



JAIVER EFREN JAIMES FIGUEROA

**PROCESSOS TERMOQUÍMICOS PARA PROCESSAMENTO DE BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR: PIRÓLISE EM LEITO FIXO
E GASEIFICAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO**

CAMPINAS

2015



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

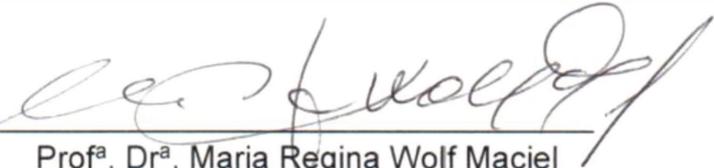
JAIVER EFREN JAIMES FIGUEROA

**PROCESSOS TERMOQUÍMICOS PARA PROCESSAMENTO DE BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR: PIRÓLISE EM LEITO FIXO
E GASEIFICAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. MARIA REGINA WOLF MACIEL

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR JAIVER EFREN JAIMES FIGUEROA E APROVADA PELA BANCA EXAMINADORA EM 04 DE MAIO DE 2015.



Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel

CAMPINAS

2015

iii

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

J199p Jaimes Figueroa, Jaiver Efren, 1986-
Processos termoquímicos para processamento de bagaço de cana-de-açúcar :
pirólise em leito fixo e gaseificação em leito fluidizado / Jaiver Efren Jaimes
Figueroa. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

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

1. Termoquímica. 2. Pirólise. 3. Gaseificação. 4. Cana-de-açúcar. 5. Biomassa.
I. Maciel, Maria Regina Wolf, 1955-. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Thermochemical routes for sugarcane bagasse processing : fixed bed
pyrolysis and fluidized bed gasification

Palavras-chave em inglês:

Thermochemical

Pyrolysis

Gasification

Sugarcane bagasse

Biomass

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora:

Maria Regina Wolf Maciel [Orientador]

Betânia Hoss Lunelli

Jefferson Ferreira Pinto

Adriano Pinto Mariano

Viktor Oswaldo Cárdenas Concha

Data de defesa: 04-05-2015

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

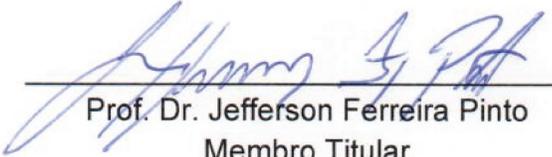
Tese de Doutorado defendida por Jaiver Efren Jaimes Figueroa e aprovada em 04 de maio de 2015 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.ª. Dr.ª. Maria Regina Wolf Maciel
Orientadora



Dr.ª. Betânia Hoss Lunelli
Membro Titular



Prof. Dr. Jefferson Ferreira Pinto
Membro Titular



Prof. Dr. Adriano Pinto Mariano
Membro Titular



Prof. Dr. Viktor Oswaldo Cárdenas Concha
Membro Titular

RESUMO

Os processos termoquímicos permitem a conversão da biomassa em outros produtos de maior interesse e valor agregado. Dentre os processos termoquímicos destacam-se a pirólise e a gaseificação, sendo o alcatrão e gases, os principais produtos resultantes. Estes produtos possuem um grande potencial como intermediários químicos, combustíveis, lubrificantes e energia, tornando os processos termoquímicos muito atrativos. Este trabalho teve como objetivo avaliar experimentalmente dois processos termoquímicos: pirólise e gaseificação, usando bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima. Foram avaliados dois tipos de reatores: leito fixo e leito fluidizado. Inicialmente, foi realizada uma revisão bibliográfica para a obtenção das propriedades físico-químicas da matéria-prima, valores típicos sobre dimensionamento de reatores, cinéticas de reação e características dos produtos obtidos pela via termoquímica, com a finalidade de estudar o comportamento fluidodinâmico do sistema. Posteriormente, foi realizada uma simulação no *software* comercial ANSYS-FLUENT V12™, obtendo-se pequenos desvios entre os valores preditos e os encontrados na literatura, o que gerou uma ferramenta computacional com potencial para avaliação dos processos termoquímicos utilizando material lignocelulósico. Após o estudo computacional, foram realizados dois estudos experimentais: um do processo de pirólise e outro de gaseificação. Os estudos experimentais foram realizados usando dois tipos de reatores com características diferentes, quando comparados aos reatores encontrados na literatura. A pirólise lenta a altas temperaturas do bagaço foi desenvolvida em reator de leito fixo em batelada, contendo uma mistura de bagaço e alumina/sílica (carga máxima de bagaço 4 g). Foram testadas várias temperaturas, superiores a 500 °C, e encontrado que um aumento nesta variável significou em um aumento da quantidade de gases e diminuição de carvão produzido. O alcatrão obtido foi independente da temperatura (20 % mássico). Utilizando o mesmo reator, foi realizada uma reação de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar a 900 °C e relação mássica vapor/bagaço igual a 2,0, obtendo-se maior rendimento de gases e menor de carvão. Além disso, o gás produzido continha porcentagem maior de hidrogênio quando comparado ao gás obtido por pirólise empregando a mesma temperatura. A gaseificação do bagaço foi realizada em um reator de leito fluidizado (elaborado e desenvolvido pelo grupo de pesquisa LOPCA/BIOEN/FEQ/UNICAMP para esta tese). Este reator foi instalado, testado e colocado em funcionamento com uma vazão de bagaço de até 3 kg/h. As reações foram feitas usando diferentes relações ER (razão mássica entre as relações (ar/bagaço) e (ar necessário para combustão completa/bagaço)). Cada relação ER testada proporcionava uma temperatura de reação diferente, obtendo-se uma distribuição de produtos com características diferentes entre si. Os produtos da gaseificação foram caracterizados. Valores de ER mais elevados ofereceram maiores temperaturas de reação e, conseqüentemente, maiores rendimentos de gases e porcentagens de H₂ e CO.

ABSTRACT

The thermochemical processes allow the biomass conversion in others products, producing simpler structures, which are more interesting. Two main thermochemical processes are the pyrolysis and gasification, which produce tar and gases. These products have an enormous potential as intermediate chemical compounds, fuels, lubricants and energy, making the thermochemical processes very relevant. In this work, both processes aforementioned were object of experimental study, using sugarcane bagasse as raw material. Two different reactors were analyzed: fixed bed and fluidized bed. A bibliographic research was made as a starting point, collecting enough information about the properties of the raw material, typical dimensions of the reactors, reaction kinetics and characteristics of the products. In order to study the fluid-dynamic behavior of the system some simulations were performed, using the ANSYS-FLUENT V12TM software. The simulation results presented small deviation compared to the experimental results reported on the literature, which indicates that the simulated system is a powerful tool to validate thermochemical processes that involve lignocellulosic materials. Subsequently, two experimental studies were developed: one for pyrolysis and other for gasification. For each process mentioned before, we used two types of reactors that differ from the reactors found on the literature. Bagasse pyrolysis was made on a fixed bed batch reactor, using a mixture of bagasse and alumina-silica (the bagasse does not exceed 4 grams). Different temperatures above 500 °C were used, showing that the quantity of obtained gases were proportional to the temperature, while the quantity of carbon was inversely proportional. On the other hand, the tar produced in the reaction does not depend on the temperature (20 % mass). The same reactor was used to do the gasification of sugarcane bagasse at 900 °C and a steam/bagasse mass ratio of 2.0, obtaining a bigger production of gas and smaller production of carbon. Additionally, the obtained gas contains a bigger proportion of hydrogen than the gas produced with pyrolysis, using the same temperature. Finally, other gasification were performed, using a fluidized bed reactor acquired by the LOPCA/BIOEN/FEQ/UNICAMP research group, which produces a bagasse output up to 3 kg/h. All reactions were made using different ER relations (air/bagasse mass ratio). Each ER relation produced a different reaction temperature, obtaining a product distribution with different characteristics between them. The products obtained were characterized. The higher ER values offered bigger temperatures of reaction and consequently, higher yield of gas and percentages of H₂ and CO proportions.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.2 ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	4
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 A ROTA TERMOQUÍMICA.....	7
2.2 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE BIOMASSA.....	10
2.3 PIRÓLISE.....	10
2.3.1 <i>Pirólise de biomassa</i>	11
2.3.2 <i>Mecanismo de reação</i>	13
2.4 GASEIFICAÇÃO	14
2.4.1 <i>Gaseificação de biomassa</i>	16
2.5 SISTEMA DE GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA	18
2.5.1 <i>Gaseificadores</i>	19
2.6 CONCLUSÃO.....	25
CAPÍTULO 3. BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE: SIMULAÇÃO 3D DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO.....	27
3.1 INTRODUÇÃO	27
3.2 METODOLOGIA.....	29
3.2.1 <i>Simulação do Gaseificador</i>	29
3.2.2 <i>Modelo cinético</i>	30
3.2.3 <i>Modelo fluidodinâmico</i>	33
3.2.4 <i>Dados de entrada da simulação</i>	36
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
3.3.1 <i>Validação da simulação</i>	37
3.3.2 <i>Casos de estudo</i>	38
3.4 CONCLUSÃO.....	40
CAPÍTULO 4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	43
4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS ENVOLVIDOS NA CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR....	43
4.1.1 <i>Biomassa</i>	43
4.1.2 <i>Reagentes</i>	43
4.1.3 <i>Equipamentos</i>	44
4.2 METODOLOGIA.....	45
4.2.1 <i>Preparação da matéria-prima</i>	45
4.2.2 <i>Análise granulométrica</i>	45
4.2.3 <i>Análise imediata</i>	47
4.2.4 <i>Análise elementar</i>	49
4.2.5 <i>Poder calorífico</i>	49
4.2.6 <i>Quantificação de extrativos</i>	50
4.2.7 <i>Determinação de lignina insolúvel, solúvel e celulose e hemicelulose</i>	50
4.2.8 <i>Composição química das cinzas do bagaço</i>	54
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.3.1 <i>Granulometria</i>	54
4.3.2 <i>Análise imediata</i>	57
4.3.3 <i>Análise elementar e poder calorífico</i>	58
4.3.4 <i>Análise composicional</i>	60
4.4 CONCLUSÃO.....	61

CAPÍTULO 5. ESTUDO DO PROCESSAMENTO TERMOQUÍMICO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR: PIRÓLISE E GASEIFICAÇÃO COM VAPOR EM REATOR DE LEITO FIXO	63
5.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
5.1.1 <i>Matéria-prima, caracterização termoquímica e reagentes</i>	63
5.1.2 <i>Equipamentos e condições operacionais</i>	63
5.1.3 <i>Método de quantificação qualitativa e quantitativa dos produtos</i>	66
5.1.4 <i>Pirólise de bagaço de cana-de-açúcar em reator de leito fixo</i>	67
5.1.5 <i>Gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em reator de leito fixo usando vapor</i>	69
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.2.1 <i>Distribuição mássica dos produtos de pirólise</i>	70
5.2.2 <i>Gaseificação de bagaço a 900 °C usando vapor d'água</i>	76
5.3 CONCLUSÃO.....	78
CAPÍTULO 6. REATOR DE LEITO FLUIDIZADO PARA GASEIFICAÇÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	79
6.1 INTRODUÇÃO	79
6.2 FLUXOGRAMA DA PLANTA DE GASEIFICAÇÃO	79
6.3 PROJETO DA PLANTA DE GASEIFICAÇÃO	82
6.3.1 <i>Sistema de alimentação (SAA)</i>	82
6.3.2 <i>Dimensionamento do reator de gaseificação (LF)</i>	83
6.3.3 <i>Sistema de separação de sólidos, ciclones C1 e C2</i>	86
6.3.4 <i>Reator de reforma a vapor (RFC)</i>	86
6.3.5 <i>Sistema de regeneração do catalisador</i>	87
6.3.6 <i>Combustor catalítico (CC)</i>	87
6.3.7 <i>Sistema de condensação e filtragem</i>	88
6.4 INSTALAÇÃO E START-UP DA PLANTA DE GASEIFICAÇÃO.....	90
6.4.1 <i>Montagem mecânica</i>	90
6.4.2 <i>Serviços de água e eletricidade</i>	90
6.4.3 <i>Monitoramento de vazamentos</i>	91
6.4.4 <i>Resistências elétricas</i>	91
6.4.5 <i>Isolamento térmico</i>	92
6.5 CALIBRAÇÃO DOS SISTEMAS ALIMENTADORES	92
6.5.1 <i>Transportador helicoidal</i>	93
6.5.2 <i>Compressor</i>	93
6.6 COMPORTAMENTO DOS SISTEMAS DE AQUECIMENTO	94
6.7 DETERMINAÇÃO DAS VAZÕES DE ALIMENTAÇÃO DE AR E BAGAÇO NECESSÁRIOS PARA GASEIFICAÇÃO..	98
6.7.1 <i>Determinação da velocidade mínima de fluidização</i>	99
6.7.2 <i>Condições experimentais de bagaço e ar</i>	103
6.8 REAÇÕES DE GASEIFICAÇÃO.....	104
6.9 RESULTADOS E DISCUSSÃO	106
6.9.1 <i>Temperatura de reação e distribuição de produtos</i>	106
6.9.2 <i>Alcatrão produzido durante a gaseificação</i>	108
6.9.3 <i>Gases obtidos durante a gaseificação</i>	110
6.9.4 <i>Carvão obtido durante a gaseificação</i>	111
6.10 CONCLUSÃO.....	112
CAPÍTULO 7. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	113
7.1 CONCLUSÃO.....	113
7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS	115
CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFIA.....	117

Dedicatória

À minha mãe, Glória Stella,

Às minhas irmãs, Meliyor e Daniela,

Ao meu sobrinho, Tomás,

À minha avó, Maria de la Cruz,

*Dedico este trabalho como uma forma de retribuir
minha ausência em todos estes anos.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por iluminar meu caminho e permitir que tenha vivenciado esta maravilhosa aventura chamada Doutorado.

À minha mãe Gloria Stella, seu exemplo de mãe me motiva sempre, nunca conseguirei ser como a senhora, mas estou correndo atrás disso.

À minha irmã Meliyor, aquele ser enviado por Deus para me ajudar, guiar e lembrar que pode parecer difícil, mas que sempre conseguimos.

À minha irmãzinha Daniela, será sempre minha menina, não tenho como compensar a minha falta durante este tempo, mas saiba que tudo isso foi feito por você. Meu motorzinho.

Ao meu primeiro sobrinho, quero ser teu exemplo, guiar seu caminho. Este trabalho é um exemplo que sem importar nosso entorno, conseguir é questão de querer.

Ao meu Tio Fredy, por sempre motivar esta jornada, do início ao fim desta história, sendo um fundamental motivador e um sincero amigo.

À minha avó Maria de la Cruz, por esse enorme amor que me professa, por crer em mim sempre e por ser uma mulher que sabe ensinar toda uma geração o que o trabalho pode conseguir.

Aos meus irmãos brasileiros, Annamaria, Michelle, Tony e Vinícius; evidencia que sem importar o lugar de nascimento, podemos fazer grandes amizades. Muito obrigado por estar aí sempre, motivando, escutando, trabalhando, chorando. Na minha vida sempre terão um lugar de honra.

À Yurany, por ser minha amiga, minha parceira de pesquisa. Muito obrigado por toda sua ajuda. Você conseguiu se transformar em uma pessoa fundamental para o desenvolvimento do meu trabalho, tanto na parte científica como no pessoal. Obrigado por escutar tudo o que tinha a dizer.

Aos meus irmãos Astrid e Guillermo, sempre desde a Colômbia me motivando e ajudando de todas as formas possíveis. Mudaram minha vida e o significado de amizade. Vocês são um exemplo de retidão, além de formar o casal mais harmonioso que já conheci.

À Astrid Cerón, Jairo e Sergio: entramos nesta aventura e sempre me apoiaram, serei eternamente agradecido por tudo o que fizeram e fazem por mim.

À Legión, porque apesar da distância, sempre me fizeram sentir junto de vocês, por compartilhar os seus sonhos e me fazer parte das suas vidas.

Muito obrigado aos professores Maria Regina e Rubens, que me ensinaram o verdadeiro significado de pesquisa e me mostraram o que é transformar a vida das pessoas desde a posição de professor.

À Betânia, por acreditar em mim e me apoiar nas decisões mais difíceis; parte deste doutorado tem sua assinatura.

À todos os integrantes do LPDS/LOPCA por fazer esta viagem mais agradável, demonstrando que as mais brilhantes mentes podem coexistir e fazer trabalhos maravilhosos.

À Termoquip, em especial ao Temistocles, é incrível como em pouco tempo uma pessoa pode brindar tanta sabedoria. Sua empresa fez possível meu título de Doutor.

À Mylene e Edgardo, pilares de pesquisa da rota termoquímica. Foi uma honra ter aprendido e ser avaliado por vocês. Minha defesa foi um êxito graças a todos seus aportes.

Aos doutores Betânia Hoss Lunelli, Jefferson Ferreira Pinto, Adriano Pinto Mariano e Viktor Cardenas Concha pelas valiosas sugestões e contribuições para enriquecer esta Tese de Doutorado.

À FEQ, UNICAMP, FAPESP, CNPQ e ao Brasil, por transformar um engenheiro em um pesquisador científico.

Muito obrigado a todos que em algum canto do mundo lembraram de mim, sua energia positiva chegou e consegui finalizar a minha Tese de Doutorado.

“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo,
qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim”

Francisco Cândido Xavier

“Pesquisa é ver o que todos os outros veem
e pensar o que ninguém pensou”

Albert Szent-Gyorgyi

“Nada na vida é para ser temido. É apenas para ser entendido”

Marie Curie

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma da transformação de cana-de-açúcar.....	1
Figura 2. Fluxograma de desenvolvimento de tese.....	5
Figura 3. Biorrefinaria pela rota termoquímica (Adaptado de CHAOUKI e PATIENCE (2015)).....	9
Figura 4. <i>Syngas</i> como um intermediário químico de compostos químicos.....	9
Figura 5. Gaseificadores de leito móvel: a) Co-corrente; b) Contracorrente; c) Fluxo cruzado (Adaptado de OLOFSSON <i>et al.</i> (2005)).....	20
Figura 6. Processo de gaseificação de biomassa.....	23
Figura 7. Gaseificadores de leito fluidizado: a) borbulhante; b) recirculante.....	24
Figura 8. Gaseificador de leito fluidizado borbulhante.....	30
Figura 9. Composição do gás (base seca) obtido no reator de leito fluidizado borbulhante (simulação CFD).....	39
Figura 10. Perfil de velocidades. a) fase gasosa, b) fase sólida.....	40
Figura 11. Distribuição de massa retida e obtida acumulada do bagaço: a) UCP; b) USJ.....	56
Figura 12. Análise imediata do bagaço de cana-de-açúcar: a) UCP; b) USJ.....	57
Figura 13. Análise elementar para o bagaço de cana-de-açúcar: a) UCP; b) USJ.....	59
Figura 14. Caracterização bioquímica do bagaço de cana-de-açúcar: a) UCP; b) USJ.....	61
Figura 15. Aparato experimental de pirólise e gaseificação em reator de leito fixo (desenvolvida pelo grupo de pesquisa do LOPCA/LDPS).....	65
Figura 16. Porcentagem de gases, alcatrão e carvão utilizando diferentes temperaturas de pirólise em reator de leito fixo.....	71
Figura 17. Conteúdo de água e alcatrão obtidos na pirólise do bagaço.....	73
Figura 18. Porcentagem molar dos gases obtidos por pirólise.....	74
Figura 19. Perfis de composição dos gases de pirólise obtidos a 900 °C.....	75
Figura 20. Distribuição de produtos da gaseificação e análise elementar do carvão. Reações em leito fixo a 900 °C.....	76
Figura 21. Composição dos gases obtidos na gaseificação (T = 900 °C e SB = 2,0)....	77

Figura 22. Fluxograma de processos da planta de gaseificação e reator de reforma. ..	81
Figura 23. Sistema de alimentação de bagaço.....	83
Figura 24. Compactação do bagaço na rosca transportadora devido à umidade superior a 10 %.....	83
Figura 25. Misturador estático de ar.....	84
Figura 26. Reator de leito fluidizado sem resistências e isolamento térmico.....	85
Figura 27. Reator de reforma a vapor sem resistência e isolamento.....	86
Figura 28. Catalisador de níquel após reações de reforma a vapor.....	87
Figura 29. Montagem da planta de gaseificação: ordem cronológica.....	89
Figura 30. Curva de calibração do transportador helicoidal.....	93
Figura 31. Curva de calibração do rotâmetro.....	94
Figura 32. Perfis de temperatura na planta de gaseificação.....	96
Figura 33. Determinação da velocidade mínima de fluidização da areia a 700 °C.....	100
Figura 34. Altura e porosidade do leito fluidizado em função da velocidade superficial do ar.....	102
Figura 35 Vazão mínima de fluidização teórica da areia.....	103
Figura 36. Efeito da relação ER sobre a distribuição de produtos e a temperatura de reação.....	107
Figura 37. Porcentagem das fases presentes no alcatrão produzido.....	109
Figura 38. Porcentagem mássica das frações de carvão coletadas nos diferentes pontos da planta de gaseificação.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Porcentagem molar dos gases produzidos pela gaseificação de biomassa. .	18
Tabela 2. Parâmetros cinéticos utilizados na simulação (JI <i>et al.</i> , 2009).....	31
Tabela 3. Reações do craqueamento térmico do alcatrão (JI <i>et al.</i> , 2009).....	32
Tabela 4. Reações homogêneas e heterogêneas no gaseificador (JI <i>et al.</i> , 2009).	33
Tabela 5. Parâmetros geométricos e condições operacionais da simulação CFD.	36
Tabela 6. Comparação dos dados experimentais com os resultados da simulação CFD.	37
Tabela 7. Reagentes utilizados na caracterização do bagaço.....	44
Tabela 8. Análise granulométrica do bagaço estudado (UCP e USJ).....	55
Tabela 9. Análise imediata do bagaço de cana-de-açúcar (% mássica).....	58
Tabela 10. Análise elementar e poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar.	59
Tabela 11. Coeficientes da fórmula molecular e poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar.	60
Tabela 12. Reagentes utilizados na pirólise e gaseificação no reator de leito fixo.	63
Tabela 13. Condições de operação da pirólise e gaseificação no reator de leito fixo.	66
Tabela 14. Composição dos gases padrão usado na cromatografia gasosa.....	67
Tabela 15. Análise elementar do carvão obtido por pirólise.	72
Tabela 16. Temperaturas em estado estacionário sem reação química a diferentes vazões de ar da planta de gaseificação.	97
Tabela 17. <i>Set point</i> dos sistemas de aquecimento para início da reação de gaseificação usando 40 L/min de ar.....	98
Tabela 18. Valores característicos do leito fluidizado no ponto de mínima fluidização.	101
Tabela 19. Vazão volumétrica [L/min] requeridos para diferentes combinações de alimentação de bagaço e relação ER.....	105
Tabela 20. Condições experimentais das reações de gaseificação.....	106
Tabela 21. Variáveis de avaliação de desempenho da gaseificação.....	108
Tabela 22. Porcentagem de água na fase aquosa do alcatrão.....	109
Tabela 23. Composição dos gases obtidos por gaseificação.	110

NOMENCLATURA

T	Temperatura
P	Pressão

Sobrescritos e Subscritos

<i>exp</i>	Valor experimental
<i>sim</i>	Valor simulado
<i>i</i>	Componente <i>i</i>

Abreviaturas

3D	3 dimensões
UCP	Bagaço UCP
USJ	Bagaço USJ
CFD	Computational Fluid Dynamics
CG	Cromatógrafo de gases ou cromatografia gasosa
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia de raios X
fSchott	Frasco Schott
HMF	Hidroximetilfurfural
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
<i>Syngas</i>	Gás de síntese
TGA	Análise termogravimétrica
UV - Visível	Ultravioleta-Visível

Siglas

ASTM	American Society for Testing and Materials
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LDPS	Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação
LOPCA	Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado
NREL	National Renewable Energy Laboratory
USP	Universidade de São Paulo
CTBE	Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol
POP	Procedimentos Operacionais Padrão
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, fato que o coloca como um dos principais produtores e exportadores mundiais de açúcar e pioneiro na produção de bioetanol como combustível (BRITO CRUZ *et al.*, 2014). Porém, além destes produtos, obtém-se um subproduto em grande quantidade: o bagaço de cana-de-açúcar; extraído a partir do caldo de cana-de-açúcar (Figura 1).

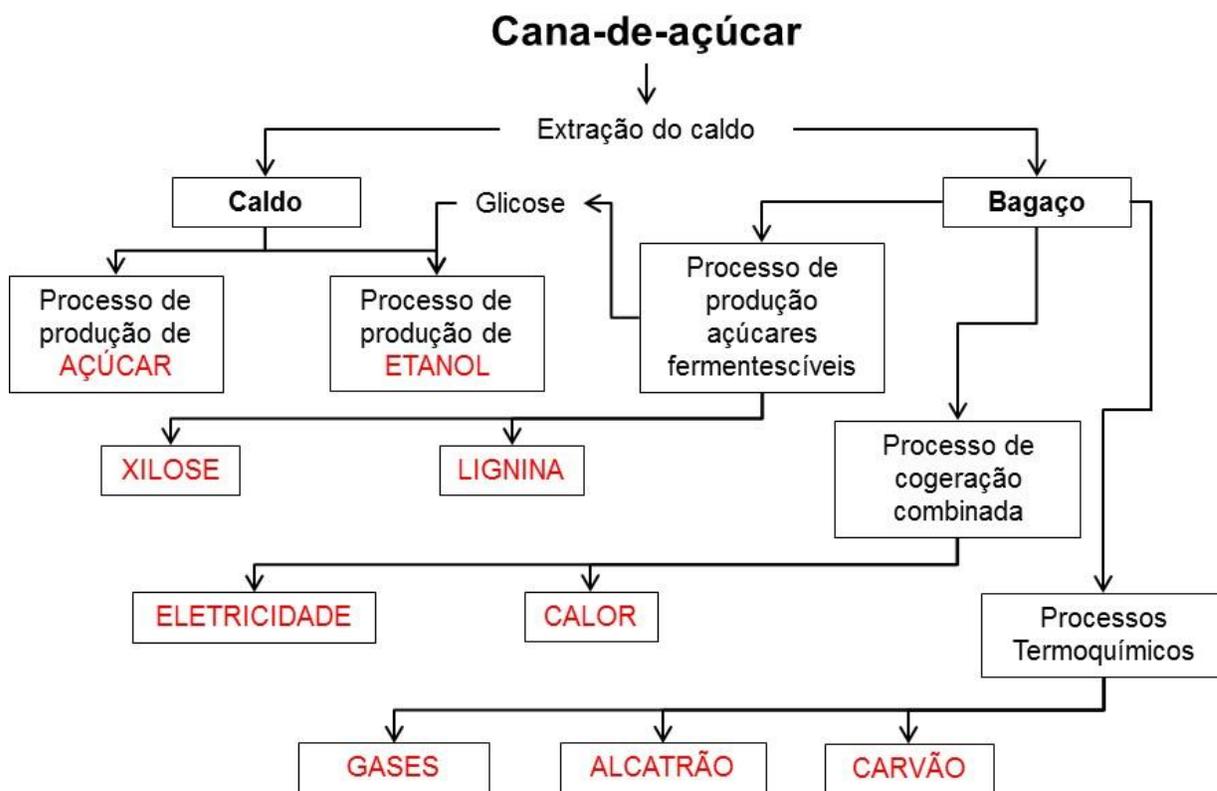


Figura 1. Fluxograma da transformação de cana-de-açúcar.

Atualmente, o bagaço é empregado como fonte de energia (térmica, mecânica e elétrica) no processo de cogeração (DIAS *et al.*, 2013a). Porém, no processo de cogeração não é empregado todo o bagaço de cana-de-açúcar produzido, fazendo com que o restante fique estocado nas próprias usinas, concorrendo por espaço e contaminando o meio ambiente pelo aumento da concentração de material particulado. Por isso, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas na procura de uma tecnologia

eficiente para o processamento do bagaço. Dentre essas tecnologias encontram-se: a) produção de açúcares fermentescíveis para posterior transformação em químicos (MARIANO *et al.*, 2013) e/ou no chamado etanol de segunda geração. Esta rota possui alguns pontos a serem otimizados, dentre os quais, os mais relevantes são as quantidades de químicos empregados nos pré-tratamentos e hidrólise do bagaço e a quantidade de água utilizada (DIAS *et al.*, 2013b). E b) processos termoquímicos. Estes dois processos se encontram em fase de avaliação, existindo um número reduzido de plantas em escala piloto.

Diante deste quadro, surgiu esta tese: “PROCESSOS TERMOQUÍMICOS PARA PROCESSAMENTO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR: PIRÓLISE EM LEITO FIXO E GASEIFICAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO”, que avaliou uma alternativa para aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar (Figura 1), onde os processos termoquímicos são considerados.

Os processos termoquímicos aplicados à transformação de biomassa oferecem uma rota para obtenção dos produtos em três fases diferentes: sólida, líquida e gasosa, sendo que os produtos obtidos podem ser utilizados como fonte de energia, calor, químicos e combustíveis líquidos ou gasosos.

Dentro das conversões termoquímicas duas se destacam: a pirólise e a gaseificação. Na pirólise pode-se operar em temperaturas relativamente baixas (400-650 °C), obtendo-se altos rendimentos em relação à fase líquida produzida, chamada de alcatrão. Na gaseificação, as temperaturas são maiores (800-1000 °C) e obtêm-se rendimentos mais elevados na fase gasosa. Porém, as variáveis de processo podem ser modificadas direcionando o processo àquilo que seja do interesse.

Os gases produzidos nos dois processos possuem quantidades importantes de CO e H₂. A mistura destes dois gases é conhecida como gás de síntese ou *Syngas*. O *Syngas* é um intermediário químico para obtenção de inúmeros produtos. Além disso, o hidrogênio é considerado um combustível muito promissor, tendo em vista que possui elevada eficiência nos motores e é um combustível não poluente (o único produto da reação é vapor d'água). O gás de síntese misturado a outros combustíveis de origem fóssil promove um aumento da octanagem e propicia uma combustão completa do combustível (SPEIGHT, 2015, SHIVAPUJI and DASAPPA, 2014).

O alcatrão está composto por inúmeros químicos, que podem ser desde metanol até derivados fenólicos, o que o transforma em uma fonte riquíssima de matérias-primas (GUO *et al.*, 2014).

As composições destes produtos de grande interesse comercial, além do tipo de processo (pirólise ou gaseificação) também dependem do tipo de reator utilizado.

1.1 OBJETIVOS

Avaliar os processos termoquímicos de pirólise e gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar, estudando reatores de leito fixo e fluidizado para obtenção de produtos de alto valor agregado.

O objetivo desta tese é realizar um estudo para determinar e quantificar os produtos primários obtidos a partir da pirólise e gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar, empregando dois tipos de reatores em escalas diferentes: um reator de leito fixo com capacidade para 3 g de bagaço de cana-de-açúcar e um reator de leito fluidizado para operar com uma carga de até 3 kg/h de bagaço.

Os objetivos específicos são:

Levantamento Bibliográfico

1. Realizar um levantamento bibliográfico sobre os processos termoquímicos, apontando para o potencial que estas rotas oferecem quando utilizado o bagaço de cana-de-açúcar, como também, um levantamento do mecanismo e das cinéticas de reação do processo de gaseificação de biomassa.
2. Estudar a viabilidade e requerimentos necessários para a realização de uma simulação em 3D do processo de gaseificação usando o simulador comercial de fluidodinâmica computacional ANSYS-FLUENT V12TM, visando o estudo da influência de um sistema de alimentação de biomassa inclinado 45° respeito à horizontal.

Caracterização de matérias-primas e produtos

3. Caracterizar físico-quimicamente o bagaço de cana-de-açúcar.
4. Desenvolver um método de cromatografia adequado para quantificar os gases produzidos nos ensaios de pirólise e gaseificação.

Pirólise e gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em reator de leito fixo

5. Desenvolver um reator de pirólise a partir de modificações de um reator tubular de leito fixo.
6. Estudar a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar a altas temperaturas usando um reator de leito fixo.
7. Adaptar o reator de pirólise para realizar ensaios de gaseificação usando vapor d'água.

Gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em reator de leito fluidizado

8. Desenvolver uma planta de gaseificação de leito fluidizado acoplada a um reator de reforma a vapor para processamento de 3 kg/h de bagaço de cana-de-açúcar.
9. Montar e instalar a planta de gaseificação e reforma de bagaço de cana-de-açúcar.
10. Realizar testes preliminares de gaseificação.
11. Gaseificar o bagaço de cana-de-açúcar usando diferentes relações ER (razão mássica entre as relações (ar/bagaço) e (ar necessário para combustão completa/bagaço)).
12. Coletar e quantificar as fases obtidas durante a gaseificação e realizar análise de quantificação dos gases, alcatrão e carvão produzidos.

1.2 ORGANIZAÇÃO DA TESE

A organização desta tese é apresentada a seguir:

Capítulo 1: será apresentada uma introdução onde se buscou apresentar a necessidade do estudo de uma rota para processamento de bagaço de cana-de-açúcar, assim como os objetivos traçados para o desenvolvimento deste trabalho.

Capítulo 2: apresentar os desenvolvimentos realizados na área termoquímica, assim como os fundamentos necessários para a compreensão desta Tese de doutorado.

Capítulo 3: apresenta os resultados obtidos com a simulação desenvolvida no simulador comercial ANSYS-FLUENT V12TM do processo de gaseificação de bagaço.

Capítulo 4: apresenta o roteiro e resultados de todas as análises de caracterização termoquímica e composicional para a matéria-prima desta tese. A

caracterização foi realizada com dois tipos de bagaço de cana-de-açúcar de diferente procedência.

Capítulo 5: apresenta os resultados obtidos com o reator de leito fixo. Este reator foi utilizado para: a) pirólise, variando a temperatura de reação e; b) para gaseificação a 900 °C (usando vapor d'água) do bagaço.

Capítulo 6: apresenta a planta de gaseificação que processa até 3 kg/h de bagaço: desde sua instalação até a realização de reações de gaseificação usando diferentes relações de ER (variável explicada mais adiante – Equação 8).

Capítulo 7: apresenta as conclusões gerais deste trabalho, assim como as sugestões para trabalhos futuros.

A organização desta Tese pode ser resumida na Figura 2.

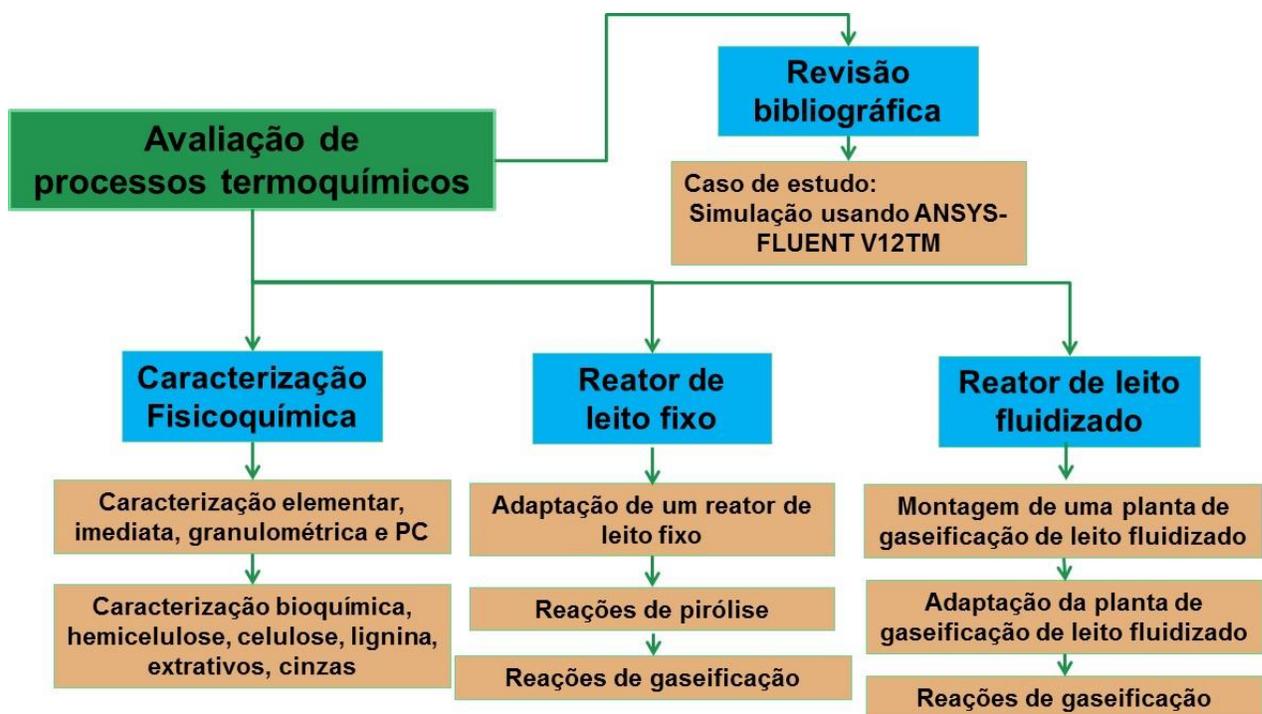


Figura 2. Fluxograma de desenvolvimento de tese.

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os processos termoquímicos transformam material lignocelulósico (material carbonáceo), rápido e eficientemente em diversas matérias-primas como combustíveis e químicos, usando calor, pressão ou catalisadores, visando à produção de compostos líquidos ou gasosos e seu posterior melhoramento, aumentando assim, o valor agregado.

2.1 A ROTA TERMOQUÍMICA

Esta rota apresenta várias vantagens em relação à rota bioquímica, entre as mais importantes estão: a flexibilidade de tipos de alimentação, a conversão integral de todo o material lignocelulósico, tanto dos carboidratos quanto da lignina e as altas velocidades de reação, com tempos de reação da ordem de segundos. Um processo termoquímico se caracteriza pela alta temperatura do processo (300 – 1300 °C) e, em alguns casos é necessária a utilização de um agente, tal como ar, oxigênio, entre outros, que pode ou não participar da reação e promove a reação de combustão, gerando o calor que o restante das reações requerem, diminuindo assim os requerimentos externos de aquecimento (BROWN, 2011).

Dentro dos principais processos classificados como termoquímicos estão: combustão, torrefação, pirólise, gaseificação e liquefação. Atualmente, a combustão é a opção mais utilizada para produzir calor e se caracteriza por utilizar excesso de ar. A pirólise e liquefação não utilizam ar e produzem, principalmente, líquidos. Para a pirólise, a produção de líquidos está diretamente ligada à temperatura de reação. A principal diferença entre a pirólise e a liquefação está em que a pirólise acontece em temperaturas de 450 a 650 °C, enquanto que a liquefação precisa de temperaturas mais elevadas e, em geral, um catalisador (Síntese de Fischer-Tropsch). A gaseificação está sendo utilizada para produzir gases de alto valor agregado e opera com uma quantidade parcial de ar (valor relativo ao necessário para que aconteça combustão completa) (DEMIRBAS, 2009).

A tecnologia de conversão termoquímica é muito antiga, data do século XVII. No século XIX, com a abundância de petróleo, a tecnologia foi relegada, porém nas últimas décadas, devido à busca por fontes de energia renováveis e à abundância de resíduos agroindustriais, os processos termoquímicos ficaram novamente em evidência. Um dos primeiros trabalhos que foi desenvolvido a partir desse novo interesse foi o de Kaupp e Goss (KAUPP e GOSS).

O processo termoquímico inicia com um consumo contínuo ou em batelada de matéria-prima, devido à decomposição térmica em um meio pouco reativo, conhecido como pirólise, para posteriormente realizar a decomposição desses produtos em outros compostos em um meio altamente reativo (devido às espécies químicas e à temperatura em que se encontram), chamado de gaseificação. Como a gaseificação inicia a partir dos compostos resultantes da pirólise, a maioria dos produtos obtidos são gases, porque as elevadas temperaturas tendem a craquear os compostos até sua molécula reativa mais elementar, por exemplo, H_2 , CO , CO_2 . Toda reação de gaseificação inicia com uma reação de pirólise e os resultados obtidos na pirólise e posterior gaseificação dependem das características do processo: quantidade do agente oxidante (ar, O_2 , vapor d'água ou mistura de ar/ O_2 /vapor d'água), temperatura do processo e configuração do reator.

A rota termoquímica chama muito a atenção pela possibilidade de transformar materiais considerados de baixo valor agregado e em geral considerados como resíduos (agroindustriais e/ou sólidos urbanos), em matérias primas de inúmeros produtos de maior valor comercial, podendo ser considerado que rota termoquímica é base de uma biorrefinaria (Figura 3).

Um dos principais produtos dos processos termoquímicos é o *Syngas*, gás composto basicamente por dois componentes: monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2). O *Syngas* é um produto de altíssimo valor agregado, considerado um intermediário químico, por conter duas moléculas altamente reativas e com elementos constituintes de quase todos os compostos encontrados na natureza. A Figura 4 apresenta o potencial que o *Syngas* possui, demonstrando o interesse da indústria em produzi-lo. Deste grande potencial surgiu a motivação para este trabalho, o qual visa transformar um subproduto como o bagaço de cana-de-açúcar em um gás que seria matéria-prima

para a produção de *Syngas*. Isto porque o gás produzido tem quantidades significativas de outros gases diferentes de CO e H_2 .

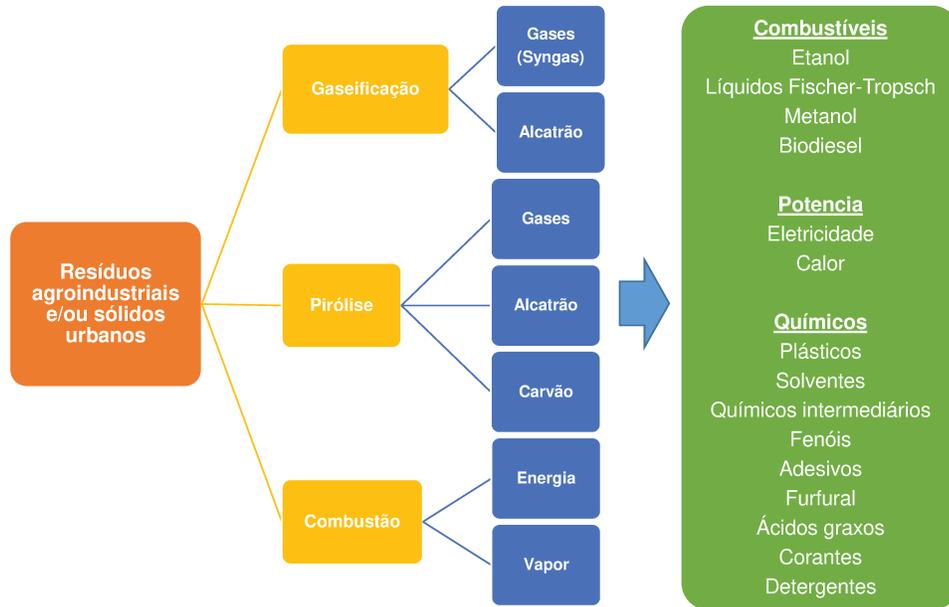


Figura 3. Biorrefinaria pela rota termoquímica (Adaptado de CHAOUKI e PATIENCE (2015)).

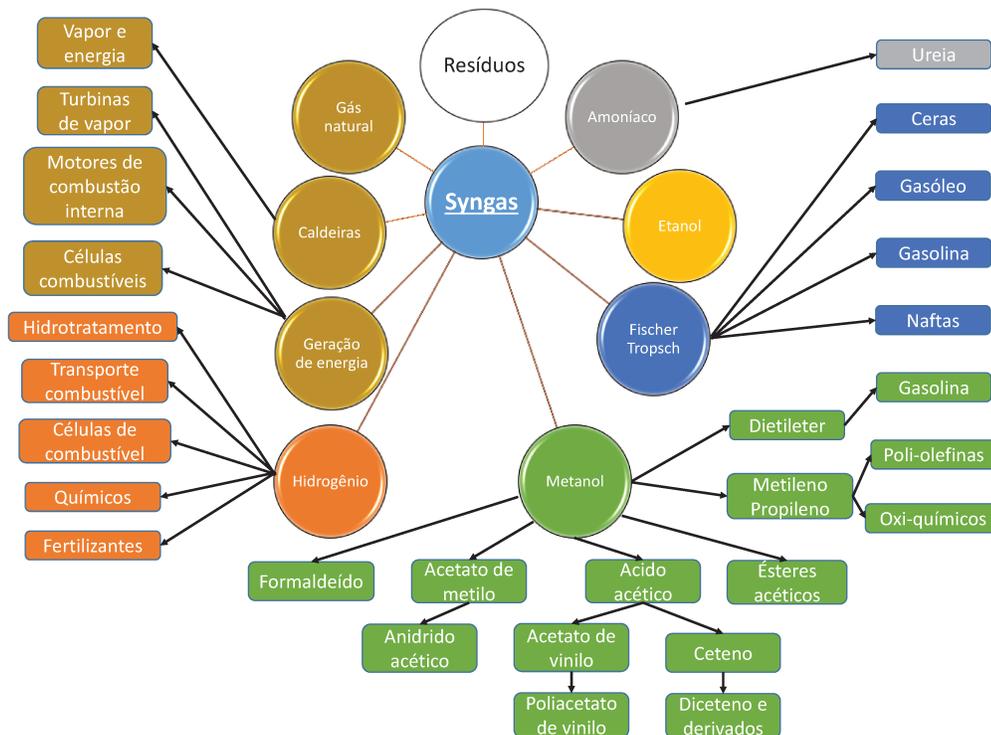


Figura 4. *Syngas* como um intermediário químico de compostos químicos.

2.2 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE BIOMASSA

A biomassa é constituída, principalmente, por celulose, hemicelulose e lignina, macromoléculas que quando submetidas a altas temperaturas, como nos processos termoquímicos, sofrem craqueamento (rompimento, fratura, quebra, divisão de moléculas) e produzem uma quantidade diversa de componentes, dificultando traçar uma rota de decomposição para cada processo.

A hemicelulose inicia sua decomposição facilmente em 200°C e os principais produtos estão direcionados a furanos. A celulose tem uma degradação lenta e os produtos estão relacionados ao glucosano. A decomposição da celulose inicia com uma despolimerização seguida de hidrólise, oxidação, desidratação e descarboxilação (DEMIRBAS, 2000). A lignina se decompõe em uma ampla faixa de temperatura, produzindo grande quantidade de compostos estáveis e instáveis (que rapidamente se transformam), o que dificulta a determinação dos tipos de reações que acontecem (BURHENNE *et al.*, 2013).

Basicamente, o mecanismo de decomposição segue os seguintes passos: reações de craqueamento térmico das macromoléculas, uma hidrólise dos polímeros e monômeros formados (exemplo glicose) e, posteriormente, uma redução. O oxigênio que ingressa no sistema é consumido completamente e altas conversões do carbono e hidrogênio, que se encontram no material, são obtidas. Para obter rendimentos altos de gases combustíveis, é desejável trabalhar com matérias-primas com alto conteúdo de hidrogênio (LIM and LEE, 2014).

2.3 PIRÓLISE

A pirólise tem sido utilizada desde a era antiga para produção de líquidos pirolíticos (usados no embalsamamento de múmias). Está técnica era conhecida como destilação da madeira. Já em tempos modernos, a pirólise foi utilizada para produzir o carvão, composto usado como combustível na época da revolução industrial. Ao final do século XIX, a pirólise era amplamente usada para produzir alcatrão solúvel, resinas, óleos, produtos químicos, e gases não condensáveis para aquecer caldeiras, porém com a chegada do petróleo, as pesquisas foram deixadas de lado. Na atualidade, os

trabalhos relacionados com este tema estão voltando pela urgência que se tem de encontrar novas fontes de energia renovável (BALAT *et al.*, 2009).

A pirólise é definida como a decomposição térmica de matéria orgânica que acontece na ausência de oxigênio ou com quantidades mínimas (requeridas para que aconteça a combustão incompleta). A pirólise converte a biomassa em três fases:

- a) Fase gasosa (gases) contendo CO, CO₂, alguns hidrocarbonetos e H₂.
- b) Fase líquida (alcatrão) com duas frações: uma fração aquosa contendo compostos orgânicos de baixa massa molar como aldeídos, ácidos, cetonas e álcoois. E uma fração contendo compostos com alta massa molar como açúcares, derivados de furanos, compostos fenólicos e moléculas complexas.
- c) Fase sólida (carvão) composta por carbono e cinzas.

As temperaturas usualmente utilizadas na pirólise são entre 400 – 650 °C (embora nada impeça operar em uma faixa mais ampla de temperatura) e podem ser agrupados em duas grandes categorias: pirólise lenta e pirólise rápida (*flash*). A pirólise lenta emprega baixas taxas de aquecimento, de 0,1-1,0 °C/s e tempos de residência que variam de minutos a horas (BALAT *et al.*, 2009, BULUSHEV and ROSS, 2011, MOHAN *et al.*, 2006). A pirólise rápida é relativamente nova. Trata-se de uma tecnologia que atinge elevados rendimentos de líquidos e usa taxas de aquecimentos de 10 até 1000 °C/s, com tempo de residência de gases menor que 2 segundos (BALAT *et al.*, 2009, BRIDGWATER and PEACOCKE, 2000).

Na pirólise, a produção de alcatrão (fase líquida) se faz a partir da diminuição na produção de gases e carvão (WANG *et al.*, 2012).

2.3.1 Pirólise de biomassa

Até meados de 1970, muitas pesquisas estavam direcionadas à pirólise de madeira. Posteriormente, com a exploração do carvão, deu-se início aos estudos de pirólise de carvão (embora tenham sido mais comuns os estudos de liquefação de carvão). Atualmente, o processo de pirólise vem sendo amplamente estudado. Segundo o site da *Science Direct* (site de compilação de trabalhos científicos em nível mundial), de 2010 até o momento existem 35.848 trabalhos sobre pirólise, dos quais 11.730 estão

relacionados com o tema de pirólise e biomassa e 1.877 relacionados com pirólise, biomassa e bagaço, existindo uma clara tendência de aumento ao longo do tempo. Isto é um indicativo de que o tema de pirólise apresenta um grande potencial de pesquisa e desenvolvimento (ELSEVIER, 2014).

Os rendimentos de gases, alcatrão e carvão que apresenta o processo de pirólise depende de: composição e estrutura da biomassa, taxa de aquecimento, tempo de residência, presença ou não de catalisador e tamanho de partícula. Na literatura, encontram-se diferentes generalizações, que quando são estudadas em conjunto, podem chegar a ser contraditórias. Nos estudos apresentados na literatura, de vários sistemas aparentemente similares, aparecem diferenças significativas, por isso é necessário ser muito criterioso na hora de se tirar conclusões, a maioria apenas são verdadeiras para o sistema no qual foi realizado o experimento, a menos que se faça uma grande compilação de dados e se trabalhe com correlações que tentem padronizar os efeitos.

A pirólise de biomassa é muito atrativa devido a que transforma subprodutos sólidos em produtos líquidos. Os líquidos, como os bio-óleos, são mais fáceis de transportar, estocar, realizar a combustão, adaptação e flexibilidade na produção e comercialização (DEMIRBAS, 2004).

Entre os componentes mais importantes que podem ser produzidos na fase líquida da pirólise, encontra-se o metanol, produto de alto valor agregado. A fase líquida produzida na pirólise contém duas frações, uma aquosa com grande quantidade de compostos oxigenados (exemplos: ácido acético, metanol, acetona, dentre outros) e outra fase com compostos orgânicos de alta massa molar. Esta última fase é chamada de alcatrão, porém, nesta tese se chamará de alcatrão toda a fase líquida produzida nos processos termoquímicos.

O alcatrão produzido a partir da madeira é um líquido escuro com tonalidade entre vermelho e marrom e possui uma densidade maior que a da biomassa. O conteúdo de água varia significativamente dependendo das condições de reação utilizadas, variando entre 13 e 33 % (mássica) para pirólise e temperaturas de no máximo 400 °C, até valores de 3 % (mássica) e temperaturas de 900 °C (temperatura máxima utilizada neste trabalho já que o reator de leito fixo permitia essa operação sem

nenhum problema). O alcatrão por ser oxigenado possui um poder calorífico superior menor que 27 MJ/kg, o que representa a metade dos combustíveis convencionais existente entre 43 e 46 MJ/kg (DEMIRBAS, 2007).

O alcatrão é formado por compostos como ácido acético, butanona, propanona, compostos aromáticos, cicloalcanos, entre outros. DEMIRBAS (2007) caracterizou amostras de alcatrão e encontrou elevadas porcentagens de metil-derivados. Com o aumento da temperatura, os componentes do alcatrão são transformados via hidrólise. Esta transformação geralmente envolve uma grande variedade de reações além da hidrólise, como a desidratação, formação de ciclos, ciclo adição de Diels-Alder e rearranjo de ciclos (DEMIRBAS, 2007).

Como exposto anteriormente, nas reações de pirólise de biomassa uma grande quantidade de compostos é produzida, entre os mais importantes têm-se: a água que é formada por desidratação; ácido acético proveniente da eliminação de grupos acetil originalmente unidos à xilose; furfural formado pela desidratação da xilose, ácido fórmico que vem dos grupos carboxílicos do ácido urônico; e metanol que provem dos grupos metoxil do ácido urônico (DEMIRBAS, 2007).

2.3.2 Mecanismo de reação

O processo de pirólise se inicia na superfície da biomassa. A superfície se desidrata, liberando vapor d'água, dióxido de carbono, ácido fórmico, ácido acético e glioxal. Em temperaturas entre 200 e 260 °C começa a ser produzido o monóxido de carbono. Neste ponto, as reações são majoritariamente endotérmicas, produzindo compostos voláteis e a biomassa sendo transformada em carvão. Em temperaturas entre 260 e 500 °C, as reações são principalmente exotérmicas (se o calor não for dissipado a temperatura se eleva rapidamente). Os gases combustíveis (monóxido de carbono, metano, formaldeído e hidrogênio), ácido fórmico e metanol são liberados e o carvão continua sendo produzido. E, por último, acima de 600 °C pode-se considerar a completa degradação da biomassa, não restando nenhum dos componentes originais (hemicelulose, celulose e lignina), exceto as cinzas. Durante todo o processo, os produtos também reagem entre si, tendendo aumentar a produção do composto mais estável (moléculas pequenas) e, portanto, em fase gasosa. Assim, quando a

temperatura é aumentada, a fração gasosa aumenta substancialmente (DEMIRBAS, 2000).

Os principais eventos que acontecem durante a pirólise podem ser enunciados como:

1. A fonte de calor fornece a energia dirigida à biomassa;
2. Iniciam as reações de pirólise primária produzindo gases e carvão;
3. Existe uma transferência de calor entre os voláteis aquecidos e a biomassa não pirolisada;
4. Condensação de alguns vapores sobre as partes frias da biomassa, seguidas de uma pirólise secundária, produzindo alcatrão;
5. Reações do processo de pirólise secundária, nas quais os reagentes são os produtos da pirólise primária. Enquanto isso, as reações de pirólise primária continuam acontecendo simultaneamente;
6. Além disso, as reações de reforma, a reação de *Water-Shift*, recombinação de radicais e desidratação também estão acontecendo, isto em função do tempo de residência, temperatura, taxa de aquecimento e pressão do sistema.

2.4 GASEIFICAÇÃO

A gaseificação é uma das rotas termoquímicas amplamente estudada atualmente, por oferecer como produto principal um gás, que pode ser usado em muitas aplicações, especialmente na indústria de produção de químicos e de energia (vapor ou eletricidade).

A gaseificação da biomassa é uma tecnologia que pode ser classificada segundo o agente gaseificador usado: ar, vapor, vapor/oxigênio, vapor/ar, ar/oxigênio. É uma decomposição térmica com uma quantidade de oxigênio limitada, o que pode defini-la como uma combinação dos processos de pirólise e combustão. Na gaseificação acontece uma pirólise primária e outra secundária da biomassa (ambas as reações são endotérmicas). A reação de combustão proporciona a energia necessária para tais reação acontecerem e, além disso, faz com que os produtos da pirólise secundária continuem reagindo nas chamadas reações de gaseificação propriamente ditas.

A gaseificação transforma um material carbonáceo líquido ou sólido (por aquecimento direto e uma quantidade de oxigênio menor ao requerido para combustão completa), em CO, H₂, CO₂, metano e hidrocarbonetos livres, além de pequenas quantidades de alcatrão e carvão. As proporções dependem das condições utilizadas (JAIMES FIGUEROA *et al.*, 2014, CORELLA and SANZ, 2005, AKAY and JORDAN, 2011).

A tecnologia de gaseificação é a mais próxima de uma aplicação comercial, quando comparada aos outros processos termoquímicos, já que oferece maior flexibilidade em termos de aplicação energética, maior eficiência termodinâmica em pequena escala e menor impacto ambiental quando se combina a tecnologia com sistemas de limpeza; estes motivos fazem o processo de gaseificação muito atrativo, inclusive desde o ponto de vista do *scale-up* (GHOSH *et al.*, 2004) A gaseificação pode converter um material de alta massa molar em quase 100 % de gases não condensáveis com alto valor comercial como CO e H₂ (FOUST *et al.*, 2009).

A tecnologia de gaseificação faz parte do grande esforço para expandir os usos da biomassa. É considerada a última geração de processos de conversão de biomassa e está sendo usada para melhorar a eficiência e reduzir custos da geração de eletricidade a partir de biomassa. Elevadas eficiências (superiores a 50 %) são atingidas quando sistemas de ciclo combinado e turbina a gás são utilizados (KIM *et al.*, 2013).

O processo de gaseificação tem por objetivo a produção de um gás combustível, no qual pode ser utilizado um resíduo agroindustrial como combustível, reduzindo assim os custos e/ou a produção de gases com características específicas requeridos em outros processos de produção. Entre esses, o processo de *Fischer-Tropsch* vem sendo bastante utilizado, transformando os gases em hidrocarbonetos, produtos de altíssimo valor agregado, quando comparados ao bagaço de cana-de-açúcar. Esses objetivos podem ser atingidos se encontrado o ponto ótimo, onde os elementos da biomassa (carbono, hidrogênio e oxigênio, principalmente), junto com os elementos dos agentes de gaseificação, por exemplo, vapor (hidrogênio e oxigênio), possam ser rearranjados para produzir *Syngas* (majoritariamente H₂ e CO).

2.4.1 Gaseificação de biomassa

A gaseificação de biomassa não otimizada resulta na produção de gases quentes com contaminantes e de baixo poder calorífico, que podem ser direcionados a queimadores. Além disso, não possuem muitas aplicações e contêm compostos tóxicos para o meio ambiente. Por isso, a grande importância de estudar este processo, já que dependendo das modificações feitas, o cenário pode mudar do anterior para, por exemplo, a produção de gases que podem ser matéria-prima para o gás de síntese.

A gaseificação da biomassa é um processo similar aos usados por muitos anos na indústria química e petroquímica. As moléculas constituintes da biomassa e do agente de gaseificação se rearranjam para formar espécies químicas tais como H_2 , CO e CO_2 . Depois estes compostos são convertidos a produtos de maior valor agregado como metanol, amônia, hidrocarbonetos, etc.

A gaseificação tem como objetivo converter o máximo da biomassa em gases. Isso implica em transformar, através dos processos de síntese, não apenas a água e o material volátil da biomassa, respectivamente, em vapor e gases, como também converter o carbono fixo em gases. A mistura de gases produzida é composta por monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, hidrogênio, nitrogênio, etano, eteno e vários outros contaminantes como pequenas partículas de cinzas e alcatrão (ALAUDDIN *et al.*, 2010).

As etapas da gaseificação são a secagem, pirólise, gaseificação e combustão (a combustão sempre está presente devido às temperaturas utilizadas e a presença de um agente oxidante). Na primeira etapa, toda a umidade da biomassa é evaporada. Depois acontece a pirólise a uma temperatura entre 400 e 600 °C. Nesta região é onde acontece a decomposição térmica da biomassa em carvão, alcatrão e gases. Finalmente, na etapa da gaseificação, em temperatura entre 700 e 900 °C o alcatrão e o carvão (especificamente o carbono fixo) reagem com o agente de gaseificação para produzir outros gases e aumentar a parcela que já existia, porém com composição majoritária de monóxido de carbono e hidrogênio. Nesta última etapa, acontecem, também, reações de combustão, que fornecem parte da energia que as outras etapas requerem. Se a combustão não acontecer é necessário um sistema de aquecimento

externo para fazer com que as etapas de secagem e pirólise ocorram (AHMED and GUPTA, 2012).

A distribuição de produtos (porcentagens de gases, líquidos e sólidos) e a composição dos gases obtidos dependem das condições em que a gaseificação foi realizada, informações como a quantidade de oxigênio alimentado, definido pela relação ER:

$$ER = \frac{\text{Ar alimentado ao gaseificador por kg de bagaço [m}^3 \text{ de ar/(s/kg bagaço)]}}{\text{Ar teorico estequiometrico para combustão completa [m}^3 \text{ de ar/(s/kg bagaço)]}}$$

Além disto, a gaseificação é definida pelo tipo de agente de gaseificação, das características da biomassa e do tipo de reator a ser empregado. Na literatura, encontra-se diversos trabalhos que apresentam a distribuição de produtos e composição dos gases obtidos. A pesquisa sobre gaseificação está crescendo exponencialmente e, especificamente, a gaseificação de biomassa. Segundo o site da *Science Direct* existem 16300 trabalhos publicados desde 2010, sendo que 30 % dessa produção foi publicada em 2014 e 2015. Da produção total sobre gaseificação 65 % é referente à gaseificação de biomassa e desses, 14 % são referentes ao bagaço em geral (ELSEVIER, 2014)

Fazendo uma compilação de diversos trabalhos da literatura, é possível fazer uma média da composição dos gases obtidos em diferentes reatores de gaseificação (Tabela 1), podendo ser obtidos gases com valor agregado, uma vez que estes são compostos na sua maioria por H₂ e CO. Porém, a quantidade de CO₂, na maioria dos casos, terá um valor considerável, já que uma das principais reações da gaseificação é a reação de *Water-Shift*, a qual utiliza CO e água para produzir hidrogênio (muito importante) e CO₂ (poluidor do meio ambiente) (AHMED and GUPTA, 2012, AKAY and JORDAN, 2011, ANDREA JORDAN and AKAY, 2012, CHANG *et al.*, 2011, CORELLA and SANZ, 2005, JAIMES FIGUEROA *et al.*, 2014, ZOU *et al.*, 2013).

Tabela 1. Porcentagem molar dos gases produzidos pela gaseificação de biomassa.

Composto	% molar	Referências bibliográficas
Hidrogênio	8-24	(CORELLA and SANZ, 2005, AKAY and JORDAN, 2011, CHANG <i>et al.</i> , 2011, AHMED and GUPTA, 2012, ANDREA JORDAN and AKAY, 2012, ZOU <i>et al.</i> , 2013, JAIMES FIGUEROA <i>et al.</i> , 2014)
Dióxido de carbono	9-22	
Oxigênio	0-1,8	
Metano	0-10	
Monóxido de carbono	14-35	
Nitrogênio	40-65	

Das vantagens da gaseificação, anteriormente expostas, surgiu a ideia da construção de um sistema de gaseificação para um laboratório de pesquisa, que não fosse tão reduzido, para que os resultados não fossem muito diferentes, quando comparados com gaseificadores industriais. Porém, que não fosse de tamanho industrial, tal que a disponibilidade de biomassa limitasse a operação. Nesta tese, é apresentada a instalação de um reator de leito fluidizado que usa até 3 kg/h de biomassa, sendo que o valor recomendado de operação é de 2 kg/h.

2.5 SISTEMAS DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA

As principais etapas do processo de gaseificação são:

1. Sistema de preparo físico de biomassa, secagem e moagem, dependendo das características para as quais o sistema de gaseificação tenha sido projetado.
2. A biomassa é enviada para um sistema de medição e logo transportada para o gaseificador.
3. O material reage transformando-se em gases quentes que contém pequenas quantidades de cinzas e biomassa que não reagiu.
4. O calor sensível do processo é aproveitado para aquecer o mesmo processo.
5. A fase gasosa produzida passa através de um sistema de limpeza de gases para posterior avaliação sobre seu destino final. O sistema de limpeza consiste em um condensador, para retirar o alcatrão, seguido de um filtro de mangas, para reter o alcatrão que não condensou.

Assim, os principais componentes do sistema de gaseificação são: sistema de alimentação, sistema de aquecimento, reator, e sistema de limpeza e resfriamento dos gases, sendo o gaseificador o elemento mais importante dentro do sistema de gaseificação (AHMED and GUPTA, 2012).

2.5.1 Gaseificadores

Diferentes tipos de gaseificadores têm sido apresentados e testados experimentalmente. Estes reatores fazem a conversão de sólidos (por exemplo biomassa) a frações gasosas (gases), frações líquidas (alcatrão) e sólidas (carvão). Os gaseificadores apresentam uma ampla variedade de configurações, e umas das principais classificações pode ser em função do escoamento das fases sólida (biomassa), gasosa (agente de gaseificação) e cinzas, dentro dos mais relevantes estão:

1. Leito móvel, chamado assim porque é similar aos leitos fixos, porém operado em contínuo.
2. Leitos fluidizados.
3. Leito arrastado.

As principais diferenças estão na forma como escoam as fases; sólida (biomassa) e gasosa (agente de gaseificação) (SPEIGHT, 2014).

2.5.1.1 Gaseificadores de leito move!

Existem os leitos de contracorrente (*Updraft*), co-corrente (*Downdraft*) e de fluxo cruzado (*Crossflow*) (Figura 5). No caso de gaseificação de biomassa, a biomassa está representada na Figura 5 como o sólido que ingressa ao gaseificador.

Nos reatores tipo co-corrente, a entrada de biomassa e do agente gaseificador ingressam no mesmo extremo do gaseificador, na parte superior, permitindo que a biomassa escoe por gravidade. Estes tipos de gaseificadores produzem gases "quentes" com temperatura ao redor de 700 °C, pouco alcatrão e mínimas quantidades de carvão, já que os gases passam por todas as regiões (BASU, 2013).

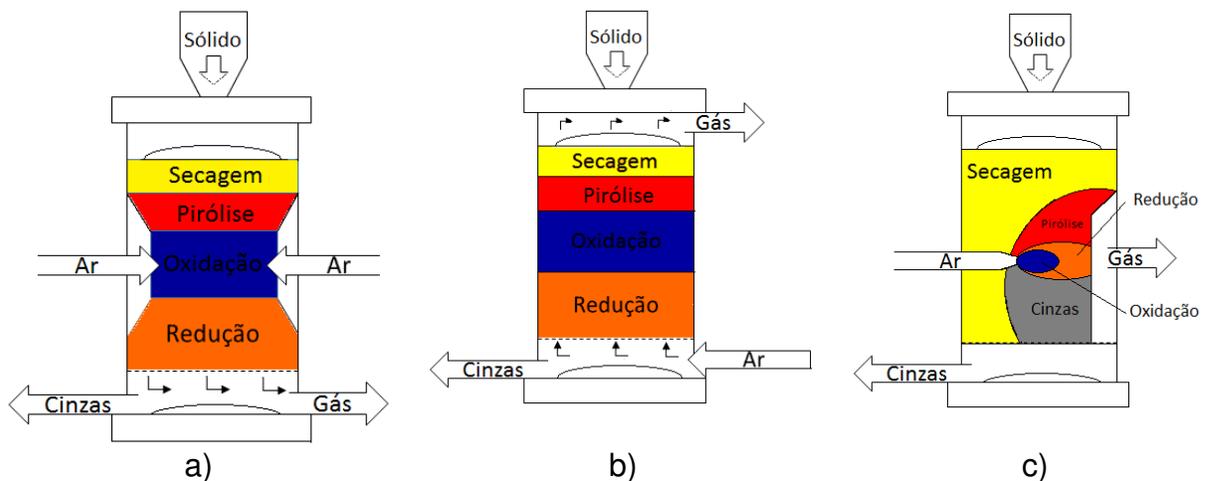


Figura 5. Gaseificadores de leito móvel: a) Co-corrente; b) Contracorrente; c) Fluxo cruzado (Adaptado de OLOFSSON *et al.* (2005)).

Nos de contracorrente, a biomassa ingressa pelo topo e o agente de gaseificação pelo fundo. Este tipo produz gases "frios", temperatura entre 425 e 650 °C, elevados teores de alcatrão e cinzas seca. Os gaseificadores de fluxo cruzado a fase gasosa entra na direção perpendicular à do fluxo de sólidos, a entrada é no meio do leito movente criado pela biomassa que está reagindo e a saída do gás produzido é feita à mesma altura da entrada (BASU, 2010).

Como apresentado na Figura 5, os reatores de leito móvel apresentam regiões definidas nas quais acontecem as reações do processo de gaseificação:

1. Zona de secagem: a biomassa ingressa ao gaseificador e sua umidade é removida por evaporação usando o calor gerado na região de oxidação.
2. Zona de pirólise: a biomassa começa a se decompor rapidamente com o calor vindo da região de oxidação, elevando a temperatura acima de 240 °C. A biomassa se decompõe em sólidos, líquidos e gases. Os sólidos formados são comumente chamados de carvão. Os gases e líquidos produzidos durante a pirólise são simplesmente fragmentos da biomassa original, processo devido à aplicação de calor. Estes fragmentos são moléculas complexas de H, C e O, provenientes da fração de sólidos considerada como fração de voláteis. A fração de voláteis é a fração da biomassa mais reativa, devido estar fracamente ligada à

biomassa em relação à fração chamada de carbono fixo, na qual a maioria das ligações é do tipo carbono-carbono (JAYARAMAN and GÖKALP, 2015).

Assim, pode-se definir a pirólise como a aplicação de calor na biomassa, na ausência de ar / oxigênio. O fornecimento de calor vem da região de oxidação. O rendimento de alcatrão neste tipo de reator pode variar entre 0,1 % para reatores em co-corrente para até 20 % em contracorrente. As reações de oxidação acontecem muito rápido, consumindo todo o oxigênio disponível antes que cheguem à superfície do carvão (AHRENFELDT *et al.*, 2013).

3. Zona de oxidação: os produtos da pirólise junto com a agente gaseificador reagem. Esta zona é dividida em dois tipos de processos:

Zona de craqueamento: quebra de grandes moléculas complexas, fase líquida (alcatrão) que foi produzida na pirólise. Este processo continua a fragmentação iniciada na pirólise, só que agora além do calor também se encontra presente o agente gaseificador que promove outras reações.

Zona de combustão: A combustão é o único processo exotérmico na gaseificação. Todo o calor requerido para os processos de secagem, pirólise e redução são proporcionados pela combustão ou por aquecimento externo. A combustão é alimentada pelos produtos da pirólise e do craqueamento levando à produção de água e dióxido de carbono. Por isso esta zona é tão importante. Dependendo do desempenho aqui obtido, devem ser tomadas decisões como a possibilidade de aquecimento externo ou mudanças para que aconteça maior combustão dos sólidos ou gases provenientes da pirólise (SNEGIREV *et al.*, 2013).

4. Zona de redução: a redução é o processo inverso de combustão. A combustão é a combinação de gases combustíveis com oxigênio para liberar calor, produzindo vapor de água e dióxido de carbono como produtos residuais. A redução é a remoção de oxigênio, desses produtos residuais, a uma temperatura elevada para produzir gases combustíveis. Combustão e redução são reações opostas. Na maioria dos sistemas de queima (utilização do calor para fragmentação de moléculas), as duas reações estão operando simultaneamente, em alguma forma de equilíbrio dinâmico. Em processos como gaseificação de biomassa, no qual

são muitas as espécies químicas envolvidas, o equilíbrio acontece, porém favorecendo uma das direções (SONG *et al.*, 2014).

A redução em um gaseificador acontece basicamente, fazendo passar dióxido de carbono (CO_2) ou vapor de água (H_2O) através de um leito de carvão (C). O carbono do carvão quente é altamente reativo com o oxigênio; a afinidade é tão alta que o carvão consegue retirar o oxigênio do vapor de água e do dióxido de carbono. É uma afinidade tão alta que desde que haja oxigênio no meio, os átomos de carbono continuarão reagindo ANTONINI *et al.* (2014). Através deste processo, o CO_2 e H_2O reagem para produzir H_2 e CO . H_2 e CO são gases altamente combustíveis (JAYARAMAN and GÖKALP, 2015).

A Figura 6 resume as principais etapas do processo de gaseificação e os produtos obtidos.

Dependendo do uso final, os gases produzidos devem ser resfriados e limpos para remover o vapor d'água, material particulado e alcatrão remanescente. Geralmente, os gases são mais "sujos" quando comparados com os obtidos em reatores de leito fluidizado, devido a que as conversões geralmente são menores, fazendo com que o gás produzido contenha algumas quantidades de alcatrão que não foi completamente craqueado.

O principal problema apresentado pelos reatores de leito móvel é obter temperaturas uniformes no reator, devido não existir uma região de mistura propriamente dita, obrigando que, para minimizar este problema, o tamanho de partícula da biomassa seja bastante uniforme (STEVENS, 2001).

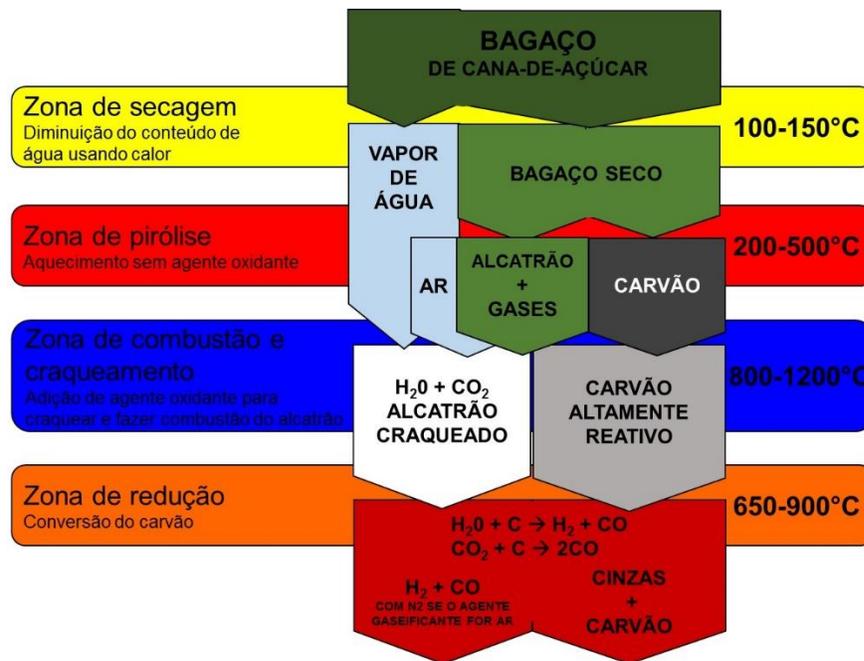


Figura 6. Processo de gaseificação de biomassa.

Nos reatores em contracorrentes, o gás sai do reator próximo à zona de pirólise, onde possivelmente tem um elevado teor de componentes orgânicos (alcatrão). Neste tipo de reatores, a fração da biomassa conhecida como carbono fixo é quase totalmente convertida a gases e líquidos (alcatrão). Dentro das vantagens que esta configuração oferece estão: possibilidade de operar com biomassa úmida e ser relativamente insensíveis ao tamanho de partícula. Nos reatores em co-corrente, o gás que sai do reator sai perto da zona mais quente do reator, isto faz com que a concentração de componentes orgânicos seja menor (quando comparado com a configuração contracorrente). O tamanho dos leitos móveis, aplicados aos processos termoquímicos, está limitado a poucos MW de energia de combustível devido ao problema da manutenção de uma frente de conversão uniforme, devido a poderem criar caminhos preferenciais, fazendo com que em determinada altura do leito, atinjam-se diferentes conversões, em diferentes posições radiais (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).

Outro tipo de arranjo possível dos reatores de leitos móveis é colocar uma alimentação secundária de agente de gaseificação, estes reatores são chamados de reatores duplo estágio (BHATTACHARYA *et al.*, 2001, MA *et al.*, 2012). A entrada secundária faz com as conversões aumentem.

2.5.1.2 Gaseificadores de leito fluidizado

Segundo SREEJITH *et al.* (2015), este tipo de reator produz gases quentes com temperaturas entre 800 e 1050 °C (valor limitado pela temperatura de fusão das cinzas da biomassa) e apresenta uma excelente mistura das fases sólida e gasosa, aumentando as taxas de transferência de massa e calor. Existem dois tipos de leitos fluidizados: borbulhante e circulante (Figura 7). O borbulhante opera com baixas velocidades de gás (0,5-2 m/s) e os sólidos não são arrastados pelo gás (processo de elutriação). Já o leito fluidizado circulante funciona com velocidades de moderadas a altas (2-5 m/s) e todas as partículas, grandes ou pequenas são recirculadas, fazendo com que as conversões do material aumentem, já que o carvão que não reagiu volta ao reator. Porém este sistema de recirculação precisa de um controle rigoroso, além de utilizar volumes maiores aos utilizados comumente em reatores de leito fluidizado borbulhante (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010). A velocidade do gás é uma variável de grande importância nos leitos fluidizados, já que existe uma velocidade mínima de fluidização; abaixo deste valor o leito deixa de ser fluidizado e passa a ser um leito fixo (KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

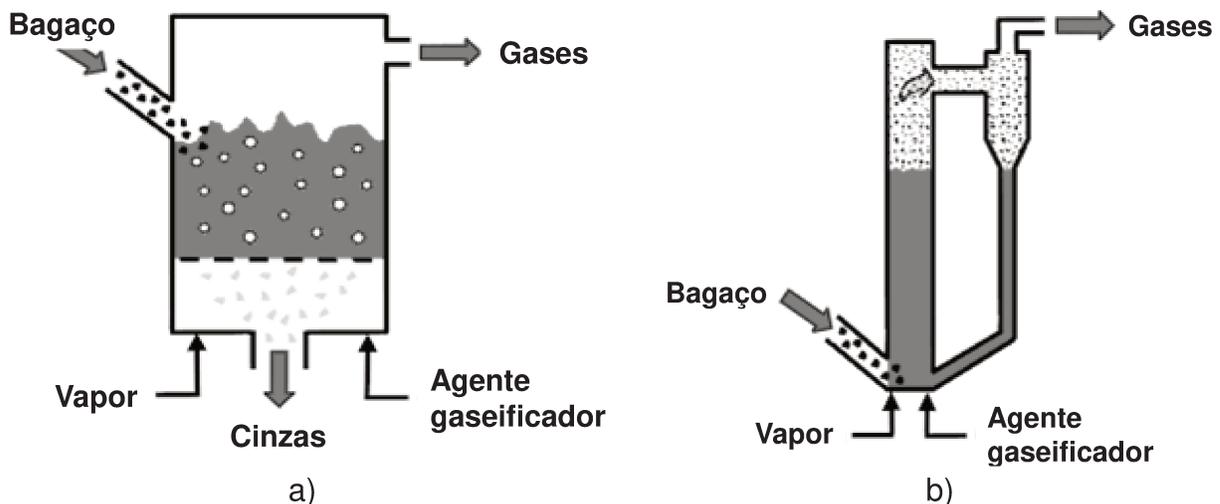


Figura 7. Gaseificadores de leito fluidizado: a) borbulhante; b) recirculante.

Dentre os diferentes gaseificadores, os de leito fluidizado têm uma série de vantagens sobre os leitos fixos, especialmente em relação à mistura. Os de leito fluidizados apresentam grandes taxas de transferência de massa e calor, devido não ter

zonas de reações diferenciadas como nos de leito móvel. Isto faz com que este tipo de reator possa ser construído em tamanhos muito superiores aos gaseificadores de leito móvel. Porém, possuem desvantagens do tipo econômico, deve ser utilizado material com um tamanho de partícula reduzido, o que implica em um sistema de moagem obrigatório para preparação da matéria-prima. Além disso, dependendo da temperatura de trabalho, as cinzas contidas no bagaço podem fundir, criando agregações que diminuem a conversão do processo e podem ocasionar corrosão no reator (HIGMAN e VAN DER BURGT, 2008)

A revisão bibliográfica sobre o mecanismo de reação da gaseificação foi aproveitada e combinada com os conhecimentos de fluidodinâmica computacional, dando como resultado o Capítulo 3 desta tese, intitulado: BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE: SIMULAÇÃO 3D DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO.

2.6 CONCLUSÃO

Dependendo dos requerimentos do processo, se existe ou não preferência por certo composto ou fase (carvão, alcatrão ou gases), as condições de reação podem ser escolhidas, tal que os produtos sejam aqueles de interesse.

Como apresentado, a pirólise é um processo que tende a favorecer a produção de alcatrão e para este fim são requeridas: baixas-moderadas temperaturas, altas taxas de aquecimentos e baixos tempos de residência. Se o objetivo é uma alta produção de carvão, baixas temperaturas e taxas de aquecimento são requeridas. Já se o propósito é alto rendimento da fase gasosa, então altas temperaturas, baixa taxa de aquecimento (permitindo a conversão não apenas da fração volátil da biomassa, bem como da fração de carbono fixo) e prolongados tempos de residência (aumentando a conversão de alcatrão em gases) devem ser preferidos.

O processo de gaseificação apresenta maiores rendimentos de gases, reduzindo ao mínimo as quantidades de alcatrão e carvão produzidos. A gaseificação possui uma etapa de oxidação, a qual requer uma quantidade determinada de agente oxidante, isto faz com que os produtos da pirólise continuem sendo convertidos (reações de redução

ou gaseificação). As reações de redução são endotérmicas, daí a necessidade deste agente.

Existem diferentes tipos de gaseificadores, porém os que operam com reatores de leito fluidizado apresentam maiores taxas de transferência de massa e calor, obtendo maiores conversões de gases. Entre os dois tipos de reatores de leito fluidizado, o reator de leito fluidizado circulante se destaca, porém, o sistema de controle e manejo deve ser mais robusto (é necessário controlar a velocidade do gás no leito, visando prever a quantidade de material recirculado e com isto definir a temperatura de reação), além de que se transforma em um equipamento maior devido ao sistema de recirculação de material particulado.

Nesta tese foi proposto realizar a montagem/avaliação de um gaseificador de leito fluidizado (devido às vantagens que oferece frente ao leito móvel), mas com um tamanho de equipamento que fosse aceitável para ser instalado em nosso laboratório e sem sistemas de controle que fariam com que o custo do equipamento saísse do orçamento; com isto concluiu-se que o gaseificador mais adequado era o reator de leito fluidizado borbulhante.

Com este capítulo foi concluído o primeiro objetivo desta tese.

CAPÍTULO 3. BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE: SIMULAÇÃO 3D DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO

3.1 INTRODUÇÃO

O processo de gaseificação transforma o material lignocelulósico, bagaço de cana-de-açúcar, em três produtos principais: carvão, alcatrão e gases (mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano, principalmente). Os produtos têm alto potencial como matéria-prima de combustíveis de maior valor agregado; entre esses combustíveis encontra-se o hidrogênio, o qual apresenta menor capacidade de contaminação ambiental (WAHEED *et al.*, WANG *et al.*, 2014).

Neste trabalho, uma simulação de um gaseificador de leito fluidizado, utilizando a fluidodinâmica computacional (chamado de CFD por sua sigla em inglês) foi realizada com os dados coletados durante a revisão da literatura, visando compreender o processo de gaseificação tanto do ponto de vista termoquímico quanto fluidodinâmico. Um dos principais objetivos desta tese foi a montagem, o *start-up* e a operação de uma planta de gaseificação, e este capítulo contribuiu para a melhor compreensão do processo e como também, para a obtenção de conclusões sobre o desenho do equipamento, daí o interesse em realizar uma simulação em 3 dimensões (3D).

Foi escolhido um reator de leito fluidizado uma vez que oferece várias vantagens sobre outros tipos de reatores, dentre elas uma das mais interessantes é que este tipo de reator é facilmente levado a escalas de médio e grande porte, superando limitações encontradas em projetos de leito fixo de pequena escala. Neste capítulo, foi possível determinar a influência da temperatura de operação, relação biomassa/agente de gaseificação sobre o rendimento de hidrogênio e a razão H₂/CO no gás efluente. A razão H₂/CO é uma variável de grande importância se o gás efluente for utilizado para a obtenção de hidrocarbonetos via *Fischer-Tropsch*, o qual requer uma relação H₂/CO igual a 2 (BARTOLINI *et al.*, 2015).

Atualmente, muitas indústrias usam produtos agrícolas como matéria-prima para convertê-los em produtos de alto valor agregado, porém, como na maioria dos processos, geram uma grande quantidade de subprodutos. No Brasil, a produção de cana-de-açúcar na safra 2014/2015 será de 642,10 milhões de toneladas aproximadamente (MAPA, 2015), das quais 28 % correspondem ao principal subproduto da indústria sucroalcooleira, o bagaço (com 50 % de umidade). Isso representa uma enorme quantidade de biomassa com grande potencial para uma aplicação sustentável. Este subproduto é utilizado como matéria-prima para combustão direta em caldeiras, suprimindo as necessidades de energia do próprio processo (AHMED e GUPTA, 2012). No entanto, a quantidade de bagaço é demasiada e cerca de 10 % em massa é armazenada, causando diversos problemas, tais como ocupação de áreas importantes da planta e aumento de partículas em suspensão no ambiente, que conduz à promoção de problemas de saúde e possível foco de ignição. Isso tem motivado o processamento sustentável do bagaço, podendo ser uma dessas tecnologias a produção de gases a partir do mesmo. Isto dá uma importância adicional ao bagaço, já que estes gases são a matéria-prima de produtos químicos e combustíveis com maior valor agregado e menor capacidade de contaminação ambiental, por exemplo, o *Syngas* (mistura de H_2 e CO) (FREITAS e GUIRARDELLO, 2015, SHOJA *et al.*, 2013, AHMED e GUPTA, 2012).

A produção de gás de síntese a partir do bagaço é feita pelo processo de gaseificação (AHMED e GUPTA, 2012). Este processo é a conversão termoquímica de biomassa na faixa de 500-1100 °C na presença de um agente de gaseificação, que pode ser ar, oxigênio, vapor de água ou mistura deles (GÖRANSSON *et al.*, 2011), em quantidades menores do que a estequiométrica (valor teórico para a combustão completa). O resultado da gaseificação é uma alta produção de misturas de compostos gasosos (gás de síntese, metano, dióxido de carbono e nitrogênio) e pequenas quantidades de carvão, alcatrão e cinzas (geralmente consideradas uma parte de carvão).

Neste capítulo, uma simulação em CFD de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante foi realizada utilizando simulador ANSYS-FLUENT V12TM. A simulação foi

baseada em dados experimentais obtidos da literatura e tem o diferencial que foi estudado um sistema de alimentação de biomassa inclinado (45° respeito à horizontal).

3.2 METODOLOGIA

Para realizar a simulação CFD, foi necessário definir o tipo de gaseificador, a modelagem cinética, a fluidodinâmica do processo e as condições de entrada da simulação.

3.2.1 Simulação do Gaseificador

A configuração estudada, neste capítulo, foi a de um reator de leito fluidizado borbulhante (sem recirculação), o qual possui uma região de fluidização borbulhante e uma zona livre (*freeboard*). Foi assumido que o leito fluidizado borbulhante contém duas fases: sólido (bagaço e material inerte) e gás (agente de gaseificação). Como as reações de gaseificação são endotérmicas na sua maioria, é necessário adotar um aquecedor para fornecer a energia necessária durante o processo. O formato do gaseificador é apresentado na Figura 8, bem como a malha de volumes finitos gerada no gaseificador para a simulação. Para definir a quantidade de volumes finitos adequados que a malha devia possuir, a simulação foi feita usando diferentes quantidades. Foram testadas malhas desde 100 mil até 500 mil elementos, com acréscimos de 50 mil; encontrando que, a partir de 250 mil elementos, as propriedades não variavam em função do número de elementos. Assim, foi selecionada uma malha composta por 250 mil elementos, valor relativamente elevado para um sistema do tamanho como o simulado (Tabela 5); isto se deve ao fato de que além de um sistema hidrodinâmico, estão acontecendo reações químicas.

As partículas do bagaço e material inerte foram consideradas esféricas e com um tamanho uniforme. Os parâmetros hidrodinâmicos; número de Reynolds mínimo de fluidização e os coeficientes de transferência de calor e massa foram obtidos a partir do trabalho realizado por Kunii e Levenspiel (1991).

A biomassa foi introduzida no gaseificador formando um ângulo de 45° com a entrada do agente de gaseificação, reduzindo a força de cisalhamento na parede

oposta à entrada do gaseificador de bagaço e melhorando a mistura de reação (bagaço e agente de gaseificação).

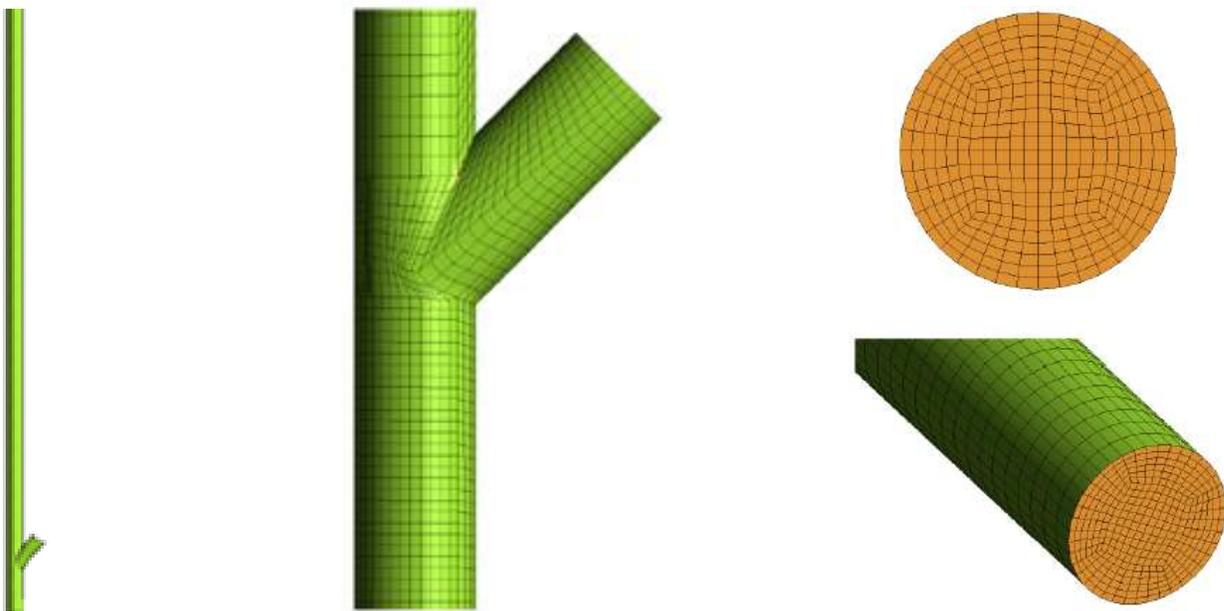
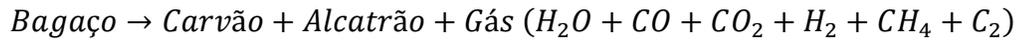


Figura 8. Gaseificador de leito fluidizado borbulhante.

3.2.2 Modelo cinético

Dentre os diferentes gaseificadores, os de leito fluidizado oferecem um melhor contato entre as fases que reagem (gás e sólido), fazendo com que as conversões aumentem em comparação com as conversões obtidas em outros tipos de reatores. Por isso este tipo de gaseificador foi escolhido para realizar a simulação a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Tanto o leito fluidizado borbulhante quanto o recirculante possuem o mesmo modelo cinético. Os processos que acontecem no interior do gaseificador são praticamente iguais; a única diferença é que no caso do recirculante, além da alimentação de bagaço, entra também a corrente de reciclo, trazendo partículas que reagiram parcialmente, o que aumenta a quantidade de material carbonáceo na região de entrada do reator.

Ao alimentar as partículas de bagaço no gaseificador, estas sofrem secagem e pirólise rápida. A pirólise gera três produtos em quantidades diferentes: gás, alcatrão e carvão (representado por C e cinzas), segundo a reação a seguir



O modelo cinético utilizado foi obtido de *Jl et al.* (2009), os quais compilaram os modelos de outros autores. O modelo assume que a biomassa se decompõe diretamente a cada produto *i* por uma única reação.

A taxa de formação de um produto no tempo é dada na equação 1:

$$\frac{dV_i}{dt} = k_{o,i} * e^{-\left(\frac{E_i}{RT}\right)} (V_i^* - V_i) \quad \text{Equação 1}$$

Onde $k_{o,i}$ e E_i são o fator pré-exponencial e a energia aparente de ativação para cada componente *i* (carvão, alcatrão, gases), respectivamente. A quantidade V_i é o rendimento do componente *i*. A Tabela 2 relaciona os valores dos parâmetros para cada espécie.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos utilizados na simulação (*Jl et al.*, 2009).

Componente	Log $k_{o,i}$ (1/s)	E_i (kJ/mol)
Total devolatilizado	8,30	133,01
Gás total	2,88	49,37
Hidrogênio	6,17	114,18
Metano	13,00	251,21
C ₂	9,06	173,85
Monóxido de carbono	11,75	220,66
Dióxido de carbono	5,39	97,99
Água	6,71	103,01
Carvão	Carvão=1- Total devolatilizado	
Alcatrão	Cinzas=(Total devolatilizado)-(Total de gases)	

*Adaptado de *Jl et al.* (2009)

O craqueamento térmico de alcatrão (reações de pirólise secundária e gaseificação) tem um efeito significativo sobre a composição do gás final, porque mais de metade dos produtos da pirólise primária é alcatrão. Um modelo cinético de primeira ordem tem sido amplamente aplicado para simular a craqueamento do alcatrão. As reações e a cinética das mesmas, afeta enormemente os resultados das composições finais do craqueamento do alcatrão, daí a importância de uma modelagem rigorosa

desta etapa. Neste trabalho, o fenol foi empregado para representar o alcatrão obtido da pirólise primária como discutido por GERUN *et al.* (2008) e JI *et al.* (2009).

As reações e a respectiva cinética para o craqueamento do alcatrão são apresentadas na Tabela 3. O fenol foi o componente utilizado para representar o alcatrão de forma eficiente. Tanto as reações quanto os modelos cinéticos, foram obtidos da literatura (JI *et al.*, 2009).

Tabela 3. Reações do craqueamento térmico do alcatrão (JI *et al.*, 2009).

Reação química	Velocidade de reação $r_i [=] \text{mol}/\text{m}^3\text{s}$
$C_6H_6O \rightarrow CO + 0,4C_{10}H_8 + 0,15C_6H_6 + 0,1CH_4 + 0,75H_2$	$r_1 = 10^7 \text{EXP}\left(-\frac{10^5}{RT}\right) C_{C_6H_6O}$
$C_6H_6O + 3H_2O \rightarrow 4CO + 2CH_4 + 2H_2$	$r_2 = 10^7 \text{EXP}\left(-\frac{10^5}{RT}\right) C_{C_6H_6O}$
$C_{10}H_8 \rightarrow 7,38C + 0,275C_6H_6 + 0,97CH_4 + 1,235H_2$	$r_3 = 1,7 * 10^{14} \text{EXP}\left(-\frac{3,5 * 10^5}{RT}\right) C_{C_{10}H_8}^{1,6} C_{H_2}^{-0,5}$
$C_6H_6 + 2H_2O \rightarrow 1,5C + 2,5CH_4 + 2CO$	$r_4 = 2,0 * 10^{16} \text{EXP}\left(-\frac{4,43 * 10^5}{RT}\right) C_{C_6H_6}^{1,3} C_{H_2}^{-0,4} C_{H_2O}^{0,2}$
$C_6H_6O + 4O_2 \rightarrow 3H_2O + 6CO$	$r_5 = 0,655 * 10^3 \text{EXP}\left(-\frac{9650}{RT}\right) C_{C_6H_6O}^{0,5} C_{O_2}$
$C_6H_6 + 4,5O_2 \rightarrow 3H_2O + 6CO$	$r_6 = 2,4 * 10^{11} \text{EXP}\left(-\frac{1,2552 * 10^5}{RT}\right) C_{C_6H_6}^{-0,1} C_{O_2}^{1,85}$
$C_{10}H_8 + 7O_2 \rightarrow 4H_2O + 10CO$	$r_7 = 0,655 * 10^3 \text{EXP}\left(-\frac{9650}{RT}\right) C_{C_{10}H_8}^{0,5} C_{O_2}$

Após o craqueamento térmico do alcatrão, acontecem na região do leito e na zona livre do gaseificador as reações homogêneas e heterogêneas, listadas na Tabela 4.

Tabela 4. Reações homogêneas e heterogêneas no gaseificador (JI *et al.*, 2009).

Reação química	Velocidade de reação $r_i [=] \frac{mol}{m^3 s}$
Reações heterogêneas (T=Temperatura da partícula (K); ki=velocidade específica de reação)	
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$r_8 = 4364 EXP\left(-\frac{29844}{T}\right) C_{CO_2} [=] \frac{mol}{m^2 s}$
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$r_9 = \frac{k_1 P_{H_2O}}{1 + k_2 P_{H_2O} + k_3 P_{H_2O}} [=] \frac{1}{s}$
	$k_1 = 4,93 * 10^3 EXP\left(-\frac{18522}{T}\right)$
	$k_2 = 1,11 * 10 EXP\left(-\frac{3548}{T}\right)$
	$k_3 = 1,53 * 10^{-9} EXP\left(\frac{25161}{T}\right)$
Reações homogêneas	$r_i [=] \frac{mol}{m^3 s}$ (T=Temperatura do gás (K))
$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$	$r_{10} = 3,3 * 10^{10} EXP\left(-\frac{2,4 * 10^5}{RT}\right) C_{CH_4}^{1,7} C_{H_2}^{-0,8}$
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$r_{11} = 1,58 * 10^{19} EXP\left(-\frac{24343}{T}\right) [CH_4]^{0,7} [O_2]^{0,8}$
$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	$r_{12} = 3,98 * 10^{20} EXP\left(-\frac{20129}{T}\right) [CO][O_2]^{0,25} [H_2O]^{0,5}$
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$r_{13} = 2,78 * 10^6 EXP\left(-\frac{1510}{T}\right) \left(y_{CO} y_{H_2O} - \frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{K_{EQ}} \right)$
	$K_{EQ} = 0,0265 EXP\left(\frac{3968}{T}\right)$
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	$r_{14} = 2,196 * 10^{18} EXP\left(-\frac{13127}{T}\right) [H_2][O_2]$

3.2.3 Modelo fluidodinâmico

A Fluidodinâmica Computacional (CFD) é uma técnica da dinâmica dos fluidos, onde são utilizados os princípios de conservação e as equações rigorosas de movimento do fluido (Navier-Stokes), junto com modelos especializados de turbulência. Esses modelos são mais rigorosos e, portanto, mais aceitáveis que os modelos empíricos.

Os modelos em CFD podem ser divididos em dois grupos: modelo Euleriano - Euleriano; onde as fases sólida e gasosa são consideradas como contínuos e

interpenetrantes, e o modelo Euleriano - Lagrangiano, onde o gás é considerado como uma fase fluida e o sólido como uma fase discreta. O modelo calcula a trajetória de cada partícula individualmente, utilizando a segunda lei de Newton. A interação entre as partículas pode ser descrita pela energia potencial ou pela dinâmica das colisões. Este método tem a vantagem de considerar todos os deslocamentos das partículas (unidimensional, bidimensional) e as variáveis do sistema. No entanto, para obter esta informação é necessário um esforço computacional muito alto, ainda mais quando os campos de velocidade do sólido e do gás são acoplados. A diferença básica entre os dois modelos é que o sistema de referência Euleriano - Lagrangiano segue o movimento das partículas, enquanto que, o sistema de referência Euleriano - Euleriano encontra-se fixo em relação ao sistema (FLUENT, 2009).

O modelo Euleriano-Euleriano junto ao modelo de turbulência multifásico (que consiste em um conjunto de equações de momento e continuidade da fase gasosa e da fase sólida) foi utilizado para representar o escoamento do processo de gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar (NGUYEN *et al.*, 2012). As propriedades da fase sólida são obtidas através da aplicação da teoria cinética dos fluxos granulares (TAGHIPOUR *et al.*, 2005).

O modelo escolhido foi o modelo Euleriano-Euleriano, que incorpora o termo de fração volumétrica da fase i (α_i). Esta variável representa o volume ocupado por cada fase e as leis de conservação de massa, momento e energia serão cumpridas para cada fase individualmente, cumprindo a condição apresentada na equação 2:

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1 \quad \text{Equação 2}$$

As equações de conservação de massa da fase gasosa (g) e da fase sólida (s) foram representadas pelas equações 3^a e 3b, respectivamente:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g) + \nabla(\alpha_g \rho_g \vec{v}_g) = 0 \quad \frac{\partial}{\partial t}(\alpha_s \rho_s) + \nabla(\alpha_s \rho_s \vec{v}_s) = 0 \quad \text{Equação 3}$$

Onde, \vec{v} representa a velocidade de cada fase. Os subscritos g e s representam a fase gasosa e a fase sólida, respectivamente.

As equações de conservação de quantidade de movimento das fases são dadas na equação 4:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g \vec{v}_g) + \nabla(\alpha_g \rho_g \vec{v}_g^2) &= -\alpha_g \nabla P + \nabla \bar{\tau}_g + \alpha_g \rho_g \vec{g} + K_{gs}(\vec{v}_g - \vec{v}_s) \\ \frac{\partial}{\partial t}(\alpha_s \rho_s \vec{v}_s) + \nabla(\alpha_s \rho_s \vec{v}_s^2) &= -\alpha_s \nabla P - \nabla P_s + \nabla \bar{\tau}_s + \alpha_s \rho_s \vec{g} + K_{gs}(\vec{v}_g - \vec{v}_s) \end{aligned} \quad \text{Equação 4}$$

Onde, \vec{g} representa a gravidade. $\bar{\tau}_g$ e $\bar{\tau}_s$ são os tensores de viscosidade da fase gasosa e sólida, respectivamente. O K_{gs} representa a transferência de movimento na interfase, que possui a forma geral apresentada na equação 5 (GIDASPOW, 1994).

$$\begin{aligned} K_{gs} &= 150 \frac{\alpha_s(1 - \alpha_g)\mu_g}{\alpha_g d_s^2} + 1,75 \frac{\alpha_s \rho_g |\vec{V}_s - \vec{V}_g|}{d_s} & \alpha_g \leq 0,8 \\ K_{gs} &= \frac{3}{4} C_D \frac{\alpha_s \alpha_g \rho_g |\vec{V}_s - \vec{V}_g|}{d_s} \alpha_g^{-2,65} & \alpha_g > 0,8 \end{aligned} \quad \text{Equação 5}$$

Onde, d_s é o diâmetro das partículas da fase sólida e C_D é o coeficiente de arraste o qual depende do número de Reynolds relativo (Re_s). O desenvolvimento matemático é apresentado na equação 6:

$$\begin{aligned} Re_s = \frac{\rho_g |\vec{v}_s - \vec{v}_g| d_s}{\mu_s} \quad \text{se} \quad \begin{cases} a) Re_s \leq 1000 \\ b) Re_s > 1000 \end{cases} \quad \text{Então} \quad \begin{cases} a) \frac{24(1 + 0,15 Re_s^{0,687})}{Re_s} \\ b) 0,44 \end{cases} \quad \text{Equação 6} \end{aligned}$$

A lei de conservação de energia está descrita na equação 7:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g H_g) + \nabla(\alpha_g \rho_g \vec{v}_g H_g) &= \nabla(\alpha_g \lambda_g \nabla T_g) + \gamma(T_s - T_g) + \alpha_g \rho_g \sum \Delta H_r \frac{\partial C_r}{\partial t} \\ \frac{\partial}{\partial t}(\alpha_s \rho_s H_s) + \nabla(\alpha_s \rho_s \vec{v}_s H_s) &= \nabla(\alpha_s \lambda_s \nabla T_s) + \gamma(T_g - T_s) \end{aligned} \quad \text{Equação 7}$$

H, T, λ e γ são entalpia específica, temperatura, condutividade térmica e coeficiente de transferência de calor entre as fases, respectivamente.

3.2.4 Dados de entrada da simulação

A caracterização do bagaço quanto à análise imediata, elemental, poder calorífico inferior e superior e densidade, foi obtida de um estudo experimental (ANDREA JORDAN e AKAY, 2012).

Os parâmetros geométricos e as condições operacionais para o gaseificador foram coletados dos trabalhos de CHANG *et al.* (2011), o qual utilizou α -Celulose como matéria prima e NGUYEN *et al.* (2012), permitindo que a simulação fosse validada com os dados experimentais obtidos nesses trabalhos. Os dados de entrada da simulação estão compilados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros geométricos e condições operacionais da simulação CFD.

Parâmetros geométricos		Condições operacionais	
Altura do leito fluidizado (<i>m</i>)	0,65	Velocidade do gás no gaseificador (<i>m/s</i>)	0,00046
Altura do <i>freeboard</i> (<i>m</i>)	0,45	Temperatura de entrada do ar ($^{\circ}C$)	27
Diâmetro do leito (<i>m</i>)	0,0479	Temperatura de entrada do bagaço ($^{\circ}C$)	27
Diâmetro da partícula (<i>m</i>)	$2,5 \times 10^{-4}$		
Angulo de inclinação da entrada da alimentação	45 $^{\circ}$		

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As simulações foram realizadas utilizando ar e/ou vapor d'água como agente de gaseificação. As quantidades de agente gaseificador estão representadas por:

- a) A relação real/estequiométrico do ar que ingressa no reator (ER) (JAIMES FIGUEROA *et al.*, 2014):

$$ER = \frac{\text{Ar alimentado ao gaseificador por kg de bagaço} \left[\frac{m^3 \text{ de ar}}{kg \text{ bagaço}} \right]}{\text{Ar teorico estequiométrico para combustão completa} \left[\frac{m^3 \text{ de ar}}{kg \text{ bagaço}} \right]} \quad \text{Equação 8}$$

- b) A quantidade de vapor alimentada ao reator está dada pela relação SB (GIL *et al.*, 1999):

$$SB = \frac{\text{Vapor alimentado ao gaseificador [kg/s]}}{\text{Bagaço alimentado ao gaseificador [kg/s]}} [=] \frac{\text{kg de vapor}}{\text{kg de bagaço alimentado}} \quad \text{Equação 9}$$

A quantidade e tipo de agente foram variados, encontrando a influência sobre a composição do gás obtido (hidrogênio, monóxido de carbono e as impurezas - nitrogênio, metano e dióxido de carbono).

3.3.1 Validação da simulação

Diferentes simulações foram realizadas para comparar os resultados obtidos com os valores experimentais da literatura (CHANG *et al.*, 2011). Na

Tabela 6 são apresentados os valores experimentais obtidos da literatura, bem como os valores obtidos na simulação CFD e a sua percentagem de erro relativo, definido a seguir.

$$\% \text{ Erro relativo} = \frac{|\text{Valor experimental} - \text{Valor simulado}|}{\text{Valor experimental}} * 100$$

Por ser um fenômeno altamente não-linear e com diversas reações (homogêneas e heterogêneas) acontecendo, o modelo utilizado no simulador de CFD representou o sistema real. Como este trabalho de simulação foi baseado no estudo experimental de CHANG *et al.* (2011), e o mesmo apresentou dados sobre a fase gasosa e sua composição, as comparações aqui apresentadas se limitaram à fase gasosa.

Tabela 6. Comparação dos dados experimentais com os resultados da simulação CFD.

Concentração de H ₂ no gás obtido [vol %]										
Temperatura [°C]	ER=0,29 e SB=0,0			ER=0,34 e SB=0,0			ER=0,29 e SB=0,5			
	Exp*	Sim**	% Erro	Exp	Sim	% Erro	Exp	Sim	% Erro	
700	11,47	13,71	19,56	11,47	12,39	8,00	15,56	17,89	14,99	
800	21,47	24,58	14,50	22,06	24,16	9,50	23,70	27,03	14,03	
900	31,18	34,23	9,78	32,06	35,27	10,00	39,80	42,98	8,00	
Rendimento de H ₂ [m ³ de H ₂ obtido/kg de bagaço alimentado]										
Temperatura [°C]	ER=0,29 e SB=0,0			ER=0,34 e SB=0,0			ER=0,29 e SB=0,5			
	Exp	Sim	% Erro	Exp	Sim	% Erro	Exp	Sim	% Erro	
700	0,0423	0,0474	12,00	0,0615	0,0695	13,00	0,0652	0,0757	16,00	
800	0,1269	0,1376	8,40	0,1654	0,1816	9,80	0,1217	0,1398	14,90	
900	0,2692	0,2934	9,00	0,3346	0,3597	7,50	0,4391	0,4830	9,99	

* Exp: valor experimental

**Sim: valor simulado

Embora a percentagem de erro varie entre 7,5 e 20 % aproximadamente, a tendência dos resultados das simulações foi a mesma que a dos resultados experimentais, o que permite concluir que a simulação foi validada e a mesma pode ser usada para o estudo e análise do processo de gaseificação.

3.3.2 Casos de estudo

O processo de gaseificação foi simulado para diferentes situações, variando a temperatura de reação e as relações de ER e SB. Os resultados são mostrados na Figura 9. Na maioria dos casos, a temperatura de reação é definida pela relação ER, já que a quantidade de calor liberada no processo de combustão é alta em um curto período de tempo. Porém, se são utilizados sistemas de controle de temperatura robustos, que atuem rapidamente, mantendo a temperatura em um valor desejado, faria com que a temperatura pudesse ser variada ao mesmo tempo que são variadas as relações ER e SB. Os resultados obtidos, levaram essa consideração em conta; foi possível tratar a temperatura de reação como uma variável independente.

Com as simulações CFD realizadas verificou-se que operar em temperaturas altas de reação (900 °C), as composições de hidrogênio e monóxido de carbono aumentam. O inverso ocorre para as impurezas do gás de síntese (N₂, CH₄ e CO₂, principalmente); neste comportamento a quantidade e o tipo de agente de gaseificação utilizado não influenciam.

A quantidade de gás de síntese (mistura de hidrogênio e monóxido de carbono) produzido foi inversamente proporcional à quantidade de ar introduzido no sistema (ER). Isto acontece porque quanto menos ar entrar no sistema, a reação de combustão é desfavorecida, permitindo, assim, que os componentes sejam transformados em gases como H₂ e CO.

A utilização de vapor como agente de gaseificação, fez com que a produção de hidrogênio aumentasse consideravelmente, isto devido à reação de *water-shift* ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$), na qual a água reage com o monóxido para produzir hidrogênio e dióxido de carbono.

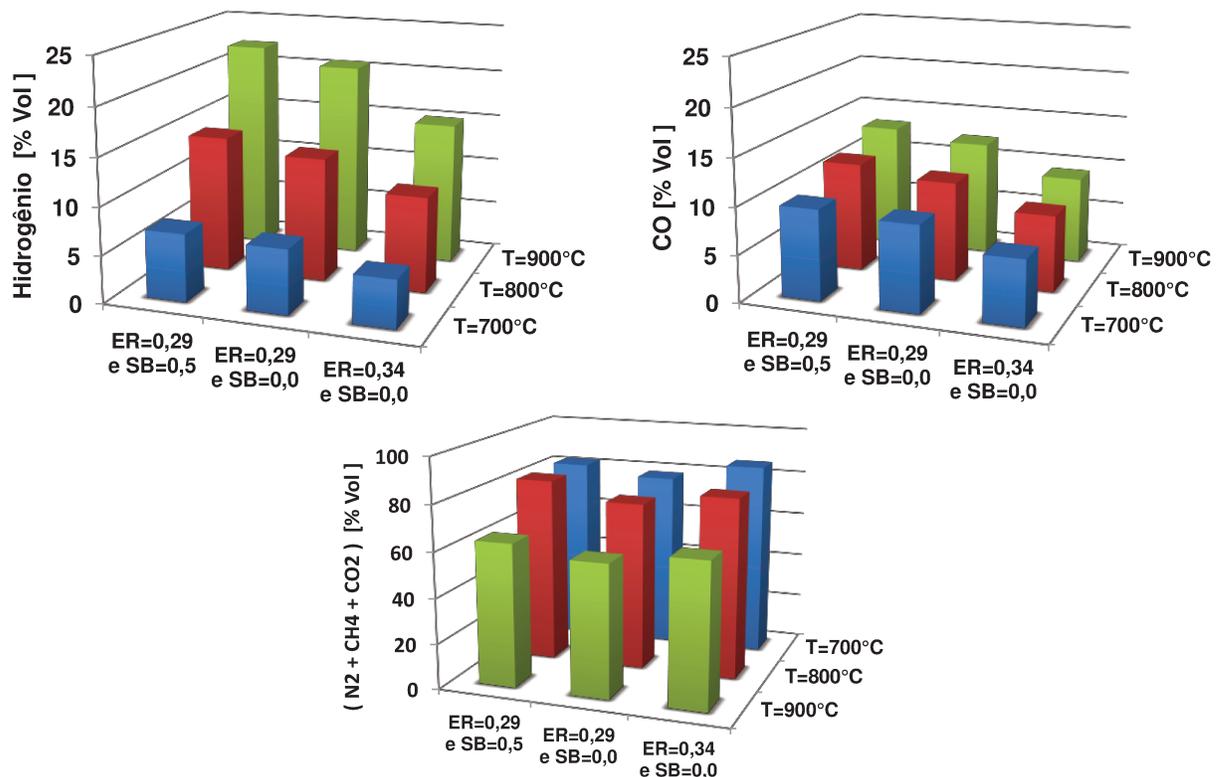


Figura 9. Composição do gás (base seca) obtido no reator de leito fluidizado borbulhante (simulação CFD).

O resultado dos perfis de velocidade da fase sólida (bagaço e carvão) e fase gasosa (produtos e agente de gaseificação) da simulação realizada a $T = 900\text{ °C}$, $ER = 0,29$ e $SB = 0,5$ são apresentados na Figura 10. Podem ser analisados os perfis de velocidade na zona de contato inicial entre o agente gaseificador e a biomassa e o perfil na zona livre.

Na zona inicial de contato, uma grande turbulência e maiores valores de velocidade foram verificadas. Além disso, é evidente que a entrada do bagaço pela lateral do reator faz com que o escoamento seja preferencialmente na face oposta à entrada. Este fenômeno ocasiona um gradiente de velocidade e temperatura, afetando diretamente as reações. Os reatores de leito fluidizado borbulhante apresentam a vantagem de serem altamente agitados, induzindo à formação de um leito homogêneo. Porém, com a presença destes gradientes essa grande vantagem é diminuída.

entrada, essa diminuição pode não compensar o gasto necessário para instalar e manter uma alimentação de bagaço inclinada.

Neste capítulo, foi concluído o objetivo 2, proposto nesta tese. O trabalho desenvolvido neste capítulo gerou uma publicação (JAIMES FIGUEROA *et al.*, 2012).

CAPÍTULO 4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Este capítulo apresenta a metodologia e os respectivos resultados da caracterização de bagaço de cana-de-açúcar bruto. Esta caracterização consiste na determinação da porcentagem dos compostos e elementos constituintes que formam o bagaço, assim como de propriedades físico-químicas. Foi utilizado bagaço proveniente do processo de extração de caldo de cana por moagem. A caracterização determina o potencial que o bagaço tem para ser pirolisado e/ou gaseificado, visando produção de alcatrão e gases.

O procedimento de caracterização do bagaço de cana-de-açúcar é uma das etapas principais de qualquer trabalho experimental, o qual também é fundamental em desenvolvimento de trabalhos computacionais.

Com o auge da utilização de biomassa para diferentes fins e, em especial, o objetivo de uma biorrefinaria, muitas metodologias estão disponíveis para realizar a caracterização físico-química do bagaço. Dentre elas ressaltam-se as metodologias ASTM (American Society for Testing and Materials) e NREL (National Renewable Energy Laboratory). Além destas, existem outras metodologias ou modificações que têm sido desenvolvidas por diferentes pesquisadores.

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS ENVOLVIDOS NA CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

4.1.1 Biomassa

O bagaço empregado foi doação de duas usinas sucroalcooleiras do interior do estado de São Paulo-Brasil. O bagaço era resíduo nas duas usinas do processo de extração de caldo de cana via moagem. A caracterização da biomassa foi realizada para os dois bagaços: bagaço UCP e bagaço USJ.

4.1.2 Reagentes

Os reagentes utilizados na caracterização estão listados na Tabela 7.

Tabela 7. Reagentes utilizados na caracterização do bagaço.

Reagente	Fabricante
Etanol absoluto (PA)	Ecibra
Ácido sulfúrico (PA-ACS)	Ecibra
D (+) Glicose	Sigma Aldrich
D (+) Xilose	Sigma Aldrich
Arabinose	Sigma Aldrich
Celobiose	Sigma Aldrich
Furfural	Sigma Aldrich
Hidroximetilfurfural	Sigma Aldrich
Ácido acético (PA-ACS)	Sigma Aldrich
Acetonitrila (HPLC)	Sigma Aldrich
Hidróxido de sódio (PA-ACS)	Synth

4.1.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados na caracterização são apresentados a seguir.

- Moinho agrícola com ciclone CREMASCO, modelo DCP.4;
- Estufa de secagem com circulação e renovação de ar SPLABOR, modelo SP-102;
- Agitador de peneira eletromecânico PRODUTEST, modelo T com as respectivas peneiras para separação granulométrica;
- Analisador de umidade por infravermelho GEHAKA, modelo IV 2000;
- Forno mufla microprocessado QUIMIS, modelo Q318M;
- Analisador termogravimétrico METTLER-TOLEDO, modelo TGA-DSC1;
- Analisador elementar PERKIN ELMER, modelo CHN 2400;
- Sistema duplo de purificação água MEGA PURITY, modelo RO/PO;
- Bateria de extração Soxhlet MARCONI ,modelo S-1;
- Banho ultratermostatizado MARCONI, modelo MA184;
- Autoclave vertical PHOENIX LUFERCO, modelo AV-50 PLUS;
- Cromatógrafo líquido de alta eficiência AGILENT TECHNOLOGIES, modelo 1260;
- Revestidor de superfícies de bombardeio iônico POLARON, modelo SC7620;
- Microscópio eletrônico de varredura de alto vácuo LEO, modelo 440i, acoplado com sistema de espectroscopia por dispersão de energia de raios X.

4.2 METODOLOGIA

Existe uma grande variedade de informação sobre propriedades de biomassa e em específico sobre bagaço de cana-de-açúcar, porém um trabalho amplo, como o realizado nesta tese, precisa de um estudo específico do material, visando à minimização de erros e suposições.

Um processo termoquímico como o de gaseificação, precisa de basicamente quatro tipos de informações: granulométrica, análise imediata, análise elementar e poder calorífico. Porém, para poder realizar um estudo mais abrangente, onde o estudo não fique apenas em termos das análises anteriormente citadas (caracterização termoquímica), decidiu-se complementar a caracterização do bagaço quantificando o conteúdo de extrativos, lignina (solúvel e insolúvel), hemicelulose e celulose (caracterização composicional). Porém, os processos termoquímicos podem ser considerados concorrentes de matéria-prima dos processos de etanol de segunda geração. Nas indústrias de açúcar e álcool, a análise composicional é muito mais relevante (em comparação às análises termoquímicas), e toda a bibliografia está em função dessa análise composicional. Por isso, nesta tese, a determinação das porcentagens dos compostos constituintes do bagaço (celulose, hemicelulose e lignina), teve como objetivo poder comparar os resultados obtidos com os do processamento de bagaço de cana-de-açúcar para obter etanol de segunda geração.

4.2.1 Preparação da matéria-prima

O bagaço foi coletado *in situ* nas usinas, para posteriormente, determinar a umidade inicial (nas duas usinas o bagaço coletado tinha umidade de 50 % em massa) e posterior secagem por convecção natural e radiação solar até umidade constante de aproximadamente 8 % em massa. Após a secagem, o bagaço foi moído utilizando um moinho agrícola (Faculdade de Engenharia Agrícola - UNICAMP) e o bagaço obtido foi a matéria-prima desta tese.

4.2.2 Análise granulométrica

O objetivo desta análise foi caracterizar granulometricamente o bagaço utilizado no desenvolvimento desta tese.

Antes de fazer a separação, três amostras de 40 g de bagaço cada uma, foram secas em uma estufa a 105 °C durante 24 horas.

Utilizaram-se peneiras da série de Tyler de 20, 32, 48, 60, 80 e 150 Mesh (definido como número de abertura por polegada linear) para realizar a separação granulométrica do bagaço. As peneiras e a bandeja inferior foram pesadas e empilhadas, iniciando de baixo para cima na seguinte ordem: bandeja inferior, peneira de 150 Mesh, 80 e assim sucessivamente até chegar à peneira de menor Mesh. Acima desta última foi colocada a tampa.

Aproximadamente 40 g de bagaço seco foram colocados na peneira superior (20 Mesh). Todas as peneiras, bandeja inferior e tampa, foram prensadas em um agitador eletromecânico durante 15 minutos. Após o peneiramento, esperou-se 5 minutos para o assentamento do pó nas peneiras inferiores e assim evitar erro por perda na massa ao separar as peneiras. As peneiras foram pesadas novamente para calcular a massa de bagaço retida em cada uma delas. Os ensaios foram realizados em triplicata.

A fração de massa retida em determinada peneira foi calculada de acordo com a Equação 10.

$$\text{Fração de massa retida na peneira } i = \frac{\text{Massa retida na peneira } i}{\text{Massa total de bagaço usado}} * 100 \quad \text{Equação 10}$$

E a fração de massa acumulada até determinada peneira, foi calculada como segue:

$$\text{Fração de massa acumulada até a peneira } i = \frac{\sum_{i=1}^i \text{Massa retida na peneira } i}{\text{Massa total de bagaço usado}} * 100 \quad \text{Equação 11}$$

Conhecidas as frações de massa retida e acumulada, foi determinada a distribuição granulométrica do bagaço utilizado.

Após a determinação granulométrica foi realizada a determinação da densidade do bagaço de cana-de-açúcar, utilizando a técnica de picnometria de Hélio, realizada na central analítica do Instituto de Química da Unicamp. Esta propriedade é fundamental no cálculo da velocidade mínima de fluidização no reator de gaseificação.

4.2.3 Análise imediata

A análise imediata teve por objetivo quantificar os teores de umidade, voláteis (condensáveis e não condensáveis), cinzas totais e carbono fixo do bagaço. Inicialmente, foi utilizada a metodologia convencional utilizando a mufla; porém também foi testada a metodologia que utiliza o analisador termogravimétrico (TGA), a qual elimina o erro embutido na manipulação da amostra pelo analista. Na sequência são apresentadas as metodologias utilizadas para esta análise.

4.2.3.1 Umidade

O teor de umidade (%) foi calculado com um analisador de umidade por infravermelho IV 2000 da marca Gehaka. O analisador foi pré-aquecido a 105 °C e estabilizado por, no mínimo 30 minutos, antes de realizar a primeira análise. Foram colocadas 5 g do material úmido (valor escolhido segundo as recomendações de bom uso do equipamento) no prato de alumínio, já tarado pelo analisador, e foi determinada a porcentagem de umidade com uma precisão de 0,005 g. A análise foi feita em triplicata (SLUITER *et al.*, 2008).

4.2.3.2 Voláteis

Esta análise quantifica a fração de massa da biomassa que volatiliza durante o aquecimento de uma amostra. A porcentagem de voláteis foi calculada seguindo a norma ASTM_D3175-11 (2011). Foi pesado, aproximadamente, 1 g de bagaço bruto (M_a) em cadinho de porcelana previamente calcinado, tarado e pesado (M_b). O cadinho com o material foi colocado em uma mufla a 950 °C durante 7 minutos, retirado e levado a um dessecador para diminuir a temperatura até a temperatura ambiente para posterior pesagem (M_c). Todas as pesagens foram realizadas em balança analítica com precisão de 0,0001 g.

A porcentagem de voláteis foi calculada de acordo com a equação 12 (a porcentagem de umidade usada na fórmula foi a mesma calculada no item anterior):

$$\% \text{ Voláteis} = \left(\frac{M_a + M_b - M_c}{M_a} * 100 \right) - \% \text{ Umidade} \quad \text{Equação 12}$$

4.2.3.3 Cinzas totais

As cinzas são resultantes da combustão dos componentes orgânicos e oxidação dos inorgânicos no forno mufla. Para calcular esta porcentagem, pesou-se, aproximadamente, 2 g de bagaço bruto (M_a) em cadinho de porcelana com tampa, previamente calcinado, tarado e pesado (M_b). O cadinho tampado, com o bagaço dentro, foi pré-calcinado à temperatura de 400 °C durante 1 h. Posteriormente, os cadinhos foram destampados e realizou-se uma calcinação a 800 °C por 2 h. Para aumentar a temperatura desde ambiente até 400 °C e depois desta até 800 °C foi utilizada uma rampa de temperatura de 2 °C/min. O Cadinho foi resfriado, em dessecador a vácuo e, por último pesado (M_c). O cálculo de porcentagem de cinzas totais foi realizado segundo a fórmula a seguir (Equação 13):

$$\% \text{ Cinzas totais} = \frac{M_c - M_b}{M_a} * 100 \quad \text{Equação 13}$$

Esta metodologia foi baseada no trabalho desenvolvido por DA SILVA (2009).

4.2.3.4 Carbono fixo

Após as análises de umidade, voláteis e cinzas totais, o valor da porcentagem de carbono fixo é obtido por diferença, como apresentado a seguir:

$$\% \text{ Carbono fixo} = 100 - \% \text{ Umidade} - \% \text{ Voláteis} - \% \text{ Cinzas totais} \quad \text{Equação 14}$$

4.2.3.5 Análise imediata usando termogravimetria (TGA)

A termogravimetria diferencial permite controlar e programar um ciclo de análise inteiro. Com esta técnica, o laboratorista entra em contato com a amostra uma única vez; na hora de iniciar a análise, evitando erros de manipulação. A metodologia adotada foi desenvolvida por OTTAWAY (1982):

a. Aqueceu-se 5 mg de amostra, usando uma vazão de 50 cm³/min de nitrogênio e rampa de 99 K/min até 400 K (127 °C). Manteve-se por 10 minutos a essa temperatura.

b. Aqueceu-se até 1200 K (927 °C), a uma taxa de 100 K/min e manteve-se durante 6 minutos.

c. Resfriou-se até 1097 K (824 °C) usando uma taxa de 150 K/min. Quando atingiu essa temperatura, trocou-se o nitrogênio por ar sintético com uma vazão de 50 cm³/min. Manteve-se a amostra a essa temperatura por 30 minutos.

d. Resfriamento a uma taxa de 15 K/min, usando nitrogênio com vazão de 150 cm³/min até temperatura ambiente.

4.2.4 Análise elementar

Esta análise fornece as porcentagens em peso dos elementos constituintes do bagaço. Os principais elementos são carbono, oxigênio e hidrogênio, mas as concentrações de nitrogênio, enxofre e cloro também foram determinadas.

A empresa responsável por esta análise foi a central analítica da Universidade de São Paulo (USP). A técnica está relacionada à combustão a 925 °C na presença de oxigênio puro e a quantificação dos produtos obtidos. O carbono foi convertido a dióxido de carbono, hidrogênio a água e nitrogênio a gás nitrogênio (N₂). A partir destes, as porcentagens relativas de cada elemento foram calculadas. A medição usou as mudanças de condutividade térmica.

As análises elementares no carvão obtidos foram realizadas no Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE) usando um Analisador Elementar CHNS/O 2400 Série II.

4.2.5 Poder calorífico

A análise de poder calorífico foi terceirizada sendo realizada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). O material foi seco e sua umidade determinada seguindo a norma ASTM_E1756-08 (2008). Após a determinação da umidade foram quantificadas a porcentagem de hidrogênio pela norma ASTM_D5373-14 (2014) e o poder calorífico superior (PCS) usando uma bomba calorimétrica, baseados na norma ASTM_D5865-13 (2013).

O poder calorífico inferior (PCI) foi determinado com base nas medidas de PCS e hidrogênio. Lembrando que foi utilizado bagaço seco para esta análise.

4.2.6 Quantificação de extrativos

A determinação de extrativos foi realizada baseada na metodologia apresentada por SLUITER *et al.* (2005) e as modificações feitas por RABELO (2010). Além da quantificação dos extrativos, este procedimento fez parte da preparação do bagaço antes de quantificar a celulose, hemicelulose e lignina.

O teor de umidade (% Umidade) do bagaço foi calculado segundo a metodologia anteriormente descrita e em seguida, foi moído e peneirado. Pesou-se aproximadamente 4 g de bagaço (M_a) com tamanho menor a 20 Mesh. O bagaço foi colocado em cartucho próprio para extração, previamente secado e pesado (M_b), no equipamento de extração Soxhlet.

Para realizar a extração, foram empregados 190 mL de etanol absoluto juntamente com uma quantidade mínima de pérolas de vidro (para controlar ebulição vigorosa). A substituição de etanol foi realizada quando o etanol na corneta do extrator ficou incolor. Este procedimento foi realizado duas vezes.

Posteriormente, foi usada água como solvente de extração, visando finalizar a retirada dos extrativos e lavar o etanol ainda contido no bagaço. A reposição de água foi feita com o mesmo critério citado acima. Este procedimento foi realizado duas vezes.

O peso do cartucho (M_c) foi coletado após secagem em estufa a 105 °C durante 24 horas ou até massa constante. E, finalmente, a porcentagem de extrativos foi calculada pela equação 15:

$$\% \text{ Extrativos} = \left(\frac{M_a + M_b - M_c}{M_a} * 100 \right) - \% \text{ Umidade} \quad \text{Equação 15}$$

4.2.7 Determinação de lignina insolúvel, solúvel e celulose e hemicelulose

A metodologia para estes procedimentos e os posteriores foi obtida de GOUVEIA *et al.* (2009). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Pesaram-se 2 g de bagaço bruto (M_a), os quais foram transferidos para tubos de ensaio para realizar hidrólise ácida com 10 mL de ácido sulfúrico (72 % massa/massa), durante 7 minutos sob agitação vigorosa em banho ultratermostatizado a 45 °C. A reação foi interrompida com a adição de 50 mL de água destilada e colocando o tubo em banho de gelo, por 5 minutos.

A mistura reacional foi transferida quantitativamente para um frasco *Schott* (f*Schott*) de 500 mL, e adicionado 225 mL de água destilada. Para ter certeza que aconteceu hidrólise de todo o material, o f*Schott* foi tampado e autoclavado por 30 min a 121 °C e 1 Kgf/cm². Após a descompressão, f*Schott* foi resfriado até temperatura ambiente, para depois filtrar (o papel de filtro tinha sido previamente seco e pesado Mb) a mistura. O material retido no filtro é a lignina insolúvel e cinzas, que foi transferido a um balão volumétrico de 500 mL (V_{lHid}). Este hidrolisado (mistura reacional) foi armazenado para posterior análise de açúcares e lignina solúvel (deve ser realizada antes de 6 horas, após a coleta do hidrolisado).

4.2.7.1 Lignina insolúvel em ácido (Klason)

O papel de filtro, junto com o material retido, foi lavado com aproximadamente 3 litros de água, para remoção do ácido residual, até pH próximo de 7. Após a lavagem, o papel foi seco em estufa a 100 °C até massa constante e, posteriormente, pesado (Mc).

O material foi colocado em um cadinho de porcelana (calcinado e tarado previamente) de massa Md. O cadinho foi pré-calcinado em mufla a 400 °C durante 1 hora e depois calcinado a 800 °C por 2 horas; o cadinho foi resfriado em dessecador, para depois realizar a pesagem (Me). A porcentagem de lignina insolúvel em ácido e de cinzas contidas no bagaço bruto foi calculada pela equação 16:

$$\% \text{ Lignina Klason} = \frac{(M_c - M_b) - (M_e - M_d)}{M_a} \quad \text{Equação 16}$$

4.2.7.2 Determinação de celulose e hemicelulose por CLAE

As porcentagens de celulose e hemicelulose foram determinadas com base nas concentrações de celobiose, glicose, xilose, arabinose, furfural, hidroximetilfurfural (HMF) e ácido acético presentes no hidrolisado. Depois de quantificados cada um deles foram usados os respectivos fatores de conversão para transformar as concentrações em % de celulose e hemicelulose.

Para a quantificação empregou-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) da *Agilent Technologies* modelo 1260, equipado com bomba quaternária, injetor automático e detectores de índice de refração e UV - Visível.

Para a quantificação dos açúcares (detector: índice de refração, $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) e o ácido acético (detector: UV - Vis, $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e comprimento de onda de 215 nm) empregou-se: coluna Aminex, HPX 87H (300 x 7,8 mm, Bio Rad), fase móvel: H_2SO_4 0,005 M, fluxo de 0,6 mL/min, temperatura do forno de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o volume de injeção foi de 15 μL . Tempo de execução de 20 minutos.

Para a quantificação de furfural e HMF empregou-se: coluna Nova-Pack, C-18, fase móvel: acetonitrila/água (1/8 e 1 % de ácido acético), fluxo de 0,8 mL/min, temperatura do forno de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a injeção foi de 15 μL (detector: UV - Vis, $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e comprimento de onda de 280 nm).

Inicialmente, foram injetadas ao CLAE soluções padrão de cada um dos compostos a serem analisados. As soluções mencionadas foram preparadas no laboratório com reagentes de alta pureza. Isto com a finalidade de construir as curvas de calibração de cada composto.

Uma pequena alíquota do hidrolisado ($V_{l\text{ Hid}}$), aproximadamente 3 mL, foi neutralizada e filtrada em membrana GS em éster de celulose (0,22 μm de diâmetro de poro), para remoção das partículas sólidas da amostra e injetada ao CLAE.

As concentrações de cada componente foram obtidas pela correlação entre as áreas dos cromatogramas e as curvas de calibração (feitas a partir de substâncias padrão de altíssima pureza). Depois de calculada a concentração, foi possível calcular a porcentagem de celulose e hemicelulose no bagaço, utilizando as equações 17 e 18, respectivamente:

$$\% \text{ Celulose} = \frac{(0,90 * C_{\text{Glicose}} + 0,95 * C_{\text{Celobiose}} + 1,20 * C_{\text{HMF}}) * V_{l\text{ Hid}}}{M_a} \quad \text{Equação 17}$$

$$\% \text{ Hemicelulose} = \frac{(0,88 * C_{\text{Xilose}} + 0,88 * C_{\text{Arabinose}} + 0,72 * C_{\text{Ác. Acético}} + 1,37 * C_{\text{Furfural}}) * V_{l\text{ Hid}}}{M_a} \quad \text{Equação 18}$$

Onde:

C_{Glicose} = Concentração de glicose (g/L);

$C_{\text{Celobiose}}$ = Concentração de celobiose (g/L);

C_{HMF} = Concentração de hidroximetilfurfural (g/L);

C_{Xilose} = Concentração de xilose (g/L);

$C_{\text{Arabinose}}$ = Concentração de arabinose (g/L);

$C_{\text{Ác. Acético}}$ = Concentração de ácido acético (g/L);

C_{Furfural} = Concentração de furfural (g/L).

Todas as concentrações foram em g/L e correspondem aos resultados obtidos do CLAE, quer dizer, ao volume do hidrolisado $V_{I\text{ Hid}}$.

4.2.7.3 Lignina solúvel em ácido

Uma alíquota de 5 mL do hidrolisado, que se encontrava no balão de 500 mL (depois de ter completado o volume com a água de lavagem), foi transferida a um balão de 100 mL junto com 50 mL de água destilada e 2 mL de NaOH 6,5 N (pH próximo de 12). Após agitação o balão foi preenchido com água destilada (fator de diluição de 20) e esta mistura resultante teve sua absorvância medida a 280 nm em espectrofotômetro de UV- visível. A relação entre a absorvância da amostra e a concentração de lignina é dada pela Equação 19, específica para bagaço de cana-de-açúcar e desenvolvida por DA SILVA (2009).

$$C_{\text{Lig}} = \frac{A_{280\text{ nm}} - \varepsilon_{\text{HMF}} * \left(\frac{1}{20} * C_{\text{HMF}}\right) - \varepsilon_{\text{Furf}} * \left(\frac{1}{20} * C_{\text{Furf}}\right) - 0,018}{23,7} \quad \text{Equação 19}$$

Onde:

C_{Lig} = concentração de lignina solúvel no balão de 100 mL (g/L);

$A_{280\text{ nm}}$ = absorvância do hidrolisado em 280 nm;

ε_{HMF} = absortividade do hidroximetilfurfural (114 L/g);

$\varepsilon_{\text{Furf}}$ = absortividade do furfural (146,85 L/g);

C_{HMF} = concentração do hidroximetilfurfural (g/L);

C_{Furf} = concentração de furfural (g/L).

Todas as concentrações (a menos que seja especificado o contrário) foram em g/L e correspondem às obtidas por CLAE medidas diretamente do hidrolisado $V_{I\text{ Hid}}$ (sem nenhuma diluição).

Depois de calculada a concentração de lignina solúvel no balão de 100 mL, foi calculada a porcentagem de lignina solúvel no bagaço bruto, usando a equação 20:

$$\% \text{ Lignina Solúvel} = \frac{f_1 * C_{Lig} * V_{LHID}}{M_a}$$

Equação 20

Onde:

f_1 = fator de diluição (20);

V_{LHID} = volume do hidrolisado inicial (0,5 L).

4.2.8 Composição química das cinzas do bagaço

A identificação dos elementos constituintes foi realizada com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS). Inicialmente, as amostras foram colocadas em suportes apropriados para MEV (microscopia eletrônica de varredura) e as placas com o bagaço foram revestidas por um filme de ouro em atmosfera de argônio, pelo processo de *sputtering*. Este processo foi realizado utilizando um revestidor de superfícies de bombardeio iônico. A espessura da camada de ouro foi de 92 Å.

Após o revestimento a análise elementar foi realizada usando um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um sistema de EDS, pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ-UNICAMP. As condições utilizadas foram: tensão de aceleração de 20 kV, corrente do feixe de elétrons de 600 pA até 1 mA.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Granulometria

Realizado o peneiramento do bagaço, foi encontrada a distribuição do tamanho de partícula (Tabela 8).

Com os valores obtidos, foi possível calcular os perfis de fração de massa retida e fração de massa acumulada para os dois bagaços em questão (Figura 11). Com o bagaço do UCP analisado, 0,77 % (4,9 % para USJ) não foi possível definir um tamanho específico, apenas pôde-se definir que 0,31 % (3,97 % para USJ) possuía tamanho maior que 0,85 mm e 0,46 % (0,93 % para USJ) possuíam um tamanho menor que 0,11 mm. Aproximadamente, 99 % (95 % para USJ) de partículas analisadas ficaram com tamanho médio entre 0,14 e 0,67 mm, dos quais a maior quantidade

correspondia ao tamanho de 0,40 mm, correspondendo a 39,53 % (38,37 % para USJ) do total.

Tabela 8. Análise granulométrica do bagaço estudado (UCP e USJ).

Tyler	dp* (mm)	Diâmetro médio de partícula (mm)	Média de massa retida (g)	
			UCP	USJ
20	0,85	>0,85	0,13 ± 0,02	1,61 ± 0,07
32	0,50	0,67	2,62 ± 0,30	7,32 ± 0,28
48	0,30	0,40	16,36 ± 0,77	15,55 ± 0,23
60	0,25	0,27	3,88 ± 0,45	4,47 ± 0,12
80	0,18	0,21	7,18 ± 0,12	5,79 ± 0,46
150	0,11	0,14	11,01 ± 0,43	5,39 ± 0,33
Fundo	<0,11	<0,11	0,19 ± 0,04	038 ± 0,08

* Valores fornecidos pelo fabricante da peneira

Analisando a fração de massa acumulada, conclui-se que existe uma distribuição normal de tamanhos de partículas, comportamento normalmente observado após a etapa de moagem. Analisando o gráfico de porcentagem de massa acumulada, aproximadamente 46 % (60 % para USJ) das partículas tiveram um diâmetro médio superior a 0,40 mm.

Na Figura 11, pode-se verificar que as distribuições de tamanhos de partículas dos dois bagaços foram muito similares, isto devido basicamente ao fato de que o equipamento utilizado para a moagem foi o mesmo.

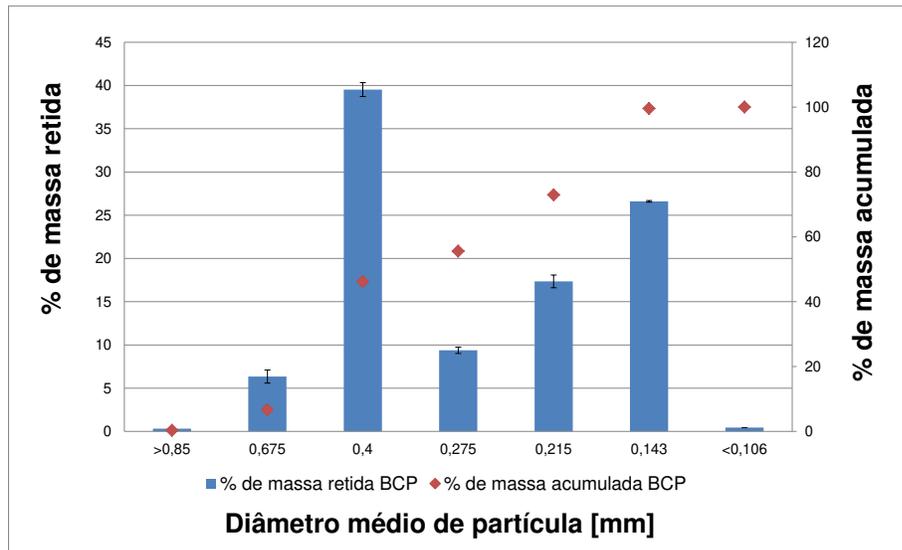
Conhecendo-se a distribuição granulométrica do material, foi possível determinar o diâmetro médio da partícula. Variável de grande importância na determinação do tamanho de partícula do coeficiente de transferência de massa e calor, tanto na pirólise, quanto na gaseificação. A velocidade mínima de fluidização mantém uma relação direta com o diâmetro de partícula.

No cálculo do diâmetro médio de partícula foi utilizada a definição de diâmetro médio de Sauter (Equação 21) (PACEK *et al.*, 1998), na qual x_i é a fração mássica de partículas com diâmetro médio igual a d_i .

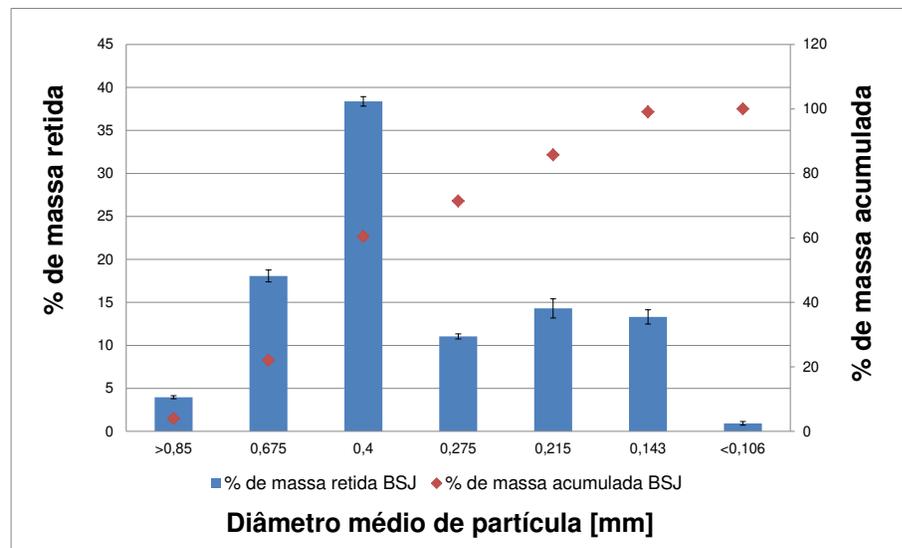
$$\bar{d}_p = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i}{d_i} \right)}$$

Equação 21

Os diâmetros médios de Sauter foram 0,2417 mm para o UCP e 0,2977 mm para o USJ.



a) Bagaço UCP



b) Bagaço USJ

Figura 11. Distribuição de massa retida e obtida acumulada do bagaço: a) UCP; b) USJ.

A densidade real do bagaço de cana-de-açúcar foi de $1,49 \pm 0,01$ g/mL determinado por picnometria de Hélio.

4.3.2 Análise imediata

A análise imediata foi realizada empregando duas metodologias (forno mufla e TGA). Os resultados foram estatisticamente iguais, segundo o teste de Tukey com 95 % de confiança, sendo escolhida a metodologia que usava o forno mufla (equipamento disponível no laboratório (Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado – LOPCA), permitindo maior acessibilidade). Os valores de umidade foram de $2,00 \pm 0,23$ e $7,8 \pm 0,50$ para o UCP e USJ, respectivamente. As porcentagens de voláteis, cinzas e carbono fixo são apresentadas na Figura 12. Nesta figura, pode-se observar que para o UCP, aproximadamente 90 % (84 % para USJ) apresentou-se material volátil, tratando-se, portanto, de material combustível. Esta porcentagem é a matéria-prima das reações de pirólise e gaseificação que acontecem com o bagaço.

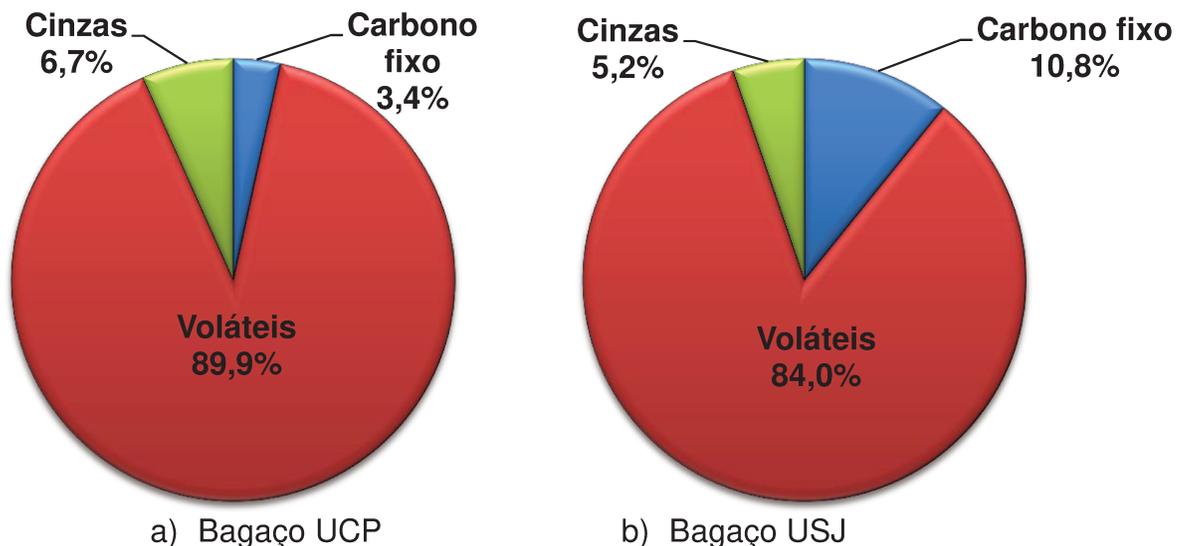


Figura 12. Análise imediata do bagaço de cana-de-açúcar: a) UCP; b) USJ.

Na Tabela 9, são reportados os valores encontrados na literatura sobre análise imediata de bagaço de cana-de-açúcar.

De acordo com os dados da literatura reportados na Tabela 9, o bagaço caracterizado neste trabalho possui uma grande porcentagem de material combustível

(material volátil), aproximadamente 85 % em base seca, valor que se encontra na faixa para outros tipos de bagaço (Tabela 9). A porcentagem de voláteis oscila entre 73 % e 89 %.

Tabela 9. Análise imediata do bagaço de cana-de-açúcar (% mássica).

Umidade	Cinzas*	Voláteis*	Carbono fixo*	Referência
5,90	7,40		92,60**	GABRA <i>et al.</i> (2001)
11,10	2,00	88,70	9,30	DE FILIPPIS <i>et al.</i> (2004)
---	1,26	68,50	30,24	ASADULLAH <i>et al.</i> (2004)
2,20	5,13	76,67	18,20	MANYÀ e ARAUZO (2008)
5,16	2,85		97,15**	CHANG <i>et al.</i> (2011)
7,80	2,93	86,12	10,95	OUNAS <i>et al.</i> (2011)
---	11,27	73,78	14,95	AHMED e GUPTA (2012)
8,80	6,14	82,50	11,90	CARRIER <i>et al.</i> (2012)
9,40	3,60	65,40	31,00	ANDREA JORDAN e AKAY (2012)
2,00±0,23	6,65±0,46	89,92±1,25	3,43±0,36	UCP- JAIMES FIGUEROA <i>et al.</i> (2013)
7,24±0,71	5,22±0,76	83,97±0,84	10,81±0,41	USJ- JAIMES FIGUEROA <i>et al.</i> (2014)

*Valores em base seca

**Voláteis + Carbono fixo

Nos processos de pirólise e gaseificação, as cinzas e parte do carbono fixo se transformam em carvão. O restante do material reage transformando-se em alcatrão e gás, daí a importância da análise imediata. Esta representa o potencial que a biomassa tem para ser transformada em líquidos (alcatrão) e gás.

4.3.3 Análise elementar e poder calorífico

Para realizar a análise elementar e determinação do poder calorífico, o material foi previamente seco, visando a eliminação de uma quantidade de água proveniente da umidade e que poderia afetar a exatidão do poder calorífico superior.

Existem diversos trabalhos na literatura reportando a análise elementar e o poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar, mas como é possível observar na Tabela 10, estes valores variam muito, colocando em evidência que para a obtenção de resultados exatos e precisos, o mais recomendável é realizar a caracterização do bagaço específico de trabalho, evitando, assim, cair em erros ao coletar os dados da literatura. Figura 13 apresenta a análise elementar obtida experimentalmente dos UCP e USJ. Os valores estão de acordo aos encontrados na literatura. Tirando como base

esta análise elementar, pode-se concluir que o bagaço é uma fonte potencial de monóxido de carbono devido ao seu conteúdo de carbono e que possui também, uma pequena porcentagem de hidrogênio, o que permite concluir que se o objetivo é a obtenção de hidrogênio seria necessária a adição de um agente que aumente a quantidade de hidrogênio disponível na mistura reacional, por exemplo, água.

Tabela 10. Análise elementar e poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar.

Análise elementar* (% mássica)						Poder calorífico [MJ/kg]		Referência
C	H	O	N	S	Cl	Inferior (PCI)	Superior (PCS)	
45,2	5,4	41,8	0,2	0,0	0,0	17,0	18,2	GABRA <i>et al.</i> (2001)
42,9	5,9	49,0	0,2	---	---	---	18,7	DE FILIPPIS <i>et al.</i> (2004)
30,7	6,0	38,9	0,2	0,1	---	---	19,1	ASADULLAH <i>et al.</i> (2004)
43,6	5,5	50,6	0,3	0,1	---	---	---	MANYÀ e ARAUZO (2008)
42,8	5,6	50,6	0,5	0,5	0,0	---	---	CHANG <i>et al.</i> (2011)
47,4	5,2	44,7	0,5	0,0	0,0	---	---	OUNAS <i>et al.</i> (2011)
44,8	5,4	39,6	0,4	0,0	---	---	17,3	AHMED e GUPTA (2012)
49,4	6,3	43,9	0,3	0,1	0,1	17,6	18,9	ANDREA JORDAN e AKAY (2012)
54,0	6,0	45,0**	1,10	---	---	---	---	CARRIER <i>et al.</i> (2012)

*Valores em base seca

**Oxigênio + Enxofre

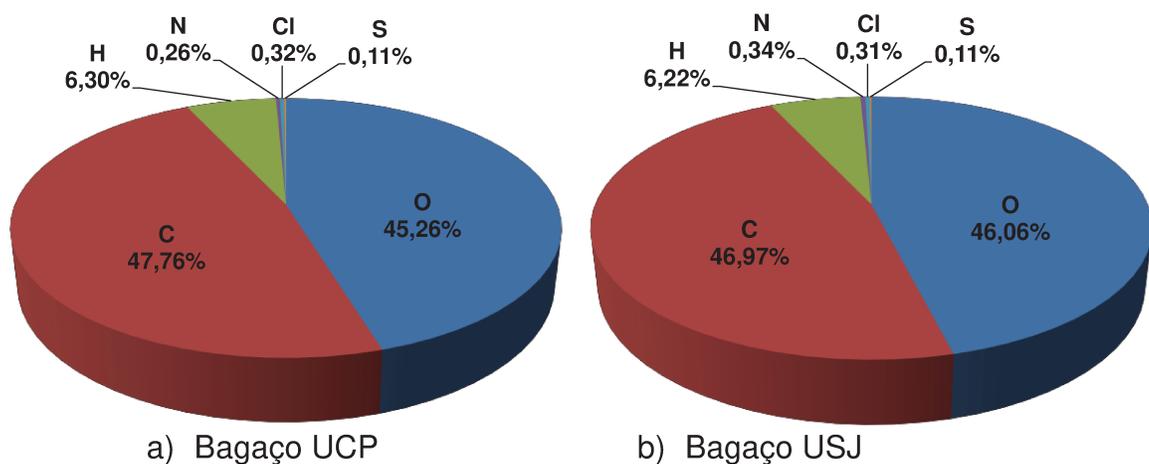


Figura 13. Análise elementar para o bagaço de cana-de-açúcar: a) UCP; b) USJ.

Com as porcentagens de cada elemento constituinte do bagaço, pode ser determinada a fórmula molecular mínima de cada bagaço. Realizando os cálculos

respectivos e definindo que o bagaço possui uma fórmula molecular como apresentada na Equação 22, tem-se:



Os valores dos subíndices da fórmula molecular e a respectiva massa molar de cada bagaço estão reportados na Tabela 11.

A fórmula molecular é de grande importância neste trabalho, devido ao fato de que com ela é possível calcular a quantidade de oxigênio que é requerido para realizar uma combustão completa. Sabendo este valor, calcula-se a quantidade de agente gaseificador utilizada no processo.

Comparando-se o poder calorífico encontrado para o bagaço analisado com relação aos encontrados na literatura, fica evidenciado que foi um valor muito similar. Isto permite concluir que, se for o caso, utilizar o valor reportado na literatura é uma aproximação aceitável.

Tabela 11. Coeficientes da fórmula molecular e poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar.

	Bagaço UCP (UCP)	Bagaço USJ (USJ)
x	1,000	1,000
y	1,571	1,579
z	0,711	0,736
r	0,005	0,006
v	0,002	0,002
w	0,001	0,001
PCI [MJ/kg]	17,4	17,9
PCS [MJ/kg]	18,7	19,1

4.3.4 Análise composicional

Embora a análise composicional (caracterização típica bioquímica) não seja o foco principal deste trabalho, os dados aqui coletados serviram de base para outros trabalhos paralelos desenvolvidos pelo laboratório, que envolve o tema de processos termoquímicos. Sendo o mais relevante desses trabalhos paralelos a *Gaseificação da biomassa para a produção de gás de síntese e posterior fermentação para bioetanol: modelagem e simulação do processo* (CAMACHO ARDILA, 2014). Isto explica a

necessidade de realização de uma caracterização completa do bagaço estudado. A composição do bagaço livre de umidade e cinzas é apresentada na Figura 14.

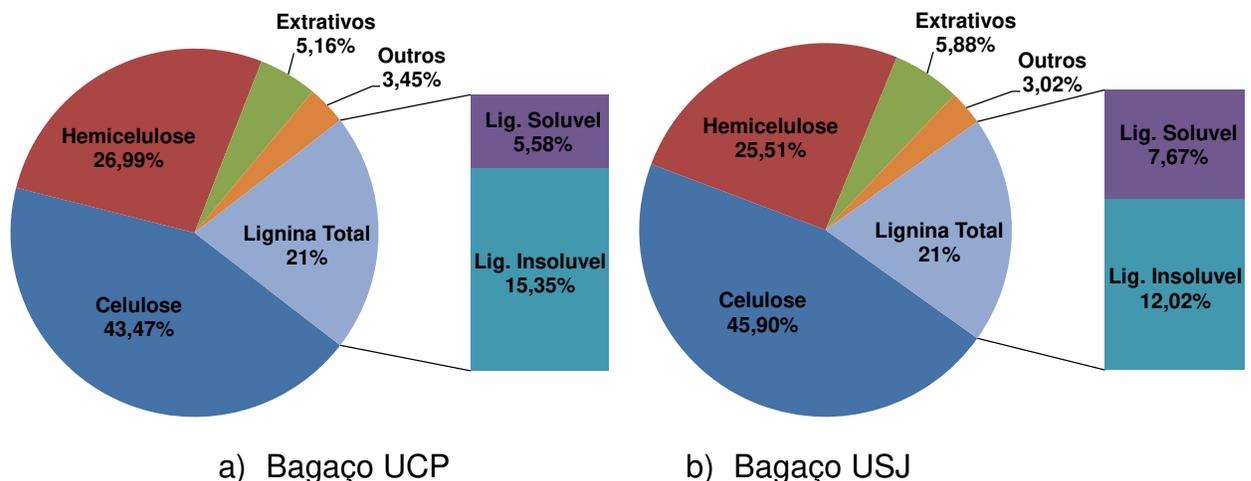


Figura 14. Caracterização bioquímica do bagaço de cana-de-açúcar: a) UCP; b) USJ.

A caracterização bioquímica apresenta certas dificuldades para finalizar o fechamento do balanço. Normalmente restava certa quantidade de matéria-prima sem ser caracterizada; neste caso a porcentagem de outros foi de aproximadamente 3 %, devido ao fato da técnica de caracterização degradar o material em diversos compostos, os quais são complicados de serem quantificados individualmente, por serem muitos e em concentrações diminutas.

4.4 CONCLUSÃO

A caracterização de biomassa é uma etapa composta por muitas técnicas de análise, porém permite ao pesquisador conhecer profundamente o tipo de material que vai ser usado, assim como o potencial que o mesmo possui como matéria-prima no processo. Neste capítulo, conclui-se que o bagaço de cana-de-açúcar tem um grande potencial como material pirolisável e gaseificável visando à produção de alcatrão e gases, porque sua composição está definida por uma alta porcentagem de material volátil e, além disso, é composto por moléculas de alta massa molar (celulose, hemicelulose e lignina) que, em elevadas temperaturas (pirólise e gaseificação), reagem e podem produzir inúmeros compostos de alto valor agregado.

Além da determinação de composição, neste capítulo ficam registradas as características necessárias para o estudo fluidodinâmico do processo experimental assim como de presentes/futuras abordagens de modelagem e simulação de processos. Cabe ressaltar que a tese é apresentada em ordem cronológica, e portanto, os dados obtidos neste capítulo, não foram utilizados no desenvolvimento do Capítulo 3.

Com este capítulo foram cumpridos os objetivos 3 e 4 deste trabalho.

CAPÍTULO 5. ESTUDO DO PROCESSAMENTO TERMOQUÍMICO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR: PIRÓLISE E GASEIFICAÇÃO COM VAPOR EM REATOR DE LEITO FIXO

Neste capítulo, foi realizado o estudo experimental da pirólise e gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar. Estes dois processos foram desenvolvidos utilizando um reator de leito fixo em escala de bancada, visando a produção de alcatrão (pirólise) e gases (gaseificação). Os rendimentos de gases, alcatrão e carvão, assim como a composição dos gases obtidos foram estudados. Na pirólise, a temperatura variou de 500 °C a 900 °C, enquanto que o processo de gaseificação foi realizado a 900 °C e uma relação mássica vapor/bagaço igual a 2,0.

5.1 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1.1 *Matéria-prima, caracterização termoquímica e reagentes*

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado para o desenvolvimento deste capítulo foi o bagaço UCP e sua caracterização termoquímica (análise granulométrica, imediata e elementar) foi apresentado no CAPÍTULO 4.

Os reagentes utilizados no desenvolvimento dos processos de pirólise e gaseificação deste capítulo estão listados na Tabela 12.

Tabela 12. Reagentes utilizados na pirólise e gaseificação no reator de leito fixo.

Reagente	Fabricante
Cloreto de Sódio	Labsynth
Gás argônio 5,0	White Martins
Gás hélio	White Martins
Óxido de alumínio puríssimo	Vetec
Sílica-quartz	Sigma Aldrich
Lã de vidro	Vetec

5.1.2 *Equipamentos e condições operacionais*

A seguir, apresenta-se um desenho esquemático do aparato experimental utilizado (Figura 15). A planta foi adquirida e encontra-se no Laboratório de Otimização,

Projeto e Controle Avançado (LOPCA). Trata-se de uma planta em escala de bancada, o que permite a otimização das condições de processo com custo reduzido.

O aparato experimental foi construído pela empresa *Termoquip Alternative Energy Ltda.* Os principais constituintes do aparato estão listados a seguir (PERES *et al.*, 2010):

- Reator tubular de aço inoxidável 310 (200 mm de comprimento por 10,75 mm de diâmetro interno);
- Tanque de armazenamento de água;
- Bomba analítica *Waters* modelo 515;
- Forno elétrico;
- Banho de gelo;
- Tanque coletor de alcatrão;
- *Bag* coletor de gás;
- Tanque de salmoura;
- Cilindro de Argônio;
- Medidor de vazão (rotâmetro);
- 1 válvula de globo;
- 2 indicadores de temperatura (na parede externa do reator e outro no centro da mistura reacional);
- Controlador de temperatura;
- Tubulação de 1/8 de polegada.

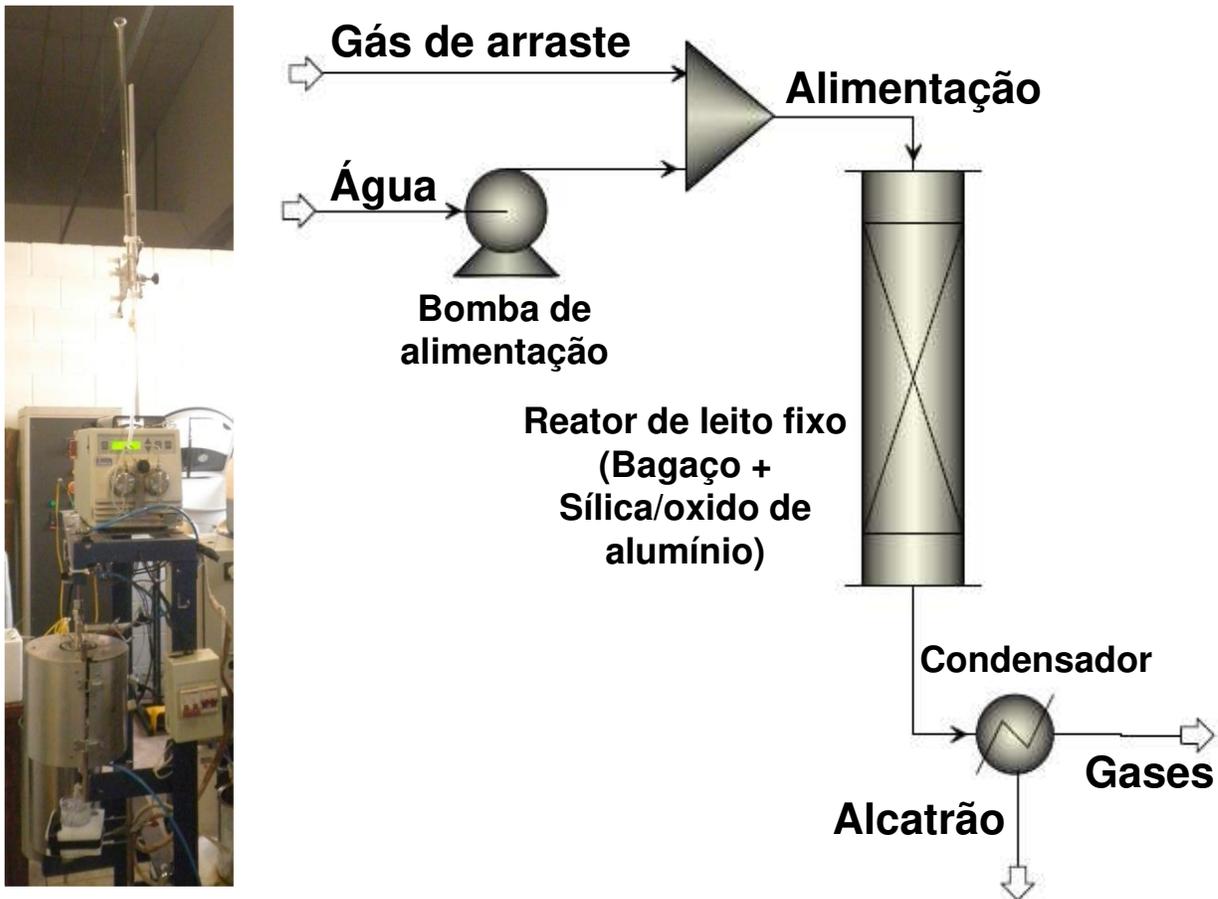


Figura 15. Aparato experimental de pirólise e gaseificação em reator de leito fixo (desenvolvida pelo grupo de pesquisa do LOPCA/LDPS).

O reator utiliza um aquecimento externo que funciona como resistência elétrica. O gás de arraste entra no sistema através de um regulador de pressão e um rotâmetro (previamente calibrado) e, no caso da gaseificação, a água entra em estado líquido por meio de uma bomba de cromatografia. O produto líquido (alcatrão) foi coletado em um tanque-coletor que estava em contato com salmoura e gelo. O tanque-coletor possui uma saída lateral para coleta dos gases. O gás obtido foi recolhido em *bags* Tedlar® de 5 litros (polipropileno com um encaixe para amostragem). No sistema foi necessário colocar o gás de arraste para conseguir tirar os gases produzidos durante a reação, já que sem a utilização deste os gases não saíam continuamente.

As condições de reação estão registradas na Tabela 13.

Tabela 13. Condições de operação da pirólise e gaseificação no reator de leito fixo.

	Pirólise	Gaseificação
Matéria-prima	Bagaço (50 %)	Bagaço (50 %)
Material de recheio	Alumina (50 %)	Sílica (50 %)
Gás de arraste	Argônio	Argônio
Vazão do Gás de arraste [mL/min]	77,5	34
Tempo de purga com Gás de arraste	20 min	20 min
Temperatura do condensador	0-5 °C (Gelo)	0-5 °C (Gelo)
Vazão de água [mL/min]	0	0,017
Tempo de reação [min]	135	180
Temperatura de reação [°C]	500-900	900

5.1.3 Método de quantificação qualitativa e quantitativa dos produtos

5.1.3.1 Gases

As análises dos produtos gasosos foram realizadas em um cromatógrafo de gases (CG) marca Agilent Technologies, modelo 7890A, configurado para analisar gases inorgânicos e orgânicos leves. Este cromatógrafo possui duas colunas, sendo a coluna 1: HP Plot U, 30 cm de comprimento e diâmetro de 0,53 cm e a coluna 2: HP – Molesieve, 30 cm de comprimento e diâmetro de 0,53 cm, equipado com detector por condutividade térmica (TCD) monofilamento, com limite de detecção estimado em 0,10 % (mol/mol) para as análises realizadas. As colunas, o detector e o circuito da amostra estão conectados a uma válvula de 6 vias com acionamento pneumático. A fase móvel utilizada foi o Argônio 5,0. A programação de temperatura do forno foi: 4 min a 50 °C, 8 °C/min até 140 °C, e 0,75 min a 140 °C, com tempo total de análise de 16 min até a completa eluição do propano; giro de válvula ajustado em 4,20 min. Ordem de eluição: H₂, Ar, CO, CH₄, giro de válvula, CO₂, etileno, etano, propano.

A calibração do sistema de GC foi realizada utilizando gases padrões em diferentes concentrações. Foram utilizados três gases padrão, que continham gases que possivelmente iriam ser produzidos durante as reações de pirólise e gaseificação. Os gases foram adquiridos da empresa White Martins e sua composição está descrita na Tabela 14.

Tabela 14. Composição dos gases padrão usado na cromatografia gasosa.

Gás	Porcentagem molar		
	Padrão 1	Padrão 2	Padrão 3
Dióxido de carbono (CO₂)	51,0	15,0	5,0
Etileno (C₂H₄)	5,0	0,0	3,0
Etano (C₂H₆)	3,0	0,5	0,0
Propano (C₃H₈)	4,0	0,0	3,0
Butano (C₄H₁₀)	5,0	0,0	1,0
Hidrogênio (H₂)	6,0	35,0	60,0
Metano (CH₄)	11,0	4,5	3,0
Monóxido de carbono (CO)	15,0	45,0	25,0

Para realizar a calibração, cada padrão foi misturado com argônio (gás de arraste utilizado para CG), com a finalidade de diluir as amostras em até 10 vezes. Todas as diluições foram realizadas utilizando o modo *Split* do cromatógrafo. Cada amostra foi injetada três vezes, a fim de verificar a reprodutibilidade da análise. O fator de correlação obtido após o procedimento de calibração foi superior a 0,99 para todos os casos.

5.1.3.2 Líquidos

A determinação da porcentagem de água foi realizada em um analisador *Karl Fischer* (KF), usando uma solução padrão com fator KF igual a 5,0 mg H₂O/mL de solução. Devido à variação nos resultados, toda medição foi realizada no mínimo 5 vezes.

5.1.3.3 Sólidos

No carvão obtido foi determinado o conteúdo de cinzas e a caracterização elementar, segundo a metodologia apresentada no Capítulo 4: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.

5.1.4 Pirólise de bagaço de cana-de-açúcar em reator de leito fixo

O processo de pirólise do bagaço é sensível à temperatura do processo. Quando a pirólise é realizada em baixas temperaturas (entre 400 e 600 °C), a maior parte do produto resultante é condensável, enquanto que em temperaturas superiores a 750 °C são formados, na sua maioria, produtos gasosos (gases permanentes, temperaturas de

condensação muito baixas). Assim, a determinação e o controle da temperatura de processo são muito importantes, sendo que os produtos desejados dependem desta variável.

O bagaço e a alumina, previamente secos e pesados, foram colocados no interior do reator. Usou-se lã de vidro no fundo e no topo do reator com a finalidade de dar suporte ao leito fixo (bagaço-alumina) e melhorar a distribuição do gás de arraste.

O reator foi fechado e posicionado no interior do forno elétrico. A válvula que permite a passagem do gás de arraste (argônio, inerte nesta reação) foi aberta, permitindo a purga do sistema durante 15 minutos. Após esta etapa, as válvulas de entrada e saída do reator foram fechadas e o forno ligado, para atingir a temperatura de reação. Após atingir a temperatura de reação, permitiu-se a passagem do gás de arraste e a saída do produto (gases e condensáveis).

A vazão do gás de arraste foi ajustada utilizando uma válvula agulha e controlada através de um medidor de vazão. O leito fixo está disposto a 30 mm da entrada do reator e 30 mm do fundo, ocupando 70 mm do reator. A temperatura do reator é medida na parede externa do reator através de um termopar tipo J.

O produto proveniente do reator é condensado utilizando um banho de gelo com cloreto de sódio; em seguida, forma-se uma corrente líquida que é armazenada no coletor de líquidos e uma corrente gasosa que é armazenada utilizando coletores de gases tipo *bags* (SKC Inc., EUA), específicos para gases leves. O produto líquido retirado do condensador foi pesado. O produto gasoso coletado periodicamente nos *bags* foi analisado conforme a metodologia descrita no item anterior.

No final do processo, o reator foi resfriado e, posteriormente, retirada uma amostra do material que ficou no interior, para, posteriormente, realizar uma calcinação e quantificar a porcentagem de carvão retido no interior.

5.1.4.1 Estudo da influência da temperatura de reação

Seguindo o procedimento descrito no item anterior, foram realizados vários experimentos no quais a temperatura de reação variou desde 500 °C até 900 °C. O Gás foi coletado três vezes em intervalos de 45 minutos, totalizando um tempo de reação

igual a 135 minutos. Para a reação de 500 °C, as amostras foram tiradas de 10 em 10 minutos, encontrando-se que após 140 minutos, não havia liberação de gases.

5.1.4.2 Balanço de massa da pirólise no reator de leito fixo

No início da reação de pirólise, a massa de bagaço ($m_{\text{Bagaço}}$) e material inerte (óxido de alumínio) (m_{Inerte}), colocados dentro do reator eram conhecidas. Ao final da reação, foi possível fazer a medição da massa de alcatrão produzido ($m_{\text{Alcatrão}}$) e do material que ficou no interior do reator ($m_{\text{Resíduo}}$). Conhecidos os valores da massa de inertes e do resíduo que ficou no reator, foi possível calcular o carvão produzido através da Equação 23.

$$m_{\text{Carvão}} = m_{\text{Resíduo}} - m_{\text{Inerte}} \quad \text{Equação 23}$$

Com o valor de carvão produzido, foi calculada a produção de gás segundo a Equação 24.

$$m_{\text{Bagaço}} + m_{\text{Inerte}} = m_{\text{Gas}} + m_{\text{Alcatrão}} + m_{\text{Carvão}} \quad \text{Equação 24}$$

Para realizar este balanço foram realizadas as seguintes considerações: não existiu acúmulo de alcatrão dentro do sistema; todo o material envolvido na reação foi coletado e o inerte (óxido de alumínio) não participa da reação.

5.1.5 Gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em reator de leito fixo usando vapor

O procedimento de operação e coleta de amostras na reação de gaseificação foi praticamente igual ao da pirólise; a única diferença foi que quando se atingiu a temperatura de reação, além de permitir a passagem do gás de arraste, também houve a liberação da entrada de água ao sistema. A bomba de alimentação controlou a vazão de água durante toda a reação.

A água alimentada foi em estado líquido, porém quando a mesma entrava ao reator existia uma vaporização instantânea, permitindo assumir que o que entrou no leito reacional foi vapor d'água.

Na gaseificação foi utilizada a relação SB (Equação 9) igual a 2 já que foi a única na qual o sistema de bombeamento, após iniciada a reação, permaneceu constante. Isto se deve à contrapressão que acontecia no sistema no início da reação. Inicialmente, a reação de gaseificação iria ser realizada nas mesmas condições da simulação apresentada no Capítulo 3, porém a configuração do aparato experimental não possibilitou esta condição.

5.1.5.1 Balanço de massa da gaseificação com vapor no reator de leito fixo

O balanço de massa na gaseificação foi igual ao da pirólise, mas levando em consideração que na gaseificação tinha uma massa de água (que participa da reação) ingressando ao sistema. A quantidade de água que ingressou ao sistema (reator) por meio de uma bomba de controle de vazão pode ser calculada, considerando o tempo de reação.

Com a massa de inertes e a massa de resíduo no final da reação, calculou-se a quantidade de carvão obtida (Equação 23). Conhecida a quantidade de carvão, foi calculada a massa de gases produzidos de acordo com a Equação 25.

$$m_{\text{Bagaço}} + m_{\text{Inerte}} + F_{\text{Água}} * \text{Tempo de reação} = m_{\text{Gás}} + m_{\text{Alcatrão}} + m_{\text{Carvão}} \quad \text{Equação 25}$$

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1 Distribuição mássica dos produtos de pirólise

Este item contém os resultados da pirólise e a influência da temperatura sobre a quantidade de gases, alcatrão e carvão produzidos. Além disso, foi apresentada a composição dos gases obtidos durante cada reação.

Como explicado anteriormente, a pirólise foi realizada entre 500 °C e 900 °C em intervalos de 100 em 100 °C. Depois de finalizadas as reações, foram quantificadas as massas de alcatrão e resíduo para, posteriormente, determinar os balanços de massa. Na Figura 16 são apresentadas as porcentagens de gases, alcatrão e carvão obtidas quando utilizadas diferentes temperaturas de reação.

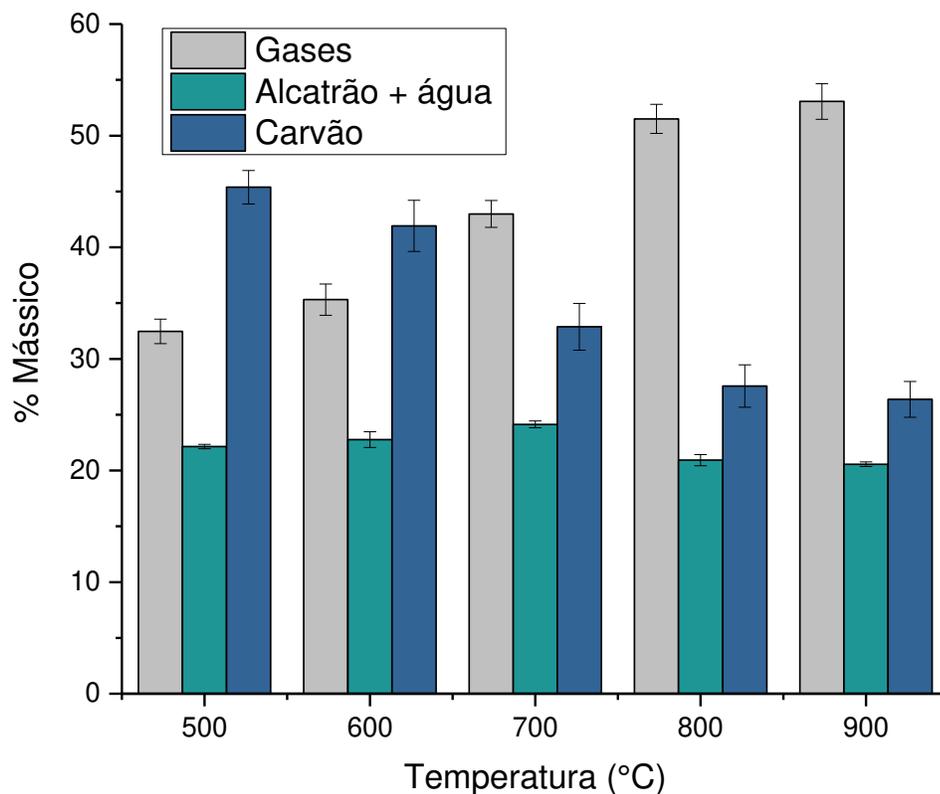


Figura 16. Porcentagem de gases, alcatrão e carvão utilizando diferentes temperaturas de pirólise em reator de leito fixo.

A Figura 16 apresenta o comportamento do sistema com o aumento de temperatura; quanto maior a temperatura, maior a probabilidade de craqueamento das macromoléculas que conformam o bagaço. Este fato foi refletido no aumento dos gases produzidos e na diminuição do carvão. A quantidade de alcatrão permaneceu aproximadamente constante, com valor médio de 22,1 %.

O aumento mais significativo na porcentagem de gases foi quando a temperatura variou de 700 °C para 800 °C, ocasionando um aumento na porcentagem de gases de 8,5 %.

Com estes perfis, pode ser concluído que o processo, tal como foi realizado, não apresentou grande vantagem para a produção de alcatrão, porque a produção foi similar em todos os experimentos realizados: 22,1 %, em média. Este fato pode ter ocorrido pela faixa de temperatura utilizada, que foi maior a 500 °C, faixa de temperatura que favorece a produção gases a partir do alcatrão formado.

Do ponto de vista de produção de gases, o processo de pirólise em elevadas temperaturas precisa ser melhorado. A quantidade de carvão foi alta, permitindo dizer que existe potencial para craquear esse carvão e transformá-lo em gases ou alcatrão. Este fenômeno é atribuído à baixa taxa de transferência de calor que existe no leito fixo. Embora o leito esteja conformado para a mistura bagaço/material inerte para aumentar a taxa de transferência, a mesma não foi suficiente para fazer com que o carvão fosse transformado em gás. Com isto pode-se concluir que o sistema estava realizando uma pirólise lenta, caracterizada pelas baixas taxas de transferência de calor (PACEK *et al.*, 1998, MORALI e ŞENSÖZ, 2015, CHAIWONG *et al.*, 2013).

5.2.1.1 Fase sólida produzida na pirólise

Embora a porcentagem mássica da fase sólida (carvão) tenha diminuído com o aumento da temperatura, os valores são muito significativos; na maior temperatura foi obtido aproximadamente 25 % de carvão, transformando-o em um subproduto e não em um resíduo deste processo.

O carvão obtido a partir de diferentes temperaturas foi caracterizado elementarmente e os valores estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Análise elementar do carvão obtido por pirólise.

Temperatura	Média/Desvio	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)	Cinzas (%)	Oxigênio (%)*
T = 500 °C	Valor médio	62,28	1,83	0,56	0,11	4,58	30,63
	Desvio padrão	2,29	0,08	0,08	0,09	2,69	-----
T = 600 °C	Valor médio	66,28	1,59	0,53	0,09	4,66	26,85
	Desvio padrão	2,21	0,23	0,03	0,07	2,04	-----
T = 700 °C	Valor médio	69,07	1,21	0,51	0,00	5,01	24,21
	Desvio padrão	1,85	0,15	0,02	0,00	3,39	-----
T = 800 °C	Valor médio	78,90	1,01	0,48	0,00	5,22	23,65
	Desvio padrão	9,75	0,88	0,49	0,03	0,71	-----
T = 900 °C	Valor médio	71,89	0,54	0,34	0,00	5,27	21,96
	Desvio padrão	5,25	0,15	0,07	0,00	2,36	-----

* Valores obtidos por diferença.

5.2.1.2 *Fase condensável produzida na pirólise*

A quantidade de água no alcatrão foi determinada pela técnica de *Karl-Fischer* e os valores encontrados estão reportados na Figura 17.

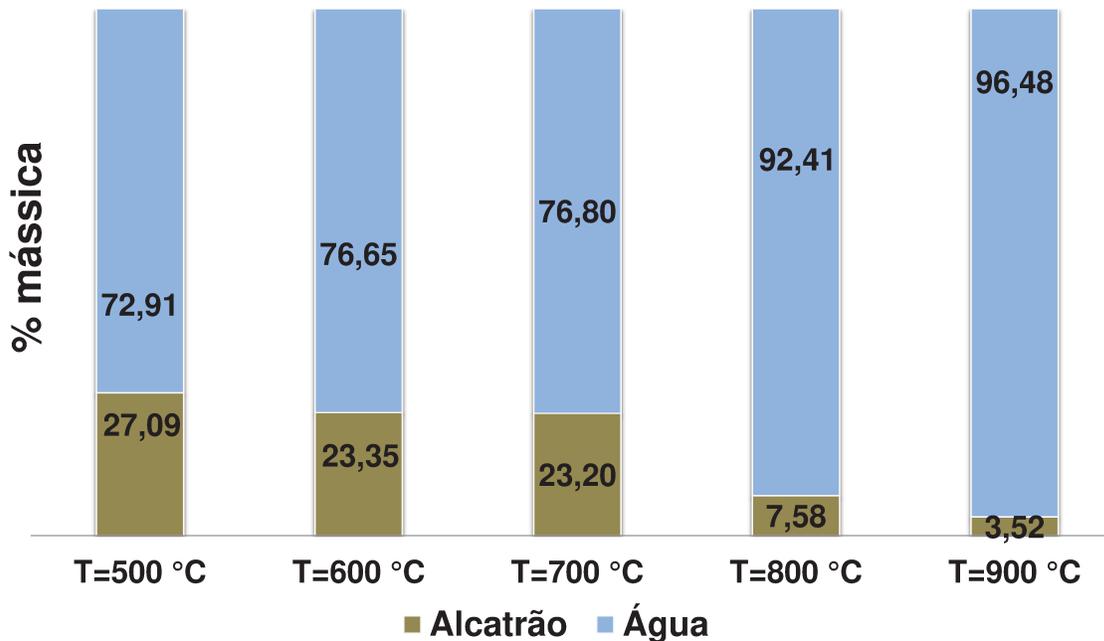


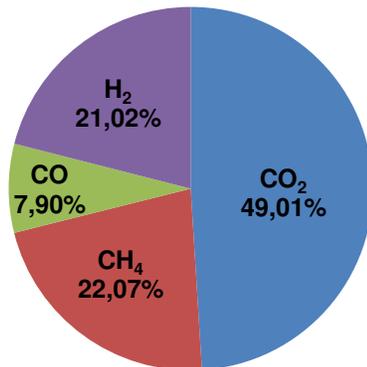
Figura 17. Conteúdo de água e alcatrão obtidos na pirólise do bagaço.

Embora a quantidade alcatrão + água praticamente não variou com relação à temperatura (Figura 17), pode ser concluído que a quantidade alcatrão diminuiu. Este fato era esperado, visto que a maioria das reações são finalizadas, chegando até o ponto em que são produzidas em sua maioria gases e vapor (condensado e coletado junto com o alcatrão).

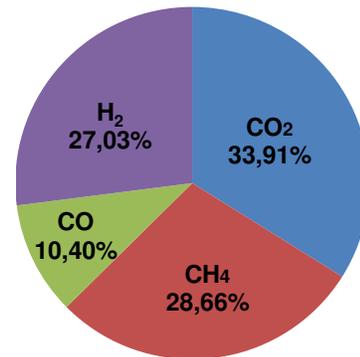
5.2.1.3 *Fase gasosa produzida na pirólise*

A composição dos gases produzidos nas diferentes temperaturas foi determinada. A Figura 18 apresenta a composição molar do gás coletado após 135 minutos de reação.

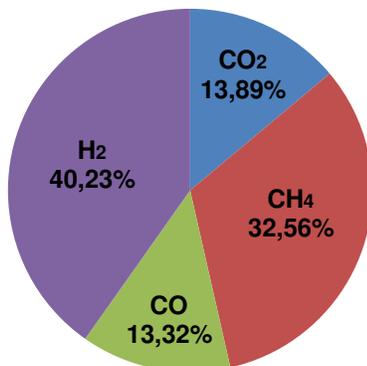
Os gases de menor interesse apresentam um comportamento favorável em relação à temperatura. O aumento da temperatura diminuiu a composição de CO₂ até um valor de 13 % molar, tendo uma redução de aproximadamente 30 % quando comparado aos valores na temperatura mínima e máxima estudada (500 °C e 900 °C).



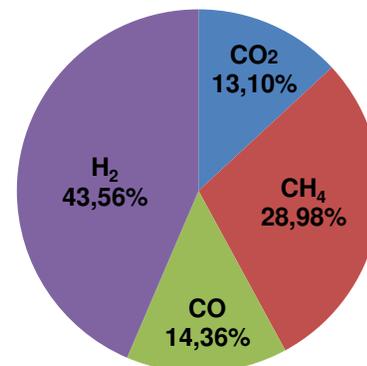
a) T = 500 °C



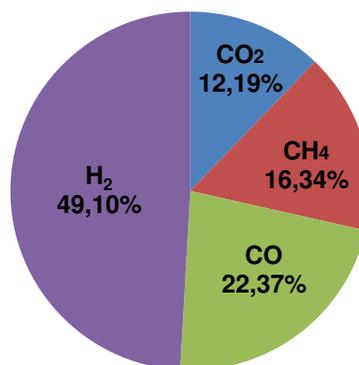
b) T = 600 °C



c) T = 700 °C



d) T = 800 °C



e) T = 900 °C

Figura 18. Porcentagem molar dos gases obtidos por pirólise.

O metano apresenta um comportamento crescente, chegando a um valor máximo de 35,26 % a 700 °C; após 700 °C a composição de CH₄ teve uma queda, tornando favorável a produção dos dois compostos de maior interesse: CO e H₂, que apresentam grande aumento em temperaturas superiores, chegando a 22 % e 49 %,

respectivamente. Cabe ressaltar que os experimentos e análises foram realizados em triplicata.

5.2.1.4 Variação da composição dos gases de pirólise com o tempo

Foi realizado um acompanhamento da composição dos gases ao longo do tempo. Encontrou-se que a composição independe do tempo, indicando que, embora o sistema esteja em estado transiente (a massa de gases, alcatrão e carvão foi aumentando a partir da pirólise do bagaço), a composição dos gases produzidos possui um comportamento estacionário. Uma explicação para este fenômeno é que a taxa de reação adquire um valor máximo e constante no início da reação, sendo isto característica da pirólise lenta. Porém, isso apenas deve acontecer com o bagaço que se encontra mais próximo da fonte de calor (parede do reator); posterior a essa pirólise rápida, o bagaço do interior do reator se submete a uma pirólise lenta fazendo com que o perfil de composição de gases seja constante. Esta transição de processos acontece antes dos 45 minutos de reação. Os dados do perfil de composição ao longo do tempo para a pirólise a 900 °C são apresentados na Figura 19. Os dados são apresentados a partir de 45 minutos, devido à instabilidade do sistema que não permitiu coletar uma amostra representativa.

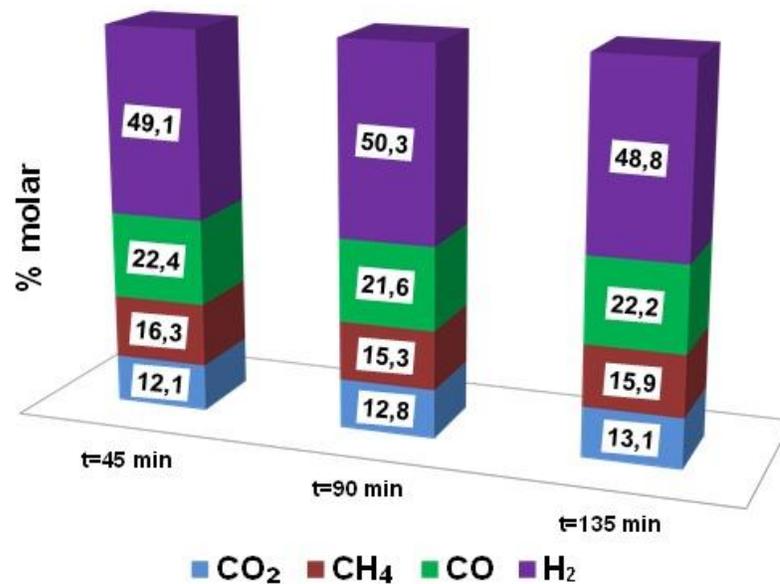


Figura 19. Perfis de composição dos gases de pirólise obtidos a 900 °C.

5.2.2 Gaseificação de bagaço a 900 °C usando vapor d'água

A reação de gaseificação a 900 °C usando vapor d'água obteve um comportamento muito diferente ao apresentado na pirólise à mesma temperatura. A distribuição das porcentagens de gases e carvão alterou significativamente em comparação à pirólise. A Figura 20 apresenta as porcentagens obtidas das três fases.

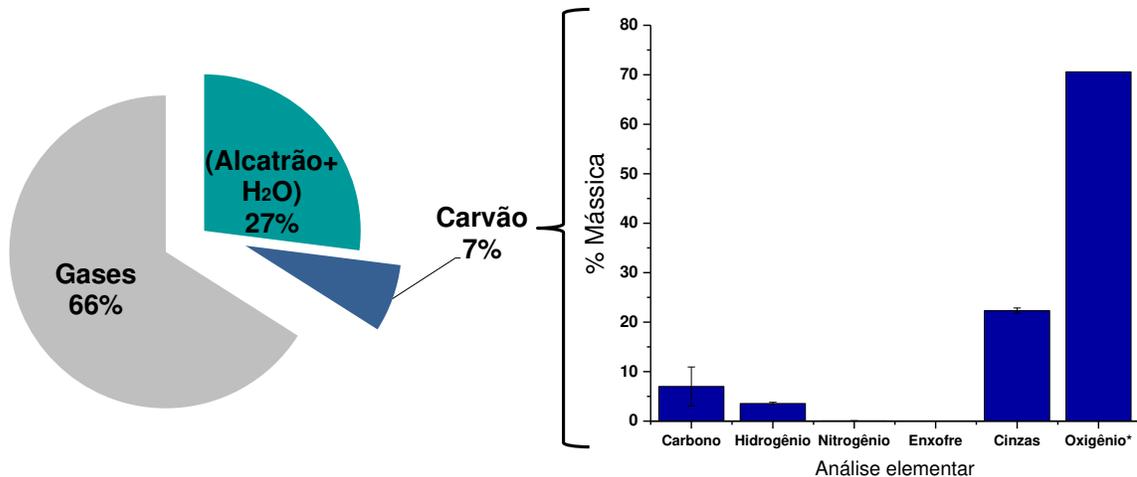


Figura 20. Distribuição de produtos da gaseificação e análise elemental do carvão. Reações em leito fixo a 900 °C.

Na Figura 20 é possível observar que as quantidades de alcatrão e gases aumentaram o que consequentemente, diminuísse os teores de carvão. Este tipo de comportamento é altamente favorável quando o objetivo são frações líquidas (alcatrão obtido igual 27 % mássica) e gasosas (gases obtidos igual 66 % mássica). Além disso, pode ser verificado que a quantidade de carvão produzido na gaseificação foi muito menor ao obtido na pirólise. A presença de água faz com que outras reações que consomem o carbono aconteçam, fazendo com que o carbono seja, quase completamente, transferido à fase líquida (alcatrão) e gasosa. A análise elemental realizada ao carvão demonstra que quase toda a matéria orgânica foi consumida durante a reação, restando apenas as cinzas e grande quantidade de oxigênio (que pode estar ligado aos elementos formando óxidos).

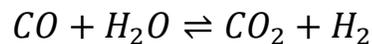
A quantidade de água contida na fase condensável foi aproximadamente a mesma obtida durante a pirólise. Nesta reação de gaseificação usando uma relação SB

= 2,0 e a 900 °C obteve-se uma porcentagem mássica de água na fase líquida de 97,38 ± 1,20, analisado com *Karl-Fischer*.

5.2.2.1 Variação da composição dos gases da gaseificação (SB = 2,0 e T = 900 °C) com o tempo

A elevada produção de gases é o principal objetivo da gaseificação, mas também é importante saber que tipo de gases são produzidos. Por este motivo, foi realizada a análise cromatográfica em amostras de gases coletadas periodicamente, para ao final, poder reportar a composição dos gases acumulados em cada tempo. Os perfis de composição molar dos gases com relação ao tempo encontram-se na Figura 21.

Na Figura 21 verifica-se que as composições molares de CO₂ (20,64 %) e CH₄ (3,20 %) permanecem praticamente constantes ao longo do tempo. As variações mais visíveis encontram-se nos perfis de CO (valor médio de 18,02 %) e H₂ (valor médio de 59,93 %), nos quais, enquanto o H₂ aumenta, o CO diminui, traduzindo-se em um comportamento típico da reação de *Water-Shift* (Equação 26) (CHIANESE *et al.*, 2015).



Equação 26

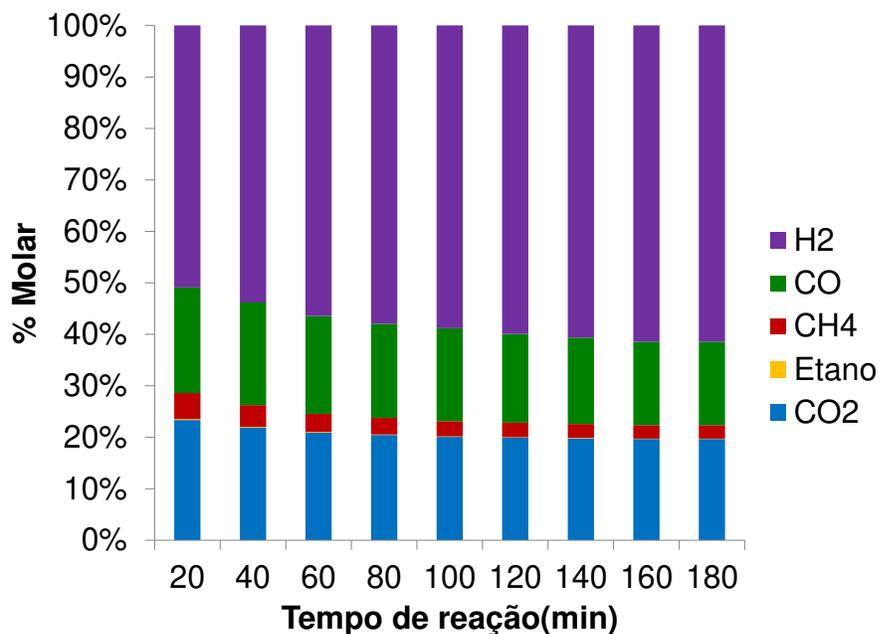


Figura 21. Composição dos gases obtidos na gaseificação (T = 900 °C e SB = 2,0).

5.3 CONCLUSÃO

Os processos de pirólise e gaseificação apresentam potencial para transformar bagaço de cana-de-açúcar em gases, sendo estes compostos principalmente por H₂, CO, CO₂ e CH₄.

A produção de alcatrão obteve valores aproximadamente iguais em termos de produção. Para cada 100 g de bagaço que reage, 20-30 % da massa se transforma em alcatrão. Este baixo valor pode ser devido à temperatura estudada (sempre valores superiores a 500 °C). Segundo a literatura, com valores menores de temperatura a quantidade de alcatrão pode aumentar.

Na pirólise realizada em reator de leito fixo, a composição dos gases não depende do tempo de reação e sim da temperatura.

O uso de um agente gaseificador, neste caso o vapor d'água, promoveu o aumento da quantidade de gases e menor porcentagem de carvão.

O leito fixo apresentou-se como um equipamento recomendável para o estudo de reações de pirólise e gaseificação em escala de bancada (uso de matéria-prima de no máximo de 5 g). Este fato é de grande importância, porque dependendo da matéria-prima a ser estudada, apenas será possível trabalhar com quantidades pequenas, porém não chegará a ser empregada quantidades ínfimas como no caso dos estudos envolvendo TGA.

Neste capítulo, foram concluídos os objetivos 5 a 7 propostos nesta tese. O trabalho desenvolvido neste capítulo gerou uma publicação (JAIMES FIGUEROA *et al.*, 2013).

CAPÍTULO 6. REATOR DE LEITO FLUIDIZADO PARA GASEIFICAÇÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Após a realização dos experimentos em um reator de leito fixo no qual foi utilizada uma carga máxima de 5 g de bagaço de cana-de-açúcar (JAIMES FIGUEROA *et al.*, 2013), decidiu-se desenvolver o projeto para a instalação de um gaseificador de leito fluidizado de bagaço que estivesse acoplado a um reator de reforma catalítica.

A gaseificação em leito fluidizado se caracteriza pela mínima produção de carvão e este sistema acoplado a um reator de reforma catalítica faz com que o alcatrão produzido na pirólise primária e gases como CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 sejam reformados a H_2 e CO (JAIMES FIGUEROA *et al.*, 2013, ARDILA *et al.*, 2012). Trabalhar em uma escala maior permite que os resultados sejam mais próximos aos de uma escala industrial.

6.1 INTRODUÇÃO

Montar uma planta em piloto (escala de laboratório) para gaseificação em leito fluidizado com capacidade de processamento de 3 kg/h de biomassa com a finalidade de produzir gás a partir de bagaço-de-cana moído e processar esse gás em reator de reforma a vapor para eliminação de alcatrão, com a finalidade de produção de *Syngas* (CO e H_2), e posterior limpeza. Planta construída pela TERMOQUIP ENERGIA ALTERNATIVA LTDA.

6.2 FLUXOGRAMA DA PLANTA DE GASEIFICAÇÃO

A planta de gaseificação é composta basicamente, de um silo de alimentação, um reator de leito fluidizado, ciclones, reator de reforma a vapor, condensador, filtro e queimador (Figura 22). O processo se inicia com biomassa seca e moída, alimentada a partir do Silo de Alimentação Agitado (SAA) usando uma Rosca Transportadora refrigerada (RT). O silo (SAA) e a rosca (RT) são selados com baixa vazão de argônio (embora seja custoso, a quantidade utilizada foi pequena) para evitar fluxo de gases do reator para o silo.

O reator é um Leito Fluidizado (LF) contendo areia que utiliza ar proveniente do compressor (SO). A vazão de ar alimentada ao sistema foi quantificada com um rotâmetro conectado na linha (RO1). Antes de ser injetada no leito fluidizado (LF) a corrente de ar é aquecida até 350-400 °C com o aquecedor elétrico (AE).

O reator tem resistências elétricas (RC1 e RC2) externas para aquecimento através da parede metálica. O carvão formado no reator (LF) é removido logo acima do leito de areia expandido em um Depósito de Carvão (DC1), para posterior armazenamento e quantificação.

O gás e o alcatrão produzidos no LF arrastam carvão, cinza e finos da areia (pelas pesagens da areia após o processo, concluiu-se que os finos da areia foram aproximadamente nulos). Este material particulado foi retido em dois ciclones (C1 e C2) isolados com fibra cerâmica e aquecidos com resistência elétrica (RC3), a fim de evitar a condensação de alcatrão no interior do equipamento. As frações de carvão vegetal provenientes dos ciclones são coletadas nos depósitos para carvão (DC2 e DC3) e armazenadas para posterior quantificação.

Quando a mistura de gases e condensáveis sai do segundo ciclone (C2) têm-se duas opções de trajetória:

a) É enviada ao queimador (CC) que trabalha a temperaturas maiores que 700 °C, a fim de transformar tudo a CO₂ e H₂O, liberados para atmosfera.

b) É enviada para o reator de reforma a vapor (RFC) aquecido de forma controlada entre 600 e 900 °C com auxílio da resistência elétrica (RC4), instalada na parede externa. Neste reator também entra uma corrente de vapor d'água, a qual é obtida pelo aquecimento do reservatório de água VT usando uma resistência elétrica (RC5). A água que ingressa ao reservatório é bombeada por uma bomba peristáltica (BO).

Após os gases saírem do reator de reforma, são enviados a um condensador (TC1) que trabalha com um banho de água com etileno glicol (operando a -5 °C). Na saída do condensador o alcatrão é coletado no *trap* (TP) e os gases são encaminhados para o filtro de mangas (FM). Existem pontos de amostragem de gás antes e depois do filtro de mangas. Após a passagem pelo filtro, os gases entram no queimador CC e são liberados à atmosfera.

Nas duas trajetórias anteriormente explicadas tem-se que: no caso a) foi realizada a gaseificação e coleta do carvão; no caso b) foi realizada a gaseificação, reforma a vapor, limpeza dos gases, coleta do alcatrão e amostragem dos gases.

No caso b sem a necessidade de realizar a reforma a vapor, o procedimento foi o mesmo. A única mudança foi que o reator de reforma (RFC) operou em temperaturas máximas de 400 °C, garantindo, assim, que não existissem reações de reforma e que o alcatrão não condensasse no interior do RFC. Este último procedimento foi o desenvolvido neste capítulo.

Quando se realiza a reforma a vapor, o catalisador vai perdendo atividade, devido às partículas de carbono que vão se depositando na sua superfície, fazendo-se necessária a regeneração. Para a regeneração do catalisador, uma mistura de oxigênio e argônio é alimentada no reformador, queimando, assim, todo o material depositado no catalisador e recuperando sua atividade. A concentração do gás foi de aproximadamente 5 % (v/v), evitando reações muito rápidas.

6.3 PROJETO DA PLANTA DE GASEIFICAÇÃO

6.3.1 Sistema de alimentação (SAA)

O material a ser alimentado foi bagaço (moído e com umidade de no máximo 8 %). Tanque cilíndrico ($L/D = 2$) para autonomia de 6 h (12 kg de bagaço). Volume de aproximadamente 0,08 m³ (80 L). Altura = 750 mm e diâmetro = 375 mm (Figura 23).

Material: Aço carbono SAE 1010.

Misturador com eixo vertical e rotação variável (5-30 rpm) com motorreductor e inversor de frequência.

Rosca transportadora (RT) refrigerada com água, para alimentar o material no leito. A RT recebe alimentação de argônio frio para evitar fluxo do reator para o alimentador. Material: Aço inoxidável 316L, diâmetro 2" *Schedule* 10S, comprimento 500 mm.



Figura 23. Sistema de alimentação de bagaço.

O valor da umidade a ser utilizado foi determinante para o bom funcionamento do sistema de alimentação. Para valores de umidade superior a 10 %, houve uma compactação do material no interior da rosca transportadora, impedindo uma alimentação contínua (ver Figura 24).



Figura 24. Compactação do bagaço na rosca transportadora devido à umidade superior a 10 %.

6.3.2 Dimensionamento do reator de gaseificação (LF)

O reator de gaseificação foi alimentado pela lateral com bagaço de cana-de-açúcar e pelo fundo por ar aquecido previamente. O sistema de aquecimento de ar foi

dimensionado tal que se conseguisse aquecer até 70 L/min de ar, partindo de 25 °C até no máximo 800 °C. Para isto, optou-se por dois estágios de aquecimento:

- Primário: o aquecimento primário foi realizado pela resistência elétrica RC1 na parede do *plenum*, com potência de 1 kW, para o gás atingir 350 – 400 °C na saída para o *plenum*. Para melhorar a transferência de calor das paredes até o ar alimentado foi necessário colocar dentro da tubulação material metálico que funcionasse como um misturador estático (Figura 25).



Figura 25. Misturador estático de ar.

- Secundário: o aquecimento secundário é feito no *plenum* com resistência elétrica de potência de 2 kW, para estabelecer a temperatura externa de até 900 °C na sua parede metálica. Esta segunda resistência, além de aquecer o ar, também aquecia o bagaço, ajudando a fornecer a energia inicial para início das reações.

Dados do dimensionamento do reator de leito fluidizado (Figura 26):

- Produção Específica 1 Gcal/h*m².
- Diâmetro das partículas: < 2 mm (material seco, moído e classificado).
- Temperatura: cerca de 750 °C.
- Capacidade: 3 kg/h (bagaço de cana, umidade até 10 %).
- Vazão de gás de fluidização: até 70 L/min a 25 °C.

- Velocidade superficial do gás de fluidização: até 0,65 m/s a 750 °C.
- *Plenum* (Tubo de 2 polegadas *Schedule 10S*) comprimento 400 mm.
- Reator de leito fluidizado (Tubo de 2 polegadas *Schedule 10S*) comprimento 600 mm.
- *Freeboard* (Tubo 4 polegadas *Schedule 10S*) comprimento 600 m.
- Distribuidor sanduíche de fibra cerâmica entre duas placas perfuradas.
- Material aço inox 316L.
- Todas as partes isoladas com manta de fibra cerâmica.



Figura 26. Reator de leito fluidizado sem resistências e isolamento térmico.

6.3.3 Sistema de separação de sólidos, ciclones C1 e C2

Os sólidos a serem separados são todos aqueles arrastados pelos gases formados durante o processo e incluem materiais inorgânicos da biomassa (cinzas), pó de carvão vegetal, finos do material do leito, entre outros.

Os dois ciclones são tipo *Lapple* sendo o primeiro com velocidade de entrada de 17 m/s, tubo tangencial 1/2 polegada *Schedule 10 S* ($D_c =$ tubo 2 polegada *Schedule 10 S*; $L_c = Z_c = 94$ mm) e o segundo com velocidade de entrada de 25 m/s, tubo tangencial 3/8 polegada *Schedule 10 S* ($D_c =$ tubo 1 1/2 polegada *Schedule 10 S*, $L_c = Z_c = 80$ mm).

Material: Aço inoxidável 316L, isolado externamente com manta de fibra cerâmica. Os ciclones e a tubulação, que comunica os ciclones com o reformador, são aquecidos a 300-400 °C com resistência elétrica, potência de 1 kW.

6.3.4 Reator de reforma a vapor (RFC)

O reator de reforma (Figura 27) teve um tempo de residência mínimo de 1 s, e foi processado um volume gasoso de até 0,0074 m³/s a 850 °C. Assim, o volume do reator foi de 0,0074 m³ (7,4 L). Foi usado um tubo de aço inox 316L (6 polegadas *Schedule 10 S*) e relação altura/diâmetro (L/D) de, aproximadamente 2,2 e comprimento do reator L = 360 mm.



Figura 27. Reator de reforma a vapor sem resistência e isolamento.

O leito fixo de catalisador de Níquel foi formado por helicóides de catalisador com diâmetro de 10 mm e comprimento de 360 mm, suspensos em placa perfurada, instalada na saída do leito. O aquecimento foi feito pela parede externa através de resistência elétrica de 2 kW, isolamento com fibra cerâmica e controle de temperatura de até 800 °C.

6.3.5 Sistema de regeneração do catalisador

A regeneração do catalisador foi feita no próprio reator com remoção de coque por reação com oxigênio diluído em argônio. Para este fim, foram misturadas uma corrente de Argônio com vazão de até 3 m³/h e outra de oxigênio de até 0,15 m³/h. Na Figura 28 é apresentado o catalisador do reator de reforma após as reações. A figura evidencia a necessidade da regeneração.



Figura 28. Catalisador de níquel após reações de reforma a vapor.

6.3.6 Combustor catalítico (CC)

O combustor catalítico é composto por um leito fixo de catalisador de cobre, com temperatura de 400 °C e tempo de residência de 0,1 s. Diâmetro do tubo de 3 polegadas *Schedule 10 S*, comprimento de 200 mm, aquecimento elétrico com potência de 1 kW, material de aço inoxidável 316L e isolamento térmico com fibra cerâmica.

6.3.7 Sistema de condensação e filtragem

O condensador foi um trocador de calor de casco e tubo, usando água com etilenoglicol como fluido refrigerante, operando a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Características do filtro de manga (FM): funciona com uma única manga de poliéster, diâmetro de 100 mm e comprimento 1 m.

Após a montagem da planta, verificaram-se os vazamentos e foi realizado o isolamento completo usando fibra de cerâmica. As fotos da planta em ordem cronológica podem ser apreciadas na Figura 29.



a) Elaboração e usinagem das peças.



b) Montagem da planta na empresa Termoquip LTDA.



c) Montagem da planta no LOPCA/FEQ/UNICAMP.



d) Isolamento térmico da planta.



f) Planta de gaseificação em funcionamento no LOPCA/FEQ/UNICAMP.

Figura 29. Montagem da planta de gaseificação: ordem cronológica.

6.4 INSTALAÇÃO E *START-UP* DA PLANTA DE GASEIFICAÇÃO

O objetivo desta sessão foi apresentar os procedimentos de instalação e condicionamento da planta para o correto funcionamento, levando em consideração: condições operacionais ($T = 500 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 1 \text{ atm}$) e segurança no laboratório. Com estes procedimentos criou-se uma metodologia de trabalho a ser seguido sempre que iniciada uma reação.

Para melhor apresentação de instalação da planta, o procedimento foi dividido nos seguintes itens:

- Montagem mecânica do equipamento;
- Instalação dos serviços de água e eletricidade;
- Monitoramento de possíveis vazamentos;
- Instalação das resistências elétricas nos pontos onde o processo precisa de fornecimento externo de energia;
- Isolamento térmico.

6.4.1 *Montagem mecânica*

Em um espaço de 9 m^2 (3 m de comprimento x 3 m de largura) e de 15 m de altura foi instalada a planta. Foi deixado um espaço ao redor da mesma de 60 cm para livre circulação.

A planta possui diversas conexões, e por isso há diferentes pontos que são focos de possíveis vazamentos. Todos os flanges da planta foram apertados em cruz, e utilizado amianto para melhorar a vedação. Nos testes iniciais, como foi usado ar, não necessitou de cuidado adicional. Para os ensaios de gaseificação foi adquirido um detector de CO (Spygas CO), que possuía um alarme sonoro, permitindo monitorar os vazamentos deste gás tóxico.

6.4.2 *Serviços de água e eletricidade*

Os serviços de água foram necessários por conta dos trocadores de calor. A água funcionou como líquido refrigerante. A planta conta com três trocadores de calor:

- Trocador na rosca de alimentação: necessário, já que, devido à fricção da rosca, o sistema vai se aquecendo o que pode afetar o motor que aciona o sistema.

- Trocador na saída do reator de reforma, com a finalidade de condensar todo o alcatrão. No início do projeto, trabalhou-se com água a temperatura ambiente, porém a troca térmica não era suficiente, fazendo-se necessária a instalação de um banho termostaticado, utilizando água e etilenglicol como líquido refrigerante.

- Trocador na saída do queimador (CC). Os gases antes de serem enviados para a atmosfera são queimados e posteriormente, resfriados.

A energia elétrica trifásica foi conectada ao painel principal de controle central, desde o qual são acionados: as resistências elétricas para aquecimento do sistema, a rosca de alimentação de bagaço, o misturador do silo de bagaço, compressor de ar e o medidor de vazão mássica de gás.

6.4.3 Monitoramento de vazamentos

Para a verificação de vazamentos, o sistema foi alimentado com ar à temperatura ambiente por meio do compressor usando a maior vazão (70 L/min). Esperou-se uma hora para permitir o enchimento total do reator. Posteriormente, foi borrifada em toda a planta uma solução especial (Snoop[®] da Swagelok[®]) para detecção de vazamentos. Assim, foram identificados os focos de vazamento e posteriormente eliminados. Dentro dos focos mais comuns estavam os parafusos dos flanges e lugares onde o tecido de amianto não tinha sido centralizado ou colado ao metal.

6.4.4 Resistências elétricas

A planta possui um sistema de aquecimento por meio de resistências elétricas. No total foram instaladas 6 resistências, as quais estão localizadas:

1) Na entrada de ar do reator de gaseificação, garantindo uma temperatura própria para iniciar a reação ($T \geq 400 \text{ }^\circ\text{C}$).

2) No gaseificador, para realizar o aquecimento do reator até uma temperatura superior a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, o que permite a ignição do bagaço.

3) Nos ciclones e tubulação ciclones-reformador, auxiliando que os produtos da gaseificação não condensem na linha ($T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$).

4) No reator de reforma a vapor, para elevar a temperatura do gás e alcatrão, permitindo a ativação do catalisador ($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$).

5) No reservatório de água para que aconteça a evaporação ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ na parede).

6) No queimador de gases, para garantir que aconteça uma combustão completa e se liberem à atmosfera CO_2 e H_2O .

Cada resistência elétrica trabalha junto com um termopar e o painel, fechando uma malha de controle.

Além dos 6 termopares anteriormente mencionados, a planta conta com 5 termopares adicionais:

1) No interior do reator de gaseificação (LF), 2 cm acima do ponto de entrada de bagaço ao reator.

2) Na entrada do gás no primeiro ciclone (C1).

3) No interior do reator de reforma a vapor (RFC), a 10 cm desde a base do reator.

4) No interior do reservatório de vapor (VT).

5) No interior do queimador (CC).

6.4.5 Isolamento térmico

O isolante térmico utilizado foi fibra cerâmica, a qual é leve, incombustível, imputrescível e com baixa condutividade térmica (aproximadamente $0,035\text{ W/mK}$). O isolamento foi feito desde o aquecedor de ar (AE) até o queimador (CC), exceto no condensador de alcatrão e no filtro de mangas. Em partes do sistema como os reatores, onde iriam estar em altíssimas temperaturas, antes da fibra cerâmica, foi utilizada uma manta de amianto.

6.5 CALIBRAÇÃO DOS SISTEMAS ALIMENTADORES

O gaseificador trabalha com alimentação de biomassa. Neste trabalho foi utilizado o bagaço de cana-de-açúcar e o agente gaseificador escolhido foi o ar. O bagaço e o ar foram alimentados usando um transportador helicoidal e um compressor, respectivamente.

6.5.1 Transportador helicoidal

Como foi apresentado na CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (Capítulo 4), o bagaço foi seco e posteriormente moído até tamanho de partícula de aproximadamente 0,30 mm e alimentado com porcentagem de umidade de $7,8 \pm 0,50$. O transportador é acionado por um motor, o qual é controlado por um inversor de frequência. Assim foram realizados vários ensaios, nos quais foi medida a vazão mássica de bagaço alimentado ao sistema quando a frequência era modificada, criando uma curva de calibração (Figura 30). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

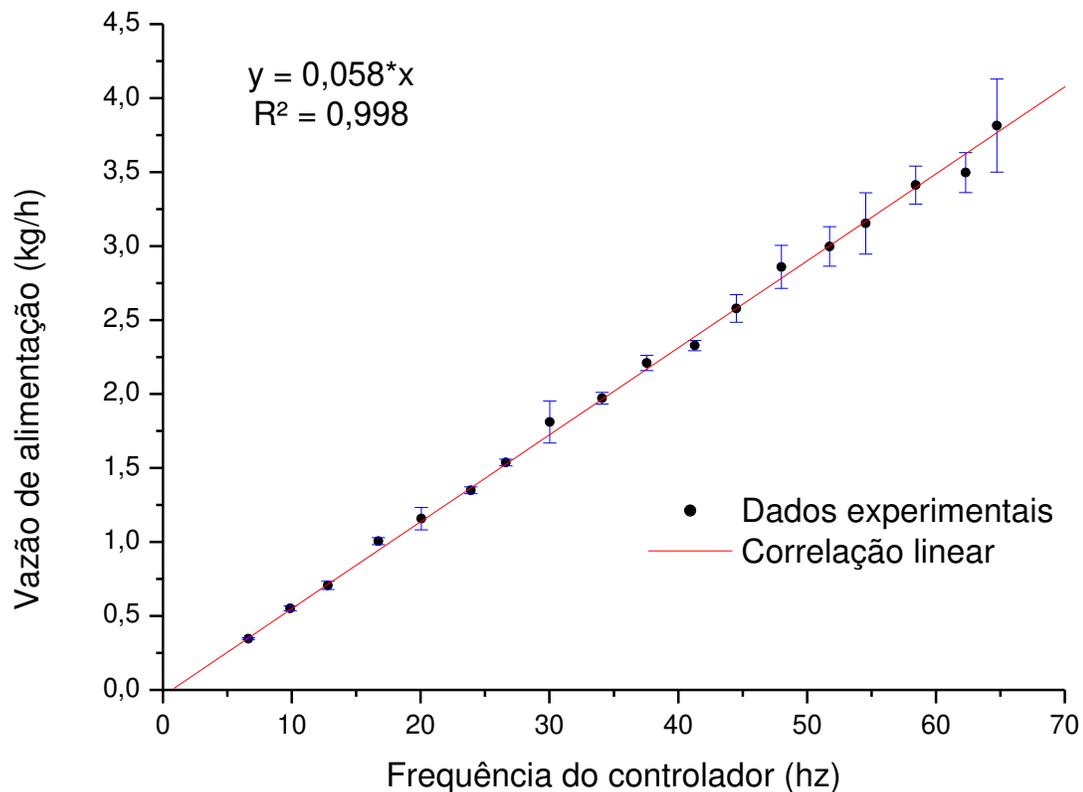


Figura 30. Curva de calibração do transportador helicoidal.

6.5.2 Compressor

O ar entra no gaseificador por meio de um compressor radial de estágio simples (60 Hz). O ar é atmosférico e após passar pelo compressor, tem sua vazão medida em um rotâmetro (calibrado usando um medidor de vazão mássica de gás (GFM-2144) de

alta precisão da Dwyer Instruments). Todos os pontos da curva de calibração foram realizados em triplicata. A Figura 31 apresenta a curva de calibração.

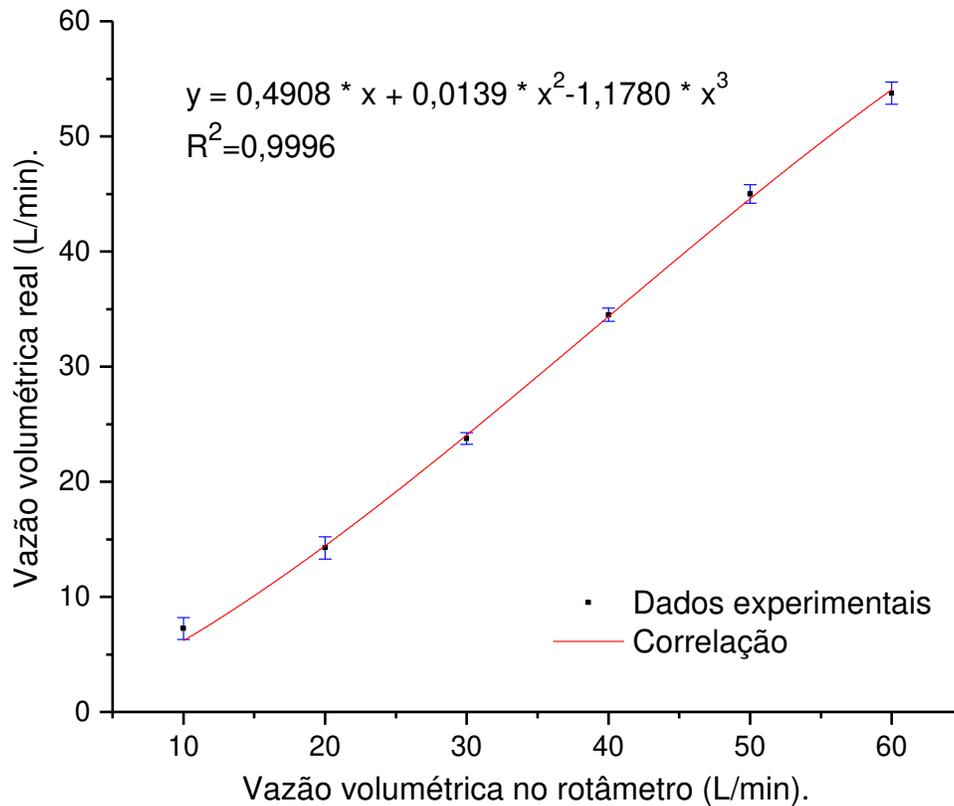


Figura 31. Curva de calibração do rotâmetro.

6.6 COMPORTAMENTO DOS SISTEMAS DE AQUECIMENTO

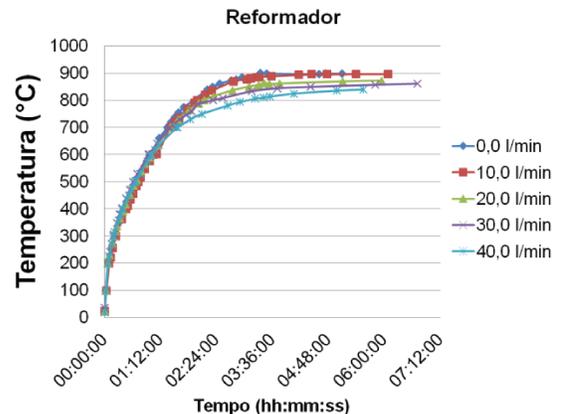
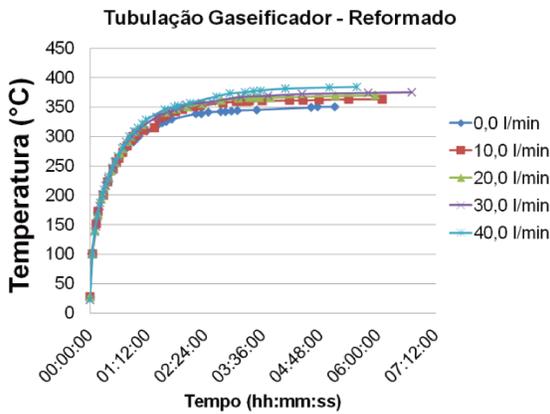
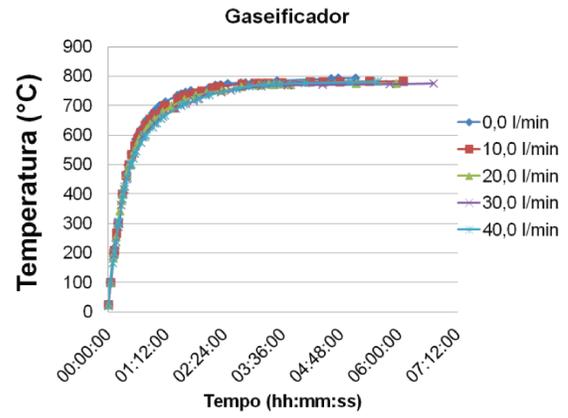
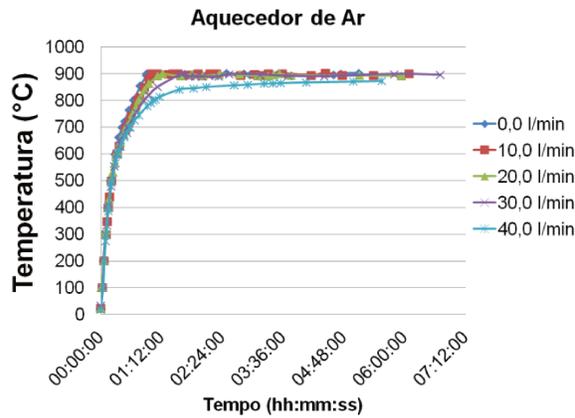
Para estabelecer um protocolo de *start-up*, foi necessário estudar os perfis de aquecimento do sistema sem reação, isto para conhecer o tempo que cada parte da planta demorava em atingir determinada temperatura. Para isto foram desenvolvidos vários testes nos quais o sistema era aquecido até o máximo valor possível e traçado o perfil de temperatura com relação ao tempo. Este estudo foi realizado sem a evaporação de água.

Cada uma das resistências elétricas, anteriormente explicadas, é controlada por um termopar instalado na parede externa, e por isso, foi de grande importância estudar também o comportamento da temperatura no interior dos equipamentos:

- 1) Interior do gaseificador (no ponto onde o bagaço é alimentado);
- 2) Gases que saem do gaseificador;

- 3) Interior do reformador;
- 4) Interior do queimador.

Os perfis foram realizados usando diferentes vazões de alimentação de ar (0, 10, 20, 30 e 40 L/min). Em todos os casos o sistema teve como *set point* de 900 °C nas 5 resistências (entrada de ar, gaseificador, ciclones e tubulação gaseificador-reformador, reformador e queimador). Os perfis são apresentados na Figura 32.



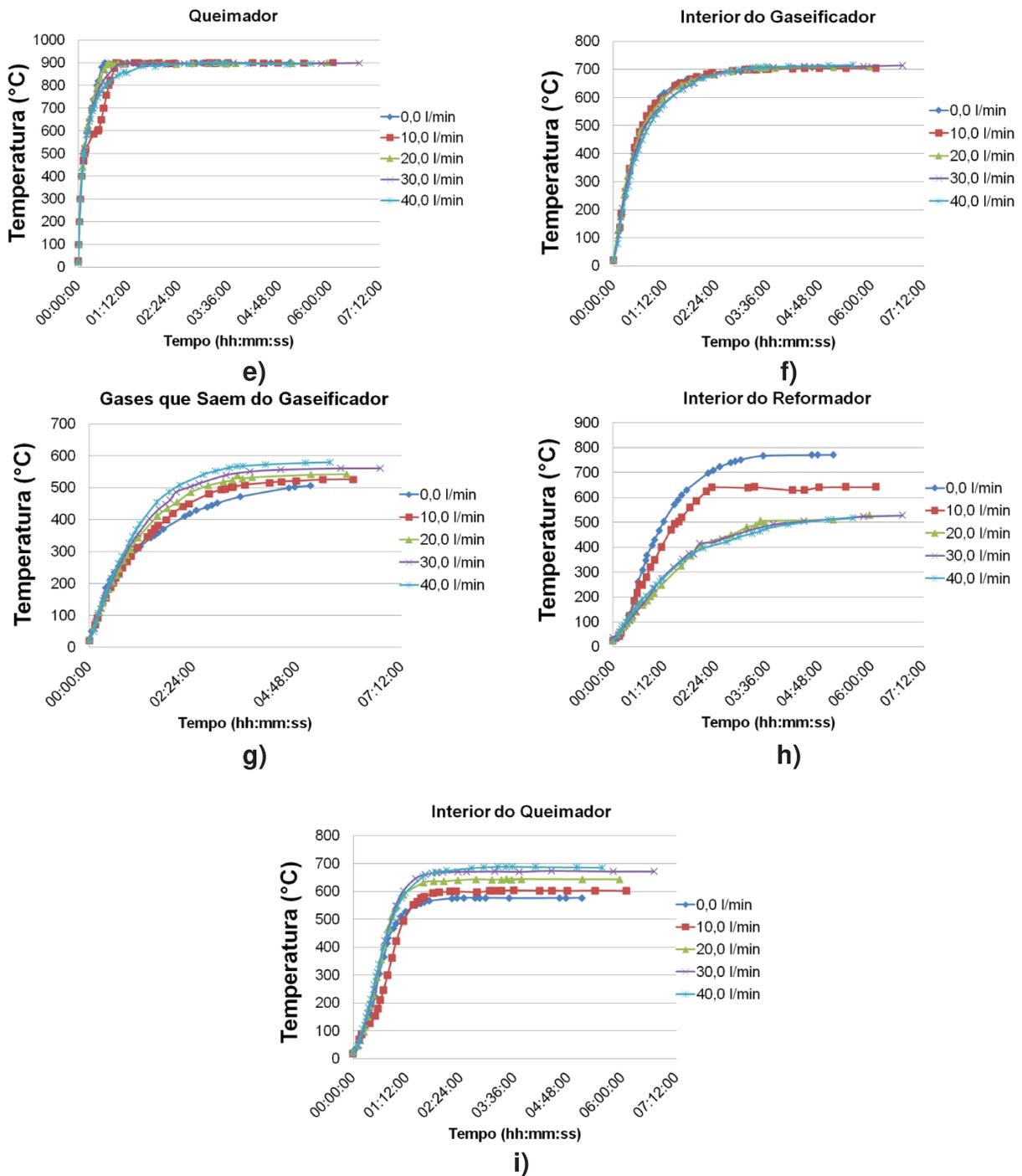


Figura 32. Perfis de temperatura na planta de gaseificação.

Embora o *set point* tivesse sido fixado em 900 °C, praticamente nenhum ponto da planta conseguiu atingir essa temperatura. Apenas o aquecedor de ar, usando vazão de ar de 0, 10, 20 e 30 L/min e o queimador conseguiram atingir 900 °C (Figura 32a, e).

Nos pontos onde os termopares fizeram o controle de temperatura das resistências, foi possível, sem importar a vazão de ar utilizada, atingir a mesma temperatura no estado estacionário (Figura 32 a, b, c, d).

A Tabela 16 apresenta os valores de cada temperatura em estado estacionário (valores depois de 6 horas do início dos testes). Segundo os valores obtidos, pode-se concluir que ao se aumentar a vazão de ar, a temperatura apresenta tendência em aumentar (devido ao aumento de massa dentro do sistema).

Na sequência dos testes iniciais foi observado que quando o interior do reator de gaseificação estava à temperatura superior a 400 °C, o bagaço iniciava sua ignição, fato evidenciado com um aumento significativo no valor da temperatura. Além disso, na Figura 32 pode ser verificado que quase todas as temperaturas atingiram o estado estacionário após 75 minutos, mesmo colocando como *set-point* o valor máximo de temperatura ($T = 900$ °C).

Tabela 16. Temperaturas em estado estacionário sem reação química a diferentes vazões de ar da planta de gaseificação.

Pontos de medição de temperatura	Vazão de Ar (l/min)				
	0	10	20	30	40
Aquecedor de Ar	900	900	900	900	873
Gaseificador	793	782	776	776	783
Tubulação Gaseificador - Reformador	350	363	370	375	384
Reformador	900	897	872	861	840
Queimador	900	900	900	900	899
Interior do Gaseificador	707	705	709	714	716
Saída do Gaseificador	771	642	529	528	517
Interior do Reformador	577	603	644	674	689
Interior do Queimador	507	526	543	561	580

Com esta informação foi definido, para iniciar uma reação de gaseificação na planta e quando fosse necessário que o gás atravessasse toda a planta, a necessidade de utilizar como *set point* os valores reportados na Tabela 17. Estes valores garantiam que após 2 horas, o sistema estaria na condição de 400 °C no interior do gaseificador, 300 °C na tubulação que comunica o gaseificador com o reformador, 300 °C no interior

do reformador e 700 °C no interior do queimador (todos os valores foram aproximados inicialmente, mas comprovados posteriormente com a prática).

Tabela 17. *Set point* dos sistemas de aquecimento para início da reação de gaseificação usando 40 L/min de ar.

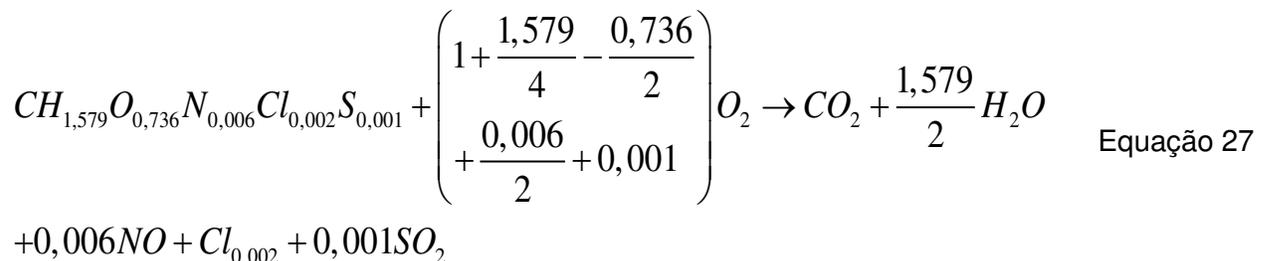
Controladores de temperatura	<i>Set point</i> de temperatura
Aquecedor de Ar	700
Gaseificador	700
Tubulação Gaseificador - Reformador	400
Reformador	700
Queimador	900

6.7 DETERMINAÇÃO DAS VAZÕES DE ALIMENTAÇÃO DE AR E BAGAÇO NECESSÁRIOS PARA GASEIFICAÇÃO

A gaseificação utilizando a planta foi realizada usando o bagaço USJ. O bagaço UCP se esgotou e não foi possível outra doação, fazendo-se obrigatória a mudança.

As reações de gaseificação dependem, basicamente, de uma variável: a relação de ar (ER) utilizada, que está definida como Equação 8.

Para determinação do denominador da relação ER foi necessário conhecer a fórmula molecular do bagaço USJ (Tabela 11). Com a fórmula molecular calculou-se a quantidade de oxigênio necessário para realizar a combustão completa da biomassa. A reação de combustão completa para o bagaço USJ encontra-se na equação 27:



Baseado na Equação 27 e definindo que a porcentagem molar de oxigênio no ar é 21 %, foram feitos os cálculos, encontrando que para uma combustão completa do bagaço USJ são necessários 4034,25 litros de ar/ kg de bagaço.

A relação ER a ser utilizada para gaseificação deve ter valores baixos (como apresentado anteriormente), entre 0,18 e 0,32. Valores elevados levam à combustão e valores muito próximos de zero tendem à pirólise. Por isso, os cálculos foram realizados para trabalhar com relação ER entre 0,18 a 0,32.

Conhecido o valor ar/bagaço estequiométrico e os valores ER a serem usados, foi calculada a quantidade de ar alimentada ao reator. Porém, para escolher as quantidades de ar e bagaço certas restrições tiveram que ser consideradas:

1. O compressor fornecia uma vazão máxima de 80 L/min quando o sistema se encontrava frio e sem reações químicas. Porém depois de diferentes testes, temperaturas elevadas e com reações químicas (que aumenta o volume de gás dentro da planta) determinou-se a maior vazão volumétrica a ser utilizada na planta: 53,0 L/min.
2. O valor mínimo que poder ser lido no rotâmetro utilizado é de 10 L/min o que representa, segundo a curva de calibração, 8,6 L/min.
3. A vazão de ar utilizada tinha que ser superior à velocidade mínima de fluidização da areia. Como o leito está conformado por areia e bagaço e as propriedades diâmetro médio de Sauter e densidade da areia determinadas experimentalmente, foram maiores que as do bagaço USJ, considerou-se que no ponto de mínima fluidização da areia, o bagaço, também se encontrava em estado fluidizado.

6.7.1 Determinação da velocidade mínima de fluidização

Como foi mencionado anteriormente, o leito fluidizado não foi apenas composto por bagaço, dentro do reator foi colocada uma massa de 682 g de areia que representou uma altura de 7,5 cm (tal que não fechasse completamente a tubulação que alimentava o bagaço ao gaseificador). A adição de areia ao leito tem a finalidade de ajudar na transferência de calor durante as reações; devido a que a areia possui uma condutividade térmica maior que a do bagaço. A quantidade de areia a ser adicionada ao leito foi baseada na velocidade mássica espacial horária (WHSV –Weight Hourly Space Velocity), que deveria variar entre 1,5 e 3,0 h⁻¹, segundo CORELLA e SANZ

(2005), que definiram WHSV como vazão mássica de bagaço alimentada por massa de inerte adicionado ao leito (areia).

Após a realização das reações de gaseificação preliminares utilizando os valores de ER 0,18 a 0,32, as reações sempre atingiram temperaturas superiores a 700 °C. Conhecido este valor foi desenvolvido um estudo experimental de variação da queda de pressão no leito com relação à vazão de ar alimentado ($T = 700\text{ °C}$) para determinar a velocidade mínima de fluidização da areia. Além disso, foram realizadas a classificação granulométrica da areia (diâmetro médio de Sauter 0,4953 mm) e a medição da densidade real ($2,69 \pm 0,01\text{ g/mL}$, determinada por picnometria de Hélio) para determinar as propriedades do leito fluidizado tais como altura e porosidade média.

Os resultados experimentais da curva típica de fluidização são apresentados na Figura 33.

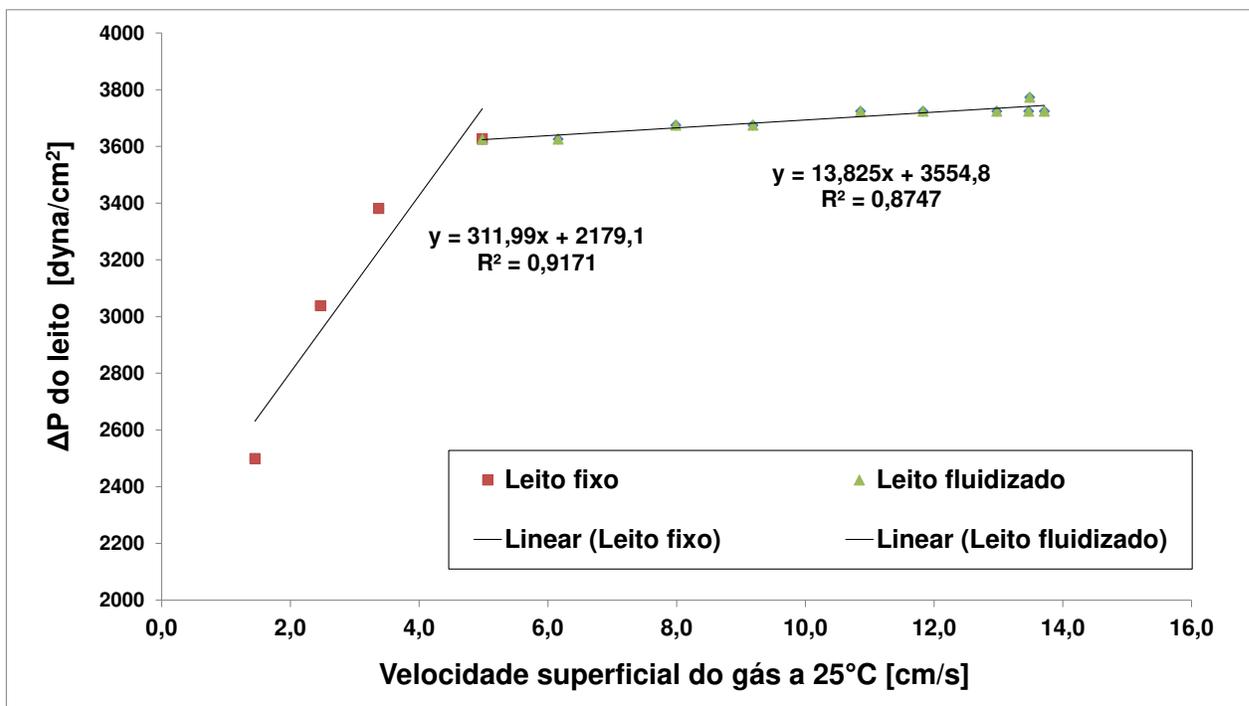


Figura 33. Determinação da velocidade mínima de fluidização da areia a 700 °C.

Na Figura 33, a intercepção da reta que representa o leito fixo (queda de pressão variável com relação à velocidade superficial) com a reta que representa o leito fluidizado (queda de pressão relativamente independente da velocidade superficial), determina a velocidade mínima de fluidização da areia. Acima deste valor, as partículas

de areia (e de bagaço) estão em estado fluidizado. Os valores encontrados no ponto de mínima fluidização estão compilados na Tabela 18.

Tabela 18. Valores característicos do leito fluidizado no ponto de mínima fluidização.

Velocidade superficial do ar a 700 °C [cm/s]	15,91
Velocidade superficial do ar a 25 °C [cm/s]	4,87
Vazão volumétrica real de ar a 25 °C [L/min]	18,10
Vazão volumétrica no rotâmetro de ar a 25 °C [L/min]	23
Número de Reynolds	0,70
Queda de pressão [Pa]	370,191
Altura do leito [m]	0,079

*Supondo que a mistura gasosa se comporta como um gás ideal

A porosidade no estado de mínima fluidização (ε_{mf}) foi calculada aplicando a lei de Ergun (Equação 28) (FOUST *et al.*, 1980), encontrando que $\varepsilon_{mf} = 0,8186$.

$$\frac{1,75}{\varphi \varepsilon_{mf}^3} Re_{p,mf}^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varphi^2 \varepsilon_{mf}^3} Re_{p,mf} = \frac{(\rho_s - \rho)g \rho d_p^3}{\mu^2} \quad \text{Equação 28}$$

Onde:

φ = esfericidade (adimensional)

d_p = diâmetro médio de partícula (m)

ε_{mf} = porosidade (adimensional)

$Re_{p,mf}$ = Reynolds de partícula na mínima fluidização

ρ_s = densidade da areia (kg/m³)

ρ = densidade do ar (kg/m³)

g = gravidade (9,8 m/s²)

Para este sistema pode ser calculado o perfil da porosidade (Equação 29) e a altura (Equação 30) do leito fluidizado em função da velocidade superficial do ar (FOUST *et al.*, 1980). Os perfis são apresentados na Figura 34.

$$(q - q_{mf}) - \left\{ \frac{(\varphi d_p)^2 (\rho_s - \rho)g}{150 \mu} \left[\frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)} - \frac{\varepsilon_{mf}^3}{(1 - \varepsilon_{mf})} \right] \right\} = 0 \quad \text{Equação 29}$$

Onde:

q = velocidade superficial (m/s²)

q_{mf} = velocidade superficial de mínima fluidização (m/s²)

ε = porosidade na velocidade superficial q (adimensional)

ε_{mf} = porosidade na velocidade superficial q_{mf} (adimensional)

$$\frac{L}{L_{mf}} = \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{1 - \varepsilon}$$

Equação 30

Onde:

L = altura do leito fluidizado (cm)

L_{mf} = altura do leito fluidizado na condição de mínima fluidização (cm)

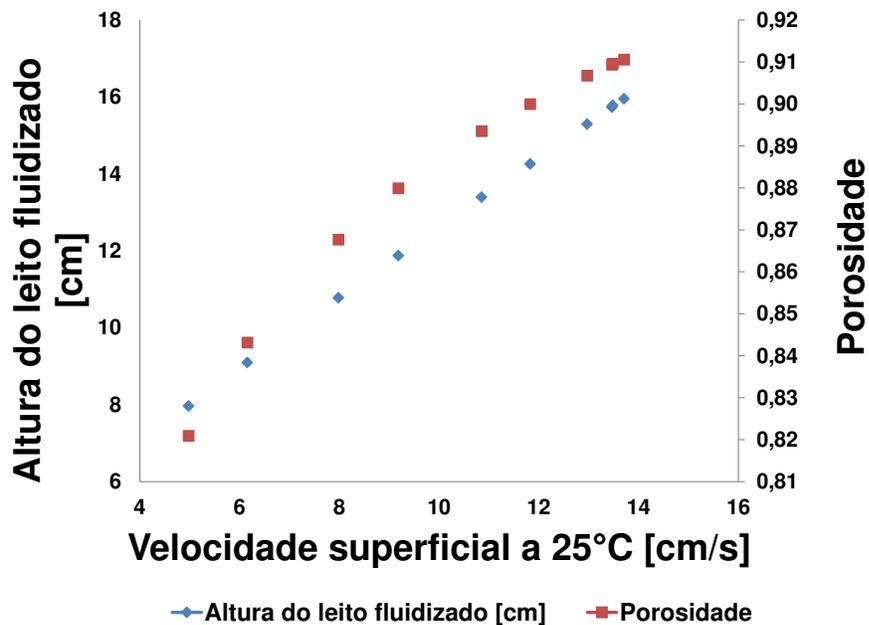


Figura 34. Altura e porosidade do leito fluidizado em função da velocidade superficial do ar.

Os cálculos de velocidade mínima de fluidização foram feitos para 700 °C ($q_{mf} = 15,91 \text{ cm/s}$). Como foi encontrada que todas as reações sempre superaram essa temperatura, a velocidade mínima encontrada continua tendo validade, porque sem importar o valor de temperatura utilizado (desde que fosse superior a 700 °C), o sistema esteve operando em uma condição superior à velocidade mínima de fluidização.

Teoricamente o comportamento da velocidade mínima de fluidização (vazão volumétrica mínima de fluidização) é inversamente proporcional à temperatura, como apresentado na Figura 35. A figura foi feita baseada nas equações apresentadas por Kunii e Levenspiel (1991), e os dados experimentais da areia utilizados nesta tese.

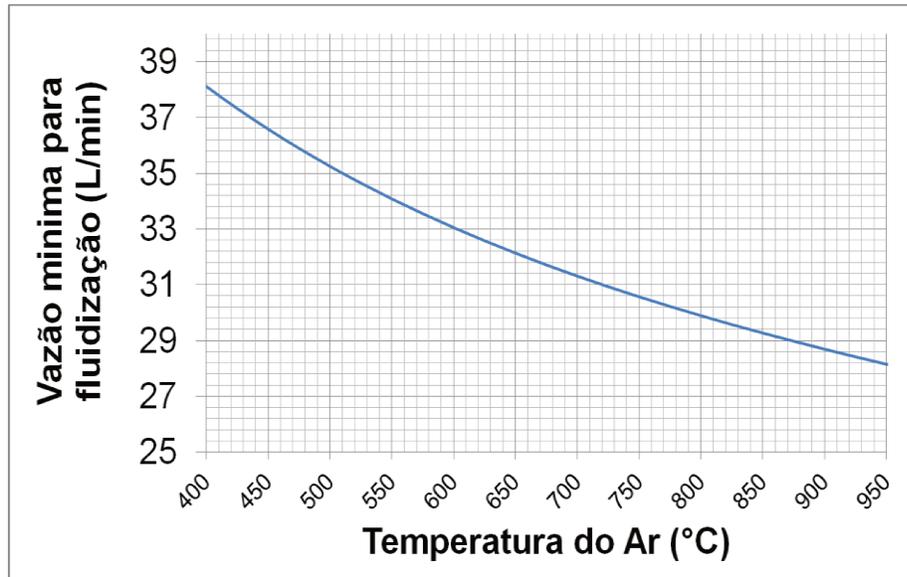


Figura 35 Vazão mínima de fluidização teórica da areia.

6.7.2 Condições experimentais de bagaço e ar

Conhecidas as três restrições do sistema, foi possível determinar as diferentes combinações de vazão mássica de bagaço e vazão volumétrica de ar para os diferentes valores de ER. Assim, construiu-se a Tabela 19. Os valores em vermelho não puderam ser lidos no rotâmetro de alimentação de ar, os valores em laranja não atingiram a velocidade mínima de fluidização e os valores em azul foram as vazões de ar que podem ser usadas que garantem o estado de fluidização a diferentes valores de alimentação de bagaço e relação ER. Os valores sinalizados com verde foram os valores escolhidos para realizar os experimentos, já que em determinadas condições têm uma vazão mássica de bagaço próxima de 3 kg/h, valor médio para o qual a planta foi projetada. Além disso, foi utilizada uma vazão volumétrica de aproximadamente 34 L/min, valor que, por testes preliminares, foi mais estável. Em valores inferiores ou superiores, quando iniciava a reação, a oscilação era grande, o que deixava em dúvida os resultados obtidos.

6.8 REAÇÕES DE GASEIFICAÇÃO

Na faixa de ER entre 0,18 e 0,32, foram escolhidos valores intermediários, para serem realizadas as reações de gaseificação. As condições usadas são apresentadas na Tabela 20.

As reações iniciaram com o protocolo de *start-up* (método para ligar a planta e deixar nas condições de alimentação de bagaço), explicado anteriormente; após atingir a temperatura de 400 °C no interior do gaseificador, os sistemas de alimentação de ar e bagaço foram regulados na condição que o experimento requeria (Tabela 20). Como o sistema já se encontrava completamente preenchido de ar e nas temperaturas de início de reação, assim que foi acionada a entrada de bagaço, a temperatura dentro do reator de gaseificação começou a aumentar e rapidamente se estabilizou, podendo-se considerar que o sistema atingiu o estado estacionário.

Antes de iniciar a alimentação, foi feita uma coleta de gás que saía da planta (no ponto de amostragem após o filtro de mangas). Uma vez iniciada a reação, as amostras de gás foram retiradas de 5 em 5 minutos. O alcatrão foi coletado no reservatório, o qual era esvaziado de periodicamente (cada 10 minutos), usando uma bomba peristáltica. O tempo de reação foi de 20 min. Após este período, a alimentação de bagaço foi desligada, mas a passagem de ar foi permitida por mais 5 minutos.

Após o sistema ter sido resfriado por convecção natural (aproximadamente 8 horas), foi realizada a coleta, pesagem e devido armazenamento do alcatrão. O armazenamento foi feito em freezer e protegido da luz.

CAPÍTULO 6

Tabela 19. Vazão volumétrica [L/min] requeridos para diferentes combinações de alimentação de bagaço e relação ER.

Relação de Ar (ER)		Kg/h de Bagaço															
		0,180	0,190	0,200	0,210	0,220	0,230	0,24	0,250	0,260	0,270	0,280	0,290	0,300	0,310	0,320	1,000
0,35	4,21	4,45	4,68	4,91	5,15	5,38	5,62	5,85	6,08	6,32	6,55	6,79	7,02	7,25	7,49	23,40	
0,46	5,62	5,93	6,24	6,55	6,86	7,18	7,49	7,80	8,11	8,42	8,74	9,05	9,36	9,67	9,98	31,20	
0,58	7,02	7,41	7,80	8,19	8,58	8,97	9,36	9,75	10,14	10,53	10,92	11,31	11,70	12,09	12,48	39,00	
0,70	8,42	8,89	9,36	9,83	10,30	10,76	11,23	11,70	12,17	12,64	13,10	13,57	14,04	14,51	14,98	46,80	
0,81	9,83	10,37	10,92	11,47	12,01	12,56	13,10	13,65	14,20	14,74	15,29	15,83	16,38	16,93	17,47	54,60	
0,93	11,23	11,86	12,48	13,10	13,73	14,35	14,98	15,60	16,22	16,85	17,47	18,09	18,72	19,34	19,97	62,40	
1,04	12,64	13,34	14,04	14,74	15,44	16,15	16,85	17,55	18,25	18,95	19,65	20,36	21,06	21,76	22,46	70,20	
1,16	14,04	14,82	15,60	16,38	17,16	17,94	18,72	19,50	20,28	21,06	21,84	22,62	23,40	24,18	24,96	78,00	
1,28	15,44	16,30	17,16	18,02	18,87	19,73	20,59	21,45	22,31	23,16	24,02	24,88	25,74	26,60	27,45	85,80	
1,39	16,85	17,78	18,72	19,65	20,59	21,53	22,46	23,40	24,33	25,27	26,21	27,14	28,08	29,01	29,95	93,59	
1,51	18,25	19,26	20,28	21,29	22,31	23,32	24,33	25,35	26,36	27,38	28,39	29,40	30,42	31,43	32,45	101,39	
1,62	19,65	20,75	21,84	22,93	24,02	25,11	26,21	27,30	28,39	29,48	30,57	31,67	32,76	33,85	34,94	109,19	
1,74	21,06	22,23	23,40	24,57	25,74	26,91	28,08	29,25	30,42	31,59	32,76	33,93	35,10	36,27	37,44	116,99	
1,86	22,46	23,71	24,96	26,21	27,45	28,70	29,95	31,20	32,45	33,69	34,99	36,19	37,44	38,69	39,93	124,79	
1,97	23,87	25,19	26,52	27,84	29,17	30,50	31,82	33,15	34,47	35,80	37,13	38,45	39,78	41,10	42,43	132,59	
2,09	25,27	26,67	28,08	29,48	30,89	32,29	33,69	35,10	36,50	37,91	39,31	40,71	42,12	43,52	44,93	140,39	
2,20	26,67	28,16	29,64	31,12	32,60	34,21	35,57	37,05	38,53	40,01	41,49	42,98	44,46	45,94	47,42	148,19	
2,32	28,08	29,64	31,20	32,76	34,32	35,88	37,44	39,00	40,56	42,12	43,68	45,24	46,80	48,36	49,92	155,99	
2,44	29,48	31,12	32,76	34,40	36,03	37,67	39,31	40,95	42,59	44,22	45,86	47,50	49,14	50,78	52,41	163,79	
2,55	30,89	32,60	34,32	36,03	37,75	39,47	41,18	42,90	44,61	46,33	48,05	49,76	51,48	53,19	54,91	171,59	
2,67	32,29	34,08	35,88	37,67	39,47	41,26	43,05	44,85	46,64	48,44	50,23	52,02	53,82	55,61	57,40	179,39	
2,78	33,69	35,57	37,44	39,31	41,18	43,05	44,93	46,80	48,67	50,54	52,41	54,28	56,16	58,03	59,90	187,19	
2,90	35,10	37,05	39,00	40,95	42,90	44,85	46,80	48,75	50,70	52,65	54,60	56,55	58,50	60,45	62,40	194,99	
3,02	36,50	38,53	40,56	42,59	44,61	46,64	48,67	50,70	52,72	54,75	56,78	58,81	60,84	62,86	64,89	202,79	
3,13	37,91	40,01	42,12	44,22	46,33	48,44	50,54	52,65	54,75	56,86	58,96	61,07	63,18	65,28	67,39	210,59	
3,25	39,31	41,49	43,68	45,86	48,05	50,23	52,41	54,60	56,78	58,96	61,15	63,33	65,52	67,70	69,88	218,39	
3,36	40,71	42,98	45,24	47,50	49,76	52,02	54,28	56,55	58,81	61,07	63,33	65,59	67,86	70,12	72,38	226,19	
3,48	42,12	44,46	46,80	49,14	51,48	53,82	56,16	58,50	60,84	63,18	65,52	67,86	70,20	72,54	74,88	233,99	

Tabela 20. Condições experimentais das reações de gaseificação.

Experimento	ER	Vazão mássica de bagaço (kg/h)	Vazão volumétrica de ar a 25 °C (L/min)
1	0,18	2,78	33,69
2	0,20	2,55	34,32
3	0,23	2,20	34,21
4	0,25	1,97	33,15
5	0,27	1,86	33,69
6	0,28	1,86	34,99
7	0,30	1,74	35,10
8	0,32	1,62	34,94

A coleta do carvão requer a abertura da planta (abrir o reservatório de Carvão 1 e retirar os reservatórios de Carvão 2 e 3) (Figura 22). O carvão coletado foi pesado e armazenado separadamente, considerando o local onde foi obtido.

Posterior às coletas dos produtos, a planta foi aquecida novamente a 900 °C usando 50 L/min de ar durante 2 horas, a fim de eliminar qualquer tipo de impureza que pudesse ter permanecido e influenciasse os resultados da próxima reação.

As análises realizadas para os gases, alcatrão e carvão foram as mesmas realizadas para os produtos da pirólise, explicado nos capítulos anteriores (Método de quantificação qualitativa e quantitativa dos produtos).

6.9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.9.1 Temperatura de reação e distribuição de produtos

Como apresentado anteriormente, o processo de gaseificação consta de várias etapas formadas por diversas reações: pirólise, *Boudouard*, craqueamento, *Water Gas Shift* e de combustão, entre outras (reações apresentadas no CAPÍTULO 3). Estas reações são em sua maioria endotérmicas; requerem continuamente um suprimento de energia que está diretamente relacionado com a temperatura. Assim, a manipulação da temperatura de reação, indiretamente, manipula os tipos de produtos a serem produzidos.

A temperatura de gaseificação depende basicamente de dois fatores: o tipo de reator e a relação ER. A Figura 36 apresenta a distribuição de produtos quando foram utilizados dois valores de ER, e como consequência a temperatura de reação atingiu valores diferentes. Pode-se verificar que um aumento de ER provoca um aumento da

temperatura de reação, valores representados por T1 (temperatura no interior do gaseificador, ponto onde o ar entra em contato com o bagaço) e T2 (temperatura dos gases na saída do gaseificador).



Figura 36. Efeito da relação ER sobre a distribuição de produtos e a temperatura de reação

A diferença entre as temperaturas T1 e T2 é devido ao fato de que as reações de gaseificação e pirólise são endotérmicas, fazendo com que o calor liberado na combustão (por isso, a temperatura T1 possui um valor tão elevado), seja rapidamente consumido, diminuindo a temperatura dos gases na saída do reator (T2).

A distribuição de produtos, nas temperaturas trabalhadas, apresenta claramente uma tendência de produção de gases, obtendo valores menores de alcatrão e carvão, sendo sempre maior a porcentagem de alcatrão do que a de carvão. Em temperaturas elevadas, ocorre o aumento no craqueamento dos produtos da pirólise primária, fazendo com que aumente a porcentagem de gases, a partir do desaparecimento do alcatrão. Igualmente acontece com o carvão: em temperaturas altas, o mesmo reage

para produzir gases. Assim, pode-se concluir que, se o objetivo é a produção de gases, as elevadas temperaturas devem ser priorizadas, porém é necessário conhecer a composição dos gases.

Realizando os balanços de massa para cada reação, pode-se traçar um perfil de algumas variáveis, em relação à razão ER usada. A Tabela 21 apresenta as relações mais comuns encontradas nos processos termoquímicos, variáveis que relacionam os produtos (gases, alcatrão e carvão) com a alimentação (bagaço de cana-de-açúcar).

Tabela 21. Variáveis de avaliação de desempenho da gaseificação

ER	T1	m ³ de gás/kg de Bagaço alimentado	g de carvão/100 g de bagaço	g de alcatrão/m ³ de gás
0,18	677	1,26	14,98	178,35
0,20	691	1,44	11,81	95,67
0,23	741	1,67	5,56	46,46
0,25	780	1,74	5,53	50,87
0,27	787	1,82	5,30	46,80
0,28	802	1,93	4,50	50,15
0,30	854	1,98	4,90	24,77
0,32	878	2,10	2,55	12,13

Na Tabela 21, assim como na Figura 36, verifica-se que a produção de gás aumenta, devido ao aumento da temperatura, fazendo com que as reações de transformação de carvão a gases sejam completas. Analisando a quantidade de alcatrão presente no gás produzido, conclui-se que a temperatura promove o desaparecimento do alcatrão, porém visando a produção de um gás limpo (matéria-prima de outro processo), a quantidade de alcatrão no gás ainda é muito significativa. E dessa forma o sistema precisa de um processo posterior de limpeza de gases para prepará-lo para uma próxima etapa.

6.9.2 Alcatrão produzido durante a gaseificação

A quantidade de alcatrão presente no gás define qual a etapa de limpeza deve ser acoplada para condicionar o gás a um processo posterior. Devido a isto, o alcatrão foi condensado e caracterizado. O alcatrão, após condensação, se separa em duas fases, uma fase aquosa (alcatrão aquoso) e outra fase que será chamada de alcatrão

insolúvel. Na Figura 37, é apresentada a porcentagem mássica de cada uma das fases formadas no alcatrão. A quantidade de fase aquosa aumenta com o aumento da temperatura de reação, visto que a temperatura promove a decomposição do alcatrão. Tal decomposição acontece por diferentes rotas, sendo uma das mais relevantes a reação de *Water Gas Shift* (reações apresentadas no CAPÍTULO 3), a qual é favorecida em elevadas temperaturas e por ser reversível pode aumentar a quantidade de água produzida. Além disso, foi determinada a concentração de água (análises de *Karl Fischer*) da fase aquosa obtida, encontrando que esta é quase completamente composta por água. As porcentagens de água, na fase aquosa do alcatrão, são apresentadas na Tabela 22.

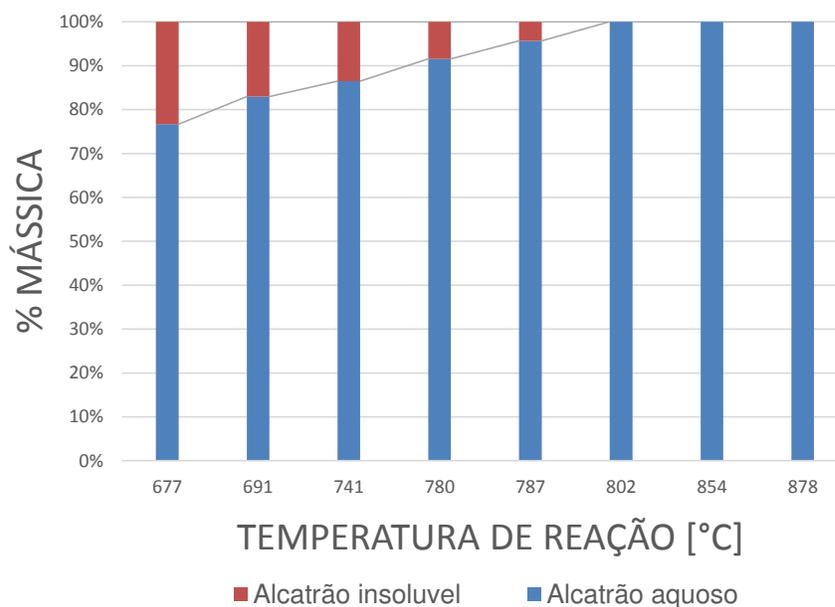


Figura 37. Porcentagem das fases presentes no alcatrão produzido.

Tabela 22. Porcentagem de água na fase aquosa do alcatrão.

ER	T1	Porcentagem de água no alcatrão aquoso
0,18	677	92,35
0,2	691	93,32
0,23	741	95,45
0,25	780	95,97
0,27	787	97,21
0,28	802	97,69
0,3	854	98,24
0,32	878	99,02

6.9.3 Gases obtidos durante a gaseificação

As composições dos gases obtidos pela gaseificação em cada experimento são apresentadas na Tabela 23. O balanço de gases não completa os 100 % porque o nitrogênio não foi reportado (componente que falta para fechar o balanço).

Tabela 23. Composição dos gases obtidos por gaseificação.

	Porcentagem molar							H ₂
	CO ₂	C ₂ H ₄ Etileno	C ₂ H ₆ Etano	C ₃ H ₈ Propano	C ₄ H ₁₀ Butano	CH ₄ Metano	CO	
ER=0,18 ; T1=677°C	20,21	0,85	0,02	0,03	0,03	4,32	8,95	2,90
ER=0,20 ; T1=691°C	17,21	0,89	0,04	0,04	0,03	3,21	9,21	3,27
ER=0,23 ; T1=741°C	12,80	0,87	0,05	0,05	0,02	2,21	8,14	3,39
ER=0,25 ; T1=780°C	15,38	1,02	0,09	0,07	0,25	2,33	11,03	4,35
ER=0,27 ; T1=787°C	15,21	1,03	0,11	0,10	0,02	2,72	10,65	4,66
ER=0,28 ; T1=802°C	12,12	1,03	0,11	0,13	0,02	2,48	9,68	4,79
ER=0,30 ; T1=854°C	11,78	1,03	0,12	0,17	0,02	2,22	12,95	5,50
ER=0,32 ; T1=878°C	16,79	1,00	0,12	0,17	0,02	2,33	10,99	5,24

Os aumentos na temperatura de reação promovem compostos de alto interesse, como H₂ e CO, e reduzem CO₂ (AKAY e JORDAN, 2011). Este foi um dos principais pontos positivos do processo, no qual, a partir de bagaço, uma grande quantidade de gases foi produzida, em comparação com o processo de pirólise em leito fixo. Porém, assim como observado no processo de pirólise, foram detectadas pequenas quantidades de outros gases, tais como o etileno, o etano, metano, etc.

Os perfis de composição dos gases demonstram que existe um valor de temperatura no qual os componentes, de menor interesse para este projeto (o projeto visa a produção de CO e H₂), tais como CO₂ e CH₄ possuem um valor mínimo. Os outros gases, de maior interesse como o CO e H₂, atingem valores elevados nas temperaturas elevadas (superiores a 740 °C). Assim, foi possível definir que com uma relação ER = 0,30, a temperatura de reação atingida é de 854 °C, produzindo um gás com 5,50 mol% de H₂, 12,95 mol% de CO, 11,78 mol% de CO₂ e 2,22 mol% de CH₄; maximizando a produção dos compostos de interesse e obtendo-se a menor concentração dos subprodutos.

6.9.4 Carvão obtido durante a gaseificação

O carvão produzido no processo foi coletado em três pontos da planta: um na saída lateral do reator (DC1); outro no fundo do primeiro ciclone na saída do reator (C1) e por último no fundo do segundo ciclone (C2). As características do carvão coletado em cada um dos pontos são principalmente físicas. O diâmetro de partícula do carvão coletado em cada um dos depósitos é diferente, sendo o maior tamanho de partícula depositado no DC1, e o menor no C2.

Ao longo da reação, as partículas de bagaço vão reagindo e, conseqüentemente, diminuindo seu tamanho. Além disso, dependendo do tamanho das partículas e da velocidade do ar alimentado, as mesmas podem passar por um transporte pneumático que as tira do reator. A Figura 38 apresenta qual porcentagem mássica de carvão foi coletada em relação ao valor total.

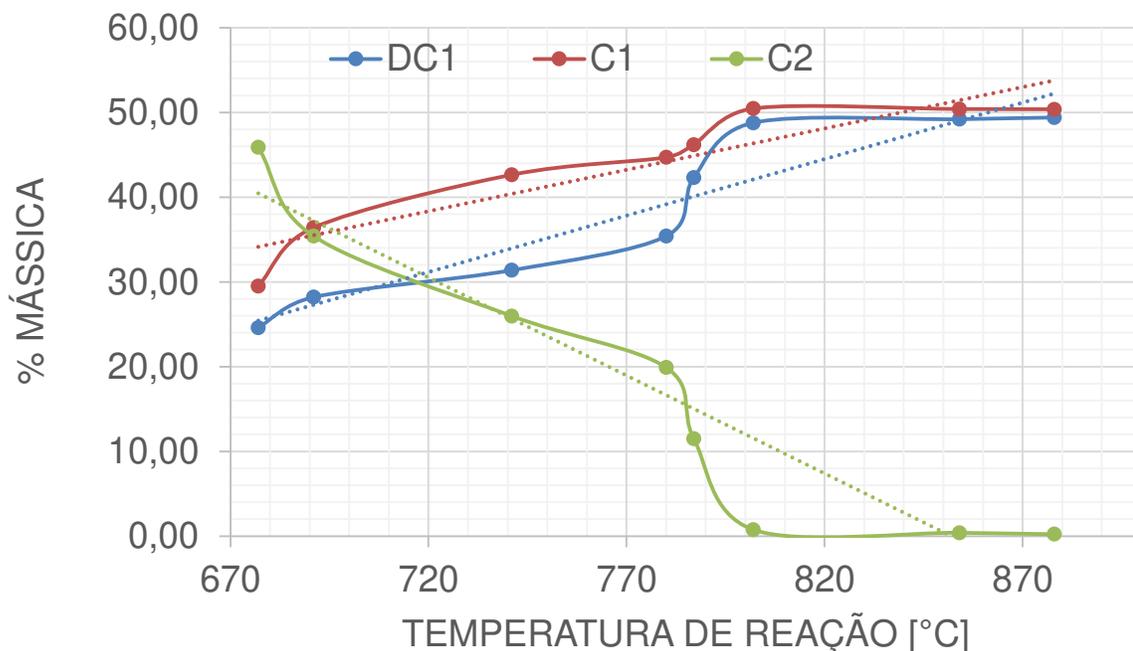


Figura 38. Porcentagem mássica das frações de carvão coletadas nos diferentes pontos da planta de gaseificação.

Na Figura 38, pode ser observado que em temperaturas elevadas o carvão de partículas menores desaparece. Isto pode acontecer pela velocidade de reação, pois quando as partículas vão diminuindo seu tamanho, a área efetiva para transferência de massa aumenta, fazendo com que atinjam certo tamanho ou saiam do sistema, sendo

coletadas no depósito C1 ou reagem completamente; por isso o comportamento descrito na figura, em temperaturas superiores a 800 °C, o carvão foi coletado exclusivamente no DC1 e no C1.

6.10 CONCLUSÃO

O reator de leito fluidizado aqui apresentado tem um grande potencial para a gaseificação contínua de bagaço de cana-de-açúcar, com capacidade para operar com baixa vazão de ar e baixa carga de bagaço, permitindo a utilização da planta em uma grande variedade de experimentos sem grande consumo de matéria-prima.

Um incremento da relação ER e, portanto, da temperatura de reação, aumenta a eficiência do processo em termos de conversão a gases. Usando ER = 0,30, verificou-se que 96 % em massa das saídas do reator são gases e destes, 12,95 % molar estava constituído por CO e 5,50 % molar por hidrogênio, resultando em uma relação CO/H₂ igual a 2,35. O outro composto majoritário foi o CO₂ com aproximadamente 11,78 % molar.

Devido à presença de outros gases como etileno, etano, propano, butano e metano (somando quase 3,6 % molar), recomenda-se a utilização de um processo posterior à gaseificação para continuar com o craqueamento destes componentes e, portanto, sua transformação a gases de alto valor agregado como H₂ e CO.

O rendimento do processo para produção de alcatrão foi baixo, cumprindo com o objetivo desta tese, gaseificar o bagaço visando a produção de gases. Foi determinado que o maior conteúdo do alcatrão produzido é água, componente fácil de manipular e diluente de outros contaminantes que o alcatrão possui.

Neste capítulo, foram concluídos os objetivos 8 a 12 propostos nesta tese. O trabalho desenvolvido neste capítulo gerou uma publicação (JAIMES FIGUEROA *et al.*, 2014).

CAPÍTULO 7. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO

7.1 CONCLUSÃO

Embora na literatura atual haja inúmeros trabalhos sobre pirólise e gaseificação de biomassa, cada tipo de reator apresenta um comportamento específico. Existem conclusões generalizadas que podem ser tiradas a partir dos trabalhos já existentes, mas resultados específicos para determinado sistema e em diferentes escalas, apenas um estudo experimental pode guiá-los. Após finalização do trabalho simulação / experimental pode-se concluir que:

Quando se realizam trabalhos experimentais, a simulação é uma ferramenta útil para representar o sistema em outras condições que não foram realizadas experimentalmente, porém sempre levando em consideração que os resultados obtidos são apenas válidos nas mesmas faixas que o trabalho experimental foi realizado. Além disso, o trabalho de simulação ajuda a compreender, com profundidade, o que há por trás dos resultados obtidos, devido à grande informação que é necessária para realizá-la. Nesta tese, foi apresentada uma simulação usando CFD em um reator de leito fluidizado em escala reduzida, usando uma alimentação de biomassa inclinada 45° respeito à horizontal e, devido a ela, foi possível compilar o estudo bibliográfico realizado e os resultados obtidos pudessem ser aplicados no trabalho experimental.

Esta tese apresenta um compêndio de técnicas e resultados obtidos sobre caracterização de bagaço de cana-de-açúcar, caracterização desde o ponto de vista termoquímico até composicional.

Foi adaptado um reator em batelada (com respeito à biomassa) como reator de leito fixo com carga de biomassa de aproximadamente 3 g de bagaço, adaptando os sistemas de entrada de gás de arraste e vapor d'água.

Foram apresentados os resultados obtidos da pirólise e gaseificação a vapor do bagaço usando um reator de leito fixo, conseguindo porcentagem mássica de gases de até 55 % e com composição molar de hidrogênio de aproximadamente 50 %, quando realizado pirólise. Valores que foram superados quando foi realizada a gaseificação usando vapor como agente de gaseificação. A distribuição de produtos foi apresentada, assim como a composição elementar do carvão obtido, quantidade de água no alcatrão e composições molares dos gases.

Este trabalho apresentou a reação de pirólise de biomassa a altas temperaturas, sendo um dos diferenciais desta Tese; na literatura apresenta a pirólise como uma rota para obtenção de frações líquidas, daí que as baixas temperaturas sejam utilizadas

Foi desenvolvido um método de análise usando um cromatógrafo gasoso e duas colunas, para quantificar os gases obtidos a partir de processos termoquímicos.

Foi construída uma planta de gaseificação, montada, adequada e posta em operação no laboratório LOPCA/BIOEN. Uma planta que trabalha com um reator de leito fluidizado com capacidade de processamento de até 3 kg/h de bagaço de cana-de-açúcar. A planta possui pontos de coleta dos compostos obtidos da reação: carvão, alcatrão e gases. Esta planta apresenta um avanço na fronteira do conhecimento, visto que na literatura científica apresentam estudos experimentais de sistemas a pequena escala (estudos de termogravimetria) ou estudos a larga escala. A planta desenvolvida aqui permite criar uma conexão entre os resultados obtidos a pequena e larga escala.

Foi desenvolvido um protocolo de início de reações na planta de gaseificação, indicando os valores do *set point* dos sistemas de aquecimento.

Foram realizadas reações de gaseificação usando ar como agente gaseificador considerando diferentes valores de ER. Foram determinadas a temperatura de reação, a distribuição de produtos e a composição dos produtos obtidos (carvão, alcatrão e gases), o que permitiu encontrar condições operacionais onde maiores concentrações de H₂ e CO e menores valores de outros gases de menor valor agregado como CH₄ e CO₂ puderam ser obtidos. A condição de operação ótima (dentro das que foram avaliadas), visando à produção de um *Syngas*, para a planta de leito fluidizado aqui desenvolvida, é a utilização de uma relação ER = 0,30.

7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

- Automatizar a planta de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar. Com isto seria possível ampliar o conhecimento do comportamento fluidodinâmico do sistema e conseguir encontrar os gradientes de temperatura que acontecem dentro do reator.
- Estudar o acoplamento de um sistema de limpeza de gases na saída do filtro de mangas. Avaliando a eficiência de cada sistema, visando a obtenção de dados experimentais que permitam realizar um estudo de viabilidade econômica.
- Realizar a reforma a vapor do gás obtido na gaseificação, com o objetivo de aumentar o rendimento da biomassa a Syngas.
- Repetir o estudo realizado nesta tese usando bagaço de cana-de-açúcar peletizado, com isto seria possível estudar a flexibilidade da planta a diferentes tipos de biomassa. Sendo possível trabalhar com pellets, conseqüentemente a planta pode gaseificar qualquer tipo de material.
- Estudar o equilíbrio de fases do alcatrão, com estes dados seria possível propor novos sistemas de separação dos componentes do alcatrão.

CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFIA

AHMED, I. I. & GUPTA, A. K. Sugarcane bagasse gasification: Global reaction mechanism of syngas evolution. *Applied Energy*, 91, 75-81, 2012.

AHRENFELDT, J., EGSGAARD, H., STELTE, W., THOMSEN, T. & HENRIKSEN, U. B. The influence of partial oxidation mechanisms on tar destruction in TwoStage biomass gasification. *Fuel*, 112, 662-680, 2013.

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*, 25, 2274-2283, 2011.

ALAUDDIN, Z. A. B. Z., LAHIJANI, P., MOHAMMADI, M. & MOHAMED, A. R. Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 2852-2862, 2010.

ANDREA JORDAN, C. & AKAY, G. Speciation and distribution of alkali, alkali earth metals and major ash forming elements during gasification of fuel cane bagasse. *Fuel*, 91, 253-263, 2012.

ANTONINI, T., GALLUCCI, K., ANZOLETTI, V., STENDARDO, S. & FOSCOLO, P. U. Oxygen transport by ionic membranes: Correlation of permeation data and prediction of char burning in a membrane-assisted biomass gasification process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2014.

ARDILA, Y. C., FIGUEROA, J. E. J., LUNELLI, B. H., FILHO, R. M. & WOLF MACIEL, M. R. Syngas production from sugar cane bagasse in a circulating fluidized bed gasifier using Aspen Plus™: Modelling and Simulation. *In: IAN DAVID LOCKHART, B. & MICHAEL, F. (eds.) Computer Aided Chemical Engineering*, 2012. Elsevier.

ASADULLAH, M., MIYAZAWA, T., ITO, S.-I., KUNIMORI, K., YAMADA, M. & TOMISHIGE, K. Gasification of different biomasses in a dual-bed gasifier system combined with novel catalysts with high energy efficiency. *Applied Catalysis A: General*, 267, 95-102, 2004.

ASTM_D3175-11. Standar test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke. American Society for Testing and Materials, 2011.

ASTM_D5373-14. Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke. American Society for Testing and Materials, 2014.

ASTM_D5865-13. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. American Society for Testing and Materials, 2013.

ASTM_E1756-08. Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass. American Society for Testing and Materials, 2008.

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*, 50, 3147-3157, 2009.

BARTOLINI, M., MOLINA, J., ALVAREZ, J., GOLDWASSER, M., PEREIRA ALMAO, P. & ZURITA, M. J. P. Effect of the porous structure of the support on hydrocarbon distribution in the Fischer–Tropsch reaction. *Journal of Power Sources*, 285, 1-11, 2015.

BASU, P. Chapter 8 - Design of Biomass Gasifiers. In: BASU, P. (ed.) *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Second Edition)*, 2013. Boston: Academic Press.

BHATTACHARYA, S. C., SHWE HLA, S. & PHAM, H.-L. A study on a multi-stage hybrid gasifier-engine system. *Biomass and Bioenergy*, 21, 445-460, 2001.

BRIDGWATER, A. V. & PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 1-73, 2000.

BRITO CRUZ, C. H., SOUZA, G. M. & BARBOSA CORTEZ, L. A. Chapter 11 - Biofuels for Transport. In: LETCHER, T. M. (ed.) *Future Energy (Second Edition)*, 2014. Boston: Elsevier.

BROWN, R. C. 2011. *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power*, John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

BULUSHEV, D. A. & ROSS, J. R. H. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. *Catalysis Today*, 171, 1-13, 2011.

BURHENNE, L., MESSMER, J., AICHER, T. & LABORIE, M.-P. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 177-184, 2013.

CAMACHO ARDILA, Y. 2014. Gaseificação da biomassa para a produção de gás de síntese e posterior fermentação para bioetanol: modelagem e simulação do processo. Campinas: Universidade Estadual de Campinas.

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*, 96, 24-32, 2012.

- CHAIWONG, K., KIATSIRIROAT, T., VORAYOS, N. & THARARAX, C. Study of bio-oil and bio-char production from algae by slow pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, 56, 600-606, 2013.
- CHANG, A. C. C., CHANG, H.-F., LIN, F.-J., LIN, K.-H. & CHEN, C.-H. Biomass gasification for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 2011.
- CHAOUKI, J. & PATIENCE, G. 2015. *3rd generation biorefinery* [Online]. The Centre de Recherche en Ingénierie du Papier. Available: <http://www.groupepolymtl.ca> [Accessed 2015 2015].
- CHIANESE, S., LOIPERSBÖCK, J., MALITS, M., RAUCH, R., HOFBAUER, H., MOLINO, A. & MUSMARRA, D. Hydrogen from the high temperature water gas shift reaction with an industrial Fe/Cr catalyst using biomass gasification tar rich synthesis gas. *Fuel Processing Technology*, 132, 39-48, 2015.
- CORELLA, J. & SANZ, A. Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers. A pseudo-rigorous model for stationary state. *Fuel Processing Technology*, 86, 1021-1053, 2005.
- DA SILVA, V. F. N. Estudos de pré-tratamento e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico. Universidade de São Paulo. 2009. Dissertação de mestrado
- DE FILIPPIS, P., BORGIANNI, C., PAOLUCCI, M. & POCHETTI, F. Gasification process of Cuban bagasse in a two-stage reactor. *Biomass and Bioenergy*, 27, 247-252, 2004.
- DEMIRBAS, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management*, 41, 633-646, 2000.
- DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, 243-248, 2004.
- DEMIRBAS, A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 88, 591-597, 2007.
- DEMIRBAS, A. Thermochemical Conversion Processes. *Biofuels*, 2009. Springer London.
- DIAS, M. O. S., JUNQUEIRA, T. L., CAVALETTI, O., CUNHA, M. P., JESUS, C. D. F., MANTELATTO, P. E., ROSSELL, C. E. V., MACIEL FILHO, R. & BONOMI, A. Cogeneration in integrated first and second generation ethanol from sugarcane. *Chemical Engineering Research and Design*, 91, 1411-1417, 2013a.

- DIAS, M. O. S., JUNQUEIRA, T. L., ROSSELL, C. E. V., MACIEL FILHO, R. & BONOMI, A. Evaluation of process configurations for second generation integrated with first generation bioethanol production from sugarcane. *Fuel Processing Technology*, 109, 84-89, 2013b.
- ELSEVIER, B. V. 2014. Available: <http://www.sciencedirect.com/> [Accessed December 2014].
- FLUENT. Theory guide. Ansys Fluent 12.0, 2009.
- FOUST, A., WNZEL, L., CLUMP, C., MAUS, L. & ANDERSEN, L. 1980. *Principles of unit operations*, John Wiley & Sons Inc, 1980.
- FOUST, T., ADEN, A., DUTTA, A. & PHILLIPS, S. An economic and environmental comparison of a biochemical and a thermochemical lignocellulosic ethanol conversion processes. *Cellulose*, 16, 547-565, 2009.
- FREITAS, A. C. D. & GUIRARDELLO, R. Use of CO₂ as a co-reactant to promote syngas production in supercritical water gasification of sugarcane bagasse. *Journal of CO₂ Utilization*, 9, 66-73, 2015.
- 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*, 21, 351-369, 2001.
- GERUN, L., PARASCHIV, M., VÎJEU, R., BELLETTRE, J., TAZEROUT, M., GØBEL, B. & HENRIKSEN, U. Numerical investigation of the partial oxidation in a two-stage downdraft gasifier. *Fuel*, 87, 1383-1393, 2008.
- GHOSH, D., SAGAR, A. & KISHORE, V. V. N. Scaling up biomass gasifier use: applications, barriers and interventions. *Climate change series papers* [Online], 2004.
- GIDASPOW, D. 1994. *Multiphase Flow and Fluidization: Continuum and Kinetic Theory Descriptions*, Academic Press, 1994.
- GIL, J., CORELLA, J., AZNAR, M. A. P. & CABALLERO, M. A. Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution. *Biomass and Bioenergy*, 17, 389-403, 1999.
- GÓMEZ-BAREA, A. & LECKNER, B. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 444-509, 2010.
- GÖRANSSON, K., SÖDERLIND, U., HE, J. & ZHANG, W. Review of syngas production via biomass DFBGs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 482-492, 2011.

- GOUVEIA, E. R., NASCIMENTO, R. T., SOUTO-MAIOR, A. M. & ROCHA, G. J. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. *Química Nova*, 32, 1500-1503, 2009.
- GUO, H., PENG, F., ZHANG, H., XIONG, L., LI, S., WANG, C., WANG, B., CHEN, X. & CHEN, Y. Production of hydrogen rich bio-oil derived syngas from co-gasification of bio-oil and waste engine oil as feedstock for lower alcohols synthesis in two-stage bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 9200-9211, 2014.
- HIGMAN, C. & VAN DER BURGT, M. 2008. *Gasification*, Gulf Professional Publishers/Elsevier Science, 2008.
- JAIMES FIGUEROA, J. E., ARDILA, Y. C., LUNELLI, B. H., FILHO, R. M. & WOLF MACIEL, M. R. Sugarcane bagasse as raw material to Syngas production: 3D simulation of gasification process. *In: IAN DAVID LOCKHART, B. & MICHAEL, F. (eds.) Computer Aided Chemical Engineering*, 2012. Elsevier.
- JAIMES FIGUEROA, J. E., CAMACHO ARDILA, Y., HOSS LUNELLI, B., MACIEL FILHO, R. & WOLF MACIEL, M. R. Evaluation of pyrolysis and steam gasification processes of sugarcane bagasse in a fixed bed reactor. *Chemical Engineering Transaction*, 32, 925-930, 2013.
- JAIMES FIGUEROA, J. E., CAMACHO ARDILA, Y., 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*, 37, 229-234, 2014.
- JAYARAMAN, K. & GÖKALP, I. Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of miscanthus and sewage sludge. *Energy Conversion and Management*, 89, 83-91, 2015.
- JI, P., FENG, W. & CHEN, B. Production of ultrapure hydrogen from biomass gasification with air. *Chemical Engineering Science*, 64, 582-592, 2009.
- KAUPP, A. & GOSS, J. History of Small Gas Producer Engine Systems. *Small Scale Gas Producer-Engine Systems*, 1984. Vieweg+Teubner Verlag.
- KIM, Y. S., PARK, S. K., LEE, J. J., KANG, D. W. & KIM, T. S. Analysis of the impact of gas turbine modifications in integrated gasification combined cycle power plants. *Energy*, 55, 977-986, 2013.
- KUNII, D. & LEVENSPIEL, O. CHAPTER 3 - Fluidization and Mapping of Regimes. *In: KUNII, D. & LEVENSPIEL, O. (eds.) Fluidization Engineering (Second Edition)*, 1991. Boston: Butterworth-Heinemann.
- LI, T., PANNALA, S. & SHAHNAM, M. Reprint of "CFD simulations of circulating fluidized bed risers, part II, evaluation of differences between 2D and 3D simulations. *Powder Technology*, 265, 13-22, 2014.

- LIM, Y.-I. & LEE, U.-D. Quasi-equilibrium thermodynamic model with empirical equations for air–steam biomass gasification in fluidized-beds. *Fuel Processing Technology*, 128, 199-210, 2014.
- MA, Z., ZHANG, Y., ZHANG, Q., QU, Y., ZHOU, J. & QIN, H. Design and experimental investigation of a 190 kWe biomass fixed bed gasification and polygeneration pilot plant using a double air stage downdraft approach. *Energy*, 46, 140-147, 2012.
- MANYÀ, J. J. & ARAUZO, J. An alternative kinetic approach to describe the isothermal pyrolysis of micro-particles of sugar cane bagasse. *Chemical Engineering Journal*, 139, 549-561, 2008.
- MAPA. 2015. *Acompanhamento da safra brasileira de Cana-de-Açúcar* [Online]. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil. Available: <http://www.agricultura.gov.br/> [Accessed Março 2015 2015].
- MARIANO, A. P., DIAS, M. O. S., JUNQUEIRA, T. L., CUNHA, M. P., BONOMI, A. & FILHO, R. M. Utilization of pentoses from sugarcane biomass: Techno-economics of biogas vs. butanol production. *Bioresource Technology*, 142, 390-399, 2013.
- MOHAN, D., PITTMAN, C. U. & STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20, 848-889, 2006.
- MORALI, U. & ŞENSÖZ, S. Pyrolysis of hornbeam shell (*Carpinus betulus* L.) in a fixed bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char. *Fuel*, 150, 672-678, 2015.
- NGUYEN, T. D. B., SEO, M. W., LIM, Y.-I., SONG, B.-H. & KIM, S.-D. CFD simulation with experiments in a dual circulating fluidized bed gasifier. *Computers & Chemical Engineering*, 36, 48-56, 2012.
- OLOFSSON, I., NORDIN, A. & SÖDERLIND, U. 2005. *Initial Review and Evaluation of Process Technologies and Systems Suitable for Cost-efficient Medium-scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels*, Energy Technology & Thermal Process Chemistry, University of Umeå, 2005.
- OTTAWAY, M. Use of thermogravimetry for proximate analysis of coals and cokes. *Fuel*, 61, 713-716, 1982.
- OUNAS, A., ABOULKAS, A., EL HARFI, K., BACAOUI, A. & YAACOUBI, A. Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. *Bioresource Technology*, 102, 11234-11238, 2011.
- PACEK, A. W., MAN, C. C. & NIENOW, A. W. On the Sauter mean diameter and size distributions in turbulent liquid/liquid dispersions in a stirred vessel. *Chemical Engineering Science*, 53, 2005-2011, 1998.

- PERES, A. P. G., LIMA, D. R., LIMA DA SILVA, N. & WOLF MACIEL, M. R. Syngas production and optimization from glycerol pyrolysis. *Chemical Engineering Transactions*, 20, 333-338, 2010.
- RABELO, S. Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração. Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP. 2010. Tese de doutorado
- SHIVAPUJI, A. M. & DASAPPA, S. In-cylinder investigations and analysis of a SI gas engine fuelled with H₂ and CO rich syngas fuel: Sensitivity analysis of combustion descriptors for engine diagnostics and control. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 15786-15802, 2014.
- SHOJA, M., BABATABAR, M. A., TAVASOLI, A. & ATAELI, A. Production of hydrogen and syngas via pyrolysis of bagasse in a dual bed reactor. *Journal of Energy Chemistry*, 22, 639-644, 2013.
- SLUITER, A., HAMES, B., HYMAN, D., PAYNE, C., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J., TEMPLETON, D. & WOLFE, J. Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples. NREL/TP-510-42621., 2008.
- SLUITER, A., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J. & TEMPLETON, D. Determination of extractives in biomass. National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2005.
- SNEGIREV, A. Y., TALALOV, V. A., STEPANOV, V. V. & HARRIS, J. N. A new model to predict pyrolysis, ignition and burning of flammable materials in fire tests. *Fire Safety Journal*, 59, 132-150, 2013.
- SONG, Y., WANG, Y., HU, X., HU, S., XIANG, J., ZHANG, L., ZHANG, S., MIN, Z. & LI, C.-Z. Effects of volatile-char interactions on in situ destruction of nascent tar during the pyrolysis and gasification of biomass. Part I. Roles of nascent char. *Fuel*, 122, 60-66, 2014.
- SPEIGHT, J. G. Chapter 3 - Gasifier Types. *In: SPEIGHT, J. G. (ed.) Gasification of Unconventional Feedstocks*, 2014. Boston: Gulf Professional Publishing.
- SPEIGHT, J. G. 6 - Gasification processes for syngas and hydrogen production. *In: SPEIGHT, R. L. G. (ed.) Gasification for Synthetic Fuel Production*, 2015. Woodhead Publishing.
- SREEJITH, C. C., MURALEEDHARAN, C. & ARUN, P. Air-steam gasification of biomass in fluidized bed with CO₂ absorption: A kinetic model for performance prediction. *Fuel Processing Technology*, 130, 197-207, 2015.
- STEVENS, D. J. Hot gas conditioning: Recent progress with larger-scale biomass gasification systems. National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-510-29952, 2001.

TAGHIPOUR, F., ELLIS, N. & WONG, C. Experimental and computational study of gas–solid fluidized bed hydrodynamics. *Chemical Engineering Science*, 60, 6857-6867, 2005.

WAHEED, Q. M. K., WU, C. & WILLIAMS, P. T. Hydrogen production from high temperature steam catalytic gasification of bio-char. *Journal of the Energy Institute*,

WANG, C. A., ZHANG, X., LIU, Y. & CHE, D. Pyrolysis and combustion characteristics of coals in oxyfuel combustion. *Applied Energy*, 97, 264-273, 2012.

WANG, Q., RONG, N., FAN, H., MENG, Y., FANG, M., CHENG, L. & CEN, K. Enhanced hydrogen-rich gas production from steam gasification of coal in a pressurized fluidized bed with CaO as a CO₂ sorbent. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 5781-5792, 2014.

ZOU, W., SONG, C., XU, S., LU, C. & TURSUN, Y. Biomass gasification in an external circulating countercurrent moving bed gasifier. *Fuel*, 112, 635-640, 2013.