1.1.2	Secagem e pirólise	139
6.1.1.3	Gaseificação.....	139
6.1.1.4	Limpeza dos gases	141
6.1.2	<i>Gaseificador de leito fluidizado borbulhante.....</i>	<i>141</i>
6.1.2.1	Considerações para o desenvolvimento modelagem e simulação do processo de gaseificação em fluidizado borbulhante:	141
6.1.2.2	Secagem e pirólise	144
6.1.2.3	Gaseificação.....	144
6.1.2.3.1	Simulação Hidrodinâmica	146
6.1.2.4	Limpeza dos gases	147
6.1.3	<i>Modelo equilíbrio: simulação do gaseificador de leito fluidizado circulante</i>	<i>148</i>
6.1.3.1	Suposições para a simulação de leito fluidizado circulante	148
6.1.3.2	Simulação em Aspen Plus TM	149
6.1.3.2.1	Decomposição da biomassa.....	149
6.1.3.2.2	Reações dos voláteis.....	151
6.1.3.2.3	Gaseificação do carvão	151
6.1.3.2.4	Separação gás-sólido	152
6.1.4	<i>Validação dos modelos.....</i>	<i>152</i>
6.2	Resultados.....	152

6.2.1	<i>Validação gaseificador de leito fixo</i>	153
6.2.2	<i>Validação gaseificador de leito fluidizado borbulhante.....</i>	154
6.2.3	<i>Validação gaseificador de leito fluidizado circulante</i>	155
6.2.4	<i>Efeito da razão de equivalência (ER) na composição do gás de síntese</i>	156
6.2.5	<i>Efeito da injeção de vapor na composição do gás de síntese</i>	162
6.2.6	<i>Efeito do pré-aquecimento do ar na composição do gás de síntese</i>	167
6.3	Conclusões	168
6.4	Referências Bibliográficas	170
 Capítulo 7. Simulação do Processo de Produção de Etanol e Ácido Acético via		
Fermentação do Gás de Síntese Usando Aspen Plus™		173
7.1	Metodologia	174
7.1.1	<i>Simulação do processo de fermentação do gás de síntese usando um reator de</i> <i>conversão no simulador de processos Aspen Plus™</i>	174
7.1.2	<i>Modelagem da fermentação do gás de síntese.....</i>	177
7.2	Resultados	179
7.2.1	<i>Modelo cinético para a fermentação do gás de síntese</i>	182
7.3	Conclusões	184
7.4	Referências Bibliográficas	184
 Capítulo 8. Conclusões.....		187
Sugestões para Trabalhos Futuros.....		191
Apêndices		193
APÊNDICE A		195
APÊNDICE B		197
ANEXOS		199

Dedicatória

Aos meus pais, Gustavo e Alicia, as
minhas irmãs, Yolima e Milder,
aos meus sobrinhos,
ao meu lindo e grande amor Pablito,
e à memória da minha avó
María del Carmen Páez de Camacho
que faleceu momentos antes da defesa,
dedico este trabalho como forma de
agradecer todo o apoio, compreensão e amor
em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por estar sempre comigo, por não deixar me cair, pelas bênçãos recebidas, pela oportunidade que me deu de viver estes anos neste país maravilhoso e por dar-me a força para poder realizar meu trabalho dia com dia, e fazer que meu coração espere sempre esse encontro de novo com a minha família.

À minha família... Aos grandes amores da minha vida, meus pais Gustavo e Alicia pela sua constante fé em mim e por serem os meus modelos de força, coragem, abnegação e perseverança, pela compreensão, incentivo, amor e apoio durante todos os momentos da minha vida. Eu amo vocês.

Às minhas irmãs Milder e Yolima e aos meus sobrinhos: minhas princesas Laura Fernanda, Maria Paula e Martina e meu príncipe Jeronimo, por esse amor de sempre, por escutar-me, compreender-me e amar-me, sou orgulhosa de cada um de vocês, amo vocês com tudo meu coração. Obrigada também cunhados pelo incentivo: Fernando e Álvaro.

A minha família em geral, tios e primos. Principalmente agradeço o carinho, apoio e amor de sempre dos meus tios Ilba e Jairo. Os quero muito.

Ao meu grande amor Pablo Coha, você chegou e mudou minha vida, obrigada por todo meu amor, por estar sempre comigo, pelo amor, por fazer-me a mulher mais feliz do mundo, pela amizade, pelo apoio profissional, por estar sempre comigo, pela ajuda durante o desenvolvimento desta tese, sempre ajudando-me e incentivando-me. Uma coisa é certa, Deus sabe o que faz, obrigada meu amor por caminhar sempre juntos. Te amo meu lindo.

À minha orientadora a Professora Doutora Maria Regina Wolf Maciel pela confiança depositada em mim. Agradeço pela dedicação, entusiasmo e críticas que contribuíram para o desenvolvimento do trabalho e para o meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Professor Doutor Rubens Maciel Filho grande ser humano, pela orientação dada durante a realização desta tese, pela amizade e por sua dedicação.

À minha co-orientadora a Doutora Betânia Hoss Lunelli, obrigada pela ajuda, sugestões e acompanhamento ao longo deste tempo no doutorado. Suas sugestões sempre foram bem-vindas, grata de conhecê-la e aprender de você.

Aos doutores Edgardo Olivares Gómez, Mylene Cristina Alves Rezende, Glaucia Maria Ferreira Pinto e Patricia Fazzio Martins Martinez pelas valiosas sugestões e contribuições para enriquecer esta Tese de Doutorado

Ao meu amigo e companheiro de trabalho, Jaiver Efren Jaimes Figueroa, obrigada pelo aprendido, pelo discutido, pelo dia a dia durante este longo tempo de Gaseificação e Fermentação; este trabalho sem você não teria sido o mesmo; conheci um colega de trabalho, um grande ser humano e ganhei um amigo, obrigada por sempre.

Aos amigos de sempre Natalie, Laura Lara, Irina, Familia Avila León, Familia Fajardo, aos outros que ganhei neste maravilhoso tempo Laura Celis, Jaiver, Laura Plazas, Oscar Celis, Pablo Andrés, Fernanda, Isabela, Leandro, Flavio, Ronald e Aleydis. Obrigada pelo apoio e carinho que me deram durante estes anos em Campinas uns estando aqui outros estando longe.

Aos amigos do LOPCA, LDPS e BIOEN pelo companheirismo, incentivo, convivência, discussões, ajudas e pelos momentos de diversão. Não posso deixar de agradecer a Luisa Fernanda, Henderson, Natalia, Ana Paula, Ana Maria, Lamia e Jhon, obrigada pela ajuda, criticas, sugestões e bate-papos.

À CAPES e à FAPESP pelo apoio financeiro.

Obrigada mais uma vez Brasil, sempre em meu coração país maravilhoso, do qual me levo boas histórias e grandes triunfos profissionais como meu intercâmbio, mestrado e agora o doutorado, grandes amigos e de grandes momentos como encontrar o amor da minha vida, meu Pablito. Neste país e na UNICAMP, minha universidade, passei alguns dos melhores anos da minha vida.

"Não chores porque já terminou, sorria porque aconteceu"

Gabriel Garcia Marquez

" O difícil é melhor, a vida é uma questão de resistência "

Oscar Leonardo Cárdenas Fonseca

"Benditos sean los obstáculos, tan solo por la satisfacción de vencerlos"

Carlos Raúl Ondina

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Fluxograma das etapas de trabalho	8
Figura 2.1 Processo de gaseificação da biomassa	15
Figura 2.2 Descrição do processo de gaseificação em um reator de leito fixo.....	18
Figura 2.3 Descrição do processo de gaseificação em um leito fluidizado	19
Figura 2.4 Conceito de redução do alcatrão por métodos primários	23
Figura 2.5 Conceito de redução do alcatrão por métodos secundários	23
Figura 2.6 Produção de etanol a partir de gás de síntese via gaseificação e fermentação.....	29
Figura 3.1 Diagrama ternário da relação	41
Figura 3.2 Metodologia usada no Statistica 7 para a regressão linear múltipla <i>stepwise</i>	51
Figura 3.3 Comparação dos dados calculados e experimentais do poder calorífico superior (PCS) da biomassa e carvão	54
Figura 3.4 Correlação usando análise elementar. Comparação de dados experimentais e calculados do PCS de biomassa.	55
Figura 3.5 Comparação de dados experimentais e calculados da composição do carbono (C)	57
Figura 3.6 Comparação de dados experimentais e calculados da composição do hidrogênio (H)	57
Figura 3.7 Comparação de dados experimentais e calculados da composição do oxigênio (O)...	58
Figura 4.1. Rendimentos gerados na pirólise de diferentes biomassa	67
Figura 4.2 Rendimento do gás gerado na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.....	69
Figura 4.3 Rendimento do carvão gerado na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.....	69
Figura 4.4 Rendimento dos líquidos pirolíticos (alcatrão + água) gerados na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar	70
Figura 4.5 Análise elementar de diferentes amostras de carvão (<i>char</i>) após a pirólise da biomassa.	71
Figura 4.6.Composição volumétrica dos gases obtidos após a pirólise de várias biomassas.....	72
Figura 4.7 Caracterização usada para a biomassa como componente não-convencional	77
Figura 4.8 Pirólise da biomassa usando correlações baseadas na consideração de carvão, biomassa, cinzas e líquidos pirolíticos como não-convencionais	80
Figura 4.9 Procedimento de cálculo dos produtos da pirólise no reator de rendimento (RYield)	81

Figura 4.10 Rendimentos dos produtos da pirólise de bagaço de cana-de-açúcar em leito fixo e leito fluidizado (base seca).....	82
Figura 4.11 Rendimento dos gases durante a pirólise em reatores de leito fixo (LF) e leito fluidizado (LFB)-base seca	83
Figura 4.12 Composição dos gases durante a pirólise	84
Figura 4.13 Efeito da temperatura na composição de O, N, S, Cl para o carvão gerado na pirólise de leito fixo (LF) e leito fluidizado (LFB)	85
Figura 4.14 Efeito da temperatura na composição de C, H e O para o alcatrão gerado na pirólise de leito fixo (LF) e leito fluidizado (LFB).....	86
Figura 4.15 Efeito da umidade na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.....	89
Figura 5.1 Curva de DTG para o bagaço de cana-de-açúcar	97
Figura 5.2 Esquema de pirólise da celulose proposto por Ranzi	98
Figura 5.3 Esquema de pirólise da hemicelulose proposto por Ranzi	98
Figura 5.4 Mecanismo proposto por Miller e Bellan usado para representar a decomposição da lignina.....	99
Figura 5.5 Fluxograma da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar usando cinética química	112
Figura 5.6 Rendimento mássico das classes de compostos presentes no alcatrão pirolítico à temperatura de 500 °C (17,3 % H ₂ O).....	120
Figura 5.7 Rendimento mássico das classes de compostos presentes no alcatrão pirolítico à temperatura de 650 °C (20,32 % H ₂ O).....	121
Figura 5.8 Rendimento mássico das classes de compostos presentes no alcatrão pirolítico quando variada a temperatura	121
Figura 5.9 Previsões do modelo para a formação e consumo do levoglucosano no rendimento dos produtos.....	122
Figura 5.10 Previsões do modelo para a formação de tolueno no alcatrão pirolítico livre de água	123
Figura 6.1 Fluxograma da simulação de um reator de leito fixo para a gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em Aspen Plus TM	138
Figura 6.2 Fluxograma da simulação de um reator de leito fluidizado borbulhante para a gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar.....	143

Figura 6.3 Fluxograma da produção de gás de síntese no gaseificador de leito fluidizado circulante no simulador Aspen Plus™	150
Figura 6.4 Validação do modelo de gaseificador de leito fluidizado circulante	156
Figura 6.5 Variação da composição do gás de síntese quando variado o ER em um reator de LF usando bagaço de cana-de-açúcar.....	157
Figura 6.6 Variação da composição do gás de síntese quando variado o ER em um reator de LFB usando bagaço de cana-de-açúcar.....	157
Figura 6.7 Variação da composição do gás de síntese e temperatura de gaseificação quando variado o ER em um reator de LFB sem craqueamento e com craqueamento catalítico (CC)	158
Figura 6.8 Rendimentos do alcatrão encontrados à saída do método de limpeza secundário ER=0,28.....	159
Figura 6.9 Variação da composição do gás de síntese e temperatura de gaseificação quando variado o ER em um reator de LFC usando bagaço de cana-de-açúcar	160
Figura 6.10 Variação do PCS e da temperatura de gaseificação quando variado o ER em um reator de LFC usando bagaço de cana-de-açúcar	161
Figura 6.11 Efeito da injeção de vapor na composição de CO, CO ₂ , H ₂ e CH ₄ no gás de síntese em um reator de LF (T = 800 °C).....	163
Figura 6.12 Efeito da injeção de vapor na composição de H ₂ S, HCl, NH ₃ e NO no gás de síntese em um reator de LF (T = 800 °C).....	163
Figura 6.13 Efeito da temperatura de gaseificação sobre a composição do gás de síntese em um reator de LF (SB = 2).....	164
Figura 6.14 Efeito da injeção de vapor e ar na composição do gás de síntese em um reator de LF. ER=0,26.....	165
Figura 6.15 Efeito da injeção de vapor e temperatura de gaseificação na composição do gás de síntese em um reator de LFC	166
Figura 6.16 Efeito do pré-aquecimento do ar na composição do gás de síntese em um reator de LF (ER = 0,28)	167
Figura 6.17 Efeito do pré-aquecimento do ar no PCS do gás de síntese em um reator de LF ...	168
Figura 7.1 Fluxograma da simulação da fermentação de gás de síntese usando um reator de conversão	176
Figura 7.2 Efeito da variação de ER e SB na produção de etanol e ácido acético	180

Figura 7.3 Efeito da variação da composição de CO ou H ₂ na produção de etanol e ácido acético. CO ₂ (10 %; 5 %, 10% e 0%)	181
Figura 7.4 Produção de etanol e ácido acético com uma composição de gás de síntese de 10 % CO ₂ , 20 % H ₂ , 55 %CO e 15 % AR.....	182
Figura 7.5 Variação da concentração de etanol com a pressão.....	183
Figura 7.6 Variação da concentração de ácido acético com a pressão	183
 Figura A. 1. Hierarquia da zona de leito (BED) para o reator de leito fluidizado borbulhante (LFB)	 195
Figura B. 1. Fluxograma do processo híbrido gaseificação-fermentação	197
Figura B. 2. Fluxograma usado para representar a fermentação do gás de síntese usando cinética química.....	198

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Rendimentos dos produtos típicos obtidos por meio de diferentes formas de conversão termoquímica da biomassa (madeira -seca).	14
Tabela 2.2 Reações do processo de gaseificação da biomassa.....	16
Tabela 2.3 Composição do gás de síntese usando diferentes reatores e agentes de gaseificação	20
Tabela 2.4 Microrganismos anaeróbios usados para produzir etanol e outros bioprodutos a partir do gás de síntese	28
Tabela 2.5 Resultados experimentais da fermentação do gás de síntese para a produção de etanol e ácido acético usando a bactéria <i>Clostridium ljungdahlii</i>	30
Tabela 3.1 Base de dados de biomassa utilizada para a derivação das correlações do PCS e composição elementar	42
Tabela 3.2 Base de dados de biomassa utilizada para a validação das correlações e derivação para o cálculo do PCS e composição elementar, respectivamente	47
Tabela 3.3 Base de dados de biomassa utilizada para a validação das correlações para o cálculo da composição elementar.....	49
Tabela 3.4 Correlações existentes para o PCS de combustíveis sólidos baseadas nas análises elementar e imediata.....	53
Tabela 3.5 Correlações existentes para a composição elementar da biomassa	56
Tabela 3.6 Regressões estatísticas das correlações do presente estudo.....	58
Tabela 4.1 Análise imediata e elementar do bagaço de cana-de-açúcar usada na simulação	75
Tabela 4.2 Análise granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar usada na simulação	76
Tabela 4.3 Componentes usados nas simulações da pirólise considerando análise elementar	78
Tabela 4.4 Correlações encontradas a partir de dados da literatura para representar a pirólise em leito fixo (LF) ou leito fluidizado (LFB)	79
Tabela 4.5 Descrição do fluxograma do processo de pirólise	80

Tabela 4.6 Efeito da temperatura na composição de C, H, O, N, S, Cl, VM e FC para o carvão gerado na pirólise	85
Tabela 4.7 Efeito da temperatura na composição de C, H, e O para o alcatrão gerado na pirólise	86
Tabela 4.8 PCS do bagaço de cana-de-açúcar e dos produtos da pirólise para diferentes temperaturas	87
Tabela 4.9 Rendimentos dos produtos da pirólise para diferentes origens do bagaço de cana-de-açúcar	88
Tabela 5.1. Análise composicional do bagaço de cana-de-açúcar usada na simulação	108
Tabela 5.2 Componentes usados na simulação da pirólise	111
Tabela 5.3 Descrição do fluxograma do processo de pirólise.....	112
Tabela 5.4 Reações usadas durante a pirólise primária	114
Tabela 5.5 Parâmetros cinéticos das reações da pirólise primária	115
Tabela 5.6 Reações durante a pirólise secundária.....	116
Tabela 5.7 Rendimentos mássicos experimentais e simulados dos principais produtos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar	117
Tabela 5.8 Propriedades do carvão gerado durante a pirólise.....	117
Tabela 5.9 Propriedades do alcatrão pirolítico gerado durante a pirólise	118
Tabela 5.10 Composição dos gases na pirólise.....	118
Tabela 5.11 Espécies previstas no líquido pirolítico a partir da degradação do bagaço de cana-de-açúcar na temperatura de 500 °C.....	119
Tabela 5.12 Composição elementar do carvão obtido durante a simulação	123
Tabela 5.13 Composição elementar (daf) do alcatrão pirolítico obtido durante a simulação.....	124
Tabela 6.1 Reações utilizadas na gaseificação em um reator de leito fixo	140
Tabela 6.2 Parâmetros cinéticos das reações consideradas na gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em um leito fixo.....	140
Tabela 6.3 Reações e parâmetros cinéticos das reações consideradas na gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em um leito fluidizado borbulhante	144
Tabela 6.4 Reações consideradas no craqueamento catalítico -RCCT	147
Tabela 6.5 Comparação entre os dados simulados e experimentais do processo de gaseificação utilizando gaseificador de leito fixo.....	153

Tabela 6.6 Comparação entre os dados simulados e experimentais para um gaseificador de LFB usando ar como agente oxidante.....	154
Tabela 6.7 Comparação entre os dados simulados e experimentais obtidos por Lv para um gaseificador de LFB usando ar e vapor como agente oxidante	155
Tabela 6.8 Variação da temperatura no gaseificador quando variado o ER em um reator de LFB	159
Tabela 6.9 Composição do gás de síntese usando diferentes reatores para uma ER (ar)=0,25..	161
Tabela 6.10 Comparação dos rendimentos nos diferentes reatores quando usado ar como agente seificante	162
Tabela 7.1 Relação etanol/ácido acético e conversões das reações na fermentação	175
Tabela 7.2 Parâmetros usados para a solução do modelo.....	179

NOMENCLATURA

A	Fator pré-exponencial, reações de primeira ordem s^{-1} ; área, m^2
Ar	Número de Archimedes
C_i	Concentração do componente i , $kmol/m^3$
c_p	Capacidade calorífica, $J/kg.K$
E_a	Energia de ativação, kJ/mol
d_b	Tamanho da bolha, m
d_{pi}	Diâmetro médio das partículas retidas entre uma peneira e a sua subsequente i , m
d_p	Diâmetro equivalente da partícula, m
F_i	Fluxo mássico do componente i , kg/s
g	Aceleração da gravidade, m/s^2
H_B	Altura zona de leito, m
H_F	Altura zona "freeboard", m
H_{mf}	Altura de mínima fluidização, m
k_i	Constante de velocidade de reação para a reação i , reações de primeira ordem s^{-1}
kd	Coeficiente de morte celular pela pressão, h^{-1}
$K_{s,CO}$	Constantes de Monod para CO, atm
K_{s,H_2}	Constantes de Monod para H ₂ , atm
n	Número de dados estudados; ordem da reação, constante do modelo de Luong
P	Pressão, atm
pH	Potencial hidrogeniônico
R	Raio, m ; Constante universal dos gases ideais, $8,314 J/(mol \cdot K)$
r_i	Velocidade de reação i , $kmol/(m^3 \cdot s)$; $kg/(m^3 \cdot s)$ r_d, r_x
S	Pressão do substrato, atm ; concentração do substrato, kg/m^3
S_m	Máxima concentração de inibição de CO, atm ; concentração do substrato, kg/m^3

T	Temperatura, °C
U_{mf}	Velocidade mínima de fluidização, m/s
U_g	Velocidade superficial do gás m/s
V	Volume, m^3
w_i	Fração mássica das partículas com diâmetro médio igual a d_{pi}
x_i	Fração molar do componente i
Y_i	Rendimento da pirólise das diferentes espécies i (gases: CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ ; carvão; cinzas; alcatrão pirolítico)
$Y_{p/X}$	coeficiente de rendimento dos produtos em relação ao crescimento celular kg/kg
$Y_{EtOH/X}$	coeficiente de rendimento do etanol em relação ao crescimento celular kg/kg
$Y_{HAc/X}$	coeficiente de rendimento do ácido acético em relação ao crescimento celular kg/kg
$Y_{X/S}$	coeficiente de rendimento de biomassa em relação ao consumo de substrato kg/kg
$Y_{X/CO}$	coeficiente de rendimento de biomassa em relação ao consumo de CO kg/kg
Y_{X/H_2}	coeficiente de rendimento de biomassa em relação ao consumo de H ₂ kg/kg

Letras gregas

ε	Porosidade
ε_b	Fração de volume ocupado pelas bolhas
ε_f	Fração de espaços vazios
ε_{mf}	Porosidade nas condições de mínima fluidização
ρ_g	Densidade dos gases, kg/m^3
ρ_{pi}	Densidade do sólido i, kg/m^3
μ_g	Viscosidade dos gases, Pa.s
u	Velocidade de crescimento celular, h^{-1}
u_{max}	Máxima velocidade de crescimento celular, h^{-1}

Sobrescritos e Subscritos

<i>calc</i>	Valor calculado
<i>exp</i>	Valor experimental
i	Componente i
j	Zona j
S	Substrato
X	Células
d	Relacionado com a morte celular

Abreviaturas

CE	Caso de estudo
CSTR	<i>Continuous stirred-tank reactor</i>
daf	Livre de cinzas e em base seca (<i>dry ash-free</i>)
EM	Erro médio
EMA	Erro médio absoluto
ER	Razão de equivalência (<i>Equivalence Ratio</i>)
EST	Relação ar/biomassa estequiométrica
EtOH	Etanol
FC	Carbono fixo (<i>fixed carbon</i>)
HAA	Hidroxiacetaldeído
HAc	Ácido acético
HMF	Hidroximetilfurfural
ID	Identificação
LF	Leito fixo
LFB	Leito fluidizado borbulhante
LFC	Leito fluidizado circulante
MIXER	Misturador (Aspen Plus - <i>Stream mixer</i>)
nd	Não determinado
otm	Condição ótima
PC	Poder calorífico

PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PDS	Distribuição de tamanho de partícula em Aspen Plus (<i>particle size distributions</i>)
PROXA	Análise imediata em Aspen Plus (PROXANAL - <i>Proximate Analysis</i>)
Ref	Referências
RYield	Reator de rendimento (Aspen Plus - <i>Yield reactor</i>)
RGibbs	Reator da minimização da energia livre de Gibbs (Aspen Plus- <i>Equilibrium reactor Gibbs energy minimization</i>)
RStoic	Reator estequiométrico (Aspen Plus- <i>Stoichiometric reactor</i>)
SEP	Separador de componentes (Aspen Plus)
SB	Relação vapor-biomassa (<i>steam-biomass ratio</i>)
Tg	Temperatura de gaseificação
ULT	Análise elementar em Aspen Plus (ULTANAL <i>Ultimate Analysis</i>)
VM	Material volátil (<i>volatile material</i>)

Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BIOEN	Programa FAPESP de Pesquisa em Bioenergia
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
LDPS	Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação
LOPCA	Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado
UNICA	União da Indústria de Cana-de-açúcar
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas

Capítulo 1. Introdução

A produção de combustíveis limpos e sustentáveis é o principal desafio para enfrentar futuras crises de energia e aquecimento global. Entre todas as fontes de energia renováveis, a biomassa destaca-se como um potencial alternativo para aumentar a independência energética dos combustíveis fósseis e minimizar a poluição do meio ambiente [1].

O Estado de São Paulo é o maior produtor nacional de cana-de-açúcar, com 371 milhões de toneladas na safra 2013/2014, que resultam em aproximadamente 96,46 milhões de toneladas de bagaço [2]. Apesar desta elevada produção de biomassa e de seu imenso potencial energético, a maioria das usinas e destilarias produzem energia elétrica apenas para consumo próprio e a parte comercializada com as distribuidoras ainda é muito pequena. Perde-se, dessa forma, a maior parte do potencial energético da biomassa [3].

O aproveitamento de biomassas como o bagaço de cana-de-açúcar para a produção de energia, biocombustíveis ou produtos químicos pode ser realizada a partir das rotas termoquímicas. As tecnologias de conversão termoquímica (pirólise, gaseificação e combustão) são opções promissoras para a transformação de matérias-primas de biomassa em óleos líquidos e gases que, por sua vez, a partir de outros processos podem gerar energia, biocombustíveis e produtos químicos [4-6].

Segundo Castro *et al.* [7], distingue-se a gaseificação da combustão e da pirólise tanto pela quantidade de oxidante utilizada, quanto pelos produtos de interesse gerados. Enquanto a pirólise é efetuada sem oxidante e a combustão com excesso desse produto (O_2), a gaseificação usa quantidades abaixo das estequiometricamente necessárias em razão da quantidade de carbono presente nas reações. Como produtos de interesse, a pirólise a baixas temperaturas e curtos tempos de reação produz principalmente compostos líquidos. A combustão é efetuada para aproveitamento de calor, gerando subprodutos gasosos, essencialmente gás carbônico (CO_2) e vapor de água (H_2O), enquanto a gaseificação visa à obtenção de vetores energéticos gasosos, principalmente H_2 , CO e CO_2 . A gaseificação e a pirólise estão integradas pois a pirólise representa a etapa inicial do processo

de gaseificação, conhecida como decomposição inicial da biomassa (ou pirólise), e que também desempenha um papel importante nas mudanças químicas e físicas subsequentes [8].

Uma das maiores desvantagens na utilização de bagaço, palha, madeira ou outras biomassas lignocelulósicas é a presença de componentes não degradáveis como a lignina. A gaseificação de biomassa celulósica pode ser uma abordagem para superar este obstáculo na utilização da biomassa e, assim, produzir gás de síntese.

O gás de síntese (*syngas*) é um elemento importante na produção de combustíveis e produtos químicos. Processos catalíticos são usados para converter gás de síntese em uma variedade de combustíveis e/ou produtos químicos tais como metano, metanol, formaldeído, gasolina, diesel, ácido acético e etanol. Os microrganismos podem também ser usados para converter gás de síntese em componentes combustíveis e produtos químicos. Os processos biológicos, embora, geralmente mais lentos do que as reações químicas, têm várias vantagens sobre processos catalíticos, tais como uma maior especificidade, eliminação do uso de dispendiosos catalisadores metálicos, independência da razão para a conversão de $H_2:CO$, maior produtividade, menores custos de energia, operação dos biorreatores em condições ambientais e, geralmente, maior resistência ao envenenamento [6, 9-13].

O etanol que pode ser um produto da conversão de gás de síntese, é produzido tipicamente pela fermentação direta de açúcares fermentescíveis ou amidos (como a cana-de-açúcar e o amido de milho), ou por via enzimática ou hidrólise química do amido, celulose e hemicelulose a açúcares que são depois fermentados por microrganismos para produzir etanol. Um dos procedimentos usados para obter etanol lignocelulósico está baseado, basicamente, em dois processos: a hidrólise dos polissacarídeos em açúcares e a fermentação destes em etanol [14, 15]. A fermentação de açúcares é uma técnica bem conhecida e dominada. Já a hidrólise enzimática possui uma série de “gargalos” tecnológicos que ainda dificultam sua reprodução em escala industrial. Dentre eles, os mais importantes são: elevado tempo de reação (>72 h para atingir conversões da celulose acima de 90 %); alto custo das enzimas; dificuldade para operar a hidrólise enzimática com concentrações de substrato maiores que 10 % w/w (base seca). Além disso, a hidrólise enzimática ou ácida só pode usar a celulose e a hemicelulose, sendo necessário eliminar a lignina [16].

Ao contrário da hidrólise, as tecnologias de gaseificação podem converter a biomassa, incluindo a lignina, em gás de síntese e este pode ser potencialmente fermentado por catalisadores

microbianos (biocatalisadores) para componentes como etanol, através do processo conhecido como fermentação do gás de síntese [11, 16].

A fermentação do gás de síntese faz parte do processo híbrido termoquímico-bioquímico, também chamado gaseificação–fermentação de gás de síntese. Neste processo, a biomassa é gaseificada para produzir gás de síntese (CO, H₂ e CO₂), o qual é, então, convertido em biocombustíveis e produtos químicos utilizando catalisadores microbianos [17, 18].

A conversão de gás de síntese, derivado de biomassa em biocombustíveis através da catálise microbiana (*Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium autoethanogenum*, *Acetobacterium woodii*, *Clostridium carboxidivorans* e *Peptostreptococcus*) tem recebido considerável atenção como uma alternativa promissora para a produção de biocombustíveis [6, 19-23], devido ao baixo custo e à abundância de matérias-primas lignocelulósicas [24]. Bactérias anaeróbicas como *Clostridium ljungdahlii* e *Clostridium autoethanogenum*, produzem etanol e ácido acético, a partir de CO e H₂, através de vias acetogênicas sendo estes produtos o foco principal desta Tese [16].

Atualmente, as informações sobre o processo integrado de gaseificação e fermentação são escassas na literatura. As simulações normalmente encontradas na literatura não proporcionam a decomposição completa da biomassa e a implementação de caminhos de reação para demonstrar os possíveis produtos formados durante estes processos termoquímicos, já que a maioria baseia suas análises em componentes modelos, não sendo apresentado o comportamento real do processo. Para a fermentação do gás de síntese, não existem na literatura simulações que descrevam as possíveis variáveis que afetam este processo, basicamente a informação encontrada é a partir de desenvolvimentos experimentais. Para entender este tipo de processo, é fundamental a construção de plantas virtuais e a realização de simulações computacionais que permitam fazer um estudo do comportamento desta nova tecnologia (híbrida gaseificação-fermentação) e predizer sua viabilidade, não só na esfera científica, mas também industrial.

Dentro do contexto apresentado acima, procurou-se desenvolver simulações que representassem o tratamento termoquímico de matéria-prima lignocelulósica usando diferentes caracterizações como imediata-elementar e composicional, assim, como de diferentes tipos de gaseificadores. Destaca-se que, foram estudados os processos termoquímicos pirólise e gaseificação, para entender a transformação que sofre a matéria-prima e os produtos gerados, e para proporcionar simulações dos dois tipos de processos termoquímicos; assim como a unificação da

pirólise e gaseificação, sendo considerada a pirólise como a etapa da decomposição inicial da biomassa que ocorre dentro do mesmo processo de gaseificação. Os parâmetros que afetam os dois tipos de processos termoquímicos (pirólise e gaseificação) foram estudados. Uma vez construídas as simulações dos processos termoquímicos, foi implementado o processo híbrido entre a gaseificação e a fermentação para estudar de forma preliminar os produtos químicos que podem ser obtidos a partir do gás de síntese e posterior fermentação, usando, um único micro-organismo (*Clostridium ljungdahli*). Foram estudadas as variáveis de processo como pressão e a composição do gás de síntese que afetam a produção do etanol e ácido acético que a partir de substratos como H_2/CO_2 e CO são os produtos principais do uso deste micro-organismo. Modelos matemáticos para representar as caracterizações da biomassa, pirólise, gaseificação e fermentação do processo foram usados e implementados em sub-rotinas ou cálculos escritos na linguagem de programação Fortran e acoplados ao software Aspen PlusTM. Ressalta-se que este trabalho de Tese apresenta simulações computacionais, baseadas em informações disponíveis na literatura para a produção principalmente de gases pirolíticos, sólidos pirolíticos, líquidos pirolíticos, gás de síntese, etanol e ácido acético.

1.1 Objetivos

O principal objetivo desta Tese é desenvolver simulações computacionais para estudar a conversão de matéria-prima lignocelulósica em gás de síntese através da gaseificação e seu uso posterior na fermentação para produção de etanol, fazendo uso do simulador de processos Aspen PlusTM.

Considerando o objetivo principal desta Tese, os objetivos específicos consistem em:

1. Revisar e avaliar diferentes tipos de gaseificadores para a produção de gás de síntese, assim como os problemas típicos encontrados nos processos de gaseificação e fermentação do gás de síntese.
2. Desenvolver modelos adequados para calcular o poder calorífico da biomassa, que serão utilizados no simulador de processos Aspen PlusTM.
3. Pirólise usando caracterização imediata e elementar.
 - ✓ Levantamento de dados da literatura para desenvolver modelos representativos dos principais produtos gerados durante a decomposição da biomassa (pirólise).

- ✓ Modelar uma unidade de pirólise onde serão considerados os rendimentos de carvão, líquidos e gases produzidos durante a pirólise e a caracterização imediata e elemental, tanto do carvão como dos líquidos pirolíticos.
4. Pirólise usando análise composicional da biomassa
- ✓ Levantamento dos modelos cinéticos para representar a decomposição da biomassa (pirólise) baseada na análise composicional da biomassa
 - ✓ Simular a decomposição da biomassa (pirólise) baseada na análise composicional da biomassa.
5. Gaseificação da biomassa
- ✓ Levantamento dos modelos cinéticos para representar a etapa completa de gaseificação.
 - ✓ Desenvolver a simulação do processo de gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar baseado numa caracterização imediata e elemental da biomassa.
 - ✓ Desenvolver a simulação do processo de gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar baseado numa análise composicional da biomassa.
 - ✓ Analisar o efeito de diferentes tipos de gaseificadores para a produção de gás de síntese.
6. Variáveis que afetam a gaseificação
- ✓ Analisar o efeito de diferentes tipos de agentes oxidantes na composição e qualidade do gás de síntese obtido no gaseificador.
 - ✓ Estudar o desempenho dos modelos de gaseificadores desenvolvidos manipulando as variáveis de processo para determinar o efeito na qualidade do gás.
7. Fermentação do gás de síntese
- ✓ Simular o processo de produção de etanol a partir de gás de síntese.
 - ✓ Simular o processo integrado de produção de gás de síntese, proveniente da gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar, e posterior produção de etanol.
 - ✓ Estudar as diferentes variáveis operacionais no processo de produção de etanol a partir de gás de síntese.

1.2 Organização da Tese

Esta Tese de Doutorado foi dividida nos seguintes capítulos:

- No Capítulo 1 foi apresentada uma breve introdução sobre os principais tópicos relacionados a esta Tese de Doutorado, com o objetivo de justificar a importância do seu desenvolvimento. Neste capítulo, também foram apresentados os objetivos da Tese, a sua organização e contribuições.
- No Capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura sobre o processo de gaseificação e diferentes processos de fermentação de gás de síntese, identificando os principais problemas que podem ser encontrados no momento de desenvolver estes tipos de processos.
- No Capítulo 3 é apresentado o estudo de novos modelos empíricos para a estimativa do poder calorífico da biomassa e carvão através de dados de análise elementar e imediato, assim como modelos para o cálculo da composição elementar baseado em análise imediata.
- No Capítulo 4 é apresentada a simulação da pirólise, baseada na caracterização da matéria-prima a partir de análise elementar e imediata, usando diferentes correlações determinadas através de informações da literatura.
- O Capítulo 5 apresenta a simulação da pirólise da biomassa baseada na cinética química e na análise composicional da biomassa. Para selecionar o modelo que melhor representa a cinética da pirólise e o caminho da decomposição da biomassa, foi necessária uma revisão da literatura baseada em estudos termogravimétricos. Neste caso, a biomassa é representada por uma caracterização global de hemicelulose, celulose, lignina, extrativos e cinzas.
- O Capítulo 6, “Simulação da gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar: leito fixo, leito fluidizado borbulhante e leito fluidizado circulante”, apresenta as simulações para os três tipos de gaseificadores estudados, assim como as condições operacionais que afetam a composição do gás de síntese e os diferentes agentes gaseificantes que podem ser empregados neste processo.

- O Capítulo 7, “Simulação do processo de produção de etanol e ácido acético via fermentação do gás de síntese usando Aspen PlusTM”, apresenta o estudo geral da gaseificação do gás de síntese, seu posterior uso para produzir etanol e ácido acético mediante a fermentação deste gás, assim como as condições operacionais que mais podem afetar este tipo de processo.

Por fim, as conclusões são apresentadas no Capítulo 8.

As normas da escrita desta Tese seguem a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e para o chamado de citação foi usado o sistema numérico e a lista de referências ao final de cada capítulo segundo a Norma NBR 10520/2002 da ABNT [19].

A Figura 1.1 apresenta o fluxograma completo de todas as etapas que serão apresentadas nesta Tese.

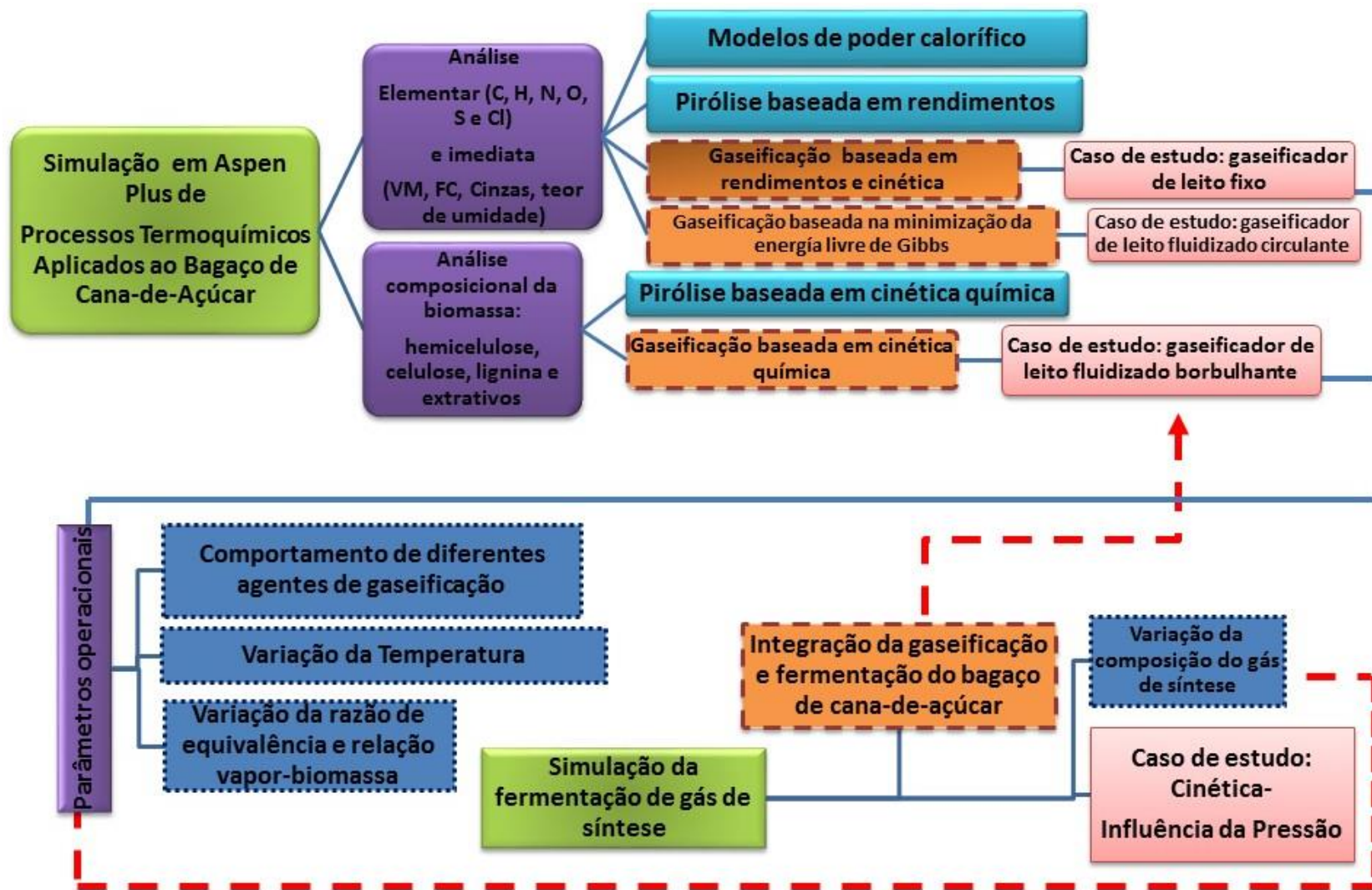


Figura 1.1 Fluxograma das etapas de trabalho

1.3 Contribuições da Tese

Dentre as contribuições desta Tese, destacam-se:



Desenvolvimento de modelos de caracterização da biomassa para representar o poder calorífico, análise imediata e análise elementar.



Levantamento dos modelos cinéticos e de rendimento adequados para definir a decomposição do bagaço de cana-de-açúcar durante a pirólise.



Desenvolvimento da simulação da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar usando caracterização elementar e imediata.



Desenvolvimento da simulação da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar usando análise composicional da biomassa.



Simulação da gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar.



Avaliação do impacto de melhorias no processo de produção de gás de síntese, quando usados diferentes agentes de gaseificação e variando suas proporções.



Estudo e simulação do comportamento do gás de síntese, proveniente do bagaço de cana-de-açúcar, usando diferentes reatores de gaseificação.



Simulação integrada da gaseificação e fermentação do gás de síntese para produção de etanol.



Avaliação do impacto das condições de operação ou de entrada do gás de síntese durante a fermentação visando a produção de etanol.

1.3.1 Contribuições em Periódicos, Conferências e Simpósios

a) Periódicos

Ardila, Y. C., Figueroa, J. J .E., Lunelli, B. H., Maciel Filho, R., Wolf Maciel, M. R. Simulation of ethanol production via fermentation of the synthesis gas using Aspen PlusTM. *Chemical Engineering Transactions*, v. 37, p. 637-642, 2014.

Ardila, Y. C., Figueroa, J. J .E., Lunelli, B. H., Maciel Filho, R., Wolf Maciel, M. R. Mathematical models for predicting the higher heating value and ultimate analysis of biomass. (artigo submetido para *Energy and Fuel*)

Figueroa, J. J .E., Ardila, Y. C., Maciel Filho, R., Wolf Maciel, M. R. Fluidized bed reactor for gasification of sugarcane bagasse: distribution of syngas, bio-tar and char. *Chemical Engineering Transactions*, v. 37, p. 229-234, 2014.

Figueroa, J. J .E., Ardila, Y. C., Lunelli, B. H., Maciel Filho, R., Wolf Maciel, M. R. Evaluation of pyrolysis and steam gasification processes of sugarcane bagasse in a fixed bed reactor. *Chemical Engineering Transactions*, v. 32, p. 925-930, 2013.

b) Capítulos de livros

Maciel Filho, R., Plazas, T. L., Ardila, Y. C., Figueroa, J. J .E., Wolf Maciel, M. R. Biomass processing routes for production of raw materials with high added value: prospects and challenges for the developing routes. *Innovative solutions in fluid-particle Systems and Renewable Energy Management*, IGI-Global: 2015, aceito para publicação.

c) Conferências e Simpósios

Ardila, Y. C., Figueroa, J. J .E., Lunelli, B. H., Maciel Filho, R., Wolf Maciel, M. R. Simulation and optimization of the Syngas fermentation to ethanol with cell recycling. In: *36th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*, 2014.

Figueroa, J. J .E., Ardila, Y. C., Lunelli, B. H., Maciel Filho, R., Wolf Maciel, M. R.. Syngas fermentation: microbial catalysis using *Clostridium ljungdahlii*. In: *36th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*, 2014.

Figueroa, J. J .E., Ardila, Y. C., Lunelli, B. H., Maciel Filho, R., Wolf Maciel, M. R. Evaluation of pyrolysis and steam gasification processes of sugarcane bagasse in a fixed bed reactor. *AIDIC Conference Serie*. v. 11, p. 171-180, 2013.

Ardila, Y. C., Figueroa, J. J .E., Lunelli, B. H., Maciel Filho, R., Wolf Maciel, M. R. Syngas production from sugar cane bagasse in a circulating fluidized bed gasifier using Aspen Plus . *Computer Aided Chemical Engineering*. Elsevier, v. 30, p. 1093-1097', 2012.

Figueroa, J. J .E., Ardila, Y. C., Lunelli, B. H., Maciel Filho, R., Wolf Maciel, M. R. Sugarcane bagasse as raw material to Syngas production: 3D simulation of gasification process. *Computer Aided Chemical Engineering*. Elsevier, v. 30, p. 1118-1122, 2012.

Ardila, Y. C., Figueroa, J. J .E., Lunelli, B. H., Maciel Filho, R., Wolf Maciel, M. R. Syngas production from sugar cane bagasse in a circulating fluidized bed gasifier using Aspen Plus . In: *20th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA)*, 2012.

Figueroa, J. J .E., Ardila, Y. C., Lunelli, B. H., Maciel Filho, R., Wolf Maciel, M. R. Syngas production in bubbling fluidized bed gasifier from sugarcane bagasse : CFD simulation of gasification process. In: *20th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA)*, 2012.

Ardila, Y. C., Figueroa, J. J .E., Lunelli, B. H., Maciel Filho, R., Wolf Maciel, M. R. Simulation of the Syngas production based on technologies removal of tar using Aspen PlusTM. In: *International Symposium on Gasification and its Applications (ISGA-3)*, 2012.

Figueroa, J. J .E., Ardila, Y. C., Lunelli, B. H., Maciel Filho, R., Wolf Maciel, M. R. Syngas production by gasification of sugarcane bagasse in a fixed bed reactor. In: *International Symposium on Gasification and its Applications (ISGA-3)*, 2012.

1.4 Referências Bibliográficas

1. LÓPEZ-GONZÁLEZ, D., FERNANDEZ-LOPEZ, M., VALVERDE, J. L.SANCHEZ-SILVA, L. Gasification of lignocellulosic biomass char obtained from pyrolysis: Kinetic and evolved gas analyses. **Energy**, v. 71, n. 0, p. 456-467, 2014.
2. CANAVIEIRA-UNICA, U. d. A. São paulo fecha safra 2013/2014 com colheita mecanizada em 83% dos canaviais. 2014. Disponível em: < <http://www.unica.com.br/noticia/33630022920327850689/bagaco-de-cana-pode-ganhar-valor-substituindo-areia-na-construcao-civil/> >. Acesso em: 9 de agosto.
3. DANTAS, P. **Análise de Custos na Geração de Energia com Bagaço de Cana-de-Açúcar: um Estudo de Caso em Quatro Usinas de São Paulo**. 2009. (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo.
4. MEI WU, L., HUI ZHOU, C., SHEN TONG, D.HUA YU, W., Chapter 15 - Catalytic Thermochemical Processes for Biomass Conversion to Biofuels and Chemicals, in **Bioenergy Research: Advances and Applications**, V.K. Gupta, M.G.T.P. Kubicek, and J.S. Xu, Editors. 2014, Elsevier: Amsterdam. p. 243-254.
5. PEREZ, J. M. **Testes em uma Planta de Pirólise Rápida de Biomassa em Leito Fluidizado: Critérios para sua Otimização**. 2004. (Doutorado). Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
6. MUNASINGHE, P. C. KHANAL, S. K. Biomass-derived syngas fermentation into biofuels: Opportunities and challenges. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 5013-5022, 2010.
7. CASTRO, J. A., CASSIANO, D. A.FERREIRA, N. L. Gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar: modelagem, análise e comparação com sistema real. **Exacta**, v. 7, n. 1, p. 39-47, 2009.
8. ZHANG, A., KAIHO, M., YASUDA, H., ZABAT, M.YAMADA, O. Investigation on initial stage of rapid pyrolysis at high pressure using Taiheiyo coal in dense phase. **Fuel**, v. 81, n. 9, p. 1189-1197, 2002.

9. KLASSON, K. T., ACKERSON, M. D., CLAUSEN, E. C. GADDY, J. L. Biological conversion of coal and coal-derived synthesis gas. **Fuel**, v. 72, n. 12, p. 1673-1678, 1993.
10. BREDWELL, M. D., SRIVASTAVA, P. WORDEN, R. M. Reactor Design Issues for Synthesis-Gas Fermentations. **Biotechnology Progress**, v. 15, n. 5, p. 834-844, 1999.
11. MUNASINGHE, P. C., KHANAL, S. K., PANDEY, A., LARROCHE, C., RICKE, S. C., DUSSAP, C.-G. GNANSOUNOU, E., Chapter 4 - Biomass-derived Syngas Fermentation into Biofuels, in **Biofuels**. 2011, Academic Press: Amsterdam. p. 79-98.
12. DATAR, R. P., SHENKMAN, R. M., CATENI, B. G., HUHNE, R. L. LEWIS, R. S. Fermentation of biomass-generated producer gas to ethanol. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 86, n. 5, p. 587-594, 2004.
13. MOHAMMADI, M., MOHAMED, A. R., NAJAFPOUR, G. D., YOUNESI, H. UZIR, M. H. Kinetic Studies on Fermentative Production of Biofuel from Synthesis Gas Using *Clostridium ljungdahlii*. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 8, 2014.
14. NDABA, B., CHIYANZU, I., MARX, S. OBIERO, G. Effect of *Saccharomyces cerevisiae* and *Zymomonas mobilis* on the co-fermentation of sweet sorghum bagasse hydrolysates pretreated under varying conditions. **Biomass and Bioenergy**, v. 71, n. 0, p. 350-356, 2014.
15. RABELO, S. C., ANDRADE, R. R., MACIEL FILHO, R. COSTA, A. C. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment, enzymatic hydrolysis and fermentation of sugarcane bagasse to ethanol. **Fuel**, v. 136, n. 0, p. 349-357, 2014.
16. RAJAGOPALAN, S., DATAR, R. LEWIS, R. Formation of ethanol from carbon monoxide via a new microbial catalyst. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, n. 6, p. 487-493, 2002.
17. LIU, K., ATIYEH, H. K., STEVENSON, B. S., TANNER, R. S., WILKINS, M. R. HUHNE, R. L. Continuous syngas fermentation for the production of ethanol, n-propanol and n-butanol. **Bioresource Technology**, v. 151, n. 0, p. 69-77, 2014.
18. KIM, Y.-K., PARK, S. E., LEE, H. YUN, J. Y. Enhancement of bioethanol production in syngas fermentation with *Clostridium ljungdahlii* using nanoparticles. **Bioresource Technology**, v. 159, n. 0, p. 446-450, 2014.
19. YOUNESI, H., NAJAFPOUR, G. MOHAMED, A. R. Liquid Fuel Production from Synthesis Gas via Fermentation Process in a Continuous Tank Bioreactor (CSTBR) Using *Clostridium ljungdahlii*. **Iranian Journal of Biotechnology**, v. 4, n. 1, p. 45-53, 2006.
20. YOUNESI, H., NAJAFPOUR, G. MOHAMED, A. R. Ethanol and acetate production from synthesis gas via fermentation processes using anaerobic bacterium, *Clostridium ljungdahlii*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 27, n. 2, p. 110-119, 2005.
21. MOHAMMADI, M., YOUNESI, H., NAJAFPOUR, G. MOHAMED, A. R. Sustainable ethanol fermentation from synthesis gas by *Clostridium ljungdahlii* in a continuous stirred tank bioreactor. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 87, n. 6, p. 837-843, 2012.
22. MOHAMMADI, M., NAJAFPOUR, G. D., YOUNESI, H., LAHIJANI, P., UZIR, M. H. MOHAMED, A. R. Bioconversion of synthesis gas to second generation biofuels: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4255-4273, 2011.
23. XIE, B.-T., LIU, Z.-Y., TIAN, L., LI, F.-L. CHEN, X.-H. Physiological response of *Clostridium ljungdahlii* DSM 13528 of ethanol production under different fermentation conditions. **Bioresource Technology**, v. 177, n. 0, p. 302-307, 2015.
24. HURST, K. M. LEWIS, R. S. Carbon monoxide partial pressure effects on the metabolic process of syngas fermentation. **Biochemical Engineering Journal**, v. 48, n. 2, p. 159-165, 2010.

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

A produção de etanol a partir da gaseificação da biomassa para produção de gás de síntese (CO , CO_2 e H_2) e posterior fermentação, apresenta-se como um processo alternativo para usar matérias-primas lignocelulósicas como o bagaço de cana-de-açúcar, devido ao baixo custo e abundância desta biomassa. Conhecer o processo de gaseificação do gás de síntese, assim como o da fermentação, é de grande importância para a simulação adequada do processo, obtendo resultados confiáveis. Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre o processo de gaseificação de biomassa para produção de gás de síntese e a produção de etanol por via fermentativa. Neste capítulo, serão apresentados também, estudos desenvolvidos para a otimização do processo de gaseificação e fermentação. Problemas típicos encontrados em ambos os processos também serão descritos. Os equipamentos normalmente usados na gaseificação, serão apresentados com o intuito de identificar os que apresentam maiores rendimentos e melhores condições de limpeza do gás de síntese.

2.1 Gaseificação da Biomassa para a Produção de Gás de Síntese

As principais tecnologias de conversão da biomassa encontradas na literatura são: torrefação, carbonização, pirólise, gaseificação e combustão [1-4].

Quando estudada a pirólise, foi demonstrado que variáveis como temperatura, granulometria do material, taxa de aquecimento, tempo de residência e as características próprias da biomassa são variáveis que afetam o processo [5-9].

Na Tabela 2.1, são apresentados alguns rendimentos da madeira quando usado diferentes processos termoquímicos como torrefação, carbonização, pirólise rápida e gaseificação, essa última conhecida como pirólise lenta.

Tabela 2.1 Rendimentos dos produtos típicos obtidos por meio de diferentes formas de conversão termoquímica da biomassa (madeira -seca).

Processo	Condição	Líquido	Carvão	Gás
Torrefação	Temperatura ~290 °C, tempo de residência dos sólidos 110-60 min	0-5 %	80 % ^a	20 %
Carbonização	Baixas temperaturas (400 °C), tempo de residência longo (pode ser de horas ou dias), partículas grandes	30 %	35 %	35 %
Pirólise Rápida	Temperatura moderada (450-650 °C), curtos tempos de residência dos vapores e biomassa com baixa granulometria.	75 %	12 %	13 %
Gaseificação	Temperatura de ~750-1100 °C	5 %	10 %	85 %

^aSólido intermediário entre a biomassa e o carvão

Fonte: Bridgwater [10]

De acordo com a Tabela 2.1, dependendo do processo aplicado, os principais produtos são o carvão (carbonização), líquidos (pirólise rápida) e gás (gaseificação) e da torrefação que pode ser definida também como um processo de pré-carbonização resulta um material intermediário entre a biomassa e o carvão, com altos rendimentos energéticos.

A gaseificação é uma tecnologia termoquímica com uma mudança na estrutura da biomassa a altas temperaturas na presença de um agente de gaseificação, o que resulta em uma maior produção de produtos gasosos, e pequenas quantidades de carvão, alcatrão e de cinzas [11, 12], sendo classificada de acordo com o agente de gaseificação: ar, vapor, vapor de água e oxigênio, ar-vapor, ar enriquecido com oxigênio, etc [13]. Este produto gasoso derivado da gaseificação de biomassa ou outros combustíveis sólidos é conhecido como gás de síntese (*synthesis gas-syngas*). O gás de síntese é uma mistura principalmente de hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂). Pode ser usado para geração de eletricidade por combustão direta, para a operação de células de combustíveis ou para a produção de biocombustíveis e produtos químicos [14].

A tecnologia de gaseificação com ar é a mais simples e, frequentemente, a mais utilizada devido ao alto custo dos outros agentes de gaseificação e problemas de segurança das instalações. Na gaseificação com ar, um gás combustível de baixo poder calorífico, geralmente de 4 a 7 MJ/Nm³ é produzido [15]. Segundo Schuster *et al.* [16], a gaseificação com O₂ e vapor, produzem um gás de síntese com poder calorífico na faixa de 10-18 MJ/Nm³ (PCS). A gaseificação com O₂ puro não é praticável para a gaseificação de biomassa devido aos altos custos do uso de O₂ [17].

A composição do gás, produto da gaseificação da biomassa, depende, além do agente de gaseificação, do processo de gaseificação, e da composição de matéria-prima [12].

As etapas que descrevem o processo de gaseificação são apresentadas na Figura 2.1.

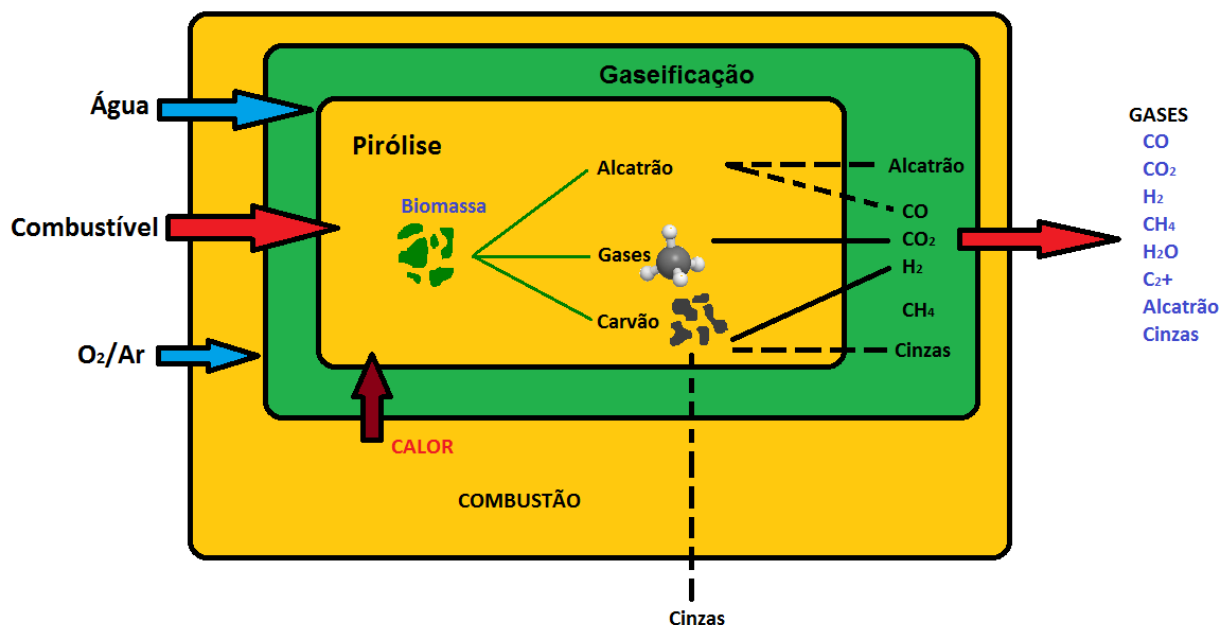


Figura 2.1 Processo de gaseificação da biomassa. Adaptada de Gómez-Barea e Leckner [18]

Como apresentado na Figura 2.1, a gaseificação como um processo termoquímico é definido e limitado à combustão e pirólise. Na gaseificação, inicialmente, ocorre um processo endotérmico, através do qual, existe a liberação da água e a pirólise da biomassa. A pirólise constitui a primeira fase do processo, na qual são formados carvão pirolítico e voláteis. Os voláteis incluem hidrocarbonetos, hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, alcatrão pirolítico e vapor de água. Paralelamente, este carvão pirolítico é oxidado a fim de elevar a temperatura de reação até valores compreendidos entre 800-1100 °C (dependendo das condições e do agente gaseificante usado) provendo a energia necessária para a pirólise e para a gaseificação (combustão e redução) do carvão remanescente.

O rendimento da gaseificação da biomassa está baseado nas reações apresentadas na Tabela 2.2 [18].

Tabela 2.2 Reações do processo de gaseificação da biomassa

<i>Estequiometria</i>	<i>Nome da reação</i>	<i>Equação</i>
$Biomassa \rightarrow carvão + alcatrão + H_2O + gases$ ($CO + CO_2 + H_2 + CH_4 + C_2H_{2...}$)	Devolatilização da biomassa	(2.1)
Combustão do carvão		
$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	Combustão parcial	(2.2)
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	Combustão completa	(2.3)
Gaseificação do carvão		
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	Reação de Boudouard	(2.4)
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	Reação de gás-água ou carbono-vapor	(2.5)
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	Formação de metano	(2.6)
Reações Homogêneas		
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	Oxidação do monóxido de carbono	(2.7)
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	Oxidação do hidrogênio	(2.8)
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	Oxidação do metano	(2.9)
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Água - gás reação de deslocamento	(2.10)
$H_2 + S \rightarrow H_2S$	Formação de sulfeto de hidrogênio	(2.11)
$0,5N_2 + 1,5H_2 \rightarrow NH_3$	Formação de amônia	(2.12)
Reações do alcatrão		
$C_nH_m + (n/2)O_2 \rightarrow nCO + (m/2)H_2$	Oxidação parcial	(2.13)
$C_nH_m + nCO_2 \rightarrow (m/2)H_2 + (2n)CO$	Reforma a seco	(2.14)
$C_nH_m + nH_2O \rightarrow (m/2 + n)H_2 + nCO_2$	Reforma do vapor	(2.15)
$C_nH_m + (2n - m/2)H_2 \rightarrow nCH_4$	Hidrogenação	(2.16)
$C_nH_m \rightarrow (m/4)CH_4 + (n - m/4)C$	Craqueamento térmico	(2.17)

Fonte: Gómez-Barea e Leckner [18] e Doherty *et al.* [17]

Como mostrado na Tabela 2.2, a etapa inicial da gaseificação é representada pela Equação 2.1, que é a decomposição da biomassa ou pirólise, formando carvão e voláteis. Após a decomposição inicial, uma variedade de reações gás-gás e gás-sólido a partir destes produtos pirolíticos acontecem.

As relações que são normalmente consideradas no processo de gaseificação, quando utilizadas diferentes quantidades de agente gaseificante, são baseadas na razão de equivalência (ER) para o caso do ar ou oxigênio e na relação vapor -biomassa (SB) quando usado vapor na gaseificação. As relações mencionadas são descritas nas Equações 2.18 e 2.19.

$$ER = \frac{\text{Massa do oxigênio (ar)} [kg] / \text{Massa em base seca da biomassa} [kg]}{\text{Estequiometria do oxigênio (ar)} [kg] / \text{relação biomassa} [kg]} \quad (2.18)$$

$$SB = \frac{\text{Fluxo de vapor} (kg/h)}{\text{Fluxo de biomassa} (kg/h)} \quad (2.19)$$

O ER (também conhecido como fator de ar) é definido como a razão entre a relação ar combustível real e ar estequiométrico (Equação 2.18).

2.2 Tipos de Gaseificadores

A gaseificação pode ser realizada em vários tipos de reatores. Os reatores de leito fixo (contracorrente e concorrente) e leito fluidizado são os mais comumente utilizados [7, 15]. Segundo Maniatis [19], as técnicas de gaseificação utilizadas nas indústrias da Europa, Estados Unidos e Canadá usam diferentes configurações de reatores, dentre as quais 75 % são do tipo leito fixo concorrente, 20 % do tipo leito fluidizado, 2,5 % do tipo leito fixo contracorrente e 2,5 % de outros tipos de configurações.

Dentre os gaseificadores de leito fixo, destacam-se dois tipos: de fluxos contracorrente e concorrente (Figura 2.2). No gaseificador contracorrente, a alimentação é realizada no topo e o agente de gaseificação (O_2 /ar) é inserido na sua base. No gaseificador concorrente, a alimentação é realizada a partir do topo, enquanto o agente de gaseificação é inserido pela lateral ou mesmo pelo topo.

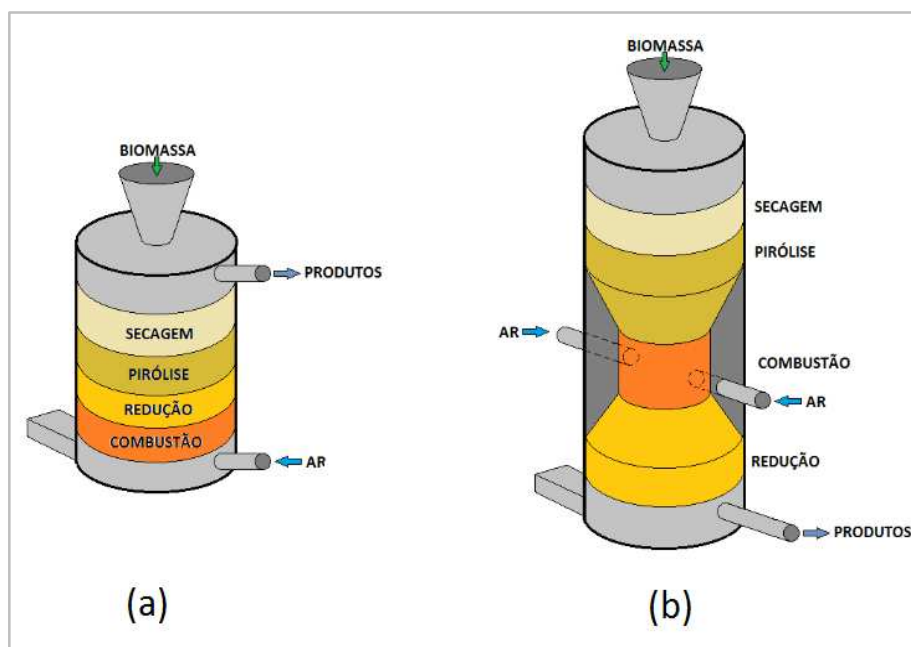


Figura 2.2 Descrição do processo de gaseificação em um reator de leito fixo: a) contracorrente. b) concorrente. Adaptada de Oliveira [20]

Uma das vantagens do gaseificador de leito fixo concorrente é que aproximadamente 99 % (m/m) do alcatrão é consumido, sendo requerido um mínimo de remoção do alcatrão no gás produzido [21]. O gás produzido em um gaseificador concorrente tem menores quantidades de alcatrão (<1%), maior temperatura (700 °C) e mais material particulado do que o obtido usando um gaseificador contracorrente. Um estudo experimental é descrito por Zainal *et al.* [22], utilizando um gaseificador de leito fixo concorrente alimentado com resíduos da indústria madeireira. Neste estudo, a composição do gás, produto da gaseificação, determinada para um ER de 0,287 foi de 24 % (v/v) de CO; 12 % (v/v) de H₂; 14 % (v/v) de CO₂; 2 % (v/v) de CH₄ e 45 % (v/v) de N₂. Blasi [23] apresentou um modelo dinâmico unidimensional (fase sólida e gasosa) de um gaseificador de leito fixo concorrente, onde foi considerada a evaporação da água, a pirólise, combustão e gaseificação do carvão, a combustão da fase gasosa, o craqueamento térmico de alcatrão e também, a transferência de calor ao longo do gaseificador. A faixa da composição dos gases produto da gaseificação determinada com o modelo proposto por Blasi [23] foi de 20,3-18,5 % (v/v) de CO; 16,8-9,8 % (v/v) de H₂; 15,3-9,4 % (v/v) de CO₂; 4,5-2,4 % (v/v) de CH₄ e 43-60 % (v/v) de N₂. Os autores determinaram a influência da proporção de ar/combustível na composição do gás produzido, sobre seu poder calorífico e sobre a eficiência global.

Os reatores de leito fluidizado podem ser classificados, de maneira geral, em reatores de leito fluidizado borbulhante (LFB) e reatores de leito fluidizado circulante (LFC ou rápido). Os reatores de leito borbulhante operam com velocidades moderadas de fluidização, apresentando arraste de finos causando baixo tempo de residência das partículas. Os reatores de leito circulante operam com velocidades mais elevadas e recirculação de sólidos.

Li *et al.* [24] apresentaram dados experimentais e modelos matemáticos de um protótipo de gaseificador de leito fluidizado atmosférico. Foi determinado que para um ER de 0,3 a composição do gás produto da gaseificação é de 17 % (v/v) de CO; 5 % (v/v) de H₂; 15 % (v/v) de CO₂; 4 % (v/v) de CH₄ e 59 % (v/v) de N₂. Um modelo para o estudo da gaseificação de biomassa com vapor em gaseificadores de leito fluidizado é apresentado por Schuster *et al.* [16]. O modelo considera duas zonas, uma zona de gaseificação (fluidização com vapor) e uma zona de combustão, na qual a composição do gás produzido é estimada através de um modelo de equilíbrio com a minimização da energia livre de Gibbs. A Figura 2.3 apresenta o comportamento de um gaseificador de leito fluidizado.

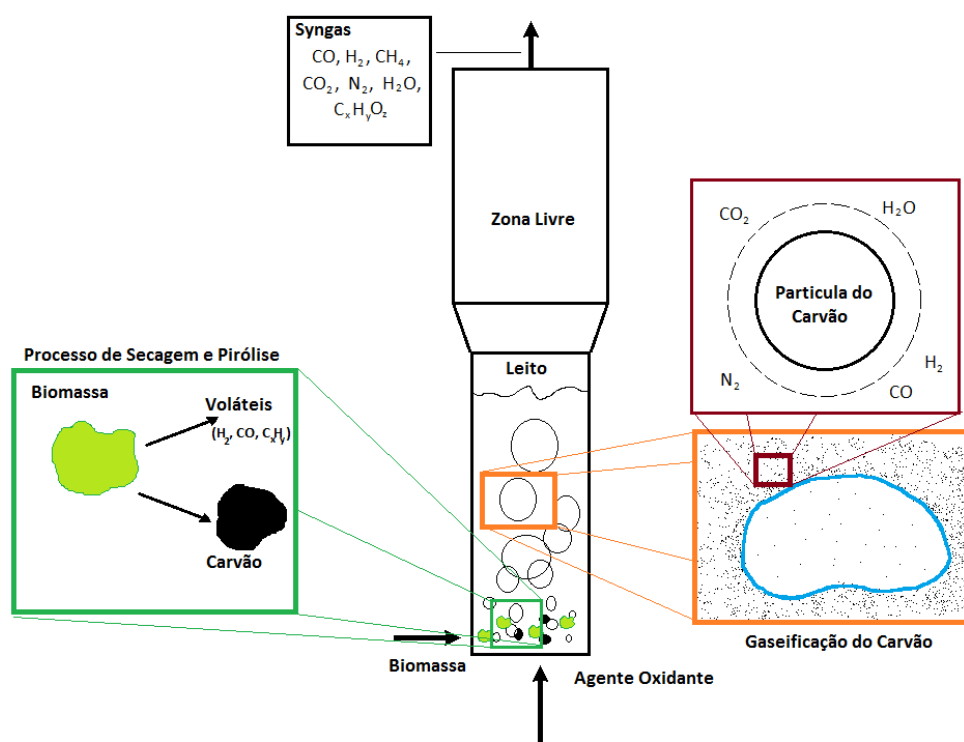


Figura 2.3 Descrição do processo de gaseificação em um leito fluidizado. Adaptada de Gómez-Barea e Leckner [18]

A Tabela 2.3 resume os componentes do gás produzido a partir de diferentes gaseificadores e em diferentes condições de processos.

Tabela 2.3 Composição do gás de síntese usando diferentes reatores e agentes de gaseificação

Tipo de Gaseificador	Leito Fluidizado-ar	Leito fixo Concorrente-ar	Leito fixo Contracorrente-O ₂	Leito fluidizado-ar (<i>switchgrass</i>)	Leito fluidizado circulante-ar(bark)	Leito Fluidizado-O ₂ - vapor (carvão)
características típicas do gás produto de diferentes gaseificadores						
N ₂ (%)	50	53	3	57	42,9	1
CO (%)	14	24	48	15	19,6	67
CO ₂ (%)	20	9	15	17	13,5	4
H ₂ (%)	9	11	32	5	20,2	24
CH ₄ (%)	7	3	2	6	3,8	0,02
H ₂ S (%)	nd	nd	nd	nd	Muito baixo	1
Alcatrão (g/m ³)	<10	>10	1	<1	<1	0
NH ₃ (%)	nd	nd	nd	nd	nd	0,04
H ₂ O	nd	nd	nd	nd	seco	3
Poeira	Alto	Baixo	Baixo	nd	nd	nd
H ₂ /CO	0,64	0,46	0,67	0,34	1	0,36
Referências	Bridgwater [25]	Bridgwater [25]	Bridgwater [25]	Datar <i>et al.</i> [26]	Subramani e Gangwal [27]	

nd: não determinado

Fonte: Munasinghe e Khanal [28]

2.3 Condições Operacionais para o Processo de Gaseificação da Biomassa

van der Drift *et al.* [29] estudaram a gaseificação de várias biomassas com ar encontrando valores máximos de H₂S em torno de 0,023 % (v/v) a temperatura de 805 °C e ER de 0,43 para madeira. Valores máximos de HCl de 0,02 % (v/v) a temperatura de 847 °C e ER de 0,36 para grama e valores máximos de NH₃ de 1,25 % (v/v) a temperatura 815 °C e ER de 0,37 para madeira.

Para um reator de leito fluidizado circulante usando vapor de água e temperaturas entre, 850 e 900 °C, Pröll *et al.* [30] reportam concentrações de H₂S na faixa de 130-170 ppm e concentrações de alcatrão no gás produzido de 2-5 g/Nm³ antes da limpeza.

Jordan e Akay [31] estudaram as quantidades máximas de alcatrão produzidas durante a gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em um gaseificador de leito fixo concorrente. Nas

condições de 1040 °C e ER de 0,26, a quantidade de alcatrão coletado foi de 376,27 mg/m³ de gás de síntese seco.

Jordan e Akay [32] realizaram experimentos em um gaseificador de leito fixo com bagaço de cana-de-açúcar peletizado usando CaO no leito. Foi evidenciado que, para as condições de operação de 1040 °C e ER de 0,26 e usando concentrações de 2 %, 3 % e 6 % no leito, o rendimento do alcatrão é diminuído, encontrando concentrações de 349, 281 e 123 mg/m³ de gás de síntese seco, respectivamente, já que quando não foi usado CaO, foram encontradas concentrações de 376,27 mg/m³ de gás de síntese seco.

Corella *et al.* [33] comprovaram que um gás resultante da gaseificação, usando um gaseificador de leito fluidizado, atinge valor menor que 2 g/Nm³ de alcatrão apenas se o processo for operado com valores de ER relativamente altos (> 0,35), fluxos de ar secundário relativamente baixos em comparação ao primário, um bom material aditivo no gaseificador e a quantidade de umidade na biomassa for a mais baixa possível.

Zhou *et al.* [34] estudaram a gaseificação de serragem numa faixa de temperatura de 750-900 °C, encontrando concentrações de NH₃ no gás de gaseificação de 500 a 30.000 ppm. Já o trabalho de Pröll *et al.* [30] reporta concentrações de NH₃ típicas presentes no gás em um reator de leito fluidizado circulante de 1.100 a 1.700 ppm. Durante a combustão, os gases nitrogenados provenientes da pirólise de bagaço de cana-de-açúcar podem ser oxidados a NO_x como foi demonstrado por Kazanc *et al.* [35].

2.4 Limpeza do Gás de Síntese

O gás de síntese produzido pela gaseificação da biomassa contém vários contaminantes, tais como, partículas, alcatrão, compostos nitrogenados, enxofre, cloro, metais alcalinos e pesados, que, se não forem removidos, podem induzir problemas operacionais graves [36]. A necessidade de limpeza do gás de síntese depende da utilização do gás que é utilizado, sendo particularmente importante quando o gás de síntese vai ser convertido em combustível líquido sintético.

Remoção de material particulado-Para separar o material particulado, os ciclones são os mais comumente utilizados como tecnologia na indústria. Entre as várias possibilidades de limpeza de gás quente, estes dispositivos têm mostrado o equilíbrio mais favorável da eficiência de separação e do custo de investimento, funcionamento e manutenção. Capaz de lidar com qualquer

combinação de pressão de gás, a temperatura e elevada carga de sólidos, o seu desempenho é tolerável, em comparação com o equipamento em uma separação mais eficiente (isto é, os filtros de cerâmica), ao mesmo tempo que é muito mais simples, robusto e confiável [37].

Os processos de gaseificação, normalmente para a completa eliminação de material particulado (após passar o gás nos ciclones), resfriam o gás para passar por um filtro de mangas e conseguir assim a máxima remoção [38, 39]. Estes filtros com mangas operam a temperaturas da ordem de 130 °C, sendo que nestas condições podem eliminar material particulado e alcatrão. Os filtros de mangas eliminam o material particulado alcançando uma redução de 70-95 % [40]

Remoção do alcatrão-Um dos maiores problemas na eficiência dos processos de gaseificação é a formação do alcatrão, que a temperaturas entre 350-400 °C pode condensar-se e causar corrosão nos equipamentos e tubulações. O alto conteúdo de alcatrão no gás produzido pode agir como um veneno para processos catalíticos. Além disso, o alcatrão também representa uma perda de energia considerável o que reduz a eficiência do processo global [41]. Os métodos existentes para a remoção do alcatrão podem ser classificados em dois tipos, dependendo do lugar de onde o alcatrão é removido: métodos primários se o alcatrão é removido no próprio gaseificador e métodos secundários se o alcatrão é removido depois da gaseificação [42].

Os métodos primários são definidos como todas as medidas tomadas na gaseificação intensificadas a fim de prevenir ou converter o alcatrão formado no gaseificador [43]. Para obter uma melhor qualidade do gás de saída, as condições de operação do gaseificador têm que ser otimizadas. Os métodos primários incluem (a) seleção adequada das condições de operação; (b) uso adequado do leito aditivo ou catalisador durante a gaseificação; (c) adequado *design* do gaseificador.

Os métodos secundários são utilizados como tratamento para o produto gasoso quente do gaseificador. Estes métodos podem ser tratamentos químicos ou físicos; sendo considerados químicos, o craqueamento do alcatrão após a gaseificação, podendo ser térmico ou catalítico [44, 45]; e físicos, os métodos mecânicos como ciclones, separador rotativo de partículas, purificadores e filtros (cerâmicos, eletrostáticos, defletores, tecidos) [42, 46].

As Figura 2.4 e 2.5 apresentam os esquemas gerais dos dois métodos usados para remover o alcatrão.

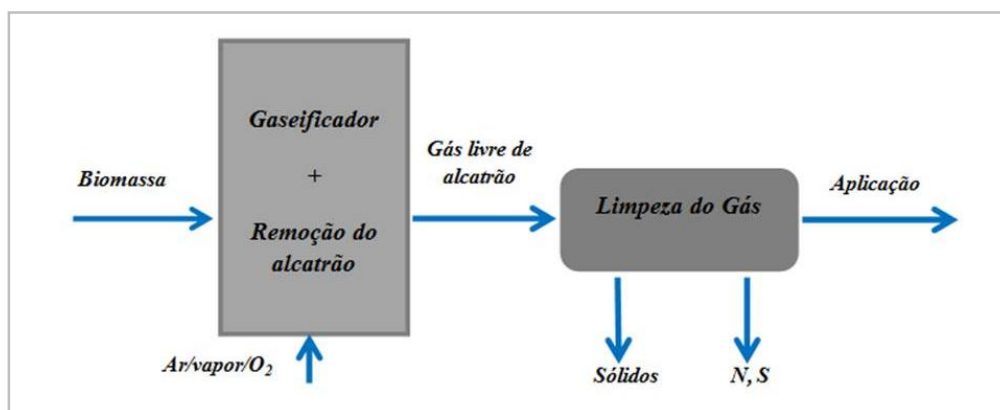


Figura 2.4 Conceito de redução do alcatrão por métodos primários. Fonte: Devi *et al.* [42]

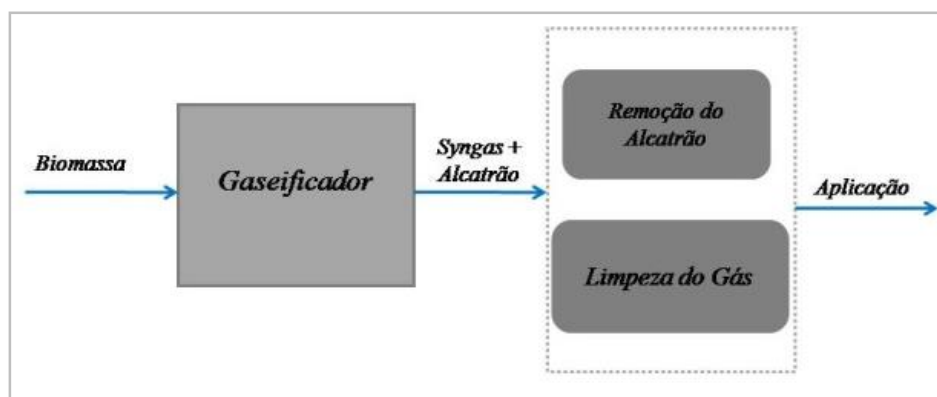


Figura 2.5 Conceito de redução do alcatrão por métodos secundários. Fonte: Devi *et al.* [42]

Corella *et al.* [47] avaliaram o uso da dolomita como aditivo para a limpeza dos gases por tratamentos primários ou secundários. De acordo com o estudo realizado e variando as situações com agentes oxidantes como ar e uma mistura de vapor-oxigênio, chegaram à conclusão de que a eficácia do uso da dolomita numa etapa do método secundário é um pouco superior quando comparada com o método primário (dolomita no leito), sendo este incremento evidenciado nos experimentos feitos nas gaseificações com misturas de vapor-oxigênio, contudo, não foram encontradas diferenças entre os métodos quando o ar foi usado como agente oxidante. A diminuição no conteúdo de alcatrão usando métodos secundários e mistura de vapor-oxigênio se deve, como mencionado pelos autores, ao alto conteúdo de vapor no gás de saída do reator, pois gaseificando com a mistura vapor-oxigênio o conteúdo de vapor no gás de saída é muito alto. No entanto, o vapor é um grande reagente em reações de reforma a vapor catalisadas com dolomita

calcinada para remover o alcatrão (estes óxidos são usualmente adicionados e são encontrados na reforma a vapor catalisada comercialmente para gás natural e naftas).

Os requisitos de um catalisador para craquear o alcatrão é que seja eficaz para o processo, de baixo custo, abundante e de preferência não seja tóxico na deposição [48]. A dolomita calcinada ($\text{Ca}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{O}$, $(0 < x < 1)$) cumpre estas condições segundo várias pesquisas realizadas, embora em alguns casos seu uso não seja eficiente no craqueamento catalítico devido à presença de um alto conteúdo de cloro na biomassa, o que pode levar ao risco de formação de cloreto de cálcio (CaCl_2) [41]. A dolomita calcinada é um catalisador poroso, sua área superficial e os óxidos em sua matriz (CaO , MgO) fazem deste um catalisador ativo na redução do alcatrão [41, 48] .

Além do uso de catalisadores de dolomita, os catalisadores a base de níquel na reforma a vapor também são adequados para a redução do alcatrão. O principal problema com catalisadores à base de Ni é a desativação. Esta desativação ocorre, principalmente, quando o catalisador é colocado diretamente no gaseificador. A alta concentração de alcatrão tem um efeito devastador sobre a atividade do catalisador [42].

A gaseificação da biomassa com a mistura vapor-ar pode produzir um gás rico em hidrogênio, embora a grande quantidade de alcatrão formado durante a gaseificação possa bloquear tubos e válvulas e contaminar os equipamentos, razão pela qual o alcatrão tem sido um obstáculo no processo da gaseificação da biomassa em escala industrial. Assim, vários estudos são realizados para prever a formação do alcatrão na gaseificação da biomassa. Como a estrutura do alcatrão e o processo de formação são complexos, a maioria das pesquisas simplificam a composição do alcatrão considerando apenas a presença de alguns componentes como tolueno, naftaleno e outros compostos aromáticos, e a partir desta composição avaliam a formação de alcatrão em diferentes condições [49-51].

Nemanova *et al.* [41] fizeram um estudo para reduzir o alcatrão após a gaseificação de madeira, usando um catalisador a base de ferro. Os autores demonstraram que existe uma boa capacidade para limpar e reduzir o conteúdo de alcatrão, destacando que estes materiais são menos sensíveis à presença de cloro na biomassa e também, são mais baratos quando comparado com outros catalisadores como níquel. Na mesma pesquisa, foi estudado, também, o comportamento da gaseificação, onde um craqueamento térmico foi usado para o tratamento do alcatrão. Este estudo

levou a uma redução no teor de alcatrão de apenas 10-20 %, considerando, assim, o uso do catalisador de ferro nessas condições como mais efetivo, pois possibilitou uma redução de alcatrão de aproximadamente 60 %.

Com o intuito de estudar a limpeza do alcatrão após processos termoquímicos, Zhao *et al.* [51] realizaram reforma a vapor do alcatrão, para gerar, principalmente, H₂. Os autores consideraram apenas a presença de tolueno no alcatrão, pois além de ser o componente presente em maior quantidade, formado no processo a altas temperaturas, ele representa, aparentemente, uma estrutura de aromático estável no alcatrão. O efeito da temperatura e da relação de vapor por mols de carbono na distribuição dos produtos produzidos pela reforma a vapor do tolueno foram estudados numa simulação do equilíbrio termodinâmico, baseada na energia livre de Gibbs, e usando dados experimentais num reator de leito fixo com níquel como catalisador. Os estudos indicaram que o tolueno é convertido a temperaturas maiores que 649,85 °C.

Coll *et al.* [50] pesquisaram a purificação do gás de síntese pela diminuição do alcatrão com reforma catalítica a vapor, utilizando como componentes modelos o benzeno, tolueno, naftaleno, antraceno e pirene usando dois tipos de catalisadores com 15 % de níquel e suportados em alumina. O estudo apresentou uma ordem de reatividade dos compostos e a tendência para a formação de coque (benzeno > tolueno >> antraceno >> pirene > naftaleno). Segundo esta informação, o naftaleno é o composto mais adequado para a utilização como composto modelo na substituição da molécula de alcatrão durante a gaseificação da biomassa.

2.5 Modelagem e Simulação do Processo de Gaseificação

Para Li *et al.* [52], os modelos de gaseificação de biomassa são predominantemente divididos em dois grupos: cinético e de equilíbrio. Modelos cinéticos tratam dos mecanismos, taxas de reações e concentração das espécies resultantes em qualquer ponto de tempo e espaço de um sistema. Estes modelos são, em geral, específicos para cada processo, provendo importantes considerações relativas aos mecanismos das reações e maneiras de incrementar a taxa de uma dada reação ou processo. De outra forma, os modelos de equilíbrio predizem a conversão máxima alcançada e a distribuição de cada espécie nas correntes de produto, sujeitas às restrições termodinâmicas e de transferência de massa. Estes modelos não exigem detalhes da geometria do sistema e nem predizem o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio.

Vários autores usaram o simulador de processos Aspen PlusTM para simular o processo de gaseificação.

Alipour Moghadam *et al.* [53] simularam um gaseificador em leito fixo usando o simulador Aspen PlusTM e implementando para seu desenvolvimento cálculos com base no equilíbrio químico.

Nikoo e Mahinpey [54] apresentaram um modelo para a gaseificação de biomassa em um gaseificador de leito fluidizado atmosférico utilizando o simulador Aspen PlusTM. O modelo fornece várias unidades de blocos no Aspen PlusTM e expressões cinéticas e hidrodinâmicas que foram desenvolvidas usando dados experimentais e implementando sub-rotinas em Fortran.

Doherty *et al.* [17] apresentaram a simulação de um reator de leito fluidizado circulante usando o simulador Aspen PlusTM e implementando a minimização da energia livre de Gibbs. O modelo separa as etapas que ocorrem durante a gaseificação como secagem, pirólise, oxidação e redução.

Ramzan *et al.* [55] simularam um gaseificador usando Aspen PlusTM. A simulação foi dividida em três etapas: a primeira separa o conteúdo de umidade da biomassa, a segunda decompõe a biomassa em seus principais elementos e na terceira reações de gaseificação foram modeladas usando a minimização da energia livre de Gibbs.

Mansaray *et al.* [56] usaram o simulador Aspen PlusTM para simular a gaseificação de arroz, com base em balanços de massa, energia e relações de equilíbrio químico.

Sreejith *et al.* [57] desenvolveram um modelo de equilíbrio com base na minimização da energia livre de Gibbs para a gaseificação de madeira com vapor usando o simulador de processos Aspen PlusTM.

Diferentes simulações apresentadas na literatura usando o simulador comercial Aspen PlusTM consideraram a limpeza do gás de gaseificação simplesmente como os ciclones para separar os sólidos e a condensação para a separação dos líquidos como alcatrão e água [6, 17, 54, 58-63]. Outras simulações consideram a reforma do alcatrão usando componentes modelos, seja tolueno, benzeno, naftaleno e carbono [62, 64, 65].

2.6 Fermentação do Gás de Síntese

O gás de síntese é um elemento importante na produção de combustíveis e produtos químicos. Processos catalíticos podem ser usados para converter gás de síntese em uma variedade de combustíveis e/ou produtos químicos, tais como butanol, metanol, formaldeído, ácido acético e etanol [66].

A conversão de gás de síntese derivado de biomassa em biocombustíveis através de catálise microbiana (tais como *Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium autoethanogenum*, *Acetobacterium woodii*, *Clostridium carboxidivorans* e *Peptostreptococcus*) ganhou, recentemente, considerável atenção como uma alternativa promissora para a produção de biocombustíveis [28].

Ao contrário da hidrólise, as tecnologias de gaseificação podem converter todos os componentes da biomassa (hemicelulose, celulose, lignina e extrativos) em gás de síntese, que pode ser potencialmente fermentado por bactérias [67]. Segundo Munasinghe e Khanal [28], as vias termoquímicas para transformar a biomassa envolvem a gaseificação da biomassa em gás de síntese e, em seguida, a conversão do gás de síntese para combustíveis usando processos catalíticos de Fischer-Tropsch (FT) ou também, utilizando catalisadores microbianos, sendo neste caso conhecida como fermentação do gás de síntese.

Atualmente, são conhecidos microrganismos capazes de fermentar gás de síntese em etanol e outros bioprodutos, os quais são predominantemente mesófilos e em menor quantidade termofílicos (Tabela 2.4). Os microrganismos mesofílicos são aqueles que crescem entre 10 °C a 45 °C e tem temperatura ótima de crescimento entre 15 °C a 40 °C e os microrganismos termofílicos são definidos como aqueles que apresentam temperatura ótima de crescimento entre 40°C e 80°C [68, 69] (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 Microrganismos anaeróbios usados para produzir etanol e outros bioprodutos a partir do gás de síntese

Espécies	T _{opt} (°C)	pH _{opt}	Produtos	Referência
bactérias mesófilas				
<i>Clostridium autoethanogenum</i>	37	5,8-6,0	Ácido acético, etanol	[70]
<i>Clostridium ljungdahli</i>	37	6,0	Ácido acético, etanol	[71]
<i>Clostridium carboxidivorans</i>	38	6,2	Ácido acético, etanol, butanol, butirato	[72]
<i>Oxobacter pfennigii</i>	36-38	7,3	Ácido acético, n-butirato	[73]
<i>Peptostreptococcus productus</i>	37	7,0	Ácido acético	[74]
<i>Acetobacterium woodii</i>	30	6,8	Ácido acético	[75, 76]
<i>Eubacterium limosum</i>	38-39	7,0-7,2	Ácido acético	[76, 77]
<i>Butyribacterium methylotrophicum</i>	37	6,0	Ácido acético, etanol, butirato, butanol	[75, 78, 79]
<i>Butyribacterium methylotrophicum</i>	37	5,8-6,0	Acetato, butirato, lactato, piruvato	[78]
microrganismos termofílicos				
<i>Carboxydocella sporoproducens</i>	60	6,8	H ₂	[80]
<i>Clostridium thermocellum</i>	60	7,5-6,0	Ácido acético	[81]
<i>Desulfotomaculum thermobenzoicum subsp. Thermosyntrophicum</i>	55	7,0	Ácido acético, H ₂ S	[82]
<i>Moorella thermoacetica</i> (<i>Clostridium thermoaceticum</i>)	55	6,5-6,8	Ácido acético	[83]
<i>Moorella thermoautotrophica</i>	58	6,1	Ácido acético	[84]

Fonte: Henstra *et al.* [85], Munasinghe e Khanal [28]

Bactérias anaeróbias como *Clostridium ljungdahli*, *Clostridium autoethanogenum* e *Clostridium carboxidivorans*, têm se mostrado adequadas para converter CO, CO₂ e H₂ em etanol e ácido acético [85-93], como apresentado na Tabela 2.4.

INEOS Bio [94], Coskata [95] e LanzaTech [96] são três empresas que exploram a comercialização da fermentação do gás de síntese para a produção de combustíveis líquidos [97]. Nestas empresas, a fermentação do gás de síntese a etanol por *Clostridium ljungdahlii* (INEOS Bio), *C. carboxidivorans* (Coscata) e *C. autoethanogenum* (LanzaTech) foi desenvolvida em

plantas pilotos que combinam biomassa, gaseificação, fermentação do gás de síntese e destilação [69, 85, 97].

Segundo Rajagopalan *et al.* [67], a estequiometria geral para a formação de etanol a partir de CO, CO₂ e H₂ é dada por:



Tendo o CO como a única fonte de carbono, um terço do carbono presente na molécula de CO pode ser teoricamente convertido em etanol (Equação 2.20). Para uma mistura equimolar de H₂ e CO, dois terços do carbono presente na molécula de CO pode ser, teoricamente, convertido em etanol, como mostrado na Equação 2.22 (formada pelas Equações 2.20 e 2.21).



Portanto, a produção teórica de etanol a partir de CO dependerá da composição do gás de síntese.

Na Figura 2.6 é apresentada uma descrição geral do processo de produção de gás de síntese e posterior produção de etanol.

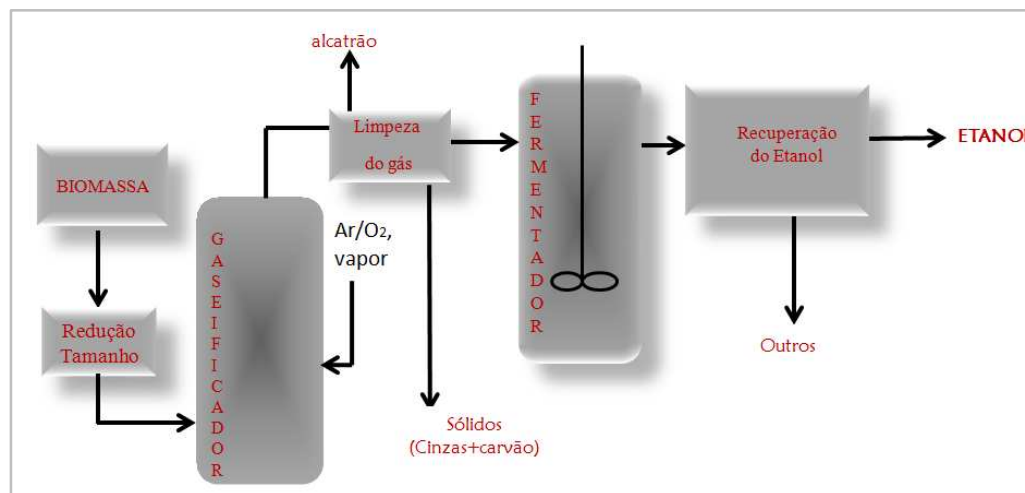


Figura 2.6 Produção de etanol a partir de gás de síntese via gaseificação e fermentação

Na Tabela 2.5, são apresentados alguns dos trabalhos encontrados na literatura com diferentes condições experimentais e rendimentos, obtidos na fermentação do gás de síntese para a produção de etanol e ácido acético.

Tabela 2.5 Resultados experimentais da fermentação do gás de síntese para a produção de etanol e ácido acético usando a bactéria *Clostridium ljungdahlii*

Tipo de reação	Alimentação	pH	T (°C)	Células ^a	X %	Máxima produção	Ref.
CSTR ^b , 13,5 L, (560h), 300-500 rpm	CO:55 %/H ₂ :20 %/CO ₂ :10 %/Ar:15 %	4,5	36	0,4	-	1,5g EtOH/L; 3,5 g HAc/L	[91]
CSTR ^c , 13,5 L, (560 h) 300-500 rpm	CO:55 %/H ₂ :20 %/CO ₂ :10 %/Ar:15 %	4,5	36	1,5	-	23 g EtOH /L; 3,0 g HAc /L	[91]
CSTR ^c , com reciclo, 1 L, (560 h), 450 rpm	CO:55 %/H ₂ :20 %/CO ₂ :10 %/Ar:15 % F _G =30 mL/min, F _M =12 mL/h	4,5	36	4,0	X _{CO} =90 X _{H₂} =70	48 g EtOH /L; 3 g HAc /L 21 mol EtOH mol ⁻¹ HAc	[91]
CSTR ^b , 2L, 720 h, 500 rpm	CO:55 %/H ₂ :20 %/CO ₂ :10 %/Ar:15 %, F _G =14 mL/min, F _M =0,55 mL/min	4,0	37	2,34	X _{CO} =98 X _{H₂} =100	6,5 g EtOH /L; 5,43 g HAc /L 1,53 mol EtOH mol ⁻¹ HAc	[93]
CSTR ^b , 2L, 105 dias, 400 rpm	CO:55 %/H ₂ :20 %/CO ₂ :10 %/Ar:15 %, F _G = 14 mL/min, F _M =0,55 mL/min	4,5	37	1,1	X _{CO} =90	0,072 g EtOH /mmol CO 0,067 g HAc /mmol CO	[86]
CSTR ^b , 2L, 105 dias, 500 rpm	CO:70 %/H ₂ :15 % /Ar:15 %, F _G =14 mL/min, F _M =0,55 mL/min	4,5	37	2,1	X _{CO} =96	C EtOH =4,4; CHAc =4,5 1,26 (mol EtOH / mol HAc)	[86]
CSTR ^b , 2L, 105 dias, 400 rpm	CO puro, F _G = 14 mL/min, F _M =0,55 mL/min	4,5	37	1,92	X _{CO} =80	0,114 g EtOH /mmol CO 0,11 g HAc /mmol CO	[86]
Batch, 130 rpm	CO:65 %/H ₂ :24 %/CO ₂ :11 %	4,5	37		X _{CO} =80 X _{H₂} =80	0,113 mol [EtOH + HAc]/g CO 0,533 mol [EtOH + HAc]/g H ₂	[92]

^a Células (g L⁻¹), ^bATCC 1754 PETC Medium, ^c Meio de cultura baseado em *E. Coli*

F_M: Fluxo do meio, F_G: Fluxo do gás de síntese, Eth: Etanol, HAc: Ácido acético, X: conversão

2.6.1 Composição e Condições para a Fermentação do Gás de Síntese

Na maioria dos trabalhos reportados na literatura, o gás de síntese usado na fermentação é um gás sintético composto, principalmente, por H_2 , CO, CO_2 e N_2 e preparado como uma mistura de gases ou como gases puros, não considerando, portanto, a presença de componentes adicionais ou contaminantes que, geralmente, podem estar presentes no gás de síntese, como metano, traços de NO, H_2S , hidrocarbonetos leves e alcatrão. No entanto, no trabalho realizado por Ahmed e Lewis [98], a presença de componentes tóxicos no gás de síntese foi considerada. Os autores avaliaram o efeito do NO na fermentação do gás de síntese, mostrando que o mesmo inibe a hidrogenase do *C. carboxidivorans* e afeta o crescimento celular, mas também, provoca um aumento na produção do etanol. De acordo com o estudo realizado, foi estimado que uma concentração de NO < 40 ppm pode ser tolerada pelas células na fermentação do gás de síntese, sem comprometer a atividade hidrogenase, o crescimento celular e distribuição de produtos. O NO presente no gás de síntese é produzido, principalmente, durante o processo de combustão devido à presença de N_2 na biomassa ou pelo agente gaseificante quando o ar é usado.

Ahmed *et al.* [88] estudaram os efeitos de impurezas como alcatrão e NO e concluíram que a inatividade celular e a redistribuição dos produtos são, provavelmente, causados pelo alcatrão (benzeno-327 $\mu g/mL$, tolueno-117 $\mu g/mL$, etilbenzeno-131 $\mu g/mL$ e p-xileno-92 $\mu g/mL$) arrastado no gás de síntese. No entanto, os estudos mostraram uma adaptação à presença de alcatrão depois de uma exposição prolongada. Já a presença de NO (150 ppm) inibiu a atividade da enzima hidrogenase. Neste mesmo estudo, os autores comprovaram que a utilização de um filtro de 0,025 milímetros na corrente de entrada do gás de síntese é aconselhável para remover as partículas maiores do que 0,025 milímetros, reduzindo assim, os efeitos do alcatrão na fermentação.

Xu *et al.* [99] estudaram os efeitos das impurezas geradas durante a produção de gás de síntese e seu potencial no meio de fermentação associada à toxicidade celular, inibição celular e distribuição dos produtos. Neste estudo, foi concluído que a amônia (NH_3) presente no gás de síntese como impureza é mais provável de se acumular no meio, devido ao fato que a amônia é altamente solúvel em água, podendo formar o íon (NH_4^+) em solução. Desta forma, o impacto da presença de amônia na fermentação do gás de síntese pode ser grande uma vez que os íons de amônio podem se acumular ao longo do tempo para atingir limites de solubilidade de amônia.

Klasson *et al.* [100] estudaram o efeito da presença de H₂S no gás de síntese em relação ao crescimento celular e absorção de CO quando usado *C. ljungdahlii*. Os autores concluíram que a presença de H₂S não representa uma ameaça para o crescimento celular e para a absorção de CO em concentrações de 2,7 % (v/v). No entanto, para concentrações de 5,2 % (v/v) foram encontradas pequenas reduções no crescimento celular e pequenos retardos na absorção de CO, porém o efeito de elevadas concentrações de H₂S sobre o crescimento celular e a absorção de CO não foi considerada significativa.

A avaliação das impurezas no gás de síntese é de vital importância para ajudar a determinar o grau de limpeza do mesmo e as condições que serão mais favoráveis para essa limpeza, considerando o seu uso posterior na fermentação. Evidentemente, o conteúdo de impurezas está associado à matéria-prima usada, às condições de operação, ao tipo do gaseificador e ao agente de gaseificação, contudo, as técnicas de limpeza devem estar relacionadas com a qualidade de gás de síntese que se deseja produzir.

2.7 Conclusões

Neste capítulo, foi apresentada uma revisão da literatura sobre o processo de produção de gás de síntese através da gaseificação da biomassa, assim como, a produção de etanol a partir da fermentação do gás de síntese. Os tipos de gaseificadores como leito fixo e leito fluidizado foram abordados a fim de se aportar as vantagens dos mesmos durante o processo de produção do gás de síntese. Impurezas normalmente encontradas no gás de síntese e provenientes do gaseificador, como alcatrão, carvão e cinzas foram discutidas, assim como seus métodos de separação. A tolerância às possíveis impurezas presentes no gás de síntese, usado para uma posterior fermentação, também foi ressaltada. Esta revisão bibliográfica permitiu um melhor entendimento do processo de produção e fermentação do gás de síntese, e foi de fundamental importância para que se pudesse atingir os objetivos propostos neste trabalho.

2.8 Referências Bibliográficas

1. SUOPAJÄRVI, H., PONGRÁCZ, E.FABRITIUS, T. The potential of using biomass-based reducing agents in the blast furnace: A review of thermochemical conversion technologies and assessments related to sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, n. 0, p. 511-528, 2013.

2. BATIDZIRAI, B., MIGNOT, A. P. R., SCHAKEL, W. B., JUNGINGER, H. M.FAAIJ, A. P. C. Biomass torrefaction technology: Techno-economic status and future prospects. **Energy**, v. 62, n. 0, p. 196-214, 2013.
3. PATEL, B., GAMI, B.BHIMANI, H. Improved fuel characteristics of cotton stalk, prosopis and sugarcane bagasse through torrefaction. **Energy for Sustainable Development**, v. 15, n. 4, p. 372-375, 2011.
4. LEVENDIS, Y. A., JOSHI, K., KHATAMI, R.SAROFIM, A. F. Combustion behavior in air of single particles from three different coal ranks and from sugarcane bagasse. **Combustion and Flame**, v. 158, n. 3, p. 452-465, 2011.
5. LORA, E. E. S., ANDRADE, R. V., ÁNGEL, J. D. M., LEITE, M. A. H., ROCHA, M. H., SALES, C. A. V. B. d., MENDOZA, M. A. G.CORAL, D. d. S. O., Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis, in **Biocombustíveis**.
6. FIGUEROA, J. E. J., ARDILA, Y. C., LUNELLI, B. H., MACIEL FILHO, R.WOLF MACIEL, M. R., Evaluation of pyrolysis and steam gasification processes of sugarcane bagasse in a fixed bed reactor, in **AIDIC Conference Series**. 2013.
7. RODRIGUES, R., SECCHI, A. R., MARCILIO, N. R.GODINHO, M., Simulação de um reator em leito fixo para incineração de resíduos da indústria coureiro-calçadista, in *Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química*. 2006: Porto Alegre.
8. HUGO, T. J. **Pyrolysis of sugarcane bagasse**. 2010. (Master). Department of Process Engineering, University of Stellenbosch Stellenbosch.
9. TSAI, W. T., LEE, M. K.CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, n. 1-2, p. 230-237, 2006.
10. BRIDGWATER, T. Towards the Bio-Refinery Fast Pyrolysis of Biomass. **Renewable Energy World**, v. 4, n. 1, p. 66-68,71-83, 2001.
11. BARMAN, N. S., GHOSH, S.DE, S. Gasification of biomass in a fixed bed downdraft gasifier – A realistic model including tar. **Bioresource Technology**, v. 107, n. 0, p. 505-511, 2012.
12. BALAT, M., BALAT, M., KİRTAY, E.BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 12, p. 3158-3168, 2009.
13. GAO, N., LI, A., QUAN, C.GAO, F. Hydrogen-rich gas production from biomass steam gasification in an updraft fixed-bed gasifier combined with a porous ceramic reformer. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 20, p. 5430-5438, 2008.
14. GUALDRÓN MENDOZA, M. A. **Projeto e avaliação computacional do desempenho de um gaseificador de leito fluidizado circulante para obtenção de gás de síntese a partir de bagaço de cana de açúcar**. 2009. (Mestrado). Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá.
15. GÓMEZ, E. O. **Projeto, Construção e Avaliação Preliminar de um Reator de Leito Fluidizado para Gaseificação de Bagaço de Cana-de-Açúcar**. 1996. (Mestrado). Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
16. SCHUSTER, G., LÖFFLER, G., WEIGL, K.HOFBAUER, H. Biomass steam gasification – an extensive parametric modeling study. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 1, p. 71-79, 2001.
17. DOHERTY, W., REYNOLDS, A.KENNEDY, D. The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN Plus simulation. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 9, p. 1158-1167, 2009.

18. GÓMEZ-BAREA, A. LECKNER, B. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 4, p. 444-509, 2010.
19. MANIATIS, K., Progress in Biomass Gasification: An Overview, in **Progress in Thermochemical Biomass Conversion**. 2008, Blackwell Science Ltd. p. 1-31.
20. OLIVIERA, d. P. A. G. **Predição do desempenho de gasificadores de biomassa utilizando equilíbrio químico**. 2007. Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, Brasil.
21. SPEIGHT, J. **Gasification of Unconventional Feedstocks**. 1. ISBN 9780128000892.
22. ZAINAL, Z. A., RIFAU, A., QUADIR, G. A. SEETHARAMU, K. N. Experimental investigation of a downdraft biomass gasifier. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, n. 4, p. 283-289, 2002.
23. BLASI, C. D. Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 15, p. 2931-2944, 2000.
24. LI, X. T., GRACE, J. R., LIM, C. J., WATKINSON, A. P., CHEN, H. P. KIM, J. R. Biomass gasification in a circulating fluidized bed. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 2, p. 171-193, 2004.
25. BRIDGWATER, A. V. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. **Fuel**, v. 74, n. 5, p. 631-653, 1995.
26. DATAR, R. P., SHENKMAN, R. M., CATENI, B. G., HUHNEKE, R. L. LEWIS, R. S. Fermentation of biomass-generated producer gas to ethanol. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 86, n. 5, p. 587-594, 2004.
27. SUBRAMANI, V. GANGWAL, S. K. A Review of Recent Literature to Search for an Efficient Catalytic Process for the Conversion of Syngas to Ethanol. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 2, p. 814-839, 2008.
28. MUNASINGHE, P. C. KHANAL, S. K. Biomass-derived syngas fermentation into biofuels: Opportunities and challenges. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 5013-5022, 2010.
29. VAN DER DRIFT, A., VAN DOORN, J. VERMEULEN, J. W. Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasification. **Biomass and Bioenergy**, v. 20, n. 1, p. 45-56, 2001.
30. PRÖLL, T., SIEFERT, I. G., FRIEDL, A. HOFBAUER, H. Removal of NH₃ from Biomass Gasification Producer Gas by Water Condensing in an Organic Solvent Scrubber. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 5, p. 1576-1584, 2005.
31. JORDAN, C. A. AKAY, G. Occurrence, composition and dew point of tars produced during gasification of fuel cane bagasse in a downdraft gasifier. **Biomass and Bioenergy**, v. 42, n. 0, p. 51-58, 2012.
32. JORDAN, C. A. AKAY, G. Effect of CaO on tar production and dew point depression during gasification of fuel cane bagasse in a novel downdraft gasifier. **Fuel Processing Technology**, v. 106, n. 0, p. 654-660, 2013.
33. CORELLA, J., TOLEDO, J. M. MOLINA, G. Calculation of the conditions to get less than 2 g tar/mn³ in a fluidized bed biomass gasifier. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 9, p. 841-846, 2006.
34. ZHOU, J., MASUTANI, S. M., ISHIMURA, D. M., TURN, S. Q. KINOSHITA, C. M. Release of Fuel-Bound Nitrogen during Biomass Gasification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 3, p. 626-634, 2000.
35. KAZANC, F., KHATAMI, R., MANOEL CRNKOVIC, P. LEVENDIS, Y. A. Emissions of NO_x and SO₂ from Coals of Various Ranks, Bagasse, and Coal-Bagasse Blends Burning in O₂/N₂ and O₂/CO₂ Environments. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 7, p. 2850-2861, 2011.

36. VILLOT, A., GONTHIER, Y., GONZE, E., BERNIS, A., RAVEL, S., GRATEAU, M.GUILLAUDEAU, J. Separation of particles from syngas at high-temperatures with an electrostatic precipitator. **Separation and Purification Technology**, v. 92, n. 0, p. 181-190, 2012.
37. CORTÉS, C. GIL, A. Modeling the gas and particle flow inside cyclone separators. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, n. 5, p. 409-452, 2007.
38. FIGUEROA, J. E. J., ARDILA, Y. C., FILHO, R. M.MACIEL, M. R. W. Fluidized bed reactor for gasification of sugarcane bagasse: Distribution of syngas, bio-tar and char. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 229-234, 2014.
39. FAAIJ, A., VAN REE, R., WALDHEIM, L., OLSSON, E., OUDHUIS, A., VAN WIJK, A., DAEY-OUWENS, C.TURKENBURG, W. Gasification of biomass wastes and residues for electricity production. **Biomass and Bioenergy**, v. 12, n. 6, p. 387-407, 1997.
40. HASLER, P. NUSSBAUMER, T. Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification. **Biomass and Bioenergy**, v. 16, n. 6, p. 385-395, 1999.
41. NEMANOVA, V., NORDGREEN, T., ENGVALL, K.SJÖSTRÖM, K. Biomass gasification in an atmospheric fluidised bed: Tar reduction with experimental iron-based granules from Höganäs AB, Sweden. **Catalysis Today**, v. 176, n. 1, p. 253-257, 2011.
42. DEVI, L., PTASINSKI, K. J.JANSSEN, F. J. J. G. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. **Biomass and Bioenergy**, v. 24, n. 2, p. 125-140, 2003.
43. LISÝ, M., BALÁS, M., MOSKALÍK, J.STELCL, O. Biomass Gasification — Primary Methods for Eliminating Tar. **Acta Polytechnica**, v. 52, n. 3, p. 66-70, 2012.
44. DELGADO, J., AZNAR, M. P.CORELLA, J. Calcined Dolomite, Magnesite, and Calcite for Cleaning Hot Gas from a Fluidized Bed Biomass Gasifier with Steam: Life and Usefulness. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 10, p. 3637-3643, 1996.
45. DEVI, L., CRAJE, M., THÜNE, P., PTASINSKI, K. J.JANSSEN, F. J. J. G. Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: Catalyst characterization. **Applied Catalysis A: General**, v. 294, n. 1, p. 68-79, 2005.
46. BAIN, R. L., DAYTON, D. C., CARPENTER, D. L., CZERNIK, S. R., FEIK, C. J., FRENCH, R. J., MAGRINI-BAIR, K. A.PHILLIPS, S. D. Evaluation of Catalyst Deactivation during Catalytic Steam Reforming of Biomass-Derived Syngas. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 21, p. 7945-7956, 2005.
47. CORELLA, J., AZNAR, M.-P., GIL, J.CABALLERO, M. A. Biomass Gasification in Fluidized Bed: Where To Locate the Dolomite To Improve Gasification? **Energy & Fuels**, v. 13, n. 6, p. 1122-1127, 1999.
48. SARIÖĞLAN, A. Tar removal on dolomite and steam reforming catalyst: Benzene, toluene and xylene reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 10, p. 8133–8142, 2012.
49. QIN, Y.-H., FENG, J.LI, W.-Y. Formation of tar and its characterization during air–steam gasification of sawdust in a fluidized bed reactor. **Fuel**, v. 89, n. 7, p. 1344-1347, 2010.
50. COLL, R., SALVADÓ, J., FARRIOL, X.MONTANÉ, D. Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation. **Fuel Processing Technology**, v. 74, n. 1, p. 19-31, 2001.
51. ZHAO, B., ZHANG, X., CHEN, L., QU, R., MENG, G., YI, X.SUN, L. Steam reforming of toluene as model compound of biomass pyrolysis tar for hydrogen. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 1, p. 140-144, 2010.

52. LI, X., GRACE, J. R., WATKINSON, A. P., LIM, C. J. ERGÜDENLER, A. Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier. **Fuel**, v. 80, n. 2, p. 195-207, 2001.
53. ALIPOUR MOGHADAM, R., YUSUP, S., AZLINA, W., NEHZATI, S. TAVASOLI, A. Investigation on syngas production via biomass conversion through the integration of pyrolysis and air-steam gasification processes. **Energy Conversion and Management**, v. 87, n. 0, p. 670-675, 2014.
54. NIKOO, M. B. MAHINPEY, N. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 12, p. 1245-1254, 2008.
55. RAMZAN, N., ASHRAF, A., NAVEED, S. MALIK, A. Simulation of hybrid biomass gasification using Aspen plus: A comparative performance analysis for food, municipal solid and poultry waste. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3962-3969, 2011.
56. MANSARAY, K. G., AL-TAWEEL, A. M., E., G. A., HAMDULLAHPUR, F. UGURSAL, V. I. Mathematical Modeling of a Fluidized Bed Rice Husk Gasifier: Part I-Model Development. **Energy Sources**, v. 22, n. 1, p. 83-98, 2000.
57. SREEJITH, C. C., MURALEEDHARAN, C. ARUN, P. Performance prediction of steam gasification of wood using an ASPEN PLUS thermodynamic equilibrium model. **International Journal of Sustainable Energy**, v. 33, n. 2, p. 416-434, 2013.
58. DOHERTY, W., REYNOLDS, A. KENNEDY, D. Computer simulation of a biomass gasification-solid oxide fuel cell power system using Aspen Plus. **Energy**, v. 35, n. 12, p. 4545-4555, 2009.
59. ARDILA, Y. C., FIGUEROA, J. E. J., LUNELLI, B. H., FILHO, R. M. MACIEL, M. R. W. Simulation of ethanol production via fermentation of the synthesis gas using aspen plus™. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 637-642, 2014.
60. ARDILA, Y. C., FIGUEROA, J. E. J., LUNELLI, B. H., FILHO, R. M. MACIEL, M. R. W., Syngas production from sugar cane bagasse in a circulating fluidized bed gasifier using Aspen Plus™: Modelling and Simulation, in *Computer Aided Chemical Engineering*. 2012. p. 1093-1097.
61. MICHAÏLOS, S. ZABANIOTOU, A. Simulation of olive kernel gasification in a bubbling fluidized bed pilot scale reactor. **Journal of Sustainable Bioenergy Systems**, v. 2, n. 4, p. 145-159, 2012.
62. GOPAUL, S. G., DUTTA, A. CLEMMER, R. Chemical looping gasification for hydrogen production: A comparison of two unique processes simulated using ASPEN Plus. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 11, p. 5804-5817, 2014.
63. KUO, P.-C., WU, W. CHEN, W.-H. Gasification performances of raw and torrefied biomass in a downdraft fixed bed gasifier using thermodynamic analysis. **Fuel**, v. 117, Part B, n. 0, p. 1231-1241, 2014.
64. NILSSON, S., GÓMEZ-BAREA, A., FUENTES-CANO, D. OLLERO, P. Gasification of biomass and waste in a staged fluidized bed gasifier: Modeling and comparison with one-stage units. **Fuel**, v. 97, n. 0, p. 730-740, 2012.
65. VIVANPATARAKIJ, S. ASSABUMRUNGRAT, S. Thermodynamic analysis of combined unit of biomass gasifier and tar steam reformer for hydrogen production and tar removal. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 10, p. 3930-3936, 2013.
66. SPATH, P. L. DAYTON, D. C., Preliminary Screening—Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas. 2003, National Renewable Energy Laboratory Golden. p. 142.
67. RAJAGOPALAN, S., DATAR, R. LEWIS, R. Formation of ethanol from carbon monoxide via a new microbial catalyst. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, n. 6, p. 487-493, 2002.

68. NEVES, K. C. S., PORTO, A. L. F. TEIXEIRA, M. F. S. Seleção de leveduras da Região Amazônica para produção de protease extracelular. **Acta Amazonica**, v. 36, p. 299-306, 2006.
69. VIEILLE, C. ZEIKUS, G. J. Hyperthermophilic Enzymes: Sources, Uses, and Molecular Mechanisms for Thermostability. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 65, n. 1, p. 1-43, 2001.
70. ABRINI, J., NAVEAU, H. NYNS, E.-J. Clostridium autoethanogenum, sp. nov., an anaerobic bacterium that produces ethanol from carbon monoxide. **Archives of Microbiology**, v. 161, n. 4, p. 345-351, 1994.
71. TANNER, R. S., MILLER, L. M. YANG, D. Clostridium ljungdahlii sp. nov., an Acetogenic Species in Clostridial rRNA Homology Group I. **International Journal of Systematic Bacteriology**, v. 43, p. 232-236, 1993.
72. LIOU, J. S., BALKWILL, D. L., DRAKE, G. R. TANNER, R. S. Clostridium carboxidivorans sp. nov., a solvent-producing clostridium isolated from an agricultural settling lagoon, and reclassification of the acetogen Clostridium scatologenes strain SL1 as Clostridium drakei sp. nov. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v. 55, n. 5, p. 2085-2091, 2005.
73. KRUMHOLZ, L. R. BRYANT, M. P. Clostridium pfennigii sp. nov. uses Methoxyl Groups of Monobenzenoids and Produces Butyrate. v. 35, n. 4, p. 454-456, 1985. DOI: 10.1099/00207713-35-4-454.
74. LOROWITZ, W. H. BRYANT, M. P. Peptostreptococcus productus Strain That Grows Rapidly with CO as the Energy Source. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 47, n. 5, p. 961-964, 84.
75. GRETHLEIN, A. J., WORDEN, R. M., JAIN, M. K. DATTA, R. Evidence for production of n-butanol from carbon monoxide by Butyribacterium methylotrophicum. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 72, n. 1, p. 58-60, 1991.
76. GENTHNER, B. R. S. BRYANT, M. P. Additional characteristics of one-carbon-compound utilization by Eubacterium limosum and Acetobacterium woodii. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 53, p. 471-476, 1987.
77. GENTHNER, B. R. S. BRYANT, M. P. Growth of Eubacterium limosum with Carbon Monoxide as the Energy Source. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 43, n. 1, p. 70-74, 1982.
78. SHEN, G. J., SHIEH, J. S., GRETHLEIN, A. J., JAIN, M. K. ZEIKUS, J. G. Biochemical basis for carbon monoxide tolerance and butanol production by Butyribacterium methylotrophicum. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 51, n. 6, p. 827-832, 1999.
79. LYND, L., KERBY, R. ZEIKUS, J. G. Carbon monoxide metabolism of the methylotrophic acidogen Butyribacterium methylotrophicum. **Journal of Bacteriology**, v. 149, p. 255-263, 1982.
80. SLEPOVA, T., SOKOLOVA, T., LYSENKO, A., TOUROVA, T., KOLGANOVA, T., KAMZOLKINA, O., KARPOV, G. BONCH-OSMOLOVSKAYA, E. Carboxydocella sporoproducens sp. nov., a novel anaerobic CO-utilizing/H₂-producing thermophilic bacterium from a Kamchatka hot spring. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v. 56 n. 4, p. 797-800, 2006.
81. FLORENZANO, G., POULAIN, M. GOMA, G. A study of acetate production from cellulose using Clostridium thermocellum. **Biomass**, v. 4, n. 4, p. 295-303, 1984.
82. PARSHINA, S. N., SIPMA, J., NAKASHIMADA, Y., HENSTRA, A. M., SMIDT, H., LYSENKO, A. M., LENS, P. N. L., LETTINGA, G. STAMS, A. J. M. Desulfotomaculum Carboxydivorans sp. nov., a Novel Sulfate-Reducing Bacterium Capable of Growth at 100% CO. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v. 55, n. 5, p. 2159-2165, 2005.

83. DANIEL, S., HSU, T., DEAN, S.H.L., D. Characterization of the H₂- and CO-dependent chemolithotrophic potentials of the acetogens *Clostridium thermoaceticum* and *Acetogenium kivui*. **Journal of Bacteriology**, v. 172, n. 8, p. 4464-4471, 1990.
84. SAVAGE, M. D., WU, Z. G., DANIEL, S. L., LUNDIE, L. L. J.DRAKE, H. L. Carbon monoxide-dependent chemolithotrophic growth of *Clostridium thermoautotrophicum*. **Applied Environmental Microbiology**, v. 53, n. 8, p. 1902-1906, 1987.
85. HENSTRA, A. M., SIPMA, J., RINZEMA, A.STAMS, A. J. M. Microbiology of synthesis gas fermentation for biofuel production. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 18, n. 3, p. 200-206, 2007.
86. YOUNESI, H., NAJAFPOUR, G.MOHAMED, A. R. Liquid Fuel Production from Synthesis Gas via Fermentation Process in a Continuous Tank Bioreactor (CSTBR) Using *Clostridium ljungdahlii*. **Iranian Journal of Biotechnology**, v. 4, n. 1, p. 45-53, 2006.
87. YOUNESI, H., NAJAFPOUR, G.MOHAMED, A. R. Ethanol and acetate production from synthesis gas via fermentation processes using anaerobic bacterium, *Clostridium ljungdahlii*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 27, n. 2, p. 110-119, 2005.
88. AHMED, A., CATENI, B. G., HUHNKE, R. L.LEWIS, R. S. Effects of biomass-generated producer gas constituents on cell growth, product distribution and hydrogenase activity of *Clostridium carboxidivorans* P7T. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 7, p. 665-672, 2006.
89. MOHAMMADI, M., NAJAFPOUR, G. D., YOUNESI, H., LAHIJANI, P., UZIR, M. H.MOHAMED, A. R. Bioconversion of synthesis gas to second generation biofuels: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4255-4273, 2011.
90. KÖPKE, M., HELD, C., HUJER, S., LIESEGANG, H., WIEZER, A., WOLLHERR, A., EHRENREICH, A., LIEBL, W., GOTTSCHALK, G.DÜRRE, P. *Clostridium ljungdahlii* represents a microbial production platform based on syngas. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 2010.
91. PHILLIPS, J., KLASSON, K. T., CLAUSEN, E.GADDY, E. Biological production of ethanol from coal synthesis gas. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 39-40, n. 1, p. 559-571, 1993.
92. PHILLIPS, J., CLAUSEN, E.GADDY, E. Synthesis gas as substrate for the biological production of fuels and chemicals. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 45-46, n. 1, p. 145-157, 1994.
93. MOHAMMADI, M., YOUNESI, H., NAJAFPOUR, G.MOHAMED, A. R. Sustainable ethanol fermentation from synthesis gas by *Clostridium ljungdahlii* in a continuous stirred tank bioreactor. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 87, n. 6, p. 837-843, 2012.
94. <http://www.ineos.com/businesses/ineos-bio/>
95. <http://www.coskata.com>
96. <http://www.lanzatech.com>
97. DANIELL, J., KÖPKE, M.SIMPSON, S. Commercial Biomass Syngas Fermentation. **Energies**, v. 5, n. 12, p. 5372-5417, 2012.
98. AHMED, A. LEWIS, R. S. Fermentation of biomass-generated synthesis gas: Effects of nitric oxide. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 97, n. 5, p. 1080-1086, 2007.
99. XU, D., TREE, D. R.LEWIS, R. S. The effects of syngas impurities on syngas fermentation to liquid fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 2690-2696, 2011.
100. KLASSON, K. T., ACKERSON, M. D., CLAUSEN, E. C.GADDY, J. L. Biological conversion of coal and coal-derived synthesis gas. **Fuel**, v. 72, n. 12, p. 1673-1678, 1993.

Capítulo 3. Modelos Matemáticos para a Predição do Poder Calorífico e Análise Elementar da Biomassa

O poder calorífico superior (PCS) e a composição elementar (C - carbono, H - hidrogênio, O - oxigênio e N - nitrogênio) são propriedades importantes da biomassa e são necessárias para o desenvolvimento de simulações de processos de conversão térmica de biomassa. A determinação das duas propriedades, PCS e composição elementar, requer equipamentos especializados, que muitas vezes são caros, enquanto que a análise elementar (FC – carbono fixo, VM - material volátil, M – umidade e cinzas) requer equipamentos que são tipicamente encontrados em laboratórios analíticos, com custos significativamente menores. Levando este ponto em consideração, este capítulo apresenta uma correlação geral, baseada na análise imediata da biomassa, com a finalidade de calcular a composição elementar e duas novas correlações, baseadas na análise imediata e na análise elementar da biomassa e do carvão que são usadas para a predição do poder calorífico.

3.1 O Poder Calorífico Superior (PCS) e as Análises Elementar e Imediata como Bases das Simulações Não-Convencionais

A biomassa vem sendo muito usada em diferentes processos químicos, o que pode ser justificado, devido ao seu baixo custo, em alguns casos, disponibilidade e pelo seu potencial para reduzir as emissões de CO₂. O uso da biomassa em processos termoquímicos pode ser uma das opções para geração de energia elétrica, calor e/ou novos combustíveis. Os modelos e simulações de processos térmicos são baseados, principalmente, em caracterizações de biomassa ou carvão mediante análises elementares, análise de poder calorífico (PC, superior-S e inferior-I) e análise imediata [1-3]. A análise elementar e análise imediata são usadas para determinar as porcentagens de massa dos elementos químicos (C, H, O, N, S, Cl), cinzas, material volátil, umidade e carbono fixo [3-5]. O poder calorífico é a quantidade de energia liberada pela combustão completa de uma unidade de massa ou de volume de um combustível. O poder calorífico superior (PCS) é a energia

liberada pela combustão com a água dos produtos da combustão em estado líquido e o poder calorífico inferior (PCI) é a energia liberada pela combustão com a água (H_2O) dos produtos da combustão em estado vapor. O poder calorífico superior é um dos mais importantes parâmetros para o modelo, cálculo e simulações numéricas de processos térmicos de biomassa ou carvão, porque define o conteúdo de energia dos combustíveis [3, 6]. Geralmente, o poder calorífico da biomassa é medido experimentalmente mediante uma bomba calorimétrica [3, 4, 7, 8]. A utilização da bomba calorimétrica, embora seja relativamente simples e exata, pode não estar sempre acessível aos pesquisadores [3] de forma que um procedimento alternativo para se medir o poder calorífico é interessante. Geralmente, faz-se uso das análises elementares e imediatas para o cálculo do poder calorífico baseado em correlações disponíveis na literatura [3, 4, 9]. Porém, a análise elementar requer equipamentos dispendiosos e relativamente difíceis de serem operados. Por outro lado, a análise imediata pode ser obtida utilizando equipamentos encontrados normalmente na maioria dos laboratórios [7, 10] o que é uma vantagem competitiva importante. Muitas correlações têm sido propostas para estimar o PCS da biomassa com os dados da análise elementar [3-5, 9, 11-13] e dados da análise imediata [3-6, 8, 9]. São encontradas poucas correlações na literatura para determinar a análise elementar da biomassa baseada na análise imediata [10, 14]. Estas correlações são geralmente focadas em determinadas biomassas, que na maioria dos casos, são do mesmo país de origem.

Várias simulações desenvolvidas em Aspen PlusTM para processos termoquímicos usam um modelo próprio do simulador (HCOALGEN) que agrupa diferentes correlações para o cálculo da entalpia do carvão mineral ("*coal*"), e que é necessária para o desenvolvimento das simulações quando usados componentes não-convencionais (caracterização elementar e imediata[15-17]. Porém, várias simulações, quando biomassa é utilizada, também aplicam o mesmo modelo (HCOALGEN) para o cálculo da entalpia, sem modificações [18-22]. Isto pode levar à ocorrência de vários erros ou imprecisões, devido ao fato de que, normalmente, nas faixas de dados usados pelas correlações dentro do simulador os valores, por exemplo do PCS do carvão mineral, são geralmente baseados na análise elementar e imediata, cujos valores estão fora da faixa que normalmente representa estas análises para a biomassa, como pode ser verificado na Figura 3.1.

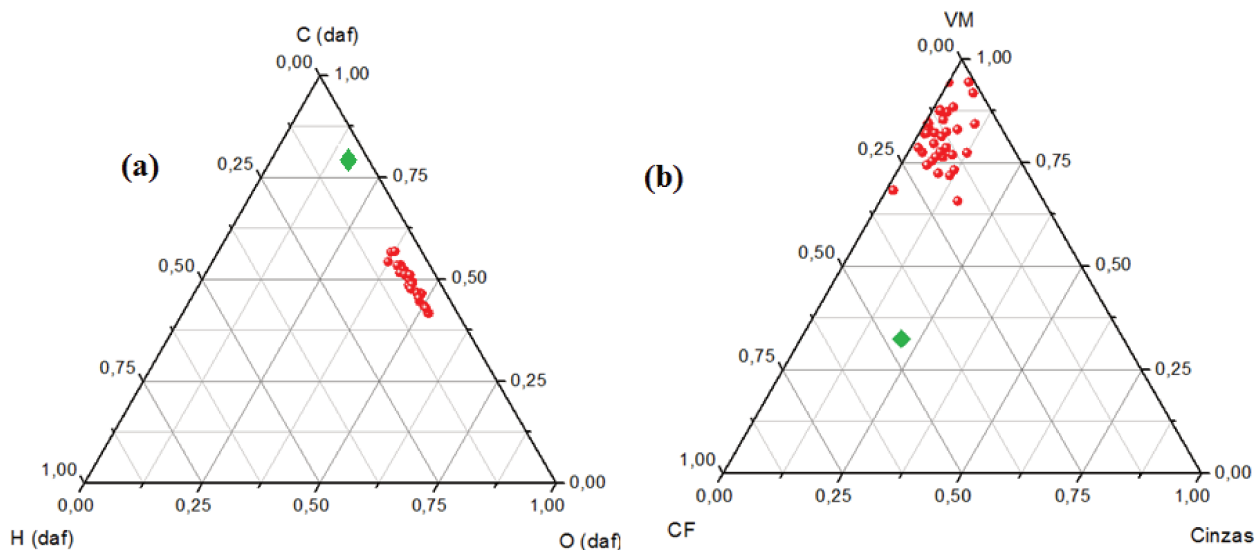


Figura 3.1 Diagrama ternário da relação: a) C, H e O livre de cinzas e umidade (análise elemental). b) material volátil (VM), carbono fixo (CF) e cinzas (análise imediata).

Biomassa (●), carvão (◆). Fonte: Autoria própria

Neste estudo, foram propostas correlações para o cálculo do poder calorífico e análise elemental de diferentes tipos de biomassas baseado nos dados disponíveis na literatura e considerando diferentes zonas geográficas. O principal objetivo deste capítulo é o desenvolvimento de novos modelos empíricos para a predição de PCS da biomassa/carvão por meio dos dados da análise imediata e elemental. O segundo objetivo deste capítulo está focado no desenvolvimento de modelos para o cálculo da composição elemental baseados em análise imediata e o terceiro objetivo, é comparar os modelos propostos neste estudo com os disponíveis na literatura a fim de demonstrar a sua efetividade.

3.2 Metodologia

Um banco de dados das análises imediata e elemental, assim como dados experimentais do PCS da biomassa e do carvão (proveniente do tratamento térmico da biomassa) obtidos de dados disponíveis na literatura foram usados para determinar as correlações de PCS. Para montagem do banco de dados (Tabela 3.1) da biomassa e carvão um levantamento bibliográfico foi realizado nesta Tese de Doutorado. Os dados coletados foram utilizados com a finalidade de incluir uma faixa de valores de conteúdo de cinzas, FC, VM, C, H, O e para fazer o cálculo de PCS. Os dados experimentais mostrados na Tabela 3.2 foram utilizados para validar a correlação de PCS. Com a

finalidade de obter as correlações de composição elementar, a base de dados mostrada nas Tabelas 3.1 e 3.2 refere-se a diferentes biomassas. A correlação para realizar o cálculo da composição elementar baseada na análise imediata foi validada utilizando dados experimentais reportados na literatura (Tabela 3.3). Para gerar correlações que utilizem uma ampla variedade de biomassa, foram coletados dados experimentais reportados de diferentes fontes e países de origem, tais como: Brasil, China, Bangladesh, Turquia, México, Cuba, Índia, Suécia, Espanha, Barbados, Taiwan, Gana, Nigéria, Canadá, entre outros. As correlações de PCS foram obtidas utilizando 137 e 133 dados experimentais de análises elementar e imediata, respectivamente, e validadas com 55 dados experimentais para cada análise. As correlações para a análise elementar foram obtidas utilizando 168 dados experimentais da análise imediata e validadas com 32 dados.

Tabela 3.1 Base de dados de biomassa utilizada para a derivação das correlações do PCS e composição elementar

Fonte da biomassa	País de origem	Análise imediata			Análise elementar				<i>PCS</i> MJ/kg	Ref.
		cinzas	FC	VM	C	H	O	N		
<i>resíduos agrícolas</i>										
palha de cevada	Canadá	10,53	5,16	84,31	37,46	6,93	46,77	0,57	15,70	[23]
coco turfa	Índia	7,10	24,90	68,00	44,00	4,70	43,40	0,70	18,07	[24]
caroço de milho	China	8,81	18,63	70,89	50,17	6,88	34,50	0,25	-	[25]
caroço de milho	Turquia	1,00	12,50	86,50	48,51	5,35	44,16	0,40	17,00	[26]
caroço de milho	Índia	2,80	14,20	83,00	47,60	5,00	44,60	-	15,65	[24]
caroço de milho	China	3,12	18,71	78,17	46,51	5,68	44,13	0,47	17,80	[27]
caroço de milho	Gana	3,24	8,33	88,43	43,32	6,02	46,39	0,93	16,99	[28]
talo de milho	Índia	6,80	18,60	74,60	41,90	5,30	46,00	-	16,54	[24]
talo de milho	China	7,02	19,54	73,44	44,77	5,40	41,76	0,85	16,94	[27]
talo de milho	Turquia	11,18	15,02	73,82	45,29	7,15	37,95	0,60	12,83	[29]
palha de milho	África do Sul	4,30	-	-	46,20	5,90	43,20	0,50	17,80	[30]
palha de milho	Turquia	3,70	17,60	78,70	-	-	-	-	17,80	[26]
palha de milho	Gana	6,75	10,68	82,58	42,65	5,57	43,44	1,49	16,24	[28]
talo de algodão	Paquistão	5,10	18,80	76,10	47,07	4,58	42,10	1,15	-	[31]
talo de algodão	China	4,90	16,83	78,50	47,50	5,88	42,73	1,11	-	[32]
palha de linho	Canadá	3,00	8,80	80,30	41,80	6,40	48,40	0,70	17,00	[23]
talo do sorgo	China	6,88	19,62	73,50	46,16	5,78	40,51	0,39	18,26	[27]
torta de soja	Turquia	6,08	15,72	78,17	52,67	7,00	26,62	8,75	17,45	[29]
palha CA	Brasil	16,40	13,00	70,60	43,20	6,70	33,20	0,30	18,00	[33]
bagaço CA	China	3,20	14,6	81,40	49,00	6,70	41,10	0,20	-	[25]

Continuação Tabela 3.1

Fonte da biomassa	País de origem	Análise imediata			Análise elementar				PCS MJ/kg	Ref.
		cinzas	FC	VM	C	H	O	N		
bagaço CA	Barbados	12,38	10,26	77,36	45,45	5,26	36,65	0,23	16,91	[34]
bagaço CA	Bangladesh	1,45	30,25	68,54	51,10	6,28	41,00	0,21	19,05	[35]
bagaço CA	Bangladesh	4,14	20,01	75,85	46,74	6,43	42,35	0,43	16,81	[35]
bagaço CA	Blangadesh	1,30	28,70	70,00	48,58	5,97	43,85	0,20	19,20	[36]
bagaço CA	Finlândia	7,40	14,00	78,60	45,20	5,40	41,80	0,20	18,20	[37]
bagaço CA	China	0,97	12,71	86,30	51,05	5,99	44,73	0,22	-	[32]
bagaço CA	India	4,20	20,00	75,80	44,10	5,26	44,40	0,00	18,11	[38]
bagaço CA	Brasil	6,65	3,43	89,92	44,6	5,84	42,31	0,20	18,70	[39]
bagaço CA	Brasil	0,69	17,30	82,01	44,69	6,01	48,24	0,30	-	[40]
bagaço CA	Brasil	6,40	1,80	91,80	45,04	5,78	41,57	1,75	18,17	[41]
bagaço CA	Equador	3,97	7,65	88,38	47,61	5,03	42,54	0,35	17,74	[42]
bagaço CA	U.S.	2,44	11,95	85,61	48,64	5,87	42,82	0,16	18,99	[43]
bagaço CA	Nigêria	4,27	8,88	86,85	44,31	5,73	44,96	0,63	16,88	[28]
bagaço CA	Taiwan	4,34	16,07	79,59	58,14	6,05	30,23	0,69	-	[44]
bagaço SS	China	3,68	16,68	79,64	44,09	5,59	46,45	0,32	18,57	[45]
talos de colza	China	3,84	18,39	77,77	42,46	7,07	46,14	0,23	16,65	[46]
casca de arroz	U.S.	20,26	16,22	63,52	38,83	4,75	35,47	0,52	15,84	[43]
casca de arroz	U.S.	17,86	16,67	65,47	40,96	4,30	35,86	0,40	16,14	[47]
casca de arroz	Brasil	13,43	19,40	67,17	38,03	4,91	44,88	0,32	-	[39]
casca de arroz	India	23,50	14,90	61,60	38,90	5,10	32,00	0,60	15,29	[24]
casca de arroz	China	17,37	16,59	66,04	41,38	5,15	35,50	0,51	17,09	[27]
palha de arroz	China	16,82	16,56	66,62	39,75	4,93	37,38	0,94	14,86	[27]
palha de arroz	Korea	9,55	1,61	88,84	39,50	6,20	44,50	1,90	17,70	[48]
palha de arroz	Taiwan	9,54	13,61	76,85	50,90	6,0	32,10	0,80	18,92	[44]
palha de arroz	India	19,80	16,53	63,67	36,90	5,00	37,90	0,40	16,78	[24]
palha de arroz	U.S.	18,67	15,86	65,47	38,24	5,20	36,26	0,87	15,09	[43]
talo de trigo	China	7,61	19,09	73,30	45,63	5,44	40,37	0,73	17,89	[27]
palha de trigo	U.S.	7,02	17,71	75,27	44,92	5,46	41,77	0,44	17,94	[43]
palha de trigo	Canadá	1,30	14,40	78,30	41,07	6,18	51,43	0,14	20,30	[23]
palha de trigo	India	11,20	14,48	74,32	47,50	5,40	35,80	0,10	17,99	[24]
palha de trigo	Alemanha	6,80	-	-	45,88	5,52	41,67	0,66	17,90	[30]
palha de trigo	Turquia	13,50	23,50	63,00	45,50	5,10	34,10	1,80	17,00	[26]
<i>resíduos de frutas</i>										
casca de amêndoa	U.S.	6,13	20,07	73,80	47,53	5,97	39,16	1,13	18,89	[43]
casca de amêndoa	U.S.	5,78	22,89	71,33	45,79	5,36	40,60	0,96	18,22	[47]
casco de amêndoa	U.S.	3,29	20,71	76,00	49,30	5,97	40,63	0,76	19,49	[43]
casco de amêndoa	U.S.	4,81	21,74	73,45	44,98	5,97	42,27	1,16	19,38	[47]
vagem de cacau	Gana	12,05	11,63	76,32	43,87	5,82	35,46	2,23	17,93	[28]
casca de coco	India	0,90	17,05	82,05	47,60	5,70	45,60	0,20	14,67	[24]

Continuação Tabela 3.1

Fonte da biomassa	País de origem	Análise imediata			Análise elementar				PCS MJ/kg	Ref.
		cinzas	FC	VM	C	H	O	N		
fibra de coco	Singapura	9,05	10,26	80,69	43,79	5,14	41,73	0,83	19,23	[49]
casca de coco	India	0,70	19,66	79,64	50,20	5,70	43,40	-	20,50	[24]
casca de coco	Moçambique	0,70	24,40	74,90	53,90	5,70	39,44	0,10	20,52	[50]
casca de coco	Taiwan	3,38	11,26	85,36	63,5	6,70	24,90	0,40	-	[44]
bagaço de uva	U.S.	9,48	21,98	68,54	52,91	5,93	30,41	1,86	20,34	[47]
casca de amendoim	India	5,90	16,05	78,05	48,30	5,70	39,40	0,80	18,65	[24]
casca de avelã	Turquia	1,80	27,00	71,20	50,10	5,30	41,55	1,28	19,30	[26]
casca de avelã	Turquia	1,40	28,30	69,30	52,17	5,52	42,11	1,38	19,30	[26]
casca de avelã	Turquia	0,75	17,42	80,65	50,9	5,0	42,90	0,50	15,49	[51]
cascas de macadâmia	U.S.	0,40	23,68	75,92	54,41	4,99	39,69	0,36	21,01	[47]
cascas de frutas parinari	Nigêria	4,80	14,90	80,30	48,04	5,76	39,17	2,13	20,47	[28]
cascas de amendoim	U.S.	5,89	21,09	73,02	45,77	5,46	39,56	1,63	18,64	[47]
cascos de amendoim	China	8,15	20,28	71,57	47,60	5,35	37,06	1,65	17,85	[27]
cascos de amendoim	Turquia	2,29	23,81	73,86	51,54	6,24	38,94	1,30	16,35	[29]
caroços de pêssego	U.S.	1,03	19,85	79,12	53,00	5,90	39,14	0,32	20,82	[47]
casca de pistache	U.S.	1,41	16,95	81,64	50,20	6,32	41,15	0,69	18,22	[43]
casca de pistache	U.S.	1,13	16,84	82,03	48,79	5,91	43,41	0,56	19,26	[47]
caroços de ameixa	U.S.	0,50	22,51	76,99	49,73	5,90	43,57	0,32	23,28	[47]
talos de girassol	Alemanha	14,40	-	-	43,62	5,51	37,50	0,79	16,7	[30]
casca de noz	U.S.	0,56	21,16	78,28	49,98	5,71	43,35	0,21	20,18	[47]
<i>madeiras/árvores</i>										
madeira ailanthus	Turquia	1,70	24,80	73,50	49,50	6,20	41,00	0,30	19,00	[26]
madeira de faia	Turquia	1,40	24,60	74,00	48,82	6,11	40,63	0,39	19,20	[26]
casuarina	U.S.	1,40	19,66	78,94	48,61	5,83	43,36	0,59	19,44	[47]
<i>carrails</i>	U.S.	7,90	20,53	71,57	42,99	5,25	42,47	0,74	17,81	[47]
madeira de faia	U.S.	13,12	12,32	74,56	46,30	5,39	34,45	0,57	18,41	[43]
eucalipto comum	U.S.	1,10	17,30	81,60	48,18	5,92	44,18	0,39	19,23	[47]
madeira de lei	Turquia	2,70	25,00	72,30	47,32	6,04	40,02	0,39	18,80	[26]
cicuta	U.S.	2,20	15,20	84,80	50,40	5,80	41,40	0,10	20,30	[52]
álamo	U.S.	2,70	12,49	84,81	50,18	6,06	40,43	0,60	19,02	[43]
madeira de pinho	Canadá	1,60	10,93	87,47	48,23	6,50	43,70	0,14	19,60	[23]
madeira de pinho	Singapura	1,40	13,15	85,45	47,49	6,61	43,00	1,33	19,83	[49]
madeira de pinho	U.S.	0,32	15,80	83,88	52,40	6,02	41,00	0,10	20,52	[53]
talos de colza	Alemanha	7,80	-	-	44,80	6,20	41,70	1,00	17,20	[30]
madeira macia	Alemanha	0,50	-	-	48,80	5,60	45,60	0,00	20,50	[30]
madeira macia	Turquia	1,70	28,10	70,00	51,23	6,00	40,31	0,20	20,00	[26]
madeira de leucena	India	0,90	14,27	84,83	48,20	5,90	45,10	0,00	19,78	[24]
casca de madeira	Turquia	1,60	31,80	66,60	53,10	6,10	40,60	0,20	20,50	[26]

Continuação Tabela 3.1

Fonte da biomassa	País de origem	Análise imediata			Análise elementar				PCS MJ/kg	Ref.
		cinzas	FC	VM	C	H	O	N		
madeira de salgueiro	U.S.	1,71	16,07	82,22	49,90	5,90	41,8	0,61	19,59	[43]
madeira de abeto	Turquia	1,50	28,30	70,20	51,90	6,10	40,90	0,30	20,36	[26]
<i>ervas/folhas/material fibroso</i>										
talos de alfalfa	U.S.	5,27	15,81	78,92	47,17	5,99	38,19	2,68	18,67	[43]
<i>euphorbia rigida</i>	Turquia	6,70	15,29	78,56	50,20	7,80	33,60	2,10	16,74	[51]
caroços de azeitonas	Espanha	0,87	16,03	83,10	51,02	6,26	41,60	0,22	20,22	[54]
caroços de azeitonas	Espanha	0,58	15,67	83,75	50,94	5,94	42,42	0,10	20,31	[54]
caroços de azeitonas	Espanha	1,40	16,56	82,04	51,35	5,90	41,28	0,16	20,59	[54]
caroços de azeitonas	Espanha	0,89	17,90	81,21	51,31	5,92	41,36	0,24	20,76	[54]
caroços de azeitonas	Espanha	1,09	15,60	83,31	50,64	5,92	41,22	0,09	20,17	[54]
caroços de azeitonas	Espanha	0,69	16,77	82,54	52,33	6,07	40,76	0,11	21,07	[54]
caroços de azeitonas	Espanha	0,56	15,75	83,69	50,66	5,91	42,71	0,12	20,15	[54]
pinha	Turquia	1,56	19,84	78,62	55,62	6,65	36,06	0,36	16,32	[29]
<i>switchgrass</i>	U.S.	8,97	14,34	76,69	46,68	5,82	37,38	0,77	18,06	[43]
<i>timothy grass</i>	Canadá	1,16	16,84	82,00	41,91	6,07	49,82	1,02	16,70	[23]
folha de tabaco	Turquia	17,20	11,20	72,60	-	-	-	-	15,00	[26]
caule de tabaco	Turquia	2,40	18,00	79,60	-	-	-	-	17,70	[26]
<i>outros resíduos</i>										
serragem de bambu	Korea	1,83	0,11	98,06	46,06	5,96	46,17	0,21	16,00	[48]
talos de feijão fava	China	5,45	20,46	74,09	42,07	6,12	45,18	0,97	16,31	[46]
resíduos de algodão	U.S.	17,6	15,10	67,30	39,59	5,26	36,38	2,09	16,42	[47]
resíduos de algodão	India	5,40	11,39	83,21	42,70	6,00	49,50	0,10	17,48	[24]
resíduos de abeto	U.S.	0,41	17,48	82,11	51,23	5,98	42,10	0,06	20,42	[43]
torta de pinhão-manso	Gana	7,19	12,19	80,62	44,42	6,23	37,32	4,33	21,24	[28]
casca de milho	India	18,10	16,34	65,56	42,70	6,00	33,00	0,10	17,48	[24]
torta de moringa	Nigêria	7,01	9,22	83,78	45,59	6,49	34,44	6,47	20,47	[28]
casca de oliva	Turquia	3,60	26,10	70,30	50,00	6,20	42,20	1,60	19,00	[26]
caroço de azeitona	U.S.	3,16	18,19	78,65	48,81	6,23	43,48	0,36	21,39	[47]
caroço de azeitona	U.S.	1,72	16,28	72,00	52,80	6,69	38,25	0,45	21,59	[43]
serragem de pinho	China	1,00	15,55	83,46	50,28	5,99	43,29	0,11	-	[32]
serragem de álamo	China	4,53	13,67	82,00	47,84	5,66	41,84	0,22	-	[32]
serragem de madeira	China	1,48	14,70	83,83	50,83	5,73	41,82	0,12	18,15	[27]
resíduos de chá	Turquia	1,40	13,60	85,00	51,26	5,80	41,66	0,53	17,10	[26]
pó de trigo	U.S.	13,68	16,47	69,85	41,38	5,10	35,19	3,04	16,20	[47]
resíduos de jardim	U.S.	20,37	13,59	66,04	41,54	4,79	31,91	0,85	16,30	[43]
salgueiro	Irlanda	1,70	10,70	87,60	47,30	6,80	43,40	0,80	-	[55]
<i>pellets</i> de madeira	Moçambique	0,60	18,10	81,3	50,90	6,20	42,06	0,20	20,27	[50]
<i>Carvão</i>										
serragem de bambu	Korea	34,60	-	-	35,50	1,81	26,74	1,16	14,40	[48]

Continuação Tabela 3.1

Fonte da biomassa	País de origem	Análise imediata			Análise elementar				PCS MJ/kg	Ref.
		cinzas	FC	VM	C	H	O	N		
casuarina	U.S.	13,20	71,60	15,20	77,50	0,93	5,60	2,67	27,12	[56]
										[56]
casca de coco	U.S.	2,90	87,20	9,90	88,90	0,73	6,00	1,38	31,12	[56]
fibra de coco	Singapura	9,18	60,81	30,01	67,51	3,95	27,16	1,01	25,96	[49]
talo de milho	Turquia	30,82	60,12	9,05	72,59	2,49	1,15	1,38	22,72	[29]
eucalipto	U.S.	10,40	70,40	19,20	76,10	1,33	11,10	1,02	27,60	[56]
casca de amendoim	Turquia	7,95	83,79	8,26	86,72	2,16	3,10	0,97	31,52	[29]
pinha	Turquia	4,76	88,46	6,78	90,84	2,76	0,57	1,54	30,95	[29]
azinheira-600	Espanha	3,20	83,60	13,20	86,63	2,27	4,65	0,39	32,65	[57]
pinheiro-de-alepo -500	Espanha	1,70	78,10	20,20	81,80	3,00	13,40	0,00	30,74	[57]
madeira de pinho	Canadá	4,16	87,51	9,03	72,51	3,86	19,69	0,19	27,10	[58]
madeira de pinho	Canadá	4,68	87,79	8,34	77,79	3,15	14,62	0,29	28,60	[58]
madeira vermelha	U.S.	2,30	67,70	30,00	75,50	3,30	18,40	0,20	28,84	[56]
palha de arroz	Korea	49,90	-	-	40,98	2,37	6,00	0,35	17,00	[48]
torta de soja	Turquia	17,06	72,69	10,25	71,72	1,78	5,34	7,11	21,68	[29]
madeira de subabul	U.S.	4,00	74,40	21,60	83,60	1,95	10,50	0,01	30,35	[56]
<i>switchgrass</i>	U.S.	56,00	27,08	16,82	38,70	1,30	4,59	0,60	16,49	[59]
<i>switchgrass</i>	U.S.	26,92	43,66	29,52	63,00	2,70	7,60	0,80	19,89	[59]
<i>timothygrass</i>	Canadá	3,16	88,69	9,06	61,77	3,72	29,87	1,84	21,10	[58]
<i>timothygrass</i>	Canadá	3,54	89,47	7,60	65,20	2,38	27,24	1,84	20,80	[58]
palha de trigo	Canadá	3,79	89,31	7,70	62,45	3,22	30,07	0,77	20,80	[58]
palha de trigo	Canadá	3,96	89,52	7,33	62,73	2,39	30,31	0,87	20,50	[58]

^aVM, FC, Cinzas, C, H, O, N estão em porcentagem mássica e em base seca

CA: cana-de-açúcar, SS: sorgo sacarino

Tabela 3.2 Base de dados de biomassa utilizada para a validação das correlações e derivação para o cálculo do PCS e composição elementar, respectivamente^a

Fonte da biomassa	País de origem	Análise imediata			Análise elementar				PCS MJ/Kg	Ref.
		cinzas	FC	VM	C	H	O	N		
<i>Resíduos agrícolas</i>										
cascas de babaçu	U.S.	1,59	18,70	79,71	50,31	5,37	42,29	0,26	19,92	[47]
palha de cevada	U.S.	10,30	20,90	66,80	39,92	5,27	43,81	1,25	17,31	[47]
casca de café	Cuba	2,40	19,10	78,50	47,50	6,40	43,70	0,00	19,80	[60]
caroço de milho	China	8,07	16,88	75,05	41,99	6,50	43,34	0,46	16,98	[46]
espigas de milho	U.S.	1,36	18,54	80,1	46,58	5,87	45,46	0,47	18,77	[47]
palha de milho	U.S.	5,58	19,25	75,17	43,65	5,56	43,31	0,61	17,65	[47]
palha de milho	China	14,47	16,35	69,18	39,82	5,75	39,82	0,92	16,64	[46]
talo de algodão	China	6,94	20,11	72,95	44,08	6,55	41,45	1,04	17,91	[46]
talo de algodão	U.S.	17,30	17,30	65,40	39,47	5,07	39,14	1,20	15,83	[47]
casca de algodão	China	7,66	23,10	69,24	41,57	6,22	43,55	1,15	17,88	[46]
talo de milho	Tailândia	5,73	17,50	76,77	44,20	5,80	43,50	1,30	15,67	[61]
casca de arroz	Tailândia	20,47	14,29	65,24	38,00	4,73	37,79	0,37	14,18	[61]
casca de arroz	Cuba	2,50	16,30	61,20	38,20	5,60	33,70	0,00	16,47	[60]
palha de arroz	U.S.	3,42	17,25	69,33	41,78	4,63	36,57	0,70	16,28	[47]
palha de arroz	U.S.	24,30	13,33	62,31	34,60	3,93	35,38	0,93	14,56	[47]
palha de arroz	China	16,60	16,91	66,49	37,95	6,04	38,70	0,68	14,66	[46]
talo de soja	China	6,71	17,23	76,06	42,03	6,72	43,59	0,93	16,96	[46]
bagaço CA	Cuba	2,70	14,70	82,60	47,20	7,00	43,10	0,00	17,32	[60]
bagaço CA	U.S.	11,27	14,95	73,78	44,8	5,35	39,55	0,38	17,33	[47]
bagaço CA	Tailândia	8,35	14,27	77,38	44,9	5,90	40,71	0,80	16,12	[61]
palha CA	Cuba	9,20	14,60	76,20	43,50	6,10	41,10	0,00	17,19	[60]
palha de trigo	China	13,63	16,37	70,00	40,62	6,30	39,07	0,56	16,56	[46]
palha de trigo	U.S.	8,90	19,80	71,30	43,20	5,00	39,40	0,61	17,51	[47]
<i>resíduos de frutas</i>										
cascas de amêndoa	U.S.	4,81	21,74	73,45	44,98	5,97	42,27	1,16	19,38	[47]
cascas de cacau	Itália	7,677	20,434	71,89	47,33	7,04	36,62	2,66	17,9	[62]
fibra de coco	U.S.	3,72	29,7	66,58	50,29	5,05	39,63	0,45	20,05	[47]
cascas de cacau	U.S.	8,25	23,80	67,95	48,23	5,23	33,19	2,98	19,04	[47]
casca de amendoim	China	13,40	18,59	68,01	41,66	6,12	38,83	1,06	18,62	[46]
talo de amendoim	China	9,97	17,12	72,90	39,40	7,02	41,54	2,01	15,75	[46]
palha de cártamo	U.S.	4,65	18,30	77,05	41,70	5,54	46,58	0,62	19,23	[47]
<i>madeiras/árvores</i>										
<i>eucalipto camadulnesis</i>	U.S.	0,76	17,62	81,42	49,00	5,87	43,97	0,30	19,42	[47]
<i>eucalipto grandis</i>	U.S.	0,52	16,93	82,55	48,33	5,89	45,13	0,15	19,35	[47]

Continuação Tabela 3.2

Nome da biomassa	País de origem	Análise imediata			Análise elementar				PCS MJ/Kg	Ref.
		cinzas	FC	VM	C	H	O	N		
eucalipto foliole	China	5,94	21,60	72,47	48,36	7,18	38,23	0,48	19,33	[46]
pinheiro	China	0,97	15,73	83,30	49,22	7,64	42,03	0,10	19,38	[46]
árvore de phoenix	China	5,72	19,83	74,45	47,05	7,70	38,94	0,68	17,96	[46]
álamo	U.S.	1,33	16,35	82,32	48,45	5,85	43,69	0,47	19,38	[47]
álamo	China	2,86	16,74	80,40	46,61	6,62	43,70	0,17	18,57	[46]
abeto	China	5,90	15,85	78,25	46,28	6,22	41,51	0,19	18,93	[46]
salgueiro	China	6,79	17,10	76,11	45,72	6,94	39,67	0,75	18,79	[46]
<i>ervas/folhas/material fibroso</i>										
sementes de alfalfa	U.S.	7,25	20,15	72,60	46,76	5,40	40,72	1,00	18,45	[47]
leucena	Cuba	2,40	17,70	79,90	48,30	6,80	42,50	0,00	20,22	[60]
árvore da borracha	China	10,86	20,08	69,05	45,52	6,82	36,49	0,91	18,14	[46]
talos de gergelim	China	6,62	18,74	74,65	41,02	6,52	44,81	0,80	15,92	[46]
capim sudão	U.S.	8,65	18,60	72,75	44,58	5,35	39,18	1,21	17,39	[47]
<i>outros resíduos</i>										
palha de feijão	U.S.	5,93	18,77	75,30	42,97	5,59	44,93	0,83	17,46	[47]
marabú	Cuba	1,50	17,20	81,30	48,60	6,30	43,60	-	20,72	[60]
resíduo de olivina	Itália	5,10	22,05	72,85	52,46	7,83	33,63	1,78	18,47	[62]
serragem de madeira	Canadá	1,55	12,14	86,13	50,37	6,41	39,11	2,55	18,98	[63]
soplillo	Cuba	1,50	20,70	77,80	48,80	6,50	43,20	-	22,58	[60]
<i>Carvão</i>										
casca de coco -750 °C	U.S.	2,90	87,17	9,93	88,95	0,73	6,04	1,38	31,12	[56]
pinheiro de alepo -600 °C	Espanha	1,70	84,90	13,40	85,90	2,20	8,40	-	31,91	[57]
quercus rotundifolia-500 °C	Espanha	2,80	79,70	17,50	84,50	2,50	6,70	0,50	30,24	[57]
madeira vermelha	U.S.	2,30	67,70	30,00	75,60	3,30	18,40	0,20	28,84	[56]
palha	Canadá	38,50	15,90	45,50	54,20	1,40	4,90	0,89	16,31	[64]
bagaço SS	China	19,49	65,20	15,31	57,80	3,50	23,10	0,50	23,11	[45]

^aVM, FC, Cinzas, C, H, O, N estão em porcentagem mássica e em base seca

CA: cana-de-açúcar, SS: sorgo sacarino

Tabela 3.3 Base de dados de biomassa utilizada para a validação das correlações para o cálculo da composição elementar^a

Nome da biomassa	Análise imediata			Análise elementar				Ref.
	<i>cinzas</i>	<i>FC</i>	<i>VM</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	
<i>resíduos agrícolas</i>								
casca de arroz	21,24	16,95	61,81	38,50	5,20	34,61	0,45	[11]
casca de arroz	16,20	17,83	64,07	41,60	6,20	35,10	0,60	[25]
palha de arroz	11,48	16,43	70,21	42,95	6,75	36,56	1,54	[25]
bagaço CA	3,10	14,40	82,50	45,80	5,10	45,00	1,00	[65]
bagaço CA	7,86	15,82	76,32	44,79	6,19	41,66	0,36	[66]
palha de trigo	6,30	17,30	76,40	49,90	6,50	37,10	0,20	[55]
palha de trigo	5,80	18,50	75,80	45,70	6,00	40,90	1,40	[67]
palha de trigo	2,80	17,50	79,70	46,00	6,50	44,30	0,40	[9]
palha de trigo	4,89	15,18	79,92	47,24	6,00	46,09	0,66	[68]
<i>resíduos de frutas</i>								
casca de nozes	1,20	18,78	79,98	49,81	5,64	42,94	0,41	[11]
casca de coco	0,71	22,10	77,19	50,22	5,70	42,56		[11]
casca de amendoim	6,80	19,48	73,70	45,72	5,96	41,01		[23]
bagaço de girassol	5,80	14,50	73,80	49,60	7,40	38,50	4,40	[51]
<i>madeiras/árvores</i>								
madeira de bambu	1,95	11,24	86,80	48,76	6,32	42,77	0,20	[11]
madeira de faia	2,70	13,00	84,30	51,30	5,70	40,50	0,21	[67]
blocos de madeira	2,09	14,59	83,32	46,90	6,07	43,99	0,95	[11]
cedro do atalas	0,40	16,70	82,90	50,30	5,60	43,60	0,20	[69]
eucalipto	1,23	16,15	82,62	47,10	6,00	45,48	-	[23]
eucalipto	1,60	19,27	79,13	48,50	6,40	37,80	-	[70]
eucalipto comum	0,50	13,30	86,30	46,20	5,80	47,20	0,20	[69]
madeira de lei	0,70	16,68	82,62	46,50	5,90	37,00	-	[70]
madeira de algaroba	1,98	19,77	78,25	51,60	5,89	39,80	0,73	[71]
peltophrum	1,73	15,82	82,45	45,99	6,09	45,88	-	[23]
agulhas de pinheiro	1,50	26,12	70,60	48,21	6,57	43,52	-	[23]
madeira de algaroba	1,98	19,77	78,25	51,60	5,89	39,80	0,73	[71]
agulhas de pinheiro	1,50	26,12	70,60	48,21	6,57	43,52	-	[23]
serragem de pinho	2,91	19,58	77,51	49,65	7,06	39,91	0,25	[25]
álamo	1,10	17,00	81,90	48,60	6,50	43,60	0,10	[9]
salgueiro chorão	2,40	16,80	80,80	47,20	5,60	44,40	0,40	[69]
lascas de salgueiro	1,70	10,70	87,60	47,30	6,80	43,40	0,80	[55]
salgueiro	0,50	15,12	84,38	49,30	6,10	44,20	0,20	[70]
<i>ervas/folhas/material fibroso</i>								
capim-amarelo	5,50	12,10	82,50	48,60	6,80	38,80	0,30	[55]
switchgrass	5,78	11,04	83,23	49,02	6,00	44,40	0,42	[68]
shealmeal	5,00	28,70	66,30	48,56	5,86	37,70	2,88	[31]

^aVM, FC, Cinzas, C, H, O, N estão em percentagem mássica e em base seca. CA: cana-de-açúcar

Os dados experimentais considerados na estimativa do PCS têm faixas de valores de VM, FC, cinzas, C, H e O de 6,78 até 98,06 %; 0,11 até 89,5 %; 0,32 até 56,00 %; 35,50 até 90,84 %; 0,73 até 8,30 % e 0,57 até 51,43 %, respectivamente, em base seca. O PCS da biomassa utilizado para a análise varia de 12,83 até 32,65 MJ/kg. A faixa dos dados experimentais usados para a estimativa da composição elementar como o conteúdo de VM, FC, cinzas, C, H, O varia entre 61,20 e 98,06%; 0,11 e 30,23%; 0,32 e 23,50%; 34,60 e 63,50%; 3,93 e 8,30% e 24,90 e 51,43%, respectivamente, em base seca.

Para estudar a dependência das variáveis experimentais no PCS e na análise elementar, uma regressão linear múltipla *stepwise* foi realizada com a ajuda do software *Statistica 7*. No desenvolvimento dos modelos de regressão linear do PCS, as cinzas, VM e FC para a análise imediata e C, H, O e N para a análise elementar foram consideradas como variáveis independentes de entrada e PCS como variável dependente de saída. No caso de modelos de composição elementar, as cinzas, VM e FC foram considerados como variáveis independentes de entrada e a composição do C, H, O foram consideradas como variáveis dependentes de saída.

Entre os diferentes métodos de regressão disponíveis na literatura, o método de regressão linear múltipla "*stepwise*" é considerado como um dos mais adequados para o estudo dos dados experimentais e da correlação [69, 72-74]. Entre as variáveis independentes podem existir algumas que têm pouca influência sobre os dados que formam as variáveis dependentes. Assim, este método de forma iterativa adiciona (passo *forward*) e remove variáveis (passo *backward*), a partir do critério de seleção, seja pelo teste F ou pelo coeficiente de correlação linear múltipla [75, 76]. O algoritmo é finalizado quando nenhuma variável entra ou deixa o sistema. Os passos de entrada e saída utilizados foram baseados no nível de significância do teste F e no valor-p de 0,05; interpretações com o coeficiente de correlação linear múltipla também foram consideradas [75].

A Figura 3.2 apresenta a metodologia que descreve o método aplicado para a escolha dos modelos.

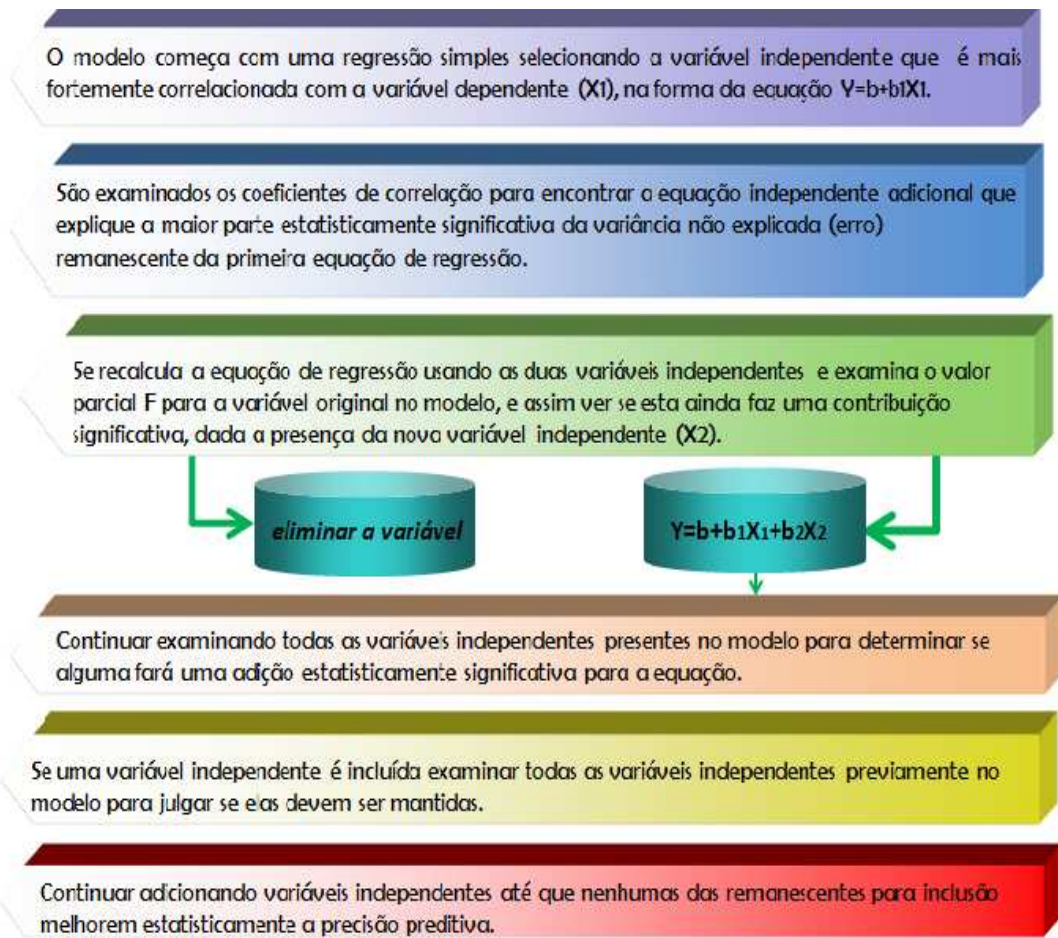


Figura 3.2 Metodologia usada no Statistica 7 para a regressão linear múltipla *stepwise* [76]

Neste estudo, os critérios considerados para a seleção do PCS e o modelo da composição elementar são o erro médio (EM), erro médio absoluto (EMA) e coeficiente de correlação linear múltipla (R^2). Os modelos são definidos como mostrado a seguir:

$$EM = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{x_i^{calc} - x_i^{exp}}{x_i^{exp}} \quad (3.1)$$

$$EMA = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_i^{calc} - x_i^{exp}}{x_i^{exp}} \right| \quad (3.2)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (x_i^{exp} \cdot x_i^{calc})^2}{\left[\sum_{i=1}^n (x_i^{exp})^2 \sum_{i=1}^n (x_i^{calc})^2 \right]^{0.5}} \quad (3.3)$$

onde, x^{exp} e x^{calc} são dados experimentais e valores calculados, respectivamente, do PCS ou da composição elementar (C, H, O).

3.3 Resultados e Discussão

Programas de simulação precisam do PCS para executar cálculos de balanço de energia. O PCS para substâncias como carvão ou biomassa é, usualmente, determinado com a ajuda de correlações empíricas que dependem das análises elementar e imediata. No entanto, como mencionado por Rosch e Wagner [77], as correlações utilizadas em programas de simulação são frequentemente desenvolvidas para carvão e, o uso destas correlações para biomassa sólida pode levar a resultados imprecisos. Como exemplo, pode-se citar o estudo desenvolvido por Rosch e Wagner [77] no simulador Aspen Plus™, que para componentes não convencionais utilizaram correlações desenvolvidas para carvão Boie [9, 78], Dulong [9, 78], Moot-Spooner [9, 78], Grummel-Davis [78] e IGT [78]. Neste estudo, foi demonstrado que a correlação de Moot-Spooner foi a que proporcionou valores mais próximos dos valores reais para a biomassa, embora apresentasse divergências consideráveis. O estudo de correlações que são globais para a biomassa e/ou o carvão é fundamental para reduzir estes erros ou desvios nos cálculos do balanço de energia em programas de simulação. A validação das correlações propostas aqui, neste trabalho, também tem sido estabelecida com comparações com outras correlações reportadas na literatura.

Na Tabela 3.4, são observadas as correlações baseadas nas análises elementar e imediatas publicadas na literatura para a estimativa do PCS de várias biomassas, junto com as correlações propostas neste estudo (Equações 3.11 e 3.16). Dezesete correlações foram usadas para o cálculo do PCS. Dentro das correlações utilizadas para comparações, existem oito baseadas na análise elementar da biomassa (Equações 3.4 - 3.10), quatro baseadas na análise imediata da biomassa (Equações 3.12 - 3.15) e cinco correlações utilizadas pelo software Aspen Plus 7.3™ que foram baseadas na análise elementar do carvão (Equações 3-17 - 3-21). A Tabela 3.4 expõe o EMA e o EM do PCS para as correlações propostas (Equações 3.11 e 3.16) assim como, a comparação com as correlações empíricas (Equações, 3.4-3.10 e 3.12-3.15).

Tabela 3.4 Correlações existentes para o PCS de combustíveis sólidos baseadas nas análises elementar e imediata^a

Eq.	correlação (PCS, MJ/kg)	%EM ^b	%EMA ^b	Ref.
Análise elementar				
3.4	$PCS = 0,2949 \cdot C + 0,8250 \cdot H$	0,32	6,07	[4]
3.5	$PCS = -1,3675 + 0,3137 \cdot C + 0,7009 \cdot H + 0,0318 \cdot O$	0,42	5,65	[3]
3.6	$PCS = 0,3516 \cdot C + 1,16225 \cdot H - 0,1109 \cdot O + 0,0628 \cdot N + 0,10465 \cdot S$	2,31	6,68	[79]
3.7	$PCS = 0,3491 \cdot C + 1,1783 \cdot H + 0,1005 \cdot S - 0,1034 \cdot O - 0,0151 \cdot N - 0,0211 \cdot cinzas$	2,29	6,55	[11]
3.8	$PCS = -0,763 + 0,301 \cdot C + 0,525 \cdot H + 0,064 \cdot O$	12,22	14,43	[47]
3.9	$PCS = 0,00355 \cdot C^2 - 0,232 \cdot C - 2,23 \cdot H + 0,051 \cdot C \cdot H + 0,131 \cdot N + 20,6$	0,28	4,67	[13]
3.10	$PCS = 0,341 \cdot C + 1,322 \cdot H - 0,12 \cdot O - 0,12 \cdot N + 0,0686 \cdot S - 0,0153 \cdot cinzas$	1,21	6,87	[80]
3.11	$PCS = 0,3447 \cdot C + 0,05280 \cdot O$	-1,80	4,47	PE
Análise imediata				
3.12	$PCS = 0,1905 \cdot VM + 0,2521 \cdot FC$	2,29	6,55	[4]
3.13	$PCS = -3,0368 + 0,2218 \cdot VM + 0,2601 \cdot FC$	-1,83	7,21	[3]
3.14	$PCS = 0,3536 \cdot FC + 0,1559 \cdot VM - 0,0078 \cdot cinzas$	0,13	5,00	[8]
3.15	$PCS = 19,2880 - 0,2135 \cdot VM/FC + 0,0234 \cdot FC/cinzas - 1,9584 \cdot cinzas/VM$	-0,46	9,40	[6]
3.16	$PCS = 0,2947 \cdot FC + 0,1695 \cdot VM + 0,0643 \cdot cinzas$	1,81	6,31	PE
Correlações usadas no Aspen Plus 7.3 TM				
3.17	$PCS = 0,3517 \cdot C + 1,1608 \cdot H + 0,1047 \cdot S - 0,111 \cdot O + 0,0628 \cdot N - 0,439$	-0,06	6,72	
3.18	$PCS = 0,3383 \cdot C + 1,4428 \cdot H + 0,0942 \cdot S - 0,1804 \cdot O - 0,0372 \cdot N - 0,037$	-7,45	10,43	
3.19	$PCS = 0,363 \cdot C + 1,4193 \cdot H + 0,0937 \cdot S - 0,1453 \cdot O - 0,1093$	-1,65	7,70	[78]
3.20	$PCS = (0,0152 \cdot C + 0,9875) \cdot (C/3 + H - (O - S)/8)$	-4,01	8,36	
3.21	$PCS = 0,3409 \cdot C + 1,323 \cdot H + 0,0684 \cdot S - 0,10153 \cdot cinzas - 0,1199 \cdot (O + H)$	1,27	6,87	

^a A composição da biomassa, VM, FC, cinzas, C, H, O, N, S são em porcentagem mássica e em base seca

^b As correlações são obtidas da literatura, a análise de erros é obtida dos dados experimentais usados para validar os modelos propostos neste estudo. PE, presente estudo.

Na Tabela 3.4, é observado que os valores do EMA da correlação proposta neste estudo que utiliza a análise elementar, são menores que os encontrados por outras correlações estudadas. A Tabela 3.4 mostra que as correlações de Sheng e Azevedo [3], Yin [4] e Nhuchhen e Abdul Salam [6] apresentaram valores do EMA maiores do que os encontrados com a correlação proposta neste estudo (Equação 3.16) com a análise imediata. A correlação de Parikh *et al.* [8] apresentou valores de EM e EMA menores que das outras correlações, contudo isso confirma que os valores encontrados para EMA e EM são pequenos, validando, então, a correlação proposta.

A ausência de N, H e cinzas na Equação 3.11 (Tabela 3.4) e cinzas nas Equações 3.28 (Tabela 3.5) e 3.30 (Tabela 3.5) indicam que os valores-p são maiores que 0,05 e também, que estas variáveis não contribuem com a interpretação física geral das variáveis dependentes estudadas e, além disso, é necessário continuar com a regressão *stepwise* onde algumas variáveis são adicionadas ou retiradas para aumentar o valor do R^2 .

Os valores experimentais e calculados do PCS com as análises elementar e imediata são apresentados graficamente na Figura 3.3. A Figura 3.4 mostra a comparação dos valores de PCS obtidos com a análise elementar, além de algumas correlações empíricas para a análise elementar.

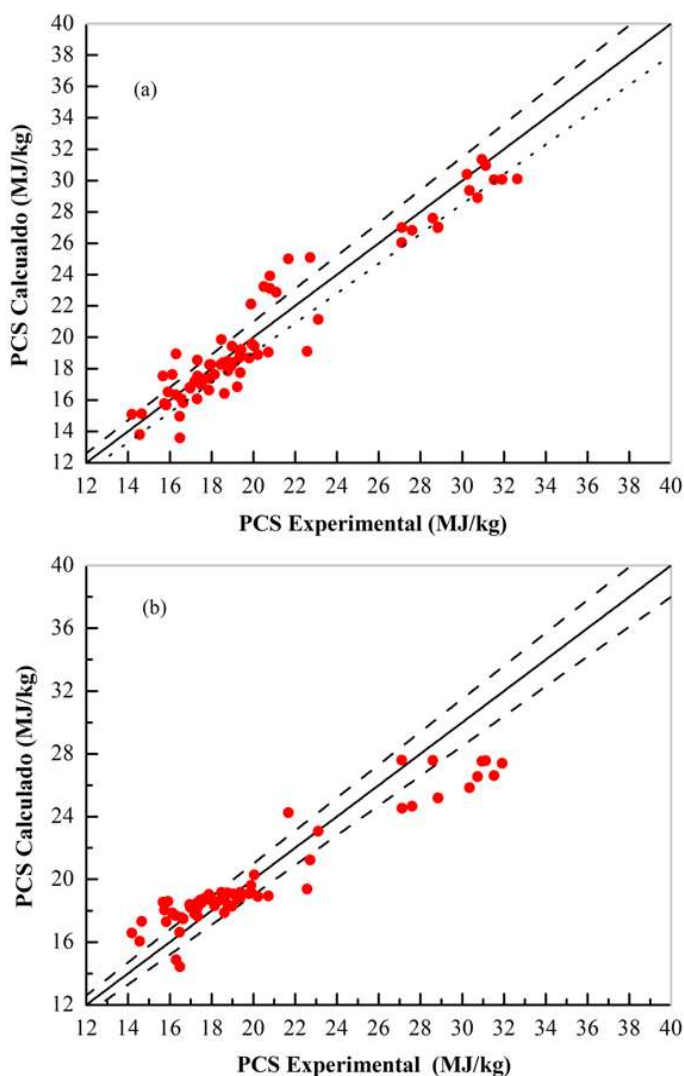


Figura 3.3 Comparação dos dados calculados e experimentais do poder calorífico superior (PCS) da biomassa e carvão, a) correlação análise elementar b) correlação análise imediata. As linhas sólidas indicam a estimação igual ao valor experimental e as linhas tracejadas indicam 5 % de erro relativo

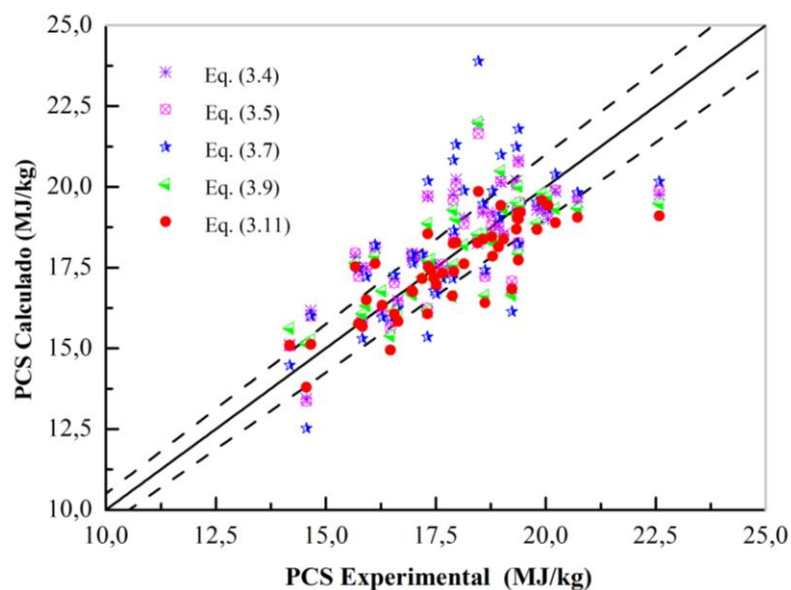


Figura 3.4 Correlação usando análise elementar. Comparação de dados experimentais e calculados do PCS de biomassa. As linhas sólidas indicam a estimativa igual ao valor experimental e as linhas tracejadas indicam 5 % de erro relativo.

Na Figura 3.3a, pode-se observar que a maioria dos dados plotados permaneceu próxima da linha sólida, indicando que a estimativa apresenta boa concordância com os valores medidos do valor do PCS com a análise elementar. No caso da análise imediata (Figura 3.3b), os altos valores de PCS (28-32 MJ/kg), os quais correspondem ao carvão, não estão próximos da linha sólida, mostrando um desvio maior quando comparado com a correlação da análise elementar encontrada neste mesmo estudo.

A Figura 3.4 mostra a correlação obtida neste trabalho (Equação 3.11) em relação à correlação empírica que reporta baixos valores de EMA e EM, demonstrando que os valores preditos com a nova correlação estão mais próximos aos valores experimentais, quando comparados com as correlações propostas por Sheng e Azevedo [3], Yin [4], Channiwala e Parikh [11] e Friedl *et al.* [13]. Com estes valores mínimos do EM e do EMA (-1,80 e 4,47, respectivamente) a equação pode ser validada e considerada, uma vez que a mesma pode dar predições de PCS com maior precisão.

Fazendo uma comparação entre as correlações propostas neste estudo e as correlações usadas pelo software Aspen Plus 7.3™ (Tabela 3.4), é possível perceber que os valores do EMA das correlações das análises elementar e imediata são menores do que os valores encontrados utilizando as correlação do simulador para representar o PCS. A correlação utilizada pelo software Aspen

PlusTM, que apresentou valores menores do EMA e EM foi a de Boie [9, 78] (Equação, 3.17). Levando em consideração apenas os valores dos desvios, a correlação proposta usando a análise elementar pode ser classificada como a mais adequada para representar o PCS para biomassa e carvão e, assim, poderá ser usada para calcular o balanço de energia no simulador.

A Tabela 3.5 apresenta as correlações publicadas na literatura para o cálculo da composição elementar (Equações 3.22 -3.27) junto com as correlações propostas neste trabalho (Equações 3.28 - 3.30).

Tabela 3.5 Correlações existentes para a composição elementar da biomassa^a

Eq.	Correlações ^a (PCS, MJ/kg)	%EM ^b	%EMA ^b	Ref.
3.22	$C = 0,635 \cdot FC + 0,460 \cdot VM - 0,095 \cdot cinzas$	1,66	3,18	[10]
3.23	$H = 0,059 \cdot FC + 0,060 \cdot VM + 0,010 \cdot cinzas$	5,30	7,91	
3.24	$O = 0,340 \cdot FC + 0,469 \cdot VM - 0,023 \cdot cinzas$	-2,94	5,25	
3.25	$C = 0,637 \cdot FC + 0,455 \cdot VM$	1,52	2,92	[14]
3.26	$H = 0,052 \cdot FC + 0,062 \cdot VM$	5,35	8,27	
3.27	$O = 0,304 \cdot FC + 0,476 \cdot VM$	-3,05	5,22	
3.28	$C = 0,6001 \cdot FC + 0,4729 \cdot VM$	-0,15	2,82	PE
3.29	$H = 0,0492 \cdot FC + 0,0643 \cdot VM + 0,0210 \cdot cinzas$	1,68	6,70	
3.30	$O = 0,3423 \cdot FC + 0,4549 \cdot VM$	-0,60	4,90	

^aA composição da biomassa, VM, FC, cinzas, C, H, O, N, S são em porcentagem mássica e em base seca

^b As correlações são obtidas da literatura, a análise de erros é obtida dos dados experimentais usados para validar os modelos propostos neste estudo. PE, presente estudo.

Na Tabela 3.5, foram apresentadas as correlações para calcular a análise elementar baseada em dados experimentais de análise imediata e seus valores do EMA e do EM. Uma vez realizada a análise estatística, foi determinado que o modelo para o cálculo do C (Equação 3.28) e O (Equação 3.30) só considera a interação entre VM e FC, enquanto que o modelo para calcular o H (Equação 3.29) considera as interações com as três variáveis independentes (VM, FC e cinzas).

As Figuras 3.5–3.7 apresentam as correlações para calcular a análise elementar baseada em dados experimentais de análise imediata.

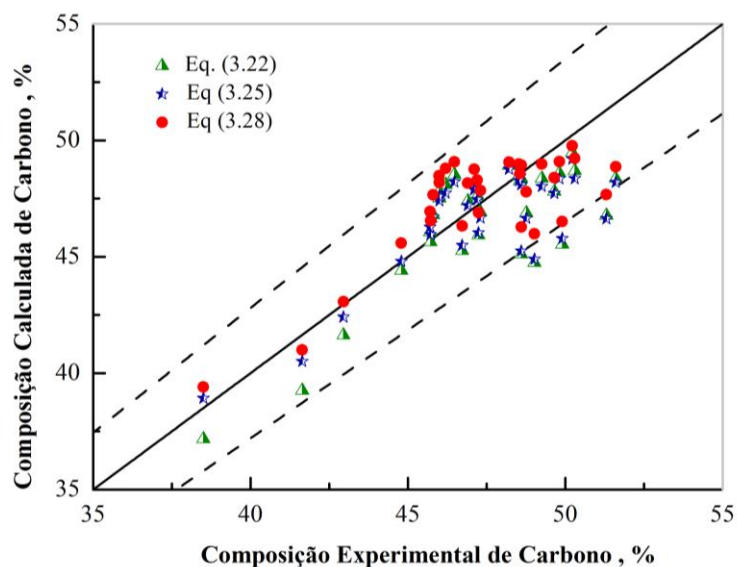


Figura 3.5 Comparação de dados experimentais e calculados da composição do carbono (C). As linhas sólidas indicam a estimativa igual ao valor experimental e as linhas tracejadas indicam 7 % de erro relativo

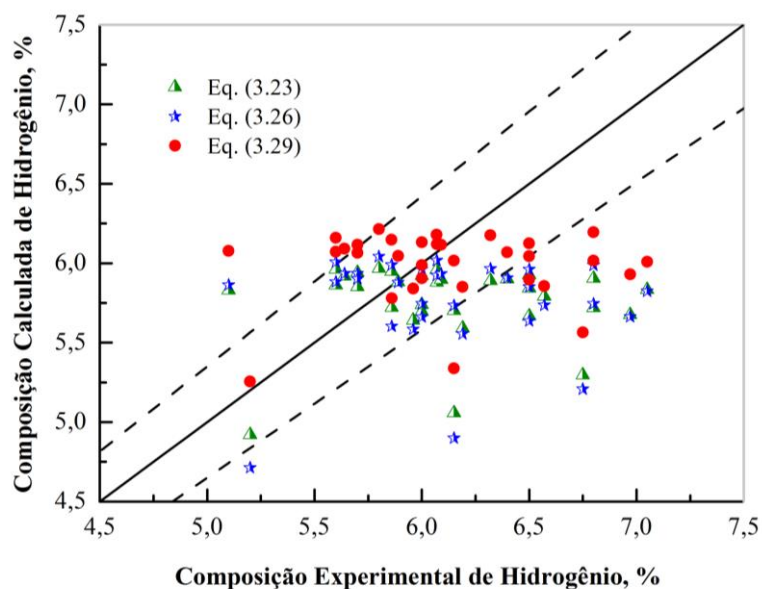


Figura 3.6 Comparação de dados experimentais e calculados da composição do hidrogênio (H). As linhas sólidas indicam a estimativa igual ao valor experimental e as linhas tracejadas indicam 7 % de erro relativo.

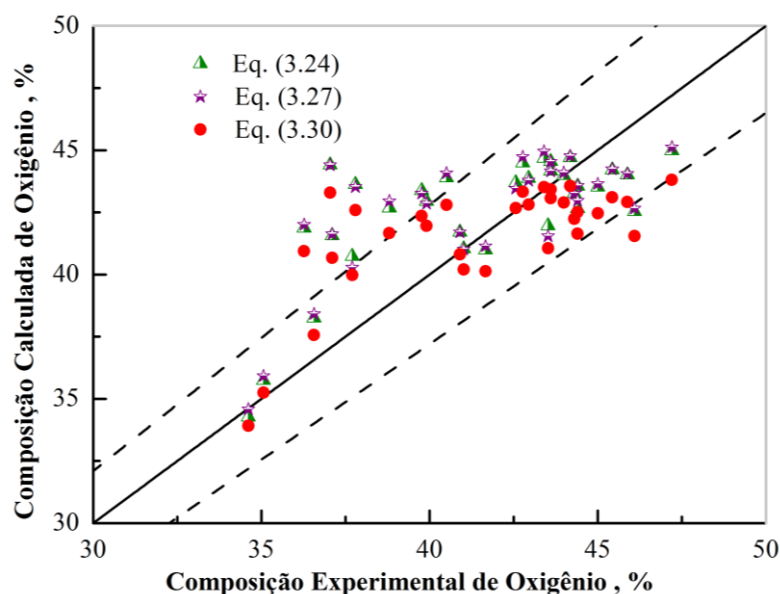


Figura 3.7 Comparação de dados experimentais e calculados da composição do oxigênio (O). As linhas sólidas indicam a estimativa igual ao valor experimental e as linhas tracejadas indicam 7 % de erro relativo

As correlações propostas para calcular a composição elementar do C, H e O mostram claramente menores valores do EMA e EM, além dos valores estarem mais próximos aos valores experimentais do que os obtidos pelas correlações propostas por Shen *et al.* [10] e Parikh *et al.* [14] (Figuras 3.5–3.7).

A equação estatística obtida, usando a metodologia proposta, é mostrada na Tabela 3.6. Os parâmetros estatísticos associados com o passo final da regressão múltipla representam as melhores variáveis independentes.

Tabela 3.6 Regressões estatísticas das correlações do presente estudo

Equação	R^2	ajuste R^2	desvio padrão	F	p-valor
Eq. (3.11)	0,9877	0,9875	2,2185	3489,74	<0,05
Eq. (3.16)	0,9969	0,9938	1,5713	10754,47	<0,05
Eq. (3.28)	0,9977	0,9954	3,1710	18205,92	<0,05
Eq. (3.29)	0,9947	0,9893	0,6150	5164,91	<0,05
Eq. (3.30)	0,9962	0,9924	3,5780	10943,75	<0,05

3.4 Conclusões

Neste capítulo, foram apresentadas diversas correlações para o cálculo do poder calorífico superior (PCS) da biomassa e do carvão. Duas novas correlações baseadas nas análises elementar e imediata da biomassa e do carvão foram desenvolvidas, utilizando regressão linear múltipla *stepwise* para a predição do PCS e, também, apresentadas neste capítulo.

As correlações baseadas na análise elementar ($PCS=0,3447 \cdot C+0,0528 \cdot O$) e na análise imediata ($PCS=0,2947F \cdot C+0,1695 \cdot VM+0,0643 \cdot cinzas$) mostraram uma porcentagem de erro médio absoluto (EMA) de 4,47 % e 6,31 %, respectivamente, e uma porcentagem de erro médio (EM) entre -1,80 % e 1,81 % com relação ao valor medido de PCS. Os dados avaliados concluem que o conteúdo de C e O afeta o valor do PCS da biomassa e/ou carvão significativamente. O valor do PCS é, também, afetado pelo carbono fixo e pelo conteúdo de material volátil.

Para calcular a composição elementar com a análise imediata, foi proposta uma nova correlação entre a composição elementar e o material volátil, carbono fixo e conteúdo de cinzas, em base seca. Esta correlação é dada por:

$$C=0,6001F \cdot C+0,4729 \cdot VM$$

$$H=0,0492 \cdot FC+0,0643 \cdot VM+0,0210 \cdot cinzas;$$

$$O=0,3423 \cdot FC+0,4549 \cdot VM.$$

Os EMA destas correlações são: 2,82 %, 6,70 %, 4,90 % e os EM de -0,15 %, 1,68 %, -0,60 % com relação aos valores medidos de C, H, O, respectivamente.

As correlações baseadas na análise imediata da biomassa foram também desenvolvidas usando regressão linear múltipla *stepwise* para a predição da análise elementar. O conteúdo de C, H, e O é significativamente afetado pelo conteúdo de carbono fixo e material volátil. O conteúdo de H foi também significativamente afetado pelo conteúdo de cinzas. A correlação proposta neste estudo prediz a análise elementar com valores menores de EMA e EM em comparação com correlações disponíveis na literatura.

A principal vantagem das correlações desenvolvidas neste estudo é a capacidade de prever com boa precisão estatística e caracterizar, quase que completamente, o poder calorífico e a

composição elementar de diferentes biomassas que podem ser usadas na modelagem e/ou simulação dos processos de combustão, gaseificação, pirólise e torrefação.

3.5 Referências Bibliográficas

1. PUIG-ARNAVAT, M., BRUNO, J. C. CORONAS, A. Modified Thermodynamic Equilibrium Model for Biomass Gasification: A Study of the Influence of Operating Conditions. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 2, p. 1385-1394, 2012.
2. HUANG, Y., KUDO, S., MASEK, O., NORINAGA, K. HAYASHI, J.-i. Simultaneous Maximization of the Char Yield and Volatility of Oil from Biomass Pyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 1, p. 247-254, 2012.
3. SHENG, C. AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 5, p. 499-507, 2005.
4. YIN, C.-Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 1128-1132, 2011.
5. VARGAS-MORENO, J. M., CALLEJÓN-FERRE, A. J., PÉREZ-ALONSO, J. VELÁZQUEZ-MARTÍ, B. A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3065-3083, 2012.
6. NHUCHHEN, D. R. ABDUL SALAM, P. Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach. **Fuel**, v. 99, n. 0, p. 55-63, 2012.
7. AKKAYA, A. V. Proximate analysis based multiple regression models for higher heating value estimation of low rank coals. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 2, p. 165-170, 2009.
8. PARIKH, J., CHANNIWALA, S. A. GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84, n. 5, p. 487-494, 2005.
9. KIESELER, S., NEUBAUER, Y. ZOBEL, N. Ultimate and Proximate Correlations for Estimating the Higher Heating Value of Hydrothermal Solids. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 2, p. 908-918, 2013.
10. SHEN, J., ZHU, S., LIU, X., ZHANG, H. TAN, J. The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 5, p. 983-987, 2010.
11. CHANNIWALA, S. A. PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, n. 8, p. 1051-1063, 2002.
12. JENKINS, B. M. EBELING, J. M. Thermochemical properties of biomass fuels. **California Agriculture**, v. 39, n. 5, p. 14-16, 1985.
13. FRIEDL, A., PADOUVAS, E., ROTTER, H. VARMUZA, K. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. **Analytica Chimica Acta**, v. 544, n. 1-2, p. 191-198, 2005.
14. PARIKH, J., CHANNIWALA, S. A. GHOSAL, G. K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1710-1719, 2007.
15. KONG, X., ZHONG, W., DU, W. QIAN, F. Three Stage Equilibrium Model for Coal Gasification in Entrained Flow Gasifiers Based on Aspen Plus. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 1, p. 79-84, 2013.
16. HE, C., FENG, X. CHU, K. H. Process modeling and thermodynamic analysis of Lurgi fixed-bed coal gasifier in an SNG plant. **Applied Energy**, v. 111, n. 0, p. 742-757, 2013.

17. EMUN, F., GADALLA, M., MAJOZI, T. BOER, D. Integrated gasification combined cycle (IGCC) process simulation and optimization. **Computers & Chemical Engineering**, v. 34, n. 3, p. 331-338, 2010.
18. RAMZAN, N., ASHRAF, A., NAVEED, S. MALIK, A. Simulation of hybrid biomass gasification using Aspen plus: A comparative performance analysis for food, municipal solid and poultry waste. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3962-3969, 2011.
19. GOPAUL, S. G., DUTTA, A. CLEMMER, R. Chemical looping gasification for hydrogen production: A comparison of two unique processes simulated using ASPEN Plus. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 11, p. 5804-5817, 2014.
20. KUO, P.-C., WU, W. CHEN, W.-H. Gasification performances of raw and torrefied biomass in a downdraft fixed bed gasifier using thermodynamic analysis. **Fuel**, v. 117, Part B, n. 0, p. 1231-1241, 2014.
21. FRANCOIS, J., ABDELOUAHED, L., MAUVIEL, G., PATISSON, F., MIRGAUX, O., ROGAUME, C., ROGAUME, Y., FEIDT, M. DUFOUR, A. Detailed process modeling of a wood gasification combined heat and power plant. **Biomass and Bioenergy**, v. 51, n. 0, p. 68-82, 2013.
22. CHAIWATANODOM, P., VIVANPATARAKIJ, S. ASSABUMRUNGRAT, S. Thermodynamic analysis of biomass gasification with CO₂ recycle for synthesis gas production. **Applied Energy**, v. 114, n. 0, p. 10-17, 2014.
23. NAIK, S., GOUD, V. V., ROUT, P. K., JACOBSON, K. DALAI, A. K. Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel. **Renewable Energy**, v. 35, n. 8, p. 1624-1631, 2010.
24. RAVEENDRAN, K., GANESH, A. KHILAR, K. C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. **Fuel**, v. 74, n. 12, p. 1812-1822, 1995.
25. LV, D., XU, M., LIU, X., ZHAN, Z., LI, Z. YAO, H. Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 8, p. 903-909, 2010.
26. DEMIRBAŞ, A. Calculation of higher heating values of biomass fuels. **Fuel**, v. 76, n. 5, p. 431-434, 1997.
27. LU, Y. J., GUO, L. J., JI, C. M., ZHANG, X. M., HAO, X. H. YAN, Q. H. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 7, p. 822-831, 2006.
28. TITILOYE, J. O., ABU BAKAR, M. S. ODETOYE, T. E. Thermochemical characterisation of agricultural wastes from West Africa. **Industrial Crops and Products**, v. 47, n. 0, p. 199-203, 2013.
29. APAYDIN-VAROL, E. PÜTÜN, A. E. Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, n. 0, p. 29-36, 2012.
30. TRÖGER, N., RICHTER, D. STAHL, R. Effect of feedstock composition on product yields and energy recovery rates of fast pyrolysis products from different straw types. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, n. 0, p. 158-165, 2013.
31. MUNIR, S., DAOOD, S. S., NIMMO, W., CUNLIFFE, A. M. GIBBS, B. M. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1413-1418, 2009.
32. GUO, B., LI, D., CHENG, C., LÜ, Z.-a. SHEN, Y. Simulation of biomass gasification with a hybrid neural network model. **Bioresource Technology**, v. 76, n. 2, p. 77-83, 2001.

33. MESA-PÉREZ, J. M., ROCHA, J. D., BARBOSA-CORTEZ, L. A., PENEDO-MEDINA, M., LUENGO, C. A. CASCAROSA, E. Fast oxidative pyrolysis of sugar cane straw in a fluidized bed reactor. **Applied Thermal Engineering**, v. 56, n. 1–2, p. 167-175, 2013.
34. TURN, S. Q., JENKINS, B. M., JAKEWAY, L. A., BLEVINS, L. G., WILLIAMS, R. B., RUBENSTEIN, G. KINOSHITA, C. M. Test results from sugar cane bagasse and high fiber cane co-fired with fossil fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 6, p. 565-574, 2006.
35. ISLAM, M. R., PARVEEN, M. HANIU, H. Properties of sugarcane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 4162-4168, 2010.
36. ASADULLAH, M., RAHMAN, M. A., ALI, M. M., RAHMAN, M. S., MOTIN, M. A., SULTAN, M. B. ALAM, M. R. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. **Fuel**, v. 86, n. 16, p. 2514-2520, 2007.
37. GABRA, M., PETTERSSON, E., BACKMAN, R. KJELLSTRÖM, B. Evaluation of cyclone gasifier performance for gasification of sugar cane residue—Part 1: gasification of bagasse. **Biomass and Bioenergy**, v. 21, n. 5, p. 351-369, 2001.
38. JORAPUR, R. RAJVANSHI, A. K. Sugarcane leaf-bagasse gasifiers for industrial heating applications. **Biomass and Bioenergy**, v. 13, n. 3, p. 141-146, 1997.
39. FIGUEROA, J. E. J., ARDILA, Y. C., HOSS LUNELLI, B., FILHO, R. M. WOLF MACIEL, M. R. Evaluation of pyrolysis and steam gasification processes of sugarcane bagasse in a fixed bed reactor. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 925-930, 2013.
40. VIRMOND, E., DE SENA, R. F., ALBRECHT, W., ALTHOFF, C. A., MOREIRA, R. F. P. M. JOSÉ, H. J. Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes. **Waste Management**, v. 32, n. 10, p. 1952-1961, 2012.
41. AL ARNI, S., BOSIO, B. ARATO, E. Syngas from sugarcane pyrolysis: An experimental study for fuel cell applications. **Renewable Energy**, v. 35, n. 1, p. 29-35, 2010.
42. DÍAZ, R., Caracterización energética del bagazo de caña de azúcar del ingenio Valdez. Ecuador, in *Curso Internacional: producción y aprovechamiento energético de biomasa*. 2008, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.
43. MILES, T. R., MILES, J. T. R., BAXTER, L. L., BRYERS, R. W., JENKINS, B. M. ODEN, L. L., Alkali Deposits Found in Biomass Power Plants A Preliminary Investigation of Their Extent and Nature. 1995, National Renewable Energy Laboratory: Golden.
44. TSAI, W. T., LEE, M. K. CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, n. 1–2, p. 230-237, 2006.
45. YIN, R., LIU, R., MEI, Y., FEI, W. SUN, X. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. **Fuel**, v. 112, n. 0, p. 96-104, 2013.
46. CUIPING, L., CHUANGZHI, W., YANYONGJIEHAITAO, H. Chemical elemental characteristics of biomass fuels in China. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, n. 2, p. 119-130, 2004.
47. JENKINS, B. M. EBELING, J. M. Correlation of physical and chemical properties of terrestrial biomass with conversion. Symposium Energy from Biomass and Waste IX, 1985, Institute of Gas Technology. p.371.
48. JUNG, S.-H., KANG, B.-S. KIM, J.-S. Production of bio-oil from rice straw and bamboo sawdust under various reaction conditions in a fast pyrolysis plant equipped with a fluidized bed and a char separation system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 2, p. 240-247, 2008.

49. LIU, Z. BALASUBRAMANIAN, R. A comparison of thermal behaviors of raw biomass, pyrolytic biochar and their blends with lignite. **Bioresource Technology**, v. 146, n. 0, p. 371-378, 2013.
50. TSAMBA, A. J., YANG, W. BLASIAK, W. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 6, p. 523-530, 2006.
51. PÜTÜN, A. E., ÖZCAN, A., GERÇEL, H. F. PÜTÜN, E. Production of biocrudes from biomass in a fixed-bed tubular reactor: product yields and compositions. **Fuel**, v. 80, n. 10, p. 1371-1378, 2001.
52. TILLMAN, D. A. **Wood as an Energy resources**. New York Academic Press, 1978. 221.
53. FELDMAN, H. F., PAISLEY, M. A., APPELBAUM, H. R. TAYLOR, D. R. **Conversion of Forest Residues to a Methane-Rich Gas in a High-Throughput Gasifier**. Richland, WA: Pacific Northwest Laboratory (PNL-6570), 1988.
54. MATA-SÁNCHEZ, J., PÉREZ-JIMÉNEZ, J. A., DÍAZ-VILLANUEVA, M. J., SERRANO, A., NÚÑEZ-SÁNCHEZ, N. LÓPEZ-GIMÉNEZ, F. J. Statistical evaluation of quality parameters of olive stone to predict its heating value. **Fuel**, v. 113, n. 0, p. 750-756, 2013.
55. BRIDGEMAN, T. G., JONES, J. M., SHIELD, I. WILLIAMS, P. T. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. **Fuel**, v. 87, n. 6, p. 844-856, 2008.
56. GAUR, S. REED, T. B., An Atlas of Thermal Data For Biomass and Other Fuels. 1995, National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO.
57. CORDERO, T., MARQUEZ, F., RODRIGUEZ-MIRASOL, J. RODRIGUEZ, J. J. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. **Fuel**, v. 80, n. 11, p. 1567-1571, 2001.
58. MOHANTY, P., NANDA, S., PANT, K. K., NAIK, S., KOZINSKI, J. A. DALAI, A. K. Evaluation of the physiochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass and pinewood: Effects of heating rate. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, n. 0, p. 485-493, 2013.
59. BREWER, C. E., SCHMIDT-ROHR, K., SATRIO, J. A. BROWN, R. C. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 28, n. 3, p. 386-396, 2009.
60. JOSE ANTONIO SUÁREZ, C. A. L. F. F. F. G. B. P. A. B. Thermochemical Properties of Cuban Biomass. **Energy Sources**, v. 22, n. 10, p. 851-857, 2000.
61. GARIVAIT, S., CHAIYO, U., PATUMSAWAD, S. DEAKHUNTOD, J. Physical and Chemical Properties of Thai Biomass Fuels from Agricultural Residues. The 2nd Joint International Conference on "Sustainable Energy and Environment, 2006, Thailand.
62. BIAGINI, E., SIMONE, M. TOGNOTTI, L. Characterization of high heating rate chars of biomass fuels. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 32, n. 2, p. 2043-2050, 2009.
63. SALEHI, E., ABEDI, J., HARDING, T. G. SEYEDEYN-AZAD, F. Bio-oil from Sawdust: Design, Operation, and Performance of a Bench-Scale Fluidized-Bed Pyrolysis Plant. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 6, p. 3332-3340, 2013.
64. GHALY, A. E., ERGÜDENLER, A. LAUFER, E. Agglomeration characteristics of alumina sand-straw ash mixtures at elevated temperatures. **Biomass and Bioenergy**, v. 5, n. 6, p. 467-480, 1993.
65. CARRIER, M., HARDIE, A. G., URAS, Ü., GÖRGENS, J. KNOETZE, J. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96, n. 0, p. 24-32, 2012.

66. XU, R., FERRANTE, L., BRIENS, C.BERRUTI, F. Bio-oil production by flash pyrolysis of sugarcane residues and post treatments of the aqueous phase. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 263-272, 2011.
67. TRINH, T. N., JENSEN, P. A., DAM-JOHANSEN, K., KNUDSEN, N. O., SØRENSEN, H. R.HVILSTED, S. Comparison of Lignin, Macroalgae, Wood, and Straw Fast Pyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 3, p. 1399-1409, 2013.
68. GREENHALF, C. E., NOWAKOWSKI, D. J., BRIDGWATER, A. V., TITILOYE, J., YATES, N., RICHE, A.SHIELD, I. Thermochemical characterisation of straws and high yielding perennial grasses. **Industrial Crops and Products**, v. 36, n. 1, p. 449-459, 2012.
69. TELMO, C., LOUSADA, J.MOREIRA, N. Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 3808-3815, 2010.
70. IBRAHIM, R. H. H., DARVELL, L. I., JONES, J. M.WILLIAMS, A. Physicochemical characterisation of torrefied biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, n. 0, p. 21-30, 2013.
71. ESELTINE, D., THANAPAL, S. S., ANNAMALAI, K.RANJAN, D. Torrefaction of woody biomass (Juniper and Mesquite) using inert and non-inert gases. **Fuel**, v. 113, n. 0, p. 379-388, 2013.
72. KOKALY, R. F. CLARK, R. N. Spectroscopic Determination of Leaf Biochemistry Using Band-Depth Analysis of Absorption Features and Stepwise Multiple Linear Regression. **Remote Sensing of Environment**, v. 67, n. 3, p. 267-287, 1999.
73. BREAU, H. J., On stepwise multiple linear regression, A.P. Ground, Editor. 1967, BALLISTIC RESEARCH LABORATORIES.
74. GROSSMAN, Y. L., USTIN, S. L., JACQUEMOUD, S., SANDERSON, E. W., SCHMUCK, G.VERDEBOUT, J. Critique of stepwise multiple linear regression for the extraction of leaf biochemistry information from leaf reflectance data. **Remote Sensing of Environment**, v. 56, n. 3, p. 182-193, 1996.
75. ZHAN, X., LIANG, X., XU, G.ZHOU, L. Influence of plant root morphology and tissue composition on phenanthrene uptake: Stepwise multiple linear regression analysis. **Environmental Pollution**, v. 179, n. 0, p. 294-300, 2013.
76. HAIR, J. J. F., BLACK, W. C., BABIN, B. J., ANDERSON, R. E.TATHAM, R. L. **Análise Multivariada de Dados**. 6. Bookman, 2009. ISBN 9788577804023.
77. ROSCH, S. WAGNER, H. Calculation of heating values for the simulation of thermo-chemical conversion plants with aspen plus. **DBFZ – Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH**, p. 1-7.
78. TECHNOLOGY, A., Aspen Physical Property System. 2012: Burlington.
79. ANNAMALAI, K., SWEETEN, J. M.RAMALINGAM, S. C., Estimation of gross heating values of biomass fuels, in *Transactions of ASAE* 1987. p. 1205-1208.
80. MILNE, T. A., BRENNAN, A. H.GLENN, B. H. **Source Book of Methods of Analysis for Biomass and Biomass Conversion Processes**. London: Elsevier Applied Science, 1990. Disponível em: < <http://www.nrel.gov/docs/legosti/old/3548.pdf> >.

Capítulo 4. Simulação da Pirólise de Biomassa Baseada nas Caracterizações Elementar e Imediata

Conhecer a composição qualitativa e quantitativa da biomassa para projetar um processo de conversão de energia, como pirólise ou gaseificação, faz necessária a intervenção de análises para determinar as características da biomassa. Entre as análises usadas para caracterizar a biomassa, as mais importantes são a análise termogravimétrica, a calorimetria de varredura, análise imediata, análise elementar e análise composicional. Neste sentido, a análise imediata categoriza a biomassa com base nos parâmetros de teor de umidade, teor de voláteis, carbono fixo e teor de cinzas. Uma das caracterizações mais importantes da biomassa é a análise elementar, a qual apresenta os principais elementos encontrados na biomassa como carbono, hidrogênio e oxigênio. Em geral, também incluem pequenas quantidades de nitrogênio, cloro e enxofre.

A pirólise ou gaseificação da biomassa são processos que podem ser considerados flexíveis para uma variedade de biomassas. No entanto, o tipo de biomassa tem efeitos significativos na composição geral do gás de síntese e nos possíveis problemas operacionais.

Um importante parâmetro da biomassa a ser gaseificada é a umidade, que confere diferentes características ao gás de síntese. Uma biomassa com um alto teor de umidade requer calor adicional na etapa de evaporação. Este conteúdo alto de umidade reduz a temperatura da gaseificação causando um craqueamento incompleto dos hidrocarbonetos gerados após a etapa de pirólise [1, 2]. A quantidade de componentes inorgânicos e teores em cinzas são parâmetros importantes, especialmente, quando a gaseificação ocorre em altas temperaturas. A diferença mais significativa entre as análises da biomassa e do carvão refere-se ao teor de voláteis, pois este valor é elevado para a biomassa (70-85 %) em relação ao carvão (20-25 %).

Este capítulo apresenta uma revisão dos rendimentos típicos encontrados nos processos de pirólise e que servem para definir correlações que serão usadas em um processo de gaseificação,

como parte da etapa inicial do processo. Mediante uma simulação em Aspen Plus™, baseada na caracterização elementar e imediata da biomassa, foi modelada uma unidade de pirólise para um reator de leito fixo (LF) e leito fluidizado (LFB), inserindo correlações que permitem encontrar os principais produtos da pirólise como carvão, líquidos pirolíticos (alcatrão + água) e gases, além de uma caracterização elementar e imediata do alcatrão pirolítico e do carvão.

4.1 Rendimento da Pirólise: Revisão da Literatura

Os produtos formados no processo de devolatilização, quando considerada a pirólise de biomassa ou do carvão, são divididos em três grupos, que dependendo do seu estado de agregação, à temperatura ambiente são chamados de: sólido, conhecido como carvão (*char*), líquido pirolítico, uma mistura de alcatrão e água e os produtos gasosos que são referidos simplesmente como gás.

Baseada numa extensa revisão da literatura e mantendo, na maior parte, as mesmas condições de trabalho e equipamentos, foram coletados dados de pirólise da biomassa para interpretar os perfis dos rendimentos dos líquidos pirolíticos, carvão e gases, assim como, a composição dos diferentes compostos presentes nestes gases.

Na Figura 4.1, são apresentados os rendimentos dos principais produtos após a pirólise de diferentes biomassas em diferentes temperaturas de estudo [3-17]. Os rendimentos (Y_i) foram calculados como mostrado na Equação 4.1.

$$Y_i = \frac{\text{massa do componente } i}{\text{massa de biomassa seca}} \quad (4.1)$$

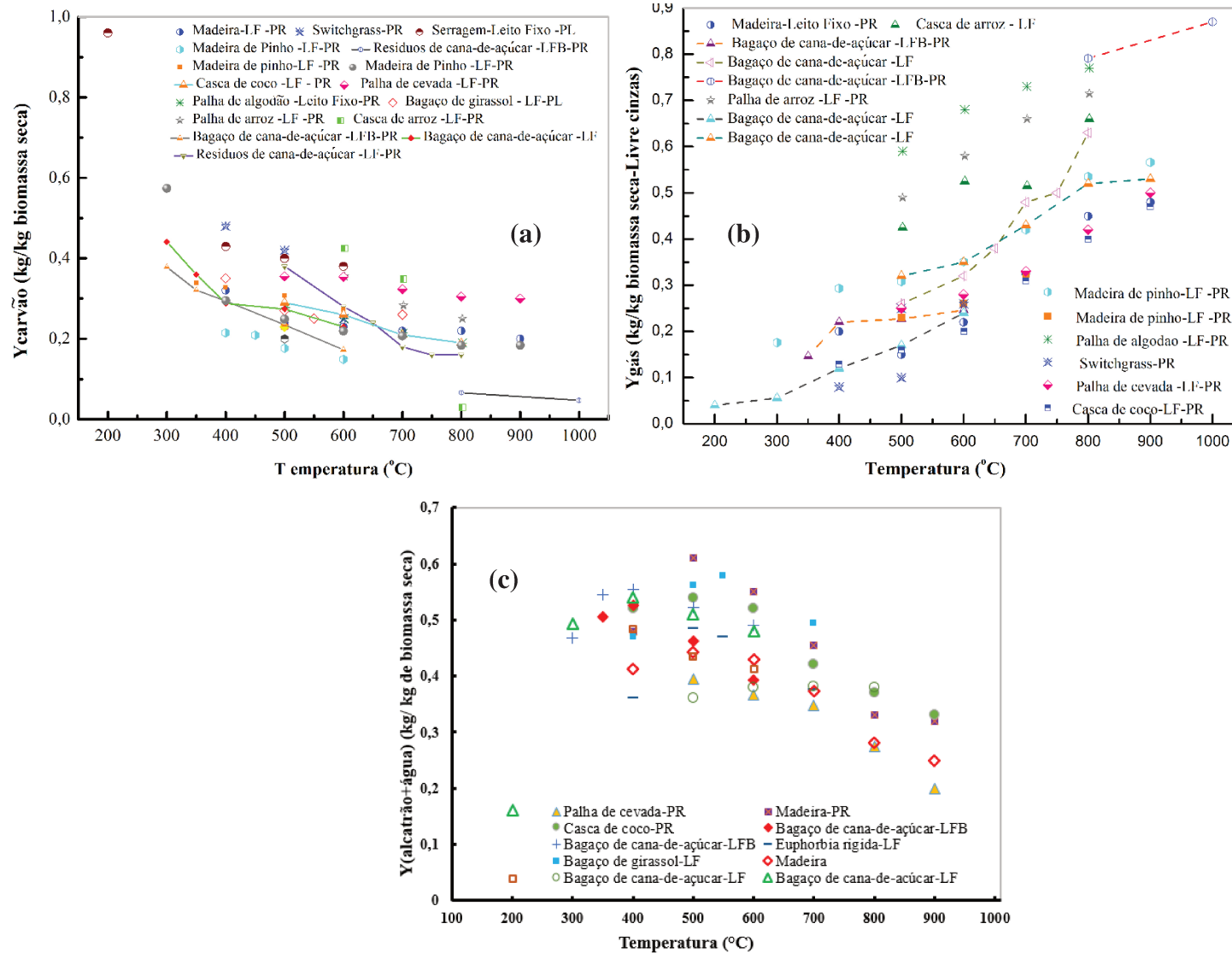


Figura 4.1. Rendimentos gerados na pirólise de diferentes biomassa: a) carvão, b) gás, c) líquidos pirolíticos (alcatrão + água).LF: leito fixo, LFB: leito fluidizado borbulhante, PR: pirólise rápida; PL: pirólise lenta. Fonte: Autoria própria

Como pode ser observado na Figura 4.1a, o conteúdo de carvão (*char*) decresce na medida que aumenta a temperatura, já o rendimento do gás na pirólise (Figura 4.1b) aumenta conforme aumenta a temperatura no reator. O conteúdo de líquidos pirolíticos (Figura 4.1c) aumenta conforme aumenta a temperatura, chegando a um ponto máximo de 64 % (para a madeira) na temperatura próxima de 500 °C. Uma vez superada esta temperatura, começa a diminuir o rendimento devido à decomposição dos componentes presentes no líquido nas diferentes biomassas.

Resultados mais próximos foram encontrados nas biomassas pesquisadas para o bagaço de cana-de-açúcar e para a madeira; já maiores diferenças foram encontradas quando comparadas com palha de algodão, palha de arroz e casca de coco. Evidentemente, o uso de diferentes biomassas ou diferentes equipamentos (Figura 4.1) apresenta diferentes resultados durante a pirólise para os seus principais produtos: líquidos, gases e carvão. O comportamento dos diferentes resultados apresentados na Figura 4.1, para uma variedade de biomassas, é causado, basicamente, pela diferença na estrutura das biomassas (Tabela 3.1), o que causa um maior ou menor conteúdo de voláteis ou carvão, assim como pelo método de reação e pelo equipamento empregado.

Vários autores têm estudado a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar apresentando os rendimentos de gases, carvão e líquidos pirolíticos [3, 5, 7, 8, 11, 15, 16, 18, 19]. As Figuras 4.2-4.4 apresentam a compilação destes dados experimentais para o rendimentos de carvão, líquidos e gases, em diferentes temperaturas, encontrados na literatura, usando bagaço de cana-de-açúcar e empregando reatores de leito fluidizado e de leito fixo. As correlações dos modelos apresentados nas Figuras 4.2-4.4 e desenvolvidos nesta Tese de Doutorado são apresentados no item 4.2.3.

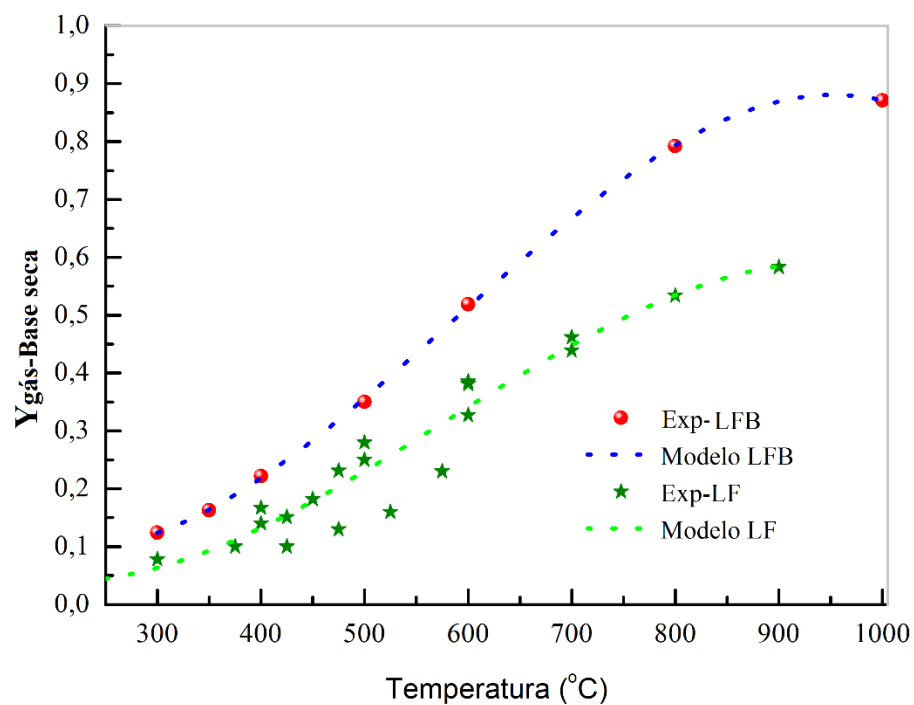


Figura 4.2 Rendimento do gás gerado na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. Modelo LFB e LF: este trabalho

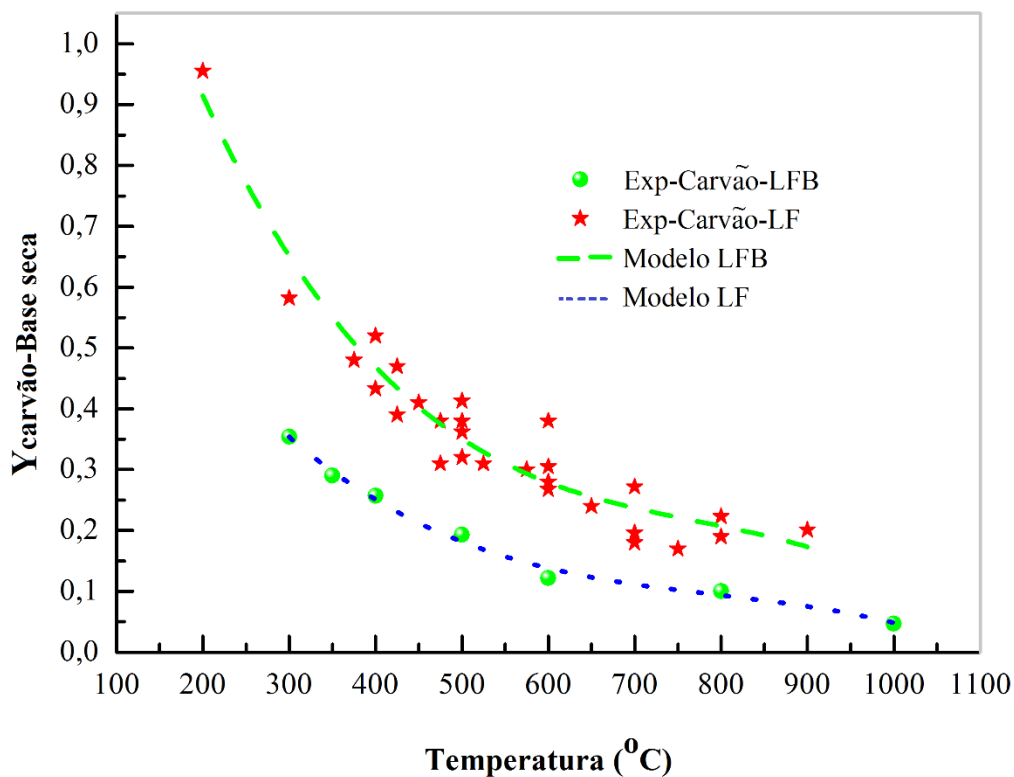


Figura 4.3 Rendimento do carvão gerado na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. Modelo LFB e LF: este trabalho

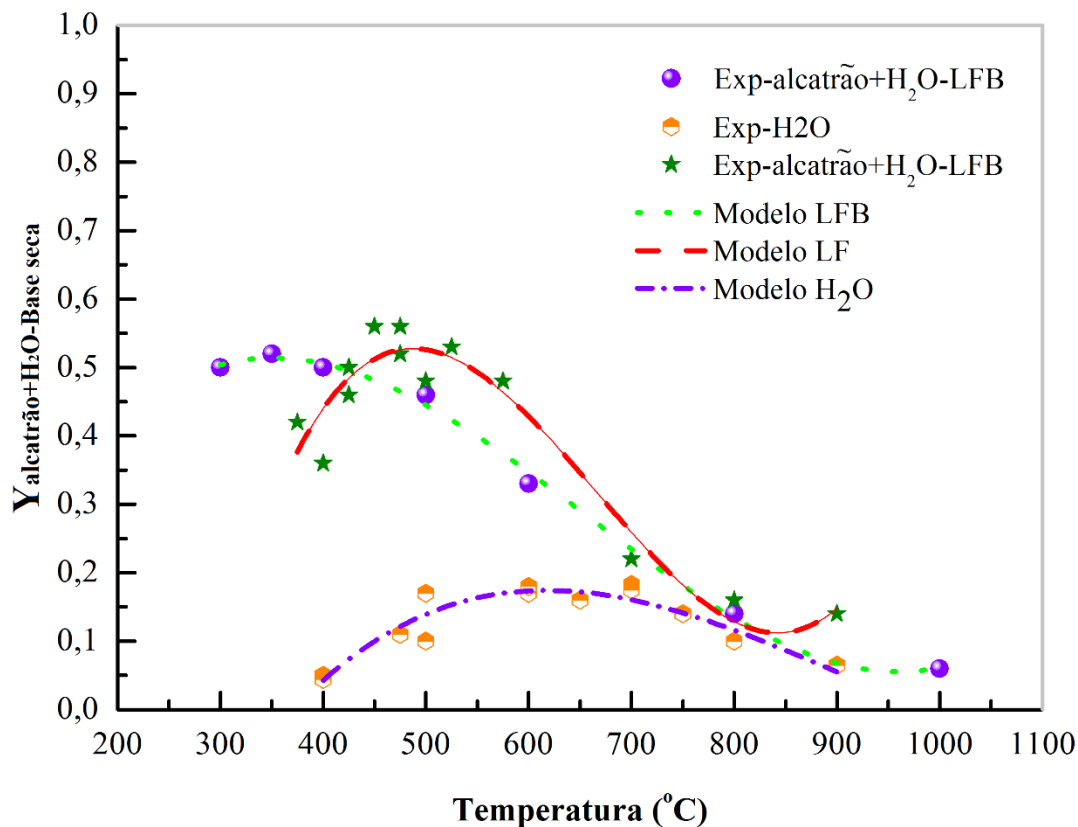


Figura 4.4 Rendimento dos líquidos pirolíticos (alcatrão + água) gerados na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. Modelo LFB e LF: este trabalho

De acordo com Mothé e de Miranda [20], a pirólise primária do bagaço de cana-de-açúcar termina em temperaturas próximas a 400 °C. Nessa condição, observa-se na Figura 4.2 um rendimento de gases de 15-22 %, na Figura 4.3 um rendimento de carvão de 30-50% e na Figura 4.4 um rendimento de líquido de 40-50 %. Na etapa final da pirólise secundária, próxima a temperaturas de 600 °C [20], é observado nas Figuras 4.2-4.4 rendimentos de gases, carvão e líquido na faixa de 38-53 %, 16-33 % e 35-46 %, respectivamente. Os dados foram separados de acordo com o processo empregado (reator de leito fluidizado ou fixo), comprovando-se as diferenças consideráveis nos resultados que são principalmente afetados no rendimento de carvão e gases.

A Figura 4.5 apresenta uma relação do conteúdo de C, H e O no carvão após a pirólise em diferentes faixas de temperatura [9, 10, 12, 13, 17, 21-31], e que é fundamental para entender as proporções usadas do carvão durante a gaseificação. As correlações dos modelo da Figura 4.5 são apresentadas no item 4.2.3.

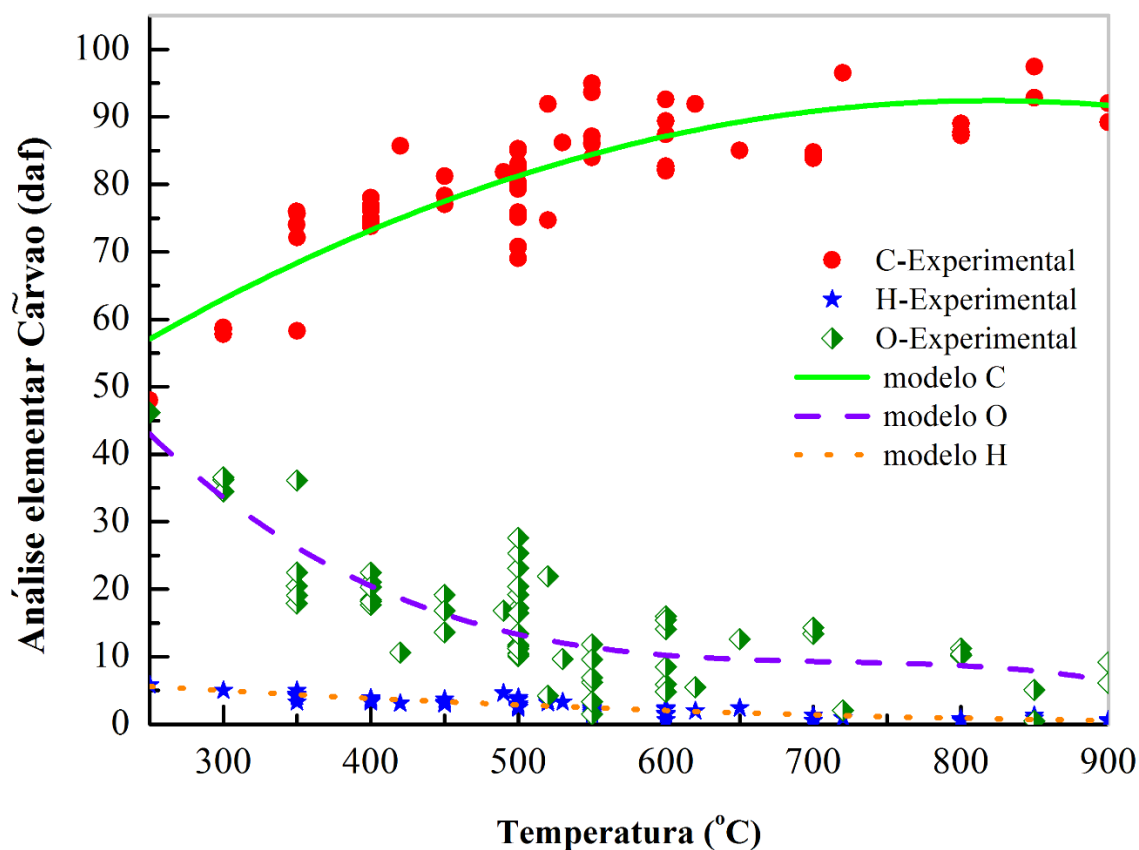


Figura 4.5 Análise elementar de diferentes amostras de carvão (*char*) após a pirólise da biomassa. Modelos C, O, H: este trabalho

Como pode ser observado na Figura 4.5, o conteúdo da análise elementar de H e O no carvão diminui conforme aumenta a temperatura, já o conteúdo de C é aumentado, razão pela qual em muitas simulações encontradas na literatura o carvão gerado em altas temperaturas é, praticamente, uma proporção de carbono e cinzas devido ao apresentado na sua análise elementar.

A maior parte dos gases gerados durante a pirólise são normalmente considerados como CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄, e C₂H₆. A Figura 4.6 apresenta o comportamento da composição volumétrica dos principais gases gerados após a pirólise da biomassa em diferentes temperaturas [5-7, 12, 15, 17]. As correlações dos modelos da Figura 4.6 para a composição dos gases são apresentadas no item 4.2.3.

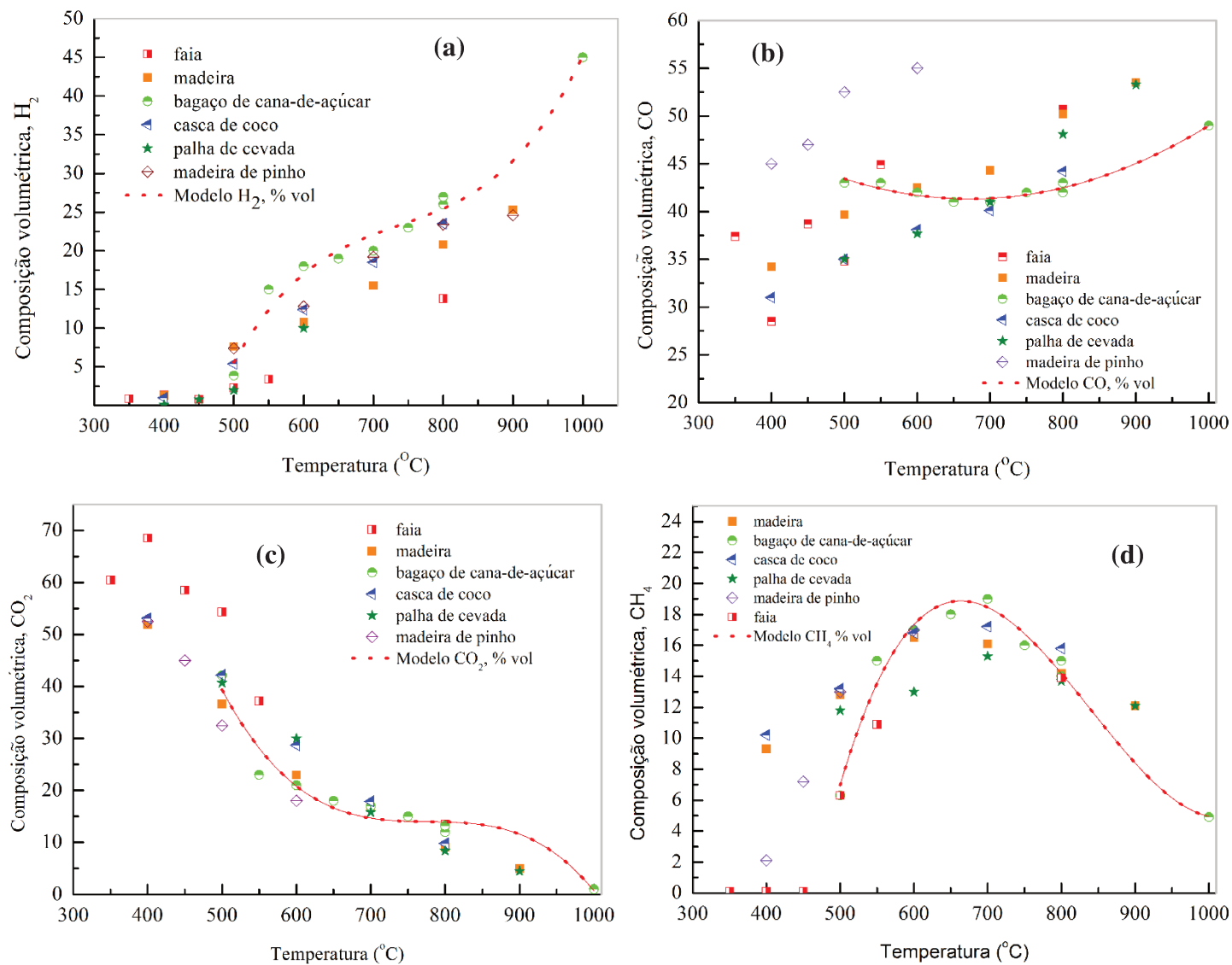


Figura 4.6. Composição volumétrica dos gases obtidos após a pirólise de várias biomassas. a) H₂, b) CO, c) CO₂, d) CH₄. Modelos para o bagaço de cana-de-açúcar: este trabalho

Como demonstrado na Figura 4.6, os componentes principais, dentro da fração de gases, para as diferentes biomassas estudadas são o H_2 e o CO , sendo que à altas temperaturas da pirólise são encontradas as maiores quantidades destes dois componentes e baixas quantidades de CO_2 , e CH_4 . Os modelos apresentados na Figura 4.6 correspondem só ao ajuste para o bagaço de cana-de-açúcar, sendo esta a biomassa de interesse para o desenvolvimento deste capítulo.

4.1.1 Efeito do teor de umidade inicial de biomassa

O teor de umidade da biomassa influencia, principalmente, o desempenho dos produtos da pirólise e as propriedades físico-químicas dos líquidos pirolíticos. O calor necessário para a pirólise é requerido para evaporar o conteúdo de umidade da biomassa e para as reações de decomposição [32]. Assim, um aumento no conteúdo de umidade da biomassa requer maior energia para secar a biomassa e uma temperatura mais elevada para a pirólise [33].

Demirbas [34] estudou a pirólise da madeira, casca de avelã e palha de trigo, variando o conteúdo de umidade para avaliar seu comportamento nos rendimentos dos produtos da pirólise. Os resultados indicaram que a presença de umidade influencia significativamente os graus de degradação térmica das amostras de biomassa. Em geral, foi demonstrado que os rendimentos totais dos líquidos pirolíticos aumentam com o aumento do conteúdo de umidade inicial da biomassa. Burhenne *et al.* [35] também realizaram experimentos para avaliar o comportamento dos produtos da pirólise da madeira quando o conteúdo de umidade é variado. Este estudo concluiu que com maior conteúdo de água foi encontrado maior rendimento de produtos condensáveis (líquidos pirolíticos) e uma menor quantidade de carvão. Rodriguez *et al.* [7] chegaram à mesma conclusão quando o conteúdo de água na biomassa foi aumentado, durante os experimentos realizados para a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar, porém as proporções de água encontradas no final da pirólise (no líquido pirolítico) são maiores que as encontradas para outras biomassas. Os rendimentos de água que, normalmente, são encontrados na pirólise estão na faixa de 10-30 %, dependendo da biomassa usada e das condições de operação [6, 7, 14, 36]. A estas concentrações, a água normalmente, é miscível com os outros componentes presentes no alcatrão pirolítico [36]. A Figura 4.4 apresentou os rendimentos de água pirolítica após a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar variando a temperatura de pirólise.

Baseado na compilação das informações da pirólise da biomassa que foi apresentada e nas diferenças que podem ser encontradas, dependendo do equipamento usado e do teor de umidade

da biomassa, foi possível desenvolver a simulação do processo de pirólise que agrupou cada um destes dados experimentais que representam o comportamento do processo de pirólise. O item 4.2 apresenta as etapas de desenvolvimento da simulação.

4.2 Simulação

A simulação do processo de pirólise foi realizada através do software Aspen PlusTM 7.3 (plataforma).

4.2.1 Inserção dos componentes não-convencionais

Os componentes convencionais (*conventional*) assim como os sólidos (*solid*) dentro do simulador Aspen PlusTM são aqueles que estão na base de dados, sendo conhecidas a maioria das suas propriedades. Os componentes não-convencionais (*nonconventional*) são substâncias que não estão presentes na base de dados do simulador Aspen PlusTM. Estas substâncias têm um comportamento heterogêneo como o apresentado em sólidos como biomassa e carvão e outras substâncias como alcatrão. Estes componentes não convencionais, são manipulados pelas caracterizações elementar e imediata dentro do simulador Aspen PlusTM.

Para os componentes não-convencionais utilizados na simulação (biomassa, carvão, alcatrão e cinzas), a seguinte caracterização foi considerada.

4.2.1.1 Caracterização da biomassa

O bagaço de cana-de-açúcar não consta no banco de dados do Aspen PlusTM, portanto, utiliza-se o recurso de criação de dados para uma substância do tipo “sólido não-convencional” na estimativa de suas propriedades no sistema. Para isso, é necessário inserir informações reais sobre o bagaço, como o poder calorífico (PCS), capacidade calorífica, calor de formação e dados de composição obtidos em análises térmicas, tais como a composição imediata (*proximate analysis*) e a composição elementar (*ultimate analysis*).

Para o cálculo das propriedades da biomassa, foi usado o método de propriedades avançadas (NC); este método é utilizado para especificar os modelos usados para calcular as propriedades não convencionais de sólidos. Como os componentes não-convencionais são sólidos heterogêneos que não participam do equilíbrio químico ou de fases, as únicas propriedades físicas calculadas dos componentes não convencionais são entalpia e densidade.

O modelo de carvão geral utilizado para calcular a entalpia no AspenPlus™ é o HCOALGEN. Este modelo inclui diferentes correlações para o poder calorífico, calor de formação e capacidade calorífica. Porém, como mencionado no Capítulo 3, as correlações, tanto para o poder calorífico como para a capacidade calorífica, são baseadas em correlações desenvolvidas só para carvão.

Desta maneira, a metodologia empregada para a caracterização da biomassa foi a seguinte:

- Inicialmente, foi escolhido o método HCOALGEN (*Coal Enthalpy model*): este, basicamente, precisa da informação de análise imediata (PROXANAL -*Proximate Analysis*), análise elementar (ULTANAL *Ultimate Analysis*) e conteúdo de enxofre (SULFANAL). Os dados para o enxofre foram obtidos da composição do ULTANAL para o enxofre. Esta caracterização completa é mostrada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Análise imediata e elementar do bagaço de cana-de-açúcar usada na simulação [37]

Imediata (m/m%)		Elementar (base seca-m/m %)	
Umidade (ar)	7,8	C	44,52
Carbono fixo-FC- (base seca)	10,81	H	5,90
Material volátil-VM- (base seca)	83,97	N	0,32
Cinzas(base seca)	5,22	Cl	0,29
		S	0,10
		O	43,65

ar: como recebido

- Dentro do método HCOALGEN, para o poder calorífico foi escolhida a opção 6, na qual um valor pode ser adicionado no simulador. Neste caso, foi usada a correlação desenvolvida no Capítulo 3 para o poder calorífico baseado na análise elementar. A Equação 3.11 foi inserida mediante um bloco de cálculo em FORTRAN (Anexo A). A opção 6 dentro do simulador corresponde a um valor de PCS inserido como nova caracterização, os valores 1, 2, 3, 4 e 5 que não foram usados correspondem as equações de poder calorífico de Boie (Equação 3.17), Dulun (Equação 3.18), Moot (Equação 3.19), Grumnel (Equação 3.20) e IGT (Equação 3.21) apresentadas como revisão e discutidas no Capítulo 3, respectivamente.

- Para a capacidade calorífica foi usada a opção 2, chamada dentro do simulador de CP2C. Porém, os coeficientes da correlação foram modificados para usar uma correlação própria para a biomassa. A correlação desenvolvida por Dupont *et al.* [38] foi usada como apresentada a seguir:

$$C_p = 5,340 \cdot T - 299 \cdot 0 \quad [J/kg.K] \quad (4.2)$$

- Para o calor de formação foi usada a opção 1 do simulador, a qual é baseada na suposição da combustão completa de todos os elementos, exceto as cinzas. Para este caso, são usados os dados de análise elementar.
- Para o cálculo da densidade da biomassa foi usado o método DNSTYGEN, o qual permite fazer o cálculo do componente global e de seus constituintes. Neste caso, foi considerada 100 % da análise geral da biomassa e foi inserido o valor de 1490 kg/m³, calculado para o bagaço de cana-de-açúcar por Figueroa *et al.* [37].
- Como informação adicional, foi usada uma caracterização granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar na opção PSD do simulador. Os valores usados são encontrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Análise granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar usada na simulação^a

Diâmetro médio da partícula (mm)-dp _i	Fração de massa retida-w _i
0,00 – 0,60	0,21
0,60 – 0,85	0,18
0,85 – 1,18	0,22
1,18 – 2,00	0,11
2,00 – 2,36	0,05
2,36 – 4,75	0,06
4,75 – 6,30	0,01
6,30 – 9,00	0,16

^aCaracterização obtida no LOPCA/LDPS/BIOEN/FEQ/UNICAMP [39]

A Figura 4.7 apresenta a informação necessária para caracterizar a biomassa como componente não-convencional, para executar a simulação na plataforma Aspen PlusTM.

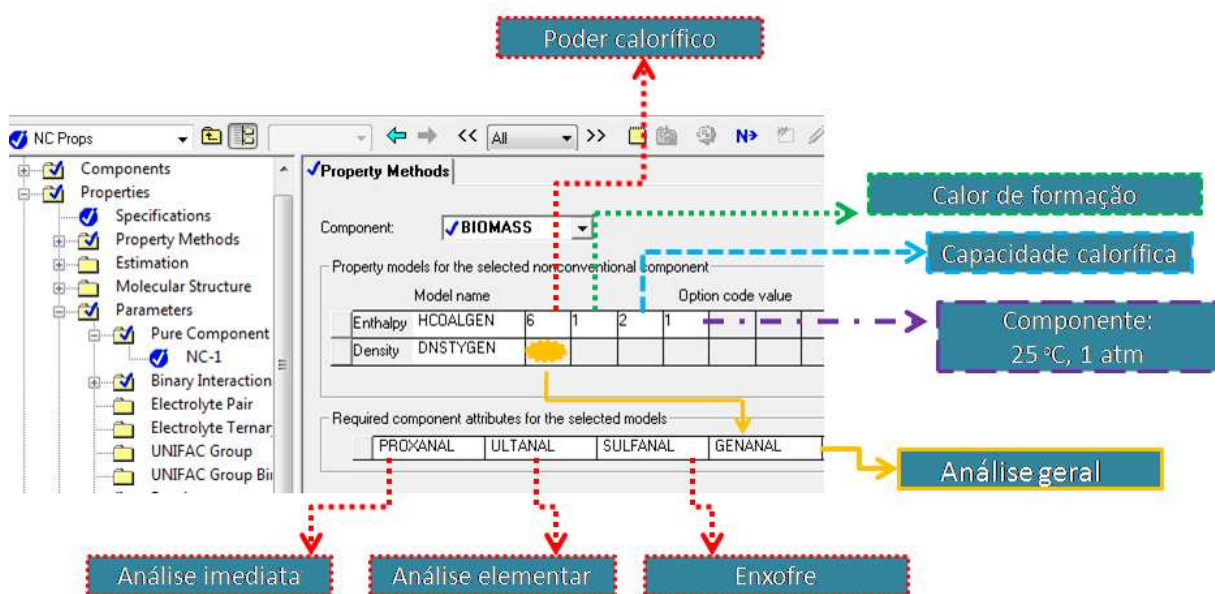


Figura 4.7 Caracterização usada para a biomassa como componente não-convencional

4.2.1.2 Caracterização do carvão

Da mesma forma que o bagaço, o carvão formado durante a pirólise não consta na base de dados do simulador, sendo necessária uma caracterização similar para considerá-lo como componente não-convencional.

A metodologia empregada para a caracterização do carvão foi a seguinte:

- Foi escolhido o método HCOALGEN (*Coal Enthalpy model*). Para as análises elementar, imediata e de enxofre foram usados, inicialmente, alguns valores aleatórios, porém, estes valores são modificados assim que o modelo do pirólisador é executado.
- Dentro do método HCOALGEN, para o poder calorífico foi escolhida a opção 6, usando a Equação (3.11) desenvolvida no Capítulo 3 e, inserida mediante um bloco de cálculo (FORTRAN).
- Para a capacidade calorífica foi usada a opção 2, chamada dentro do simulador de CP2C, usando os coeficientes do modelo apresentado pelo simulador Aspen Plus™.
- O cálculo do calor de formação foi considerado igual ao apresentado para a biomassa.
- Para o cálculo da densidade do carvão, a correlação do simulador chamada DGHARIGT foi considerada.
- Para a caracterização granulométrica, foi considerada a mesma da biomassa.

4.2.1.3 Caracterização do alcatrão pirolítico

A metodologia empregada para a caracterização do líquido pirolíticos livre de água foi a seguinte:

- Dentro do método HCOALGEN, para o poder calorífico foi escolhida a opção 6, usando a correlação proposta por Channiwala e Parikh [40] (Equação 3.7), a qual é específica para sólidos, gases e líquidos. Foi inserida mediante um bloco de cálculo (FORTRAN).
- Para o cálculo da densidade do alcatrão pirolítico a correlação do simulador chamada DCOALIGT foi considerada.

As outras propriedades foram caracterizadas usando a mesma metodologia empregada na caracterização do carvão, como apresentado no item 4.2.1.2.

4.2.1.4 Caracterização das cinzas

Para separar as cinzas presentes na caracterização imediata da biomassa, a seguinte metodologia foi considerada:

- Foi escolhido o método HCOALGEN (*Coal Enthalpy model*). Para as análises elementar e imediata foi considerado 100 % de "ash" e os demais componentes foram considerados como zero.

Para as propriedades, foram considerados todos os códigos com número 1, que por *padrão* apresenta o simulador Aspen PlusTM. Para o cálculo da densidade, foi usado o método DCOALIGT.

4.2.2 Componentes usados na simulação

A Tabela 4.3 apresenta os componentes usados nas simulações.

Tabela 4.3 Componentes usados nas simulações da pirólise considerando análise elementar

Componentes	Fórmula	Tipo	ID - simulação
Dióxido de carbono	CO ₂	Convencional	CO ₂
Hidrogênio	H ₂	Convencional	H ₂
Metano	CH ₄	Convencional	CH ₄
Etano	C ₂ H ₆	Convencional	C ₂ H ₆
Monóxido de Carbono	CO	Convencional	CO
Etileno	C ₂ H ₄	Convencional	C ₂ H ₄
Carvão		Não-convencional	CHAR
Alcatrão Pirolítico		Não-convencional	TAR
Cinzas		Não-convencional	ASH

4.2.3 Modelagem da unidade de pirólise

Depois que diferentes dados da literatura foram revisados e, demonstrado que, diferentes rendimentos dos produtos podem ser obtidos, dependendo da biomassa e do processo usado, são apresentadas as correlações representativas para o processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. É importante destacar que, as correlações apresentadas não precisam ser, necessariamente, usadas no modelo, para isso basta desativar o bloco de cálculo que fornece as equações para a análise das correlações.

As correlações encontradas para os estudos de pirólise a diferentes temperaturas e, especificamente, para o bagaço de cana-de-açúcar são apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Correlações encontradas a partir de dados da literatura para representar a pirólise em leito fixo (LF) ou leito fluidizado (LFB)

Eq.	Correlação	R ²
(4.2)	$Y_{Carvão-daf-LFB} = 0,9509 - 0,00288 * T + 3,39868 \times 10^{-6} * T^2 - 1,41781 \times 10^{-9} * T^3$	0,992
(4.3)	$Y_{Carvão-daf-LF} = 1,75143 - 0,00539 * T + 6,61204 \times 10^{-6} * T^2 - 2,85191 \times 10^{-9} * T^3$	0,923
(4.4)	$Y_{Gás-daf-LFB} = 0,33186 - 0,00239 * T + 6,83667 \times 10^{-6} * T^2 - 3,90449 \times 10^{-9} * T^3$	0,999
(4.5)	$Y_{Gás-daf-LF} = 0,19578 - 0,00162 * T + 4,74351 \times 10^{-6} * T^2 - 2,73953 \times 10^{-9} * T^3$	0,908
(4.6)	$Y_{alcatrão-H_2O-daf-LFB} = 0,3303 + 0,00538 * T - 1,03387 \times 10^{-5} * T^2 + 5,36947 \times 10^{-9} * T^3$	0,996
(4.7)	$Y_{alcatrão-H_2O-daf-LF} = -4,09254 + 0,02362 * T - 3,85379 \times 10^{-5} * T^2 + 1,95482 \times 10^{-8} * T^3$	0,895
(4.8)	$Y_{H_2O} = -0,4381 + 0,00146 * T - 2,98585 \times 10^{-7} * T^2 + 8,40305 \times 10^{-9} * T^3$	0,825
(4.9)	$Y_{C-carvão-daf} = -31,17111 + 0,47775 * T - 6,59263 \times 10^{-4} * T^2 + 3,11426 \times 10^{-7} * T^3$	0,795
(4.10)	$Y_{H-carvão-daf} = 9,17744 - 0,01638 * T + 7,55892 \times 10^{-6} * T^2$	0,841
(4.11)	$Y_{O-carvão-daf} = 129,23558 - 0,50631 * T + 7,25622 \times 10^{-4} * T^2 - 3,49381 \times 10^{-7} * T^3$	0,726
(4.12)	$x_{CO_2} = 561,85325 - 2,11021 * T + 0,00271 * T^2 - 1,16278 \times 10^{-6} * T^3$	0,924
(4.13)	$x_{H_2} = -305,41377 + 1,27316 * T - 0,00168 * T^2 + 7,59594 \times 10^{-7} * T^3$	0,968
(4.14)	$x_{CO} = 73,5247 - 0,09581 * T + 7,12806 \times 10^{-5} * T^2$	0,958
(4.15)	$x_{CH_4} = -318,8714 + 1,30159 * T - 0,00162 * T^2 + 6,44097 \times 10^{-7} * T^3$	0,961
(4.16)	$x_{C_2H_4} = -9,89275 + 0,04807 * T - 3,81562 \times 10^{-5} * T^2$	0,989

daf=dry, *ash free* (seco e livre de cinzas)

A fórmula considerada para descrever a composição da biomassa no presente modelo é $CH_xO_yN_wS_zCl_p$.

A Figura 4.8 apresenta o diagrama de fluxo para representar a pirólise (ou decomposição inicial da biomassa na gaseificação). A Tabela 4.5 descreve as operações usadas nos fluxogramas e a Figura 4.9 apresenta o fluxograma de cálculo usado para o desenvolvimento da simulação.

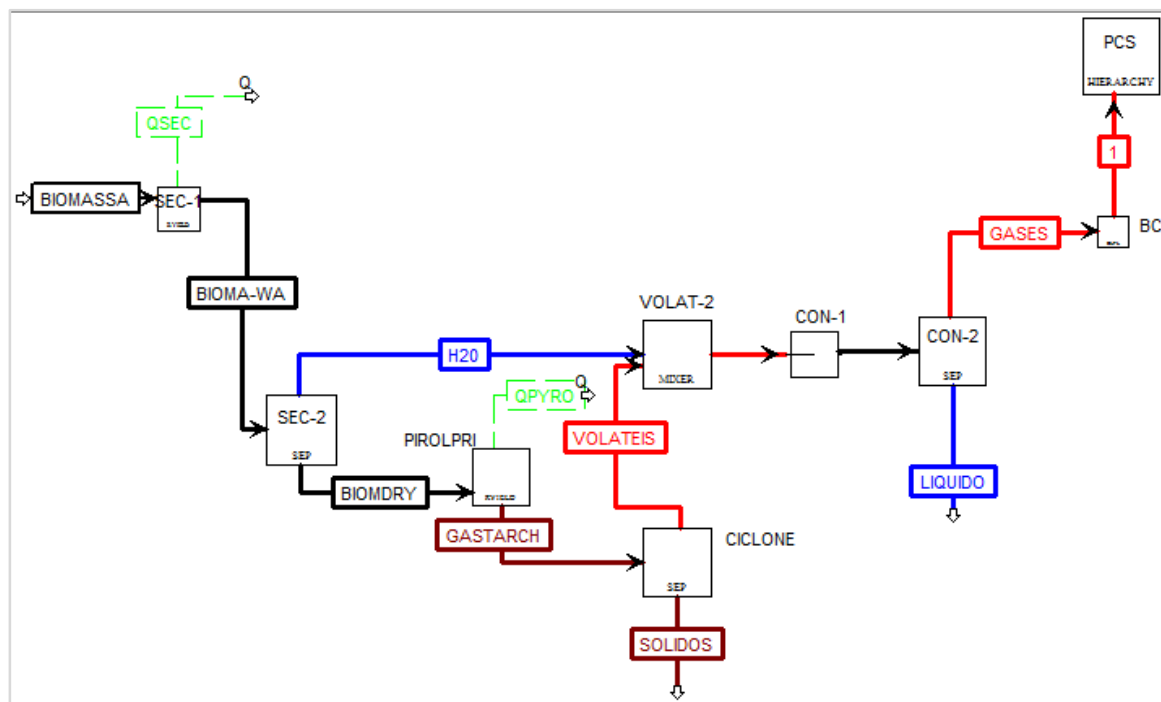


Figura 4.8 Pirólise da biomassa usando correlações baseadas na consideração de carvão, biomassa, cinzas e líquidos pirolíticos como não-convencionais

Tabela 4.5 Descrição do fluxograma do processo de pirólise apresentada na Figura 4.8

ASPEN Plus™ Nome	Bloco ID	Descrição
RYIELD	SEC-1	Simulação da etapa de secagem da biomassa. Decompõe o conteúdo de água do componente não-convencional dentro do simulador (BIOMASS).
	PIROLPRI	Simulação da pirólise. Nesta etapa, o carvão (<i>char</i>), os líquidos pirolíticos e voláteis não condensáveis incluindo H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ são formados. Foram usadas as correlações apresentadas na Tabela 4.4 mediante um bloco de cálculo em FORTRAN.
SEP	SEC-2	Simulação da etapa de secagem da biomassa (separação)
	CICLONE	O ciclone é usado para representar a separação gás-sólido
HEATER	CON-2	Representa a separação gás-líquido
	CON-1	Simula o condensador
HIERARCHY	PCS	Simulação usada para representar uma bomba calorimétrica para análise do PCS dos gases de pirólise.
MIXER	VOLAT-2	Simula a interação dos componentes voláteis (pirolíticos e água proveniente da secagem)

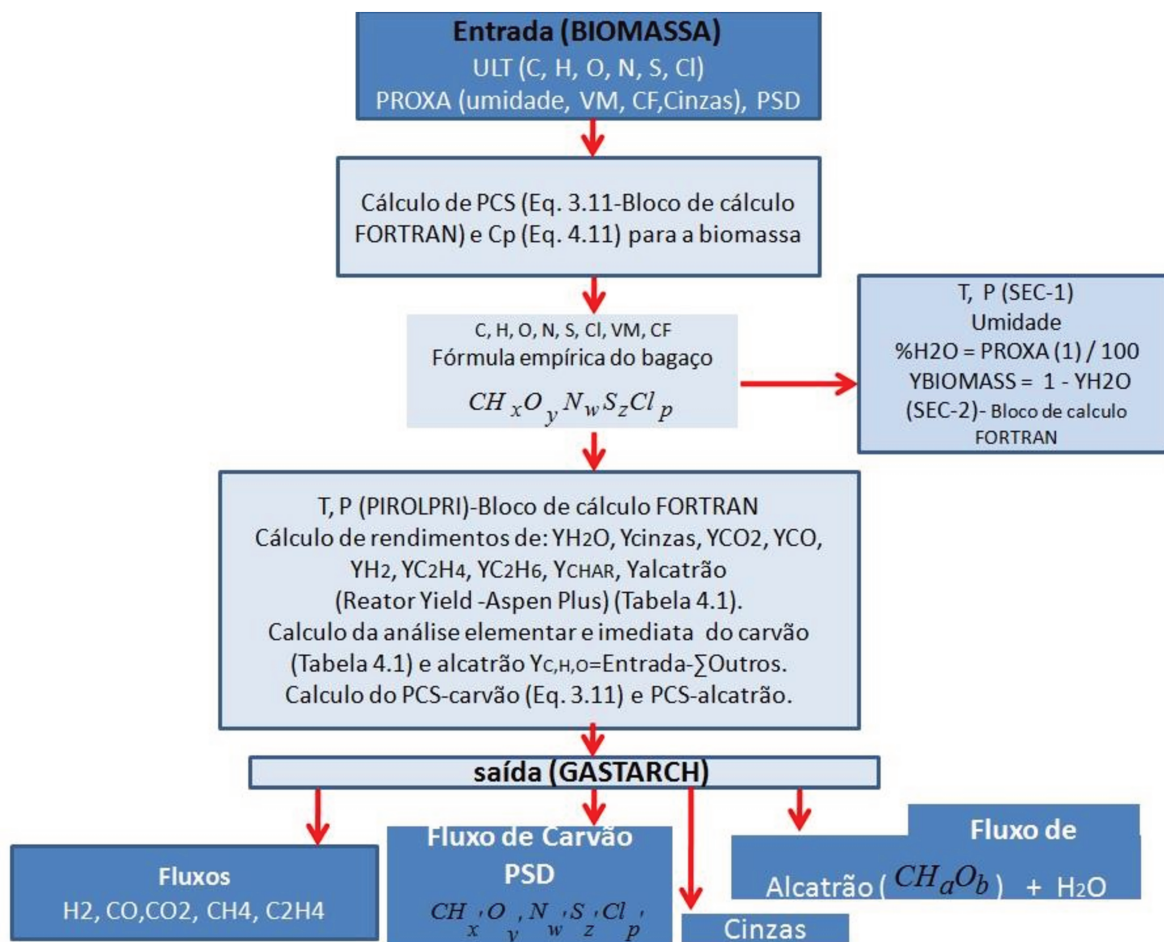


Figura 4.9 Procedimento de cálculo dos produtos da pirólise no reator de rendimento (RYield)

A Figura 4.9 apresenta, de forma resumida, o procedimento de cálculo dos componentes principais gerados durante a pirólise, quando usado um reator seja de leito fixo ou fluidizado (se for usado o LF ou LFB são implementadas as respectivas correlações). De forma geral, o reator permite fazer um análise da temperatura e do rendimento da pirólise. Neste sentido, o alcatrão pirolítico é considerado uma mistura, assim como o carvão, razão pela qual a análise elemental dos dois é reportada durante os cálculos.

4.3 Resultados e Discussões

Os rendimentos dos produtos da pirólise de bagaço de cana-de-açúcar (leito fixo e leito fluidizado) a partir da simulação em Aspen PlusTM são apresentados na Figura 4.10.

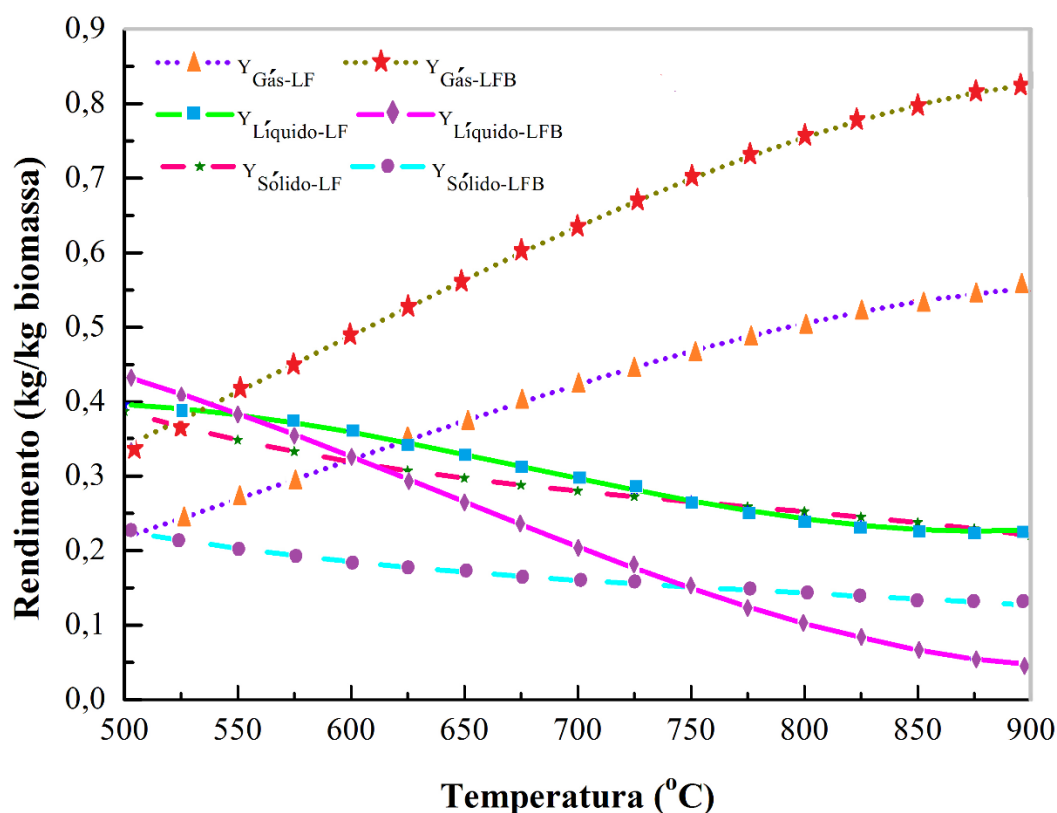


Figura 4.10 Rendimentos dos produtos da pirólise de bagaço de cana-de-açúcar em leito fixo e leito fluidizado (base seca)

De acordo com a Figura 4.10, o rendimento em resíduos sólidos diminui gradativamente com o aumento da temperatura. Para o reator de leito fixo (LF), a altas temperaturas (800 - 900 °C), o menor rendimento de sólidos encontrado foi de 27 %, enquanto que no reator de leito fluidizado (LFB) foi de 15 %. A quantidade de líquidos pirolíticos também diminui com o aumento da temperatura. Nessas condições, o líquido pirolítico começa a pirólise secundária, o que gera maiores proporções de gases. O rendimento do líquido pirolítico é menor para temperaturas acima de 600 °C nos reatores de leito fluidizado que no reator de leito fixo. Já, o rendimento dos gases é maior em reator de leito fluidizado que em fixo. Baixos valores de rendimento de líquido pirolítico (próximos a 0,05 %) são encontrados na temperatura de 900 °C, quando usado o reator LFB. Das *et al.* [41] realizaram a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar sem prévio pré-tratamento, encontrando rendimentos para os líquidos, sólidos e gases na ordem de 50 %, 22,7 % e 22,3 %, respectivamente, durante a pirólise a temperatura de 500 °C. Comparando os resultados de rendimentos de carvão, líquidos e gases obtidos durante a simulação para um LFB com os dados

de Das *et al.* [41], que não foram usados para determinar as correlações, pode-se concluir que existe concordância entre os dados simulados e os dados experimentais.

Os rendimentos dos diferentes gases estudados são apresentados na Figura 4.11. Na Figura 4.12 é apresentada a composição desses gases.

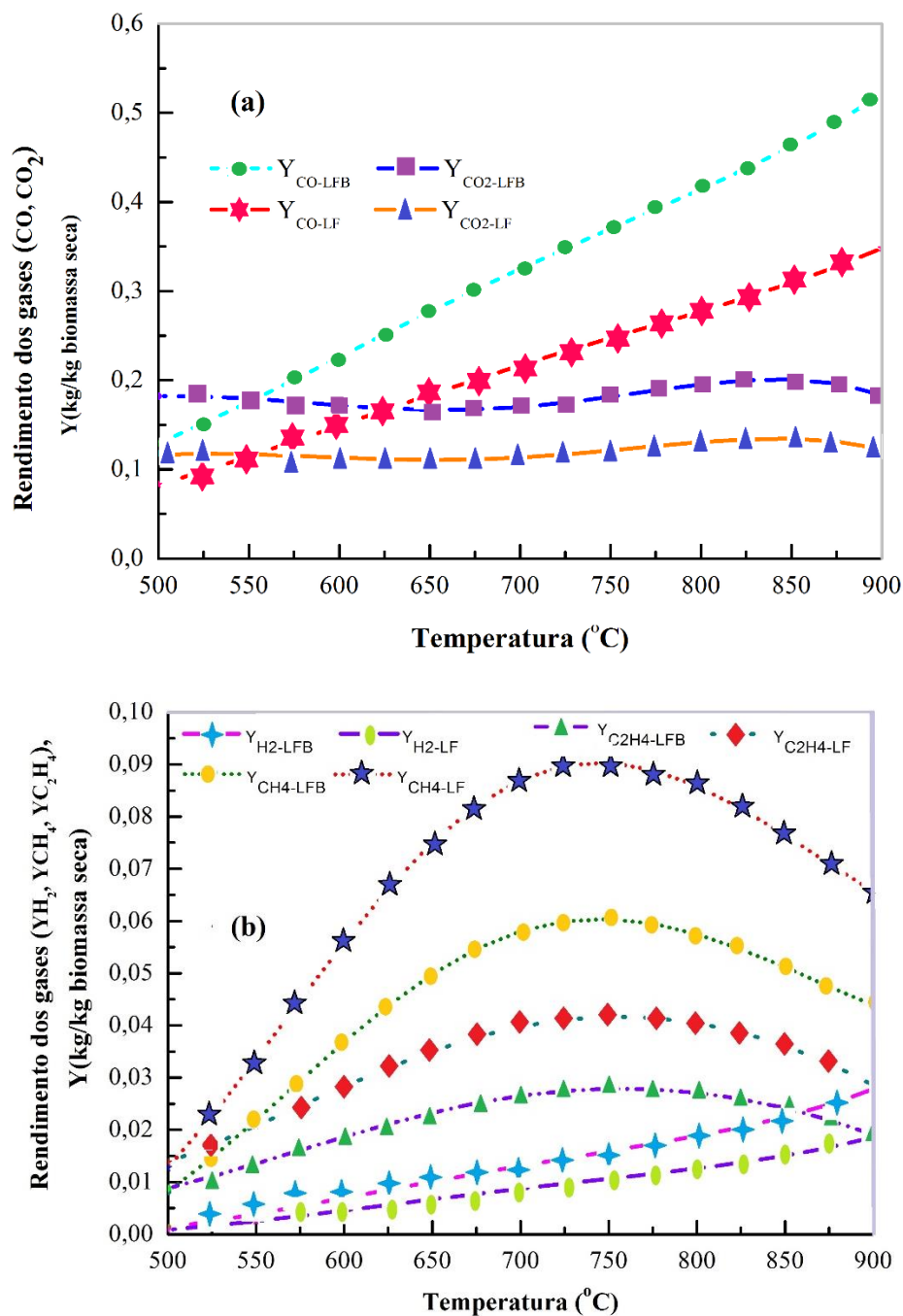


Figura 4.11 Rendimento dos gases durante a pirólise em reatores de leito fixo (LF) e leito fluidizado (LFB)-base seca. a) CO e CO₂, b) CH₄, C₂H₄ e H₂

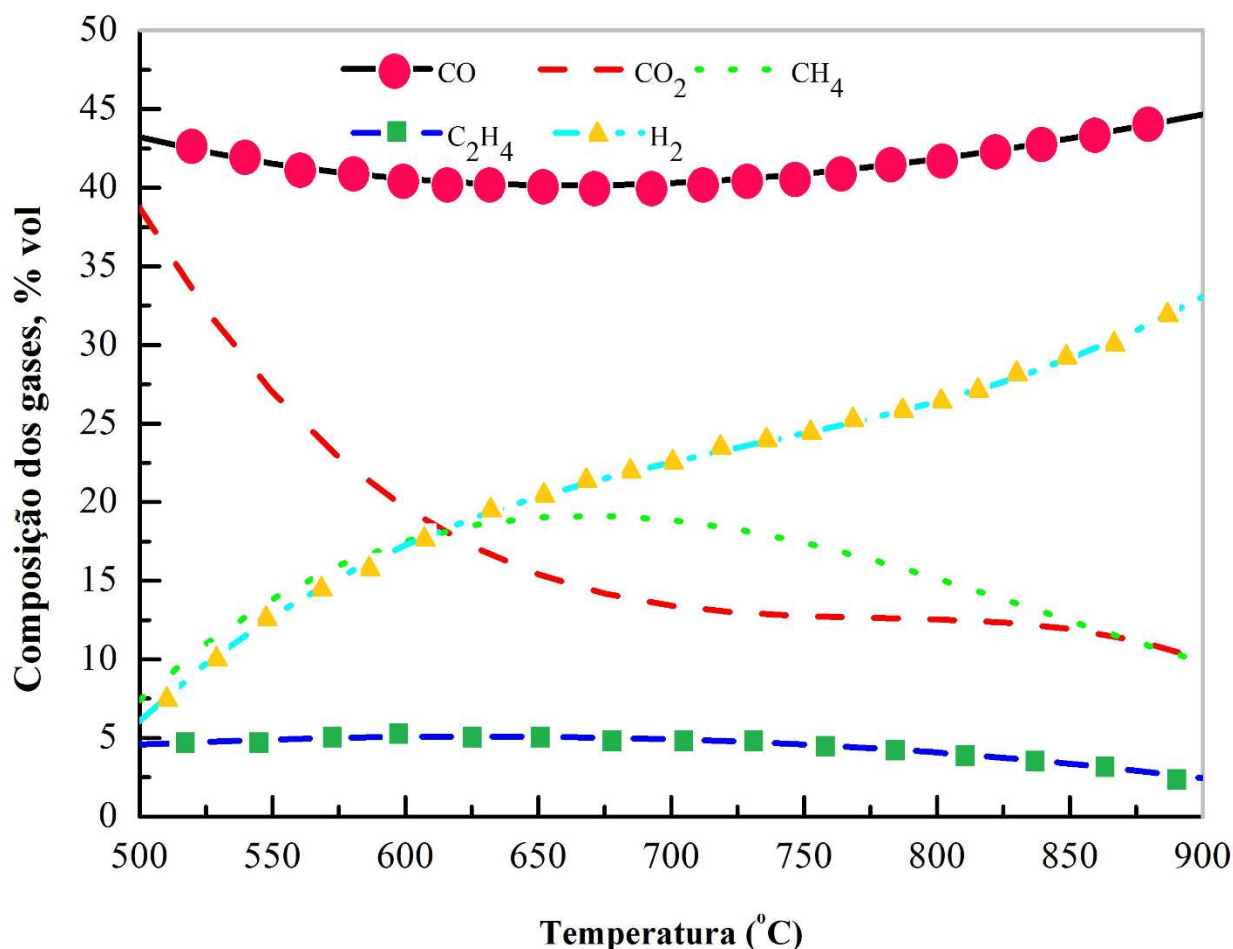


Figura 4.12 Composição dos gases durante a pirólise

Maiores rendimentos de CO, CH₄ e C₂H₄ foram encontrados no reator de leito fixo em comparação com o reator de leito fluidizado, que fornece maiores quantidades de H₂, CO₂ e CO (Figura 4.11). Os rendimentos de CH₄ e C₂H₄ chegam a um valor máximo de 9 %-LF e 6 % LFB e 4 %-LF e 2,5 %-LFB, respectivamente, próximo a temperatura de 750 °C (Figura 4.11b). Uma diminuição regular da concentração de CO₂ com a temperatura ocorre com um aumento simultâneo na concentração de CO e H₂ (Figura 4.12).

O modelo permite determinar a composição do carvão quando variada a temperatura, dando origem a novos componentes não-convencionais, que podem ser usados para futuros processos termoquímicos dentro do próprio simulador. O efeito da temperatura na composição do carvão é apresentado na Tabela 4.6 e na Figura 4.13.

Tabela 4.6 Efeito da temperatura na composição de C, H, O, N, S, Cl, VM e FC para o carvão gerado na pirólise^a

T (°C)	% C	% H	% O	% Cl	% N	% S	VM	FC
500	81,82	2,88	13,18	0,87	2,88	0,30	19,11	80,89
550	83,98	2,46	11,17	0,98	2,46	0,34	14,62	85,38
600	85,41	2,07	9,86	1,09	2,07	0,37	11,40	88,60
650	86,35	1,72	9,02	1,18	1,72	0,41	9,08	90,92
700	87,03	1,42	8,43	1,27	1,42	0,44	7,41	92,59
750	87,69	1,14	7,84	1,36	1,14	0,47	6,22	93,78
800	88,55	0,91	6,99	1,45	0,91	0,50	5,36	94,64
850	89,85	0,72	5,60	1,56	0,72	0,54	4,74	95,26
900	91,83	0,56	3,38	1,73	0,56	0,60	4,29	95,71

^aPirólise em leito fixo, composições livre de cinzas

Como observado na Tabela 4.6, um aumento na temperatura diminui o conteúdo de oxigênio e hidrogênio no carvão, já que maiores quantidades de produtos voláteis são formadas (Figura 4.10), aumentando assim, a quantidade de carbono fixo (Tabela 4.6) dentro do carvão, e originando um carvão constituído, principalmente, de carbono (como, por exemplo, na temperatura de 900 °C).

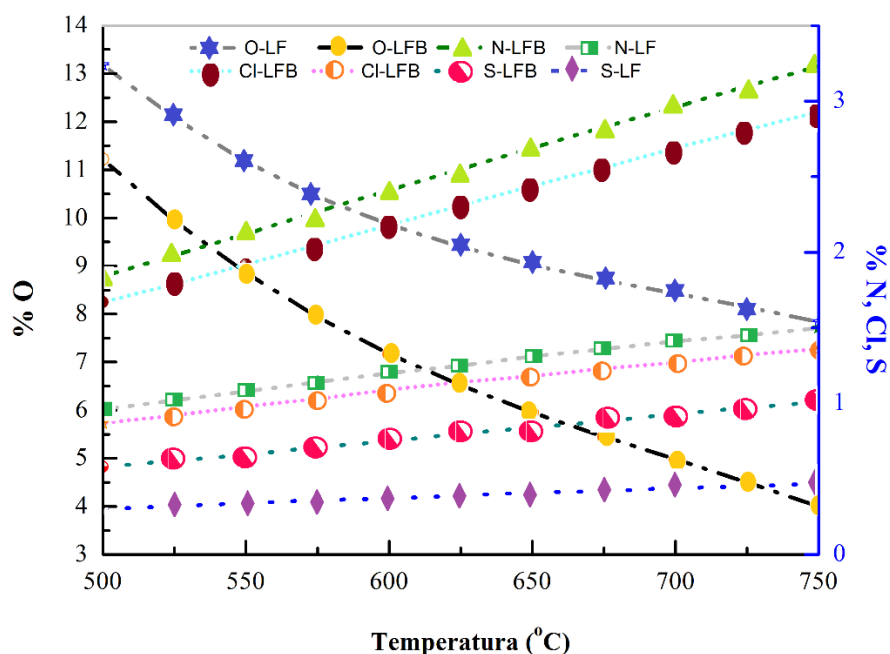


Figura 4.13 Efeito da temperatura na composição de O, N, S, Cl para o carvão gerado na pirólise de leito fixo (LF) e leito fluidizado (LFB)

A composição do carvão, quando comparada nos dois tipos de reatores (Figura 4.13), é afetada, principalmente, pela perda de conteúdo de oxigênio, sendo maior na pirólise no reator de leito fluidizado. As proporções de N, S, Cl são alteradas pela perda de oxigênio e hidrogênio. Neste

caso específico da pirólise, foi considerado que o N, S e Cl permanecem nos sólidos e não são formados componentes nitrogenados nos voláteis.

O efeito da temperatura na composição do alcatrão pirolítico é apresentado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Efeito da temperatura na composição de C, H, e O para o alcatrão gerado na pirólise^a

T(°C)	C	H	O
500	53,6	7,7	38,7
550	55,6	7,2	37,2
600	57,1	6,5	36,4
650	59,0	5,7	35,3
700	59,6	5,3	35,1

^aPirólise em leito fixo

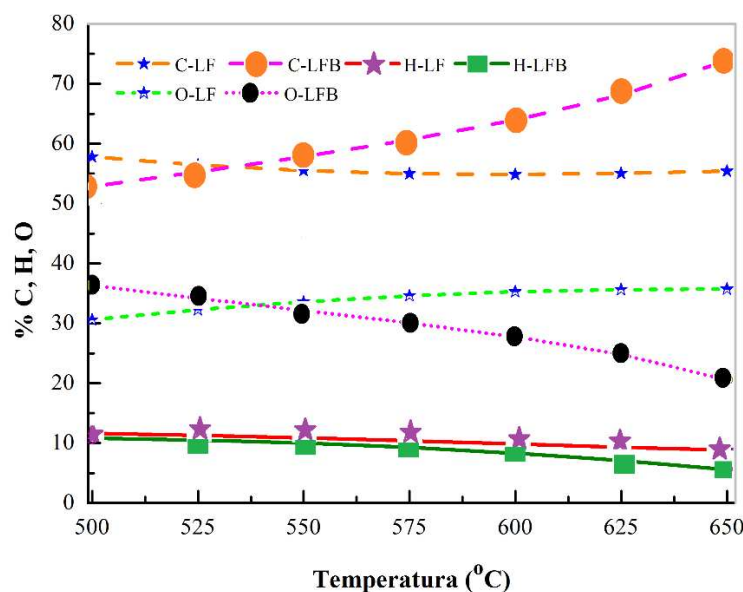


Figura 4.14 Efeito da temperatura na composição de C, H e O para o alcatrão gerado na pirólise de leito fixo (LF) e leito fluidizado (LFB)

De acordo com a Figura 4.14, a perda de oxigênio e o aumento do conteúdo de carbono são mais evidentes no reator de leito fluidizado. A composição do alcatrão pirolítico para o reator de leito fixo não sofre maiores alterações quando a temperatura aumenta, contudo, o teor de hidrogênio parece diminuir ligeiramente, com um leve aumento no teor de oxigênio.

Conhecendo a composição, tanto do carvão como do alcatrão pirolítico, é possível encontrar os valores do PCS (equações previamente inseridas no simulador). Os PCS do alcatrão pirolítico, carvão e gases (simulando uma bomba calorimétrica- Tabela 4.5) para diferentes temperaturas são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 PCS do bagaço de cana-de-açúcar e dos produtos da pirólise para diferentes temperaturas

T(°C)	PCS líquido MJ/kg-daf	PCS carvão MJ/kg-daf	PCS- gás MJ/Nm ³	PCS - gás-exp MJ/Nm ³ Rodriguez <i>et al.</i> [7]
	PCS Bagaço de cana-de-açúcar ^a : 17,65 MJ/kg-daf			
500	23,75	27,21	8,10	nd
550	24,05	27,83	12,10	14,50
600	23,79	28,25	15,48	16,30
650	23,25	28,53	17,63	16,10
700	22,92	28,73	18,52	16,50
750	22,72	28,93	18,43	16,51
800	22,70	29,18	17,81	16,40
500 °C ^b , Das <i>et al.</i> [41]	23,30	28,64	nd	
Raveendran e Ganesh [42]	PCS Madeira ^b : 20,0 MJ/kg			
500°C	24,90	24,10	16,60	
Raveendran e Ganesh [42]	PCS Casca de amendoim ^b : 19,8 MJ/kg			
500°C	23,6	27,40	10,0	

^aTodos os dados reportados são baseados na simulação-leito fixo. ^bTodos os dados reportados são experimentais

O modelo permite encontrar também, o PCS de cada um dos produtos da pirólise, assim como da biomassa estudada a partir da sua caracterização elementar (Tabela 4.8). O PCS determinado para a biomassa está próximo aos dados experimentais para o bagaço de cana-de-açúcar (Tabela 3.1 e 3.2). O PCS do carvão aumenta conforme a temperatura de pirólise é aumentada, variando de 27,21-29,18 MJ/Kg-daf, sendo esses valores similares a valores reportados na literatura para diferentes biomassas (exemplo Tabelas 3.1 e 3.2). Esse aumento, também, foi evidenciado nos gases pirolíticos, porém mais acentuado do que o carvão, sendo encontrado um valor de 8,10 MJ/Nm³ a uma temperatura de 500 °C, e quando a temperatura foi aumentada para 550 °C, um valor de 12,10 MJ/Nm³ foi obtido. Os resultados obtidos para o gás podem ser comparados aos dados reportados na literatura para o bagaço de cana-de-açúcar, onde diferenças nas proporções são encontradas, no entanto, o perfil dos resultados é mantido. O maior PCS obtido na simulação foi de 18,52 MJ/Nm³ a 700 °C, enquanto os dados da literatura reportam um PCS de 16,5 MJ/Nm³ na mesma temperatura. Os PCS do alcatrão pirolítico e do carvão, quando comparados aos dados reportados por Das *et al.* [41] para o bagaço de cana-de-açúcar, são muito próximos do valor encontrado experimentalmente. Quando comparados os resultados da simulação para o bagaço com outras biomassas, na temperatura de 500 °C, pode-se observar que o PCS do

alcatrão pirolítico proveniente do bagaço é menor que o da pirólise de madeira e maior que o de casca de amendoim; o PCS do carvão proveniente do bagaço de cana-de-açúcar é maior que o da madeira e menor que o da casaca de amendoim as (Tabela 4.8) e o PCS dos gases é maior para a madeira.

Para demonstrar o comportamento do modelo utilizando diferentes caracterizações do bagaço de cana-de-açúcar, foram usadas algumas das composições apresentadas na Tabela 3.1 para o bagaço proveniente de Bangladesh (caso a), Taiwan (caso b), e Brasil (caso c). Os resultados são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Rendimentos dos produtos da pirólise para diferentes origens do bagaço de cana-de-açúcar

Rendimentos (base seca) ^a	Caracterização do bagaço (Tabela 3.1) ^b		
	Bangladesh -caso a	Taiwan- caso b	Brasil- caso c
Y _{H2}	0,001	0,001	0,001
Y _{CO}	0,135	0,131	0,127
Y _{CO2}	0,189	0,184	0,179
Y _{CH4}	0,013	0,013	0,012
Y _{C2H4}	0,014	0,014	0,014
Y _{alcatrao-pirolítico}	0,342	0,332	0,324
Y _{gás}	0,353	0,342	0,334
Y _{carvão}	0,181	0,175	0,171
Y _{cinzas}	0,015	0,043	0,066
Y _{H2O}	0,110	0,107	0,104
Carvão	$CH_{0,42}O_{0,1296}N_{0,0121}$	$CH_{0,42}O_{0,1043}N_{0,0412}$	$CH_{0,42}O_{0,129}N_{0,0122}$

^aReator de leito fluidizado, T= 500 °C. ^bConsiderando para a biomassa o conteúdo de C, H, O e N

Como mostrado na Tabela 4.9, diferentes rendimentos podem ser obtidos quando diferentes conteúdos de C, H, O, N e cinzas são considerados na caracterização inicial do bagaço. O comportamento das correlações empíricas usadas para o desenvolvimento da unidade de pirólise é baseado na composição livre de cinzas e umidade, condição pela qual é permitido usar diferentes caracterizações, reportando os rendimentos se o conteúdo da análise elementar e imediata da biomassa é alterado. Neste caso específico, foi considerada a análise em base seca e os diferentes desvios nos resultados são atribuídos à composição elementar que é afetada pelo conteúdo de cinzas.

O efeito da umidade na biomassa (caracterização da Tabela 4.1.) sobre os produtos da pirólise é apresentado na Figura 4.15.

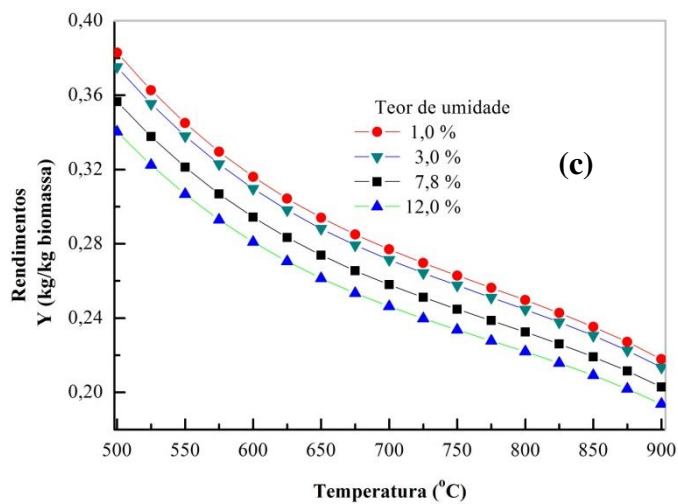
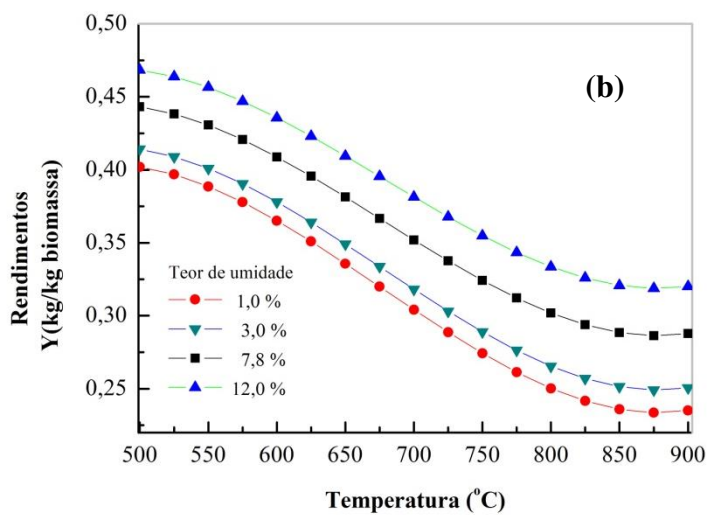
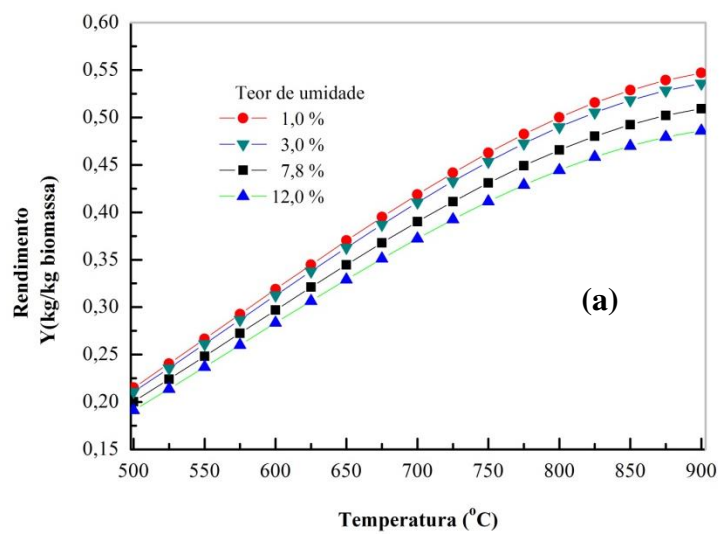


Figura 4.15 Efeito da umidade na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. a) gases b) líquidos (alcatrão + água pirolítica e água de secagem) c) sólidos

O aumento da umidade na biomassa afeta o conteúdo de líquidos de forma global, se considerada a condensação destes produtos. Entretanto, para este caso estudado, onde a composição é considerada em base livre de água (umidade na biomassa), a umidade não altera os rendimentos. Porém, nos rendimentos globais, onde o conteúdo de água pirolítica e água de secagem são considerados, os rendimentos globais de sólidos (carvão + cinzas), líquidos (alcatrão + água pirolítica e água de secagem) e gases são afetados, conforme apresentado nas Figuras 4.15a, 4.15b e 4.15c.. O aumento de umidade altera, principalmente, o poder calorífico do gás encontrado na pirólise.

4.4 Conclusões

Neste estudo, dados experimentais de pirólise de biomassa foram analisados em diferentes tipos de reatores. Dados experimentais de rendimentos e propriedades dos produtos pirolíticos foram coletados na literatura. Os produtos pirolíticos (líquidos, carvão e gases) foram caracterizados em base seca e livre de cinzas (daf), e foram considerados como gases principais o H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , e C_2H_4 .

Correlações empíricas dependentes da temperatura e baseadas diretamente na caracterização da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar e, obtidas em diferentes tipos de reatores como de leito fixo e fluidizado, foram consideradas no reator e utilizadas na simulação do processo de pirólise.

O procedimento de simulação desenvolvido prediz os rendimentos do alcatrão pirolítico, carvão, gases e água gerados durante a pirólise, as composições dos diferentes gases, assim como, a caracterização elementar e imediata do carvão e alcatrão pirolíticos e seus PCS.

Os dados coletados e o procedimento de simulação apresentados de pirólise, baseados em análise elementar e imediata para o bagaço de cana-de-açúcar, são úteis para simular as etapas iniciais de gaseificação e combustão assim como para uma representação dos produtos de pirólise secundária, dentro das faixas de temperaturas estudadas.

4.5 Referências Bibliográficas

1. ZAINAL, Z. A., ALI, R., LEAN, C. H. SEETHARAMU, K. N. Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 12, p. 1499-1515, 2001.

2. ROFOUIEERAGHI, P. **Biomass Gasification Integrated into a Reference Canadian Kraft Mill**. 2012. (Maîtrise). École Polytechnique de Montréal-Département de génie chimique, Université de Montréal
3. XU, R., FERRANTE, L., BRIENS, C.BERRUTI, F. Bio-oil production by flash pyrolysis of sugarcane residues and post treatments of the aqueous phase. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 263-272, 2011.
4. LV, D., XU, M., LIU, X., ZHAN, Z., LI, Z.YAO, H. Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 8, p. 903-909, 2010.
5. ZANZI, R., SJÖSTRÖM, K.BJÖRNBOM, E. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, n. 5, p. 357-366, 2002.
6. FAGBEMI, L., KHEZAMI, L.CAPART, R. Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar. **Applied Energy**, v. 69, n. 4, p. 293-306, 2001.
7. RODRIGUEZ, R., MAGNE, P.DEGLISE, X. Sugar cane bagasse as a feedstock for an industrial fast pyrolysis process under development. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 12, n. 3-4, p. 301-318, 1987.
8. TSAI, W. T., LEE, M. K.CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, n. 1-2, p. 230-237, 2006.
9. FIGUEIREDO, J. L., VALENZUELA, C., BERNALTE, A.ENCINAR, J. M. Pyrolysis of holm-oak wood: influence of temperature and particle size. **Fuel**, v. 68, n. 8, p. 1012-1016, 1989.
10. IMAM, T. CAPAREDA, S. Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, n. 0, p. 170-177, 2012.
11. LIN, T.-Y. KUO, C.-P. Study of products yield of bagasse and sawdust via slow pyrolysis and iron-catalyze. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96, n. 0, p. 203-209, 2012.
12. AMUTIO, M., LOPEZ, G., ARTETXE, M., ELORDI, G., OLAZAR, M.BILBAO, J. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 59, n. 0, p. 23-31, 2012.
13. YANIK, J., KORNMAYER, C., SAGLAM, M.YÜKSEL, M. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 10, p. 942-947, 2007.
14. PÜTÜN, A. E., ÖZCAN, A., GERÇEL, H. F.PÜTÜN, E. Production of biocrudes from biomass in a fixed-bed tubular reactor: product yields and compositions. **Fuel**, v. 80, n. 10, p. 1371-1378, 2001.
15. HUGO, T. J. **Pyrolysis of sugarcane bagasse**. 2010. (Master). Department of Process Engineering, University of Stellenbosch Stellenbosch.
16. FIGUEROA, J. E. J., ARDILA, Y. C., HOSS LUNELLI, B., FILHO, R. M.WOLF MACIEL, M. R. Evaluation of pyrolysis and steam gasification processes of sugarcane bagasse in a fixed bed reactor. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 925-930, 2013.
17. WANG, X., KERSTEN, S. R. A., PRINS, W.VAN SWAAIJ, W. P. M. Biomass Pyrolysis in a Fluidized Bed Reactor. Part 2: Experimental Validation of Model Results. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 23, p. 8786-8795, 2005.

18. ISLAM, M. R., ISLAM, M. N. ISLAM, M. N. Fixed bed pyrolysis of sugarcane bagasse for liquid fuel production. International Conference on Mechanical Engineering-ICME2003, 2003, Bangladesh. 26- 28 December 2003. p.1-5.
19. ISLAM, M. R., PARVEEN, M. HANIU, H. Properties of sugarcane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 4162-4168, 2010.
20. MOTHÉ, C. DE MIRANDA, I. Study of kinetic parameters of thermal decomposition of bagasse and sugarcane straw using Friedman and Ozawa–Flynn–Wall isoconversional methods. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 113, n. 2, p. 497-505, 2013.
21. FU, P., HU, S., XIANG, J., SUN, L., SU, S. WANG, J. Evaluation of the porous structure development of chars from pyrolysis of rice straw: Effects of pyrolysis temperature and heating rate. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, n. 0, p. 177-183, 2012.
22. MOBARAK, F., FAHMY, Y. SCHWEERS, W. Production of phenols and charcoal from bagasse by a rapid continuous pyrolysis process. **Wood Science and Technology**, v. 16, n. 1, p. 59-66, 1982.
23. BREWER, C. E., SCHMIDT-ROHR, K., SATRIO, J. A. BROWN, R. C. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 28, n. 3, p. 386-396, 2009.
24. SCOTT, D. S., PISKORZ, J. RADLEIN, D. Liquid products from the continuous flash pyrolysis of biomass. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 24, n. 3, p. 581-588, 1985.
25. ROCCA, P. A. D., CERRELLA, E. G., BONELLI, P. R. CUKIERMAN, A. L. Pyrolysis of hardwoods residues: on kinetics and chars characterization. **Biomass and Bioenergy**, v. 16, n. 1, p. 79-88, 1999.
26. APAYDİN-VAROL, E. PÜTÜN, A. E. Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, n. 0, p. 29-36, 2012.
27. GARCÍA-PÉREZ, M., CHAALA, A. ROY, C. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 65, n. 2, p. 111-136, 2002.
28. YAN, F., LUO, S.-y., HU, Z.-q., XIAO, B. CHENG, G. Hydrogen-rich gas production by steam gasification of char from biomass fast pyrolysis in a fixed-bed reactor: Influence of temperature and steam on hydrogen yield and syngas composition. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5633-5637, 2010.
29. JUNG, S.-H., KANG, B.-S. KIM, J.-S. Production of bio-oil from rice straw and bamboo sawdust under various reaction conditions in a fast pyrolysis plant equipped with a fluidized bed and a char separation system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 2, p. 240-247, 2008.
30. YIN, R., LIU, R., MEI, Y., FEI, W. SUN, X. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. **Fuel**, v. 112, n. 0, p. 96-104, 2013.
31. CORDERO, T., MARQUEZ, F., RODRIGUEZ-MIRASOL, J. RODRIGUEZ, J. J. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. **Fuel**, v. 80, n. 11, p. 1567-1571, 2001.
32. AKHTAR, J. SAIDINA AMIN, N. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 5101-5109, 2012.
33. ZAROR, C. A. PYLE, D. L. The pyrolysis of biomass: A general review. **Proceedings of the Indian Academy of Sciences Section C: Engineering Sciences**, v. 5, n. 4, p. 269-285, 1982.
34. DEMIRBAS, A. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, n. 2, p. 803-815, 2004.

35. BURHENNE, L., DAMIANI, M.AICHER, T. Effect of feedstock water content and pyrolysis temperature on the structure and reactivity of spruce wood char produced in fixed bed pyrolysis. **Fuel**, v. 107, n. 0, p. 836-847, 2013.
36. CZERNIK, S. BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 2, p. 590-598, 2004.
37. FIGUEROA, J. E. J., ARDILA, Y. C., FILHO, R. M.MACIEL, M. R. W. Fluidized bed reactor for gasification of sugarcane bagasse: Distribution of syngas, bio-tar and char. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 229-234, 2014.
38. DUPONT, C., CHIRIAC, R., GAUTHIER, G.TOCHE, F. Heat capacity measurements of various biomass types and pyrolysis residues. **Fuel**, v. 115, n. 0, p. 644-651, 2014.
39. FIGUEROA-JAIME, J. E. **Processos termoquímicos para processamentos de bagaço de cana de açúcar: pirólise em leito fixo e gaseificação em leito fluidizado**. A publicar. (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
40. CHANNIWALA, S. A. PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, n. 8, p. 1051-1063, 2002.
41. DAS, P., GANESH, A.WANGIKAR, P. Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, n. 5, p. 445-457, 2004.
42. RAVEENDRAN, K. GANESH, A. Heating value of biomass and biomass pyrolysis products. **Fuel**, v. 75, n. 15, p. 1715-1720, 1996.

Capítulo 5. Simulação da Pirólise do Bagaço de Cana-de-açúcar Baseado em seus Principais Componentes: Celulose, Hemicelulose, Lignina, Extrativos e Cinzas

A biomassa contém quantidades variáveis de celulose, hemicelulose, lignina e uma quantidade relativamente pequena de outros produtos extraíveis, cujas quantidades são obtidas após uma análise composicional da biomassa. A análise composicional proporciona informação detalhada referente ao conteúdo de celulose, hemicelulose e lignina com extrativos e cinzas. Segundo Ranzi *et al.* [1] apesar dos extrativos serem solúveis em água ou em solventes orgânicos, geralmente, representam menos de 10 % do total da biomassa, sendo assim, geralmente, ignorados na caracterização para modelagem ou simulações. Compostos fenólicos, alcalóides, aminoácidos, terpenos e ácidos graxos são apenas alguns exemplos das espécies envolvidas nesta faixa. Dependendo do conteúdo de cinzas na matéria-prima, ela é geralmente considerada como inerte, e seu possível efeito catalisador na degradação da biomassa é ignorado. Sendo assim, para estes e outros autores [2-7], a modelagem da devolatilização da biomassa é considerada como uma combinação simples da pirólise dos três componentes de referência que são: celulose, hemicelulose e lignina.

No momento de definir a modelagem ou simulação, tanto da pirólise quanto da gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar, são encontradas dificuldades para definir uma representação da decomposição dos diferentes componentes que estão presentes na biomassa. A pirólise é um processo termoquímico independente, porém faz parte das etapas iniciais do processo

de gaseificação. A degradação térmica da biomassa, após uma secagem inicial, fornece uma etapa de pirólise e/ou gaseificação. Assim, uma caracterização da biomassa para a pirólise pode, posteriormente, ser usada no processo de gaseificação, sendo definida como uma decomposição inicial. Esta degradação da biomassa envolve uma quantidade significativa de componentes e reações as quais necessitam um modelo que detalhe rigorosamente a cinética e que seja capaz de descrever cada um dos aspectos envolvidos na pirólise primária e secundária, sendo possível acoplar isto em um único processo. Vários são os trabalhos encontrados na literatura para representar a simulação da pirólise ou da gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar e outras biomassas, porém estes trabalhos consideram modelos que usam uma caracterização elementar [8-13], o que impossibilita trabalhar ou definir a biomassa quando usados como pseudocomponentes (lignina, hemicelulose, celulose, extrativos e cinzas). Deste modo, este trabalho apresenta uma revisão e a simulação da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, definindo os mecanismos de decomposição com base nos seus principais componentes (celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e cinzas) para a produção de gases de pirólise, líquidos de pirólise e carvão de pirólise. A simulação foi realizada com o auxílio do simulador de processos Aspen Plus™. O modelo que será apresentado neste capítulo foi desenvolvido para prever o desempenho do estado estacionário da pirólise de biomassa, sendo necessário para definir os produtos específicos e sua caracterização elementar nas diferentes temperaturas de estudo.

5.1 Pirólise do Bagaço de Cana-de-açúcar

Mothé e de Miranda [14] estudaram a decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar por análise termogravimétrica (TG), considerando as faixas de temperatura nas quais os principais componentes da biomassa (hemicelulose, celulose, lignina) se decompõem. Durante a análise de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall para o bagaço de cana-de-açúcar foi possível observar a presença de três picos característicos (Figura 5.1). O primeiro pico ocorreu por volta de 180 e 240 °C, o segundo pico em torno de 240 e 315 °C, e o terceiro pico ocorreu entre 315 e 361 °C. Estes picos, quando comparados com análises de termogravimetria derivada (DTG), como mostrado por Santos *et al.* [4], Torres e Miranda [15], Munir *et al.* [16] representam as fases de decomposição em relação à degradação térmica para o bagaço (Figura 5.1). A decomposição inicial para a hemicelulose, segundo a análise de DTG, seria em torno de 220 °C e a decomposição final da hemicelulose, que é o início da decomposição da celulose e lignina, ocorre em torno de 290 °C, enquanto que a

decomposição principal de celulose e lignina ocorre na temperatura de 350 °C. Mothé e de Miranda [14] relataram a primeira perda de massa em torno de 2-5 % de conversão de bagaço a temperaturas inferiores a 200 °C, que corresponde à desidratação da amostra de bagaço. O estudo de Mothé e de Miranda [14] e os realizados por Varhegyi *et al.* [17] confirmam as temperaturas nas quais o bagaço de cana-de-açúcar sofre a maior perda de massa, sendo representada pelos passos finais que envolvem a pirólise secundária dos produtos de pirólise inicial, entre 400 e 600 °C, fase na qual se alcança 70-95 % de conversão do bagaço.

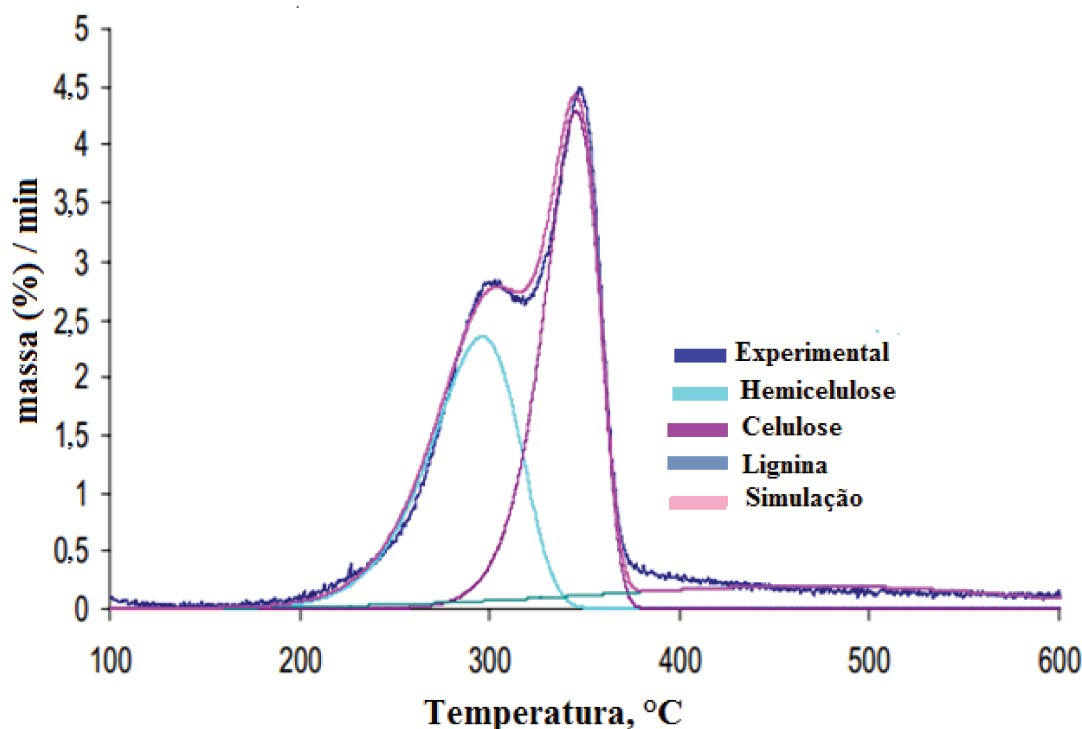


Figura 5.1 Curva de DTG para o bagaço de cana-de-açúcar. Fonte: Dados experimentais e simulados por Torres e Miranda [15]

5.1 Mecanismos de Representação da Pirólise: Celulose, Hemicelulose e Lignina

A pirólise como processo global se divide em pirólise primária e secundária. A pirólise primária e secundária (decomposição dos produtos primários) são etapas fundamentais em vários processos de conversão termoquímica para descrever o passo a passo na decomposição da biomassa [1, 5, 18]. No caso da madeira, bagaço de cana-de-açúcar, *eucalyptus*, entre outras biomassas, a pirólise primária é a decomposição e formação inicial de alcatrão, *char* e gás, geralmente em

temperaturas de 220 até 400 °C e a pirólise secundária é a decomposição dos produtos gerados na pirólise primária, geralmente, a temperaturas superiores a 400 °C até temperaturas próximas a 600 °C [1, 4].

A degradação térmica da biomassa, após uma secagem inicial, constitui em uma etapa de pirólise primária e pirólise secundária até temperaturas próximas a 600 °C. Esta degradação envolve uma grande quantidade de compostos e reações as quais necessitam um modelo que detalhe rigorosamente a cinética capaz de descrever cada um dos aspectos envolvidos nesta etapa e que seja possível num único processo. Vários são os trabalhos publicados que apresentam o mecanismo de reação da decomposição da biomassa [1, 2, 5, 19, 20]. Nos estudos realizados por Ranzi *et al.* [1], Blondeau e Jeanmart [5], Miller e Bellan [2] foi proposto o processo de devolatilização química. Estes modelos apresentam várias etapas convencionais de devolatilização dos três principais componentes presentes na biomassa, os quais são a celulose, hemicelulose e lignina, prevendo os rendimentos e a composição do gás, alcatrão pirolítico e também os resíduos sólidos (carvão e cinzas) formados após a pirólise. Nas Figuras 5.2 e 5.3, são apresentados os esquemas de pirólise seguidos para a celulose e hemicelulose proposto por Ranzi *et al.* [1] e o mecanismo proposto por Miller e Bellan [2], tanto para a celulose, hemicelulose como para lignina é apresentado na Figura 5.4.

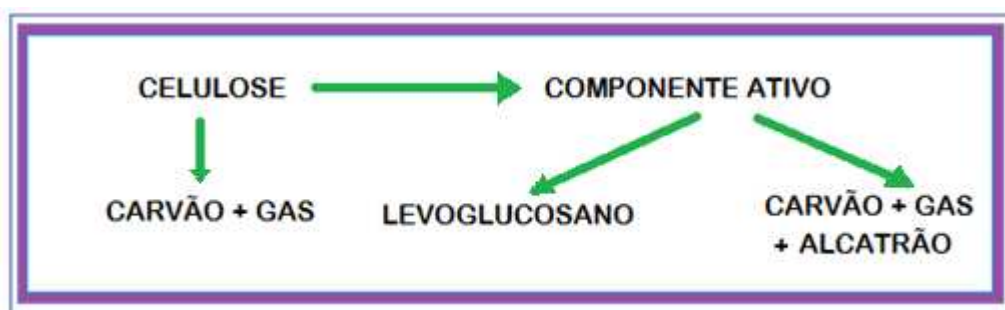


Figura 5.2 Esquema de pirólise da celulose proposto por Ranzi *et al.* [1]

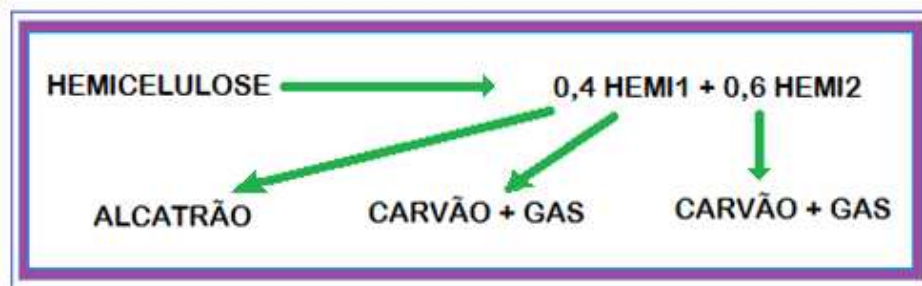


Figura 5.3 Esquema de pirólise da hemicelulose proposto por Ranzi *et al.* [1]

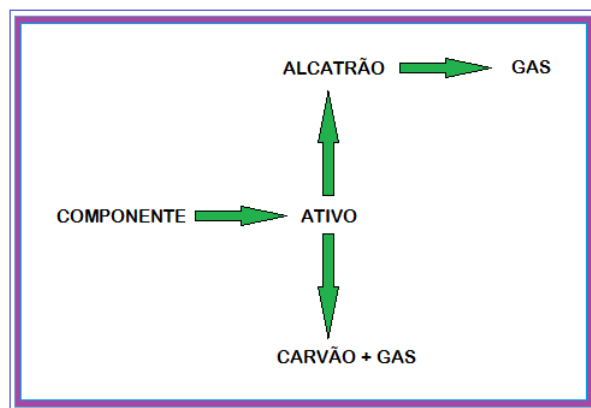


Figura 5.4 Mecanismo proposto por Miller e Bellan [2] usado para representar a decomposição da lignina

Ranzi *et al.* [1] e Miller e Bellan [2] usaram estes mecanismos para representar a pirólise da madeira. Nessas condições, Ranzi *et al.* [1] apresentam os possíveis produtos presentes no gás e no alcatrão pirolítico e consideram as reações de formação. Blondeau e Jeanmart [5] usam as reações propostas por Ranzi *et al.* [1] considerando-as na pirólise primária e propõem algumas reações para representar a pirólise secundária que seria a decomposição do alcatrão pirolítico para formar gases. Considerando o mecanismo global de Ranzi *et al.* [1] para a celulose e hemicelulose (Figuras 5.2 e 5.3), assim como para a lignina e o trabalho proposto por Blondeau e Jeanmart [5], pode-se concluir que na pirólise da celulose a baixas temperaturas (pirólise primária) são gerados como gases dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), já na pirólise da hemicelulose são formados hidrogênio (H_2), monóxido de carbono, dióxido de carbono e na pirólise da lignina hidrogênio, metano, monóxido de carbono e etileno (C_2H_4). Nos trabalhos experimentais apresentados por Qu *et al.* [21] e Yang *et al.* [22], nas condições de pirólise primária os gases gerados para a celulose são: CH_4 , CO e CO_2 , para a hemicelulose são: CO , CO_2 e poucas quantidades, tanto de CH_4 como de H_2 ; já para a lignina são produzidos: CH_4 , CO e CO_2 . Comparando os modelos de mecanismo de pirólise com os dados experimentais de Yang *et al.* [22] e Qu *et al.* [21], H_2 não é formado na decomposição da celulose e lignina nessas condições. Em temperaturas superiores (o que seria a pirólise secundária), nos trabalhos de Qu *et al.* [21], Yang *et al.* [22] e Peng e Wu [23] são encontradas proporções de H_2 , CO , CO_2 , CO , CH_4 e pequenas quantidades de C_2H_6 (etano) e C_2H_4 . Blondeau e Jeanmart [5], nas reações propostas para a pirólise secundária, sugerem que os gases formados são CO , CO_2 , H_2 , C_2H_4 . A principal diferença nestas reações é o conteúdo de C_2H_4 , que para essas condições, segundo Qu *et al.* [21], pequenas

quantidades são formadas, sendo representadas pela diminuição de CO_2 , aumento de H_2 , CO , CH_4 e pequenas alterações na proporção de C_2H_4 .

Ranzi *et al.* [1] apresentam os possíveis componentes presentes no alcatrão pirolítico para cada um dos pseudocomponentes, baseados na pirólise da madeira. Os autores sugerem que o alcatrão pirolítico representativo da celulose é o levoglucosano ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) seguido por 5-hidroximetilfurfural ($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$), hidroxiacetaldeído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), glioxal ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$) e acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). Estes componentes do alcatrão pirolítico correspondem aos encontrados nos trabalhos reportados por Lu *et al.* [24] e Patwardhan *et al.* [25], os quais fizeram estudos da pirólise de celulose a várias temperaturas.

Ranzi *et al.* [1] para a hemicelulose, sugerem que o único componente presente na pirólise primária é a xilose ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$). Peng e Wu [23] reportaram dados experimentais para a pirólise da hemicelulose proveniente de bagaço de cana-de-açúcar a temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (parte da pirólise secundária), encontrando que o maior componente presente é o ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$). Os mesmos autores caracterizaram o alcatrão pirolítico para determinar o conteúdo de açúcares, comprovando que a xilose e a glicose foram encontradas nos produtos líquidos a $550\text{ }^\circ\text{C}$, em conjunto com uma pequena quantidade de glicose a 600 , 650 , $700\text{ }^\circ\text{C}$, e sem a presença de açúcar, a $750\text{ }^\circ\text{C}$ ou temperaturas superiores. No trabalho de Shen *et al.* [26], foram encontradas quantidades consideráveis de ácido acético e furfural em temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$. No estudo apresentado por Patwardhan [27], foi determinado o comportamento do alcatrão pirolítico a baixas temperaturas, usando hemicelulose proveniente de *switchgrass*, permitindo, assim, definir os possíveis produtos na pirólise primária. Para temperaturas entre 300 - $400\text{ }^\circ\text{C}$, os principais componentes presentes no alcatrão pirolítico foram xilose, furfural, ácido acético, acetol e ácido fórmico.

Ranzi *et al.* [1] sugerem que, para a lignina, os principais componentes no alcatrão pirolítico são fenol e álcool cumarílico. Evans *et al.* [28] encontraram o 4-vinilfenol ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$) e álcool cumarílico ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$), como os produtos voláteis mais abundantes de biomassa herbácea. Patwardhan *et al.* [29] estudaram a pirólise de lignina proveniente de palha de milho, encontrando o 4-vinilfenol, 2-metoxi-4-vinil-fenol e 2,6-dimetoxi como os maiores produtos na pirólise. Lv *et al.* [30] realizaram experimentos para a pirólise de lignina proveniente do bagaço de cana-de-açúcar. Estes autores reportaram como os componentes relevantes o 2,3-di-hidro-benzofurano

(C₈H₈O), metanol (CH₄O), acetaldeído (C₂H₄O), vanilina e componentes fenólicos, representados, principalmente, por fenol (C₆H₆O).

5.1.1 Influência de minerais, cloro e enxofre presentes na biomassa durante o processo de pirólise

Os principais componentes elementares e minerais da biomassa são, geralmente, Si, Ca, K, Na e Mg, com menores valores de S, P, Fe, Mn e Al. Esses componentes ocorrem na forma de óxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos, cloretos e fosfatos [31-35]. A maioria do potássio presente na biomassa aparece como sais inorgânicos, tais como, cloreto de potássio (KCl), sulfato de potássio (K₂SO₄) ou carbonato de potássio (K₂CO₃) [36, 37]. Qualquer liberação de potássio começa em temperaturas superiores a 700 °C. O potássio evapora, como cloreto de potássio (KCl) ou como óxido de potássio gasoso (K₂O), transformando-se em hidróxido de potássio (KOH), na presença de vapor de água ou de potássio gasoso (K) [36-38].

Raveendran *et al.* [31] estudaram a pirólise de diferentes biomassas (miolo de coco, casca de amendoim e casca de arroz), previamente desmineralizadas, concluindo que a impregnação das mesmas com sais, como KCl, aumenta o conteúdo de gases e diminui o rendimento de carvão e alcatrão pirolítico. Jensen *et al.* [39] estudaram a pirólise de celulose, hemicelulose e lignina, encontrando que os rendimentos de carvão, alcatrão pirolítico e gases são altamente influenciáveis quando impregnada a celulose com KCl; já no caso da lignina e hemicelulose foram encontradas pequenas alterações. Jensen *et al.* [39] também pesquisaram o efeito dos sais presentes na palha de trigo durante a combustão do carvão gerado na pirólise. Os autores concluíram que a combustão do carvão é catalisada devido a presença de sais (KCl) originalmente na biomassa. Patwardhan *et al.* [29] observaram que concentrações de sais inorgânicos (NaCl, KCl, MgCl₂.6H₂O, CaCl₂, Ca(OH)₂, Ca(NO₃)₂, CaCO₃ e CaHPO₄) baixas, na ordem de 0,005 mmol/g de celulose, são suficientes para mudar radicalmente os rendimentos da pirólise. Esta alteração ocorre, principalmente, no conteúdo do alcatrão pirolítico, pois a presença de sais diminui o rendimento do levoglucosano (principal componente no alcatrão pirolítico de celulose) e favorece o rendimento de 2-hidroximetilacetaldeído.

Aproximadamente, 50-60 % do enxofre na biomassa é vinculado a estruturas orgânicas (*Organic-S*) e liberado durante a decomposição em temperaturas de 400-500 °C [36, 40]. Du Toit *et al.* [40] encontraram na análise de aminoácidos do bagaço de cana-de-açúcar, na forma de

aminoácidos sulfurados, uma proporção considerável de metionina. O enxofre presente no bagaço de cana-de-açúcar nas estruturas orgânicas é decomposto durante a pirólise na forma de 2,5-dimetil-benzo[*b*] tiofeno e, encontrado no alcatrão pirolítico, como demonstrado por García-Pérez *et al.* [41]. Durante a devolatilização, o enxofre é liberado para a fase gasosa como enxofre gasoso (S) e sulfureto de hidrogênio (H₂S), sob condições de redução ou como o dióxido de enxofre (SO₂) na presença de oxigênio [36, 38, 42].

5.2 Pirólise de Extrativos

Extrativos são os produtos químicos naturais da biomassa, que são capazes de serem extraídos por alguns solventes [43]. Com base no solvente utilizado no processo de extração, os extrativos podem ser classificados como solúveis em água, tolueno-etanol e extrativos solúveis em éter [43-45]. Os principais produtos químicos nos extrativos da biomassa são gorduras, proteínas, ácidos graxos, alcoóis graxos, fenóis, terpenos, esteróides, ácidos de resina, breu, ceras, e outros compostos orgânicos [43, 45, 46].

Mantelatto [47] apresentou estudos dos principais ácidos orgânicos, aminoácidos e proteínas, ceras e graxas presentes na cana-de-açúcar e, que podem estar impregnadas no bagaço de cana-de-açúcar, sendo parte dos extrativos. Os principais ácidos orgânicos são o ácido aconítico, ácido cítrico, ácido málico e ácido oxálico. Os principais aminoácidos e proteínas são o ácido aspártico (C₄H₇NO₄), ácido glutâmico (C₅H₉NO), leucina (C₆H₁₃NO₂) e as principais graxas presentes são o ácido oleico (C₁₈H₃₄O₂) e ácido linoleico (C₁₈H₃₂O₂), os quais representam 50 % dos ácidos graxos.

Zandersons *et al.* [48] caracterizaram a composição química total do bagaço de cana-de-açúcar encontrando a presença de 3,2 % de grupos acetil, 2,4 % de proteínas, 0,3 % de componentes extraídos com éter e 1,9 % de componentes extraídos com álcool. Assim, considerando o total de extrativos determinados por estes autores, cerca de 30,71 % representam componentes nitrogenados.

Wang *et al.* [49] caracterizaram os extrativos provenientes de colmos de milho e palha de trigo, demonstrando que a maior parte dos componentes presentes são derivados de triacilgliceróis com 52,77 % (mol) e 53,79 % (mol), respectivamente. Dentro dos triacilgliceróis, o ácido hexadecanóico (ácido palmítico) foi altamente predominante nas duas biomassas seguido por 9,12-

octadecadienóico (ácido linoleico) que foi predominante no colmos de milho. Khan e Chaudhry [50], realizaram experimentos para determinar o conteúdo de ácidos graxos nos extrativos do bagaço de cana-de-açúcar, encontrando como os maiores componentes o 9,12-octadecadienóico (37 %) e o ácido hexadecadóico (18 %) entre o total de ácidos graxos estudados.

Guo *et al.* [51] estudaram o efeito dos extrativos na pirólise da biomassa. Para isso isolaram extrativos de amostras de pinho mongol (MP-*Pinus sylvestris* var. *mongolica*) e cinza manchurian (MA-*Fraxinus mandschurica*). Demonstraram que os extrativos começam a se decompor a 150° C, terminando sua decomposição em temperaturas de 600 ° C. Nessas condições, foi encontrado um rendimento máximo de carvão de 36 % (kg carvão/kg biomassa). A liberação de compostos voláteis dos extrativos das duas biomassas apresentaram um pico significativo nas temperaturas de 150-600 °C. Os produtos voláteis da pirólise de MP foram, principalmente, água, monóxido de carbono, dióxido de carbono e aldeídos. Na pirólise de MA, os principais produtos voláteis foram água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, metanol, aldeídos e produtos fenólicos. Os mesmos autores consideraram que nas temperaturas de 200-500 °C, a energia de ativação dos extrativos de MP e MA é 58,78 e 63,48 kJ / mol, respectivamente.

Mészáros *et al.* [52] estudaram a pirólise dos extrativos presentes na *Robinia pseudoacacia*, demonstrando que a decomposição térmica dos extrativos ocorre em duas fases principais: a primeira fase ocorre entre 130 e 250 °C e a segunda etapa entre 250 e 550 °C. Nessa segunda etapa, a decomposição é semelhante à que ocorre com os outros componentes presentes na biomassa (ou seja, celulose, hemicelulose e lignina).

Melzer *et al.* [46] analisaram o efeito do conteúdo de extrativos na pirólise global da biomassa. Nesse trabalho, diferentes resíduos de caju, pinhão manso e karité com diferentes proporções de extrativos foram usados para entender a sua influência na pirólise. Foi demonstrado que, na pirólise, o rendimento de alcatrão pirolítico aumenta com o aumento de extrativos na biomassa, diminuindo o rendimento de carvão e gases.

Qiao *et al.* [53] estudaram a pirólise dos extrativos do bagaço de cana-de-açúcar encontrando como o componente principal, na temperatura de 600 °C, o ácido desidroabiético seguido de outros componentes como ácido decanóico, piridina, 2-pirrolidinona, tiofeno, ácido dodecanóico, 1-octadecanetiol, entre muitos outros.

5.2.1 Ácidos graxos

Maher e Bressler [54] e Asomaning *et al.* [54] apresentaram o comportamento da pirólise de ácidos graxos, demonstrando que, principalmente, para o caso de ácido linolênico e ácido oléico os produtos gerados são benzeno (C_6H_6), hexano (C_6H_{14}), ciclopentano (C_5H_{10}), CH_4 , C_2H_4 , CO , CO_2 e H_2 .

Autores como de Matos [56] têm estudado a decomposição térmica de forma individual de vários ácidos graxos, usando estes dados para a caracterização dos diferentes componentes presentes nestes ácidos graxos. Outros autores têm determinado a cinética de decomposição de diferentes óleos vegetais, sendo usados em vários trabalhos como parâmetros modelos para representar o comportamento de ácidos graxos, dependendo da composição destes ácidos [57-59].

5.2.2 Nitrogênio

Tan e Li [60] e Meng *et al.* [61] estudaram a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar e verificaram a formação de amoníaco (NH_3), cianeto de hidrogênio (HCN) e ácido isociânico ($HNCO$) nos gases. García-Pérez *et al.* [41] encontraram após análises, que no alcatrão pirolítico, proveniente da pirólise de bagaço de cana-de-açúcar, existe a presença de componentes nitrogenados na forma de amida cíclica como 3-metil-2,4-imidazolidinodiona e na forma de (2-metil-1-propenil) hidrazina. O precursor dos gases nitrogenados de pirólise ou dos componente nitrogenados presentes no líquido de pirólise é, principalmente, devido ao conteúdo de proteínas na forma de aminoácidos presentes na biomassa [62-64].

A composição de aminoácidos do bagaço de cana-de-açúcar foi determinada por Du Toit *et al.* [40] e, encontraram como principais componentes o ácido aspártico, ácido glutâmico, leucina, glicina ($C_2H_5NO_2$) e alanina ($C_3H_7NO_2$) com composições em massa na ordem de 12,72 %, 13,60 %, 10,41 %, 9,84 %, 9,057 %, respectivamente. Vários autores estudaram a pirólise de diferentes aminoácidos, como componentes modelos e revelaram que o HCN , NH_3 e $HNCO$ são os principais produtos da pirólise a partir de proteínas e confirmaram que a composição de aminoácidos da proteína afeta grandemente a distribuição de nitrogênio no carvão e na fase gasosa [62, 65, 66].

5.2.3 Decomposição dos aminoácidos

A decomposição do ácido aspártico produz a succinimida ($C_4H_5NO_2$) [66, 67], que é decomposta em acrilonitrila (C_3H_3N), propionitrila (C_3H_5N) e em gases CO , $HNCO$, C_2H_4 , HCN e

CO₂ [68]. A decomposição primária de ácido glutâmico gera, principalmente, 2-pirrolidinona [66], cuja decomposição secundária gera, principalmente, cianeto de hidrogênio, amoníaco, acrilonitrila, propionitrila e os gases monóxido de carbono, ácido isociânico, etileno, cianeto de hidrogenio e dióxido de carbono. Os produtos da decomposição da metionina são, segundo Posthumus e Nibbering [69], amoníaco, monóxido de carbono e metional. No trabalho de Mapson [70], foi demonstrado que o metional, na pirólise secundária produz, principalmente, dióxido de carbono, etileno e metanotiol.

5.2.4 Pirólise da glicose

A baixas temperaturas (300- 600 °C), a pirólise da glicose, sacarose e celulose, tipicamente, leva a produtos de reações semelhantes, embora em rendimentos diferentes [71]. Segundo diversos estudos encontrados na literatura, os produtos principais da pirólise da frutose, glicose e sacarose são os mesmos encontrados na pirólise da celulose, porém o maior componente é o 5-hidroxiacetilfurfural; já no caso da celulose o produto principal é o levoglucosano [1, 71-74]. Seshadri e Westmoreland [72], Vinu e Broadbelt [75], Ponder e Richards [76] e Paine Iii *et al.* [77] apresentaram vários caminhos de reação da pirólise da glicose, mostrando como possíveis produtos o levoglucosano, 5-hidroxiacetilfurfural, furfural, 1-hidroxiopropanona, hidroxiacetaldéido, formaldeído, monóxido de carbono, dióxido de carbono, água e hidrogênio. Zhang *et al.* [78] propuseram os caminhos de reação e os parâmetros cinéticos para representar a decomposição da glicose, determinando como produtos principais o hidroxiacetaldéido (HAA), acetol, ácido fórmico, ácido acético e furfural. Nesse sentido, Wang *et al.* [38] representaram a pirólise da glicose como a produção, principalmente, de hidroxiacetaldéido, acetol, monóxido de carbono, água, 5-hidroxiacetilfurfural e levoglucosano.

5.2.5 Pirólise da sacarose

Na presença de uma solução aquosa, o primeiro passo na decomposição térmica de sacarose é o fracionamento da ligação glicosídica entre os radicais de glicose e de frutose [80, 81]. Šimkovic *et al.* [82] estudaram a decomposição térmica da sacarose em ausência de água e mostraram que a divisão da ligação glicosídica foi a reação primária mais importante da decomposição térmica. Lee *et al.* [80] comentaram que independentemente da presença ou ausência de uma solução aquosa, a decomposição térmica de sacarose, principalmente, ocorre por meio de hidrólise de sacarose para formar glicose e frutose, e que o H⁺ necessário para a hidrólise pode ser

derivado da dissociação da própria molécula de sacarose em alta temperatura. A pirólise da sacarose na faixa de temperatura de 350-850 °C levou à formação de 5-hidroximetilfurfural como o componente predominante, com menores rendimentos de furfural. Componentes como levoglucosano, formaldeído, acetaldeído e acetona, também, foram considerados na análise.

Chen *et al.* [83] estudaram a pirólise da sacarose, onde identificaram gases como CO, CO₂, H₂ e CH₄ durante o processo. Segundo Chen *et al.* [83], na pirólise da sacarose, em temperaturas de 400 °C, foram encontrados rendimentos mássicos de alcatrão pirolítico, carvão e gases de 5 %, 18 % e 77 %, respectivamente.

5.3 Pirólise Secundária do Alcatrão Pirolítico

Vários autores têm estudado a cinética da pirólise secundária do alcatrão pirolítico proveniente de diferentes biomassas, demonstrando que os valores encontrados podem representar o comportamento geral da pirólise secundária do alcatrão pirolítico, assim como, as reações individuais, usando-as como modelos de energia de ativação distribuída (DAE) [20, 84-87]. Essa abordagem evita baixos valores de energias de ativação, que resultam quando uma reação de um passo é aplicada de acordo com uma dependência da temperatura, resultante da ocorrência de reações em diferentes faixas de temperatura. Deste modo, os estudos realizados representam um comportamento da energia de ativação com a conversão constante para os diferentes compostos envolvidos [20].

5.3.1 Análise das reações propostas para os caminhos de reação da pirólise secundária

- **Decomposição de levoglucosano:** Hosoya *et al.* [88] realizaram experimentos para determinar a pirólise do levoglucosano. Estes autores determinaram como produtos principais o monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, hidrogênio, furfural, 5-hidroximetilfurfural, hidroxiacetaldeído, acetol, ácido fórmico e ácido acético, para temperatura de 400 °C. Zhang *et al.* [74], Pouwels *et al.* [89], Zhang *et al.* [90] apresentaram diferentes caminhos de reação para a pirólise de levoglucosano. As propriedades dos reagentes, os estados de transição, intermediários e produtos de cada reação elementar foram obtidos. Alguns produtos considerados foram 1,2-dihidroxi etileno, acetaldeído, propanodiol, água e monóxido de

carbono. A cinética e os caminhos de reação para representar a pirólise de levoglucosano apresentados nestes estudos, foram usados neste trabalho de Doutorado.

- **Decomposição da xilose:** Shafizadeh *et al.* [91], Wang *et al.* [92] e Räisänen *et al.* [93] estudaram a pirólise da d-xilose e concluíram que os componentes presentes em maior quantidade no alcatrão pirolítico são furfural, ácido acético e água e os gases monóxido de carbono e dióxido de carbono.
- **Decomposição de hidroximetilfurfural (HMF):** Nikolov e Yaylayan [94] estudaram a pirólise do HMF comprovando que, principalmente, os componentes gerados a baixas temperaturas são o 5-metilfurfural e o 2,5-furandicarboxaldeído. Zhao *et al.* [95] consideraram que a pirólise do HMF, realizada à elevadas temperaturas, produz tolueno, monóxido de carbono e água.
- **Decomposição de 2,3-di-hidrobenzofurano:** Kim *et al.* [96] demonstraram que os principais componentes da decomposição do 2,3-di-hidrobenzofurano são 2-etilfenol e etilciclohexano. Lifshitz *et al.* [97] consideraram a degradação do 2,3-di-hidrobenzofurano, a altas temperaturas, em benzeno, tolueno, monóxido de carbono e etenona (C_2H_2O ou $H_2C=C=O$). A etenona se decompõe, posteriormente, em monóxido de carbono e etileno.
- **Decomposição de etanol:** Esarte *et al.* [98], Li *et al.* [99] and Li *et al.* [100] realizaram estudos da decomposição de etanol (C_2H_6O), encontrando como os produtos principais, nas diferentes temperaturas estudadas, CH_4 , C_2H_4 , H_2 , CO , CO_2 e H_2O . Estes principais produtos da decomposição do etanol foram considerados para a pirólise secundária e para o craqueamento térmico que ocorre dentro do gaseificador.
- A decomposição do metanol gera dimetil éter, água, hidrogênio, metano, dióxido de carbono e monóxido de carbono [101-104].
- A decomposição do glioxal foi considerada como a produção de hidrogênio, monóxido de carbono e ácido fórmico [105].
- Para a decomposição de acetaldeído foi considerado a formação de etenona, metano, monóxido de carbono e hidrogênio [106-108].
- A pirólise de acetona gera, principalmente, os gases etano, monóxido de carbono, metano e etenona [109-111].
- A decomposição de ácido acético gera etenona, CH_4 , CO_2 e H_2O [112, 113].
- Acetaldeído, acetona, ácido acético formam etenona que, na decomposição, forma monóxido de carbono e etileno.

- Hidroxiacetaldeído forma CO, H₂ e ácido fórmico [114, 115].
- A pirólise de furfural gera monóxido de carbono e furano (C₄H₄O), e este se decompõe em monóxido de carbono, metilacetileno, acetileno e etenona [116].
- Wyrzykowski *et al.* [117] e Ambler *et al.* [118] estudaram a decomposição de ácido aconítico, considerando como os produtos principais da pirólise primária o dióxido de carbono, água e anidrido itacônico.
- Brezinsky *et al.* [119] e Lovell *et al.* [120] realizaram experimentos a altas temperaturas para determinar os produtos gerados pela pirólise de fenol. Os autores determinaram como o maior componente intermediário o ciclopentadieno, assim como monóxido de carbono, dióxido de carbono, acetileno, benzeno, 1,3-butadieno, etileno e metano. O ciclopentadieno é, posteriormente, pirolisado, principalmente, a benzeno e naftaleno [121].

5.4 Simulação da Pirólise

A caracterização do bagaço de cana-de-açúcar, realizada por Figueroa *et al.* [122], foi usada na simulação da pirólise e é apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Análise composicional do bagaço de cana-de-açúcar usada na simulação [122]

Análise composicional (% m/m)	
Celulose	42,70
Hemicelulose	26,50
Lignina	20,50
Extrativos	5,10
Cinzas	5,22

Para a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, foi usado como base de cálculo 2 kg/h de matéria-prima a ser pirolisada.

5.4.1 Suposições

As seguintes suposições baseadas na revisão anteriormente apresentada foram consideradas neste trabalho:

- Como aminoácidos presentes no bagaço de cana-de-açúcar, foram considerados o ácido aspártico, o ácido glutâmico e a metionina, nas porcentagens em massa de 46,35, 49,57 e 4,09, respectivamente. O total de extrativos considerado foi de 63,34 %, baseado no total de nitrogênio tipicamente encontrado nas análises elementares do bagaço de cana-de-açúcar, bem como, para fechar o balanço de massa, conforme informações da Tabela 4.1.
- Como açúcares presentes nos extrativos do bagaço, a sacarose e a glicose foram consideradas com 25,74 % e 1,07 %, respectivamente, de massa no total dos extrativos.
- Como ácidos graxos dentro dos extrativos, foi considerado o ácido linoléico com uma porcentagem mássica total de extrativos de 2,17.
- O ácido orgânico considerado para as análises dentro dos extrativos foi o ácido aconítico. A composição foi de 7,68 % em massa no total de extrativos.
- Os minerais presentes no bagaço estão representados como CaSO_4 , K_2SO_4 e SiO_2 (terra).
- Os sais são representadas por KCl.
- Segundo o trabalho apresentado por Gabra *et al.* [33], para a caracterização das cinzas presentes no bagaço de cana-de-açúcar e normalizada para SiO_2 , K_2SO_4 , CaSO_4 , e KCl, as composições usadas foram 81,22 %, 5,75 %, 1,34 %, 11,68 % em massa, respectivamente.
- Do total de S que é apresentado na Tabela 4.1, 79,5 % correspondem aos minerais e o restante aos extrativos (metionina).
- O total de Cl que é apresentado na Tabela 4.1 corresponde ao KCl
- O conteúdo de O (Tabela 4.1), corresponde à celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e minerais.
- O conteúdo de C e H (Tabela 4.1), corresponde à celulose, hemicelulose, lignina e extrativos.
- Baseado nos valores aceitáveis de KCl durante a pirólise e reportados por Patwardhan *et al.* [25], foi considerado que a composição usada, bem como, as condições utilizadas na pirólise não irão afetar a pirólise da celulose.

5.4.2 Inserção dos componentes

5.4.2.1 Caracterização do levoglucosano

Oja e Suuberg [123] e Enstein *et al.* [124] estudaram o comportamento do levoglucosano quando submetido a aquecimento e demonstraram que o levoglucosano nas temperaturas de 70,5-112,85 °C tem um comportamento sólido, enquanto que, nas temperaturas de 112,85-131,85 °C

tem um estado de transição e, finalmente, nas temperaturas superiores tem um comportamento líquido. Os mesmos autores apresentaram a pressão de vapor do líquido de forma extrapolada, encontrando pequenas diferenças nos valores calculados. Para a pressão de vapor do sólido, foram usadas as constantes reportadas por Oja e Suuberg [123]. Suuberg e Oja [125] apresentaram o calor de vaporização do levoglucosano sendo de 97 kJ/mol. Rocha *et al.* [126] determinaram de forma experimental e computacional a entalpia padrão de formação em fase gasosa para o levoglucosano, encontrando valores em torno de -828,2 kJ/mol. Enstein *et al.* [124] demonstraram que o ponto de ebulição do levoglucosano encontra-se em torno de 315,0 °C. Neste trabalho, as constantes de Antoine para a pressão de vapor do líquido e o calor de vaporização foram obtidas a partir do trabalho de Oja e Suuberg [123] e inseridas no simulador de processos Aspen PlusTM.

5.4.2.2 Caracterização de celulose, hemicelulose e lignina

A base de dados de componentes de biomassa desenvolvidos pelo NREL [127] foi utilizada como base para a inserção de componentes lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) no simulador de processos Aspen PlusTM. Baseada em dados experimentais e reportada nos trabalhos desenvolvidos por Marabezi [128], Singh *et al.* [129] e Botaro [130] para a caracterização elementar da lignina proveniente do bagaço de cana-de-açúcar como também, na simulação desenvolvida por Dias *et al.* [131], a fórmula molecular da lignina considerada neste trabalho é apresentada na Tabela 5.2.

5.4.3 Componentes usados na simulação

Rodriguez *et al.* [132], Tan e Li [60] e Meng *et al.* [61] consideraram como os gases representativos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar os gases que são apresentados na Tabela 5.2 e que serão usados durante a simulação. Machado [133], Tsai *et al.* [134], Garcia-Pérez *et al.* [41], Da Silva [135], Hugo [136] apresentaram os diferentes componentes que podem ser obtidos no alcatrão pirolítico durante a pirólise primária e secundária do bagaço de cana-de-açúcar. Os componentes mais destacados por estes autores foram usados durante a simulação e são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Componentes usados na simulação da pirólise

Componentes	Fórmula	ID- simulação	Componentes	Fórmula	ID- simulação
Gases			Continuação Líquido Pirolítico		
Dióxido de carbono	CO ₂	CO ₂	Xilose	C ₅ H ₁₀ O ₅	Xilose
Hidrogênio	H ₂	H ₂	Acetaldeído	C ₂ H ₄ O	CH ₃ CHO
Metano	CH ₄ S	CH ₄ S	Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	CH ₃ COOH
Etano	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	Acetona	C ₃ H ₆ O	CH ₃ (CO)CH ₃
Monóxido de carbono	CO	CO	Éter dimetílico	C ₂ H ₆ O	CH ₃ OCH ₃
Etileno	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	Tolueno	C ₇ H ₈	C ₇ H ₈
Ácido isociânico	HNCO	HNCO	Ácido aspártico	C ₄ H ₇ NO ₄	C ₄ H ₇ NO ₄
Cianeto de hidrogênio	HCN	HCN	Ácido glutâmico	C ₅ H ₉ NO ₄	C ₅ H ₉ NO ₄
Amoníaco	NH ₃	NH ₃	Ácido linoleico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Acetileno	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂	Metionina	C ₅ H ₁₁ NO ₂ S	C ₅ H ₁₁ NO ₂ S
Metanotiol	CH ₄ S	CH ₃ SH	Glicose	C ₆ H ₁₂ O ₆	Glicose
Metilacetileno	C ₃ H ₄	C ₃ H ₄	Sacarose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Sacarose
Sólido			Benzeno	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆
Celulose	C ₆ H ₁₀ O ₅	Celulose	Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	CH ₂ O ₂
Hemicelulose	C ₅ H ₈ O ₄	Hemicelulose	Levoglusano	C ₆ H ₁₀ O ₅	LVG
Lignina	C ₁₀ H _{11,6} O _{3,9}	Lignina	Xilose	C ₅ H ₁₀ O ₅	Xilose
Celulose ativa ^b	C ₆ H ₁₀ O ₅	Actcell	Acetol	C ₃ H ₆ O ₂	CH ₃ COCH ₂ OH
Hemicelulose ativa-1 ^c	C ₅ H ₈ O ₄	Hemicel1	Glioxal	C ₂ H ₂ O ₂	OCHCHO
Hemicelulose ativa-2 ^c	C ₅ H ₈ O ₄	Hemicel2	Hexano	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₄
Lignina ativa	C ₁₀ H _{11,6} O _{3,9}	ActLig ^d	Ácido aconítico	C ₆ H ₆ O ₆	C ₆ H ₆ O ₆
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	CaSO ₄	2-pirrolidona	C ₄ H ₇ NO	C ₄ H ₇ NO
Sulfato de potássio	K ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	Ciclopentano	C ₅ H ₁₀	C ₅ H ₁₀
Cloreto de potássio	KCl	KCl	Succinimida	C ₄ H ₅ NO ₂	C ₄ H ₅ NO ₂
Dióxido de silício	SiO ₂	Terra	Ciclopentadieno	C ₅ H ₆	C ₅ H ₆
Carbono	C	C	Formaldeído	CH ₂ O	CH ₂ O
Líquido Pirolítico			Etanol	C ₂ H ₆ O	C ₂ H ₅ OH
Água	H ₂ O	H ₂ O	Propanodiol	C ₃ H ₄ O ₂	C ₃ H ₄ O ₂
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	FF	Metional	C ₄ H ₈ OS	C ₄ H ₈ OS
Hidroximentilfurfural	C ₅ H ₄ O ₂	HMF ^a	Acrilonitrila	C ₃ H ₃ N	C ₃ H ₃ N
Hidroxiacetaldeído	C ₂ H ₄ O ₂	HAA	Propionitrila	C ₃ H ₅ N	C ₃ H ₅ N
Fenol	C ₆ H ₆ O	C ₆ H ₅ OH	Metanol	CH ₄ O	CH ₃ OH
1,3-di-hidro-2-benzofurano	C ₈ H ₈ O	C ₈ H ₈ O	Anidrido itacônico	C ₅ H ₄ O ₃	C ₅ H ₄ O ₃

Usando as propriedades:^afurfural, ^b celulose, ^c hemicelulose, ^d lignina

Dependendo das temperaturas usadas, os sólidos gerados na pirólise estão na forma de carbono, cinzas ou traços de pseudocomponentes (celulose, hemicelulose e lignina).

5.4.4 Aspen Plus™

A Figura 5.5 representa o fluxograma usado para representar a pirólise da biomassa e sua posterior separação nos principais componentes, gases, líquidos e sólidos. A Tabela 5.3 descreve as operações usadas nos fluxograma.

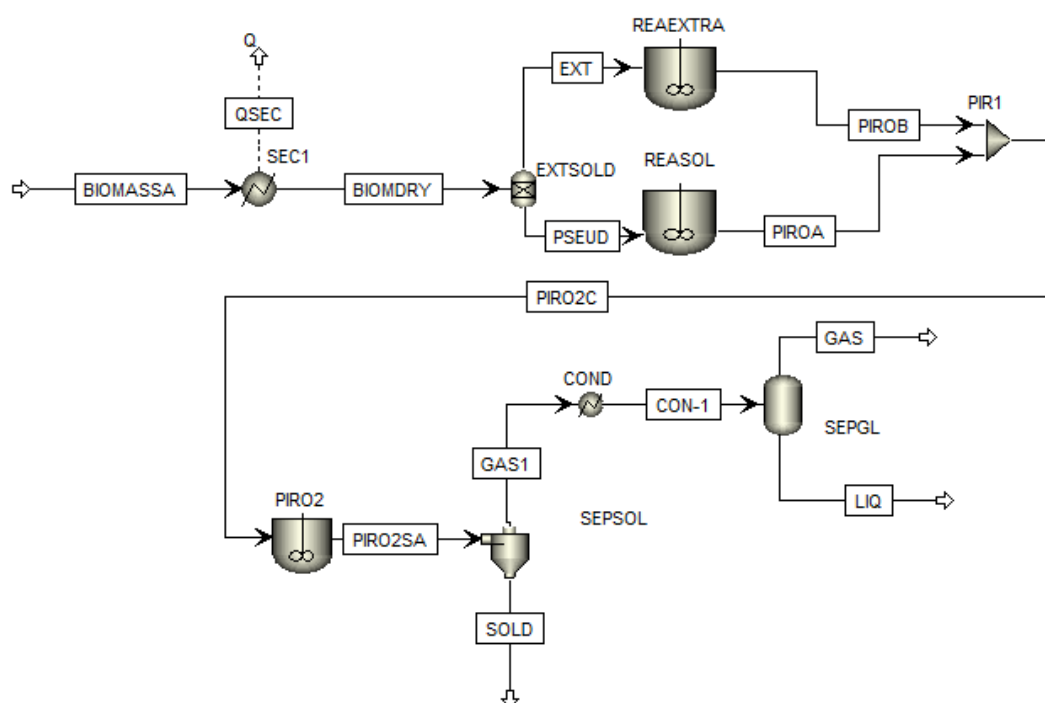


Figura 5.5 Fluxograma da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar usando cinética química

Tabela 5.3 Descrição do fluxograma do processo de pirólise apresentada na Figura 5.5

ASPEN Plus™ Nome	Bloco ID	Descrição
RCSTR	REAEXTRA	Simulação da pirólise dos extrativos (pirólise primária).
	REASOL	Simulação da pirólise da celulose, hemicelulose e lignina mediante (pirólise primária). Foi inserida a cinética para os sólidos mediante uma sub-rotina em FORTRAN.
	PIRO2	Simulação da pirólise secundária: decomposição do alcatrão que é produzido na pirólise primária.
SEP	SEPSOL	Simulação de um ciclone para representar a separação gás-sólido.
	EXTSOLD	Simula a separação dos sólidos e líquidos (extrativos e água) para usar a corrente PSEUD na sub-rotina do PIRO2.
HEATER	COND	Simula o condensador.
	SEC1	Simula a evaporação da água.
FLASH2	SEPG	Representa a separação gás-líquido.

Quando os reatores RCSTR são usados no simulador Aspen PlusTM, reações envolvendo sólidos podem ser consideradas, desde que estejam presentes numa fase fluida, como reações do tipo sólido-gás e/ou sólido-líquido. Quando a fase de reação é somente sólida, este tipo de reator não executa os cálculos. Na pirólise estudada, e na escolha das reações de decomposição da biomassa, são encontradas algumas reações que só envolvem sólidos. Como se pretende apresentar o modelo de pirólise supondo que as reações ocorrem simultaneamente durante a decomposição dos três principais componentes da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina), se optou por implementar a cinética da pirólise em uma sub-rotina em FORTRAN acoplada ao simulador Aspen PlusTM, e assim, poder executar adequadamente os cálculos no reator CSTR (REASOL). Para a pirólise dos extrativos e pirólise secundária, também, foram usados reatores CSTR: REAEXTRA e PIRO2, respectivamente. Para a parte inicial, evaporação da água, foi considerado o bloco (SEC1). Para representar a separação completa dos sólidos, gases e líquidos foi considerado um ciclone (separação de sólidos -SEPSOL) e um condensador (CON) e separador flash (SEPGL) para separar os gases e líquidos pirolíticos (alcatrão + água) formados. No Anexo A são descritos os passos para inserir a sub-rotina (FORTRAN) no simulador Aspen PlusTM.

A pirólise foi considerada como pirólise rápida, como sugerido por Balat *et al.* [137], e assim o tempo de reação da pirólise primária e secundária foi de 5 segundos.

Com base na análise teórica apresentada da decomposição da celulose, hemicelulose, lignina e extrativos foram definidas as reações necessárias para identificar os possíveis produtos gerados durante a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. As reações propostas por Ranzi *et al.* [1] para a pirólise primária da celulose e para a hemicelulose com modificações, assim como as reações propostas neste trabalho para a pirólise primária da lignina são apresentadas na Tabela 5.4. A decomposição dos extrativos foi considerada na Tabela 5.4. A Tabela 5.5 apresenta os parâmetros cinéticos usados nestas reações. As reações e a cinética de reação usadas nos reatores REASOL e REAEXTRA são apresentadas nas Tabelas 5.4 e 5.5. A Tabela 5.6 apresenta as reações e a cinética de reação para a pirólise secundária (PIRO2).

Tabela 5.4 Reações usadas durante a pirólise primária

Reações da pirólise primária	Equação
$Celulose \rightarrow Actcell$	(5.1)
$Celulose \rightarrow 6C + 5H_2O$	(5.2)
$Actcell \rightarrow 0,42CO_2 + 0,26CO + 1,04H_2O + 0,3CH_3CHO + 0,3HMF + 0,04CH_4 + 0,4CH_3(CO)CH_3 + 0,42C + 0,7HAA + 0,08C_2H_2O_2$	(5.3)
$Actcell \rightarrow LVG$	(5.4)
$Hemicelulose \rightarrow Hemicel\ 1 + Hemicel\ 2$	(5.5)
$Hemicel\ 1 \rightarrow 0,71CO_2 + 0,4CO + 0,5CH_2O + 0,6CH_4O + 0,4C_2H_5OH + 0,68H_2O + 0,1CH_4 + 0,05C_2H_4 + 1,71C + 0,04C_2H_6$	(5.6)
$Hemicel\ 2 \rightarrow 0,71CO_2 + 0,4CO + 0,6CH_3OH + 0,5C_2H_5OH + 0,525H_2O + 1,2C + 0,1H_2 + 0,7CH_2O + 0,5CH_4 + 0,25C_2H_4 + 0,1C_2H_6$	(5.7)
$Hemicel\ 1 \rightarrow 0,6xilose + 0,1667CH_3COOH + 0,3332FF$	(5.8)
$Lignina \rightarrow ActLig$	(5.9)
$ActLig \rightarrow 0,5C_8H_8O + 1,6C_3H_4O_2 + 0,2C_6H_5OH$	(5.10)
$ActLig \rightarrow 0,05H_2 + 1,84H_2O + 0,38CO_2 + 0,665CH_4 + 0,09C_2H_4 + 0,1CO + 6,825C + 0,65CH_3CHO + 0,55CH_3OH$	(5.11)
$Sacarose \rightarrow 2,78CO_2 + 5,0054CO + 5,0054H_2 + 2,78CH_4 + 0,025HAA + 0,0643HMF + 0,0345FF + 0,671C + 0,0326LVG + 0,024CH_2O$	(5.12)
$Glicose \rightarrow HAA + OCHCHO + CH_3CHO + H_2O$	^b (5.13)
$Glicose \rightarrow FF + CH_2O + 3H_2O$	^b (5.14)
$Glicose \rightarrow HAA + CH_3COCH_2OH + CO + H_2O$	^c (5.15)
$Glicose \rightarrow 3,6H_2O + 1,2HMF$	^c (5.16)
$Glicose \rightarrow H_2O + LVG$	^c (5.17)
$C_5H_9NO_4 \rightarrow C_4H_7NO + H_2O + CO_2$	(5.18)
$C_4H_7NO_4 \rightarrow 0,85714C_4H_5NO_2 + 1,14284H_2O + 0,57144CO_2 + 0,14286NH_3$	(5.19)
$C_5H_{11}NO_2S \rightarrow NH_3 + C_4H_8OS + CO$	(5.20)
$C_{18}H_{32}O_2 \rightarrow 0,2214C_6H_{14} + 1,35746C_6H_6 + 0,55C_5H_{10} + 0,201CO_2 + 3,13CH_4 + 0,2739C_2H_4 + 1,598CO + 0,22H_2$	(5.21)
$C_6H_6O_6 \rightarrow CO_2 + H_2O + C_5H_4O_3$	(5.22)

^bCaminho de reação sugerido por Zhang *et al.* [78]

^cCaminho de reação proposto por Huang *et al.* [79]

Tabela 5.5 Parâmetros cinéticos das reações da pirólise primária

Reação	Parâmetros cinéticos	Referência
	$r = k * C_{\text{Reativo}}^n$ $k_i = A_{o,i} * \exp(-E_{a,i} / RT)$; $A_o = s^{-1}$; $E_a = [J / mol]$	
Eq. (5.1)	$k_{5,1} = 1,5849 \times 10^{19} * \exp(-252300 / RT)$	[137]
Eq. (5.2)	$k_{5,2} = 8 \times 10^7 * \exp(-133900 / RT)$	[1]
Eq. (5.3)	$k_{5,3} = 8 \times 10^7 * \exp(-133900 / RT)$	[2]
Eq. (5.4)	$k_{5,4} = 4 * TEMP * \exp(-133900 / RT)$	[1]
Eq. (5.5)	$k_{5,5} = 1 \times 10^{18} * \exp(-246500 / RT)$	[6]
Eq (5.6)	$k_{5,6} = 2,6 \times 10^{11} * \exp(-145700 / RT)$	[2]
Eq. (5.7)	$k_{5,7} = 1,0 \times 10^{10} * \exp(-138100 / RT)$	[1]
Eq. (5.8)	$k_{5,8} = 3 * TEMP * \exp(-46000 / RT)$	[1]
Eq. (5.9)	$k_{5,9} = 9,6 \times 10^8 * \exp(-107600 / RT)$	[2]
Eq. (5.10)	$k_{5,10} = 1,5 \times 10^9 * \exp(-143800 / RT)$	[2]
Eq. (5.11)	$k_{5,11} = 3,5 \times 10^{14} * \exp(-194000 / RT)$	[138]
Eq. (5.12)	$k_{5,12} = 0,17 * \exp(-20200 / RT)$	[82]
Eq. (5.13)	$k_{5,13} = 2,35 \times 10^{15} * \exp(-348108,8 / RT)$	[71, 77]
Eq. (5.14)	$k_{5,14} = 1,49 \times 10^{14} * \exp(-367773,6 / RT)$	[71, 77]
Eq. (5.15)	$k_{5,15} = 1,773 \times 10^{13} * \exp(-297600 / RT)$	[78]
Eq. (5.16)	$k_{5,16} = 3,667 \times 10^{13} * \exp(-284500 / RT)$	[78]
Eq. (5.17)	$k_{5,17} = 5,97 \times 10^{12} * \exp(-317700 / RT)$	[78]
^a Eq. (5.18)	$k_{5,18} = 4,29 \times 10^{11} * \exp(-151280 / RT)$	[139]
^a Eq. (5.19)	$k_{5,19} = 4,29 \times 10^{11} * \exp(-151280 / RT)$	[139]
^a Eq. (5.20)	$k_{5,20} = 4,29 \times 10^{11} * \exp(-151280 / RT)$	[139]
Eq. (5.21)	$k_{5,21} = 1,7 \times 10^4 * \exp(-92450 / RT)$	[56]

As reações de pirólise secundária propostas para a decomposição do alcatrão pirolítico a gases e outros componentes são apresentadas na Tabela 5.6. Assim, neste trabalho dados da literatura foram usados para considerar a cinética global da pirólise secundária do alcatrão

pirolítico, conforme foi descrito no item 5.4. As reações para a pirólise secundária foram consideradas com a informação apresentada no item 5.4.1.

Tabela 5.6 Reações durante a pirólise secundária

Reações da pirólise secundária	Equação
$r = k_i * C_{Reativo} \quad k_i = 1 \times 10^{4,98} * \exp(-93300 / RT); A_o = s^{-1}; E_a = [J / mol]$	
Boroson <i>et al.</i> [84]	
$xilose \rightarrow 2,6666H_2O + 0,3333CO + 1,3333C + 0,3333CH_3COCH_2OH + 0,3333FF + 0,3333CH_3COOH$	(5.23)
$HMF \rightarrow 0,45454C_7H_8 + 1,81818CO + 0,181817H_2O$	(5.24)
$FF \rightarrow 2CO + 0,5C_3H_4 + 0,5C_2H_2 + 0,25C_2H_4$	(5.25)
$C_4H_7NO \rightarrow 0,4HCN + 0,4NH_3 + 0,1C_3H_3N + 0,1C_3H_5N + 0,1H_2O + 0,7CO + 0,1CO_2 + 1,1C_2H_4$	(5.26)
$C_4H_5NO_2 \rightarrow 0,5CO_2 + 0,5CO + 0,4HNCO + 0,8C_2H_4 + 0,4HCN + 0,1H_2O + 0,1C_3H_5N + 0,1C_3H_3N$	(5.27)
$C_3H_4O_2 \rightarrow CO_2 + C_2H_4$	^a (5.28)
$C_8H_8O \rightarrow CO + 0,25C_2H_4 + 0,5C_6H_6 + 0,5C_7H_8$	(5.29)
$HAA \rightarrow CO + H_2 + 0,25CH_4 + 0,5CH_2O_2 + 0,25C$	(5.30)
$C_6H_5OH \rightarrow 0,125CO_2 + 0,25C_2H_4 + 0,875C + 0,5C_5H_6 + 0,75CO + 0,5C_2H_2 + 0,25CH_4$	(5.31)
$CH_3(CO)CH_3 \rightarrow CO + 2,5C_2H_4 + 0,5CH_4 + 0,5C_2H_6$	(5.32)
$CH_3COOH \rightarrow 0,5CO + 0,25C_2H_4 + 0,5CO_2 + 0,5H_2O + 0,5CH_4$	(5.33)
$C_4H_8OS \rightarrow CH_3SH + C_2H_4 + CO$	(5.34)
$OCHCHO \rightarrow 1,5CO + 0,5H_2 + 0,5CH_2O$	(5.35)
$C_2H_5OH \rightarrow 0,5C_2H_4 + 0,5H_2O + 0,125CO_2 + 0,25CO + 0,25H_2 + 0,625CH_4$	(5.36)
$CH_3OH \rightarrow 0,2CO + 0,8H_2 + 0,2CH_3OCH_3 + 0,2H_2O + 0,2CH_4 + 0,2CO_2$	(5.37)
$CH_3CHO \rightarrow 0,2H_2 + CO + 0,5CH_4 + 0,25C_2H_4$	(5.38)
$LVG \rightarrow CO + 1,25H_2O + 0,5CH_3CHO + 0,125C_2H_4 + 0,25C + 0,25C_3H_4O_2 + 0,25HAA + 0,25CH_3COCH_2OH + 0,25HMF + 0,25CH_2O$	^b (5.39)

^aAdaptadas de Blondeau e Jeanmart [5]

^bBaseada nos caminhos de reação propostos por Zhang *et al.* [90]

5.5 Resultados e Discussão

Os dados reportados por Xu *et al.* [138] e Mohapatra [139] na temperatura de 500 °C foram usados para comprovar a eficácia do modelo proposto para a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. Na Tabela 5.7, são apresentados os dados experimentais, simulados e o desvio padrão do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. Os rendimentos foram calculados usando a Equação (4.1).

Tabela 5.7 Rendimentos mássicos experimentais e simulados dos principais produtos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar

Referência	Temperatura (°C)	Carvão	Desvio ^b	Líquido	Desvio	Gases	Desvio
Este estudo	500	0,193	-	0,460 ^a	-	0,350	-
Xu <i>et al.</i> [138]	500	0,183	5,4 %	0,490	6,1 %	0,320	3,0 %
Mohapatra [139]	500	0,201	3,9 %	0,413	11,3 %	0,386	9,3 %

^aRendimento de água (Y_{H_2O}) = 0,17

^bOs desvios foram calculados usando a Equação (3.2).

Comparando os rendimentos obtidos durante a simulação (Tabela 5.7) com os rendimentos experimentais, pode-se concluir que os desvios, na temperatura de 500 °C, são baixos, mostrando que a simulação pode representar bem o comportamento da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar nesta temperatura.

As Tabelas 5.8 e 5.9 apresentam a composição elementar do carvão e líquido pirolítico na temperatura de 500 °C, segundo os dados simulados e algumas comparações com dados da literatura.

Tabela 5.8 Propriedades do carvão gerado durante a pirólise

Análise Elementar (%)	Este estudo	Machado [133]
C	71,01	74,9
H	0,29	3,2
O	17,01	21,3
S	0,94	nd
N	nd	0,6
Cl	1,37	nd
Umidade	nd	nd
Cinzas	9,37	nd

nd: não determinado

Tabela 5.9 Propriedades do alcatrão pirolítico gerado durante a pirólise

Análise Elementar (%)	Este estudo Líquido	Garcia-Pérez <i>et al.</i> [41]	Machado [133]
C	46,36	54,6	49,3
H	7,08	6,45	5,8
O	46,06	38,07	44,1
S	0,06	<0,1	nd
N	0,44	0,73	0,8
Cl	nd	nd	nd
Cinzas	nd	0,05	nd

nd: não determinado

Quando comparado a análise elementar do carvão (Tabela 5.8) e alcatrão pirolítico (Tabela 5.9) obtida nas simulações, usando temperaturas entre 500 e 550 °C, com os dados reportados na literatura fica evidente que os dados simulados podem representar o comportamento ou a estrutura destes dois produtos gerados na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.

Na Tabela 5.10 é reportada a composição dos gases encontrados durante a simulação.

Tabela 5.10 Composição dos gases na pirólise

Componente % (v/v)	Este estudo T=550 °C	Rodriguez <i>et al.</i> [132], T=550 °C
CO ₂	18,14	22,0
H ₂	17,22	15,0
CO	38,40	43,0
C ₂ H ₆	1,04	2,0
C ₂ H ₄	8,87	3,0
CH ₄	15,72	14,0
C ₂ H ₂	0,02	1,0
HNCO	0,13	nd
HCN	0,15	nd
NH ₃	0,3	nd
CH ₄ S	0,02	nd
C ₃ H ₄	0,02	nd

nd: não determinado

As composições dos gases gerados durante a pirólise, bem como as composições obtidas na simulação do processo concordam com as porcentagens encontradas por outros autores. Adicionalmente, e proposto neste modelo, quantidades significativas de gases nitrogenados são

consideradas durante a pirólise, tais como, 0,13 % de HNCO, 0,3 % de NH₃, 0,15 % de HCN (v/v), assim como, gases com conteúdo de S, como por exemplo, 0,02 % de CH₄S.

Na Tabela 5.11, são apresentadas as frações mássicas dos principais componentes presentes no líquido pirolítico na temperatura de 500 °C e as diferentes classes de componentes agrupados quando a temperatura é variada.

Tabela 5.11 Espécies previstas no líquido pirolítico a partir da degradação do bagaço de cana-de-açúcar na temperatura de 500 °C.

<i>T=500 °C</i>			
Líquido pirolítico	Rendimento Y=kg líquido/kg bagaço-seco	Líquido pirolítico	Rendimento Y=kg líquido/kg bagaço-seco
Água	17,32256	Glicose	0,02351
Fenol	0,00830	Glioxal	0,05375
Levoglusano	13,12438	Hexano	0,00077
Ácido acético	0,02481	Ciclopentano	0,00136
Acetona	0,27285	Menetiol	0,00788
Furfural	0,06912	Acetol	1,96751
Formaldeído	1,81784	Benzeno	0,01447
Hidroxiacetaldeído	1,33522	Tolueno	0,85576
Etanol	1,41296	Ácido fórmico	0,62986
Metanol	2,03271	Ciclopentadieno	0,00238
1,3-di-hidro-2-benzofurano	0,02648	Propionitrila	0,05931
Acetaldeído	1,23064	Acrilonitrila	0,05363
Propanodiol	0,87284	Metionina	0,00034
Hidroximentilfurfural	1,54575	Metional	0,03962
Xilose	0,13560	Ácido linoleico	0,09555
Éter dimetílico	0,11492	2-pirrolidona	0,39846
Anidrido itacônico	0,02474	Sacarose	0,51040
Ácido aconítico	0,34911	Ácido aspártico	0,00382
Ácido glutâmico	0,00409	Succinimida	0,41113

Como observado na Tabela 5.11, os principais componentes no alcatrão pirolítico, na temperatura de 500 °C, são o levoglusano, CH₃OH, acetol, água e formaldeído. O conteúdo de levoglusano representa 95 % da composição dos açúcares, já o ácido fórmico representa 56 %

da composição dos ácidos, enquanto que o acetol e o HAA representam 58 % e 39 %, respectivamente, da mistura de oxigenados. No grupo dos aromáticos, o tolueno representa 97 % da composição. García-Pérez *et al.* [41] encontraram no alcatrão pirolítico, proveniente do bagaço de cana-de-açúcar, o levoglucosano como o principal componente dentro dos açúcares, seguido da xilose e os ácidos fórmico e acético foram os principais componentes dos ácidos. Machado [133] também identificou o levoglucosano como o principal componente dentro dos açúcares, na mesma temperatura. Assim, os resultados reportados por estes autores permitiram interpretar a qualidade dos resultados encontrados no presente trabalho.

Nas Figuras 5.6-5.8, são apresentados as classes de compostos gerados em duas temperaturas durante a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar e determinadas no modelo apresentado.

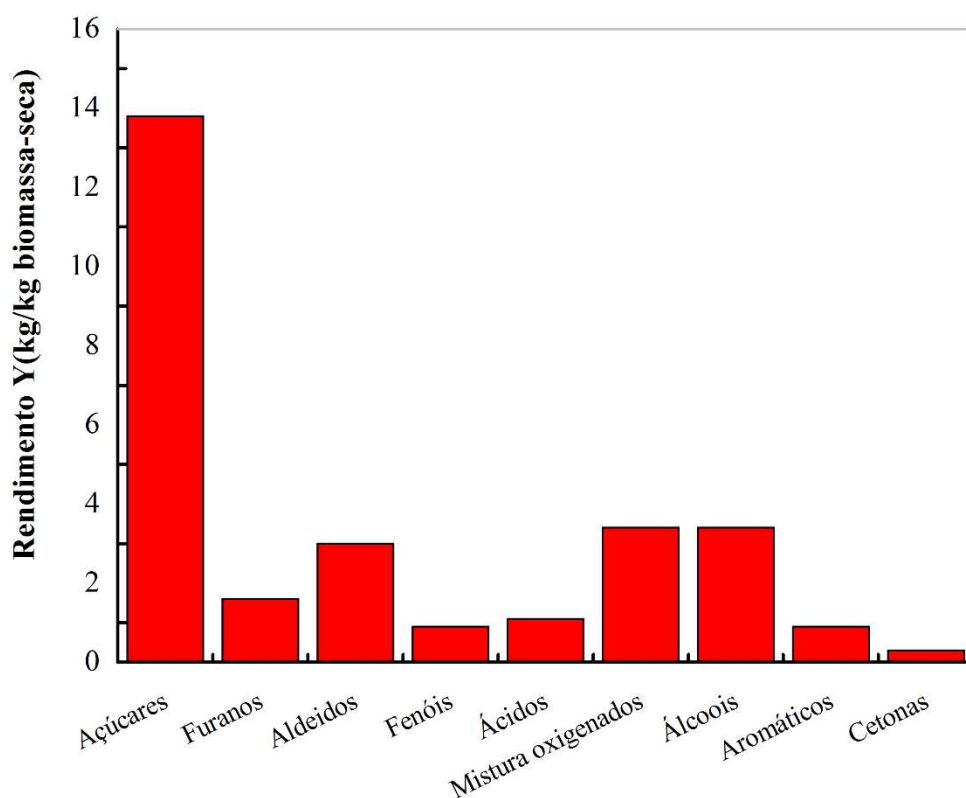


Figura 5.6 Rendimento mássico das classes de compostos presentes no alcatrão pirolítico à temperatura de 500 °C (17,3 % H₂O)

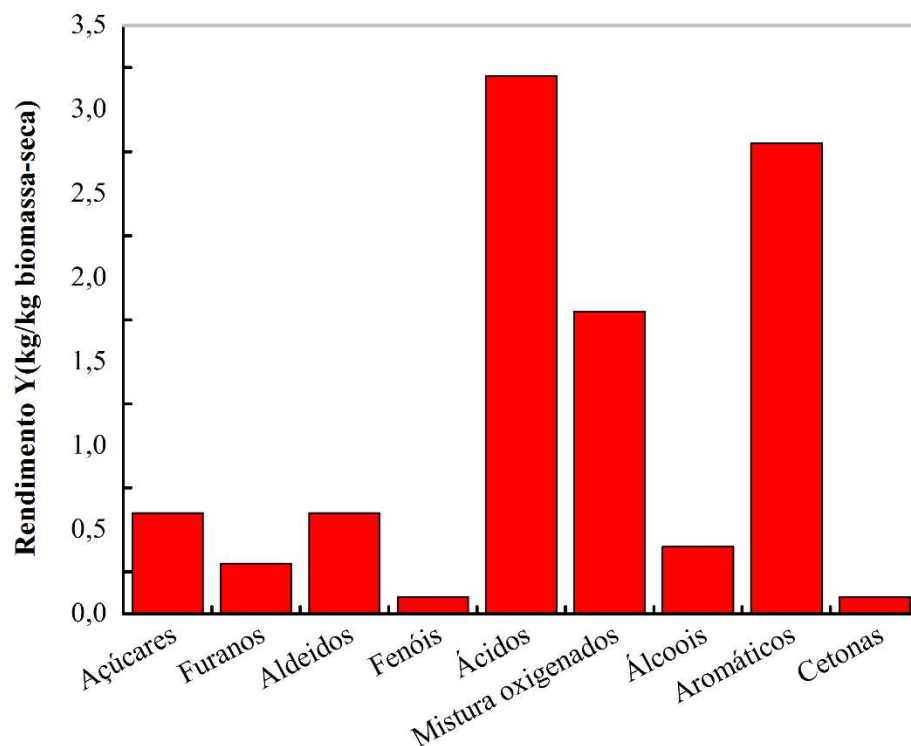


Figura 5.7 Rendimento mássico das classes de compostos presentes no alcatrão pirolítico à temperatura de 650 °C (20,32 % H₂O)

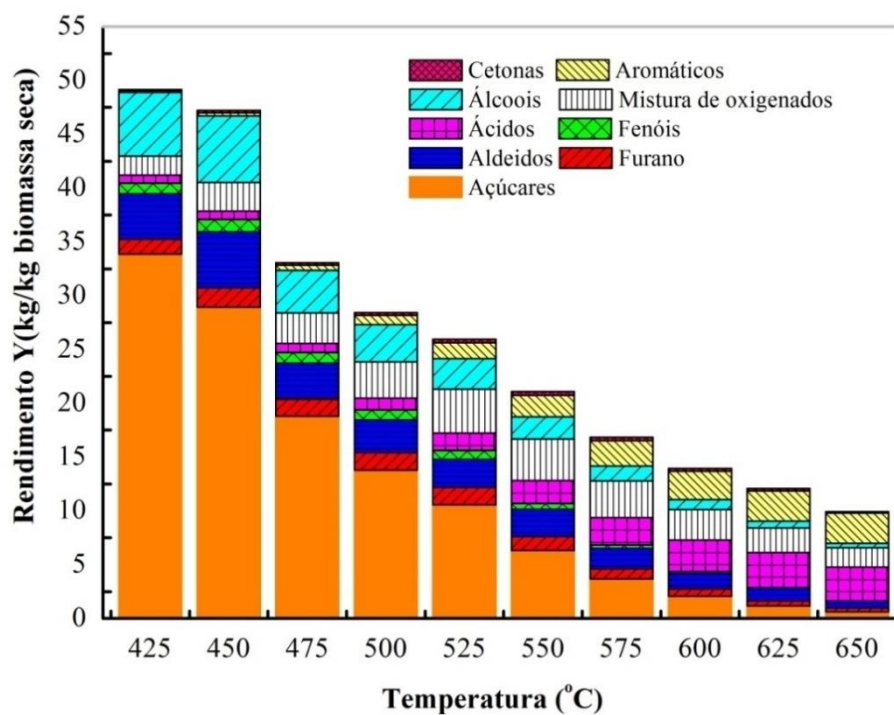


Figura 5.8 Rendimento mássico das classes de compostos presentes no alcatrão pirolítico quando variada a temperatura

Na Figura 5.6, é possível observar que as classes químicas produzidas em maiores quantidades na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar são os açúcares (levoglucosano principalmente), alcoóis, aldeídos e mistura de oxigenados. A Figura 5.7 mostra a diminuição do conteúdo de açúcares e o aumento de ácidos e aromáticos, produtos da decomposição dos produtos intermediários. Os resultados apresentados nas Figuras 5.6 e 5.7 podem ser visualizados, também, de forma geral na Figura 5.8, isto é, à medida que a temperatura aumenta, é evidente a diminuição dos açúcares, aldeídos, furanos e alcoóis, e o favorecimento das misturas oxigenadas e, principalmente, dos aromáticos. Este resultado é comparável com os dados reportados por Balat *et al.* [137] e Machado [133], que em uma condição normal consideram, principalmente, açúcares, mistura de oxigenados, ácidos e aldeídos.

Nas Figuras 5.9 e 5.10 são apresentados os perfis da produção de levoglucosano e tolueno, que são alguns dos componentes representativos no líquido pirolítico e considerados neste estudo.

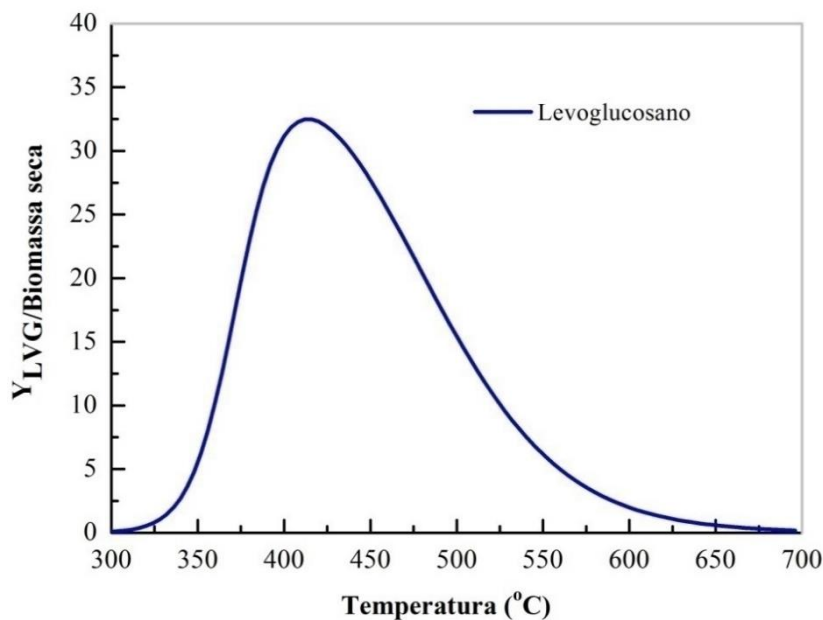


Figura 5.9 Previsões do modelo para a formação e consumo do levoglucosano no rendimento dos produtos

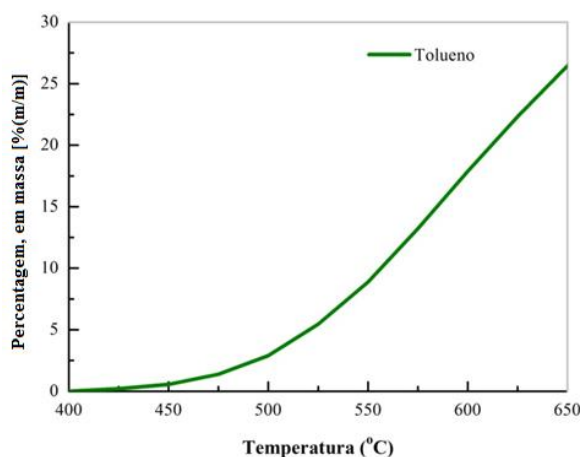


Figura 5.10 Previsões do modelo para a formação de tolueno no alcatrão pirolítico livre de água (kg tolueno/kg alcatrão pirolítico)

De acordo com a Figura 5.9, é possível visualizar que o ponto máximo de produção do levoglucosano ocorre em temperaturas de aproximadamente 425 °C; já nas temperaturas superiores a 650 °C, é possível observar a sua conversão completa. Por outro lado, a concentração de tolueno aumenta com o aumento da temperatura, devido à decomposição dos vários compostos presentes no alcatrão pirolítico, conforme mostrado na Figura 5.10 e de acordo com as reações propostas na Tabela 5.6.

Nas Tabelas 5.12 e 5.13, são encontrados os resultados para o carvão e alcatrão pirolítico, quando representados como análise elementar, sendo variada a temperatura durante a pirólise.

Tabela 5.12 Composição elementar do carvão obtido durante a simulação

T(°C)	C ^a	H ^a	O ^a	S ^a	Cl ^a	Cinzas ^b
300	47,00	5,87	46,64	0,20	0,29	2,00
325	47,07	5,85	46,58	0,20	0,30	2,02
350	47,49	5,75	46,22	0,22	0,32	2,16
400	49,43	5,36	44,49	0,29	0,43	2,87
425	64,87	2,53	30,77	0,75	1,08	6,91
450	72,59	1,22	23,89	0,94	1,36	8,51
500	78,36	0,32	18,76	1,04	1,51	9,37
525	79,35	0,20	17,88	1,05	1,52	9,41
550	80,04	0,12	17,27	1,05	1,52	9,39
575	80,50	0,08	16,87	1,04	1,51	9,36
600	80,83	0,05	16,58	1,04	1,51	9,33
625	81,06	0,03	16,37	1,03	1,50	9,29
650	81,23	0,02	16,23	1,03	1,49	9,26

^aDaf:livre de cinzas e umidade. ^bBase seca

Tabela 5.13 Composição elementar (daf) do alcatrão pirolítico obtido durante a simulação

T(°C)	C	H	O	S	N	Umidade Y(kg H ₂ O/kg biomassa seca)
300	40,87	5,89	46,44	0,56	6,23	8,52
325	41,85	5,97	46,50	0,50	5,19	8,72
350	43,56	6,26	47,62	0,24	2,32	9,46
400	44,11	6,48	48,51	0,10	0,81	10,65
425	44,64	6,95	47,96	0,05	0,40	14,85
450	44,95	7,06	47,57	0,05	0,37	16,50
475	45,56	6,99	46,93	0,06	0,45	15,86
500	46,36	7,08	46,06	0,06	0,44	17,32
525	47,50	7,10	44,95	0,05	0,40	19,30
550	48,67	7,15	43,69	0,07	0,42	20,40
575	49,99	7,14	42,34	0,07	0,45	20,76
600	51,17	7,10	41,17	0,08	0,49	20,94
625	52,07	7,03	40,31	0,09	0,52	21,02
650	53,28	6,89	39,21	0,07	0,55	20,33

daf: livre de cinzas e umidade

De acordo com a Tabela 5.12, a medida que a temperatura aumenta, a fração de carbono no carvão também aumenta. Estes valores ficam evidentes em temperaturas acima de 550 °C. Os resultados estão em acordo com os diferentes dados publicados na literatura, os quais para efeitos de modelagem e simulação de um processo de pirólise ou gaseificação a temperaturas elevadas, consideram o carvão simplesmente como carbono e cinzas [8, 9, 11, 13]. Porém, no modelo apresentado neste trabalho, os diferentes componentes oxigenados (na forma de SO₄), que ainda podem estar presentes no carvão também foram considerados, demonstrando que em temperaturas de 650 °C, o conteúdo de 16,23 % de oxigênio no carvão ainda é considerável.

Na análise elementar do alcatrão pirolítico (Tabela 5.13) o aumento da temperatura muda em pequenas proporções o conteúdo de carbono e oxigênio, devido a formação e decomposição dos componentes presentes no alcatrão pirolítico, que começam a ser afetados com o início da pirólise secundária. Em relação ao conteúdo de água no líquido pirolítico, este vai aumentando conforme aumenta a temperatura, sendo encontrados valores de rendimento total dos produtos da pirólise de aproximadamente 20 %, o que indica que em altas temperaturas a maior proporção de componentes dentro do líquido pirolítico é, praticamente, água.

5.6 Conclusões

Uma revisão da literatura sobre a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar foi apresentada, discutida e utilizada para a escolha dos caminhos de reação mais adequados para representar o processo de decomposição do bagaço de cana-de-açúcar.

Uma representação geral da decomposição do bagaço de cana-de-açúcar, considerando a celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e cinzas foi apresentada. A metodologia, baseada na cinética química para cada um dos pseudocomponentes, permitiu prever as quantidades e classes dos componentes presentes no líquido pirolítico, carvão e gases. Este modelo, portanto, pode ser usado para representar os processos de pirólise rápida, lenta, intermediária, carbonizações bem como, a etapa preliminar de uma posterior gaseificação.

5.7 Referências Bibliográficas

1. RANZI, E., CUOCI, A., FARAVELLI, T., FRASSOLDATI, A., MIGLIAVACCA, G., PIERUCCI, S. SOMMARIVA, S. Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 6, p. 4292-4300, 2008.
2. MILLER, R. S. BELLAN, J. A Generalized Biomass Pyrolysis Model Based on Superimposed Cellulose, Hemicellulose and Lignin Kinetics. **Combustion Science and Technology**, v. 126, n. 1-6, p. 97-137, 1997.
3. PETERS, B. Prediction of pyrolysis of pistachio shells based on its components hemicellulose, cellulose and lignin. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 1993-1998, 2011.
4. SANTOS, K. G., LOBATO, F. S., LIRA, T. S., MURATA, V. V. BARROZO, M. A. S. Sensitivity analysis applied to independent parallel reaction model for pyrolysis of bagasse. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 11, p. 1989-1996, 2012.
5. BLONDEAU, J. JEANMART, H. Biomass pyrolysis at high temperatures: Prediction of gaseous species yields from an anisotropic particle. **Biomass and Bioenergy**, v. 41, n. 0, p. 107-121, 2012.
6. MANYÀ, J. J. ARAUZO, J. An alternative kinetic approach to describe the isothermal pyrolysis of micro-particles of sugar cane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, n. 3, p. 549-561, 2008.
7. MANYÀ, J. J., VELO, E. PUIGJANER, L. Kinetics of Biomass Pyrolysis: a Reformulated Three-Parallel-Reactions Model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 3, p. 434-441, 2002.
8. FIGUEROA, J. E. J., ARDILA, Y. C., LUNELLI, B. H., MACIEL FILHO, R. WOLF MACIEL, M. R., Evaluation of pyrolysis and steam gasification processes of sugarcane bagasse in a fixed bed reactor, in **AIDIC Conference Series**. 2013.
9. ARDILA, Y. C., FIGUEROA, J. E. J., LUNELLI, B. H., MACIEL FILHO, R., WOLF MACIEL, M. R. IAN DAVID LOCKHART BOGLE AND MICHAEL, F., Syngas production from sugar cane

bagasse in a circulating fluidized bed gasifier using Aspen Plus™: Modelling and Simulation, in **Computer Aided Chemical Engineering**. 2012, Elsevier. p. 1093-1097.

10. MAVUKWANA, A., JALAMA, K., NTULI, F. HARDING, K., Simulation of Sugarcane Bagasse Gasification using Aspen Plus, in *International Conference on Chemical and Environmental Engineering (ICCEE-2013)*. 2013: Johannesburg, South Africa.
11. DOHERTY, W., REYNOLDS, A. KENNEDY, D. The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN Plus simulation. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 9, p. 1158-1167, 2009.
12. DOHERTY, W., REYNOLDS, A. KENNEDY, D. Computer simulation of a biomass gasification-solid oxide fuel cell power system using Aspen Plus. **Energy**, v. 35, n. 12, p. 4545-4555, 2009.
13. NIKOO, M. B. MAHINPEY, N. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 12, p. 1245-1254, 2008.
14. MOTHÉ, C. DE MIRANDA, I. Study of kinetic parameters of thermal decomposition of bagasse and sugarcane straw using Friedman and Ozawa–Flynn–Wall isoconversional methods. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 113, n. 2, p. 497-505, 2013.
15. TORRES, M. M. MIRANDA, G. R. d. C. Estúdio cinético por termogravimétrica del bagazo de caña de azucar. Congreso Regional QFB, 2007, 24 Maio 2007.
16. MUNIR, S., DAOOD, S. S., NIMMO, W., CUNLIFFE, A. M. GIBBS, B. M. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1413-1418, 2009.
17. VARHEGYI, G., ANTAL, M. J., SZEKELY, T. SZABO, P. Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugarcane bagasse. **Energy & Fuels**, v. 3, n. 3, p. 329-335, 1989.
18. ASMADI, M., KAWAMOTO, H. SAKA, S., Primary Pyrolysis and Secondary Reaction Behaviors as Compared Between Japanese Cedar and Japanese Beech Wood in an Ampoule Reactor, in **Zero-Carbon Energy Kyoto 2009**, T. Yao, Editor. 2010, Springer Japan. p. 151-155.
19. DI BLASI, C. RUSSO, G., Modeling of Transport Phenomena and Kinetics of Biomass Pyrolysis, in **Advances in Thermochemical Biomass Conversion**, A.V. Bridgwater, Editor. 1993, Springer Netherlands. p. 906-921.
20. DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 1, p. 47-90, 2008.
21. QU, T., GUO, W., SHEN, L., XIAO, J. ZHAO, K. Experimental Study of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose, and Lignin. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 18, p. 10424-10433, 2011.
22. YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D. H. ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781-1788, 2007.
23. PENG, Y. WU, S. Fast pyrolysis characteristics of sugarcane bagasse hemicellulose **Cellulose Chemistry And Technology**, v. 45, n. 9-10, p. 605-612, 2011.
24. LU, Q., YANG, X.-c., DONG, C.-q., ZHANG, Z.-f., ZHANG, X.-m. ZHU, X.-f. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 2, p. 430-438, 2011.
25. PATWARDHAN, P. R., DALLUGE, D. L., SHANKS, B. H. BROWN, R. C. Distinguishing primary and secondary reactions of cellulose pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 8, p. 5265-5269, 2011.

26. SHEN, D. K., GU, S. BRIDGWATER, A. V. Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG–FTIR and Py–GC–FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, n. 2, p. 199-206, 2010.
27. PATWARDHAN, P. R. **Understanding The Product Distribution From Biomass Fast Pyrolysis**. 2010. (Doctor). Iowa State University, Ames.
28. EVANS, R. J., MILNE, T. A. SOLTYS, M. N. Direct mass-spectrometric studies of the pyrolysis of carbonaceous fuels: III. Primary pyrolysis of lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 9, n. 3, p. 207-236, 1986.
29. PATWARDHAN, P. R., SATRIO, J. A., BROWN, R. C. SHANKS, B. H. Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 12, p. 4646-4655, 2010.
30. LV, G., WU, S., LOU, R. YANG, Q., Analytical pyrolysis characteristics of enzymatic/mild acidolysis lignin from sugarcane bagasse in *Cellulose Chemistry And Technology*. 2010. p. 335-342.
31. RAVEENDRAN, K., GANESH, A. KHILAR, K. C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. **Fuel**, v. 74, n. 12, p. 1812-1822, 1995.
32. CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D. FAIRBAIRN, E. M. R. Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 10, p. 3301-3303, 2009.
33. GABRA, M., PETTERSSON, E., BACKMAN, R. KJELLSTRÖM, B. Evaluation of cyclone gasifier performance for gasification of sugar cane residue—Part 1: gasification of bagasse. **Biomass and Bioenergy**, v. 21, n. 5, p. 351-369, 2001.
34. MONTI, A., DI VIRGILIO, N. VENTURI, G. Mineral composition and ash content of six major energy crops. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 3, p. 216-223, 2008.
35. SALES, A. LIMA, S. A. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. **Waste Management**, v. 30, n. 6, p. 1114-1122, 2010.
36. PETERS, B. SMUŁA-OSTASZEWSKA, J. Simultaneous prediction of potassium chloride and sulphur dioxide emissions during combustion of switchgrass. **Fuel**, v. 96, n. 0, p. 29-42, 2012.
37. ZHENG, Y., JENSEN, P. A., JENSEN, A. D., SANDER, B. JUNKER, H. Ash transformation during co-firing coal and straw. **Fuel**, v. 86, n. 7–8, p. 1008-1020, 2007.
38. WANG, B., ZHAO, S., HUANG, Y. ZHANG, J. Effect of some natural minerals on transformation behavior of sulfur during pyrolysis of coal and biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, n. 0, p. 284-294, 2014.
39. JENSEN, A., DAM-JOHANSEN, K., WÓJTOWICZ, M. A. SERIO, M. A. TG-FTIR Study of the Influence of Potassium Chloride on Wheat Straw Pyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 12, n. 5, p. 929-938, 1998.
40. DU TOIT, P. J., OLIVIER, S. P. VAN BILJON, P. L. Sugar cane bagasse as a possible source of fermentable carbohydrates. I. Characterization of bagasse with regard to monosaccharide, hemicellulose, and amino acid composition. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 26, n. 9, p. 1071-1078, 1984.
41. GARCÍA-PÉREZ, M., CHAALA, A. ROY, C. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 65, n. 2, p. 111-136, 2002.
42. TORRES, W., PANSARE, S. S. GOODWIN, J. G. Hot Gas Removal of Tars, Ammonia, and Hydrogen Sulfide from Biomass Gasification Gas. **Catalysis Reviews**, v. 49, n. 4, p. 407-456, 2007.

43. BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction**. Oxford: Elsevier 2013. ISBN 978-0-12-396488-5.
44. SLUITER, A., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J. TEMPLETON, D., Determination of Extractives in Biomass. 2008, Laboratory Analytical Procedure (LAP): Golden.
45. SHESHMANI, S. Effects of extractives on some properties of bagasse/high density polypropylene composite. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 416-419, 2013.
46. MELZER, M., BLIN, J., BENSAKHRIA, A., VALETTE, J. BROUST, F. Pyrolysis of extractive rich agroindustrial residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, n. 0, p. 448-460, 2013.
47. MANTELATTO, P. E. **Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento**. 2005. (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
48. ZANDERSONS, J., GRAVITIS, J., KOKOREVICS, A., ZHURINSH, A., BIKOVENS, O., TARDENAKA, A. SPINCE, B. Studies of the Brazilian sugarcane bagasse carbonisation process and products properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 17, n. 3, p. 209-219, 1999.
49. WANG, Y., WU, L., WANG, C., YU, J. YANG, Z. Investigating the influence of extractives on the oil yield and alkane production obtained from three kinds of biomass via deoxy-liquefaction. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 14, p. 7190-7195, 2011.
50. KHAN, M. M. H. CHAUDHRY, A. S. A comparative study of low and high quality forages for chemical composition and in vitro degradability. **The Journal of Animal & Plant Sciences**, v. 21, n. 4, p. 715-723, 2011.
51. GUO, X.-j., WANG, S.-r., WANG, K.-g., LIU, Q. LUO, Z.-y. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 38, n. 1, p. 42-46, 2010.
52. MÉSZÁROS, E., JAKAB, E. VÁRHEGYI, G. TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of Robinia pseudoacacia. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, n. 1-2, p. 61-70, 2007.
53. QIAO, J. Z., WU, Y. Q., ZENG, C. F. PENG, W. X. Analysis on Pyrolytic Behavior of Bagasse Multifunctional Materials by Py-GC-MS. **Advanced Materials Research**, v. 230-232, p. 298-300, 2011.
54. ASOMANING, J., MUSSONE, P. BRESSLER, D. C. Pyrolysis of polyunsaturated fatty acids. **Fuel Processing Technology**, v. 120, n. 0, p. 89-95, 2014.
55. MAHER, K. D. BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2351-2368, 2007.
56. DE MATOS, F. C. **Estudo da decomposição térmica de ácidos graxos através da calorimetria exploratória diferencial**. 2010. (Mestre). Faculdade de engenharia química, Universidade estadual de campinas Campinas.
57. SOUZA, A. G. d., SANTOS, J. C. O., CONCEIÇÃO, M. M., SILVA, M. C. D. PRASAD, S. A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, p. 265-273, 2004.
58. ATAEL, S., YAHYA, R., GAN, S. HASSAN, A. Study of Thermal Decomposition Kinetics of Palm Oleic Acid-Based Alkyds and Effect of Oil Length on Thermal Stability. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, n. 2, p. 507-513, 2012.
59. FONT, R. REY, M. D. Kinetics of olive oil pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, n. 0, p. 181-188, 2013.

60. TAN, L. L. LI, C.-Z. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part I. Effects of reactor configuration on the determined yields of HCN and NH₃ during pyrolysis. **Fuel**, v. 79, n. 15, p. 1883-1889, 2000.
61. MENG, A., ZHOU, H., QIN, L., ZHANG, Y. LI, Q. Quantitative and kinetic TG-FTIR investigation on three kinds of biomass pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, n. 0, p. 28-37, 2013.
62. HANSSON, K.-M., SAMUELSSON, J., TULLIN, C. ÅMAND, L.-E. Formation of HNCO, HCN, and NH₃ from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds. **Combustion and Flame**, v. 137, n. 3, p. 265-277, 2004.
63. LEPPÄLAHTI, J. Formation of NH₃ and HCN in slow-heating-rate inert pyrolysis of peat, coal and bark. **Fuel**, v. 74, n. 9, p. 1363-1368, 1995.
64. REN, Q., ZHAO, C., CHEN, X., DUAN, L., LI, Y. MA, C. NO_x and N₂O precursors (NH₃ and HCN) from biomass pyrolysis: Co-pyrolysis of amino acids and cellulose, hemicellulose and lignin. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, n. 2, p. 1715-1722, 2011.
65. HANSSON, K.-M., ÅMAND, L.-E., HABERMANN, A. WINTER, F. Pyrolysis of poly-l-leucine under combustion-like conditions☆. **Fuel**, v. 82, n. 6, p. 653-660, 2003.
66. SHARMA, R. K., CHAN, W. G. HAJALIGOL, M. R. Product compositions from pyrolysis of some aliphatic α-amino acids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 75, n. 2, p. 69-81, 2006.
67. SATO, N., QUITAIN, A. T., KANG, K., DAIMON, H. FUJIE, K. Reaction Kinetics of Amino Acid Decomposition in High-Temperature and High-Pressure Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 13, p. 3217-3222, 2004.
68. CHOUDHARY, G., CAMERON, A. M. BACK, R. A. Photolysis and pyrolysis of succinimide vapor. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 72, n. 7, p. 2289-2292, 1968.
69. POSTHUMUS, M. A. NIBBERING, N. M. M. Pyrolysis mass spectrometry of methionine. **Organic Mass Spectrometry**, v. 12, n. 5, p. 334-337, 1977.
70. MAPSON, L. W. BIOGENESIS OF ETHYLENE. **Biological Reviews**, v. 44, n. 2, p. 155-187, 1969.
71. SANDERS, E. B., GOLDSMITH, A. I. SEEMAN, J. I. A model that distinguishes the pyrolysis of d-glucose, d-fructose, and sucrose from that of cellulose. Application to the understanding of cigarette smoke formation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 66, n. 1-2, p. 29-50, 2003.
72. SESHADRI, V. WESTMORELAND, P. R. Concerted Reactions and Mechanism of Glucose Pyrolysis and Implications for Cellulose Kinetics. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 49, p. 11997-12013, 2012.
73. ZHANG, X., YANG, W. BLASIAK, W. Kinetics of levoglucosan and formaldehyde formation during cellulose pyrolysis process. **Fuel**, v. 96, n. 0, p. 383-391, 2012.
74. ZHANG, X., YANG, W. BLASIAK, W. Kinetics study on thermal dissociation of levoglucosan during cellulose pyrolysis. **Fuel**, v. 109, n. 0, p. 476-483, 2013.
75. VINU, R. BROADBELT, L. J. A mechanistic model of fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates to predict bio-oil composition. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 12, p. 9808-9826, 2012.
76. PONDER, G. R. RICHARDS, G. N. Pyrolysis of inulin, glucose and fructose. **Carbohydrate Research**, v. 244, n. 2, p. 341-359, 1993.
77. PAINE III, J. B., PITHAWALLA, Y. B. NAWORAL, J. D. Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling: Part 4. The pyrolysis of d-glucose: The formation of furans. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 83, n. 1, p. 37-63, 2008.

78. ZHANG, Y., LIU, C.XIE, H. Mechanism studies on β -d-glucopyranose pyrolysis by density functional theory methods. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, n. 0, p. 23-34, 2014.
79. HUANG, J., LIU, C., WEI, S., HUANG, X.LI, H. Density functional theory studies on pyrolysis mechanism of β -d-glucopyranose. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 958, n. 1-3, p. 64-70, 2010.
80. LEE, J. W., THOMAS, L. C., JERRELL, J., FENG, H., CADWALLADER, K. R.SCHMIDT, S. J. Investigation of Thermal Decomposition as the Kinetic Process That Causes the Loss of Crystalline Structure in Sucrose Using a Chemical Analysis Approach (Part II). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 2, p. 702-712, 2010.
81. PEREZ LOCAS, C. YAYLAYAN, V. A. Isotope Labeling Studies on the Formation of 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) from Sucrose by Pyrolysis-GC/MS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 15, p. 6717-6723, 2008.
82. ŠIMKOVIĆ, I., ŠURINA, I.VRIČAN, M. Primary reactions of sucrose thermal degradation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 70, n. 2, p. 493-504, 2003.
83. CHEN, H., DOU, B., SONG, Y., XU, Y., ZHANG, Y., WANG, C., ZHANG, X.TAN, C. Pyrolysis characteristics of sucrose biomass in a tubular reactor and a thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 95, n. 0, p. 425-430, 2012.
84. BOROSON, M. L., HOWARD, J. B., LONGWELL, J. P.PETERS, W. A. Product yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars. **AIChE Journal**, v. 35, n. 1, p. 120-128, 1989.
85. FAGBEMI, L., KHEZAMI, L.CAPART, R. Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar. **Applied Energy**, v. 69, n. 4, p. 293-306, 2001.
86. LIDEN, A. G., BERRUTI, F.SCOTT, D. S. A kinetic model for the production of liquids from the flash pyrolysis of biomass. **Chemical Engineering Communications**, v. 65, n. 1, p. 207-221, 1988.
87. MORF, P., HASLER, P.NUSSBAUMER, T. Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. **Fuel**, v. 81, n. 7, p. 843-853, 2002.
88. HOSOYA, T., KAWAMOTO, H.SAKA, S. Different pyrolytic pathways of levoglucosan in vapor- and liquid/solid-phases. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 83, n. 1, p. 64-70, 2008.
89. POUWELS, A. D., EIJKEL, G. B.BOON, J. J. Curie-point pyrolysis-capillary gas chromatography-high-resolution mass spectrometry of microcrystalline cellulose. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 14, n. 4, p. 237-280, 1989.
90. ZHANG, X., YANG, W.BLASIAK, W. Thermal decomposition mechanism of levoglucosan during cellulose pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96, n. 0, p. 110-119, 2012.
91. SHAFIZADEH, F., MCGINNIS, G. D.PHILPOT, C. W. Thermal degradation of xylan and related model compounds. **Carbohydrate Research**, v. 25, n. 1, p. 23-33, 1972.
92. WANG, S., RU, B., LIN, H.LUO, Z. Degradation mechanism of monosaccharides and xylan under pyrolytic conditions with theoretic modeling on the energy profiles. **Bioresource Technology**, v. 143, n. 0, p. 378-383, 2013.
93. RÄISÄNEN, U., PITKÄNEN, I., HALTTUNEN, H.HURTTA, M. Formation of the main degradation compounds from arabinose, xylose, mannose and arabinitol during pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 72, n. 2, p. 481-488, 2003.

94. NIKOLOV, P. Y. YAYLAYAN, V. A. Thermal Decomposition of 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) and Its Further Transformations in the Presence of Glycine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 18, p. 10104-10113, 2011.
95. ZHAO, Y., PAN, T., ZUO, Y., GUO, Q.-X. FU, Y. Production of aromatic hydrocarbons through catalytic pyrolysis of 5-Hydroxymethylfurfural from biomass. **Bioresource Technology**, v. 147, n. 0, p. 37-42, 2013.
96. KIM, J. K., PARK, H. W., HONG, U. G., LEE, Y. J., SONG, J. H. SONG, I. K. Catalytic decomposition of 2,3-dihydrobenzofuran to monomeric cyclic compounds over Pd/XCs₂H_{0.5}PW₁₂O₄₀/OMC (ordered mesoporous carbon) (X= 10-30 wt.%) catalysts. **Catalysis Communications**, v. 49, n. 0, p. 68-72, 2014.
97. LIFSHITZ, A., SUSLENSKY, A. TAMBURU, C. Thermal reactions of 2,3-dihydrobenzofuran: Experimental results and computer modeling. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 28, n. 2, p. 1733-1739, 2000.
98. ESARTE, C., PEG, M. a., RUIZ, M. a. P., MILLERA, A. n., BILBAO, R. ALZUETA, M. a. U. Pyrolysis of Ethanol: Gas and Soot Products Formed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 8, p. 4412-4419, 2011.
99. LI, J., KAZAKOV, A. DRYER, F. L. Ethanol pyrolysis experiments in a variable pressure flow reactor. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 33, n. 12, p. 859-867, 2001.
100. LI, J., KAZAKOV, A. DRYER, F. L. Experimental and Numerical Studies of Ethanol Decomposition Reactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 38, p. 7671-7680, 2004.
101. IDEM, R. O. BAKHSHI, N. N. Production of Hydrogen From Methanol. 2. Experimental Studies. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, n. 9, p. 2056-2065, 1994.
102. CHOI, Y. STENGER, H. Kinetics of methanol decomposition and water gas shift reaction on a commercial catalyst. **Fuel Chemistry Division Preprints**, v. 47, n. 2, p. 723-724, 2002.
103. BROWN, J. C. GULARI, E. Hydrogen production from methanol decomposition over Pt/Al₂O₃ and ceria promoted Pt/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Communications**, v. 5, n. 8, p. 431-436, 2004.
104. ROZOVSKII, A. LIN, G. Fundamentals of Methanol Synthesis and Decomposition. **Topics in Catalysis**, v. 22, n. 3-4, p. 137-150, 2003.
105. SAITO, K., KAKUMOTO, T. MURAKAMI, I. Thermal unimolecular decomposition of glyoxal. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 6, p. 1182-1187, 1984.
106. LAIDLER, K. J. LIU, M. T. H. The Mechanism of the Acetaldehyde Pyrolysis. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 297, n. 1450, p. 365-375, 1967.
107. YASUNAGA, K., KUBO, S., HOSHIKAWA, H., KAMESAWA, T. HIDAHA, Y. Shock-tube and modeling study of acetaldehyde pyrolysis and oxidation. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 40, n. 2, p. 73-102, 2008.
108. GUPTE, K. S., KIEFER, J. H., TRANTER, R. S., KLIPPENSTEIN, S. J. HARDING, L. B. Decomposition of acetaldehyde: Experiment and detailed theory. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, n. 1, p. 167-174, 2007.
109. SZWARC, M. TAYLOR, J. W. Pyrolysis of Acetone and the Heat of Formation of Acetyl Radicals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 12, p. 2310-2314, 1955.
110. SATO, K. HIDAHA, Y. Shock-tube and modeling study of acetone pyrolysis and oxidation. **Combustion and Flame**, v. 122, n. 3, p. 291-311, 2000.

111. LAM, K.-Y., REN, W., PYUN, S. H., FAROOQ, A., DAVIDSON, D. F. HANSON, R. K. Multi-species time-history measurements during high-temperature acetone and 2-butanone pyrolysis. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 34, n. 1, p. 607-615, 2013.
112. NGUYEN, M. T., SENGUPTA, D., RASPOET, G. VANQUICKENBORNE, L. G. Theoretical Study of the Thermal Decomposition of Acetic Acid: Decarboxylation Versus Dehydration. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 31, p. 11883-11888, 1995.
113. MIAO, Y., XUE, J., XIA, F., YIN, X. WU, C. Utilization of porous dolomite pellets for the catalytic decomposition of acetic acid. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 12, p. 1855-1860, 2010.
114. SALCICCIOLI, M. VLACHOS, D. G. Kinetic Modeling of Pt-Catalyzed Glycolaldehyde Decomposition to Syngas. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 18, p. 4621-4628, 2012.
115. XIN, L., ZHANG, Z., QI, J., CHADDERDON, D. LI, W. Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol (EG) on supported Pt and Au catalysts in alkaline media: Reaction pathway investigation in three-electrode cell and fuel cell reactors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, n. 0, p. 85-94, 2012.
116. VASILIOU, A. K., KIM, J. H., ORMOND, T. K., PIECH, K. M., URNESS, K. N., SCHEER, A. M., ROBICHAUD, D. J., MUKARAKATE, C., NIMLOS, M. R., DAILY, J. W., GUAN, Q., CARSTENSEN, H.-H. ELLISON, G. B. Biomass pyrolysis: Thermal decomposition mechanisms of furfural and benzaldehyde. **The Journal of Chemical Physics**, v. 139, n. 10, p. -, 2013.
117. WYRZYKOWSKI, D., HEBANOWSKA, E., NOWAK-WICZK, G., MAKOWSKI, M. CHMURZYŃSKI, L. Thermal behaviour of citric acid and isomeric aconitic acids. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 104, n. 2, p. 731-735, 2011.
118. AMBLER, J. A., ROBERTS, E. J. WEISSBORN, F. W. **The production of itaconic acid from the crude aconitate obtained from sugarcane molasses**. New Orleans, La. : U.S. : Dept. of Agriculture, Bureau of Agricultural and Industrial Chemistry, 1946. 350.
119. BREZINSKY, K., PECULLAN, M. GLASSMAN, I. Pyrolysis and Oxidation of Phenol. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 44, p. 8614-8619, 1998.
120. LOVELL, A. B., BREZINSKY, K. GLASSMAN, I. The gas phase pyrolysis of phenol. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 21, n. 7, p. 547-560, 1989.
121. SPIELMANN, R. CRAMERS, C. A. Cyclopentadienic compounds as intermediates in the thermal degradation of phenols. Kinetics of the thermal decomposition of cyclopentadiene. **Chromatographia**, v. 5, n. 12, p. 295-300, 1972.
122. FIGUEROA, J. E. J., ARDILA, Y. C., FILHO, R. M. MACIEL, M. R. W. Fluidized bed reactor for gasification of sugarcane bagasse: Distribution of syngas, bio-tar and char. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 229-234, 2014.
123. OJA, V. SUUBERG, E. M. Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation of d-Glucose, d-Xylose, Cellobiose, and Levoglucosan. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 44, n. 1, p. 26-29, 1998.
124. ENSTEIN, J. V., DURONINA, L. I. PASHINKIN, A. S. Vapor Pressure Of Levoglucosan **Zhurnal prikladnoi khimii**, v. 37, p. 2543-2545, 1964.
125. SUUBERG, E. M. OJA, V., VAPOR PRESSURES AND HEATS OF VAPORIZATION OF PRIMARY COAL TARS, in *Other Information: PBD: 1 Jul 1997*. 1997. p. Medium: ED; Size: 323 pages.

126. ROCHA, I. M., GALVÃO, T. L. P., SAPEI, E., RIBEIRO DA SILVA, M. D. M. C. RIBEIRO DA SILVA, M. A. V. Levoglucosan: A Calorimetric, Thermodynamic, Spectroscopic, and Computational Investigation. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 6, p. 1813-1821, 2013.
127. R.J., W. V, P., Development of an Aspen Plus physical properties database for biofuels components. 1996, National Renewable Energy Laboratory (NREL): Golden, CO, USA.
128. MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2008. (Mestrado). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos.
129. SINGH, R., SINGH, S., TRIMUKHE, K. D., PANDARE, K. V., BASTAWADE, K. B., GOKHALE, D. V. VARMA, A. J. Lignin-carbohydrate complexes from sugarcane bagasse: Preparation, purification, and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 1, p. 57-66, 2005.
130. BOTARO, V. R. **Deslignificação Organosolve De Bagaço de cana-de-açúcar Fracionamento De Benzilação das Ligninas Obtidas**. 1996. Instituto Química, Universidade de São Paulo, São Carlos.
131. DIAS, M. O. S., JUNQUEIRA, T. L., JESUS, C. D. F., ROSSELL, C. E. V., MACIEL FILHO, R. BONOMI, A. Improving second generation ethanol production through optimization of first generation production process from sugarcane. **Energy**, v. 43, n. 1, p. 246-252, 2012.
132. RODRIGUEZ, R., MAGNE, P. DEGLISE, X. Sugar cane bagasse as a feedstock for an industrial fast pyrolysis process under development. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 12, n. 3-4, p. 301-318, 1987.
133. MACHADO, M. A. **Produção e tratamento catalítico de bio-óleo produzido a partir da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar**. 2013. (Mestrado). Coppe – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro
134. TSAI, W. T., LEE, M. K. CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, n. 1-2, p. 230-237, 2006.
135. DA SILVA, C. V. **Caracterização do bio-óleo produzido por pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar**. 2013. (Mestre). Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
136. HUGO, T. J. **Pyrolysis of sugarcane bagasse**. 2010. (Master). Department of Process Engineering, University of Stellenbosch Stellenbosch.
137. BALAT, M., BALAT, M., KİRTAY, E. BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 12, p. 3147-3157, 2009.
138. XU, R., FERRANTE, L., BRIENS, C. BERRUTI, F. Bio-oil production by flash pyrolysis of sugarcane residues and post treatments of the aqueous phase. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 263-272, 2011.
139. MOHAPATRA, S. S. **Production of Bio-fuel & Bio-char from Sugarcane Bagasse by Thermal Pyrolysis**. 2013. (Master). Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology Rourkela

Capítulo 6. Simulação da Gaseificação do Bagaço de Cana-de-Açúcar: Leito Fixo, Leito Fluidizado Borbulhante e Leito Fluidizado Circulante

A gaseificação produz gás combustível ou gás de síntese através da conversão química de biomassa, que geralmente envolve a oxidação parcial do material de partida numa atmosfera redutora na presença de ar, oxigênio e/ou vapor. No Capítulo 4, a importância de se determinar os rendimentos da pirólise, como etapa inicial da gaseificação, usando análise elementar e imediata foi apresentada, e o processo de pirólise simulado. No Capítulo 5, a importância de definir os diferentes componentes que podem ser gerados durante a pirólise, com base na análise composicional da biomassa foram reportados e simulados. O objetivo deste presente capítulo é utilizar os resultados obtidos na simulação do processo de pirólise, como etapa inicial do processo de gaseificação, a fim de simular um gaseificador de leito fixo-LF (pirólise elementar - Capítulo 4) e um gaseificador em leito fluidizado borbulhante-LFB (pirólise por componentes - Capítulo 5), assim como apresentar um modelo menos rigoroso, que permite demonstrar o comportamento de um gaseificador de leito fluidizado circulante-LFC, baseado na minimização da energia livre de Gibbs. As simulações foram consideradas em estado estacionário usando o simulador Aspen PlusTM. Os modelos, de forma global, levam em conta vários processos que são relevantes para a transformação da biomassa em gás de síntese, tais como a secagem, pirólise, oxidação, redução de CO₂, H₂O, H₂ com carvão e craqueamento do alcatrão. Os modelos LF e LFB são baseados, principalmente, na cinética. A cinética usa dados de estudos para carvão provenientes de bagaço de cana-de-açúcar. O modelo do gaseificador LF é baseado nos rendimentos (correlações-empíricas) e na cinética química, já o gaseificador LFB usa apenas a cinética química e considerações de hidrodinâmica. Quatorze reações foram consideradas para representar a

gaseificação do carvão, alcatrão e gases (proveniente da etapa da pirólise) no gaseificador de leito fixo e foram modeladas num reator CSTR usando uma sub-rotina. Para o gaseificador de leito fluidizado borbulhante, a gaseificação foi dividida em duas etapas uma de leito fluidizado e outra de *freeboard*. Um reator CSTR e uma sub-rotina também foram implementados para que fosse possível utilizar a cinética e a hidrodinâmica, considerando que o estado de fluidização no leito é mantido no regime borbulhante.

Uma maneira simples de abordar a modelagem da gaseificação da biomassa é prever a composição no equilíbrio termodinâmico, através de cálculos da minimização da energia livre de Gibbs para os átomos de C, H, O, N e S do combustível e da mistura do agente de gaseificação. Com base nesta simplicidade, um modelo de equilíbrio é usado para simular um reator de leito fluidizado circulante, onde a minimização da energia livre de Gibbs é aplicada tanto para a pirólise como para a gaseificação.

Finalmente, estes modelos são avaliados com dados experimentais provenientes da literatura e usados para estudar a influência das condições operacionais como temperatura, razão de equivalência (ER), injeção de vapor sobre o desempenho do gaseificador (SB), pré-aquecimento do ar e umidade da biomassa na composição dos gases.

6.1 Metodologia

A seguir, são apresentadas as metodologias seguidas para o desenvolvimento das simulações dos gaseificadores, e consideradas durante o desenvolvimento desta tese.

6.1.1 Gaseificador de leito fixo

Para o desenvolvimento do gaseificador de leito fixo foi considerada como base a simulação apresentada no Capítulo 4, para definir a etapa inicial do processo usando uma caracterização elementar-imediata, e assim poder continuar com a definição global da gaseificação. Na sequência, serão apresentadas as etapas consideradas durante o desenvolvimento da modelagem matemática e simulação computacional do gaseificador LF.

6.1.1.1 Considerações para o desenvolvimento da modelagem e simulação do processo de gaseificação em leito fixo:

- ✓ O modelo foi desenvolvido em estado estacionário.
 - ✓ Além dos componentes apresentados na Tabela 4.3, durante o desenvolvimento da pirólise (Capítulo 4) foram considerados mais componentes como HCl, H₂S, NO, NH₃, os quais foram gerados durante a gaseificação (Tabela 6.1).
 - ✓ A fórmula empírica para o carvão é $CH_{0,2909}O_{0,0507}N_{0,032}S_{0,0044}Cl_{0,0116}$ e para o alcatrão é $CH_{1,3558}O_{0,5098}$. Estes valores foram considerados a partir da análise elementar gerada durante o Capítulo 4 para a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar (T = 600 °C).
 - ✓ Foi considerado um reator de leito fixo com 15 cm de diâmetro e 2 m de altura (Akay e Jordan [1]). O volume total do reator foi dividido em duas partes com o mesmo volume.
- A Figura 6.1 representa o fluxograma da gaseificação de leito fixo para o bagaço de cana-de-açúcar. Os itens 6.1.1.2-6.1.1.4 descrevem as etapas seguidas no fluxograma de simulação.

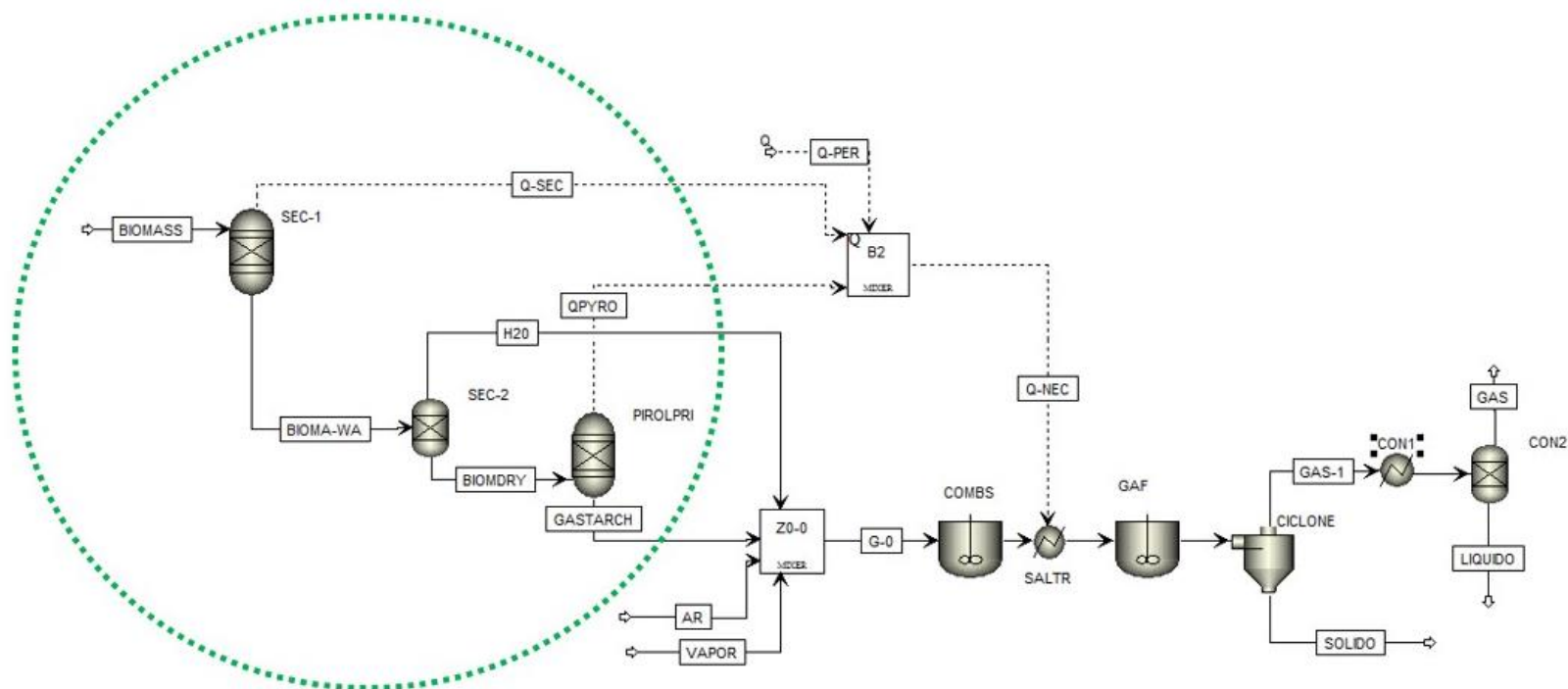


Figura 6.1 Fluxograma da simulação de um reator de leito fixo para a gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em Aspen Plus™.

6.1.1.2 Secagem e pirólise

Para definir as composições de alcatrão, gases e carvão, gerados durante a etapa inicial da gaseificação, foi usada a metodologia apresentada no Capítulo 4 (blocos SEC-1, SEC-2, PIROLPRI) e, assim, definidas a secagem e devolatilização do bagaço de cana-de-açúcar. Para este caso de estudo, foram consideradas como base as correlações propostas para o leito fixo. A temperatura de pirólise foi fixada em 600 °C.

6.1.1.3 Gaseificação

A reatividade do carvão de biomassa para o desenvolvimento de sistema de combustão é um fator importante na modelagem e/ou simulação do processo de gaseificação de biomassa.

As reações usadas para representar o comportamento do reator de leito fixo são apresentadas na Tabela 6.1 e os parâmetros cinéticos na Tabela 6.2. As reações consideram o carvão na forma de $CH_xO_yN_wS_zCl_p$ e o alcatrão na forma de CH_aO_b , provenientes da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.

O diâmetro do carvão ou diâmetro equivalente da partícula (dp) é calculado a partir das diferentes amostras de partículas geradas por um processo de moagem, apresentando uma determinada distribuição de diâmetros. Assim, baseada na análise granulométrica apresentada na Tabela 4.2, o diâmetro equivalente da partícula foi calculado como apresentado na Equação 6.1.

$$dp = \frac{I}{\sum_{i=1}^n \frac{w_i}{dp_i}} \quad (6.1)$$

Sendo,

w_i = Fração mássica das partículas com diâmetro médio igual a dp_i (g/g)

dp_i = Diâmetro médio das partículas retidas entre uma peneira e a sua subsequente (m)

As reações homogêneas e heterogêneas (Tabela 6.1) foram aplicadas no reator CSTR bloco COMBS (Figura 6.1), sendo usada a cinética mediante um código em FORTRAN. Nas reações do bloco GAF, foram consideradas só reações homogêneas. O bloco de mistura Z0-0 simula o distribuidor do gaseificador.

Tabela 6.1 Reações utilizadas na gaseificação em um reator de leito fixo

Estequiometria da reação	Equação
Reações apresentadas na Tabela 2.2, Eq. 2.7-2.10	
$CH_xO_yN_wS_zCl_p + (1-y')H_2O \Leftrightarrow CO + \left(1 - \frac{y'}{2} - z' + \frac{p'}{2}\right)H_2 + \frac{w'}{2}N_2 + z'H_2S + p'HCl$	(6.2)
$CH_xO_yN_wS_zCl_p + (0,625 + \frac{x'}{4} - \frac{y'}{2} + \frac{w'}{2} + z - \frac{p'}{4})O_2 \Leftrightarrow 0,75CO + 0,25CO_2 + \left(\frac{x' - p'}{2}\right)H_2O +$	(6.3)
$w'NO + z'SO_2 + p'HCl$	
$CH_xO_yN_wS_zCl_p + CO_2 \Leftrightarrow 2CO + y'H_2O + \left(\frac{x'}{2} - y' - \frac{3*w'}{2} - z' - \frac{p'}{2}\right)H_2 + w'NH_3 + z'H_2S + p'HCl$	^a (6.4)
$CH_xO_yN_wS_zCl_p + \left(2 - \frac{x'}{2} + y' + \frac{3*w'}{2} + z' + \frac{p'}{2}\right)H_2 \Leftrightarrow CH_4 + y'H_2O + w'NH_3 + z'H_2S + p'HCl$	(6.5)
$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	(6.6)
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	(6.7)
$C_2H_6 + 3,5O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	(6.8)
$CH_aO_b + (a-b)O_2 \rightarrow (b+2-3a/2)CO + ((a*3/2)-b-1)CO_2 + a/2H_2O$	^b (6.9)
$CH_aO_b \rightarrow (a/4)CH_4 + (1-(a/4)-b)C + bCO$	^{b,c} (6.10)
$CH_aO_b + H_2O \rightarrow \left(\frac{a}{2} + 1 - \frac{b}{2}\right)H_2 + (1-f)CO + C_fH_j$	^d (6.11)

^aConsiderando Carvão^a= $CH_xO_yN_wS_zCl_p$ para as reações propostas por Souza-Santos [2] adicionando a formação de HCl

^b CH_aO_b representa o alcatrão proveniente da pirólise. ^cCarvão 2 considerado como C (Equação 6.9). ^d C_fH_j é considerado o alcatrão 2

Tabela 6.2 Parâmetros cinéticos das reações consideradas na gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em um leito fixo

Equação	Cinética	Referência
Eq.(2.7)	$r_{2,7} = 8.83 \times 10^{14} * \exp(-99800/R \cdot T) * C_{CO}C_{O_2}$	[3]
Eq.(2.8)	$r_{2,8} = 1 \times 10^{11} * \exp(-10000/T) * C_{H_2}C_{O_2}$	[4]
Eq.(2.9)	$r_{2,9} = 2.8 \times 10^9 * \exp(-203000/R \cdot T) * C_{CH_4}^{-0,3} C_{O_2}^{1,3}$	[5]
Eq.(2.10)	$r_{2,10} = 2.78 \times 10^3 * \exp(-12600/R \cdot T) * \left(C_{H_2O}C_{CO} - \frac{C_{H_2}C_{CO_2}}{K_{wg}} \right)$ $K_{wg} = 0,029 * \exp(-4094/T)$	[5, 6]
Eq. (6.2)	$r_{6,2} = 2 \times 10^5 * \exp(-6000/T) C_{carvão} * C_{H_2O} / 1000$	[7]
Eq. (6.3) ^a	$r_{6,3} = 4,34 \times 10^7 * \phi * (T/1000) * \exp(-13510/RT) * C_{O_2}$	[6]
Eq. (6.4) ^a	$r_{6,4} = 1,272 * m\phi * (T/1000) * \exp(-22645/RT) * C_{CO_2}$	[8]

Continuação Tabela 6.2

Cinética	Referência	
Eq. (6.5) ^a	$r_{6.5} = 1,368 \times 10^{-6} * \exp(-8078 / RT - 7,087) \cdot mp\phi \cdot T \cdot C_{H_2} \text{ kmol/m}^3 \cdot s$	[6]
Eq. (6.6)	$r_{6.6} = 3.552 \times 10^8 * \exp(-15700 / T) * C_{C_2H_4} C_{O_2} \text{ kmol/m}^3 \cdot s$	[6]
Eq. (6.7)	$r_{6.7} = 3 \times 10^8 * \exp(-125000 / T \cdot R) * C_{CH_4} C_{O_2} \text{ kmol/m}^3 \cdot s$	[5]
Eq. (6.8)	$r_{6.8} = 9,2 \times 10^{14} * \exp(-125520 / RT) * C_{C_2H_6}^{0,1} C_{O_2}^{1,65} \text{ kmol/m}^3 \cdot s$	[9]
Eq. (6.9)	$r_{6.9} = 1,58 \times 10^{10} * \exp(-201000 / RT) * C_{CH_4O_b} C_{O_2}$	[5]
Eq. (6.10)	$r_{6.10} = 3,7 \times 10^7 * \exp(-119000 / RT) * C_{CH_4O_b}$	[5]
Eq. (6.11)	$r_{6.11} = 0,112 * \exp(-2000 / RT) * C_{CH_4O_b}^{0,25} C_{H_2O}^{1,75}$	[7]

^a $mp\phi = \frac{6(1 - emf)}{d_p}$ Considerando o diâmetro do carvão (d_p) constante e igual ao diâmetro da biomassa [10], e a fração de sólidos como $emf = 0,4$ [11].

6.1.1.4 Limpeza dos gases

O gás de saída do gaseificador contém impurezas de material particulado, carvão e cinzas, assim como de alcatrão que são consideráveis e devem ser separados a fim de poder usar este gás para futuros processos químicos. O bloco CICLONE simula o separador ciclone, que é comumente utilizado para a separação de partículas sólidas dispersas na fase gasosa. Os fluxos correspondentes a SÓLIDOS representam a separação de carvão e cinzas. Os blocos, CON1 e CON2 representam a condensação de alcatrão. Por fim, a corrente GAS representa o gás de síntese obtido durante a gaseificação não tendo sido usados outros métodos de limpeza, além de ciclones e condensadores.

6.1.2 Gaseificador de leito fluidizado borbulhante

Para o desenvolvimento do gaseificador de leito fluidizado borbulhante, foi usada a simulação apresentada no Capítulo 5 como parte da devolatilização inicial da biomassa. A metodologia geral considerada para o desenvolvimento completo do processo de gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar em um reator de leito fluidizado borbulhante é apresentada, a seguir:

6.1.2.1 Considerações para o desenvolvimento modelagem e simulação do processo de gaseificação em fluidizado borbulhante:

- ✓ O modelo foi desenvolvido em estado estacionário.

- ✓ A temperatura da parede do reator foi considerada como 700 °C.
- ✓ A secagem e devolatização são realizadas na parte inferior do gaseificador.
- ✓ Inicialmente o ar é pré-aquecido a uma temperatura de 700 °C.
- ✓ As dimensões do reator foram consideradas iguais ao gaseificador de leito fluidizado do LOPCA: zona do leito (tubo de 2 polegadas Schedule 10S; altura- H_B : 0,6 m) e zona livre – *freeboard* (tubo de 4 polegadas Schedule 10S; altura- H_f : 0,6 m) [12] .
- ✓ A zona de leito foi dividida em 4 reatores CSTR's com o mesmo volume (Apêndice A).
- ✓ A zona livre (*freeboard*) foi considerado como uma só etapa representada por um reator CSTR.
- ✓ A mistura de alcatrão foi considerada de acordo com a Tabela 5.2.
- ✓ Como método de limpeza do alcatrão, foi usado o método secundário (Figura 2.5; reforma catalítica), representado por um reator de leito fixo com um catalisador de níquel e considerando uma conversão de 96 % de alcatrão [13].
- ✓ Para separar o material particulado, foram considerados ciclones com uma eficiência de 80 % e um filtro de mangas com uma eficiência de 99 % [14].

A Figura 6.2 apresenta o fluxograma do processo de gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar, utilizando um reator de leito fluidizado borbulhante. Os itens 6.1.2.2-6.1.2.4 descrevem as diferentes etapas usadas para desenvolver a simulação.

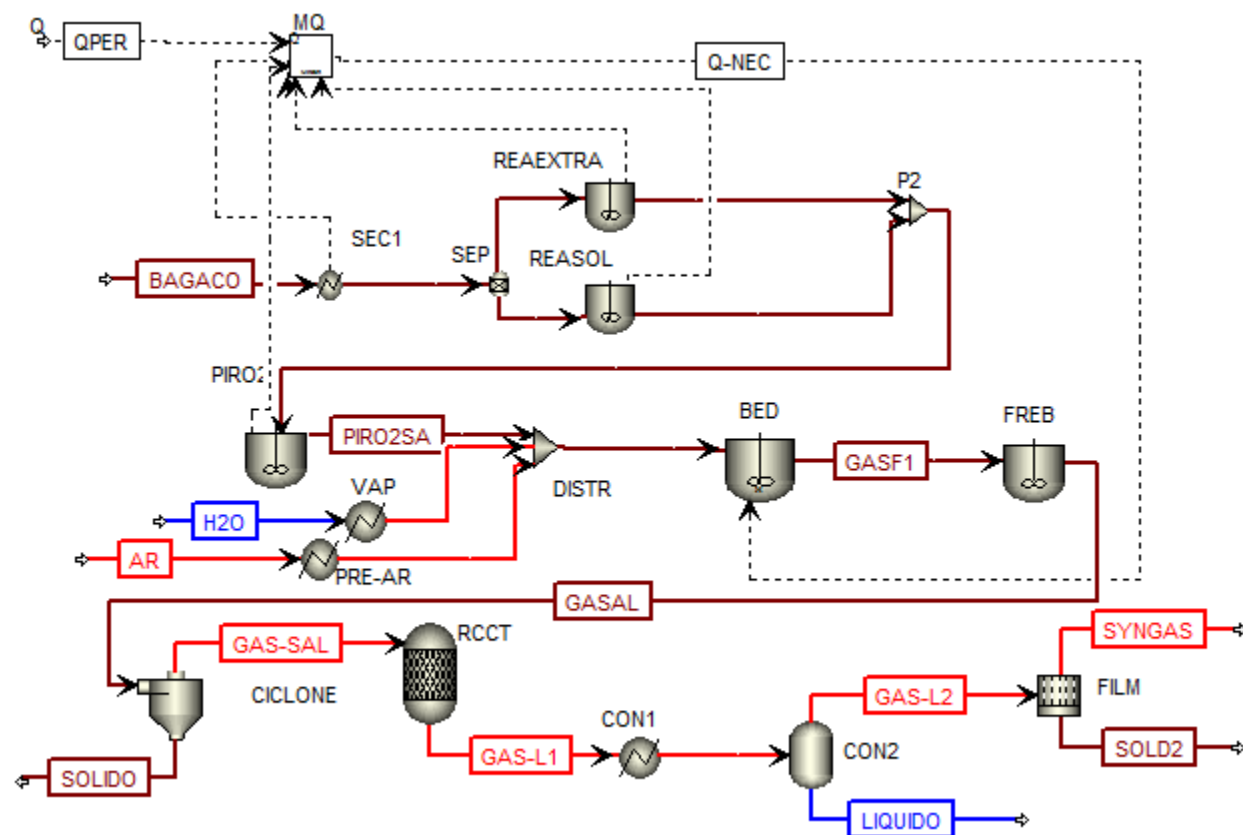


Figura 6.2 Fluxograma da simulação de um reator de leito fluidizado borbulhante para a gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar

6.1.2.2 Secagem e pirólise

As composições provenientes da secagem e pirólise que ocorrem como etapa inicial durante a gaseificação em leito fluidizado foram consideradas, conforme a metodologia apresentada no Capítulo 5.

6.1.2.3 Gaseificação

Os blocos BED e FREB representam reatores CSTR's, os quais foram divididos em 4 para a zona de leito (BED) e um para a zona *freeboard* (FREB); a corrente AR representa a entrada do agente gaseificante; o bloco PRE-AR representa o pré-aquecedor de ar e o bloco DISTR representa o distribuidor na qual é considerada a mistura dos componentes da devolatilização e o agente gaseificante. O fluxograma para a hierarquia BED é apresentado no Apêndice A. Para definir a cinética durante a gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar usando um reator de leito fluidizado borbulhante e uma análise composicional da biomassa foram consideradas as reações e parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 Reações e parâmetros cinéticos das reações consideradas na gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em um leito fluidizado borbulhante

Equação	Estequiometria da reação	Cinética	Ref.
	Reações apresentadas na Tabela 2.2, Eq. 2.2-2.6	Parâmetros apresentados na Tabela 6.2 para as reações com estequiometria de Eq. 6.2-6.5	
	Reações apresentadas na Tabela 2.2, Eq. 2.7-2.10	Parâmetros apresentados na Tabela 6.2	
	Reações apresentadas na Tabela 6.1, Eq. 6.6-6.8	Parâmetros apresentados na Tabela 6.2	
(6.12)	$C_7H_8 + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O$	$r_{6.12} = k_{6.12} * C_{C_7H_8}^{-0,1} C_{O_2}^{1,85} [kmol/s \cdot m^3]$ $k_{6.12} = 1,3 \times 10^{14} * \exp(-125520 / RT)$	[9]
(6.13)	$C_6H_6 + 7,5O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$	$r_{6.13} = k_{6.13} * C_{C_6H_6}^{-0,1} C_{O_2}^{1,85} [kmol/s \cdot m^3]$ $k_{6.13} = 1,7 \times 10^{14} * \exp(-125520 / RT)$	[9]
(6.14)	$C_6H_{14} + 9,5O_2 \rightarrow 6CO_2 + 7H_2O$	$r_{6.14} = k_{6.14} * C_{C_6H_{14}}^{0,25} C_{O_2}^{1,5} [kmol/s \cdot m^3]$ $k_{6.14} = 4,8 \times 10^{14} * \exp(-125520 / RT)$	[9]
(6.15)	$C_2H_6O + 2O_2 \rightarrow 2CO + 3H_2O$	$r_{6.15} = k_{6.15} * C_{C_2H_6O}^{0,15} C_{O_2}^{1,6} [kmol/s \cdot m^3]$ $k_{6.15} = 1,3 \times 10^{15} * \exp(-125520 / RT)$	[9]

Continuação Tabela 6.3

Equação	Estequiometria da reação	Cinética	Ref.
(6.16)	$CH_4O + O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$	$r_{6.16} = k_{6.16} * C_{CH_4O}^{0,25} C_{O_2}^{1,5} \text{ [kmol / s } \cdot \text{ m}^3 \text{]}$ $k_{6.16} = 2,7 \times 10^{15} * \exp(-125520 / RT)$	[9]
(6.17)	$C_6H_6 + 6H_2O \rightarrow 9H_2 + 6CO$	$r_{6.17} = k_{6.17} * C_{C_6H_6}^{1,3} C_{H_2}^{-0,4} C_{H_2O}^{0,2} \text{ [kmol / s } \cdot \text{ m}^3 \text{]}$ $k_{6.17} = 1002374,47 * \exp(-443000 / RT)$	[15]
(6.18)	$C_7H_8 + 7H_2O \rightarrow 11H_2 + 7CO$	$r_{6.18} = k_{6.18} * C_{C_7H_8} C_{H_2}^{0,5} \text{ [kmol / s } \cdot \text{ m}^3 \text{]}$ $k_{6.18} = 3,3 \times 10^{10} * \exp(-247000 / RT)$	[15]
(6.19)	$HNCO + H_2O \rightarrow NH_3 + CO_2$	$r_{6.19} = k_{6.19} * C_{HNCO}^{1,82} C_{H_2O}^{2,75} \text{ [kmol / s } \cdot \text{ m}^3 \text{]}$ $k_{6.19} = 1,65 \times 10^{13} * \exp(-25800 / RT)$	[16]
(6.20)	$NH_3 + \frac{5}{4}O_2 \rightarrow NO + \frac{3}{2}H_2O$	$r_{6.20} = k_{6.20} \frac{C_{NH_3} C_{O_2}}{C_{O_2} + k'_{6.20}} \text{ [mol / s } \cdot \text{ m}^3 \text{]}$ $k_{6.20} = 3.38 \times 10^7 * \exp(-10000 / T), k'_{7,9} = 0,054$	[17]
(6.21)	$NH_3 + \frac{3}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2O$	$r_{6.21} = k_{7,21} \frac{C_{NH_3} C_{O_2}}{C_{O_2} + k'_{7,21}} \text{ [mol / s } \cdot \text{ m}^3 \text{]}$ $k_{6,21} = 3.38 \times 10^7 * \exp(-10000 / T)$	[17]
(6.22)	$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$	$r_{6.22} = k_{6,21} C_{N_2} C_{O_2}^{0,5} \text{ [mol / s } \cdot \text{ m}^3 \text{]}$ $k_{6,22} = 3 \times 10^{14} * \exp(-65300 / T)$	[18]
(6.23)	$HCN + \frac{3}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + CO + \frac{1}{2}N_2O$	$r_{6.23} = k_{7,12} C_{HCN} C_{O_2} \text{ [mol / s } \cdot \text{ m}^3 \text{]}$ $k_{6,23} = 2.14 \times 10^5 * \exp(-10000 / T)$	[17]
(6.24)	$C_2H_4O_2 + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	$r_{6.24} = k_{6,23} C_{Acidacetic} \text{ [kmol / s } \cdot \text{ m}^3 \text{]}$ $k_{6,24} = 1 \times 10^{11} * \exp(-183000 / RT)$	[19]
(6.25)	$C_2H_2 + 1,5O_2 \rightarrow 2CO + H_2O$	$r_{6.25} = 4,6 \times 10^{12} * T^{-0,54} * \exp(-188280 / RT) * C_{C_2H_2} C_{O_2}$	[20]
(6.26)	$CH_2O_2 + 0,5O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	$r_{6.26} = k_{6.26} * C_{CH_2O_2}^{0,25} C_{O_2}^{1,5} \text{ [kmol / s } \cdot \text{ m}^3 \text{]}$ $k_{6,26} = 2,7 \times 10^{15} * \exp(-125520 / RT)$	[9]

6.1.2.3.1 Simulação Hidrodinâmica

Com base em trabalhos que estudaram e representaram o comportamento hidrodinâmico de gaseificadores de leito fluidizado[5, 11], as seguintes suposições foram feitas na simulação hidrodinâmica:

- ✓ O reator de leito fluidizado foi dividido em duas regiões: leito e *freeboard*.
- ✓ A fluidização é mantida em regime borbulhante.
- ✓ A velocidade dos gases aumenta com a altura do reator.
- ✓ O carvão proveniente da pirólise consiste de cinzas e carbono (*char*).
- ✓ As reações heterogêneas (carvão) só ocorrem no leito. Para o *freeboard* foram consideradas apenas reações em fase homogênea e de redução.
- ✓ A mistura do material particulado no reator é perfeita.
- ✓ O leito fluidizado é unidimensional; quaisquer variações nas condições são consideradas que ocorrem apenas na direção axial.

Hidrodinâmica no Leito

Kunii e Levenspiel [21] propõem as seguintes equações para calcular a velocidade mínima de fluidização (U_{mf}) para partículas finas,

$$U_{mf} = \frac{33,7 \mu_g}{\rho_g d_p} \left(\sqrt{1 + 3,59 \times 10^{-5} Ar} - 1 \right) g \quad (6.27)$$

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad (6.28)$$

As seguintes equações, desenvolvidas por Babu *et al.* [22] são usadas para determinar a fração de volume ocupado pelas bolhas no leito fluidizado

$$B = \frac{H_B}{H_{mf}} = 1,0 + \frac{10,978 (U - U_{mf})^{0,738} \rho_s^{0,376} d_p^{1,006}}{\mu_{mf}^{0,937} \rho_g^{0,126}} \quad (6.29)$$

$$\varepsilon_b = 1 - \frac{1}{B} \quad (6.30)$$

Onde, U é a velocidade superficial do gás (m/s).

A fração de espaços vazios no leito é dada pela seguinte equação:

$$\varepsilon_f = \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b) \varepsilon_{mf} \quad (6.31)$$

$$\varepsilon_{mf} = 0,4 \quad (6.32)$$

Tanto a cinética como a hidrodinâmica foram implementadas no simulador Aspen PlusTM mediante códigos em FORTRAN.

6.1.2.4 Limpeza dos gases

O material particulado que está presente no gás de gaseificação passa por um ciclone. O bloco CICLONE simula um separador de sólido-gás. Os fluxos SÓLIDOS e GAS-SAL representam os sólidos separados e o gás que ainda está presente no alcatrão, respectivamente. Este gás passa por um reator de craqueamento catalítico para eliminar a maior quantidade de alcatrão presente. Para o craqueamento catalítico, como método secundário de limpeza, foi considerado um reator de conversão. As reações apresentadas na Tabela 6.4 foram utilizadas no reator de conversão RCCT e uma conversão de 96 % foi considerada (item 6.1.2.1). O gás de saída do reator de craqueamento (GAS-L1) passa por um sistema de condensação. Os blocos CON1 e CON2 representam a separação por condensação do material líquido (água e alcatrão). O gás de saída do condensador (GAS-L2) passa por um filtro de mangas (FILM) para separar o restante do material particulado. Por fim, o gás de síntese representa a corrente de SYNGAS.

Tabela 6.4 Reações consideradas no craqueamento catalítico -RCCT

Estequiometria da reação	Equação
Reações apresentadas na Tabela 5.5	
$CH_2O_2 \rightarrow 0,5CO_2 + 0,5H_2O + 0,5CO + 0,5H_2$	(6.33)
$CH_2O \rightarrow H_2 + CO$	(6.34)
$CH_3COCH_2OH \rightarrow C_2H_4 + H_2 + CO_2$	(6.35)
$CH_3SH \rightarrow H_2S + C + H_2$	(6.36)
$CH_3OCH_3 \rightarrow CO + C + 3H_2$	(6.37)
$C_6H_6O_6 \rightarrow 6CO + 3H_2$	(6.38)
$C_6H_6 \rightarrow 4C + H_2 + C_2H_4$	(6.39)
$C_6H_{14} \rightarrow 2C_2H_6 + H_2 + 2C$	(6.40)
$C_5H_{10} \rightarrow C_2H_4 + H_2 + 2C + CH_4$	(6.41)
$C_7H_8 \rightarrow CH_4 + C_3H_4 + 3C$	(6.42)
$C_5H_4O_3 \rightarrow 3CO + CH_4 + C$	(6.43)
$C_3H_5N \rightarrow HCN + CH_4 + C$	(6.44)
$C_3H_3N \rightarrow HCN + H_2 + 2C$	(6.45)

6.1.3 Modelo de equilíbrio: simulação do gaseificador de leito fluidizado circulante

As etapas envolvidas no desenvolvimento da simulação em Aspen PlusTM para o processo de gaseificação em reator de leito fluidizado circulante usando bagaço de cana-de-açúcar são apresentadas na sequência.

6.1.3.1 Suposições para a simulação de leito fluidizado circulante

As seguintes condições foram consideradas na modelagem do processo de gaseificação:

- O processo é em estado estacionário e isotérmico.
- A caracterização da biomassa foi realizada de acordo com a metodologia apresentada no item 4.2.2.1, sendo considerada, neste caso, como componente não-convencional.
- O processo de devolatilização é considerado instantâneo e é realizado na parte inferior do gaseificador.
- Na pirólise ou devolatilização, o carvão e voláteis são formados. Os voláteis incluem não-condensáveis, como H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , voláteis condensáveis (alcatrão) e água [23, 24].
- A fim de evitar uma grande variedade de compostos do alcatrão, este grupo foi representado apenas por tolueno [23].
- Como a gaseificação do carvão é mais lenta, presume-se que ocorre depois que todos os produtos voláteis foram queimados. Essa é uma hipótese aceitável considerando o curto espaço de tempo necessário para a gaseificação dos voláteis.
- Todos os gases são uniformemente distribuídos.
- O carvão contém apenas carbono e cinzas [11].
- As cinzas foram caracterizadas de acordo com a metodologia apresentada no item 4.2.2.4.
- A gaseificação do carvão começa no leito e termina no *freeboard*.
- Segundo Gómez-Barea e Leckner [5], o conteúdo de NH_3 e HCN é normalmente baixo no gás produzido durante a gaseificação em comparação com o N_2 , de modo que a composição das principais espécies de gás produzido não é significativamente alterada por esses componentes. Assim, para efeitos de desenvolvimento da simulação a presença de componentes N, no gás produzido foi considerado apenas N_2 .
- Foi considerado que 90 % do carvão é recirculado ao gaseificador.

- A simulação é flexível a diferentes biomassas, uma vez que só depende da caracterização elementar e imediata para a decomposição inicial. Como caso de estudo, foi usado o bagaço de cana-de-açúcar.

6.1.3.2 Simulação em Aspen PlusTM

As diferentes fases consideradas na simulação em Aspen PlusTM, a fim de mostrar o processo de gaseificação em leito fluidizado circulante são: a decomposição da biomassa, as reações voláteis, a gaseificação do carvão e a separação gás-sólido. A Figura 6.3 apresenta o fluxograma da produção de gás de síntese a partir do bagaço de cana-de-açúcar em um leito fluidizado circulante.

6.1.3.2.1 Decomposição da biomassa

O reator RYIELD foi usado para simular a decomposição da biomassa. Nesta etapa, a biomassa é convertida em componentes que incluem carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre, cloro e cinzas, indicando a distribuição de rendimento de acordo com a análise da biomassa inicial. Para obter os valores da distribuição da biomassa inicial no reator, são consideradas distribuições aleatórias, porém elas não representam a realidade do processo, sendo necessário inserir um bloco de cálculo (FORTRAN) da distribuição, o qual reporta os dados reais para DESC e serve para manipular várias caracterizações da biomassa.

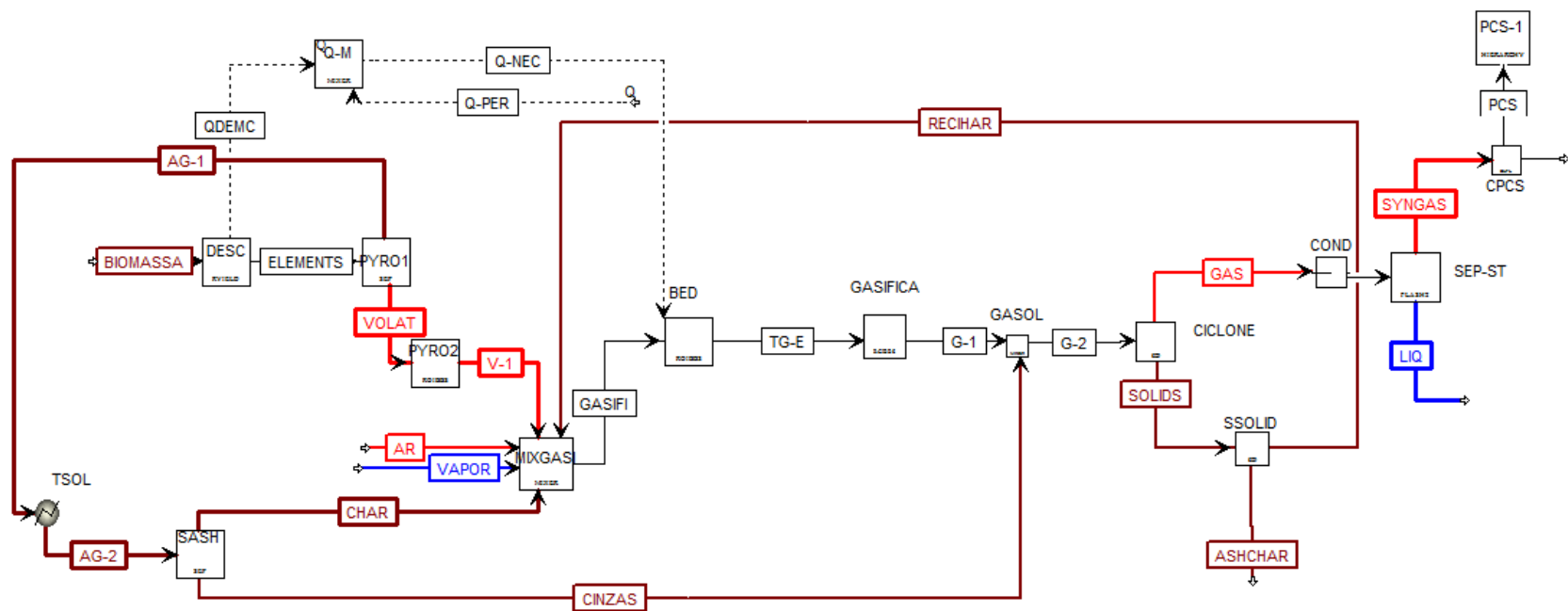


Figura 6.3 Fluxograma da produção de gás de síntese no gaseificador de leito fluidizado circulante no simulador Aspen PlusTM

6.1.3.2.2 Reações dos voláteis

Para as reações de voláteis e, considerando que não é conhecida a cinética dessas reações, foi utilizado no simulador Aspen PlusTM o reator do tipo RGibbs. Neste tipo de reator, é preciso apenas informar a pressão e a temperatura do sistema e os possíveis produtos que podem ser conhecidos nesta etapa (reação representativa Equação 2.1).

Parte do carbono constitui a fase gasosa que participa da devolatilização e o restante do carbono corresponde à fase sólida (carvão), que, posteriormente, participará da gaseificação do carvão. A quantidade de material volátil foi especificada a partir da análise imediata da biomassa. Um bloco de separação (PYRO1) foi usado antes do reator RGIBBS (PYRO2) para separar os materiais voláteis e sólidos, a fim de realizar as reações só dos voláteis. O bloco PYRO2, baseado na minimização da energia livre de Gibbs, calcula os possíveis produtos voláteis da pirólise, tais como H₂O, CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆. Os produtos representativos da pirólise global (VOLAT+CHAR+CINZAS), nesta etapa, são H₂O, CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, carvão e cinzas. Nesta etapa, foi considerada uma temperatura de 525 °C para representar a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. A etapa de secagem e pirólise são processos endotérmicos, assim o calor necessário é cedido durante a gaseificação. As correntes Q-DRY, Q-PYRO2 e Q-PYR representam o calor necessário para a pirólise.

6.1.3.2.3 Gaseificação do carvão

As partículas do carvão, resultantes do processo de devolatilização, consistem de carbono e cinzas. As correntes de VAPOR, AR, VOLATI e CHAR são misturadas antes de entrar na etapa de gaseificação do carvão. O bloco BED simula a zona de leito e o bloco GASIFICA simula a zona *freeboard*. O conteúdo de cinzas é separado (bloco SASH) antes de entrar no reator de Gibbs (BED e GASIFICA) por ser um componente não-convencional e não participar dos cálculos deste tipo de reator. As reações que ocorrem neste reator são baseadas nas reações apresentadas na Tabela 2.2.

O calor perdido no reator é representado pela corrente Q-PER, considerando-o como 1 % do calor entrando (biomassa + ar/vapor/oxigênio) [13]. O total de calor perdido durante a gaseificação é representado pela corrente Q-NEC.

6.1.3.2.4 Separação gás-sólido

O ciclone é utilizado para representar a separação gás-sólido na saída do *riser*. Para manter o nível dos sólidos no leito, uma válvula de drenagem sólido, representado como SSOLID em Aspen PlusTM, é usada. O fluxo de sólido resultante do bloco CICLONE é alimentado para SSOLID, onde ele é dividido em duas correntes: a primeira é recirculada do *riser* (RECHAR), que é enviada de volta, através da mistura do gaseificador no bloco MIXGASI e a segunda representa a saída das cinzas e o carvão restante (ASHCHAR).

O fluxo de saída da corrente GAS é composto de todos os gases da gaseificação mais a presença de líquidos (alcatrão e água). Os blocos CON e SEP-ST representam a condensação do alcatrão e da água que ainda está presente no gás.

6.1.4 Validação dos modelos

Para validar os modelos desenvolvidos, foram utilizados dados experimentais da literatura para os três tipos de gaseificadores considerados, gaseificador de leito fixo, gaseificador de leito fluidizado borbulhante e gaseificador de leito circulante.

As diferenças entre os valores experimentais e previstos são estimados pelo valor médio quadrático (*Root Mean Square -RMS*), para cada conjunto de dados

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i^n (exp - calc)^2}{n}} \quad (6.46)$$

Onde, n é o número de pontos estudados.

6.2 Resultados

Os resultados da validação das simulações serão apresentados para cada modelo de forma independente. A variação dos diferentes parâmetros operacionais, que alteram a produção de gás de síntese nos diferentes tipos de gaseificadores estudados, será apresentada de forma global e assim, será possível definir as melhores condições para cada um dos diferentes gaseificadores, cujas respostas são de grande importância para a indústria.

6.2.1 Validação gaseificador de leito fixo

O modelo de gaseificação LF foi validado com os dados experimentais obtidos por Akay e Jordan [1] e Figueroa *et al.* [25]. Akay e Jordan [1] utilizaram ar como agente gaseificante nos seus experimentos, já Figueroa *et al.* [25] utilizaram vapor de água em uma proporção de biomassa (SB) de 2 e uma temperatura de 900 °C (Tabela 6.5).

Tabela 6.5 Comparação entre os dados simulados e experimentais do processo de gaseificação utilizando gaseificador de leito fixo

ER	CO Simu	CO Akay e Jordan [1]	CO ₂ Simu	CO ₂ Akay e Jordan [1]	H ₂ Simu	H ₂ Akay e Jordan [1]	CH ₄ Simu	CH ₄ Akay e Jordan [1]
18,0								
0,26	1	11,00	12,16	14,00	7,48	8,00	1,36	2,00
16,0								
0,24	0	16,42	10,00	13,00	8,00	6,94	2,00	0,68
11,0								
0,3	0	16,04	15,00	12,54	6,00	5,58	3,00	0,59
13,0								
0,38	0	11,18	14,00	14,46	7,00	2,06	0,00	0,00
RM								
S		4,41		2,15		2,54		1,41
SB	CO Simu	CO Figueroa <i>et al.</i> [25]	CO ₂ Simu	CO ₂ Figueroa <i>et al.</i> [25]	H ₂ Simu	H ₂ Figueroa <i>et al.</i> [25]	CH ₄ Simu	CH ₄ Figueroa <i>et al.</i> [25]
14,9					66,2			
2	1	17,00	17,03	20,00	5	60,00	1,44	3,00
RM								
S		2,09		2,97		0,25		1,56

Simu=simulação

Os maiores desvios entre os dados simulados e experimentais foram obtidos para a composição de CO, e os menores desvios para CO₂, H₂ e CH₄ (Tabela 6.5). Porém, o desvio de CO, de forma global, é baixo, sem alterar de forma significativa um estudo de gaseificação. O RMS no processo de gaseificação em leito fixo tem uma boa concordância entre os dados experimentais e simulados. Estes valores de RMS indicam que a simulação proposta representa adequadamente o processo, de modo que pode ser aplicada ao estudo de gaseificação.

6.2.2 Validação gaseificador de leito fluidizado borbulhante

Os resultados obtidos com a simulação foram validados com dados experimentais obtidos em reatores de leito fluidizado borbulhante. As Tabelas 6.6-6.7 apresentam diferentes comparações de dados obtidos na simulação e na literatura.

Tabela 6.6 Comparação entre os dados simulados e experimentais obtidos por Figueroa *et al.* [26], Nilsson *et al.* [27] e Narváez *et al.* [28] para um gaseificador de LFB usando ar como agente oxidante

	CO	CO	CO ₂	CO ₂	H ₂	H ₂	CH ₄	CH ₄
	Simu	Figueroa <i>et al.</i> [26]	Simu	Figueroa <i>et al.</i> [26]	Simu	Figueroa <i>et al.</i> [26]	Simu	Figueroa <i>et al.</i> [26]
ER								
0,23	16,88	8,14	13,79	12,48	9,82	3,39	2,68	2,21
0,28	13,31	9,68	13,92	12,12	6,00	4,79	2,35	2,48
RM								
S		4,23		1,00		2,93		0,22
	CO	CO	CO ₂	CO ₂	H ₂	H ₂	CH ₄	CH ₄
	Simu	Nilsson <i>et al.</i> [27]	Simu	Nilsson <i>et al.</i> [27]	Simu	Nilsson <i>et al.</i> [27]	Simu	Nilsson <i>et al.</i> [27]
ER								
0,23	16,88	13,40	13,79	15,10	9,82	7,30	2,68	2,60
0,27	15,06	15,30	14,00	13,70	6,12	10,60	2,31	3,60
RMS		1,55		0,6		2,29		0,58
	CO	CO	CO ₂	CO ₂	H ₂	H ₂	CH ₄	CH ₄
	Simu	Narváez <i>et al.</i> [28]	Simu	Narváez <i>et al.</i> [28]	Simu	Narváez <i>et al.</i> [28]	Simu	Narváez <i>et al.</i> [28]
ER								
0,26	17,23	13,00	13,24	15,00	9,65	9,50	3,30	2,70
0,32	14,48	14,00	12,72	13,50	8,23	7,00	2,85	3,00
0,37	13,61	13,00	12,50	15,00	9,50	7,67	2,72	2,70
0,47	12,76	10,00	11,92	12,00	7,03	8,00	2,44	2,40
RMS		2,28		1,41		1,08		0,28

Simu=simulação

Tabela 6.7 Comparação entre os dados simulados e experimentais obtidos por Lv *et al.* [29] para um gaseificador de LFB usando ar e vapor como agente oxidante

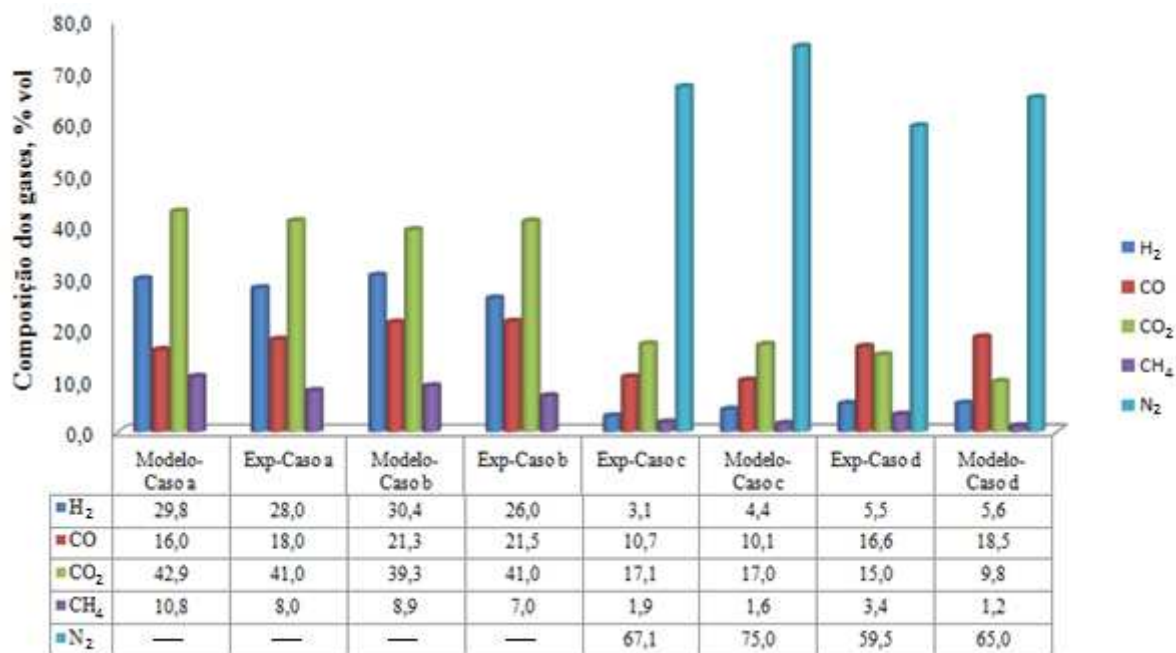
ER SB=1,5 6	CO Simu	CO Lv <i>et al.</i> [29]	CO ₂ Simu	CO ₂ Lv <i>et al.</i> [29]	H ₂ Simu	H ₂ Lv <i>et al.</i> [29]	CH ₄ Simu	CH ₄ Lv <i>et al.</i> [29]
0,19	37,3 0	35,00	30,82	20,00	22,8 8	32,50	8,58	7,00
0,21	40,8 2	40,00	32,40	20,00	26,0 0	30,00	8,33	10,00
0,23	40,8 3	40,00	32,40	20,5	25,9 5	31,00	8,34	7,70
0,27	39,8 2	34,00	35,67	22	25,0 9	32,00	8,20	8,00
RMS		3,18		12,24		6,74		1,19

Comparando os valores simulados com os experimentais, pode-se dizer que a simulação prevê, com boa precisão, o comportamento dos gaseificadores de LFB, quando o ar é utilizado como agente oxidante (Tabela 6.6). Contudo, quando ar e vapor de água são utilizados, diferenças consideráveis são observadas na (Tabela 6.7).

6.2.3 Validação gaseificador de leito fluidizado circulante

Para validar os resultados da simulação da gaseificação com dados experimentais de reatores de leito fluidizado circulante, os dados reportados por Meng *et al.* [30] e Li *et al.* [31] foram usados (Figura 6.4). Como este tipo de simulação pode ser reproduzido, seja qual for a biomassa usada, outras biomassas diferentes ao bagaço de cana-de-açúcar¹, foram usadas. Os combustíveis utilizados para a validação do modelo são madeira de salgueiro, cipreste e cicuta.

¹ Dados experimentais em gaseificadores de leito fluidizado circulante usando bagaço de cana-de-açúcar não são encontrados na literatura, razão pela qual não foi possível validar a simulação com este tipo de biomassa, porém o modelo permite usar diferentes biomassa, e foi escolhida o bagaço de cana-de-açúcar como caso de estudo, precisamente pela falta de dados para futuros estudos.



Caso a: ER=0,38; SB=1,22; T= 780 °C, Exp [5]. Caso b: ER=0,39; SB=0,9; T= 820 °C, Exp [5]. Caso c: ER=0,38; T= 718 °C, Exp [6], Caso d: ER, T=718 °C Exp [6].

Figura 6.4 Validação do modelo de gaseificador de leito fluidizado circulante

O modelo foi validado com dados experimentais publicados na literatura. Os valores previstos usando ar-vapor (ER e SB, caso a e b) estão de acordo com os dados experimentais, para os diferentes gases produzidos como H₂, CO e CO₂, com desvios entre 3,36 %, 1,42 % e 1,39 %, respectivamente. O desvio para a composição de CH₄ (5,72 %) é um pouco maior das encontradas para os outros gases, porém está adequada para validar a simulação. Quando o gaseificador é operado com ar (caso c e d), os desvios de H₂, CO, CO₂ e CH₄ são 0,92 %, 1,4 %, 3,68 %, 1,57 %, respectivamente. Um valor de 6,8 % foi observado para a composição de N₂, porém são mantidas as proporções, e os desvios são normais em casos de simulações. Sendo assim, as previsões do modelo estão em concordância com os dados experimentais.

6.2.4 Efeito da razão de equivalência (ER) na composição do gás de síntese

A variação da composição do gás de gaseificação como função da razão de equivalência (ER) nos diferentes reatores (LF, LFB e LFC), usando bagaço de cana-de-açúcar com umidade de 7,9 %, é apresentada nas Figuras 6.5-6.9.

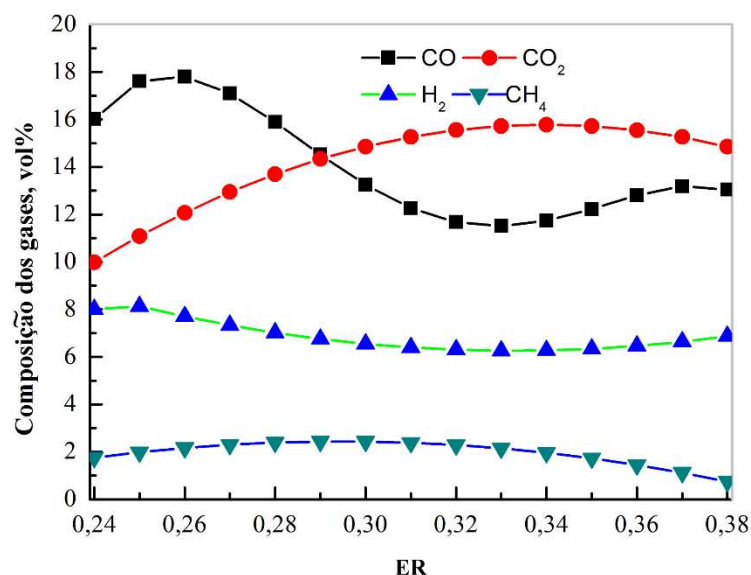


Figura 6.5 Variação da composição do gás de síntese quando variado o ER em um reator de LF usando bagaço de cana-de-açúcar

De acordo com a Figura 6.5, o aumento da relação de ER diminui a quantidade de CH₄. Relações baixas de ER apresentam maiores valores de CO quando comparado com a composição de CO₂. Para valores de ER de 0,29-0,38 predomina a composição de CO₂, a quantidade de H₂ é alterada em pequenas proporções, diferente do que acontece com os outros três gases analisados (CO, CO₂ e CH₄).

As Figuras 6.6 e 6.7 apresentam os resultados obtidos quando variado o ER para um reator de leito fluidizado borbulhante.

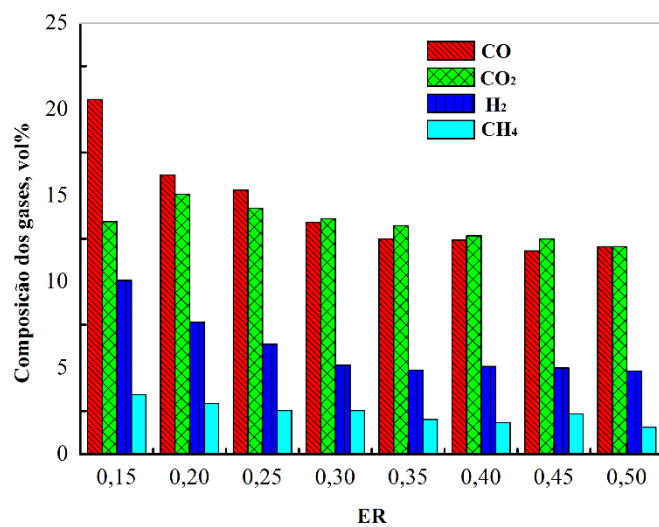


Figura 6.6 Variação da composição do gás de síntese quando variado o ER em um reator de LFB usando bagaço de cana-de-açúcar

Conforme Figura 6.6, quando valores maiores de ER são utilizados, a quantidade de CO_2 aumenta, enquanto que as composições de H_2 e CO diminuem (quando ER aumente de 0,15-0,3). A variação de CH_4 com a variação de ER foi praticamente insignificante, quando comparada com os outros gases.

A Figura 6.7 apresenta os resultados obtidos na simulação do processo de gaseificação sem craqueamento catalítico usando um reator de LFB e variando ER, e, também, os resultados obtidos quando os métodos de limpeza secundários (craqueamento catalítico) são utilizados no sistema de operação.

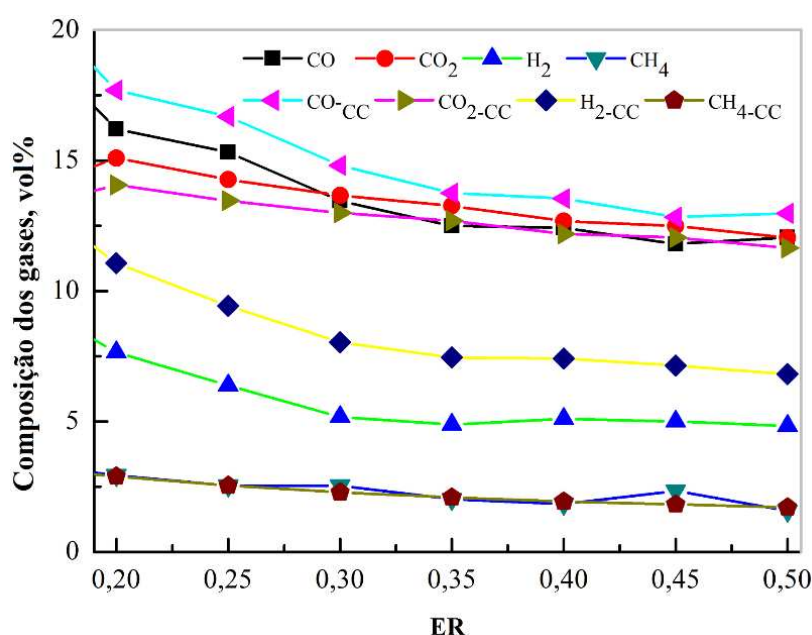


Figura 6.7 Variação da composição do gás de síntese e temperatura de gaseificação quando variado o ER em um reator de LFB sem craqueamento e com craqueamento catalítico (CC)

A Figura 6.7 mostra que a utilização de um reator de leito fixo com catalisador permite uma maior composição de CO e H_2 na saída do gaseificador, demonstrando que esta tecnologia poderá ser aplicada para futuros tratamentos do gás, uma vez que permite uma redução de CO e CH_4 , assim como maiores valores de CO e H_2 .

A Figura 6.8 apresenta os diferentes componentes que foram obtidos após a gaseificação e craqueamento catalítico das impurezas presentes no gás de síntese para um ER de 0,28.

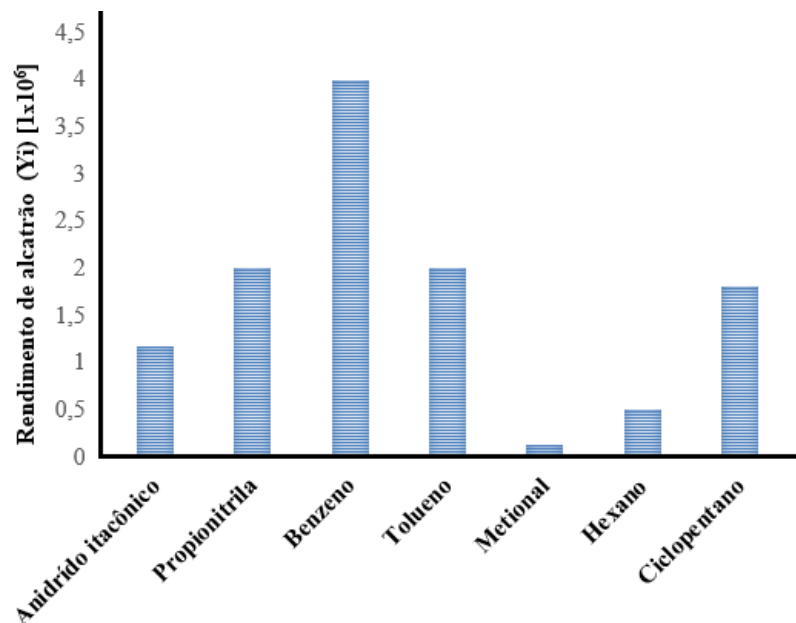


Figura 6.8 Rendimentos do alcatrão encontrados à saída do método de limpeza secundário ER=0,28

Baixos rendimentos do alcatrão foram obtidos, sendo o benzeno e o tolueno seus principais constituintes. No entanto, outros componentes também foram encontrados, isso pode ter ocorrido, pois parte destes componentes pode não ter sido craqueada completamente ou porque o método de limpeza utilizado não foi eficaz, sendo necessário, portanto, o emprego de outro método para removê-los completamente para seu posterior uso como gás de síntese.

A Tabela 6.8 apresenta as temperaturas no reator de LFB que foram determinadas para diferentes valores de ER durante a simulação.

Tabela 6.8 Variação da temperatura no gaseificador quando variado o ER em um reator de LFB usando bagaço de cana-de-açúcar

ER	T _{BED} ^a	T _{FEB} ^b
0,15	702,24	400,00
0,2	725,00	455,34
0,25	737,50	487,58
0,30	745,00	509,85
0,35	762,50	535,39
0,40	775,00	560,25
0,45	787,49	581,65
0,50	800,00	601,70

^aTemperatura da zona de leito

^bTemperatura da zona de *freeboard*

Temperatura da parede do reator 700 °C

Da Tabela 6.8 podemos observar que na medida que o valor de ER aumenta a temperatura no leito do gaseificador aumenta significativamente, se esta é comparada com a temperatura da parede inicial do reator. Isso também ocorre com a temperatura da zona de *freeboard*, a qual aumenta conforme aumenta o valor de ER. A temperatura do leito para ER 0,15 é de 702 °C e para ER 0,50 é de 800 °C (aumento de 98°C). Já a temperatura do *freeboard* é de 400 °C para ER 0,15 e de 601,7 °C para ER 0,50 (aumento de 201,7 °C).

A Figura 6.9 apresenta a variação da composição de gás de síntese e a temperatura de gaseificação quando variada a relação ER.

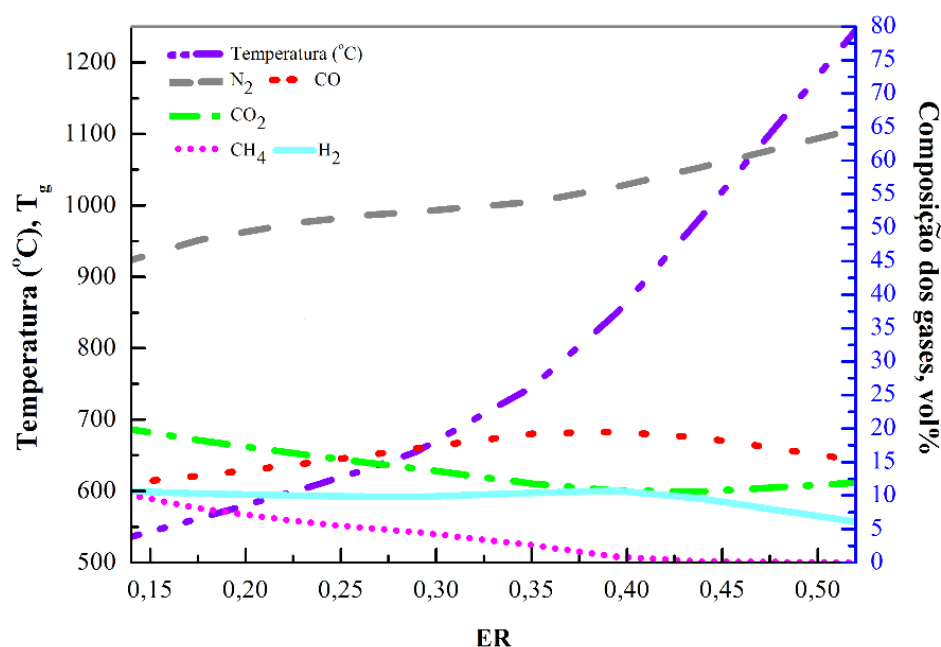


Figura 6.9 Variação da composição do gás de síntese e temperatura de gaseificação quando variado o ER em um reator de LFC usando bagaço de cana-de-açúcar

Da Figura 6.9, podemos observar que as simulações realizadas para um reator de LFC permitiram determinar que para relações de ER entre 0,275-0,5 predomina a composição de CO, sendo encontradas composições similares de CO e H₂ para uma relação de 0,4. Com ER entre 0,18 a 0,3, a composição dos gases é similar para CO e CO₂, com valores ligeiramente superiores para CO. O comportamento da temperatura de gaseificação é alterada quando variada a proporção de ER. A medida que a relação aumenta, maiores temperaturas de gaseificação são encontradas.

Outra propriedade dos gases de gaseificação que é alterada com a variação do agente gaseificante ou com a temperatura de gaseificação é o poder calorífico dos gases. A Figura 6.10

apresenta a variação do PCS dos gases e temperatura de gaseificação, quando alterada o valor de ER.

De acordo com a Figura 6.10, o poder calorífico diminui com o aumento da relação de ER assim, o maior valor de PCS ($6,25 \text{ MJ/Nm}^3$) foi obtido quando a relação de ER = 0,15 foi utilizada, enquanto que o menor valor ($2,75 \text{ MJ/Nm}^3$) foi obtido para uma relação de ER=0,5.

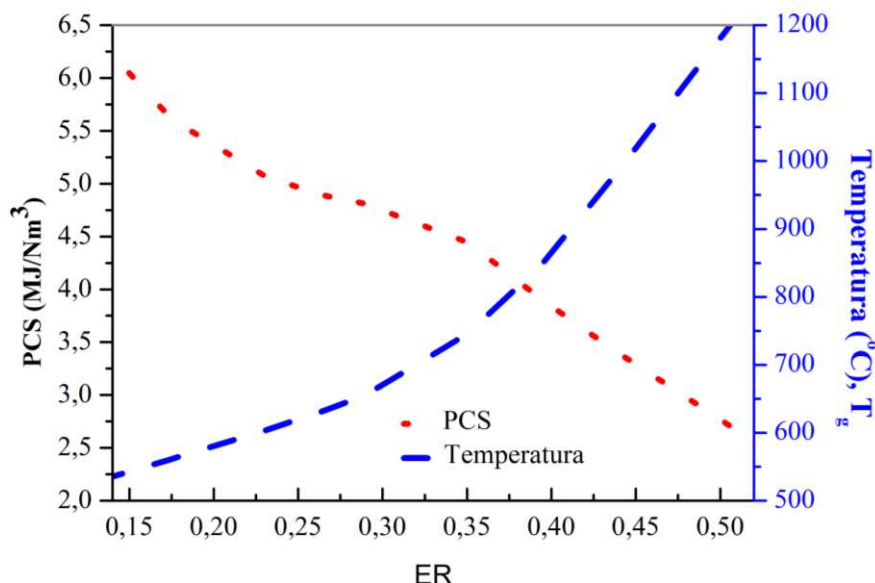


Figura 6.10 Variação do PCS e da temperatura de gaseificação quando variado o ER em um reator de LFC usando bagaço de cana-de-açúcar

Uma comparação da composição do gás de síntese e PCS do gás nos diferentes tipos de reatores, quando usada uma relação de ER (com ar) específica, é apresentada na Tabela 6.9.

Tabela 6.9 Composição do gás de síntese usando diferentes reatores para uma ER (ar)=0,25

Composição do gás de síntese, % vol	Tipo de Gaseificador - ER=0,25		
	LF	LFB	LFC
CO	18,00	16,00	15,00
CO ₂	11,00	15,00	15,00
H ₂	8,00	7,50	10,00
CH ₄	2,00	2,60	5,00
PCS(MJ/Nm ³)	4,08 ^a	4,01 ^b	5,16 ^a

^aCalculado com a correlação $PCS = 12,75(H_2) + 12,65(CO) + 39,82(CH_4) / 100$ [32]

^bApresentado na Figura 6.9

A maior composição de H₂ foi obtida no reator de LFC para um valor de ER de 0,25 e, o maior valor de PCS foi de $5,16 \text{ MJ/Nm}^3$ também obtido no reator de LFC. Isto se deve ao alto

conteúdo de H_2 e CH_4 , uma vez que nos outros reatores baixos valores de CH_4 foram encontrados durante as simulações.

Finalmente, uma comparação dos rendimentos obtidos de carvão, alcatrão + água e gases é apresentada na Tabela 6.10, quando o ar foi utilizado como agente gaseificante.

Tabela 6.10 Comparação dos rendimentos nos diferentes reatores quando usado ar como agente gaseificante

Rendimento dos produtos da gaseificação (%)	Tipo de Gaseificador		
	LF- ER=0,3	LFB ER=0,28	LFC ER=0,38
$Y_{gás}$	86,06	91,09	94,85
$Y_{líquidos}$	3,46	1,93	1,03
$Y_{sólidos}$	10,48	6,58	4,12

Conforme os resultados apresentados na Tabela 6.10, foram obtidos maiores rendimentos de gases para o reator LFC, porém, uma maior relação de ER é utilizada neste tipo de reator, o que permite a maior produção de gases e maior combustão do carvão, razão pela qual o rendimento de sólidos é menor. Já, quando comparado os reatores LFB e LF, é possível perceber uma maior produção de gases no LFB e uma diminuição considerável dos sólidos e alcatrão, para um ER na faixa de 0,28-30. A simulação realizada para o reator LFB usou um método de limpeza posterior a saída do gaseificador, o que permitiu encontrar maiores quantidades de gases e o craqueamento do alcatrão, sendo, principalmente, este representado pela quantidade de água que é gerada durante o processo.

6.2.5 Efeito da injeção de vapor na composição do gás de síntese

O efeito da adição de vapor de água, seja puro ou misturado com ar, foi estudado, neste item para os diferentes tipos de reatores (LF, LFB, LFC).

As Figuras 6.11 e 6.12 apresentam o efeito do vapor de água sobre a composição dos gases no reator de leito fixo.

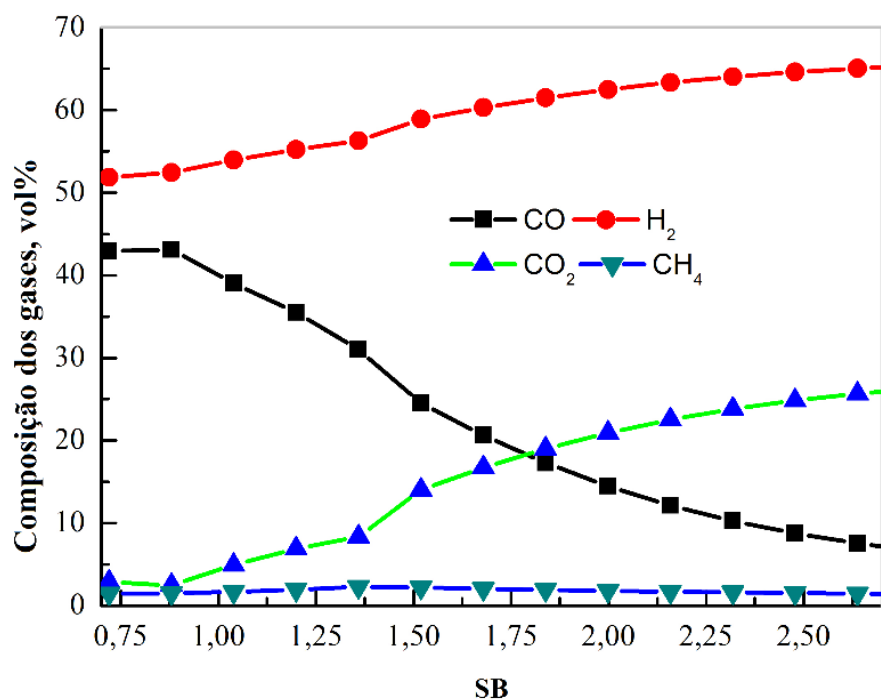


Figura 6.11 Efeito da injeção de vapor na composição de CO, CO₂, H₂ e CH₄ no gás de síntese em um reator de LF (T = 800 °C)

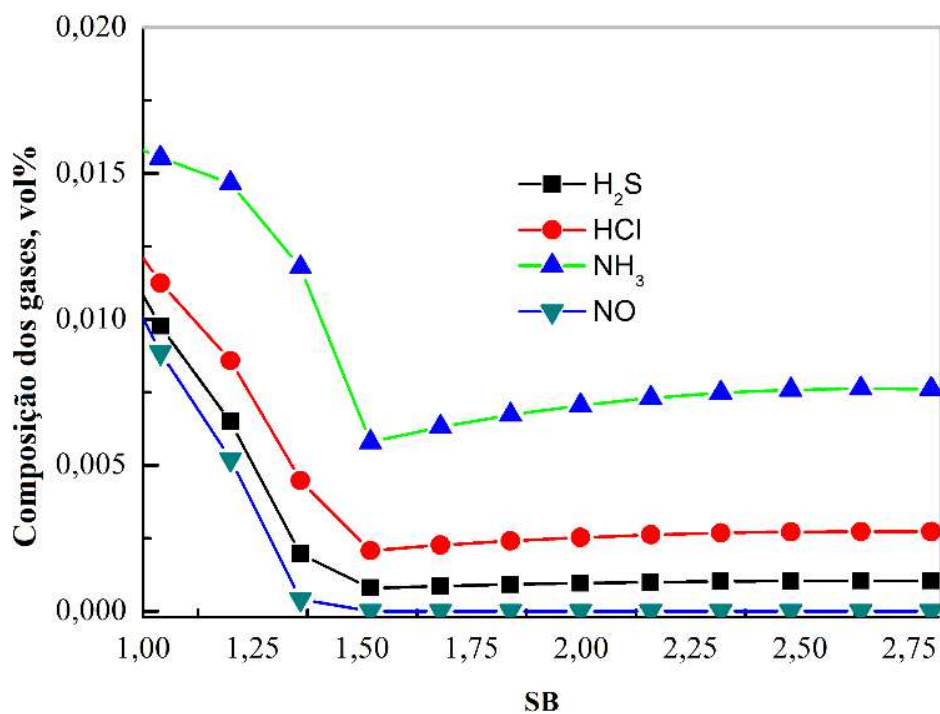


Figura 6.12 Efeito da injeção de vapor na composição de H₂S, HCl, NH₃ e NO no gás de síntese em um reator de LF (T = 800 °C)

Da Figura 6.11, podemos observar que altos valores de H_2 são encontrados quando variado a relação SB para o reator de LF. Na medida que esta relação aumenta, a composição de H_2 também aumenta, assim como a composição de CO_2 enquanto que, a composição de CO diminui (valores de $SB \geq 1,75$). A composição de CH_4 foi de aproximadamente 2 % (vol). A composição de NH_3 foi a mais alta entre as impurezas (Figura 6.12). Quando o valor de SB foi variado acima de 1,5, as porcentagens máximas de NH_3 , HCl , H_2S e NO obtidas foram de 0,0075 %, 0,0025 %, 0,00125 % e < 0,001% (vol), respectivamente.

O comportamento dos gases em relação a temperatura de gaseificação é apresentada na Figura 6.13.

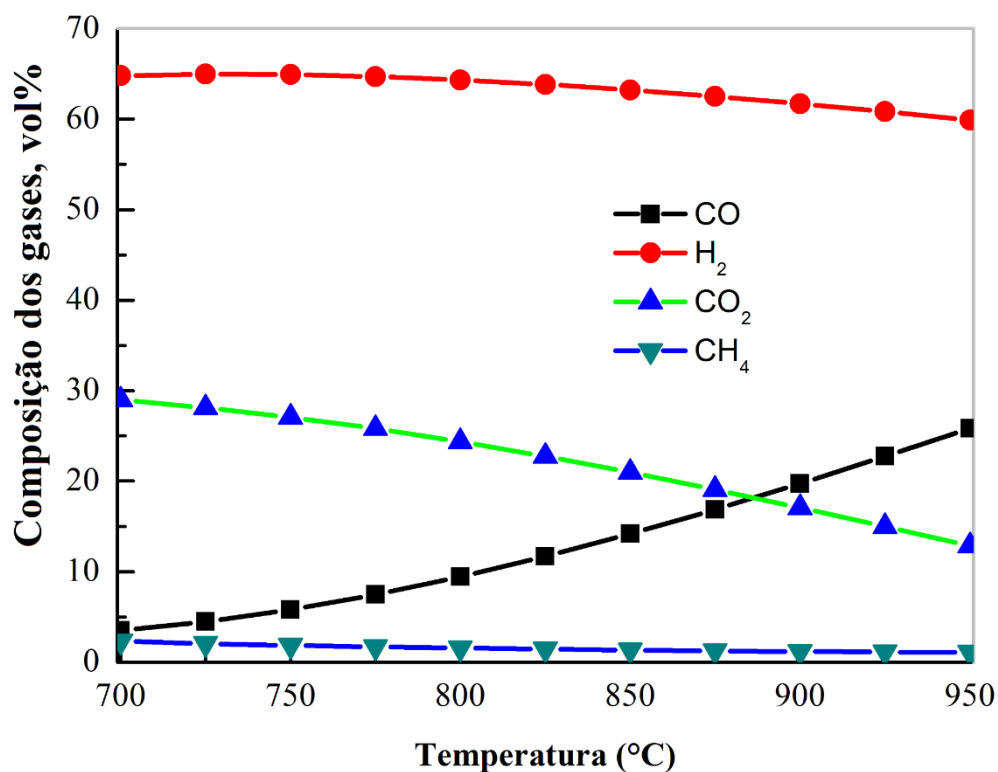


Figura 6.13 Efeito da temperatura de gaseificação sobre a composição do gás de síntese em um reator de LF ($SB = 2$)

Para um valor fixo de SB, o aumento da temperatura favorece a formação de CO e diminuição de CO_2 , assim como de CH_4 . A composição de H_2 apresenta uma pequena redução, no entanto, sua composição sempre é alta, em torno de 65 % para uma temperatura de 700 °C e de 59 % para uma temperatura de 950 °C.

As Figuras 6.14(a-b) apresentam o efeito da mistura de vapor de água e ar sobre a composição dos gases no reator de leito fixo.

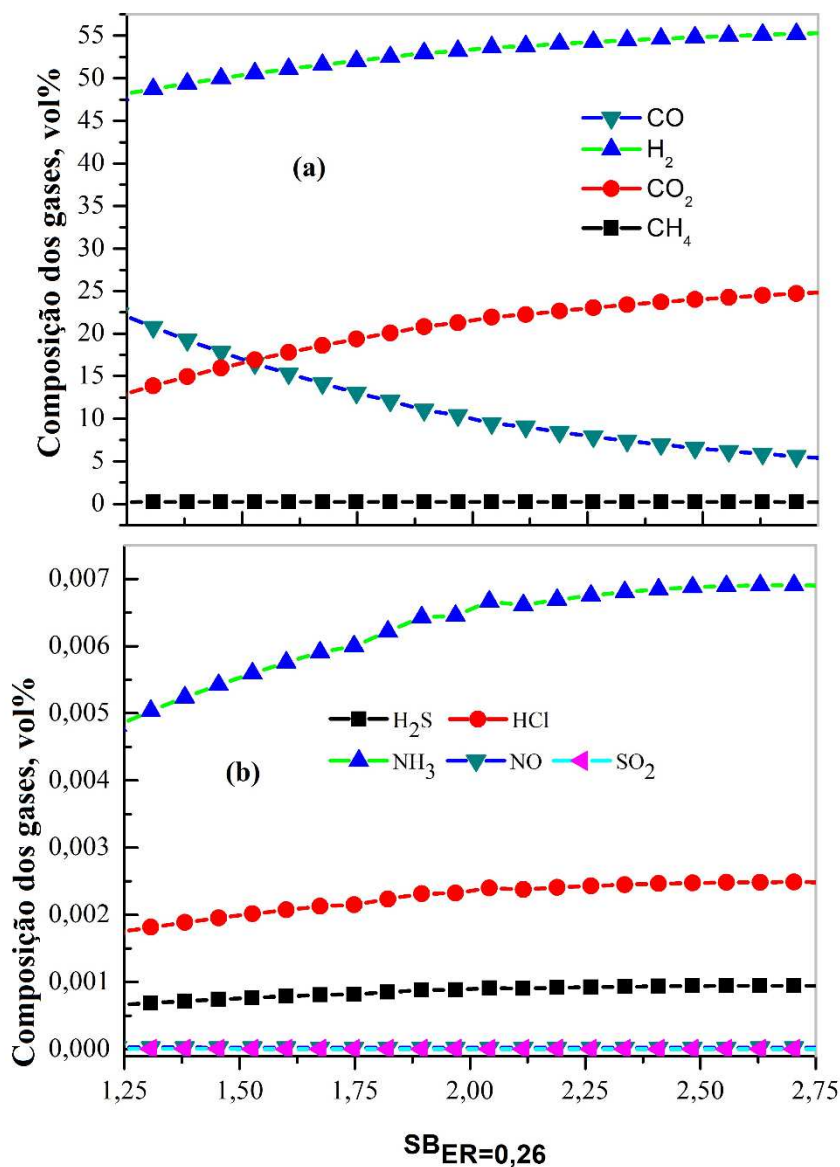


Figura 6.14 Efeito da injeção de vapor e ar na composição do gás de síntese em um reator de LF. ER=0,26. (a) CO, CO₂, H₂ e CH₄; (b) H₂S, HCl, NH₃, NO e SO₂

Os resultados da Figura 6.14a mostram que quando a relação de SB é variada e de ER é mantida fixa no reator LF, o ponto de inflexão, onde a composição de CO₂ aumenta e de CO diminui é igual a 1,35, sendo este, menor que o apresentado quando SB é variado sem a presença de ar. A tendência de H₂ e CH₄ é mantida, porém maiores valores de H₂ foram encontrados para altas relações de SB. A máxima porcentagem de NH₃ (Figura 14b) encontrada para uma SB de 2,75

foi de 0,007 %, já para o HCl, H₂S, NO e SO₂ foram 0,0025 %, 0,001%, < 0,00025% e < 0,0002%, respectivamente. Estes valores de impurezas são menores para a relação vapor-ar do que quando usado apenas vapor.

A Figura 6.15 apresenta a composição dos gases quando vapor de água é usado no gaseificador de LFC.

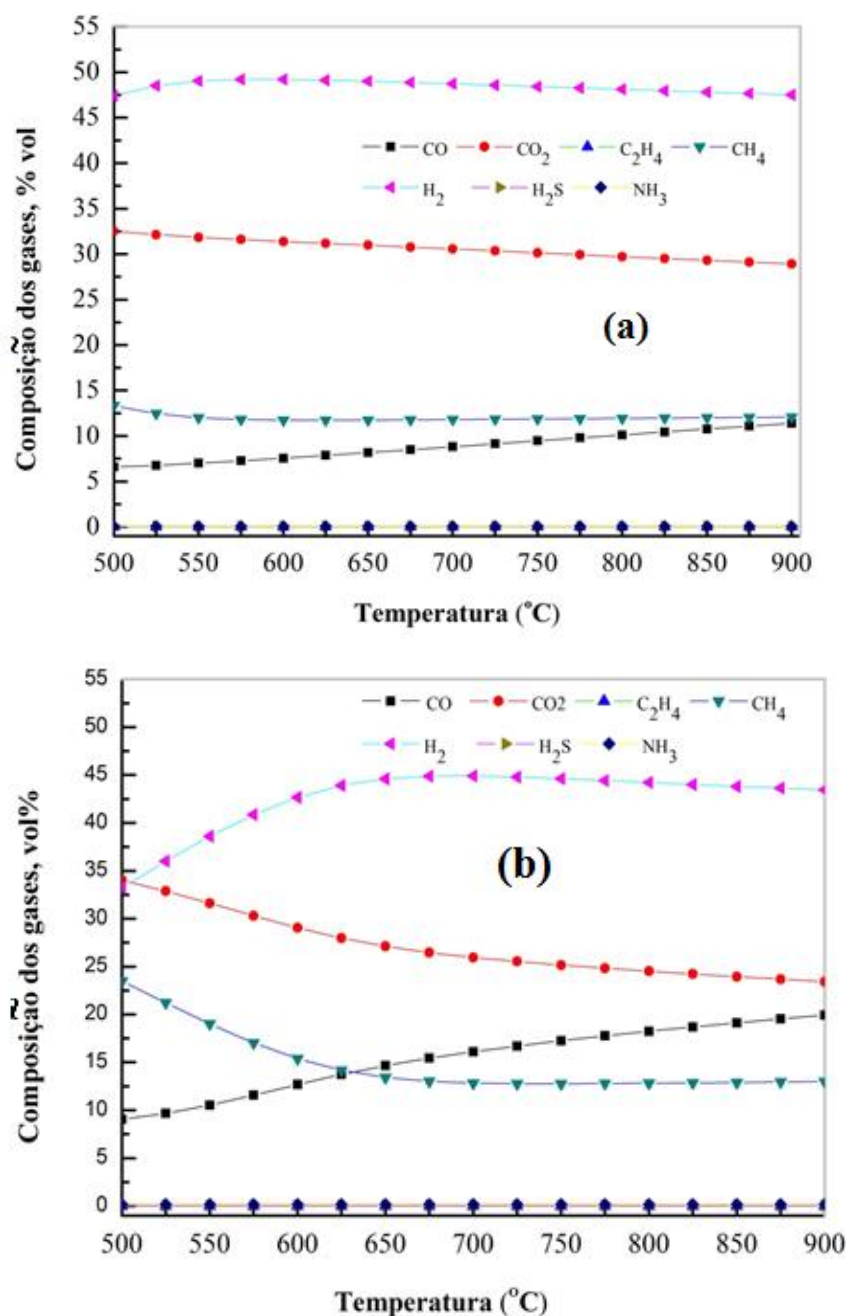


Figura 6.15 Efeito da injeção de vapor e temperatura de gaseificação na composição do gás de síntese em um reator de LFC. (a) SB = 0,6; (b) SB = 2

Com uma relação de SB de 0,6, uma leve queda na composição de CH_4 é observada, mantendo-se a composição praticamente inalterada com a variação da temperatura (Figura 6.15a). Já, para uma relação de SB =2, uma maior queda foi obtida com o aumento da temperatura, porém uma proporção similar de CH_4 (próximo a 11 %) foi obtida nas duas situações. A composição de CO , H_2 e C_2H_4 não sofreram grandes alterações para a relação de SB de 0,6, enquanto que, para a relação de SB igual a 2,0, uma queda na composição de CO_2 e um aumento significativo na composição de CO foram observados. Altas temperaturas favorecem este tipo de reação e altas relações de SB permitem obter maiores valores de H_2 e CO .

6.2.6 Efeito do pré-aquecimento do ar na composição do gás de síntese

A influência do pré-aquecimento do ar durante as reações de gaseificação foi estudada para o reator de leito fixo e na análise geral da operação dos diferentes gaseificadores (Figura 6.16). Foi verificado que a temperatura de gaseificação aumenta, praticamente, de forma linear com a temperatura do ar, conforme já demonstrado por vários autores [33, 34].

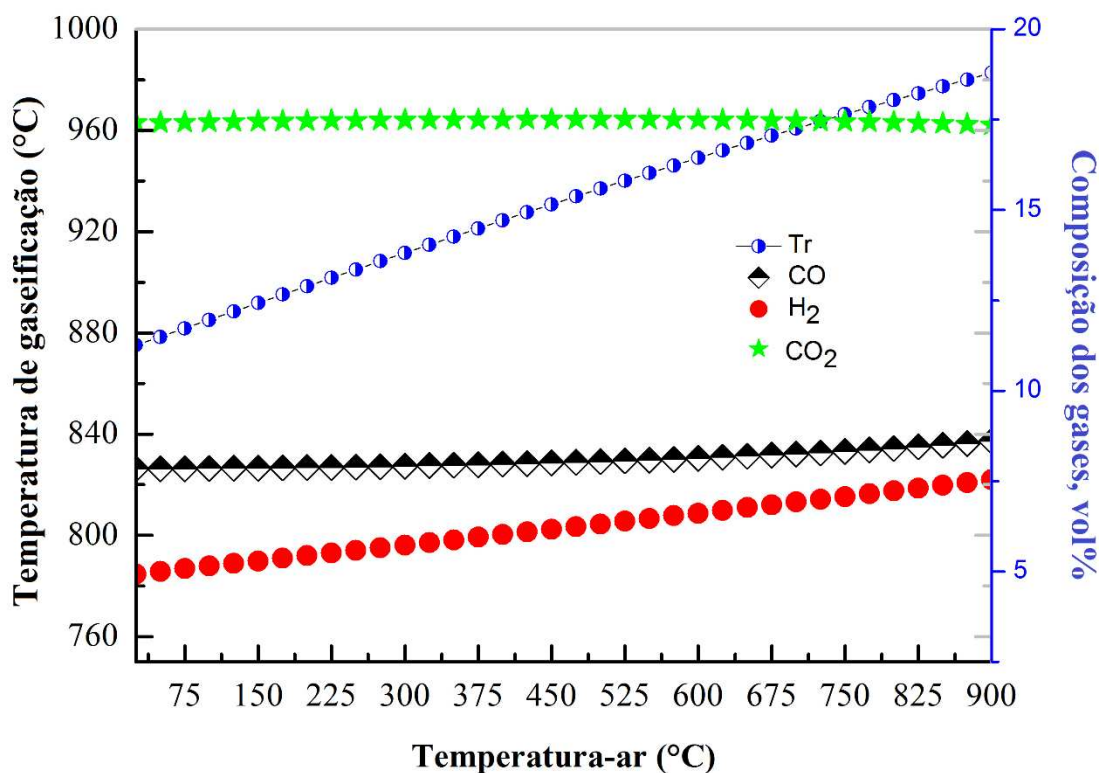


Figura 6.16 Efeito do pré-aquecimento do ar na composição do gás de síntese em um reator de LF (ER = 0,28)

A composição do H_2 e CO no gás de síntese aumenta com a temperatura, conforme mostrado pela Figura 6.16. Na temperatura de $25\text{ }^{\circ}C$, foi encontrada uma composição de H_2 próxima a 5% (vol), já para uma temperatura de ar de $825\text{ }^{\circ}C$ uma composição de $7,5\%$ (vol) foi obtida. A composição de CO_2 diminui ligeiramente com o aumento da temperatura do ar, reduzindo 3% de seu valor, quando comparada com uma temperatura de $25\text{ }^{\circ}C$ e $825\text{ }^{\circ}C$.

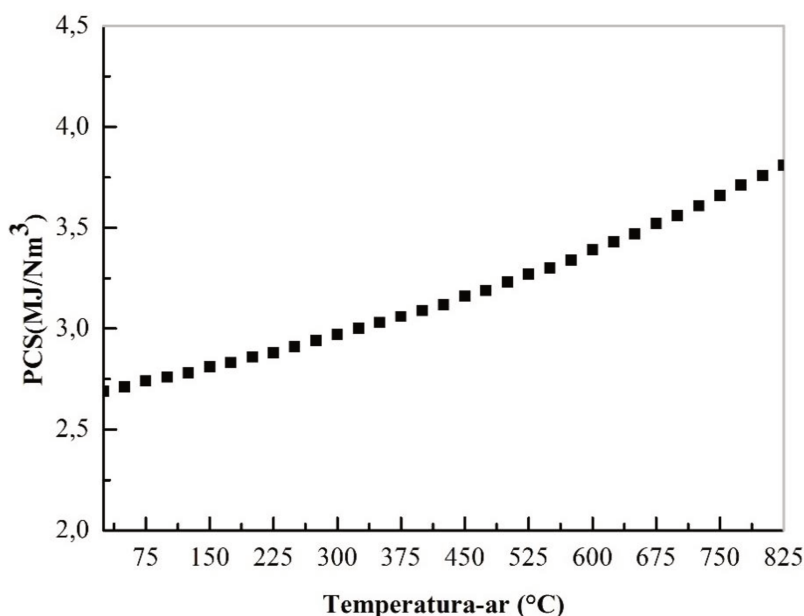


Figura 6.17 Efeito do pré-aquecimento do ar no PCS do gás de síntese em um reator de LF

O PCS é diretamente proporcional a temperatura do ar, conforme perfil apresentado na Figura 6.17. Como já demonstrado anteriormente, o aumento da temperatura do ar favorece a composição de H_2 e CO . Assim, esta análise permite concluir que para futuros processos de gaseificação, o aumento da temperatura do ar favorece a obtenção de altos valores de CO e H_2 , como também, de um gás com alto valor de PCS.

6.3 Conclusões

Neste capítulo, foram apresentadas a modelagem e a simulação de gaseificadores de leito fixo e leito fluidizado (borbulhante e circulante). A simulação foi realizada com o auxílio do simulador comercial Aspen PlusTM e de sub-rotinas desenvolvidas em linguagem FORTRAN. Gaseificador de leito fluidizado circulante também foi simulado, utilizando a minimização da energia livre de Gibbs. Os modelos, de forma geral, permitem determinar as composições dos

produtos da pirólise, e assim, definir os componentes que irão participar na gaseificação (seja na forma de caracterização elementar-imediata ou composicional, ou usando equilíbrio). Desta forma, as contribuições globais dos modelos são:

- Adição de uma unidade de pirólise baseada na caracterização elementar e imediata para prever a formação de carvão, alcatrão e gases no leito fixo.
- Adição de uma unidade de pirólise para prever os diferentes componentes presentes no alcatrão, quando usada a análise composicional para o leito fluidizado borbulhante.
- Formação de diferentes componentes voláteis na saída do gaseificador, tais como, CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄, HCl, SO₂, NO, N₂, H₂S, NH₃, .
- Consideração das perdas de calor durante a gaseificação, cedendo o calor para a secagem, pirólise e perdas na parede.
- Craqueamento térmico do alcatrão dentro do gaseificador (métodos primários) e craqueamento catalítico do alcatrão restante (métodos secundários).
- Tamanho da partícula da biomassa e carvão, sendo possível estudar, também, a hidrodinâmica do gaseificador (caso LFB).

Os efeitos da variação de ER, temperatura, pré-aquecimento do ar, umidade da biomassa e injeção de vapor na composição do gás para os três tipos de gaseificadores foram investigadas, cujos resultados revelaram o seguinte:

- ✓ O poder calorífico do gás de síntese diminui conforme o valor de ER aumenta.
- ✓ A injeção de vapor durante as reações aumenta a composição de H₂ no gás de síntese.
- ✓ O uso de um catalisador catalítico na saída do gaseificador aumenta os valores de CO e H₂.
- ✓ O uso da mistura vapor-ar permitiu encontrar menores quantidades de gases como impurezas presentes no gás de síntese, quando comparado com os resultados de gaseificações usando só vapor.
- ✓ Quando comparado o uso de uma relação de ER de 0,25, nos três modelos de gaseificadores, foi possível determinar que a maior composição de H₂ foi encontrada no reator de LFC, assim como o maior valor de PCS.

- ✓ Os três gaseificadores apresentaram resultados satisfatórios, onde rendimentos superiores a 86 % foram obtidos para gases, enquanto que os rendimentos de sólidos (carvão + cinzas) e líquidos (água e alcatrão) foram baixos.
- ✓ Para um ER de 0,29 o PCS do gás aumenta conforme a temperatura de pré-aquecimento do ar aumenta.

6.4 Referências Bibliográficas

1. AKAY, G. JORDAN, C. A. Gasification of Fuel Cane Bagasse in a Downdraft Gasifier: Influence of Lignocellulosic Composition and Fuel Particle Size on Syngas Composition and Yield. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 5, p. 2274-2283, 2011.
2. SOUZA-SANTOS, M. L. d. **Solid fuels combustion and gasification: Modeling, simulation, and equipment operation**. New York: Marcel Dekker, 2005. 508 ISBN 0-8247-0971-3.
3. KIM, Y. J., LEE, J. M. KIM, S. D. Modeling of coal gasification in an internally circulating fluidized bed reactor with draught tube. **Fuel**, v. 79, n. 1, p. 69-77, 2000.
4. DI BLASI, C. Modeling wood gasification in a countercurrent fixed-bed reactor. **AIChE Journal**, v. 50, n. 9, p. 2306-2319, 2004.
5. GÓMEZ-BAREA, A. LECKNER, B. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 4, p. 444-509, 2010.
6. XIE, J., ZHONG, W., JIN, B., SHAO, Y. LIU, H. Simulation on gasification of forestry residues in fluidized beds by Eulerian–Lagrangian approach. **Bioresource Technology**, v. 121, n. 0, p. 36-46, 2012.
7. CORELLA, J. SANZ, A. Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers. A pseudo-rigorous model for stationary state. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 9, p. 1021-1053, 2005.
8. SNIDER, D. M., CLARK, S. M. O'ROURKE, P. J. Eulerian–Lagrangian method for three-dimensional thermal reacting flow with application to coal gasifiers. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 6, p. 1285-1295, 2011.
9. WESTBROOK, C. K. DRYER, F. L. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 10, n. 1, p. 1-57, 1984.
10. HOBBS, M. L., RADULOVIC, P. T. SMOOT, L. D. Combustion and gasification of coals in fixed-beds. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 19, n. 6, p. 505-586, 1993.
11. NIKOO, M. B. MAHINPEY, N. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 12, p. 1245-1254, 2008.
12. FIGUEROA-JAIME, J. E. **Processos termoquímicos para processamentos de bagaço de cana de açúcar: pirólise em leito fixo e gaseificação em leito fluidizado**. A publicar. (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
13. GRIBIK, A. M., MIZIA, R. E., GATLEY, H. PHILLIPS, B., Economic and Technical Assessment of Wood Biomass Fuel Gasification for Industrial Gas Production. 2007, Idaho National Laboratory (INL).

14. CUBA ARROYO, C. G. **Piloto de gasificador downdraft operado con biomasa**. 2011. (Mestrado). Departament de Màquines i Motors Tèrmics, Universitat Politècnica de Catalunya
15. LI, C. SUZUKI, K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 3, p. 594-604, 2009.
16. AIGNER, M., ZEILINGER, M. HOFBAUER, H. Kinetic study of the hydrolysis of isocyanic acid in the gas phase. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 34, n. 6, p. 515-520, 1995.
17. DESROCHES-DUCARNE, E., DOLIGNIER, J. C., MARTY, E., MARTIN, G. DELFOSSE, L. Modelling of gaseous pollutants emissions in circulating fluidized bed combustion of municipal refuse. **Fuel**, v. 77, n. 13, p. 1399-1410, 1998.
18. LIU, B., YANG, X., SONG, W. LIN, W. Process Simulation Development of Coal Combustion in a Circulating Fluidized Bed Combustor Based on Aspen Plus. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 4, p. 1721-1730, 2011.
19. MEYER, J. C., MARRONE, P. A. TESTER, J. W. Acetic acid oxidation and hydrolysis in supercritical water. **AIChE Journal**, v. 41, n. 9, p. 2108-2121, 1995.
20. WANG, H. LASKIN, A., A comprehensive kinetic model of ethylene and acetylene oxidation at high temperatures. Department of Mechanical and Aerospace Engineering, University of Delaware: Newark.
21. KUNII, D. LEVENSPIEL, O. **Fluidization engineering**. H Brenner, 1999. ISBN 9780080506647.
22. BABU, S. P., SHAH, B. TALWALKER, A. Fluidization correlations for coal gasification materials—minimum fluidization velocity and bed expansion ratio. **AIChE Symposium Series**, v. 74, p. 176-186, 1978.
23. PANOPOULOS, K. D., FRYDA, L. E., KARL, J., POULOU, S. KAKARAS, E. High temperature solid oxide fuel cell integrated with novel allothermal biomass gasification: Part I: Modelling and feasibility study. **Journal of Power Sources**, v. 159, n. 1, p. 570-585, 2006.
24. DOHERTY, W., REYNOLDS, A. KENNEDY, D. Computer simulation of a biomass gasification-solid oxide fuel cell power system using Aspen Plus. **Energy**, v. 35, n. 12, p. 4545-4555, 2009.
25. FIGUEROA, J. E. J., ARDILA, Y. C., HOSS LUNELLI, B., FILHO, R. M. WOLF MACIEL, M. R. Evaluation of pyrolysis and steam gasification processes of sugarcane bagasse in a fixed bed reactor. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 925-930, 2013.
26. FIGUEROA, J. E. J., ARDILA, Y. C., FILHO, R. M. MACIEL, M. R. W. Fluidized bed reactor for gasification of sugarcane bagasse: Distribution of syngas, bio-tar and char. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 229-234, 2014.
27. NILSSON, S., GÓMEZ-BAREA, A., FUENTES-CANO, D. OLLERO, P. Gasification of biomass and waste in a staged fluidized bed gasifier: Modeling and comparison with one-stage units. **Fuel**, v. 97, n. 0, p. 730-740, 2012.
28. NARVÁEZ, I., ORÍO, A., AZNAR, M. P. CORELLA, J. Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 7, p. 2110-2120, 1996.
29. LV, P. M., XIONG, Z. H., CHANG, J., WU, C. Z., CHEN, Y. ZHU, J. X. An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed. **Bioresource Technology**, v. 95, n. 1, p. 95-101, 2004.

30. MENG, X., DE JONG, W., FU, N.VERKOOIJEN, A. H. M. Biomass gasification in a 100 kWth steam-oxygen blown circulating fluidized bed gasifier: Effects of operational conditions on product gas distribution and tar formation. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 2910-2924, 2011.
31. LI, X. T., GRACE, J. R., LIM, C. J., WATKINSON, A. P., CHEN, H. P.KIM, J. R. Biomass gasification in a circulating fluidized bed. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 2, p. 171-193, 2004.
32. RADMANESH, R., CHAOUKI, J.GUY, C. Biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor: Experiments and modeling. **AIChE Journal**, v. 52, n. 12, p. 4258-4272, 2006.
33. PUIG ARNAVAT, M. **Performance modelling and validation of biomass gasifiers for trigeneration plants**. 2011. (Doutorado). Department of Mechanical Engineering, Universitat Rovira I Virgili, Tarragona.
34. DOHERTY, W., REYNOLDS, A.KENNEDY, D. The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN Plus simulation. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 9, p. 1158-1167, 2009.

Capítulo 7. Simulação do Processo de Produção de Etanol e Ácido Acético via Fermentação do Gás de Síntese Usando Aspen PlusTM

Dentro as diferentes aplicações do gás de síntese (CO , H_2 e CO_2), pode-se destacar a sua aplicação para a produção de combustíveis como o etanol (bioetanol). A conversão do gás de síntese proveniente de bagaço de cana-de-açúcar pode ser a partir de catalisadores químicos ou utilizando catalisadores microbianos, processo este conhecido como fermentação do gás de síntese. A gaseificação seguida da fermentação do gás de síntese é um processo integrado exclusivo para a conversão de biomassa em combustíveis e produtos químicos. A fermentação do gás de síntese, segundo os estudos experimentais apresentados na literatura oferece várias vantagens, tais como maior especificidade de biocatalisadores, menores custos de energia e não há exigência de uma relação fixa de $\text{CO}:\text{H}_2$. Com o objetivo de estudar a fermentação do gás de síntese, neste capítulo é apresentada uma simulação integrada da gaseificação e fermentação do gás de síntese usando o simulador Aspen PlusTM. Um mecanismo de decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar com base em seus componentes principais (pirólise de celulose, hemicelulose e lignina) foi aplicado usando as informações apresentadas no Capítulo 5 e 6 para produzir gás de síntese. A influência das condições de operação do gaseificador como temperatura, composição do gás e uso de diferentes agentes oxidantes durante a fermentação foram pesquisadas. O modelo utilizado para prever o desempenho em estado estacionário do gaseificador e do fermentador é um modelo simples, mas permite definir as composições e condições na entrada e os fluxos de saída, que são informações importantes para a análise posterior. Finalmente, um estudo preliminar do processo de fermentação do gás de síntese usando cinética química é apresentado e, variações na pressão do gás foram estudadas para verificar a sua influência sobre a produção de etanol.

7.1 Metodologia

O desenvolvimento do processo de simulação em Aspen PlusTM envolve os passos, a seguir:

7.1.1 Simulação do processo de fermentação do gás de síntese usando um reator de conversão no simulador de processos Aspen PlusTM

O desenvolvimento da simulação do processo é baseado nas seguintes suposições:

Gaseificação:

- ✓ O processo é isotérmico e em estado estacionário.
- ✓ A gaseificação foi realizada num reator de leito fluidizado borbulhante (Figura 6.2).
- ✓ A secagem e devolatilização são instantâneas e são realizadas na parte inferior do gaseificador (Capítulo 5 e 6).
- ✓ Na devolatilização ou pirólise são formados o *char* e voláteis. Os componentes formados foram apresentados na Tabela 5.2.
- ✓ O carvão foi simulado como uma mistura de carbono proveniente das reações de decomposição apresentadas no Capítulo 5, e as cinzas.
- ✓ As etapas e unidades de operação usadas para representar a gaseificação foram as mesmas apresentadas no Capítulo 6 (item 6.1.2).

Fermentação

- ✓ Processo isotérmico.
- ✓ A fermentação é um processo contínuo.
- ✓ A fermentação foi representada por um reator de conversão.
- ✓ Biorreator ideal (biorreator perfeitamente agitado).
- ✓ Sistema com células de *Clostridium ljungdahli*.
- ✓ Dois substratos limitantes H₂ e CO.
- ✓ A fórmula molecular para a biomassa foi definida como CH_{2,08}O_{0,53}N_{0,24} [1, 2].

Além das equações já mencionadas no Capítulo 2 (Equações 2.20 e 2.21) para a formação de etanol ($6CO + 3H_2O \rightarrow C_2H_5OH + 4CO_2$ e $2CO_2 + 6H_2 \rightarrow C_2H_5OH + 3H_2O$), o ácido acético também pode ser formado a partir do gás de síntese. A seguir são apresentadas as reações representativas para a formação do ácido acético e do etanol, a partir do gás de síntese.



A conversão das reações anteriormente mencionadas foi definida como: a conversão global de CO é de 98 % e de H₂ de 100 % [3]. O valor do coeficiente de rendimento do *Clostridium ljungdahli* ($Y_{x/s}$) para os dois substratos CO e H₂ foi considerado de 0,0492 kg *Clostridium* /kg CO e 0,1865 kg *Clostridium* /kg H₂, respectivamente [4]. A relação apresentada por Phillips *et al.* [4] define a produção de etanol e ácido acético com CO e H₂ como substratos.

Tabela 7.1 Relação etanol/ácido acético e conversões das reações na fermentação

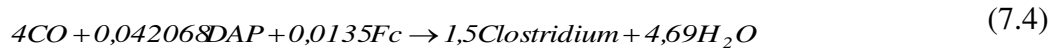
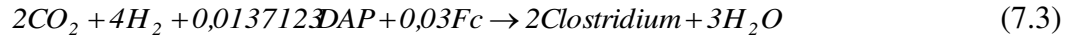
Substrato	Relação etanol/ácido acético ^a , mol/mol
CO	0,658
H ₂	0,297
Reação	Conversão
R2.20	0,460
R2.21	0,245
R7.1	0,470
R7.2	0,568

^aPhillips *et al.* [4]

A base de dados de componentes de biomassa desenvolvidos pelo NREL [5] foi utilizada como base para a inserção do microrganismo no simulador de processos Aspen Plus™.

Para representar o meio de crescimento celular alguns componentes foram considerados. Como fonte de nitrogênio, foi usado o fosfato diamônico (DAP- (NH₄)₂HPO₄) com uma concentração de 1,5 g/L [4] e como fonte de carbono externo a frutose com uma concentração de 5 g/L [6, 7].

Para representar o crescimento celular as Equações 7.3 e 7.4, obtidas a partir de Tracy *et al.* [1] foram consideradas.



O componente *Fc*, representa a frutose como fonte adicional de carbono. Os coeficientes estequiométricos das Equações 7.3 e 7.4 foram estimados para balancear as reações. A sua conversão, no entanto, foi baseada em dados fornecidos na literatura.

A temperatura no biorreator foi considerada de 37 °C [6, 8].

A Figura 7.1 apresenta o fluxograma usado para representar a fermentação do gás de síntese e as etapas que antecedem a fermentação (Capítulo 6 - Figura 6.2). O Apêndice B (Figura B.1) apresenta o fluxograma completo da integração das simulações dos Capítulos 5, 6 e 7.

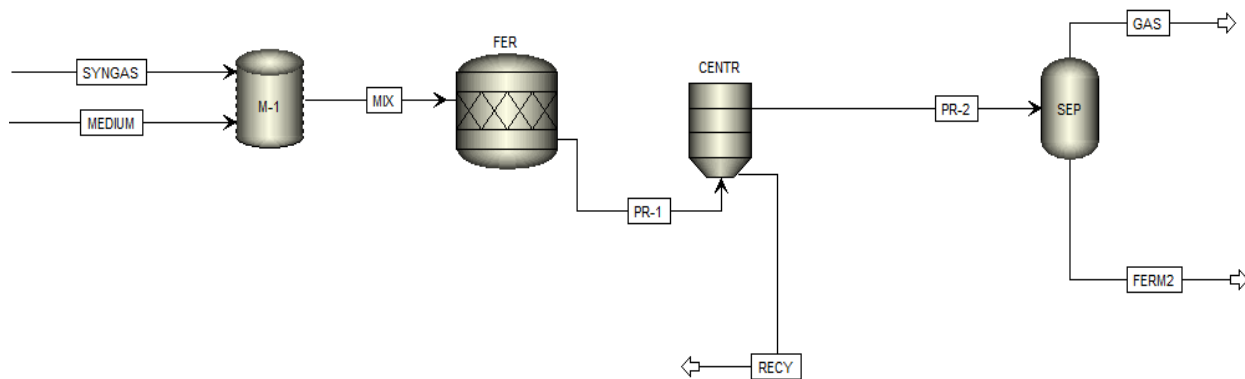


Figura 7.1 Fluxograma da simulação da fermentação de gás de síntese usando um reator de conversão

A corrente SYNGAS (Figura 7.1) representa o gás de síntese obtido após os processos de gaseificação e limpeza. A corrente MEDIUM representa células microbinas. O M-1 mistura o gás de síntese e as células. O FER simula o biorreator, usando um reator de conversão. CENTR simula a separação das células e SEP separa a fase líquida e gasosa do processo. A corrente FERM2

representa a corrente rica em etanol e ácido acético. A corrente GAS representa o CO₂ formado e o H₂ e CO não convertido, assim como os traços dos outros gases estudados.

Inicialmente, como um caso de estudo (CE) para representar o comportamento da fermentação, foi simulada a conversão do gás de síntese com base em dados experimentais [9], e uma relação de CO: 55 %; H₂: 20 %; CO₂: 10 %; Ar: 15 %. foi utilizada. O Ar (argônio) representa o gás de arraste usado durante a fermentação. O fluxo volumétrico de gás de síntese foi de 14 mL/min, e o fluxo volumétrico do meio foi de 0,55 mL/min. A pressão do sistema foi de 1 atm e a temperatura de 37 °C.

7.1.2 Modelagem da fermentação do gás de síntese

Para representar a fermentação do gás de síntese usando cinética química, as seguintes suposições foram consideradas:

- ✓ O processo é isotérmico.
- ✓ A fermentação é um processo contínuo.
- ✓ A fermentação foi representada por um reator CSTR.
- ✓ Volume do reator constante.
- ✓ Sistema com células de *Clostridium ljungdahli*.
- ✓ Dois substratos limitantes H₂ e CO.
- ✓ Concentração inicial de células de 45 mg/L.
- ✓ Crescimento celular com inibição pelo substrato.
- ✓ As reações químicas do processo são representadas pelas Equações 2.20, 2.21, 7.1 e 7.2.
- ✓ Para efeito da modelagem e simulação, foi considerado que as impurezas que possam estar presentes na corrente de SYNGAS não afetam o crescimento celular (fluxograma Apêndice B Figura B.2).

O modelo cinético para descrever o crescimento celular foi proposto por Mohammadi *et al.* [3]. Para representar o crescimento de *Clostridium ljungdahli* em CO e H₂, o modelo considera uma cinética baseada nos modelos de Monod [10] para o H₂ e Luong [11] para o CO. Condições

de substrato limitantes (H_2 e CO) e inibidor (CO) são consideradas no modelo. Desta forma, a velocidade de crescimento celular é representada como:

$$\mu = \frac{u_{max}}{2 \left(\left(S_{CO} / (K_{s,CO} + S_{CO}) \right) \left(1 - S_{CO} / S_m \right)^n + S_{H_2} / (K_{s,H_2} + S_{H_2}) \right)} \quad (7.5)$$

Onde,

μ é a velocidade específica de crescimento (h^{-1}); u_{max} é a máxima velocidade de crescimento celular (h^{-1}); $K_{s,CO}$ e K_{s,H_2} são as constantes de Monod para CO e H_2 (atm); S_i é a concentração de substrato (atm; mg/L); S_m representa a máxima concentração de inibição de CO (atm; mg/L), onde não existe crescimento aparente, e n é a constante do modelo de Luong, a qual acontece para a relação entre μ e S .

A velocidade de morte celular considerada para este processo é

$$r_d = kd \cdot X \quad (7.6)$$

Onde, kd representa a constante de morte celular (h^{-1}) e X representa a concentração celular (mg/L).

As Equações 7.7 e 7.8 representam o consumo de substrato.

$$r_{CO} = (Y_{X/CO}) \cdot r_x \quad (7.7)$$

$$r_{H_2} = (Y_{X/H_2}) \cdot r_x \quad (7.8)$$

As Equações 7.9 e 7.10 representam a produção de etanol e ácido acético consideradas neste processo.

$$r_{EtOH} = (Y_{EtOH/X}) \cdot r_x \quad (7.9)$$

$$r_{HAc} = (Y_{HAc/X}) \cdot r_x \quad (7.10)$$

Onde,

$$Y_{EtOH/X} = \frac{Y_{EtOH/S}}{Y_{X/S}}, S : \text{substrato} : CO e H_2 \quad (7.11)$$

$$Y_{HAc/X} = \frac{Y_{HAc/S}}{Y_{X/S}}, S : \text{substrato} : CO e H_2 \quad (7.12)$$

$Y_{EtOH/X}$ e $Y_{HAc/X}$, representam o coeficiente de rendimento dos produtos em relação ao crescimento celular ; $Y_{X/S}$, é o coeficiente de rendimento de biomassa em relação ao consumo de substrato e $Y_{EtOH/S}$ e $Y_{HAc/S}$, representam o coeficiente de rendimento dos produtos em relação ao consumo de substrato.

A Tabela 7.2 apresenta os valores dos parâmetros do modelo proposto por Mohammadi *et al.* [3]. O modelo foi implementado usando sub-rotinas em FORTRAN e estas, inseridas no simulador Aspen PlusTM. Os parâmetros μ_{max} e kd são corrigidos pela pressão.

Tabela 7.2 Parâmetros usados para a solução do modelo

Parâmetro	Valor	Unidade	Referência
μ_{max}	$-0,3069 \cdot P^3 + 0,616 \cdot P^2 - 0,3048 \cdot P + 0,1918$	h^{-1}	[3]
$K_{s,CO}$	0,855	atm	[3]
K_{s,H_2}	0,412	atm	[3]
S_m	0,743	atm	[3]
n	0,465		[3]
$Y_{x/CO}$	0,3	g/g	[6]
Y_{x/H_2}	0,373	g/mol	[4]
Y_{p/H_2}	0,2	mol/mol	[4]
$Y_{p/CO}$	0,156	mol/mol	[4]
kd	$-0,3514 \cdot P^3 - 0,6882 \cdot P^2 + 0,4214 \cdot P - 0,0516$	h^{-1}	[3]
X	400	mg/L	

7.2 Resultados

A partir da simulação realizada utilizando um reator de conversão, foram obtidas concentrações de etanol e ácido acético de 2,29 g/L e 5,52 g/L, respectivamente. A relação de

etanol/ácido acético obtida foi de 0,42 g/g, sendo similar às apresentadas por Phillips *et al.* [9] para as mesmas condições de operação (0,43 g/g etanol/ácido).

Quando as variáveis de operacionais foram manipuladas, já na simulação global integrada da gaseificação e fermentação, foi possível avaliar o comportamento da composição do gás de síntese na concentração de etanol e ácido acético. A Figura 7.2 apresenta a comparação de diferentes relações de ER e SB com as concentrações dos principais produtos da fermentação de gás de síntese. As concentrações do gás para cada ER são apresentadas na Figura 6.6.

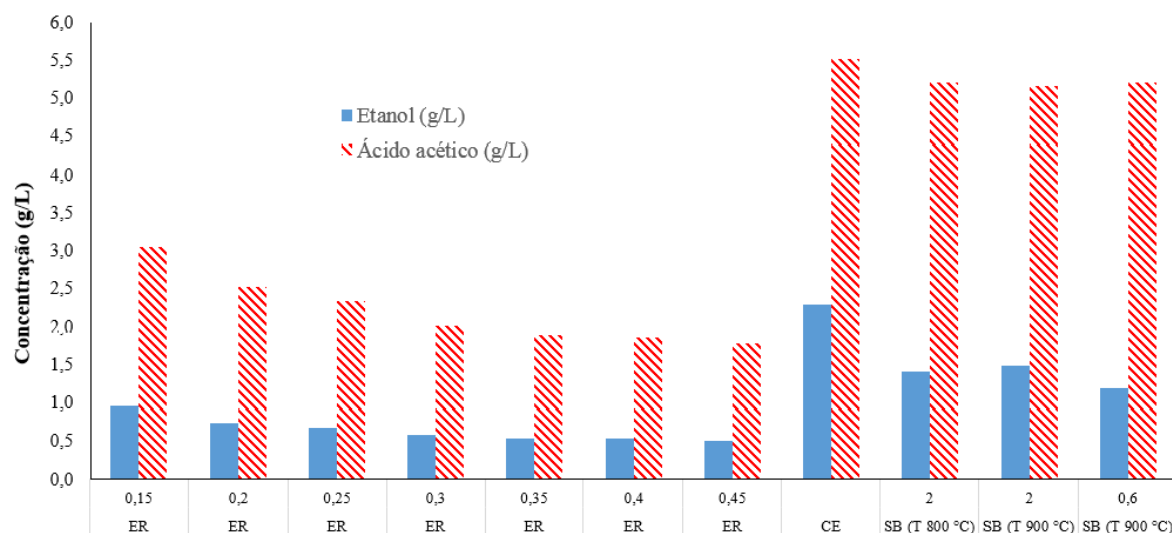


Figura 7.2 Efeito da variação de ER e SB na produção de etanol e ácido acético. CE -Caso de estudo

Da Figura 7.2, podemos observar que na medida que a relação ER (0,15-0,35) aumenta, a concentração de etanol e ácido acético diminui; já na relação ER de 0,35-0,45 as concentrações foram mantidas praticamente constantes. O uso de vapor de água (SB) na gaseificação permitiu obter maiores concentrações de etanol e ácido acético do que as obtidas quando ar foi utilizado como agente gaseificante (ER). Para uma relação de SB de 2 (kg vapor /kg de biomassa) na temperatura de 900 °C (CO: 20 %; CO₂: 23 %; H₂: 44 %; CH₄: 13 %), concentrações de etanol e ácido acético de 1,5 g/L e 5,2 g/L, respectivamente foram obtidas. As maiores concentrações de etanol e ácido acético obtidas, quando usado ar como agente gaseificante, foram de 1,0 g/L e 3,0 g/L, respectivamente, para uma relação de equivalência (ER) de 0,15.

Os resultados apresentados anteriormente foram obtidos a partir da simulação integrada dos processos de gaseificação em leito fluidizado borbulhante (Capítulo 6) e fermentação. Já na

simulação realizada para avaliar o comportamento da fermentação do gás de síntese, onde um reator de conversão foi utilizado, a composição do gás foi definida no início do processo de fermentação. Assim, devido ao alto conteúdo de CO, maiores concentrações de etanol e ácido acético foram obtidas nesta simulação. Estes valores são similares as concentrações obtidas por Skidmore [12], para uma concentração de gases de: CO: 40 %; CO₂: 30 %; H₂: 30%.

Com o intuito de analisar as diferentes composições presentes no gás, como também, fornecer gases sintéticos constituídos de CO, CO₂ e H₂, a composição do gás de síntese na entrada do fermentador foi manipulada usando as mesmas condições operacionais que o caso de estudo. A Figura 7.3 apresenta as diferentes concentrações de etanol e ácido acético obtidas quando variadas de 60 %, 70 %, 80 % e 90 % (v/v) a composição de H₂ e CO e variando a composição de CO₂ (10 %; 5 %, 10% e 0%). O balanço de massa é fechado com o gás que não está em análise (seja o H₂ ou CO).

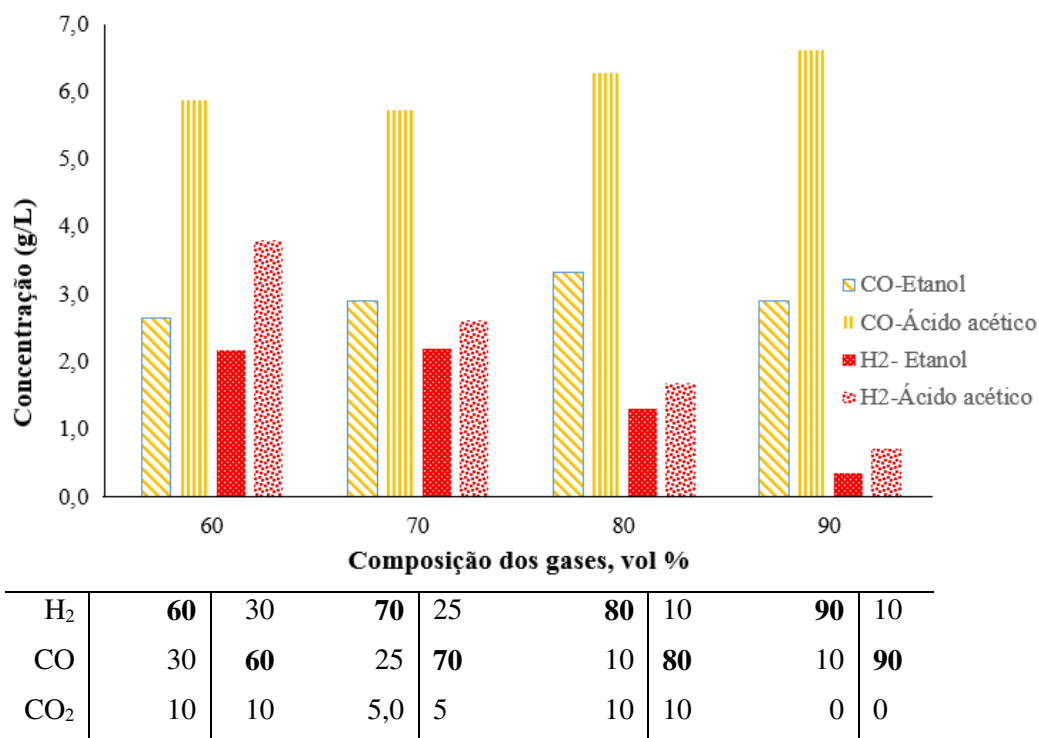


Figura 7.3 Efeito da variação da composição de CO ou H₂ na produção de etanol e ácido acético. CO₂ (10 %; 5 %, 10% e 0%)

Quando um gás com uma concentração volumétrica de 90 % (v/v) de CO (10 % H₂ e 0 % CO₂) foi fermentado, concentrações significativamente mais altas foram obtidas do que quando um gás com 90 % (v/v) de H₂ (10 % CO e 0 % CO₂) foi utilizado, sendo encontradas 1,59 g/L a mais

de etanol e 4,91 g/L a mais de ácido acético. A composição de 60 % de H_2 (10 % de CO_2 e 30% de CO) apresentou uma relação etanol/ácido acético de 0,57 (g etanol/g ácido acético), enquanto que para a composição de 60 % CO (10 % de CO_2 e 30 % de H_2), a relação obtida foi de 0,45 (g etanol/g ácido acético). A maior relação etanol/ácido acético foi obtida quando um gás com uma composição volumétrica de 70 % de H_2 , 5 % de CO_2 e 25 % de CO foi utilizada na fermentação. A relação de etanol/ácido acético obtida foi de 0,84 (g etanol/g ácido acético). As maiores concentrações de etanol e ácido acético foram obtidas na composição volumétrica de 80 % de CO, 10 % de CO_2 e 10 % de H_2 , as quais foram 3,32 g/L e 6,26 g/L, respectivamente.

7.2.1 Modelo cinético para a fermentação do gás de síntese

Com base nos modelos e parâmetros cinéticos anteriormente mencionados, uma sub-rotina escrita em linguagem FORTRAN foi inserida no simulador comercial Aspen PlusTM, para representar, de forma real, o comportamento da fermentação.

A Figura 7.4 apresenta os perfis de concentração de etanol e ácido acético obtidos ao longo do tempo com o modelo cinético aplicado.

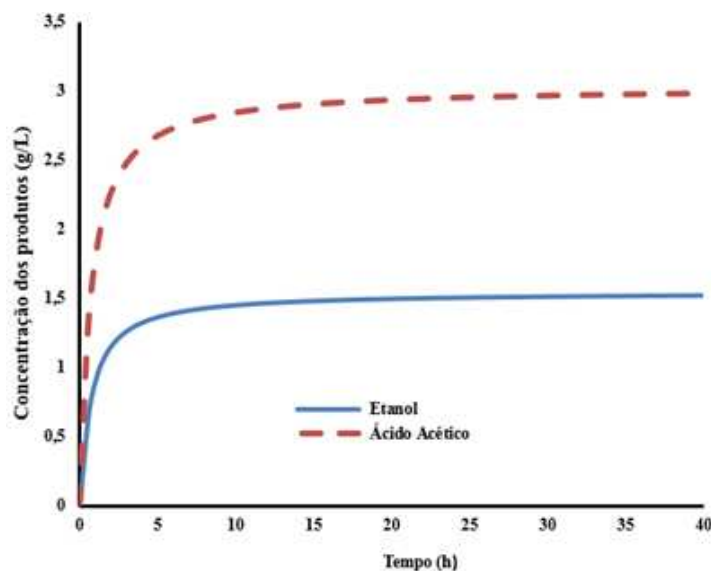


Figura 7.4 Produção de etanol e ácido acético com uma composição de gás de síntese de 10 % CO_2 , 20 % H_2 , 55 % CO e 15 % AR ($P = 1$ atm)

Com uma porcentagem volumétrica de 20 % de H_2 , 55 % de CO e 10 % de CO_2 e uma concentração de células na alimentação (X_{in}) de 45mg/L, foi obtida uma concentração de etanol

de 1,4 g/L e de ácido acético de 3,0 g/L (Figura 7.4). Os dados encontrados são similares ao reportados por Phillips *et al.* [9] (1,4 g/L de etanol e 3,5 g/L de ácido acético).

Variações na pressão do gás de síntese foram realizadas com o intuito de observar a sua influência sobre a produtividade de etanol e ácido acético. As Figuras 7.5 e 7.6, apresentam os resultados obtidos quando a pressão do gás de síntese é variada.

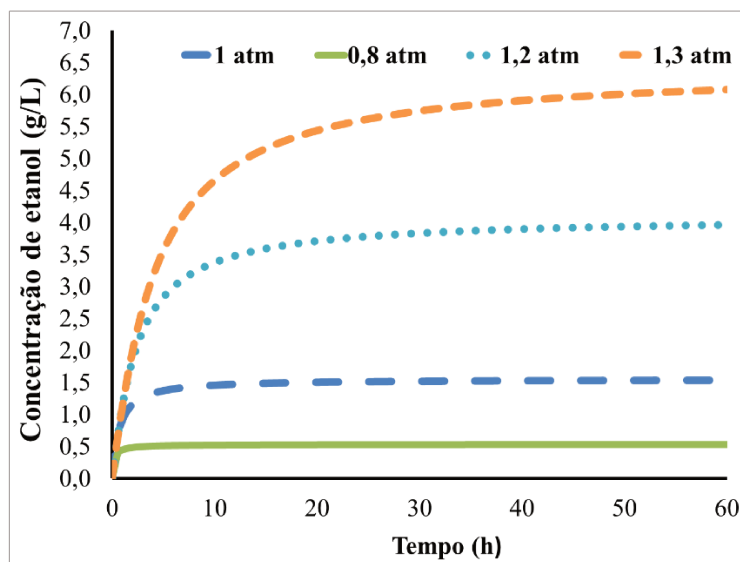


Figura 7.5 Variação da concentração de etanol com a pressão

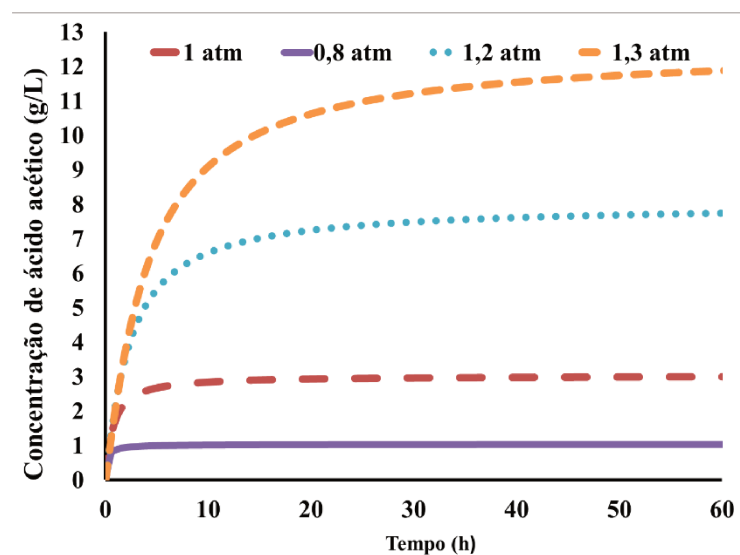


Figura 7.6 Variação da concentração de ácido acético com a pressão

Como mostrado nas Figura 7.5 e 7.6, um aumento de pressão altera significativamente a produção de etanol e ácido acético. Maiores concentrações dos produtos de interesse foram obtidos

na medida que a pressão do gás de síntese aumenta. A máxima concentração obtida, dentro da faixa de estudo, foi de 6 g /L de etanol e 12 g/L de ácido acético à pressão de 1,3 atm.

7.3 Conclusões

A simulação híbrida da gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar e posterior fermentação (reatores de conversão), foi simulada usando o simulador comercial Aspen PlusTM. Modelos matemáticos para representar a cinética da fermentação do gás de síntese foram implementadas no simulador Aspen PlusTM mediante o uso de sub-rotinas escritas em linguagem de programação FORTRAN.

As simulações em Aspen PlusTM são baseadas em seis reações que basicamente, ocorrem durante a fermentação do gás de síntese, as quais são conversão de H₂/CO₂ a etanol e ácido acético, conversão de CO a etanol e ácido acético e crescimento celular, usando como substratos CO e H₂/CO₂. As composições dos principais substratos (CO e H₂) foram variadas a fim de avaliar suas influências sobre a produção de etanol e ácido acético.

O *Clostridium ljungdahli* é capaz de produzir quantidades mensuráveis de etanol e quantidades significativas de ácido acético por meio da fermentação do gás de síntese.

Comparando a aplicação de agentes gaseificantes como ar e vapor de água, foi possível concluir que o uso de vapor de água proporciona maiores concentrações, tanto de etanol quanto de ácido acético.

A partir de modelos cinéticos e dados disponíveis na literatura foi possível simular um processo de fermentação de gás de síntese mais próximo do processo real e também, avaliar a influência da pressão sobre a concentração final de produto.

7.4 Referências Bibliográficas

1. TRACY, B. P., JONES, S. W., FAST, A. G., INDURTHI, D. C. PAPOUTSAKIS, E. T. Clostridia: the importance of their exceptional substrate and metabolite diversity for biofuel and biorefinery applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 23, n. 3, p. 364-381, 2012.
2. FAST, A. G. PAPOUTSAKIS, E. T. Stoichiometric and energetic analyses of non-photosynthetic CO₂-fixation pathways to support synthetic biology strategies for production of fuels and chemicals. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 380-395, 2012.

3. MOHAMMADI, M., MOHAMED, A. R., NAJAFPOUR, G. D., YOUNESI, H., UZIR, M. H. Kinetic Studies on Fermentative Production of Biofuel from Synthesis Gas Using *Clostridium ljungdahlii*. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 8, 2014.
4. PHILLIPS, J., CLAUSEN, E., GADDY, J. Synthesis gas as substrate for the biological production of fuels and chemicals. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 45-46, n. 1, p. 145-157, 1994.
5. R.J., W. V, P., Development of an Aspen Plus physical properties database for biofuels components. 1996, National Renewable Energy Laboratory (NREL): Golden, CO, USA.
6. YOUNESI, H., NAJAFPOUR, G., MOHAMED, A. R. Ethanol and acetate production from synthesis gas via fermentation processes using anaerobic bacterium, *Clostridium ljungdahlii*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 27, n. 2, p. 110-119, 2005.
7. LEE, P.-H. **Syngas fermentation to ethanol using innovative hollow fiber membrane**. 2010. (Doctorate). Iowa State University, Ames, Iowa.
8. YOUNESI, H., NAJAFPOUR, G., MOHAMED, A. R. Liquid Fuel Production from Synthesis Gas via Fermentation Process in a Continuous Tank Bioreactor (CSTBR) Using *Clostridium ljungdahlii*. **Iranian Journal of Biotechnology**, v. 4, n. 1, p. 45-53, 2006.
9. PHILLIPS, J., KLASSON, K. T., CLAUSEN, E., GADDY, E. Biological production of ethanol from coal synthesis gas. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 39-40, n. 1, p. 559-571, 1993.
10. MONOD, J. The growth of bacterial cultures. **Annual Review of Microbiology**, v. 3, p. 371-394, 1949.
11. LUONG, J. H. T. Generalization of monod kinetics for analysis of growth data with substrate inhibition. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 29, n. 2, p. 242-248, 1987.
12. SKIDMORE, B. E. **Syngas fermentation: quantification of assay techniques, reaction kinetics, and pressure dependencies of the *Clostridium* p11 hydrogenase**. 2010. (Master). Department of Chemical Engineering, Brigham Young University

Capítulo 8. Conclusões

Diversos problemas são encontrados, normalmente, no momento de simular algum processo termoquímico, principalmente porque não se dispõe de todas as informações necessárias para caracterizar a biomassa, devido ao alto custo que muitas vezes as análises requerem. Para isso, neste trabalho foram desenvolvidas diferentes correlações, baseadas na disposição da caracterização elementar e imediata, para determinar o poder calorífico superior da biomassa. Para o estudo do processo de gaseificação da biomassa é fundamental entender o comportamento da pirólise, pois esta é a etapa inicial da decomposição da biomassa no processo, razão pela qual neste trabalho foi dada tanta importância a esta etapa. A pirólise permite analisar diferentes comportamentos que possam surgir no processo, uma vez que os produtos gerados são os reagentes a serem gaseificados.

Foram geradas correlações baseadas nos rendimentos dos componentes produzidos na pirólise como carvão, alcatrão e gases, assim como identificados os componentes presentes em maior quantidade nesta mistura de gases. A composição elementar e imediata do carvão e a composição elementar do alcatrão, também foram determinadas.

Comparações entre o processo de pirólise utilizando reatores de leito fixo e fluidizado foram realizadas, encontrando maiores quantidades de gases nos reatores operados com leito fluidizado, assim como, alcatrão com menor teor de oxigênio.

Foram apresentadas e simuladas as reações que representam a pirólise da biomassa, com base no seus principais componentes tais como, celulose, hemicelulose, lignina e extrativos (análise composicional).

Foram identificados os diferentes componentes presentes no alcatrão, comprovando que a baixas temperaturas as maiores proporções são de levoglucosano e a altas temperaturas o principal componente formado é o tolueno.

Todas as informações determinadas durante a etapa da pirólise foram essenciais para concluir o desenvolvimento da etapa da gaseificação. A partir do estudo realizado foi possível obter uma melhor caracterização da mistura de alcatrão e de carvão, não sendo, portanto, necessário a

utilização de apenas um componente modelo na simulação, possibilitando assim, uma reprodução mais realística do processo.

Inicialmente, a o desenvolvimento dos dois tipos de simulações para representar a decomposição, seja por análise elementar-imediata ou por análise composicional, foi realizado com a intenção de proporcionar e facilitar o uso das duas caracterizações para quem dispõe de uma ou outra caracterização. No entanto, a partir dos dados e com os resultados obtidos foi possível concluir que, a simulação com análise composicional da biomassa proporciona, de forma geral, uma situação mais real do comportamento da pirólise, quando comparada com a análise elementar e imediata, pois detalha passo a passo cada uma das decomposições que a biomassa pode chegar. Comparando os resultados das caracterizações elementar-imediata para o alcatrão, maiores quantidades de carbono foram obtidas na simulação apresentada no Capítulo 4 (elementar-imediata), no entanto a caracterização do alcatrão do Capítulo 5 (composicional) distribuí essa perda no carbono com a análise de outros elementos como S e N. Para a caracterização do carvão, diferenças foram observadas nas duas simulações, mas quando comparados com os dados experimentais os resultados foram próximos. Os rendimentos de carvão, alcatrão e gases, assim como a distribuição dos gases para as duas simulações apresentaram boa concordância, demonstrando que as duas simulações podem representar este tipo de decomposição, sendo necessário apenas dispor de uma das caracterizações.

Três tipos de reatores para a gaseificação foram simulados: um reator de leito fixo (LF), um reator de leito fluidizado borbulhante (LFB) e um reator de leito fluidizado circulante (LFC). As diferentes configurações usaram correlações empíricas para representar a pirólise. Já, para representar o processo global de gaseificação e a decomposição da biomassa, a cinética química de cada etapa do processo foi usada para os reatores de leito fixo e fluidizado borbulhante, enquanto que para descrever o comportamento de reatores de leito fluidizado circulante, a minimização da energia livre de Gibbs foi utilizada.

Variações nos principais parâmetros de operação tais como relação de equivalência, relação vapor-biomassa, temperatura de gaseificação e temperatura de pré-aquecimento do ar foram realizadas para os três tipos de gaseificadores. Foi constatado que estes parâmetros alteram significativamente a composição do gás de síntese. Foram encontrados valores de H_2 na faixa de 45-65 % (v/v) quando usado vapor de água nos gaseificadores estudados. Valores próximos a 20

% de CO, 12 % de H₂, 12 % de CO₂, 1 % de CH₄ e 55 % de N₂ foram encontrados nas simulações para uma relação de ER de 0,4 e temperatura de gases de 825 °C em um reator de LFC. Quando usado um reator de LFB, para uma relação de ER de 0,4 e aplicando craqueamento catalítico na saída do gaseificador, foram encontradas composições de gás de síntese de 15 % de CO, 8 % de H₂, 14 % de CO₂, 2,5 % de CH₄ e 60,5 % de N₂ para uma temperatura de gases na zona de leito de 775 °C e uma temperatura na saída do reator de 560,25 °C. Para um reator de LF usando como agente gaseificante ar e vapor de água (SB = 1,5 e ER = 0,26), composições de gás de síntese de 17 % de CO, 47 % de H₂, 17 % e de CO₂ foram encontradas. O poder calorífico do gás de síntese é afetado pela variação da temperatura de gaseificação. Para um ER de 0,4 e uma temperatura de gaseificação de 825 °C em um reator de LFC foi encontrado um poder calorífico dos gases de 3,9 MJ/Nm³.

Como estudo preliminar da fermentação do gás de síntese, foi possível determinar que para obter maiores concentrações, tanto de etanol como de ácido acético altas composições de H₂ e CO favorecem a produção. Assim, nessas condições, usar vapor de água durante a gaseificação ajuda a obter altas composições dos dois substratos de interesse. Foi verificado que alterar a pressão dos gases após a limpeza dos mesmos, favorece o processo de fermentação, uma vez que altas concentrações de etanol e ácido acético foram obtidas com o aumento da pressão do processo.

O simulador comercial Aspen PlusTM mostrou-se adequado para estudar e representar o processo integrado de gaseificação e fermentação. Diferentes simulações foram construídas em sua plataforma permitindo a realização de análises de sensibilidade, inserção de modelos, que não estão disponíveis na base de dados do simulador, para representar a caracterização da biomassa, assim como, a possibilidade de interação com linguagens de programação como Fortran, permitindo usar modelos da literatura para representar processos que ainda não estão disponíveis no simulador.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões de trabalhos futuros, tem-se:

- Simular o processo de decomposição da biomassa usando análise composicional considerando diferentes biomassas lignocelulósicas.
- Desenvolvimento de simulações de gaseificadores de leito fluidizado considerando a formação das duas fases, emulsão e bolha, e assim avaliar o comportamento dentro do gaseificador.
- Simular um processo integrado de gaseificação, fermentação e recuperação de etanol e ácido acético.
- Simular o processo de fermentação do gás de síntese usando reciclo de células.
- Otimização do processo integrado de gaseificação e fermentação. Realizar simulações da fermentação de gás de síntese a partir de outros microrganismos como *Clostridium autoethanogenum* e *Clostridium carboxidivorans* visando a obtenção de outros produtos importantes para a indústria como butanol, além de etanol e ácido acético.
- Avaliação econômica da produção de etanol e ácido acético a partir da fermentação do gás de síntese, fazendo uso das simulações realizadas e considerando os custos da matéria-prima, equipamentos, utilidades, dentre outros.
- Realizar uma análise energética do processo integrado de gaseificação e fermentação do gás de síntese.
- Realizar uma análise técnica-econômica e ambiental, que permita comparar esta rota com as rotas enzimáticas e químicas da hidrólise.

Apêndices

APÊNDICE A

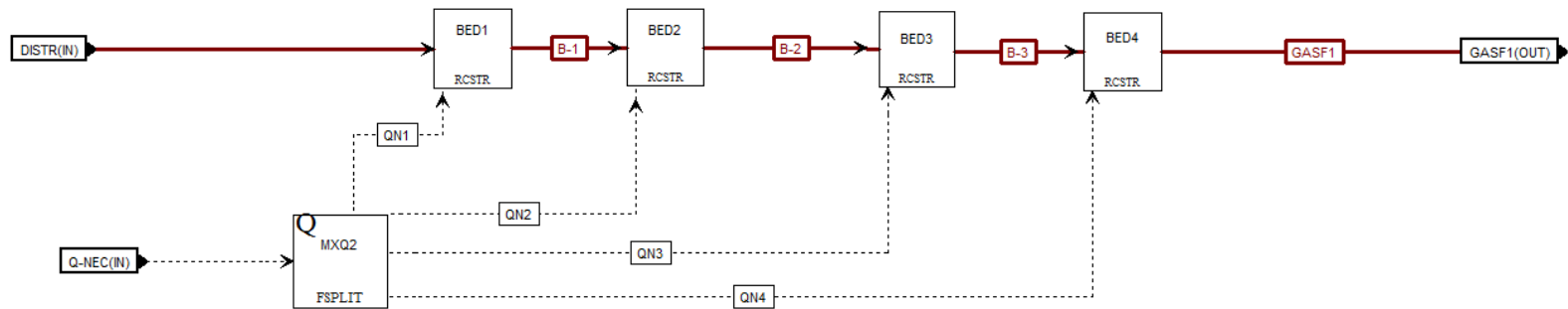


Figura A. 1. Hierarquia da zona de leito (BED) para o reator de leito fluidizado borbulhante (LFB)

BED1, BED2, BED3 e BED4 são reatores CSTR e representam a divisão da hierarquia BED da Figura 6.2 com igual volume. QN1, QN2, QN3 e QN4 representam o calor perdido no processo.

APÊNDICE B

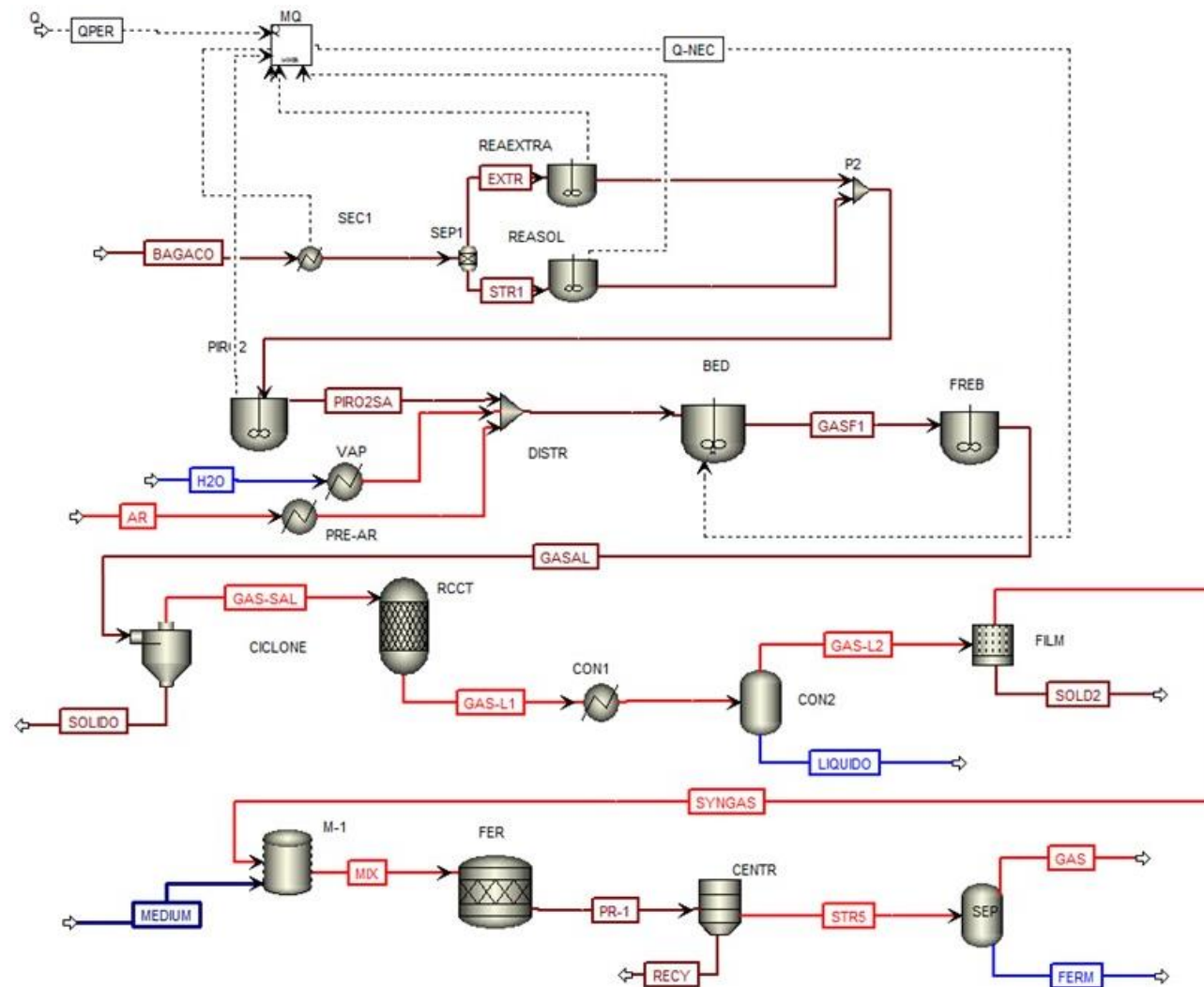


Figura B. 1. Fluxograma do processo híbrido gaseificação-fermentação

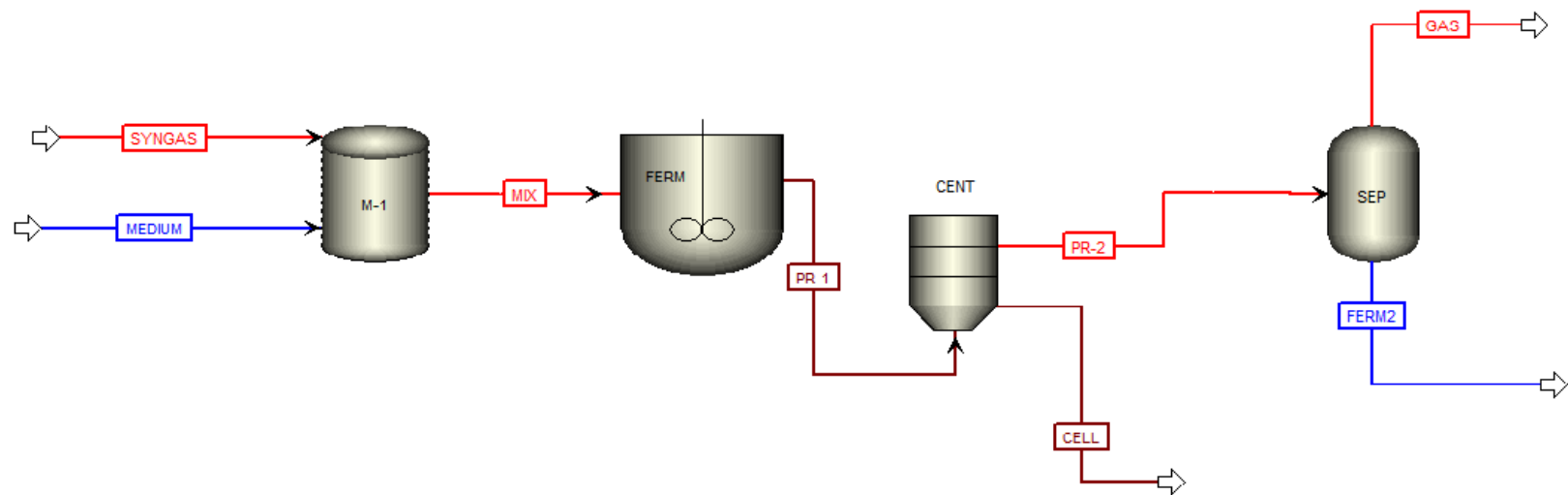


Figura B. 2. Fluxograma usado para representar a fermentação do gás de síntese usando cinética química

ANEXOS

Anexo A

Dentro das várias possibilidades que o simulador Aspen Plus™ oferece para simular processos, este também permite usar linguagens de programação para criar modelos personalizados.

Nesta tese de Doutorado os métodos aplicados durante a simulação foram escritos em linguagem de programação FORTRAN, mediante blocos de Cálculo e sub-rotinas.

A seguir são descritas as diferentes etapas que devem ser seguidas para aplicar este processo dentro do simulador.

Blocos de Cálculo em FORTRAN

Passos para criar blocos de cálculo em FORTRAN:

1. Desde o menu em Aspen Plus dar click em *Data*, e selecione *Flowsheeting Options* e seguidamente *Calculator*.
2. Selecione, em *object manager* um novo calculo.
3. Na caixa de diálogo *Create New ID*, ingresse um nome e click em OK.
4. Na folha de *Calculate*, selecione FORTRAN.

Sub-rotinas em FORTRAN

As etapas necessárias para enlaçar uma sub-rotina FORTRAN no simulador de processos Aspen Plus™ são as seguintes:

1. Guardar o arquivo FORTRAN como *biologic.f* (exemplo).
2. Para compilar a sub-rotina em FORTRAN, abrir a janela *Aspen Plus Simulation Engine* (Desde o menu *Inicio* dar click em Programas | *AspenTech* | *Process Modelling V7.3* | *Aspen Plus* | *Aspen Plus Simulation Engine*).
3. Usar o comando *cd* no DOS para definir no diretório a localização do *biologic*.
4. Digitar *aspcomp biologic.f* para compilar a sub-rotina.
5. Usar um editor de texto para criar um arquivo de texto chamado de *bio_list_objs.opt* e digitar o caminho completo para *biologic.obj*. Salvar o arquivo e sair do editor de texto.

6. Para criar a ***biblioteca dinâmica de enlace***, na janela DOS de *Aspen Plus Simulation Engine*, digitar *asplink [dlopt bio_list_objs.opt] biofe*. O arquivo *biofe.dll* é criado. Este é uma biblioteca dinâmica *de enlace* de FORTRAN.
7. Criar um arquivo no editor de texto chamado *biofe_loc_dll.opt* e digitar o caminho completo para *biofe.dll*. Salvar o arquivo de texto e sair do editor de texto.
8. Uma cópia do *biofe_loc_dll.opt* é anexada no diretório de trabalho das diferentes simulações em *Aspen PlusTM*.
9. Para ***executar a sub-rotina*** uma vez no arquivo de simulação ir para *Run | Reinitialize* e limpar a simulação de dados de corridas anteriores.
10. Ir para *Reactions|New|User|Subroutine* e digitar *biologic* em *Name* para que *Aspen PlusTM* reconheça a sub-rotina. Inserir a estequiometria das reações a serem usadas.
11. Desde o menu de *Aspen Plus*, selecionar *Run | Settings*. No campo *Linker Options* na digitar o diretório até *biofe_loc_dll.opt*.
12. Dar click em *OK* e executar a simulação.