

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**VITTOR RODRIGUES SANTOS ALVES**

**AVALIAÇÃO TÉCNICA DA GASEIFICAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-  
DE-AÇÚCAR EM REATOR CONTÍNUO DE LEITO FLUIDIZADO**

São Carlos – SP

2020

**Vittor Rodrigues Santos Alves**

**AVALIAÇÃO TÉCNICA DA GASEIFICAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-  
DE-AÇÚCAR EM REATOR CONTÍNUO DE LEITO FLUIDIZADO**

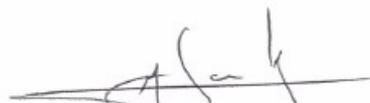
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos

São Carlos – SP  
2020

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE VITTOR RODRIGUES SANTOS ALVES APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 19 DE FEVEREIRO DE 2020.

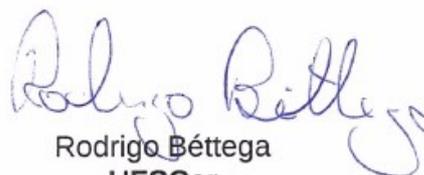
BANCA EXAMINADORA:



João Batista Oliveira dos Santos  
**Orientador, UFSCar**



Juan Miguel Mesa Perez  
**Bioware**



Rodrigo Béttega  
**UFSCar**

**“Eu continuo,  
entre achados e retalhos,  
sentindo Deus do tamanho do Espaço  
e eu ainda tenho tanto para descobrir”**

Daniela Araújo

Dedico este trabalho aos meus pais, Osmar Alves e Cleide Rodrigues,  
e a Deus, pelo seu amor que tudo crê.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e CAPES por terem cedido subsídios e apoio financeiro à este trabalho em um período tão crítico para ciência brasileira.

Ao meu orientador, João Batista, por ter confiado na minha capacidade desde o começo, gratidão.

Ao DEQ-UFSCar que é meu berço acadêmico onde eu conheci pessoas e profissionais incríveis que me formaram como profissional que sou hoje.

Meu coorientador e colega de trabalho, Ademar (Adidas), pela paciência e por todo aprendizado que é trabalhar contigo todos os dias.

Meus pais, aos quais eu amo de forma inenarrável, Cleide e Osmar. Vocês foram a melhor faculdade que Deus me matriculou.

Meus irmãos, Anna Carolina e Vinícius e meus cunhados Fabio e Bárbara. Obrigado por tudo, por sempre acreditarem em mim e onde eu poderia chegar. Tudo que até aqui conquistei, vocês conquistaram também. Amo vocês.

Ao IPT e, especialmente, ao Laboratório de Engenharia Térmica (LET), pela estrutura fantástica que compartilharam comigo para que esse trabalho pudesse ser desenvolvido e a todos que direta e indiretamente fizeram parte dele: Samuel, Bruno, Bernadete, Cynthia e Sérgio. Muito obrigado.

À minha família, em Montes Claros-MG, meus primos (as) e tios (as) que apesar de tanta distância sempre torcem incessantemente por mim. Meu primo Marcelo, chegar até aqui me lembra muito você e a saudade que sentimos. O Céu é logo!

Aos meus amigos que dividiram essa jornada em busca ao grau de mestre comigo: Ana Bárbara, Brenda, Gui, Karla, Laira, Léo, Marina, Tássia, Neto, Raíssa e Rafael. São incontáveis as alegrias (e desesperos) que compartilhamos. Obrigado por terem me escolhido e saibam que cada um de vocês, com sua peculiaridade, me ensinaram muito.

Aos meus colegas de trabalho José Marcio e Crisley. Pelo companheirismo no dia-a-dia, por terem me apoiado e ajudado tanto nessa reta final, vocês são incríveis. Ao Diego, por ter sido uma companhia especial nesses tempos.

Meu amigo Edilson Machado, obrigado por aquele telefone em Janeiro de 2013, tão determinante pra que todo esse trajeto fosse traçado.

Meus amigos da vida, Dayane, Jean, Gustavo e Iago. Obrigado por terem me acompanhado por tanto tempo, desde minha adolescência e nisso consiste a glória da amizade, não se esquecer daqueles em que deixamos uma parte de nós eternizada.

A tantos outros que conheci e foram muito importantes nesse trajeto: Valéria, Bruna, Fabrício, Leandro, Ray e Adriana. Muito obrigado.

Por fim, gratidão a Deus, autor dessa história, guia de meus passos e porto seguro em todos os momentos de dificuldade enfrentados. Chegar até aqui é a constatação do verso “[..]ninguém explica Deus”.

## RESUMO

O setor sucroalcooleiro apresenta grande potencial para expandir as linhas de produção de etanol, açúcar e energia elétrica de forma limpa com um aproveitamento rentável de seus resíduos e subprodutos, como o bagaço de cana-de-açúcar. A gaseificação é um processo termoquímico que converte materiais carbonáceos em um gás com propriedades energéticas atrativas, composto principalmente de  $H_2$  e  $CO$ . Esse trabalho teve como objetivo analisar a gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar visando a produção de um gás de síntese rico em  $H_2$  e  $CO$ , buscando condições de processo que maximizem suas concentrações. Para tanto, foi utilizado um reator de leito fluidizado contínuo aplicando um planejamento experimental para investigar o efeito da razão de equivalência (ER) e da relação vapor de água/biomassa (S/B) no teor de  $H_2$ . Os resultados mostram que essas variáveis impactam a produção de  $H_2$ . A concentração máxima experimental obtida de  $H_2$  foi igual a 16,97% v/v utilizando  $ER=0,23$  e  $S/B=0,92$  enquanto a máxima do modelo igual a 17,38% v/v. Para o  $CO$  a máxima concentração experimental foi de 36,13% v/v utilizando  $ER=0,31$  e  $S/B=0,92$ . Os balanços de massa em algumas regiões mostram que a gaseificação com menor ER forma mais  $H_2$  e  $CO$ , porém com maior formação de alcatrão o que pode ser prejudicial para a qualidade do gás de síntese. Além disso, dentro da região analisada, foi constatada a presença de outros compostos no gás como Benzeno ( $C_6H_6$ ) e Tolueno ( $C_7H_8$ ).

**Palavras-chave:** gaseificação, cana-de-açúcar, gás de síntese, leito fluidizado.

## ABSTRACT

The sugar and alcohol sector introduces a big potential to expand the production lines of ethanol, sugar and clean electric energy with a profitable harnessing of its residues and sub products, like sugar cane bagasse. The gasification is a thermo chemical process that converts carbonaceous matter in a gas with attractive energetic properties which is composed of H<sub>2</sub> and CO mainly. The objective of this work is to analyze the sugar cane bagasse gasification aiming at the production of a syngas rich in H<sub>2</sub> and CO, searching process conditions that maximize its concentrations. Therefore, it was used a continuous fluidized bed reactor applying experimental planning to investigate the effect of the equivalent ratio (ER) and the steam/biomass relation (S/B) in the H<sub>2</sub> content. The results show that these variables impact the production of H<sub>2</sub>. The maximum experimental H<sub>2</sub> concentration obtained was equal to 16.97% v/v using ER=0.23 and S/B=0.92; whereas the maximum of the model was equal to 17.38% v/v. For CO, the maximum experimental concentration was 36.13 % v/v using ER = 0.31 and SB = 0.92. Mass balances in some regions show that the gasification with the smallest ER produces the highest H<sub>2</sub> and CO concentrations, but with bigger tar formation that can be bad to syngas quality. Moreover, inside the analyzed region the presence of other compounds like Benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) and Toluene (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) was observed.

**Keywords:** gasification, sugar-cane, syngas, fluidized bed

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>13</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>15</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....</b>	<b>16</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>19</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>20</b>
3.1 O CENÁRIO BIOENERGÉTICO .....	20
3.2 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	23
3.3 PRINCÍPIOS DA GASEIFICAÇÃO .....	24
3.3.1 Tipos de Gaseificadores .....	26
3.3.2 Características da operação em leito fluidizado .....	30
3.4 REAÇÕES DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO. ....	33
3.5 INFLUÊNCIAS DAS VARIÁVEIS NO PROCESSO.....	36
3.5.1 Tipo de Biomassa .....	36
3.5.2 Agentes de Gaseificação.....	37
3.5.3 Temperatura .....	42
3.5.4 Tamanho da Partícula de Biomassa.....	43
3.5.5 Pressão .....	45
3.5.6 Material utilizado na fluidização do leito .....	45
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>47</b>
4.1 DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL.....	47
4.1.1 Sistema de alimentação dos Gases .....	49

4.1.2	Sistema de Alimentação de Líquidos .....	50
4.1.3	Sistema de alimentação de sólidos .....	51
4.1.4	Pré-aquecimento .....	53
4.1.5	Reator de leito fluidizado .....	54
4.1.6	Sistema de limpeza de gases .....	57
4.1.7	Sistema de resfriamento (condensação) e filtragem.....	59
4.1.8	Precipitador Eletrostático .....	61
4.1.9	Análise de gás e coleta de dados .....	62
4.2	<b>ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....</b>	<b>64</b>
4.2.1	Análise imediata e análise elementar .....	64
4.2.2	Pré-tratamento físico do material.....	65
4.2.3	Propriedades físicas do material.....	65
4.2.4	Curva de Calibração .....	66
4.2.5	Caracterização do material inerte (areia).....	67
4.2.6	Análise qualitativa do gás .....	67
4.2.7	Balanços de massa e eficiências energéticas .....	68
4.3	<b>PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS .....</b>	<b>69</b>
4.3.1	Planejamento Composto Central Rotacional (PCCR).....	70
4.4	<b>DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>73</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>73</b>
<b>5.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS .....</b>	<b>73</b>
5.1.1	Determinação do fator estequiométrico de O <sub>2</sub> .....	77
5.1.2	Curvas de calibração .....	78
5.2	<b>ANÁLISE DO TEOR DE HIDROGÊNIO.....</b>	<b>79</b>
5.2.1	Matriz de resultados e modelo matemático .....	79
5.2.2	Superfícies de resposta - características dos modelo .....	80
5.2.3	Região de máxima concentração de H <sub>2</sub> .....	83

5.3	COMPOSIÇÃO DO GÁS E CARACTERIZAÇÕES DO PROCESSO.....	87
5.3.1	Composição de outros gases: CO, CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> .....	87
5.3.2	Caracterizações e análises no ponto Central .....	91
5.3.3	Balanços de massa, eficiências energéticas e relação H <sub>2</sub> :CO .....	96
5.4	ESTUDO DE OUTROS PARÂMETROS .....	98
5.4.1	Agente de Gaseificação – gaseificação com ar .....	98
5.4.2	Temperatura .....	102
5.4.3	Balanços de massa e eficiências energéticas .....	105
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>107</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÃO PARA OS TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>109</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>110</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Consumo de energias renováveis no mundo, 2017 e 2023 .....	20
<b>Figura 2.</b> Rotas de aplicação do gás de síntese para produção de produtos químicos .....	22
<b>Figura 3.</b> Etapas do processo de gaseificação .....	25
<b>Figura 4.</b> Esquema de gaseificador de leito móvel Updraft com perfil de temperatura .....	27
<b>Figura 5.</b> Esquema de gaseificador de leito fluidizado borbulhante com perfil de temperatura .....	28
<b>Figura 6.</b> Esquema de gaseificador fluxo de arraste com topo flamejante e perfil de temperatura .....	29
<b>Figura 7.</b> Diferentes regimes de fluidização.....	31
<b>Figura 8.</b> Classificação dos grupos de partícula em relação as suas características de fluidização .....	33
<b>Figura 9.</b> Imagem do reator de leito fluidizado utilizado por Figueroa (2015).....	38
<b>Figura 10.</b> Efeito do agente de gaseificação na composição do gás em diferentes temperaturas.....	40
<b>Figura 11.</b> Planta de gaseificação PID utilizada no trabalho.....	48
<b>Figura 12.</b> Fluxograma da planta de gaseificação .....	48
<b>Figura 13.</b> Sistema de alimentação de gases.....	49
<b>Figura 14.</b> Fluxograma do sistema de alimentação de gases .....	50
<b>Figura 15.</b> Sistema de alimentação de líquidos .....	51
<b>Figura 16.</b> Fluxograma do sistema de alimentação de líquidos.....	51
<b>Figura 17.</b> Sistema de alimentação de sólidos .....	52
<b>Figura 18.</b> Resfriamento da seção de alimentação do sólido .....	52
<b>Figura 19.</b> Pré-aquecedor dos gases .....	53
<b>Figura 20.</b> Evaporador elétrico .....	53
<b>Figura 21.</b> Fluxograma do sistema de pré-aquecimento dos fluidos .....	54
<b>Figura 22.</b> Camisa de aquecimento .....	54
<b>Figura 23.</b> Reator de leito fluidizado .....	55
<b>Figura 24.</b> Transmissor de Pressão diferencial, sensores de pressão e válvula de alívio de pressão. ....	56
<b>Figura 25.</b> Esquema da distribuição geométrica do reator de leito fluidizado.....	57
<b>Figura 26.</b> Ciclones em série.....	58
<b>Figura 27.</b> Filtro a quente.....	58
<b>Figura 28.</b> Fluxograma P&I do sistema de limpeza de gases.....	59
<b>Figura 29.</b> Trocador de calor duplo tubo.....	60
<b>Figura 30.</b> Filtros metálicos de separação de névoas .....	60
<b>Figura 31.</b> Fluxograma da unidade de resfriamento e filtragem a frio .....	61
<b>Figura 32.</b> Precipitador Eletrostático.....	62
<b>Figura 33.</b> Sistema de limpeza de gases pré-analisadores .....	62
<b>Figura 34.</b> Analisadores de gás e sistema de aquisição de dados .....	63

<b>Figura 35.</b> Fluxograma do pré-tratamento físico do bagaço de cana-de-açúcar .....	65
<b>Figura 36.</b> Sistema de alimentação de sólidos .....	67
<b>Figura 37.</b> Volume de Controle para o Balanço de massa .....	68
<b>Figura 38.</b> Distribuição dos pontos experimentais do PCCR .....	71
<b>Figura 39.</b> Secagem da amostra de bagaço de cana-de-açúcar utilizada nos ensaios .....	75
<b>Figura 40.</b> Pilha de bagaço de cana-de-açúcar após o pré-tratamento envolvendo peletização e moagem .....	75
<b>Figura 41.</b> Função cumulativa das partículas de bagaço de cana-de-açúcar após o pré-tratamento envolvendo peletização e moagem.....	77
<b>Figura 42.</b> Curva de Calibração de alimentação do bagaço de cana de açúcar ao reator de leito fluidizado .....	79
<b>Figura 43.</b> Superfície de Resposta para formação de H <sub>2</sub> .....	81
<b>Figura 44.</b> Curva de contorno para a formação de H <sub>2</sub> .....	81
<b>Figura 45.</b> Diagrama de Paretos dos efeitos padronizados para a formação de H <sub>2</sub> .	82
<b>Figura 46.</b> Composição dos gases no experimento 2 (ER=0,23 e S/B=0,92).....	84
<b>Figura 47.</b> Perfil de Pressões no experimento 2 (ER=0,23 e S/B=0,92).....	85
<b>Figura 48.</b> Perfil de temperaturas no experimento 2 (ER=0,23 e S/B=0,92) .....	85
<b>Figura 49.</b> Potências injetadas no sistema no experimento 2 (ER=0,23 e S/B=0,92) .....	86
<b>Figura 50.</b> Composição de CO obtidas em diferentes valores ER e S/B .....	88
<b>Figura 51.</b> Composição de CO <sub>2</sub> obtidas em diferentes valores ER e S/B.....	89
<b>Figura 52.</b> Composição de CH <sub>4</sub> obtidas em diferentes valores ER e S/B.....	89
<b>Figura 53.</b> Cromatograma dos compostos preponderantes no gás coletado na saída do analisador.....	92
<b>Figura 54.</b> Cor da chama no experimento 11 .....	93
<b>Figura 55.</b> Filtros barbante pré- analisadores de gás antes e depois do experimento 11 .....	93
<b>Figura 56.</b> Secagem do material particulado coletado no 1° Ciclone –experimento 11. ....	94
<b>Figura 57.</b> Secagem do material particulado coletado no 2°Ciclone –experimento 11 .....	95
<b>Figura 56.</b> Material particulado coletado no 1° Ciclone .....	95
<b>Figura 57.</b> Material Particulado coletado no 2° Ciclone .....	96
<b>Figura 60.</b> Composição dos gases – utilizando ar (ER=31%) .....	99
<b>Figura 61.</b> Perfil de Pressões – usando ar (ER=31%).....	100
<b>Figura 62.</b> Perfil de temperaturas – usando ar (ER = 31%).....	101
<b>Figura 63.</b> Potências injetadas – usando ar (ER=31%).....	101
<b>Figura 64.</b> Composição dos gases – gaseificação à 750°C (ER=31% e S/B=0,92) .....	103

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Composição do bagaço de cana em diferentes trabalhos. ....	24
<b>Tabela 2.</b> Características dos principais tipos de gaseificadores.....	30
<b>Tabela 3.</b> Principais reações do processo de gaseificação .....	34
<b>Tabela 4.</b> Composição do gás com variações do ER obtidas por Figueroa (2015) ..	38
<b>Tabela 5.</b> Técnicas utilizadas nas análises laboratoriais .....	64
<b>Tabela 6.</b> Valores utilizados no PCCR para as duas variáveis analisadas .....	72
<b>Tabela 7.</b> Matriz do PCCR com definição dos ensaios .....	72
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros fixados nos experimentos .....	73
<b>Tabela 9.</b> Análise elementar do bagaço de cana-de-açúcar.....	74
<b>Tabela 10.</b> Análise Imediata e Poder Calorífico do Bagaço de Cana-de-açúcar .....	74
<b>Tabela 11.</b> Densidade de empilhamento do bagaço tratado.....	76
<b>Tabela 12.</b> Densidade aparente e real do bagaço de cana (pré-tratado).....	76
<b>Tabela 13.</b> Análise granulométrica do bagaço de cana tratado .....	77
<b>Tabela 14.</b> Vazões de agentes gaseificantes utilizadas nos experimentos .....	78
<b>Tabela 15.</b> Matriz do planejamento experimental (PCCR) preenchida .....	80
<b>Tabela 16.</b> Composição média do Gás no experimento 2 .....	84
<b>Tabela 17.</b> Valores médios dos parâmetros do processo - experimento 2 .....	86
<b>Tabela 18.</b> Composições médias de CO, CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> observadas ao longo dos experimentos.....	88
<b>Tabela 19.</b> Comparação entre os resultados desse trabalho com os resultados obtidos por Barisano et al. 2016.....	91
<b>Tabela 20.</b> Compostos preponderantes detectados na saída do analisador de gases contínuo .....	92
<b>Tabela 21.</b> Balanço de massa global dos experimentos.....	96
<b>Tabela 22.</b> Propriedades térmicas dos gases gerados e eficiências energéticas dos experimentos 2, 4 e 7 .....	98
<b>Tabela 23.</b> Composição média do Gás – usando ar (ER=31%) .....	99
<b>Tabela 24.</b> Valores médios dos parâmetros do processo – usando ar (ER = 31%)	102
<b>Tabela 25.</b> Composição média do Gás - gaseificação à 750°C.....	103
<b>Tabela 26.</b> Valores médios dos parâmetros do processo – Influência da Temperatura .....	104
<b>Tabela 27.</b> Balanço de massa global dos experimentos nas regiões ótimas.....	105
<b>Tabela 28.</b> Propriedades térmicas dos gases produzidos e eficiências energéticas (mínimas) no teste a 750 °C e na gaseificação com ar .....	106

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$c_p$  – calor específico

**ER** – *Equivalent Ratio* (Razão de Equivalência)

$E_c$  – eficiência a frio

$E_h$  – eficiência a quente

$\dot{m}_{biom}$  – vazão mássica de biomassa

$\dot{m}_{N_2}$  – vazão mássica de nitrogênio

$\dot{m}_{O_2}$  – vazão mássica de oxigênio

$\dot{m}_{part}$  – vazão mássica de particulado

$\dot{m}_{AD}$  – vazão mássica de alcatrão denso

$\dot{m}_{AL}$  – vazão mássica de alcatrão leve

$\dot{m}_{gas}$  – vazão mássica de gás

**PCI** – Poder calorífico inferior

**PCS** – Poder calorífico superior

**PDI05** – Perda de carga no leito ( $\Delta P$ )

**PIA03** – Pressão manométrica de alimentação dos gases

**PIA04** – Pressão manométrica no silo de alimentação de sólidos

**PIA06** – Pressão manométrica no topo do reator

**PIA07** – Pressão manométrica no final do sistema de limpeza

**P.TIC10** – Potência total inserida pela camisa térmica inferior

**P.TIC12** – Potência total inserida pela camisa térmica central

**P.TIC14** – Potência total inserida pela camisa térmica superior

**S/B** – *Steam/Biomass* (Razão Vapor de Água/Biomassa)

**TIC10** – Temperatura na base do leito

**TIC12** – Temperatura no meio do leito (reator)

**TIC14** – Temperatura no *Freeboard*

**TIC16** – Temperatura do gás bruto na entrada do sistema de limpeza

**TIC22** – Temperatura do gás resfriado

## 1 INTRODUÇÃO

A demanda por energias limpas e de fontes renováveis tem ocupado cada vez mais espaço nas pautas ambientais debatidas pelo mundo. No Brasil, a exemplo disso, houve o lançamento do RenovaBio que é uma política de valorização dos biocombustíveis na matriz energética visando a redução da emissão de gases do efeito estufa. No âmbito internacional destacam-se o H2020 (Horizon 2020), que é o programa criado pela União Europeia para fomentar e desenvolver rotas de produção para biocombustíveis, e o Acordo de Paris, que é um compromisso político firmado por 195 países na busca por medidas capazes de frear o aquecimento global.

Segundo os dados da IEA (*International Energy Agency*) o Brasil é o país com maior potencial bioenergético tendo, dentro de seu território, uma vasta quantidade de biomassas disponíveis. Entre essas biomassas, destacam-se os resíduos e subprodutos do setor sucroalcooleiro como o bagaço e a palha de cana-de-açúcar.

Porém, um aproveitamento energético limpo e rentável dessas biomassas depende diretamente da tecnologia utilizada. O Bagaço de Cana produzido nas usinas é, na maioria das vezes, utilizado para alimentar caldeiras em ciclos de potência e cogeração de energia, entretanto a dificuldade dessa operação reside na elevada umidade com que o bagaço é alimentado nas caldeiras fazendo que os ciclos de potência tenham baixas eficiências. (SOSA ARNAO, 2008).

A produção de Etanol de segunda geração (2G) a partir do bagaço de cana também vem se destacando nos últimos anos. Tal rota fundamenta-se na hidrólise enzimática dos polímeros orgânicos da biomassa (celulose e hemicelulose) fracionando esses compostos em açúcares fermentáveis. Contudo, a rota bioquímica tem se mostrado imatura tecnologicamente para aplicação comercial apresentando vários obstáculos a serem superados, entre eles o elevado custo operacional dos reatores enzimáticos. (LONGATI *et al.*, 2018; BASSO e BASSO, 2018).

Um dos processos alternativos para aproveitar o teor energético do bagaço de cana de açúcar é a gaseificação. A gaseificação é um processo termoquímico que converte um combustível sólido (ou líquido) em um combustível gasoso em condições sub-estequiométricas de O<sub>2</sub> em relação à reação de combustão total do

combustível. As tecnologias de gaseificação já são maduras e possuem plantas comerciais espalhadas por todo mundo, principalmente na China. No Brasil, porém, os investimentos nesse processo ainda são escassos.

Nesse contexto, é necessário analisar a viabilidade técnica do processo de gaseificação do bagaço investigando os principais parâmetros operacionais do processo. No presente trabalho é apresentado um estudo do processo de gaseificação do bagaço de cana em reator de leito fluidizado para geração de gás de síntese, que é um gás rico em  $H_2$  e  $CO$ , utilizado para a síntese de *commodities* químicas e combustíveis.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O trabalho tem como objetivo geral estudar o processo de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar observando a composição do gás em termos dos principais compostos gerados  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ .

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Estudar o processo de gaseificação de biomassa e verificar a influência da taxa de oxigênio e vapor de água no processo;
- II. Observar a influência quantitativa dos parâmetros em aspectos secundários como produção de particulado e alcatrão e;
- III. Analisar tecnicamente o processos de gaseificação nas condições estudadas.

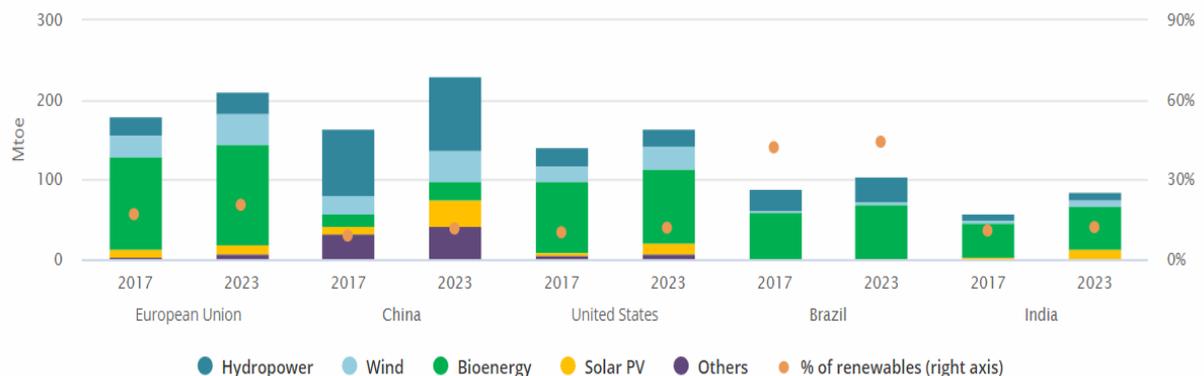
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O estado da arte desse trabalho contempla o cenário energético no Brasil referente ao uso do bagaço de cana e o contexto geral do processo de gaseificação desde os fundamentos até a influência das suas variáveis nos rendimentos do processo.

#### 3.1 O CENÁRIO BIOENERGÉTICO

O Brasil é o país que tem o cenário energético ‘verde’ mais promissor podendo chegar a 45% da sua energia total produzida proveniente de fontes renováveis na próxima década segundo os dados da *International Energy Agency* (IEA) (Figura 1). Nesse sentido, o avanço do Brasil é notável em relação à outros países que figuram entre os maiores consumidores de energia do mundo. Em termos absolutos, a China e União Europeia lideram a produção de energia através de fontes renováveis. A China tende a ultrapassar a UE até 2023 sendo causa principal desse crescimento o avanço das políticas de redução de CO<sub>2</sub> e poluição atmosférica.

**Figura 1.** Consumo de energias renováveis no mundo, 2017 e 2023



Fonte: International Energy Agency (IEA)

Dentro do cenário energético atual do Brasil cerca de 9% da energia elétrica produzida provém da queima de biomassas, principalmente o bagaço de cana, sendo que esse potencial pode ser expandido dentro da vasta disponibilidade de biomassas residuais agrícolas que existem no território nacional, entre elas a palha

de cana (com potencial de produção semelhante ao bagaço), casca de arroz, casca de café, podas de árvores e madeiras, entre outras. (USHIMA, 2019).

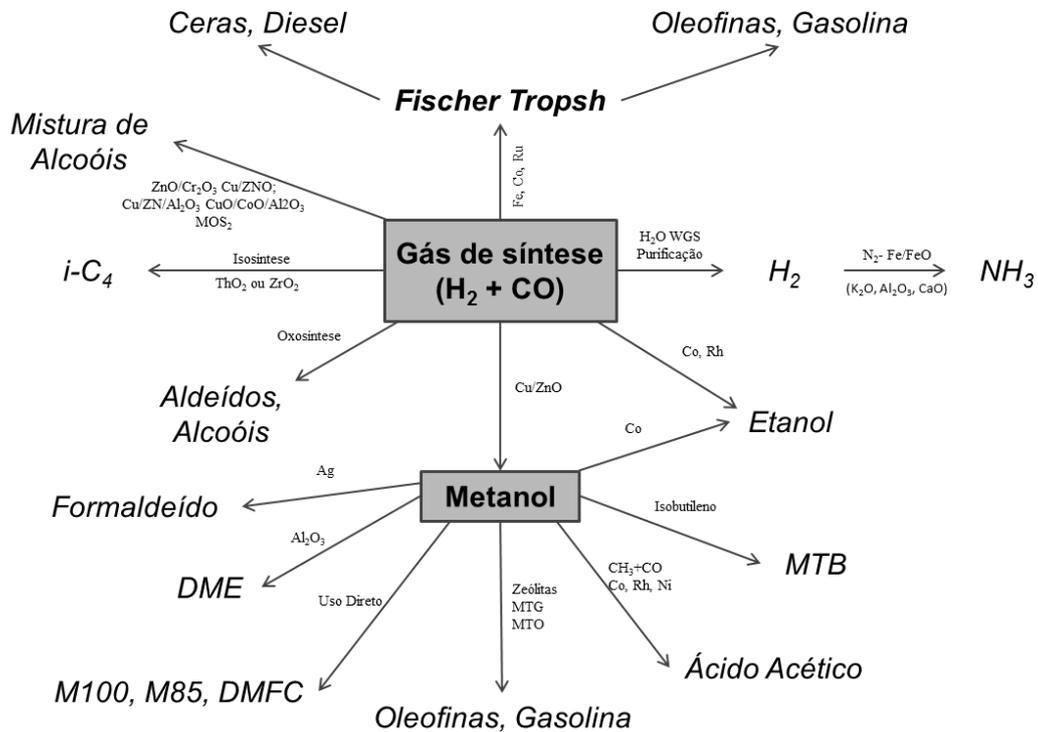
Tendo alcançado o patamar de pioneiro mundial no uso de biocombustíveis o Brasil tornou-se referência para muitos outros países que buscam rotas para desenvolver sua matriz bioenergética como alternativas estratégicas ao consumo de combustíveis fósseis. Para fomentar e estimular a produção de tecnologias para geração de biocombustíveis foram lançados programas como o RenovaBio, que é um projeto de Política Nacional de Biocombustíveis que visa não apenas o ganho de eficiência energética na matriz nacional mas também torná-la mais limpa mediante a redução de emissões, cumprindo os compromissos traçados pelo país no Acordo de Paris.

Segundo a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) os principais biocombustíveis consumidos no Brasil são:

- Etanol
- Biodiesel
- Biometano
- Biocombustíveis de Aviação (querosene parafínico sintético (SPK), querosene parafínico sintético de ésteres e ácidos graxos (HEFA) em querosene isoparafina).

Dentre esses combustíveis o biodiesel e o SPK, por exemplo, são produzidos por rotas que necessitam de um gás que seja rico em  $H_2$  e  $CO$ , gás este denominado gás de síntese. Dependendo da aplicação os teores de  $H_2$  e  $CO$  são estipulados em uma determinada razão  $H_2:CO$ . Para a Síntese de Fischer-Tropsch e para a produção de Metanol a razão molar entre esses gases no gás de síntese deve ser igual a 2. Além disso, o gás de síntese é utilizado para uma série de aplicações industriais como a produção de hidrocarbonetos (médios e pesados) e compostos orgânicos como cetonas, álcoois e aldeídos. (SILVA, 2010). A Figura 2 mostra algumas das rotas de aplicação e utilizações do gás de síntese nos mais variados processos químicos industriais.

**Figura 2.** Rotas de aplicação do gás de síntese para produção de produtos químicos



DME – Dimetil Éter, MTB: Éter metil tec-butílico

Fonte: Adaptado de Spath *et al.*, 2003.

Entre as principais rotas existentes para produção de gás de síntese se destacam quatro processos (CORTEZ, 2008).

- Reforma a vapor do metano:  $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$  ( $\Delta H_{298K} = 206$  kJ/mol)
- Reforma seca de  $CO_2$ :  $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$  ( $\Delta H_{298K} = 247$  kJ/mol)
- Oxidação parcial do metano:  $CH_4 + 0,5O_2 \leftrightarrow CO + H_2$  ( $\Delta H_{298K} = -36$  kJ/mol)
- Reforma autotérmica:  $2CH_4 + H_2O + 0,5O_2 \leftrightarrow 2CO + 5H_2$  ( $\Delta H_{298K} = 170$  kJ/mol)

Porém esses processos citados dependem da aplicação do Metano ( $CH_4$ ), que é obtido, em boa parte dos casos, pelo uso do Gás Natural, um recurso de natureza fóssil.

No contexto da produção de gás de síntese a tecnologia mais promissora para sua geração a partir de biomassas que englobem reduções de  $CO_2$  e baixo impacto ambiental é a gaseificação (BARRIQUELO, 2013; CHANG *et al.*, 2011; E4TECH, 2009; DEMIRBAS, 2001; WARNECKE, 2000; HIRANOVA *et al.*, 1998;)

Dessa forma a gaseificação apresenta potencial tanto para a produção direta de energia, em um processo direcionado para a produção de gás combustível, tanto para a produção do gás de síntese que utilizado como matéria prima para síntese de

outros combustíveis e polímeros. Em todas aplicações, a boa operação da gaseificação é determinante para a qualidade de gás gerado.

### 3.2 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

A produção de energia no Brasil proveniente da biomassa de cana-de-açúcar é a 4ª fonte de energia mais importante na matriz energética brasileira, segundo dados da ÚNICA (União das Indústrias de Cana-de-Açúcar). No entanto, mesmo tendo uma justificativa prática a combustão do bagaço é altamente destrutiva e ineficiente (MIRANDA, 2009).

Pesquisadores do IPT, Esalq e Apla apontaram, em estudo preliminar, que, caso parte do bagaço de cana fosse destinado para a gaseificação visando a produção de biodiesel, por meio de processos químicos; a soma da produção de etanol da usina com a produção de biodiesel poderia elevar o aproveitamento da energia contida no bagaço de 20% para 40% sem a necessidade de aumentar a área plantada, sendo essa a principal vantagem (GHELLER, 2013).

De acordo com Hugot (1977) o bagaço de cana de açúcar é um resíduo da cana moída, que representa 25-40% da cana de açúcar. A produção de energia utilizando a biomassa de bagaço apresenta vantagens, tais como a complementariedade do setor de hidroeletricidade, redução das perdas por transporte de energia e redução dos custos de transmissão, visto que a produção ocorre próximo aos centros consumidores.

O bagaço de cana, por ser uma fonte de carboidratos, pode ser utilizado não apenas para a geração direta de energia, mas também como uma fonte para gerar insumos químicos (ZHANG *et al.*, 2013; DA SILVA *et al.*, 2016). O fator determinante para o seu aproveitamento em rotas térmicas é a composição das suas frações orgânicas (celulose, hemicelulose e lignina) e principalmente suas composições elementar (C, H, O, N, S, Cl e Cinzas) e imediata (Cinzas, Voláteis e Carbono Fixo). A Tabela 1 mostra a composição do bagaço de cana utilizada em diferentes trabalhos.

**Tabela 1.** Composição do bagaço de cana em diferentes trabalhos.

Referência		De Souza (2013)	Da Silva et al. (2016)	Carrier et al. (2012)
<b>Análise Elementar</b> % m/m - (b.s.)	<b>C</b>	45,57	44,8	45,8
	<b>H</b>	5,57	5,35	5,1
	<b>O</b>	45,13	39,55	45
	<b>N</b>	0,30	0,38	1
	<b>S</b>	0,04	0,01	0
<b>Análise imediata</b> % m/m - (b.s.)	<b>Cinzas</b>	3,38	9,79	3,1
	<b>Voláteis</b>	84,54	73,78	82,5
	<b>C. Fixo</b>	12,08	14,95	14,4

É importante salientar que a composição química do bagaço de cana pode apresentar uma variedade devido ao grau de maturação da colheita, tipo de colheita e o processamento ao qual a cana-de-açúcar é submetida (PATURAU, 1969).

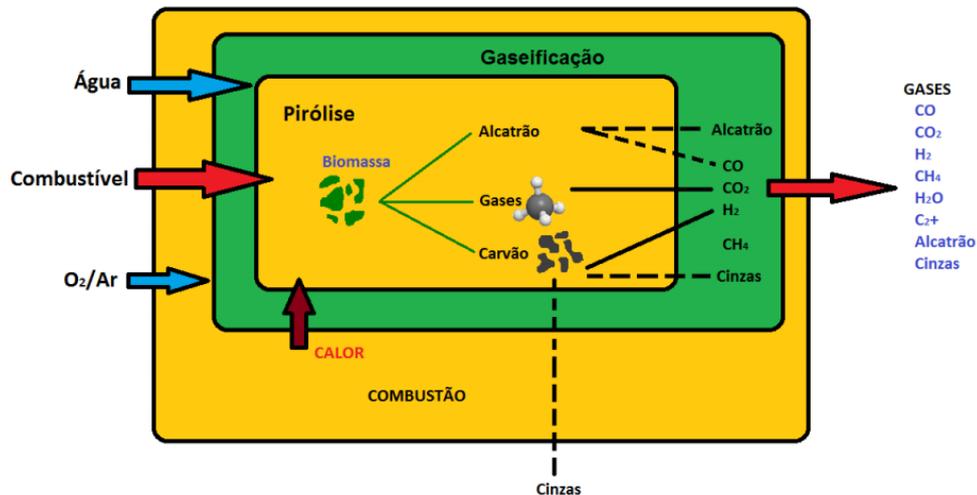
Na biomassa, dentro os diversos tipos de estruturas carbônicas presentes, as mais difíceis de serem fracionadas são as cadeias aromáticas, assim a elevação do teor de compostos aromáticos, que possuem alta relação C/H, implica no eleva o teor de carbono fixo na biomassa, que representa a fração menos reativa do carbono (SOARES *et al.* 2014). O aumento no valor da relação C/H é um indício do aumento da aromaticidade do material (WARHUST *et al.* 1977; VIANA, 2011).

### 3.3 PRINCÍPIOS DA GASEIFICAÇÃO

A gaseificação é um processo termoquímico que visa converter um material carbonáceo, seja ele sólido ou líquido, em um gás com potenciais propriedades energéticas ou de síntese. Essa transformação se dá pelo contato de um agente de gaseificação com o material em altas temperaturas. Deste processo, o maior rendimento é em produtos gasosos e pequenas quantidades de carvão, alcatrão e cinzas. Este produto gasoso obtido a partir da gaseificação de biomassa ou outros combustíveis é denominado gás de síntese (*syngas*). O gás de síntese pode ser direcionado à diversas aplicações desde a geração de energia elétrica pela combustão direta, aplicação em motores, células de combustível ou para a produção de biocombustíveis e produtos químicos. (ARDILA, 2015; BARMAN E GHOSH, 2012; BALAT, M. *et al.* 2009; GAO, N. *et al.* 2008; MENDONZA, 2009)

As etapas que descrevem o processo de gaseificação são esquematizadas na Figura 3.

**Figura 3.** Etapas do processo de gaseificação



Fonte: Gómez-Barea e Leckner (2010); Figueroa (2015).

O esquema da Figura 3 mostra que a gaseificação é um processo que ocorre entre a combustão e a pirólise, sendo assim, parte das reações que ocorrem nesses processos estão presentes também na gaseificação. A gaseificação é subdividida em quatro etapas que descrevem as transformações do combustível desde a sua entrada no reator até a conversão em gás ou sub-produtos (carvão ou alcatrão). São elas (MOLINO *et al.* 2018; PRADANA e BUDIMAN, 2015):

- Secagem: etapa endotérmica que remove a água ligada fisicamente ao combustível transformando-a em vapor;
- Pirólise (devolatilização): etapa endotérmica onde o combustível seco é decomposto na presença de calor gerando frações sólidas (carvão), voláteis (líquidos) e gasosos que, segundo Basu (2010), são compostos leves (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) e hidrocarbonetos de baixa massa molecular como o CH<sub>4</sub>;
- Oxidação: Etapa exotérmica do processo caracterizada pelo contato do oxigênio (presente no agente de gaseificação) com a biomassa e os produtos de pirólise geradas na etapa anterior. Essa etapa é representada essencialmente pelas reações de combustão, gerando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O;
- Redução: Etapa endotérmica caracterizada principalmente pelas reações de Boudouard, Hidrogaseificação e *Water-Gas-Shift*.

Além disso, a etapa de reforma a vapor dos alcatrões pode ser considerada uma etapa adicional que engloba um conjunto de reações entre o vapor e as moléculas maiores de alcatrão para gerar frações leves de Hidrocarbonetos. (MOLINO *et al.*, 2016; SIKARWAR, 2017).

A gaseificação é dita ser um processo autotérmico quando apresenta a capacidade de auto sustentação energética, ou seja, as reações de oxidação (combustão) cedem energia para as demais etapas do processo ocorram. (SIKARWAR *et al.* 2016).

Os principais tipos de reatores utilizados em processos de gaseificação, denominados gaseificadores, são descritos a seguir.

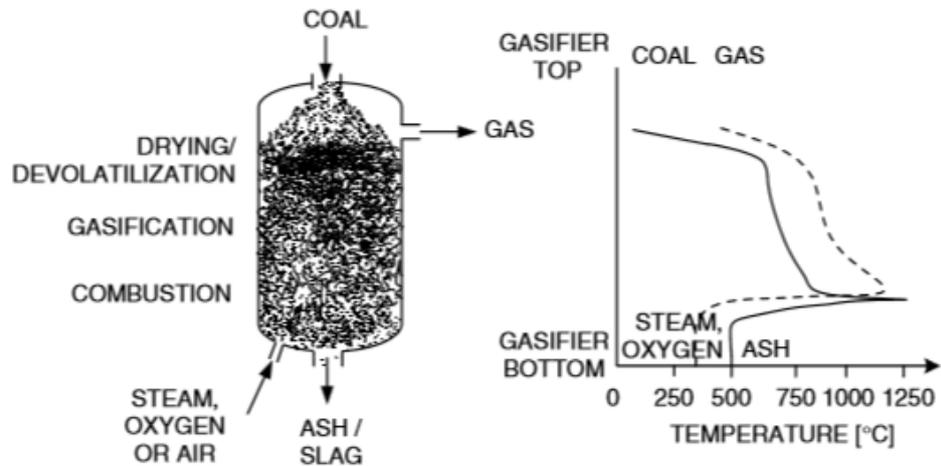
### 3.3.1 Tipos de Gaseificadores

As tecnologias comerciais de gaseificação em larga escala começaram a ganhar destaque durante e após a Segunda Guerra Mundial, onde os recursos do petróleo e combustíveis ficaram concentrados para as finalidades da guerra. Por ser um processo altamente heterogêneo, os reatores desenvolvidos para a gaseificação de combustíveis sólidos precisam promover um contato efetivo entre as fases gás-sólido, isso se dá através das dinâmicas de escoamento das fases de modo a obter um sistema com elevados coeficientes de transferência de calor e massa.

Os reatores de gaseificação são classificados em três grupos (BASU, 2010), sendo eles:

- Leito Móvel ou leito fixo (<10 MWth): São caracterizados por um leito que se desloca lentamente para baixo e escoar, na grande parte das vezes, em contra corrente (*updraft*) com os agentes de gaseificação. Um esquema desse reator é mostrado na Figura 4 juntamente com o perfil de temperatura das fases envolvidas. Nessa configuração, uma grande quantidade dos produtos de pirólise estão presentes no gás de síntese. O gás sai do gaseificador com temperaturas baixas, apesar da elevada temperatura que se alcança no centro do leito. Esse equipamento opera com partículas maiores, evita-se finos e sólidos que se aglomeram com facilidade, podendo até entupir o fluxo de gás em direção ao topo. (HIGMAN e VAN DE BURT, 2003)

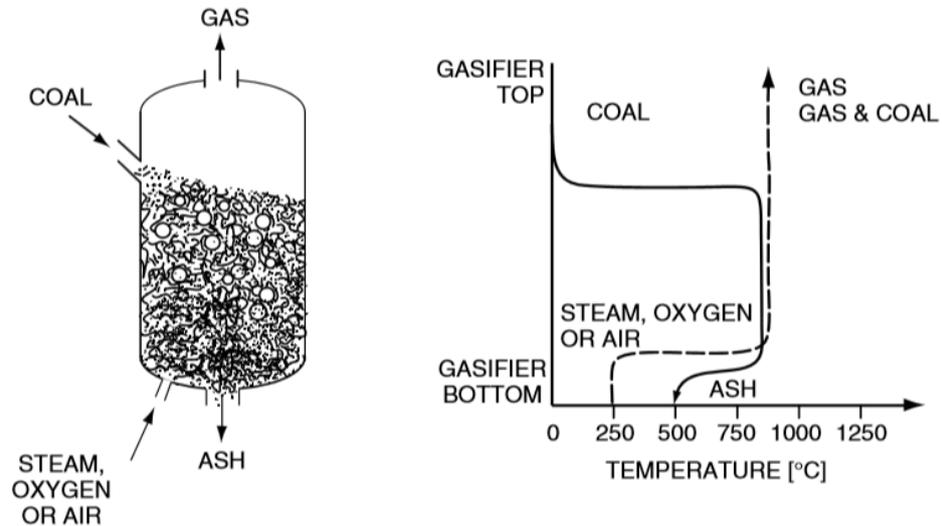
**Figura 4.** Esquema de gaseificador de leito móvel Updraft com perfil de temperatura



Fonte: Higman e Van de Burt (2003)

- Leito Fluidizado (<100 MWth): Promove excelente mistura entre os sólidos e agentes de gaseificação oxidantes proporcionando elevadas taxas de transferência de calor e massa. Na Figura 5 observa-se um esquema de um reator de leito fluidizado borbulhante e o perfil de temperaturas das fases, mostrando que os sólidos e o gás ficam em temperaturas praticamente uniformes ao longo do reator. O tamanho do sólido alimentado é fator limitante, pois partículas muito finas podem ser arrastadas do equipamento. A faixa de temperatura do equipamento é limitada ao ponto de fusão das cinzas para evitar sua aglomeração e precipitação no equipamento. As temperaturas mais baixas no leito fluidizado tornam esse processo mais aceitável para combustíveis mais reativos, como a biomassa. (SIMBECK *et al.* 1993; HIGMAN e VAN DE BURT, 2003).

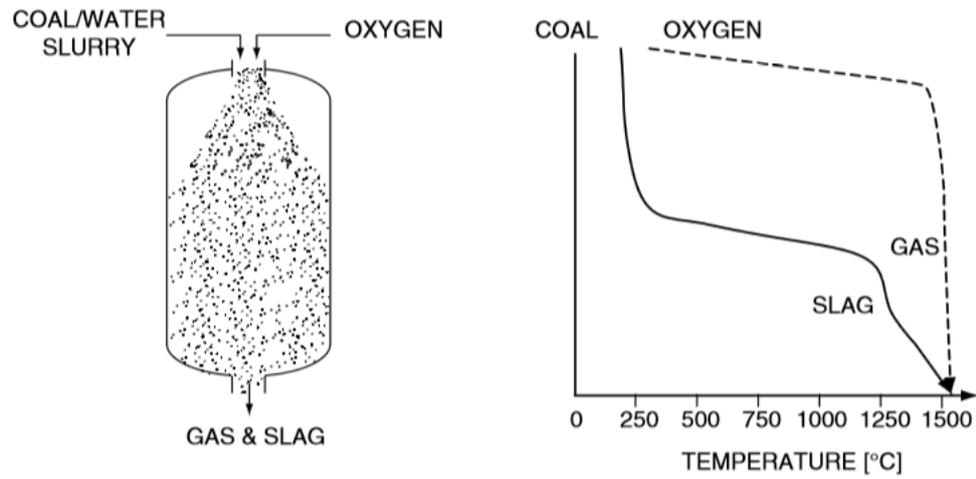
**Figura 5.** Esquema de gaseificador de leito fluidizado borbulhante com perfil de temperatura



Fonte: Simbeck *et. al* (1993)

- Fluxo de Arraste (>100 MWth): Operam com alimentação e agentes de gaseificação em co-corrente. A operação ocorre em temperaturas elevadas, até superiores ao ponto de fusão das cinzas, o que facilita a conversão completa de hidrocarbonetos, gerando um gás constituído majoritariamente de  $H_2$  e  $CO$ . Devido ao baixo tempo de residência que apresentam, as partículas precisam ser finas ( $100\ \mu m$ ) ou até inferior a  $100\ \mu m$  para facilitar o contato entre as fases. Esse processo pode operar com praticamente qualquer tipo de combustível apesar de que materiais com muitas cinzas elevam consideravelmente o nível de oxigênio utilizado de forma que outros processos já possam ser mais viáveis economicamente. Existe uma vasta gama de reatores de gaseificação de fluxo de arraste, entre eles citam-se: o de topo flamejante com alimentação de lama; topo flamejante com alimentação seca e lateral flamejante. A Figura 6 mostra um exemplo de reator com topo flamejante e alimentação de lama e os perfis de temperatura do combustível e dos agentes de gaseificação (HIGMAN e VAN DE BURT, 2003).

**Figura 6.** Esquema de gaseificador fluxo de arraste com topo flamejante e perfil de temperatura



Fonte: Higman e Van de Burt (2003)

A Tabela 2 apresentada a seguir contém um resumo com as principais diferenças técnicas entre os gaseificadores.

**Tabela 2.** Características dos principais tipos de gaseificadores

Categoria	Leito Móvel		Leito Fluidizado		Fluxo de Arraste
	<i>Updraft</i> (contracorrente)	<i>Downdraft</i> (co- corrente)	Borbulhante	Circulante	Vários modos de operação possível
<b>Alimentação</b> - Tamanho de partícula; - Capacidade de processar finos - Umidade dos sólidos	- 6-50 mm; - Limitado - Até 50%	- 6-50 mm; - melhor do que o leito móvel contracorrente - Menor que 20%	- 6-10 mm - Boa - Limitada, inferior a 15-20%	- 6-10 mm - Melhor - Limitada, inferior a 15-20%	- < 10 µm - Ilimitada - Elevada, pode processar lamas
<b>Estado de liberação das cinzas</b>	Cinzas Secas/Fundidas	Fundidas (escória)	Cinzas Secas	Cinzas Secas ou aglomeradas	Escória
<b>Qualidade do gás</b> - Temperatura de saída - Presença de Alcatrão de hidrocarbonetos no gás	- Baixa (420-650°C) - Elevado teor de alcatrões	-Baixa (420-650°C) - Moderado teor de alcatrões	- Moderada (800-1050°C) -Baixo teor de alcatrões	- Moderada (800-1050°C) -Baixo Teor de Alcatrões	- Alta (1250-1600°C) - Gás altamente puro e isento de Alcatrão
<b>Conversão de Carbono</b>	Moderada	Baixa (~ 5% do Carbono não é convertido e sai com as cinzas no fundo)	Moderada	Moderada	Elevada
<b>Pressões de operação</b>	- Atmosférica ou levemente pressurizado (< 5 bar).	- Atmosférica ou levemente pressurizado (<5bar)	- Baixas pressões (~ 5 – 15 bar)	- Baixas pressões (~ 5 – 15 bar)	- Moderadas (20-60 bar)
<b>Tecnologias comercialmente aplicadas</b>	Sasol-Lurgi	British Gas-Lurgi)	Winkler, HTW	KRW, U-Gas	Shell, Texaco, E-Gas, Noell, Siemens

Fonte: Adaptado de Higman e Van de Burt (2003)

### 3.3.2 Características da operação em leito fluidizado

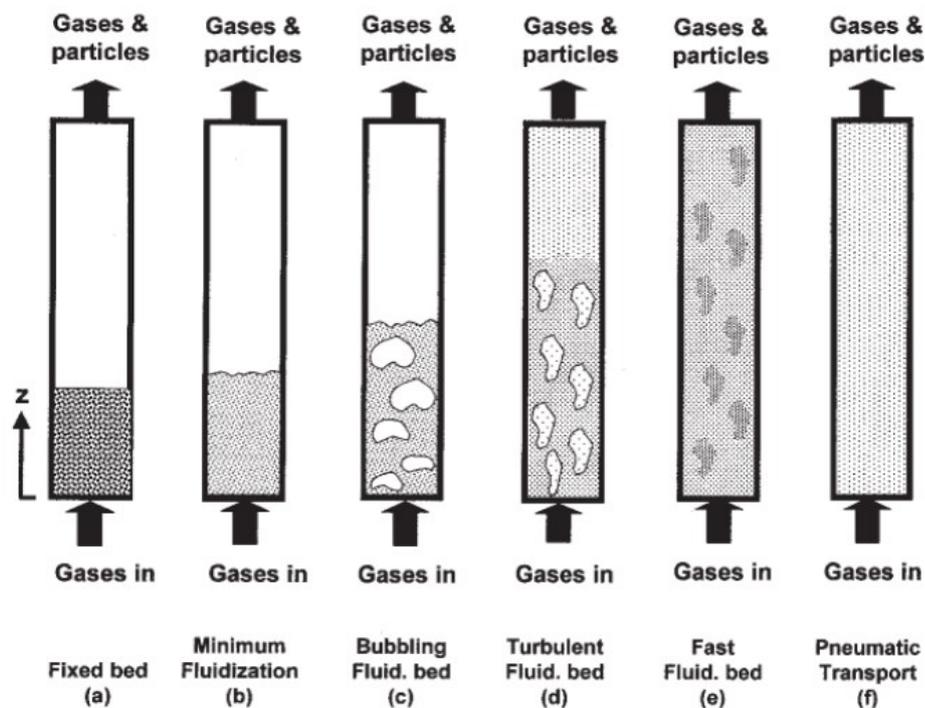
Os reatores de leito fluidizado são comumente utilizados para a gaseificação de biomassas apresentando como característica principal o elevado grau de mistura que promove elevados coeficientes de troca de calor e massa. Essa característica é o que possibilita a aplicação desse tipo de reator em escalas maiores.

A fluidização ocorre quando a corrente de um fluido exerce a pressão necessária para vencer a força peso da partícula. No momento em que as forças

igualam, tem-se o ponto de mínima fluidização, que é a transição do estado de leito fixo para o leito fluidizado e acima deste ponto as velocidades de escoamento do gás ocasionam a semi-suspensão das partículas do sistema, entrando no regime de fluidização. Se a velocidade do gás for muito elevada, pode-se atingir a velocidade terminal, na qual as partículas do leito são arrastadas pela fase fluida. (BASU, 2006)

Durante a fluidização diferentes regimes de escoamento podem ser atingidos, conforme é ilustrado na Figura 7, e a classificação é feita principalmente pelos parâmetros fluidodinâmicos do reator como a perda de carga do fluido no leito e a velocidade superficial (SOUZA-SANTOS, 2004).

Figura 7. Diferentes regimes de fluidização



Fonte: Souza-Santos (2004).

Quando a velocidade aumenta gradualmente após o ponto de mínima fluidização, bolhas começam a aparecer no sistema levando ao estado de fluidização conhecido como leito fluidizado borbulhante. Em alguns casos pode haver uma ligeira diferença entre a velocidade de mínima fluidização e velocidade de surgimento das bolhas, denominada velocidade de mínimo borbulhamento (GELDART, 1986, KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

Dentro da região de fluidização borbulhante a perda de carga do processo por unidade de comprimento do leito permanece quase constante e esta situação

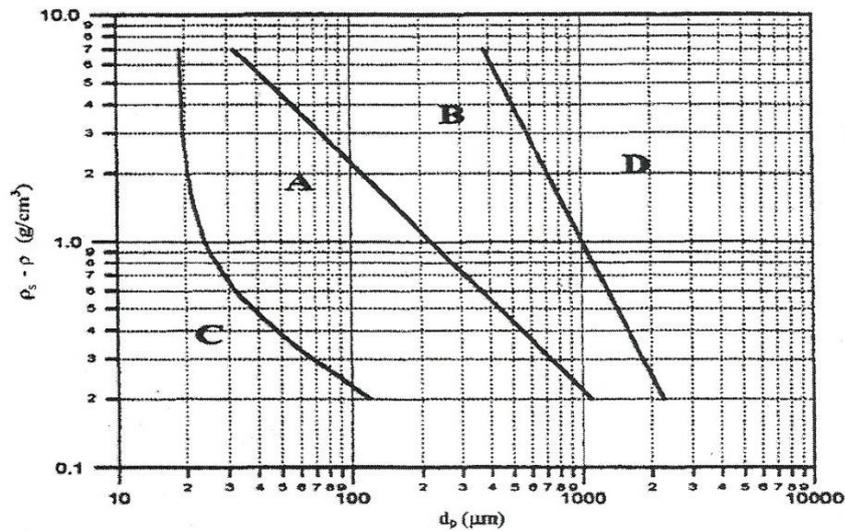
cobre uma ampla gama das velocidades superficiais dentro do regime de fluidização. Acréscimos adicionais na velocidade do gás ocasionam expansão do leito e aumentam as dimensões da bolha chegando a ocupar o diâmetro da seção de escoamento no leito, quando essa condição é atingida denomina-se regime *slug flow*. Nesse estado a bolha suspende o leito de partículas e quando bolha se rompe o leito recai bruscamente. Esse comportamento gera vibrações mecânicas brutas no equipamento que reflete em perdas de carga ligeiramente maiores e com um sinal oscilante (GELDART, 1986; SOUZA-SANTOS, 2004).

O regime de *slug flow* é um estado intermitente que ocorre acima das condições apropriadas para o leito fluidizado borbulhante. Acima dessas condições, com velocidades superficiais mais elevadas o leito atinge o regime de fluidização turbulenta. Na fluidização borbulhante as bolhas estão quase isentas de partículas, nesse aspecto a taxa de circulação da fase sólida dentro das bolhas depende da velocidade superficial do gás. Em um determinado momento não se consegue mais distinguir as bolhas como fase homogênea separada da fase sólida, esse regime de fluidização é denominado fluidização turbulenta. Nesse estado, torna-se difícil diferenciar a superfície do leito dos aglomerados de partícula. (SOUZA-SANTOS, 2004).

Conforme a velocidade de gás aumenta, um maior arraste de partículas é ocasionado. As características do escoamento a partir desse estado são variáveis e as perdas de carga não apresentam um padrão. Esses tipos de regime são usados em equipamentos de leito fluidizado circulante.

A dinâmica da fluidização depende fortemente das condições de escoamento da fase fluida, mas também na natureza e característica das partículas a serem fluidizadas. Nesse sentido, Geldart (1985) apresenta uma classificação de grupos de partículas (A, B, C e D) tendo como referência o tamanho e a densidade da partícula em um mesmo meio. (RATTI, 2015). A Figura 8 mostra a classificação desses grupos como uma função das propriedades das fases de um sistema fluidizado.

**Figura 8.** Classificação dos grupos de partícula em relação as suas características de fluidização



Fonte: Geldart (1985); Ratti (2015)

No grupo A estão as partículas entre 20 e 90  $\mu\text{m}$  que se caracterizam por apresentar uma boa fluidização com bolhas de tamanho pequeno e, portanto, a força entre os sólidos são fracas. Entre 90 e 650  $\mu\text{m}$  se situam as partículas do grupo B que também se caracterizam por uma boa fluidização, com bolhas grandes e a capacidade de formar leitos com intensa recirculação. (BASU, 2006; KUNII e LEVENSPIEL 1991)

As partículas de menor dimensão situam-se no grupo C, em geral com tamanhos inferiores a 20  $\mu\text{m}$ . Por serem partículas muito pequenas, há uma elevada coesão entre elas o que dificulta uma fluidização uniforme, podendo gerar canais preferenciais de escoamento do gás (BASU, 2006). Já as partículas maiores encontram-se no grupo D com tamanho médio superior a 650  $\mu\text{m}$  e densidades maiores. A fluidização desse tipo de particulado é caracterizada por apresentar bolhas grandes e ser muito lenta, ou seja, tem uma elevada velocidade de mínima fluidização (BASU, 2006; RATTI, 2015).

### 3.4 REAÇÕES DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO.

A gaseificação consiste em um sistema reacional que engloba um complexo de reações químicas que ocorrem simultaneamente no reator. O processo ocorre em uma faixa de temperatura de 600 °C até cerca de 1200 °C. Nessa ordem de temperaturas as limitações energéticas impostas pelas cinéticas das reações são

rompidas e a operação pode ser considerada em equilíbrio termodinâmico, a não ser por limitações fluidodinâmicas do sistema. (PRECIADO *et al.* 2012).

As principais reações que ocorrem na gaseificação de biomassa são mostradas na Tabela 3.

**Tabela 3.** Principais reações do processo de gaseificação

Nome da reação/etapa	Reação/etapa	$\Delta H_R$ [kJ/mol]
Secagem	$Biomassa_{wet} \rightarrow Biomassa + H_2O$	+
Devolatilização primária	$Biomassa \rightarrow Alcat_{primário} + Gases_{(CO,CO_2,C_2H_4,H_2O)} + Carvão$	+
Devolatilização secundária	$Alcat_{primário} \rightarrow Alcat_{secundário} + Gases_{(CO,CO_2,C_2H_4,H_2O)}$	+
Combustão total do carbono	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393
Combustão Parcial do carbono	$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	-221
Combustão do CO	$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	-283
Combustão do H <sub>2</sub>	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	-242
Boudouard	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	+173
Gaseificação à vapor	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+131
<i>Water gás shift</i>	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	+41
Reforma à vapor do Metano	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	+206
Metanação	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165
Reforma à vapor do alcatrão	$Alcatrão + H_2O \leftrightarrow CO + CO_2 + H_2 + C_xH_y$	+/-
Combustão do enxofre	$S + O_2 \rightarrow SO_2$	-297
Formação de H <sub>2</sub> S	$SO_2 + 3H_2 \leftrightarrow H_2S + 2H_2O$	-207
Formação do CS <sub>2</sub>	$C + 2S \leftrightarrow CS_2$	+115
Formação da COS	$CO + S \leftrightarrow COS$	+63
Formação de NH <sub>3</sub>	$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$	-46
Hidrólise de COS	$COS + H_2O \leftrightarrow H_2S + CO_2$	-34

Fonte: Souza-Santos, 2004; Molino *et al.*, 2018; Higman e Van der Burgt, 2003.

É evidente que a etapa de secagem não se refere à uma reação química, mas é um primeiro fenômeno físico que ocorre com a biomassa ao entrar no

sistema, um processo endotérmico no qual o material libera água fisicamente ligada à sua estrutura às custas do fornecimento de calor.

Em seguida ocorre o processo de pirólise (devolatização) que pode ser uma etapa limitante nos processos de gaseificação pois é a partir dela que as reações homogêneas e heterogêneas começam a ser realizadas. Nessa etapa o combustível é fracionado em três fases: gases, H<sub>2</sub>O, alcatrões e carvão. Alcatrões são denominados uma mistura de hidrocarbonetos voláteis e viscosos, sendo eles compostos aromáticos, alifáticos e ácidos orgânicos; compostos principalmente por C e H, mas também O, S e N (UNGER e ISING, 2002).

Os autores classificam os alcatrões em primários, secundários e terciários. O Alcatrão primário é formado durante a pirólise sendo os produtos derivados diretamente dos componentes principais da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina). São moléculas pesadas, liberadas no intervalo de 200-500 °C e ricas em átomos de oxigênio. Exemplos: Hydroxyacetaldeído, Furfurals, Metoxifenols e etc. Com um aumento de temperatura (500-800°C) uma parte dos alcatrões primários se quebram liberando gases e formando Alcatrões Secundários menos oxigenados. Exemplos: Mono e diaromáticos alquilados, Piridinas, dioxinas, tiofeno, alguns fenóis entre outros. Por fim, os Alcatrões Terciários resultam da quebra de moléculas de alcatrões secundários e primários em altas temperaturas (acima de 800°) formando moléculas pouco oxigenadas. Exemplos: Benzeno, Naftaleno, Pireno e benzopireno (LI e SUSUKI, 2009; NEEFT *et al.*, 1999).

No contexto cinético das reações, durante a gaseificação, a combustão parcial é a reação mais rápida, logo depois vem a gaseificação à vapor, com taxa de reação de 3 a 5 vezes mais lenta. Em seguida vem a reação de Boudouard com taxa de reação em torno de 6,5 vezes menor e, por fim, a reação mais lenta é a de metanação (MIRANDA *et al.* 2019; DI BLASI, 2009; GOMEZ-BAREA e LECKNER, 2010). Além disso, Castellanos (2012) enfatiza a importância da reação *Shift* no sistema gás-gás sendo essa reação um dos fatores importantes nos rendimentos de H<sub>2</sub> e CO.

Outro grupo de reações importantes são as reações de reforma a vapor dos alcatrões e hidrocarbonetos. Essas reações podem ser exotérmicas ou endotérmicas e permitem o fracionamento dos alcatrões em moléculas de hidrocarbonetos menores, CO e H<sub>2</sub>. (VIVANPATARAKIJ *et al.* 2014)

Assim, apesar dos produtos de interesse se situarem na fase gasosa, as reações desse processo também preveem a formação de fases voláteis, como os alcatrões, e fases sólidas, como o carbono não convertido. O maior ou menor rendimento em cada uma dessas fases depende da intensidade com que as múltiplas variáveis do processo de gaseificação estão atuando.

### 3.5 INFLUÊNCIAS DAS VARIÁVEIS NO PROCESSO

Alimentação dos combustíveis, vazão dos agentes de gaseificação, pressão do reator e temperatura do reator são alguns dos importantes fatores que afetam o desempenho do gaseificador e a composição do gás de saída. (BASU; 2010). Além disso, as propriedades do combustível como sua composição e sua distribuição de tamanho de partícula (PSD) também são responsáveis pelas características do processo e do gás obtido visto que as biomassas, até mesmo dentro de um único tipo, apresentam caráter heterogêneo. O estudo das variáveis do processo visa apresentar a influência dos principais parâmetros de operação da gaseificação e assim selecionar as variáveis mais importantes e flexíveis para um estudo experimental.

#### 3.5.1 Tipo de Biomassa

A Biomassa lignocelulósica é constituída principalmente por três grandes frações poliméricas: celulose, hemicelulose e a lignina. Esses três componentes estão presentes em teores de cerca de:

- hemicelulose (20-30%);
- celulose (35-50%);
- lignina (15-20%)

Além disso, existem outras pequenas parcelas de compostos como pectina, carboidratos, proteínas, cinzas, minerais e etc. (MOOD *et al.*; 2013).

A análise desse tipo de composição é essencial para prever uma estimativa do rendimento do processo de gaseificação utilizando biomassa, visto que quanto maior for a razão celulose+hemicelulose/lignina maior será o rendimento em

gás, pois a lignina está diretamente ligada a formação de resíduos líquidos e sólidos no processo (MOLINO et al; 2018).

### 3.5.2 Agentes de Gaseificação

Os agentes de gaseificação mais comuns para o processo de gaseificação são o ar atmosférico,  $O_2$  e vapor de  $H_2O$  e o uso de cada um depende da finalidade do processo de gaseificação. Outros gases como o  $CO_2$  também podem ser usados. Para mensurar as quantidades de  $O_2$  (puro ou na forma de ar atmosférico) e vapor de água alimentados durante a gaseificação, duas variáveis de processo são utilizadas: a razão de equivalência (ER) e a razão vapor de água/biomassa (S/B) expressas pelas Equações 1 e 2.

$$ER = \frac{\text{massa de } O_2 \text{ alimentada}}{\text{massa de } O_2 \text{ estequiométrico para a Combustão}} \quad (1)$$

$$S/B = \frac{\text{massa de Vapor } (H_2O) \text{ alimentado}}{\text{massa de biomassa alimentada}} \quad (2)$$

Figuerola (2015) estudou a gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar em um reator de leito fluidizado com vazão de 3 kg/h, mostrado na Figura 9. Em seus experimentos foram testadas variações de diferentes ER's utilizando ar. Observou-se que cada ER resultava em uma temperatura diferente para a reação e também uma composição de gás distinta. Os valores maiores de ER geraram maior rendimento de gases e diferentes concentrações de  $H_2$  e  $CO$ . Foram utilizadas razões de equivalência entre 0,18 e 0,32. A Tabela 4 apresenta a composição dos gases em seus experimentos bem como a temperatura medida e ER utilizada.

**Figura 9.** Imagem do reator de leito fluidizado utilizado por Figueroa (2015)

Fonte: Figueroa (2015)

**Tabela 4.** Composição do gás com variações do ER obtidas por Figueroa (2015)

		Porcentagem molar							
		CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>
			Etileno	Etano	Propano	Butano	Metano		
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

Fonte: Figueroa (2015)

Na Tabela 4, o índice T1 indica a temperatura no leito onde o bagaço entra em contato com o ar. Foi observado um aumento na composição dos gases de interesse (CO e H<sub>2</sub>) até ER=0,30 obtendo seu valor máximo neste ponto de operação. Observou-se também que com ER=0,30 era atingida a concentração mínima para outros gases como CO<sub>2</sub>. O processo nessas condições alcançou uma temperatura de 854°C.

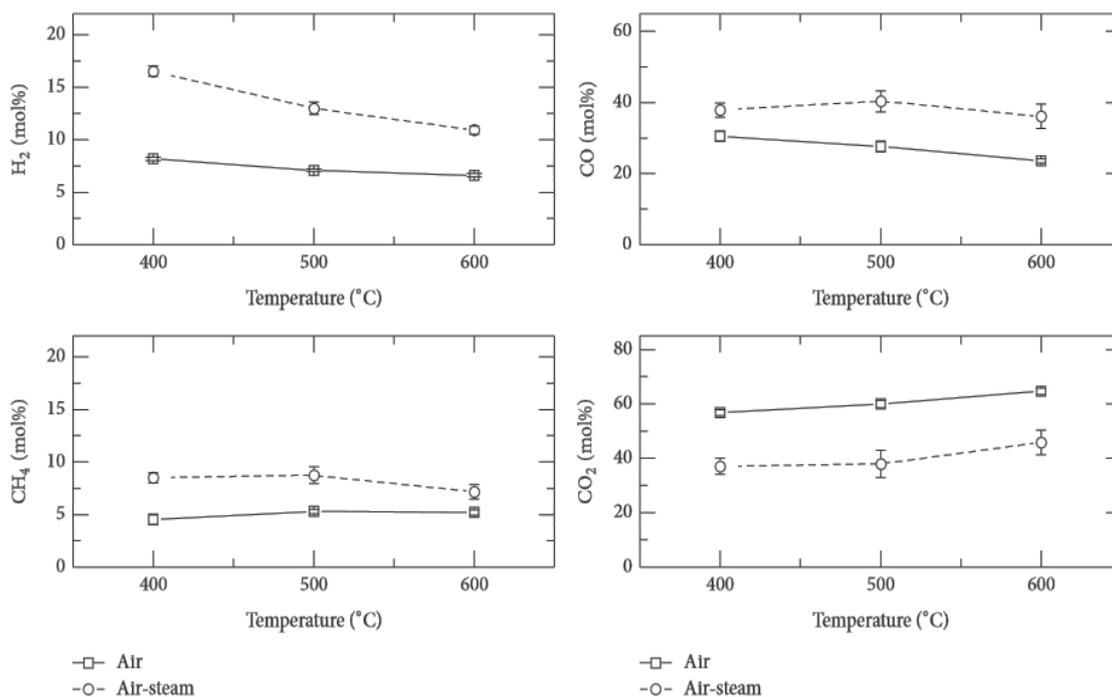
Miguéis (2017) apresenta uma modelagem em CFD usando abordagem Euler-Lagrangiana da gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar em leito fluidizado e um dos parâmetros estudados em seu trabalho foi a influência do tipo de agente de gaseificação. Na avaliação da influência do agente de gaseificação foi elaborado antes um caso base de gaseificação do

bagaço em condições fixas onde a gaseificação é feita utilizando uma mistura de vapor de água e  $N_2$  como agentes. Em uma das variações, foi utilizado ar aquecido como agente de gaseificação nas mesmas condições do caso base. Por utilizar ar como agente de gaseificação, um conjunto de reações oxidativas (combustão), que são altamente exotérmicas, é considerado no processo gerando um maior custo computacional. Como consequência do uso de ar como agente de gaseificação, houve um aumento na temperatura do gás gerado (1084,78 K) em relação ao caso base. Além disso, não ocorreram mudanças significativas nos padrões de fluidização e nas velocidades de escoamento do gás.

Em seus resultados é constatado que o  $CH_4$  (e alcatrões) é maior na gaseificação com ar, pois tem seu consumo reduzido em 80% com relação ao caso base onde não ocorre a oxidação desse componente e há grande variação na taxa de reforma do metano ( $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ ). Todos os demais componentes têm seus teores reduzidos. O CO sofre uma redução pelo efeito líquido de consumo e geração desse componente em todas as reações. Isso se dá principalmente pela inibição da reação de reforma do carbono ( $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ ) e ocorrência da reação de Oxidação do CO mesmo que as reações de deslocamento gás-água ( $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ ) e Boudouard ( $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ ) tenham sido deslocadas no sentido de favorecer a formação de CO.

Wongsiriamnuay e seus colaboradores (2013) estudaram o efeito de algumas condições operacionais na gaseificação catalítica do bambu em um reator de leito fluidizado. Uma das variáveis analisadas é a influência do agente de gaseificação em várias temperaturas (400, 500 e 600°C) variando de ar puro até uma mistura ar-vapor puro com ER=0,4 e S/B=1:1. A Figura 10 mostra os resultados na análise dessas variáveis em seu trabalho.

**Figura 10.** Efeito do agente de gaseificação na composição do gás em diferentes temperaturas.



Fonte: Wongsiriamnuay *et al.* (2013)

Foi mostrado que a gaseificação com ar-vapor aumenta os teores de H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> no gás gerado em relação a gaseificação com ar puro e o comportamento inverso foi observado para o CO<sub>2</sub> na faixa de temperaturas de 400-600 °C.

Além da composição do gás, Wongsiriamnuay *et al.* (2013) também observaram que outros resultados importantes do processo de gaseificação como o PCI do gás, rendimento em gás e eficiência de conversão de carbono também melhoram quando o vapor de água é usado como agente de gaseificação junto com o ar.

Lasa *et al.* (2011) em seu trabalho sobre gaseificação de biomassa afirma que a gaseificação com ar-vapor eleva o rendimento de hidrogênio assim como o poder calorífico do gás se comparada a gaseificação com ar puro.

Em um estudo realizado por Sirkawar e seus colaboradores (2017), foi mostrado, através de uma vasta quantidade de resultados, que a razão S/B é um parâmetro chave para a gaseificação de biomassa (no caso, madeira rosa foi utilizada) influenciando na composição, no rendimento de H<sub>2</sub> no gás de síntese e, portanto, no poder calorífico do gás gerado. Além de outros

benefícios para a operação como a redução de alcatrões. Nesse mesmo sentido Sharma e Sheth (2016) avaliaram experimentalmente a influência de parâmetros como umidade de alimentação da biomassa, ER (0,1288 – 0,303) e S/B (0,76 – 1,21) mostrando que o maior teor de hidrogênio foi obtido com S/B=0,8 e ER=0,168 e que acima desses valores o teor de H<sub>2</sub> caía.

Gao et al. (2009) pesquisaram a influência de alguns parâmetros como a razão S/B na gaseificação de serragem de pinho em reator *downdraft*. A razão de vapor/biomassa foi estudada no intervalo de 1,05 - 2,53 e concluiu-se que a S/B=2,05 parece ser um ponto ótimo para a gaseificação desse material. Nessa mesma linha Lv et al. (2009) também estudaram a influência das razões ER e S/B em gaseificador de leito fluidizado para gaseificação de serragem de pinho e mostraram que em uma faixa de S/B=0 a 1,35 a concentração de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> aumentam devido a introdução de vapor e a concentração de CO decai. Acima desse valor, em uma faixa de 1,35 a 2,70 as frações de CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e CO começam a decair gradualmente enquanto a de H<sub>2</sub> mostra um crescimento moderado e acima de S/B = 2,70 variações pequenas foram observadas. Ao avaliar a razão ER constatou que não é viável operar processos de gaseificação (ar-vapor) de biomassa com ER muito elevadas, pois ocorrerá o consumo de gases combustíveis, como o H<sub>2</sub>, pelas reações de oxidação e nem com ER muito baixas, pois acarreta quedas de temperatura que não é benéfico para a gaseificação com esses agentes. Em seu estudo obteve um valor ótimo de ER=0,23.

Parthasarathy e Narayanan (2014) descrevem o impacto da adição de vapor na dinâmica do processo de gaseificação, afirmando que à baixos valores de S/B mais metano e carbono sólidos são formados e quanto mais vapor é adicionado o carbono e metano são reformados em H<sub>2</sub> e CO. E, quando o vapor é alimentado mais do que a biomassa (S/B > 1), os rendimentos de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> aumentam monotonicamente, o CO, em contramão, tem seu rendimento reduzido, mostrando assim que o vapor promove intensivamente a formação de H<sub>2</sub> no gás de síntese pela reforma do CO. No entanto, um excesso de vapor tem efeito negativo no processo acarretando uma redução da temperatura e, assim, uma maior quantidade de alcatrões é formada, deixando clara a necessidade de se encontrar um uma razão ótima

de S/B para a gaseificação de biomassa que equilibre as concentrações e rendimentos do processo.

Andrés *et al.* (2011) analisaram a influência da razão S/B em 0; 0,5 e 1 (w/w) na gaseificação catalítica do lodo em um reator de leito fluidizado. Os resultados indicaram que o aumento de vapor nesse intervalo melhora a qualidade do gás aumentando os teores de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> e diminuindo CO, CH<sub>4</sub> e alcatrões, mas sem ganhos significativos em termos de rendimento a frio e conversão de carbono.

### 3.5.3 Temperatura

Miguéis (2017) avaliou a influência da temperatura no desempenho fluidodinâmica da gaseificação em leito fluidizado. Variando a temperatura do reator o autor observou uma mudança no perfil de fluidização onde ocorre um aumento na formação de bolhas. No caso de maior temperatura ocorre maior formação de bolhas e quando a temperatura é menor o resultado é uma maior aglutinação de partículas e colisão entre as mesmas. Dessa forma, no caso com temperaturas maiores as taxas de mistura e transferência de calor e massa são mais elevadas devido à intensidade da fluidização provocada pelo aumento da variável.

Em termos de composição verificou-se que a variação de temperatura eleva a fração de hidrogênio produzido e isso se deve a elevação considerável da taxa de reação de reforma do Metano, portanto o gás no caso de maior temperatura apresentou um maior PCI. Enquanto que o aumento de temperatura do sistema reduz as formações de CO e CO<sub>2</sub>. O aumento de temperatura favoreceu a reação de deslocamento gás-água e Boudouard que consomem CO<sub>2</sub>.

Gao *et al.* (2009) também analisaram a influência da temperatura do reator na gaseificação a vapor de serragem de pinho em reator *downdraft* associado à reformador cerâmico poroso. Os resultados mostraram que na ausência do reformador as variações nas composições de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e hidrocarbonetos C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub> variam muito pouco em relação a uma variação de temperatura de 150 °C (800 – 950 °C).

Wongsiriamnuay *et al.* (2013) estudaram a influência da temperatura na gaseificação de bambu. Os resultados apresentados na Figura 10 indicam que os perfis de composição obtidos em função da temperatura variam pouco para uma ampla faixa de temperatura, indicando que a temperatura, até 600°C, tem pouca influência sobre a composição dos produtos de gaseificação.

Alguns outros estudos concluem que altas temperaturas (900-1300 °C) podem contribuir significativamente para o aumento da concentração de H<sub>2</sub>, redução do teor de alcatrões e conversão de carbono (SKOULOU *et al.* 2009). No entanto, a operação de gaseificação em altas temperaturas é uma operação delicada e requer reforço na construção do equipamento além de acarretar alguns riscos como fusão e sinterização do material do leito.

Ardila (2015) estudou a simulação da gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar para posterior fermentação do gás de síntese. O autor mostrou que aumentos na temperatura das correntes dos agentes de gaseificação têm influência significativa apenas na temperatura do gás produzido, afetando pouco a composição do gás gerado.

#### 3.5.4 Tamanho da Partícula de Biomassa

Miguéis (2017) também estudou a influência do tamanho da partícula e usou diâmetros de bagaço de cana entre 2,0 e 2,5 mm e o material inerte de mesmo diâmetro, mantendo as demais condições do processo constantes. Com o aumento do diâmetro foi observado ligeiro decréscimo na temperatura do gás de saída e diâmetros maiores requerem uma maior vazão para a fluidização do leito, ou seja, uma maior velocidade de mínima fluidização. Em seu trabalho, notou-se que o aumento do tamanho da partícula favoreceu a formação de gás mais rico em H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, mas desfavoreceu a formação de CO e, conseqüentemente, o PCI do gás formado também aumentou com o aumento do tamanho da partícula.

Mohamed *et al.* (2011) conduziram uma pesquisa estudando a gaseificação de cachos de frutas vazios em um reator de leito fluidizado variando o tamanho da partícula entre 0,3 e 1,0 mm. Os autores observaram que o rendimento de gás decaiu e os rendimentos em alcatrão e carvão

aumentaram conforme o aumento do tamanho de partícula. A pesquisa também constatou que partículas menores favoreceram a formação de CO e CH<sub>4</sub> e menores quantidades de CO<sub>2</sub> do que quando se utiliza partículas maiores. O rendimento em H<sub>2</sub>, no entanto, teve seu teor constante em torno de 33 % v/v em faixas de tamanho de 0,3 – 0,5 mm e depois decaiu para 21,57 % v/v para partículas com 0,5 mm até 1,0 mm. Esses resultados indicam que diâmetros maiores de biomassa desfavorecem a cinética de gaseificação causando baixos rendimentos de gás e, além disso, faz com que o teor de hidrogênio decaia, o que não é interessante para o processo de geração de gás de síntese.

De forma análoga, Li *et al.* (2009) fizeram um estudo da gaseificação catalítica (nano-NiLaFe/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dos resíduos do óleo de palma. Seus resultados mostram uma dependência discreta da composição do gás com o tamanho de partícula. No intervalo em que o tamanho de biomassa foi estudado, 0,15 mm a 5 mm, observaram que pequenos tamanhos produzem menos CH<sub>4</sub>, CO e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e mais H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. No entanto o PCI do gás teve seu valor aumentado para 10,28 MJ/m<sup>3</sup> quando partículas com maior diâmetro foram utilizadas.

Lv *et al.* (2009) conduziram uma pesquisa avaliando a influência do tamanho de partícula da biomassa de serragem de pino de 0,2 – 0,8 mm, e novamente em relação a essa variável os perfis de composição foram bem discretos não se notando uma dependência acentuada. Menores tamanhos produziram mais CH<sub>4</sub>, CO e menos CO<sub>2</sub> sendo que a composição de H<sub>2</sub> permaneceu praticamente constante na faixa estudada. Outros parâmetros do gás de síntese gerado também foram analisados como conversão de carbono, PCI e rendimento em gás que aumentaram com o uso de partículas menores alcançando valores de 95,10%, 8,7 MJ/Nm<sup>3</sup> e 1,53 -2,57 Nm<sup>3</sup>/kg biomassa, chegando a conclusões semelhantes a outros autores que estudaram a influência do tamanho de partícula.

### 3.5.5 Pressão

Knigh (2000) estudou a produção de um gás combustível como uma função do tipo de alimentação (biomassa), temperatura do gaseificador, pressão de operação e razão S/B para três tipos de alimentação: lascas de madeira, resíduos de árvores e bagaço de cana. Os resíduos de árvore foram gaseificados à 824°C e S/B =0,76 em duas pressões de 8,0 bar e 21,4 bar. O autor observou que na pressão mais elevada houve uma queda no rendimento de óleos leves (insolúveis em água e com até 3-4 anéis aromáticos) e o rendimento em espécies fenólicas que foi considerável na pressão de 8 bar praticamente extinguiu-se na pressão mais elevada, porém foi observado um maior rendimento em hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH – com mais de 4 anéis). Wang *et al.* (2000), em estudo análogo a cerca da gaseificação pressurizada, também constataram que pressões maiores com ER elevada causam queda no rendimento de alcatrão e hidrocarbonetos leves juntamente com a conversão de carbono.

### 3.5.6 Material utilizado na fluidização do leito

O material mais comumente utilizado para compor leitos em operações termoquímicas é areia que se comporta bem mecanicamente e há evidências do bom comportamento do material na indústria em leitos fluidizados borbulhantes e leitos fluidizados circulantes principalmente em aplicações de combustão (SHEN *et al.* 2008). A areia, apesar de proporcionar intensas trocas de calor no processo, não exerce nenhuma atividade catalítica ou adsorvente nesses processos. Materiais como calcário, catalisadores a base níquel, ortossilicatos de ferro e magnésio e outros podem apresentar as propriedades mecânicas desejáveis e resistência para aplicação, além de favorecer intensamente os produtos da gaseificação.

Wongsiriamnuay *et al.* (2013) analisaram a influência de material catalítico no leito fluidizado para gaseificação do bambu. Nos seus experimentos utilizou calcário dolomítico em razões de catalisador:biomassa (CB) de 0:1, 1:1 e 1,5:1. Os aumentos de CB ocasionaram elevações nos

rendimentos de H<sub>2</sub> e CO melhorando outros resultados como o PCI e rendimento do gás e também ocorreram quedas ligeiras nos teores de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

Ahmad *et al.* (2016) concluíram a importância da composição do leito ao notar que a presença de oxido de cálcio e catalisadores no processo de gaseificação podem aumentar de forma significativa o rendimento em gás, o teor de H<sub>2</sub> e a eficiência de conversão de carbono no processo além de promover uma menor formação de alcatrões. No entanto, a presença de catalisadores pode encarecer consideravelmente a processo de gaseificação.

## 4 METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho inclui a descrição do equipamento experimental utilizado. Além disso, são apresentados os métodos de caracterização da biomassa utilizados incluindo todas as propriedades necessárias para análises em processos termoquímicos como análise elementar, análise imediata e poder calorífico.

O planejamento experimental utilizado também é descrito bem como a disposição dos experimentos realizados e suas condições de operação.

### 4.1 DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL

O equipamento de gaseificação utilizado nos testes experimentais (Figura 11 e 12) é constituído por oito diferentes unidades interligadas entre si, que permitem ao sistema realizar processos de pirólise, gaseificação de sólidos e líquidos. As oito unidades que compõem o sistema são:

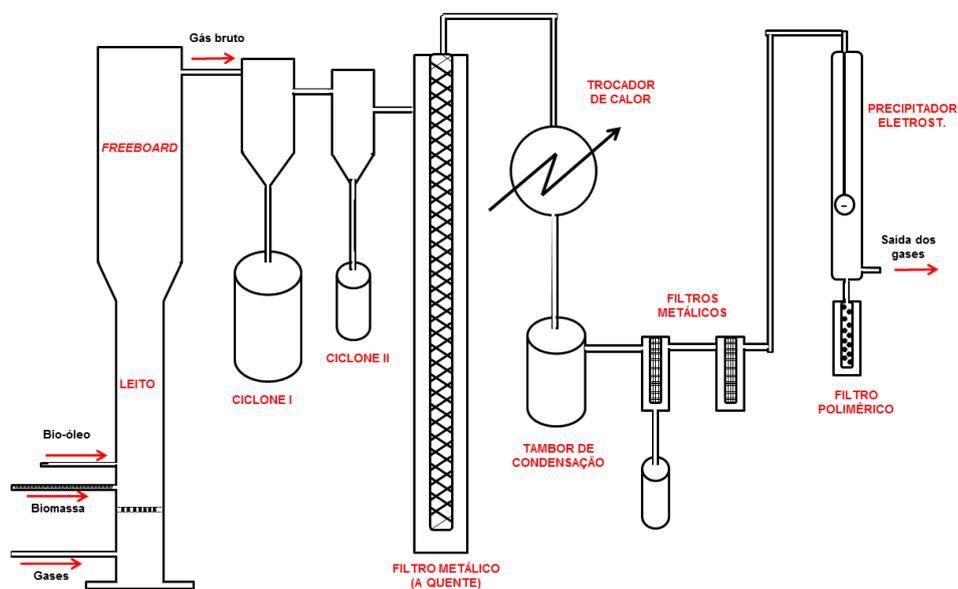
- Sistema de alimentação de gases;
- Sistema de alimentação de líquidos;
- Sistema de alimentação de sólidos;
- Pré-aquecimento;
- Reator;
- Sistema de purificação do gás;
- Sistema de resfriamento e
- Precipitador eletrostático.

**Figura 11.** Planta de gaseificação PID utilizada no trabalho.



Fonte: Manual do Fabricante - PID

**Figura 12.** Fluxograma da planta de gaseificação



Fonte: Elaborado pelo autor

Nos tópicos que seguem são descritas as unidades que constituem essa planta detalhando sua função, operação e instrumentação.

#### 4.1.1 Sistema de alimentação dos Gases

Esse sistema é constituído por 5 linhas de gases independentes, cada uma dotada de controlador e medidor de vazão mássica, sendo que três delas alimentam o reator pelo fundo (Oxigênio, Nitrogênio e Ar primário), uma alimenta o topo do reator (ar secundário) e a última é de nitrogênio para o sistema de alimentação de sólidos – silo. A Figura 13 mostra o sistema de controle e monitoração de alimentação das correntes de gás.

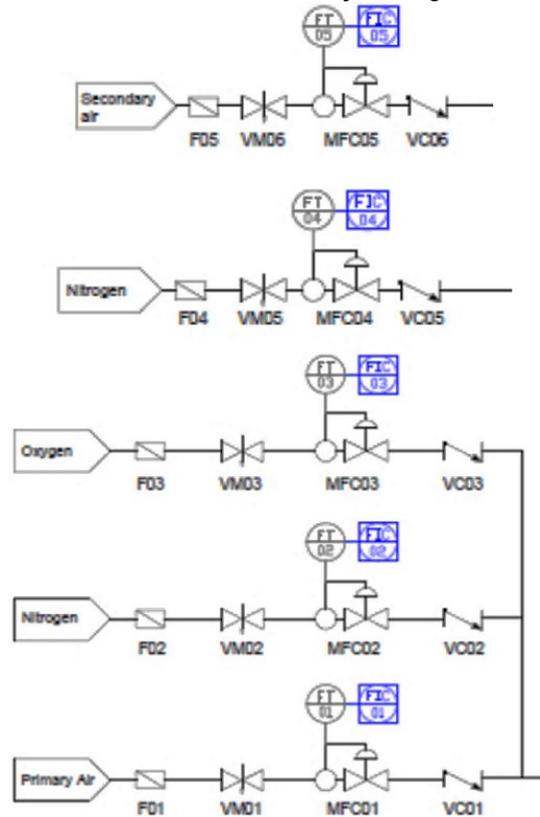
**Figura 13.** Sistema de alimentação de gases



Fonte: Manual do fabricante - PID

A Figura 14 mostra o fluxograma instrumental ampliado desse sistema de alimentação. Essas linhas são equipadas com filtros de micro partículas (F01, F02, F03, F04 e F05) para proteger os controladores de vazão de possíveis partículas finas carregadas nas correntes de processo. As linhas contém também válvulas *shutt-off* manuais (VM01, VM02, VM03, VM04 e VM05) para isolar as linhas de gás, controladores de vazão mássica (MFC01, MFC02, MFC03, MFC04 e MFC05) responsáveis por alimentar a quantidade de gás desejada na planta conforme os valores desejados para a operação (*set point*) e, por fim, válvulas de retenção (VC01, VC02, VC03, VC04 e VC05) que impedem o refluxo de material e assim protegem os controladores.

**Figura 14.** Fluxograma do sistema de alimentação de gases



Fonte: Manual do fabricante - PID

#### 4.1.2 Sistema de Alimentação de líquidos

Esse sistema é constituído basicamente por duas linhas que alimentam correntes líquidas no processo. As Figuras 15 mostra a bomba que alimenta água no processo.

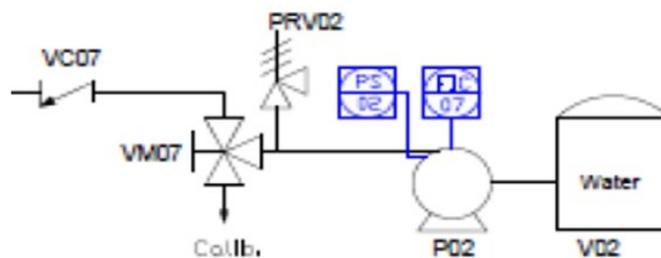
**Figura 15.** Sistema de alimentação de líquidos



Fonte: Manual PID

Esse sistema é constituído pelos seguintes elementos: tanques de armazenamento (V01 e V02) que contém o líquido a ser bombeado, sendo que cada linha contém uma bomba (P01 e P02) para alimentar o líquido no Reator (R01), uma válvula manual de três posições (VM04 e VM07) para drenar a linha de bombeamento e uma válvula de retenção (VC04 e VC07). A Figura 16 mostra o fluxograma dessa unidade.

**Figura 16.** Fluxograma do sistema de alimentação de líquidos



Fonte: Manual PID

#### 4.1.3 Sistema de alimentação de sólidos

Esse sistema é o responsável por levar o combustível sólido do silo ao reator, e é mostrado na Figura 17.

**Figura 17.** Sistema de alimentação de sólidos



Fonte: Manual do fabricante - PID

O sistema de alimentação possui um silo selado de 16 L para armazenamento do sólido, um sistema de agitação interno (SIC01), e um sistema de duas roscas transportadoras (SIC 02 e SIC03) que permitem o controle da vazão de sólido e o escoamento para o reator. Além disso, esse sistema engloba uma linha de nitrogênio (descrita anteriormente) que alimenta  $N_2$  no silo para proporcionar melhor escoamento dos sólidos e evitar o retorno de gás do reator para o silo.

O agitador e as roscas parafusos são acionados por motores elétricos (M01, M02 e M03) que controlam suas rotações.

Nesse sistema também há uma camisa de resfriamento (Figura 18) no final da segunda rosca transportadora, isto é, na entrada do reator, para evitar que o combustível passe por um aquecimento indesejado antes de entrar no ambiente reacional.

**Figura 18.** Resfriamento da seção de alimentação do sólido



Fonte: Manual do fabricante - PID

#### 4.1.4 Pré-aquecimento

Essa unidade engloba um pré-aquecedor (HE01) de gases injetados na base do leito fluidizado para que sejam aquecidos antes de entrarem no reator e um aquecedor elétrico (HE05) para evaporar água antes de serem alimentados no sistema. As Figuras 19 e 20 mostram o pré-aquecedor e o aquecedor elétrico respectivamente.

**Figura 19.** Pré-aquecedor dos gases



Fonte: Manual do fabricante - PID

**Figura 20.** Evaporador elétrico

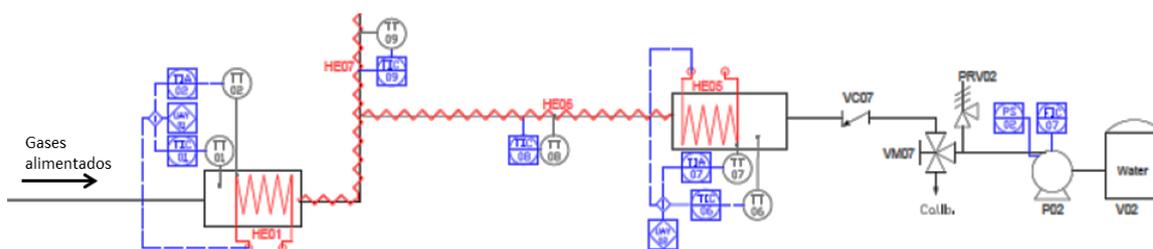


Fonte: Manual do fabricante - PID

Todas as tubulações entre o pré-aquecedor e o reator (HE06), e entre o evaporador e o reator (HE07) são aquecidas por traços elétricos de tal modo que, ao passar por elas, os fluidos atinjam e mantenham o *set point* desejado de temperatura.

A Figura 21 mostra o fluxograma dos sistemas de pré-aquecimento dos gases e dos líquidos até sua junção e a partir daí alimentarem o reator.

**Figura 21.** Fluxograma do sistema de pré-aquecimento dos fluidos



Fonte: Manual do fabricante - PID

#### 4.1.5 Reator de leito fluidizado

O reator é constituído essencialmente por dois elementos: a camisa de aquecimento e o reator de leito fluidizado, além de outras partes menores. A camisa de aquecimento é aquecida através de resistências elétricas e compensa as trocas de calor com o ambiente. As Figuras 22 e 23 mostram a camisa de aquecimento e o reator de leito fluidizado respectivamente.

**Figura 22.** Camisa de aquecimento



Fonte: Manual do fabricante - PID

**Figura 23.** Reator de leito fluidizado



Fonte: Manual do fabricante - PID

#### 4.1.5.1 Camisa térmica

A camisa de aquecimento é constituída por 3 zonas (HE10, HE12, HE14), que operam de forma independente, e elas estão distribuídas da seguinte maneira:

- Fundo do leito (HE10) - Aquecimento da região inicial do reator por onde os gases são alimentados antes de passar pelo distribuidor se estendendo até próximo à alimentação dos combustíveis e dos agentes de gaseificação;

- Meio do leito (HE12) - Região de aquecimento localizada no meio do reator, onde ocorrem elevadas taxas de reações dos processos de gaseificação;

- *Freeboard* (HE14) - Aquecimento localizado na região superior do equipamento.

Cada zona é constituída por fibras cerâmicas que alojam as resistências de aquecimento. Há um conjunto de termopares (tipo K) instalados no interior do reator em cada zona denominados respectivamente por TT10, TT12 e TT14, que servem para o controle da temperatura do processo. Também há termopares (tipo K) na parede do reator para controle de potência elétrica fornecida ao reator e segurança, de tal forma a não danificar a estrutura dos materiais de construção da camisa.

#### 4.1.5.2 Reator de Leito Fluidizado

O equipamento foi projetado para operar com temperatura de processo máxima de 900°C e pressões próximas às ambientes. O reator é tubular, e tem duas seções com diâmetros diferentes: o leito e o *freeboard*.

- **Leito:** É a região onde as reações ocorrem. O diâmetro interno da seção tubular é de 76,2 mm e nessa zona o equipamento geralmente é carregado com areia (material inerte) podendo também ser carregado com materiais adsorventes ou catalisadores, e a fluidização do material ocorre com os gases alimentados através de uma placa distribuidora porosa, instalada na base do reator.
- **Freeboard:** É localizado no topo do reator, região com maior diâmetro interno (128,2 mm), e serve para permitir o retorno de parte do material arremessado do leito.

O reator é instrumentado com um Transmissor de Pressão Diferencial (PDI05), que mede a queda de pressão estática no leito, e dois sensores de pressão (PT03 e PT06) que medem a pressão estática no fundo e no topo do reator, respectivamente. Ressalta-se que as pressões registradas são uma relação entre a pressão estática do ponto e a pressão ambiente. A segurança da operação do reator é garantida através de um válvula de alívio de pressão (PRV02) que despressuriza o sistema em caso da elevação de pressão acima de um determinado *set point*. Na Figura 24 são mostrados esses elementos de medição e controle instalados no equipamento.

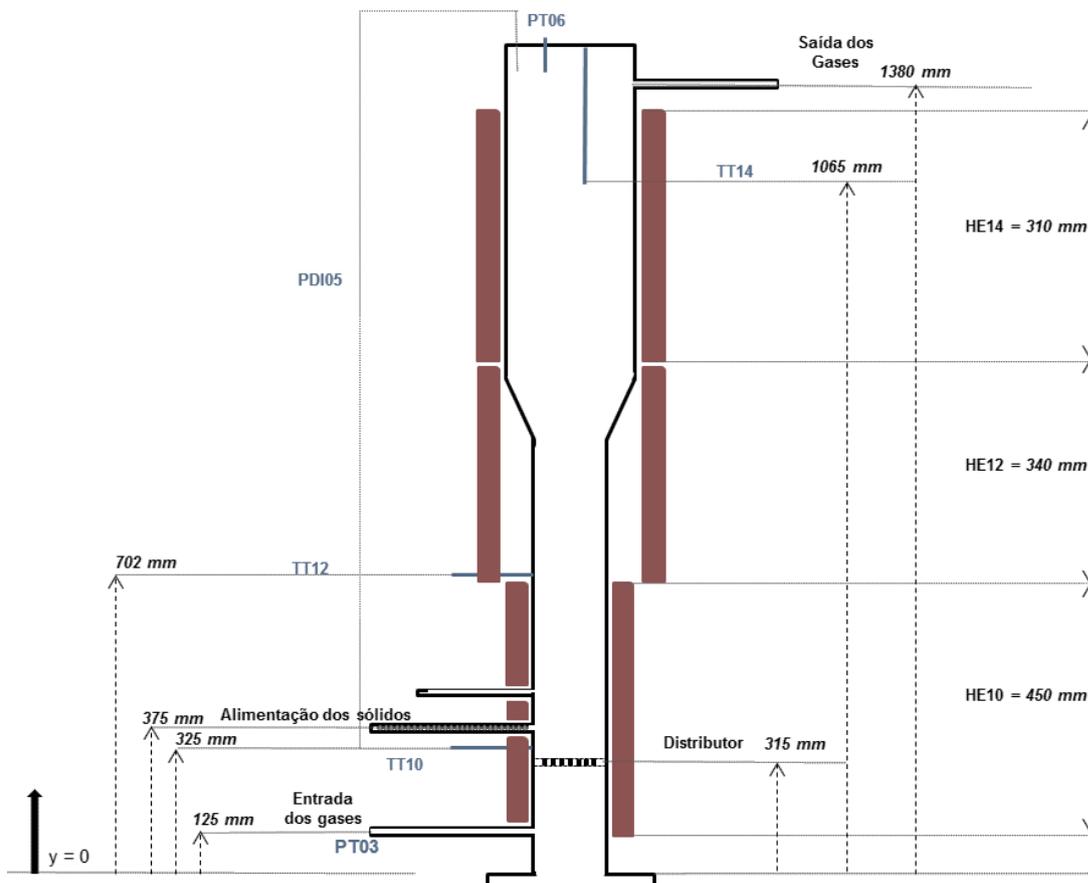
**Figura 24.** Transmissor de Pressão diferencial, sensores de pressão e válvula de alívio de pressão.



Fonte: Manual do fabricante - PID

A Figura 25 mostra um esquema do reator com a sua geometria, localização dos principais sensores e correntes de alimentação e saída.

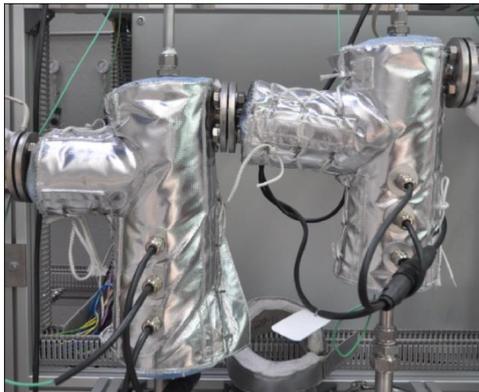
**Figura 25.** Esquema da distribuição geométrica do reator de leito fluidizado



Fonte: O autor.

#### 4.1.6 Sistema de limpeza de gases

A primeira etapa do processo de purificação do gás é constituída por dois ciclones conectados em série (CY01 e CY02), com diâmetros decrescentes. O gás quente que sai do reator passa pelos ciclones onde boa parte do material particulado é coletado pelo fundo e armazenado em vasos coletores (V04 e V05) para serem quantificados e analisados posteriormente. A Figura 26 mostra os ciclones revestidos por mantas aquecidas eletricamente, que evitam o resfriamento dos gases.

**Figura 26.** Ciclones em série

Fonte: Manual do fabricante - PID

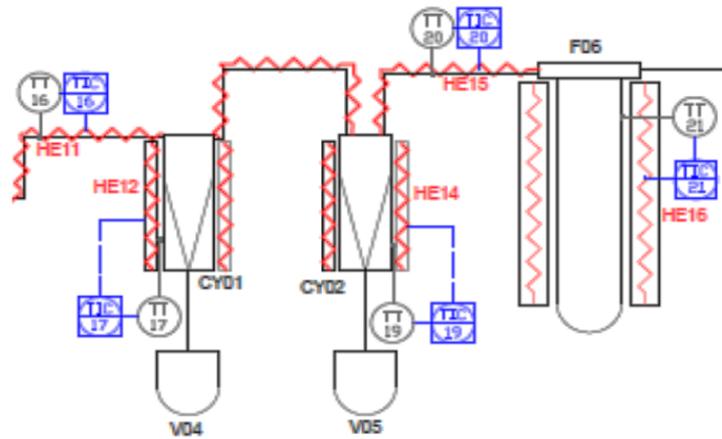
Em seguida o gás passa por filtro metálico aquecido (100 microns) para coletar partículas mais finas, em escala microscópica, que não conseguem ser retiradas do gás pelos ciclones. A Figura 27 mostra o filtro a quente revestido com manta elétrica. Tanto o filtro como os ciclones são aquecidos via resistência elétrica a cerca de 450-500°C para evitar a condensação de compostos indesejados como os alcatrões.

**Figura 27.** Filtro a quente

Fonte: Manual do fabricante - PID

A Figura 28 ilustra o fluxograma do sistema de limpeza do gás:

**Figura 28.** Fluxograma P&I do sistema de limpeza de gases

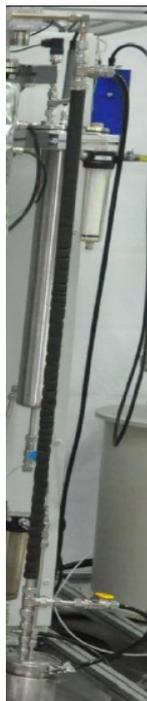


Fonte: Manual do fabricante - PID

#### 4.1.7 Sistema de resfriamento (condensação) e filtragem

O sistema de resfriamento é composto por um trocador de calor duplo tubo (Figura 29) que tem por finalidade esfriar o gás quente, já livre de material particulado, até uma temperatura onde ocorre a condensação dos alcatrões e do vapor d'água. A temperatura de saída do gás é controlada por uma válvula de controle que aciona a vazão de água de resfriamento de acordo com a temperatura de saída do gás (*on-off*).

**Figura 29.** Trocador de calor duplo tubo



Fonte: Manual do fabricante - PID

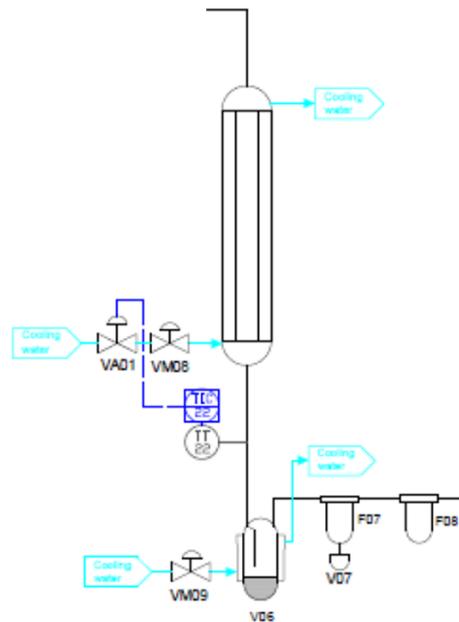
O alcatrão e o vapor d'água condensados são coletados em um vaso coletor (V06) localizado na base do trocador de calor. A fração líquida fica retida no vaso enquanto o gás é direcionado para um filtro metálico de 100 microns (F07), também conectado a um vaso coletor no fundo (V07), para reter gotas de alcatrão e água arrastadas pelo gás. Depois o gás passa por outra filtragem em um filtro metálico (F08) adicional para remover vapores nebulizados residuais presentes no gás. A Figura 30 mostra esses filtros instalados na planta e a Figura 31 na forma de fluxograma instrumental.

**Figura 30.** Filtros metálicos de separação de névoas



Fonte: Manual do fabricante - PID

**Figura 31.** Fluxograma da unidade de resfriamento e filtragem a frio



Fonte: Manual do fabricante - PID

#### 4.1.8 Precipitador Eletrostático

O gás filtrado passa por um precipitador eletrostático tubular (EP01) projetado para separar a névoa de óleos ainda remanescentes na corrente gasosa produzida no processo de resfriamento e que não são retida nos filtros metálicos. O eletrodo pode ser energizado até 30 KV para realizar a coleta dessas frações. Esse equipamento é mostrado na Figura 32.

**Figura 32.** Precipitador Eletrostático

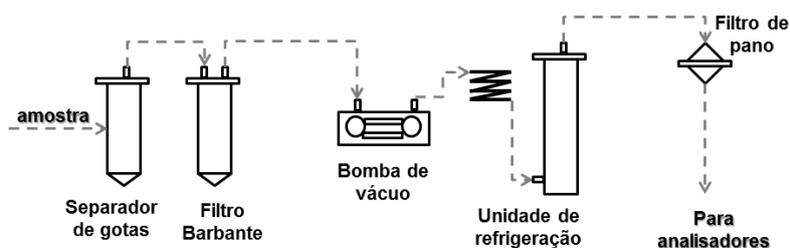


Fonte: Manual do fabricante - PID

#### 4.1.9 Análise de gás e coleta de dados

O gás passa por um sistema de limpeza adicional (com filtros e removedores de umidade) antes de entrar no analisador conforme Figura 33.

**Figura 33.** Sistema de limpeza de gases pré-analisadores



Fonte: O autor

Nesse sistema o gás que sai da planta de gaseificação é drenado por uma bomba de vácuo (a seco) e então passa por um sistema de separação de gotas e um filtro barbante que tira a umidade e névoas residuais nos gases. Em seguida, o gás passa por um sistema de refrigeração e condensação onde é resfriado até uma temperatura de 5°C tendo sua umidade condensada. Por fim o gás frio passa por um filtro plano e é enviado aos analisadores.

Esse sistema de condicionamento permite que a amostra de gases levada para o analisador chegue isento de umidade, vapores e partículas finas. Após passar por esse sistema o gás é levado para os analisadores (SICK) e os dados são registrados no sistema Yokogawa mostrados na Figura 34. Os gases monitorados por esse sistema são medidos *online* utilizando técnicas diferentes de medição para cada gás:

- O<sub>2</sub>: paramagnetismo;
- H<sub>2</sub>: condutividade térmica do gás;
- CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>: infravermelho.

**Figura 34.** Analisadores de gás e sistema de aquisição de dados



Fonte: O autor

Para os experimentos desse trabalho foram utilizados intervalos de tempos de 10 segundos.

#### 4.1.10 Estanqueidade do sistema

O sistema de gaseificação opera com pressões ligeiramente superiores às pressões ambientes e, além disso, o gás produzido possui teores elevados de H<sub>2</sub> e CO, gases perigosos tanto por risco de inflamabilidade como por serem nocivos à saúde, como é o caso monóxido de carbono.

Para segurança da operação, antes de todos os experimentos foram realizados o teste de estanqueidade do sistema. Um pulso de alimentação de N<sub>2</sub> a frio é injetado no sistema e assim, com o sistema fechado, a monitoração

das pressões era feita com a finalidade de observar a constância das pressões. Se as mesmas estiverem constantes ao intervalo de 10 minutos indica que a planta está sem vazamentos e o equipamento está adequado para o ensaio.

## 4.2 ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O material utilizado nesse trabalho foi um bagaço de cana existente no IPT cedido para a pesquisa. A areia também foi cedida pelo IPT.

### 4.2.1 Análise imediata e análise elementar

O bagaço de cana-de-açúcar teve sua composição analisada no laboratório de Combustíveis e Lubrificantes do IPT. Na análise imediata foram determinados seu teor de Carbono Fixo, Voláteis e Cinzas e na sua análise elementar seu teor de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Oxigênio, Enxofre. A Tabela 5 mostra as normas técnicas utilizadas em laboratório para as análises experimentais feitas.

**Tabela 5.** Técnicas utilizadas nas análises laboratoriais

<b>Análise</b>	<b>Norma técnica</b>
Determinação do teor de C, H e N	ASTM D5373-16 – Método A.
Determinação do teor de Oxigênio	ASTM D3176-15
Determinação do teor de Enxofre Total	ASTM D4239-17 – Método A
Determinação do teor de materiais voláteis	ASTM D1762-84(13).
Determinação do teor de Cinzas	ASTM E1755-01(15).
Determinação do teor de Carbono Fixo	ASTM D3172-13
Poder Calorífico Superior e Inferior	ASTM D5865-13

Fonte: o autor

O teor de umidade do pellet moído também foi determinado em estufa à 105°C e comparado com o valor medido determinado pela norma ASTM E1756-08 (15).

#### 4.2.2 Pré-tratamento físico do material

O sistema de alimentação de sólidos possui restrições em relação à sua granulometria sendo necessários diâmetros de partícula inferiores a 2,5 mm. Além disso, materiais fibrosos como biomassas possuem reologia complexa em sistemas de transporte de sólidos mecânicos como no caso em que o transporte é feito via roscas transportadoras e silo de geometria cônica.

Para adequar o material as condições de escoamento adequadas para o sistema ele foi submetido a uma etapa de peletização (adensamento) e em seguida moído em moinho de rolos (redução de tamanho) e peneiramento com separação das frações mais grossas (abertura de peneira de 2,3 mm). O fluxograma da Figura 35 ilustra as etapas de pré-tratamento do material.

**Figura 35.** Fluxograma do pré-tratamento físico do bagaço de cana-de-açúcar



Fonte: O autor

Após esse tratamento o material era submetido à testes de descarga no silo e alimentação via roscas transportadoras.

#### 4.2.3 Propriedades físicas do material

A densidade real e a densidade aparente de partícula foram determinadas no laboratório de Materiais de Construção Civil do IPT. A

densidade real foi determinada por picnometria de gás Hélio e a densidade aparente (inclui o volume de porosidade interna da partícula) por picnometria de pó segundo as normas ASTM D 2638-10 e ASTM D 8097-17, respectivamente.

A densidade de empilhamento (*bulk density*) foi determinada utilizando uma proveta volumétrica, funil e uma balança e foi calculada através da razão entre a massa de material registrada ( $m$ ) e volume medido na proveta ( $V_b$ ), conforme a Equação 3 (ZOTIN, 1985).

$$\rho_{bulk} = \frac{m}{V_b} \quad (3)$$

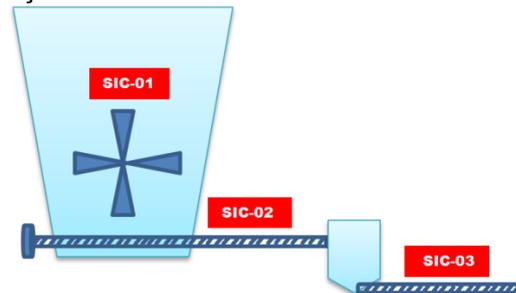
Sendo  $m$  a massa de material e  $V_b$  o volume ocupado por ele na proveta. Essa propriedade foi determinada para o bagaço de cana *in natura* e após passar pelo pré-tratamento físico.

O bagaço de cana tratado também foi caracterizado em termos de tamanho através do teste de distribuição de tamanho de partícula. Para isso foi seguida a norma europeia DIN EM 15149-2 para biocombustíveis sólidos. A norma recomenda o uso das peneiras com as aberturas de: 3,35; 2,80; 2,00; 1,40; 1,00; 0,6 e 0,25 mm. O tempo de peneiramento utilizado foi de 30min. Com os dados de análise granulométrica é feito um gráfico da função cumulativa do material com a finalidade de visualizar, graficamente, os dados de distribuição granulométrica

#### 4.2.4 Curva de Calibração

O material tratado foi submetido aos testes de descarga no sistema de alimentação. Esse sistema é constituído por três elementos principais conforme mostra a Figura 36.

**Figura 36.** Sistema de alimentação de sólidos



Fonte: O autor

Sendo as malhas de SIC 01, SIC 02 e SIC 03 as malhas que controlam a agitação mecânica do silo, a frequência de rotação da rosca de alimentação e da rosca de transporte respectivamente.

Quando o material apresenta boa capacidade de escoamento sua vazão de alimentação limita-se apenas a frequência de rotação da rosca SIC 02. Ambas as roscas parafusos do sistema de sistema de alimentação possuem abertura de passo igual a 2 cm.

Com esse sistema, uma curva de frequência de rotação por vazão mássica de bagaço é traçada de tal maneira a obter valores de vazão mássica na ordem de 1,0 kg/h, compatível com a escala da planta de gaseificação, uma vez que o equipamento foi projetado para operar com vazões mássicas de até 1,5 kg/h.

#### 4.2.5 Caracterização do material inerte (areia)

O material inerte utilizado no leito foi areia. Essa areia é produzida segundo a norma NBR – 7214 (Areia Normal Brasileira) cuja especificação granulométrica informa que mais de 95% (m/m) do material está entre 0,6 mm e 0,3 m. Quanto à composição química, areia possui teor de sílica maior que 95% m/m e umidade inferior a 0,2% m/m.

#### 4.2.6 Análise qualitativa do gás

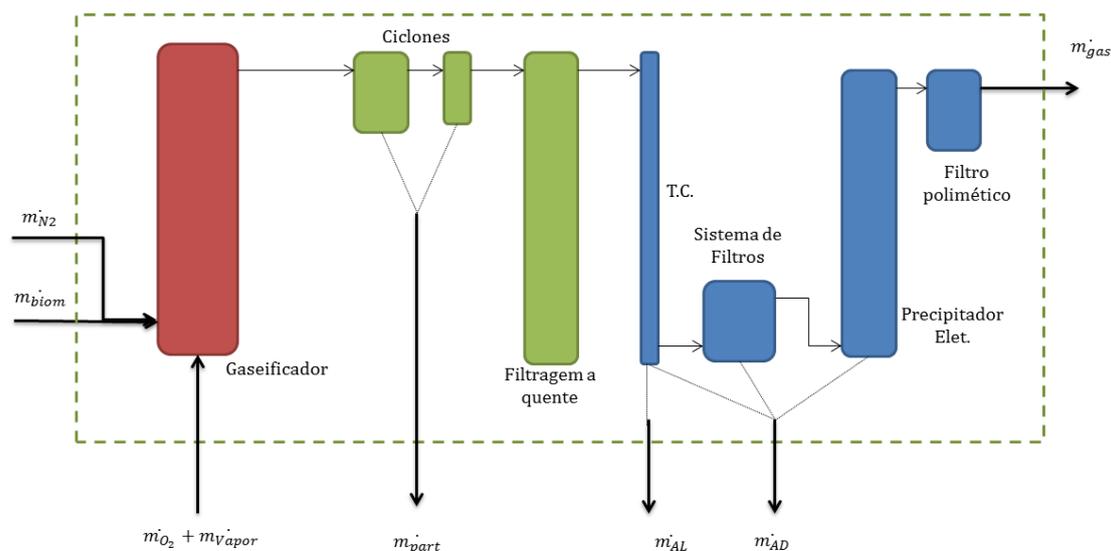
Em um dos experimentos centrais uma amostra de gás foi coletada em um *bag* metálico e enviada ao LAQ (Laboratório de Análises Químicas) do IPT

para a realização de análise qualitativa de compostos orgânicos por cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massa. Esse teste foi realizado com o objetivo de analisar a presença de hidrocarbonetos no gás de síntese. Para a realização do teste foi utilizado um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (CGMS-QP2010 Ultra) marca Shimadzu modelo GCMS-QP2010 Ultra.

#### 4.2.7 Balanços de massa e eficiências energéticas

Nos experimentos em que foram observadas qualidades positivas para o processo, foram efetuados balanços de massa global. Para isso foi considerado o volume de controle mostrado na Figura 37.

**Figura 37.** Volume de Controle para o Balanço de massa



Fonte: o autor

Para a realização dos balanços foram assumidas as seguintes hipóteses:

- Conservação de  $N_2$  – Todo nitrogênio gasoso alimentado permanece inerte no sistema;
- Os produtos de gaseificação são essencialmente os gases medidos *online* ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$ ) sendo a diferença o  $N_2$  alimentado, não

considerando, portanto, os hidrocarbonetos e orgânicos presentes no gás;

- As frações de material particulado coletado no filtro metálico a quente e no 2ª filtro metálico a frio não são consideradas nos cálculos devido à dificuldade operacional de se coletar e quantificar esses materiais;
- Não foi considerado o acúmulo de material não reagido no leito.

As vazões de material particulado e alcatrões foram obtidas a partir das massas coletadas divididas pelo tempo de operação contínuo, não levando em consideração o tempo de partida, tempo de desligamento e alguns períodos de interrupção da alimentação.

A partir da composição média do gás foram estimadas suas propriedades térmicas como Poder Calorífico (Superior - PCS e Inferior - PCI) e seu calor específico ( $C_p$ ), utilizando o software *Acomb* (Análise de Combustíveis Industriais - registro no INPI em 14.06.1995 sob nº 01127-1 em nome do IPT, de autoria de Clayton Dimas Ribeiro Fernandes - aplicativo desenvolvido pelo IPT para efetuar cálculos estequiométricos). Com essas propriedades foram estimadas as eficiências a quente e a frio do processo. A eficiência a quente ( $E_h$ ) é a razão entre toda energia que sai com o gás quente na saída do gaseificador e a energia alimentada pelo combustível. E a eficiência a frio ( $E_c$ ) a razão entre a energia do gás a frio e a energia alimentada pelo combustível. As Equações 4 e 5 mostram essas expressões:

$$E_h (\%) = \frac{m_{gas} \cdot (PCI_{gas} + C_{p_{gas}} \cdot (850 - TIC22)) (b.s.)}{m_{biom} \cdot PCI_{biom} (b.s.)} \quad (4)$$

$$E_c (\%) = \frac{m_{gas} \cdot PCI_{gas} (b.s.)}{m_{biom} \cdot PCI_{biom} (b.s.)} \quad (5)$$

#### 4.3 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Diferentes variáveis influenciam o processo de gaseificação de biomassa. Sendo assim, para otimização do processo, é necessário entender

quais dessas variáveis têm efeito realmente significativo e como as suas variações afetam o resultado final. Além disso, é necessário que seja definida a quantidade de experimentos a ser realizada. Uma ferramenta conveniente no auxílio destas questões é o planejamento de experimentos.

O planejamento de experimentos possibilita investigar o efeito dos fatores, em seus diferentes níveis, na variável resposta. Fatores são as variáveis preditoras (independentes). Níveis são os valores que podem ser assumidos pelos fatores, previamente estabelecidos pelo pesquisador. Já a variável resposta é a característica que se deseja avaliar, mensurar.

#### 4.3.1 Planejamento Composto Central Rotacional (PCCR)

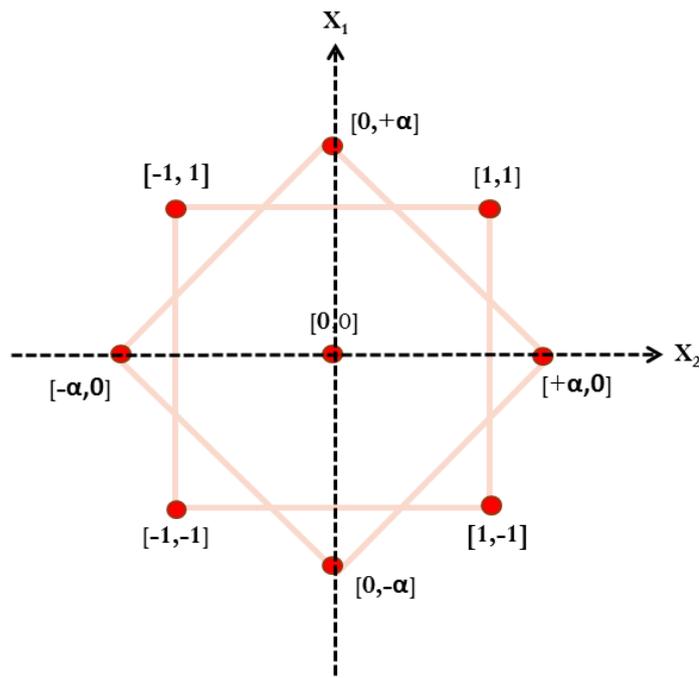
A técnica aplicada nesse trabalho é o Planejamento Composto Central que, dentre outras características, permite reduzir a quantidade de experimentos realizando alguns ensaios em condições estratégicas definidos entre níveis superiores, inferiores, central e axial.

Outros diversos autores, na engenharia de processos, aplicaram essa mesma técnica em estudos experimentais para analisar a influência de parâmetros seus processos. Entre eles, Morita (2009) estudou as emissões de NO<sub>x</sub> durante a combustão do carvão mineral brasileiro em reator de leito fluidizado rápido variando a relação molar de Ca/S e o excesso de ar. Mancilha e colaboradores (2014) aplicaram o DCCR no estudo da extração do ácido clavulânico do calde de fermentação utilizando acetato de etila como solvente de extração observando a influência da temperatura e do tempo de agitação na taxa de extração.

Dentre esses componentes produzidos durante a gaseificação, destaca-se o H<sub>2</sub> tanto para fins energéticos (possuir o maior poder calorífico) quanto para uso como gás de síntese, onde, em geral, é sempre requerido em maiores concentrações molares. Para estudar a produção de H<sub>2</sub> durante a gaseificação do bagaço, neste trabalho, foram escolhidos os fatores (variáveis) a razão de equivalência (ER) e a relação vapor/biomassa (S/B). A escolha desses fatores e os seus níveis foram baseados nos resultados da literatura e na capacidade operacional do equipamento utilizado na pesquisa.

O PCCR impõe que, para N fatores, sejam feitos  $2^N$  ensaios fatoriais distintos nos níveis superiores e inferiores,  $2N$  ensaios nos pontos axiais e no mínimo 3 repetições no ponto central para o cálculo de erro padrão e resíduos. A Figura 38 mostra como são distribuídos os experimentos dentro do PCCR com 2 fatores.

**Figura 38.** Distribuição dos pontos experimentais do PCCR



Fonte: O autor

Onde os símbolos 0, 1, -1, +  $\alpha$  e -  $\alpha$  indicam os valores codificados do planejamento sendo que o número 1 indica o nível superior e -1 o inferior dos fatores ( $x_1$  e  $x_2$ ). O valor de  $\alpha$  indica onde serão realizados os ensaios do ponto axial, calculado como segundo a Equação 6.

$$\pm\alpha = (2^N)^{1/4} \quad (6)$$

Como o número de variáveis é 2 neste caso, então  $\alpha = \pm 1,4142$ . Dessa forma, a Tabela 6 apresenta as variáveis estudadas (ER e S/B) com a definição de seus pontos centrais, níveis máximos e mínimos e seus pontos axiais.

**Tabela 6.** Valores utilizados no PCCR para as duas variáveis analisadas

Variáveis codificadas	Axial Inferior (-1,4142)	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (1)	Axial Superior (1,4142)
Razão de Equivalência [%]	21,3	23,0	27,0	31,0	32,7
Razão S/B [-]	0,630	0,68	0,8	0,92	0,970

Fonte: o autor

A definição da região de estudo das variáveis, ER e S/B, foi feita com base nos resultados presentes na revisão literária além de respeitar as restrições operacionais do equipamento.

Com os valores dos níveis definidos é possível preencher a matriz de experimentos apresentada na Tabela 7.

**Tabela 7.** Matriz do PCCR com definição dos ensaios

Partes	Ensaio	S/B	ER	S/B [-]	ER [%]
		Valores Codificados		Valores reais	
Ensaio distintos	1	-1	-1	0,68	23,0
	2	1	-1	0,92	23,0
	3	-1	1	0,68	31,0
	4	1	1	0,92	31,0
Pontos Axiais	5	-1,4142	0	0,630	27,0
	6	1,4142	0	0,970	27,0
	7	0	-1,4142	0,8	21,3
	8	0	1,4142	0,8	32,7
Pontos centrais	9	0	0	0,8	27,0
	10	0	0	0,8	27,0
	11	0	0	0,8	27,0

Fonte: o autor

Através dos experimentos feitos nestes pontos é possível estimar a formação de H<sub>2</sub> através da análise de variância dos fatores analisados: a razão de equivalência (ER, x<sub>1</sub>) e razão vapor/biomassa (S/B, x<sub>2</sub>). Com isso o PCCR permite obter um modelo empírico de segunda ordem relacionando a formação dos gases com esses fatores conforme a Equação 7.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + e \quad (7)$$

Sendo  $\beta_i$  os coeficientes do polinômio e  $e$  o resíduo do ajuste.

O intervalo de confiança selecionado foi de 90% e o valor  $p=0,1$ . Os dados obtidos foram tratados utilizando o *Software R* e aplicando a algoritmo *rsm*. (RUSSEL, 2009).

#### 4.4 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

As variáveis experimentais estudadas foram: a razão de equivalência (ER) e a relação vapor/biomassa (S/B). Os demais parâmetros do processo foram fixados em todos os testes. A Tabela 8 mostra os valores experimentais dos outros parâmetros de operação do equipamento que foram fixados.

**Tabela 8.** Parâmetros fixados nos experimentos

Vazão de bagaço	1,1 kg/h
Temperatura dos agentes de gaseificação (O <sub>2</sub> + Vapor)	200 °C
Temperatura do Reator	850°C
Vazão de N <sub>2</sub> no sistema de alimentação	3 NL/min
Massa de areia no reator	0,55 kg
Temperatura do sistema de limpeza de particulados	450°C

Fonte: o autor

Para observar o comportamento do processo de gaseificação em outras condições, foram realizados testes em condições específicas de processo como.

1° - Alteração da Temperatura: Processo à 750°C

2° - Alteração do Agente de Gaseificação: Substituindo a mistura O<sub>2</sub>+Vapor por ar atmosférico.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

O bagaço de cana utilizado teve sua composição elementar e imediata determinada em laboratório e o resultado da análise elementar é apresentada na Tabela 9.

**Tabela 9.** Análise elementar do bagaço de cana-de-açúcar

<b>Análise Elementar (base seca – b.s.)</b>	
Carbono [%]	46,1
Hidrogênio [%]	6,0
Nitrogênio [%]	0,4
Enxofre [%]	<0,1
Oxigênio [%]	41,6
Cinzas [%]	5,9

Fonte: O autor

A Tabela 10 apresenta os resultados da análise imediata e do poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar.

**Tabela 10.** Análise Imediata e Poder Calorífico do Bagaço de Cana-de-açúcar

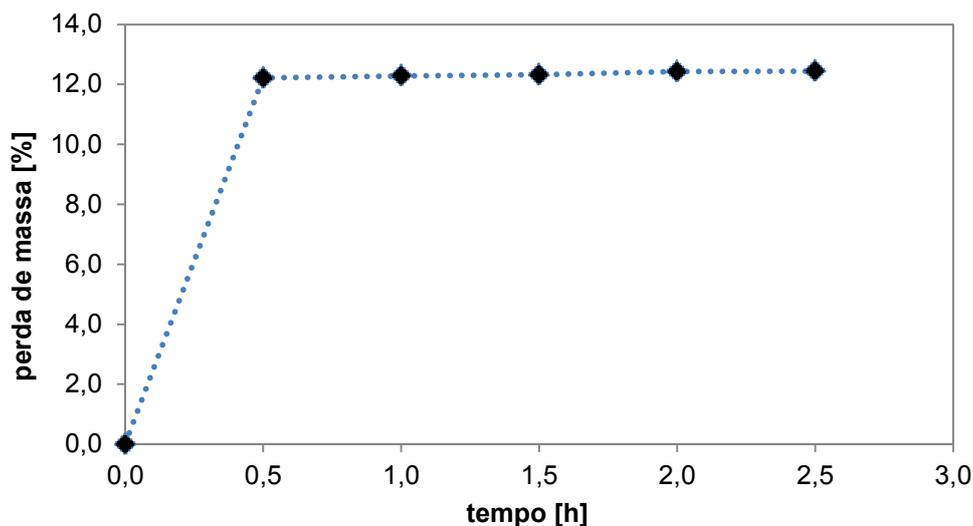
<b>Análise Imediata (b.s.)</b>	
Voláteis [%]	79,4
Carbono Fixo [%]	14,7
Cinzas [%]	5,9
<b>Poder calorífico (b.s.)</b>	
PCS [MJ/kg]	18,5
PCI [MJ/kg]	17,2

Fonte: O autor

A composição do bagaço de cana utilizado nesse trabalho é similar à matéria prima utilizada em outros trabalhos na literatura principalmente em termos de carbono. O teor de cinzas no bagaço de cana depende de como o material foi coletado no campo, podendo haver um arraste de areia e terra junto com o bagaço.

A umidade do sólido também foi determinada através da secagem do bagaço de cana em estufa a 105°C (Figura 39).

**Figura 39.** Secagem da amostra de bagaço de cana-de-açúcar utilizada nos ensaios



Fonte: O autor

Com os valores da curva de secagem, foi possível determinar a umidade do material, apresentando um valor de 12,44%. O valor de umidade obtido em laboratório conforme a norma (estufa à 105°C e toda amostra passante em peneira de 60 mesh) apresentou valor de 13,00%. A biomassa foi estocada em ambiente fechado para evitar variações desse valor ao longo dos experimentos.

Após o pré-tratamento físico do material, envolvendo sua peletização e moagem, sua densidade de empilhamento foi mensurada novamente. O aspecto visual do material formado é apresentado na Figura 40. E as medidas de densidade de empilhamento na Tabela 11.

**Figura 40.** Pilha de bagaço de cana-de-açúcar após o pré-tratamento envolvendo peletização e moagem



Fonte: o autor

**Tabela 11.** Densidade de empilhamento do bagaço tratado

<b>Estado do bagaço</b>	<b><i>In natura</i></b>	<b>Tratado</b>
<b><math>\rho_{\text{bulk}}</math> [kg/m<sup>3</sup>]</b>	124,0	335,0
	128,5	359,3
	123,7	353,5
	120,5	357,6
	119,1	340,7
<b>Média</b>	123,2 ± 3,6	349,22 ± 10,22

Fonte: o autor

Portanto, o pré-tratamento ao qual o material foi submetido ocasionou aumento na densidade de empilhamento do material, além da alteração da morfologia do material.

Os valores de densidade aparente e densidade real de partícula são apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12.** Densidade aparente e real do bagaço de cana (pré-tratado)

<b>Densidade aparente [kg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>Desvio padrão</b>
891,6	1,6
<b>Densidade real [kg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>Desvio padrão</b>
1511,0	3,4

Fonte: O autor

A diferença entre a densidade aparente e a densidade real da partícula é um indicativo da porosidade do material. O bagaço de cana caracterizado, após a peletização e moagem, apresenta uma densidade real quase duas vezes superior à sua densidade aparente indicando assim um volume de poros grande dentro da partícula e, portanto, reatividade privilegiada.

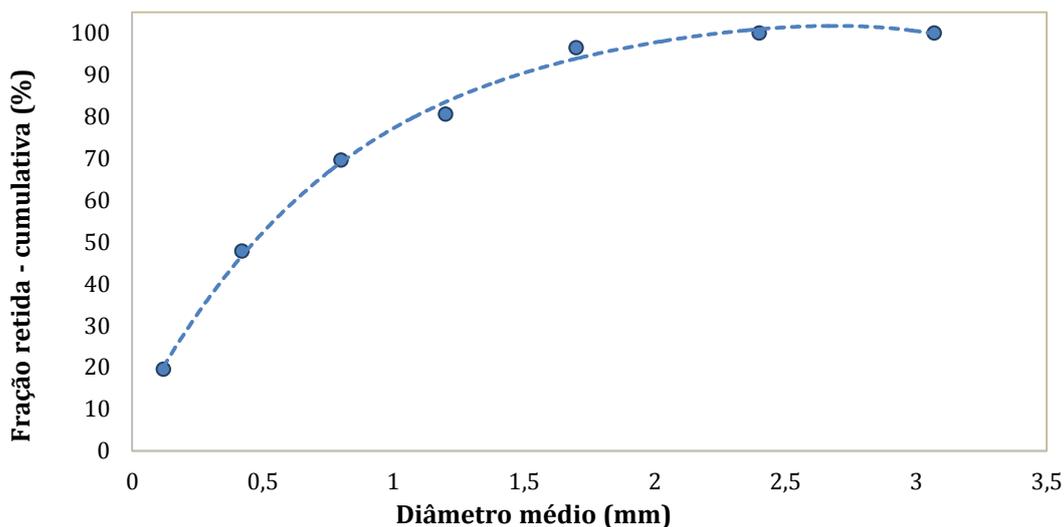
Por fim, a determinação da distribuição de tamanho de partícula foi determinada e os valores apresentados na Tabela 13. E com os dados presentes na tabela foi traçada a curva cumulativa da massa do material presente na Figura 41.

Os dados de análise granulométrica mostram que 50% da biomassa possui diâmetro inferior a 0,47 mm e que, conforme a Tabela 13, a maior porcentagem mássica das partículas apresenta diâmetros médios de 0,42 e 0,80 mm respectivamente.

**Tabela 13.** Análise granulométrica do bagaço de cana tratado

Abertura	D <sub>p</sub> médio (mm)	% retida	% acumulada
3,35 mm	3,35	0,0	0,0
2,80 mm	3,07	0,0	0,0
2,00 mm	2,40	3,5	3,5
1,40 mm	1,70	15,9	19,4
1,00 mm	1,20	11,0	30,4
600 µm	0,80	21,8	52,2
250 µm	0,42	28,3	80,5
< 250 µm	0,12	19,5	100,0

Fonte: o autor

**Figura 41.** Função cumulativa das partículas de bagaço de cana-de-açúcar após o pré-tratamento envolvendo peletização e moagem

### 5.1.1 Determinação do fator estequiométrico de O<sub>2</sub>

Com os valores de análise elementar foram calculados o fator de O<sub>2</sub>, ou seja, a quantidade do O<sub>2</sub> para a combustão estequiométrica do bagaço de cana. O Fator estequiométrico de O<sub>2</sub> obtido foi de 1,297 kg O<sub>2</sub>/kg bagaço seco. Com o fator estequiométrico, a vazão de biomassa e as relações de ER e S/B definidas do planejamento de experimentos, as vazões de alimentação dos ensaios foram determinadas e são apresentadas na Tabela 14.

**Tabela 14.** Vazões de agentes gaseificantes utilizadas nos experimentos

Experimento	Bagaço [kg/h]	S/B	ER	$m_{\text{vapor}}$ [kg/h]	$m_{\text{O}_2}$ [kg/h]	$m_{\text{AG}}$ [kg/h]	Q [m <sup>3</sup> /h] (850°C, 1 bar)
1	1,1	0,680	0,230	0,748	0,287	1,035	4,657
2		0,920	0,230	1,012	0,287	1,299	6,008
3		0,680	0,310	0,748	0,387	1,135	4,944
4		0,920	0,310	1,012	0,387	1,399	6,296
5		0,630	0,270	0,693	0,337	1,031	4,521
6		0,970	0,270	1,067	0,337	1,404	6,432
7		0,800	0,213	0,880	0,267	1,147	5,273
8		0,800	0,327	0,880	0,408	1,288	5,680
9		0,800	0,270	0,880	0,337	1,217	5,476
10		0,800	0,270	0,880	0,337	1,217	5,476
11		0,800	0,270	0,880	0,337	1,217	5,476

Fonte: O autor

Ressalta-se que, em todos os casos, foi utilizada uma vazão fixa de N<sub>2</sub> de 0,225 kg/h no sistema de alimentação para garantir a segurança do processo e prevenir algum refluxo de gases para o sistema de alimentação. Para ter como referência a diluição do O<sub>2</sub> contido no ar atmosférico (23 % m/m), as concentrações de O<sub>2</sub> diluídas no N<sub>2</sub> adicionado nesses ensaios ficam no intervalo de 54,2% - 64,4% m/m.

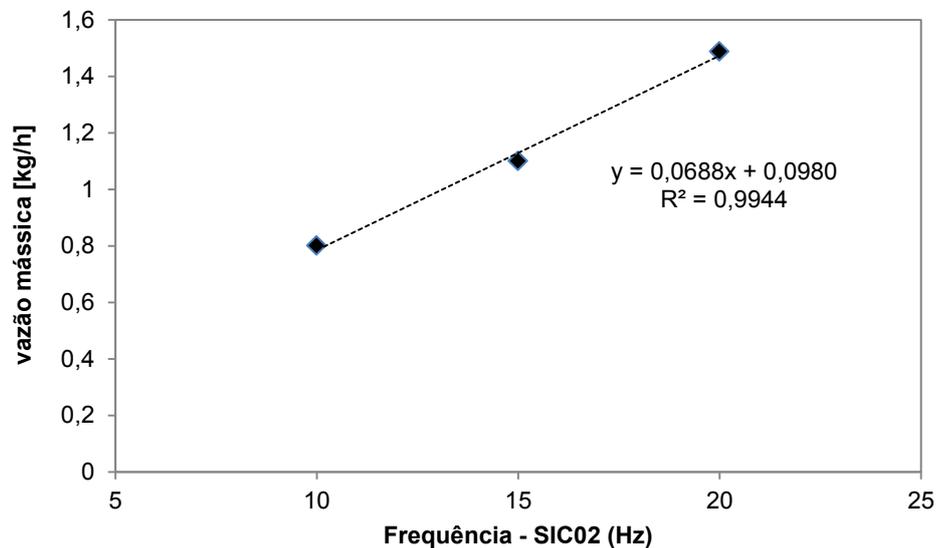
Com o cálculo das vazões dos agentes de gaseificação, é notado que a vazão total de gás alimentado na base do leito ( $m_{\text{AG}}$ ) varia de acordo com as relações estequiométricas e vapor estipuladas. Essa variação reflete em alterações fluidodinâmicas no leito como a perda de carga e altura de leito dinâmica visto que a velocidade do gás dentro do leito varia ao longo dos experimentos.

### 5.1.2 Curvas de calibração

Com o material tratado foi construída uma curva de descarga do material em função da rotação da rosca de alimentação do sistema. A agitação do silo foi mantida em um valor máximo de 50 Hz para evitar a estagnação interna do material e a formação de arcos sobre a rosca de alimentação, e rosca de transporte (SIC03) também foi mantida em uma rotação elevada (50Hz) para evitar um possível refluxo mecânico de sólidos ao sistema e entupimento na

ponta da descarga no reator. A curva de calibração de alimentação é mostrada na Figura 42.

**Figura 42.** Curva de Calibração de alimentação do bagaço de cana de açúcar ao reator de leito fluidizado



Fonte: O autor

A partir dos dados de calibração obtidos, optou-se por operar com vazão mássica de 1,1 kg/h de bagaço, a fim de se obter vazões de gás que proporcionasse condições de fluidização adequadas e evitar um enchimento rápido do coletor de condensado.

## 5.2 ANÁLISE DO TEOR DE HIDROGÊNIO

### 5.2.1 Matriz de resultados e modelo matemático

Com a realização dos experimentos a matriz do planejamento foi preenchida apresentando os valores das concentrações de H<sub>2</sub>. A matriz preenchida é apresentada na Tabela 15.

**Tabela 15.** Matriz do planejamento experimental (PCCR) preenchida

Partes	Ensaio	Valores Codificados		Valores reais		Respostas
		S/B	ER	S/B	ER	[% vol -b.s.] H <sub>2</sub>
<b>Ensaio distintos</b>	1	-1	-1	0,680	0,230	14,15
	2	1	-1	0,920	0,230	16,97
	3	-1	1	0,680	0,310	12,97
	4	1	1	0,920	0,310	14,39
<b>Pontos Axiais</b>	5	-1,4142	0	0,630	0,270	12,16
	6	1,4142	0	0,970	0,270	13,46
	7	0	-1,4142	0,800	0,213	14,99
	8	0	1,4142	0,800	0,327	12,55
<b>Pontos centrais</b>	9	0	0	0,800	0,270	13,84
	10	0	0	0,800	0,270	13,34
	11	0	0	0,800	0,270	13,64

Fonte: O autor

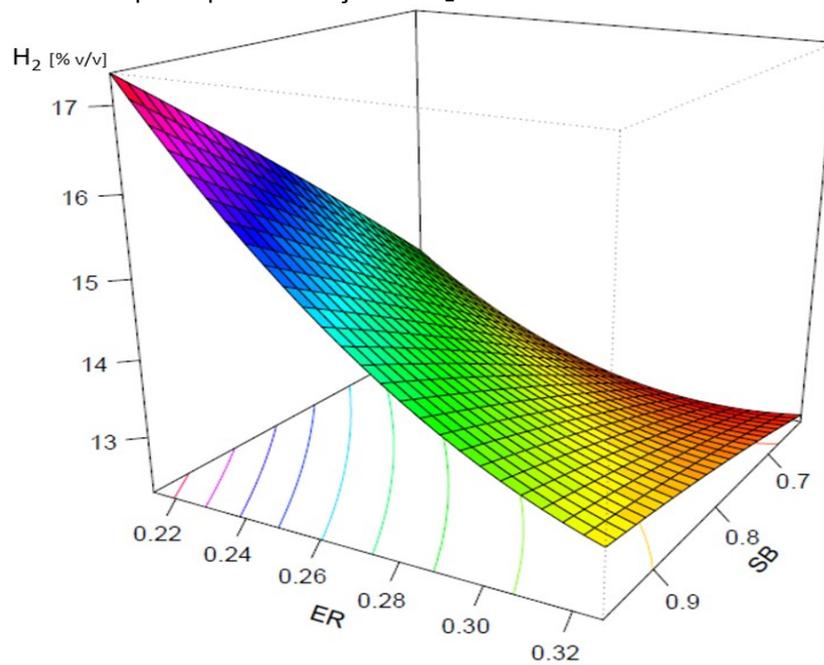
O modelo matemático obtido é apresentado pela Equação 8 que representam o ajuste de segunda ordem para a concentração de H<sub>2</sub>.

$$[H_2] = -69,85 \cdot ER + 29,3 \cdot SB - 72,9 \cdot ER \cdot SB + 190,9 \cdot ER^2 - 2,05 \cdot SB^2 + 12,2 \quad (8)$$

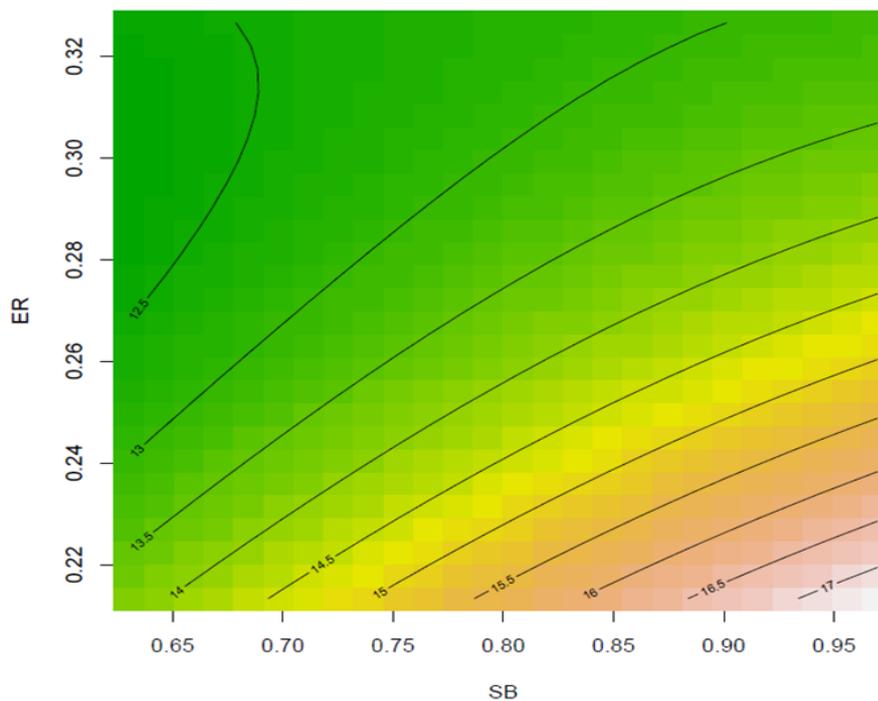
O coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) obtido foi de 0,73.

### 5.2.2 Superfícies de resposta - características do modelo

As superfícies de resposta e as curvas de contorno são apresentadas nas Figuras 43 e 44. Elas representam o delineamento do modelo matemático obtido.

**Figura 43.** Superfície de Resposta para formação de  $H_2$ 

Fonte: O autor

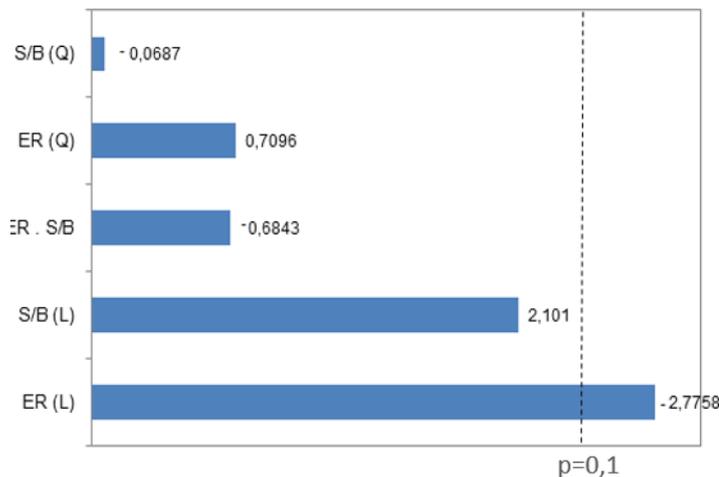
**Figura 44.** Curva de contorno para a formação de  $H_2$ 

Fonte: O autor

O diagrama de Pareto (Figuras 45) permite observar o efeito padronizado de cada variável estudada na formação de hidrogênio e visualizar

qual das variáveis no modelo proposto tem impacto mais significativo na produção desse componente

**Figura 45.** Diagrama de Paretos dos efeitos padronizados para a formação de H<sub>2</sub>



Fonte: O autor

A partir do diagrama de paretos, verifica-se que o termo realmente significativo para a produção de H<sub>2</sub> é o termo ER (L).

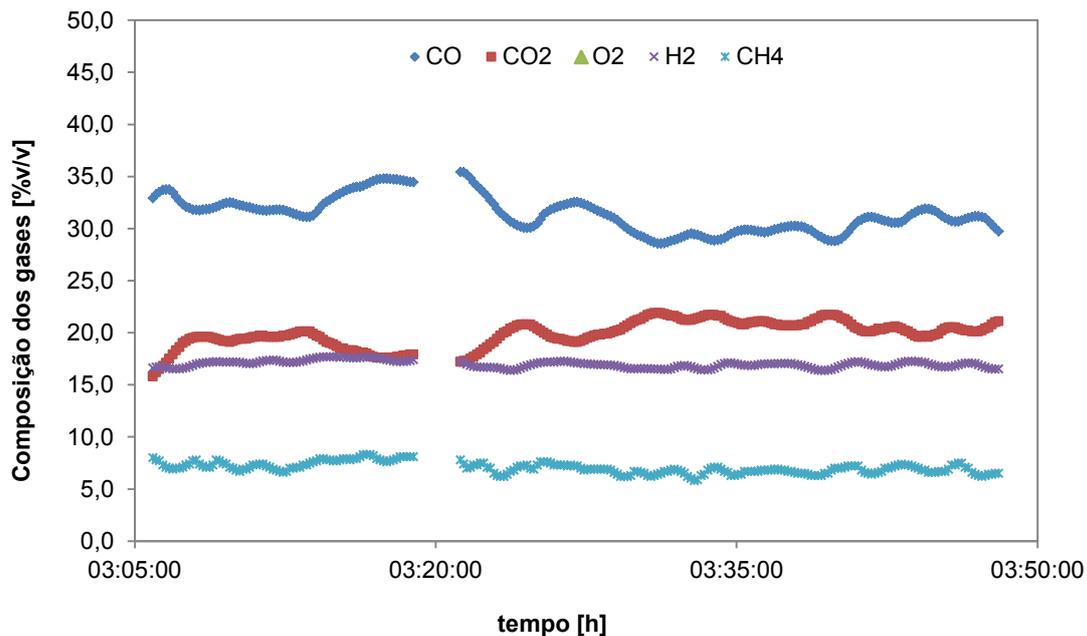
A análise dessas curvas permite visualizar o efeito combinados das variáveis. Para a formação de H<sub>2</sub>, verifica-se uma tendência crescente na região menos oxidativa e que, o máximo local da formação de H<sub>2</sub> tende ao vértice da região estudada que é S/B=0,97 e ER=21,3%. A região de máximo H<sub>2</sub>, representada pelo experimento 2 com ER=0,23 e S/B=0,92, aponta condições otimizadas próximas às obtidas por Sharma e Sheth (2016) que observaram um ótimo de H<sub>2</sub> na gaseificação de biomassa com S/B=0,8 e ER=0,168. A proximidade entre esses resultados é considerada grande visto as divergências experimentais dos trabalhos. Sharma e Sheth utilizam outra biomassa com teores de umidade menores, ar como agente oxidante e reator *downdraft*.

Lv *et al.* (2007) também observaram que a relação ER pode afetar os teores e rendimentos de hidrogênio. Durante a gaseificação da madeira de pinho em reator *downdraft* com S/B=0,62, utilizando um ER = 0,22 até 0,33 foram obtidas teores de H<sub>2</sub> de 26,42 % até 29,20%vol (base seca, isenta de inerte) apresentando um ponto de máximo com ER=0,25 e H<sub>2</sub> = 31,61 %

Meng *et al.* (2011) realizaram um estudo em que foram efetuados testes de gaseificação de biomassa em um reator de leito fluidizado circulante em escala piloto (100 kWth) utilizando O<sub>2</sub> e vapor como agentes de gaseificação. Operando com pellets de madeira à ER=0,35, 815 °C e S/B = 0,97 foi obtido teor de hidrogênio de, aproximadamente, 23% vol (base seca, sem N<sub>2</sub>). Posteriormente ao operar com mesmo ER e S/B=1,25 houve uma elevação no teor de H<sub>2</sub> para 25% vol, porém houve ligeira queda de temperatura no sistema para 810°C. Ao gaseificar madeira de salgueiro com ER=0,34, a 810 °C e S/B=0,9 atingiu teores da ordem de 27% vol (base seca, sem N<sub>2</sub>) concluindo que, em seu trabalho, que elevadas temperaturas e altas relações S/B favorecem a produção de H<sub>2</sub>. Assim como os dados obtidos nas Figuras 42 e 43 indicam.

### 5.2.3 Região de máxima concentração de H<sub>2</sub>

A região de processo onde foi identificada as maiores concentrações de H<sub>2</sub> é com baixos valores ER e elevadas razões S/B. A condição experimental explorada nessa região (experimento 2) foi obtida com ER=0,23 e S/B=0,92. A composição dos gases registrada em regime permanente desse experimento é mostrada na Figura 46 e a composição média dos gases na Tabela 16.

**Figura 46.** Composição dos gases no experimento 2 (ER=0,23 e S/B=0,92)

Fonte: O autor

**Tabela 16.** Composição média do Gás no experimento 2

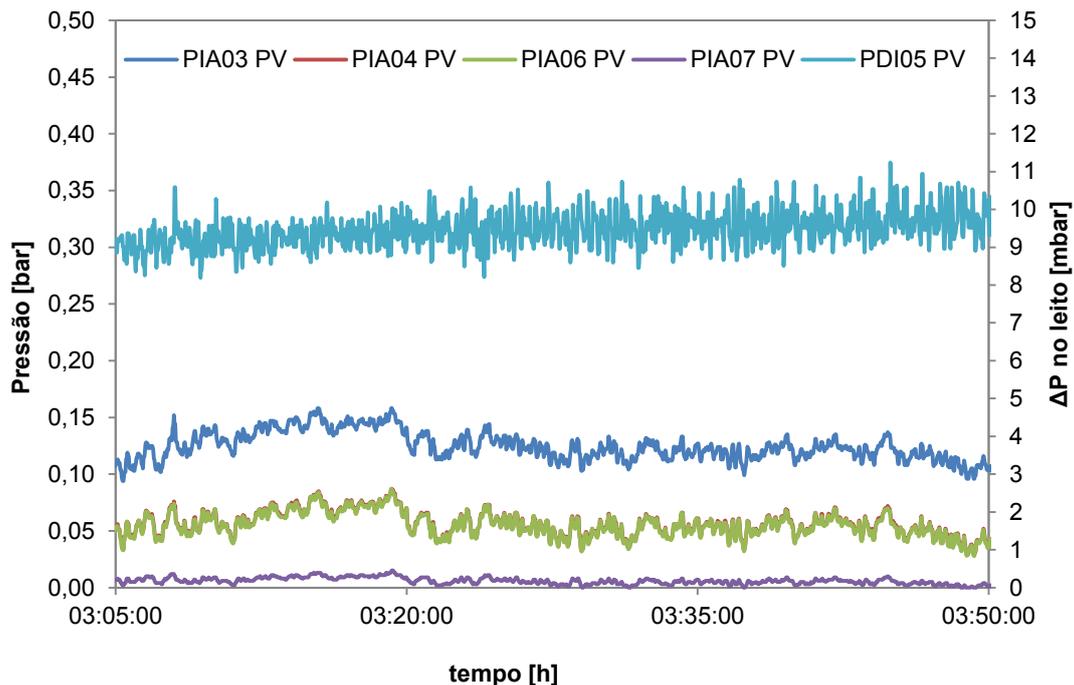
Componente	Teor médio [%v/v]
H <sub>2</sub>	16,97 ± 0,33
CO	31,34 ± 1,67
CO <sub>2</sub>	19,89 ± 1,25
CH <sub>4</sub>	7,02 ± 0,52
O <sub>2</sub>	0,20 ± 0,01

Fonte: O autor

A região de máximo H<sub>2</sub>, representada pelo experimento 2 com ER=0,23 e S/B=0,92, aponta condições otimizadas próximas às obtidas por Sharma e Sheth (2016) que observaram um ótimo de H<sub>2</sub> na gaseificação de biomassa com S/B=0,8 e ER=0,168. A proximidade entre esses resultados é considerada grande visto as divergências experimentais dos trabalhos. Sharma e Sheth utilizam outra biomassa com teores de umidade menores, ar como agente oxidante e reator *downdraft*.

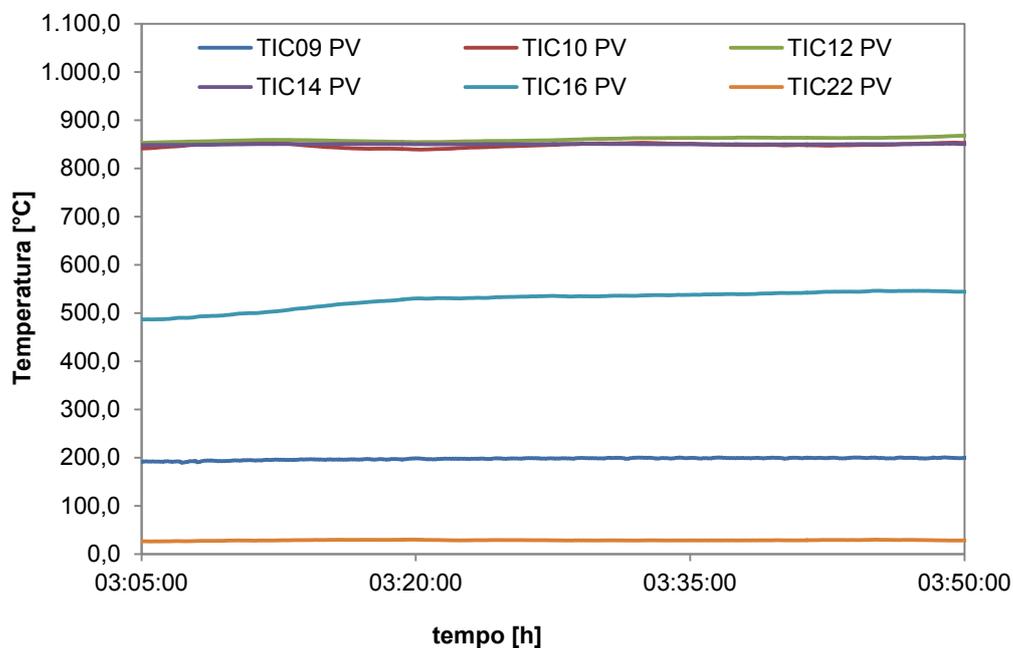
O perfil de pressões do equipamento é apresentado na Figura 47, enquanto as temperaturas do processo na Figura 48.

**Figura 47.** Perfil de Pressões no experimento 2 (ER=0,23 e S/B=0,92)



Fonte: O autor

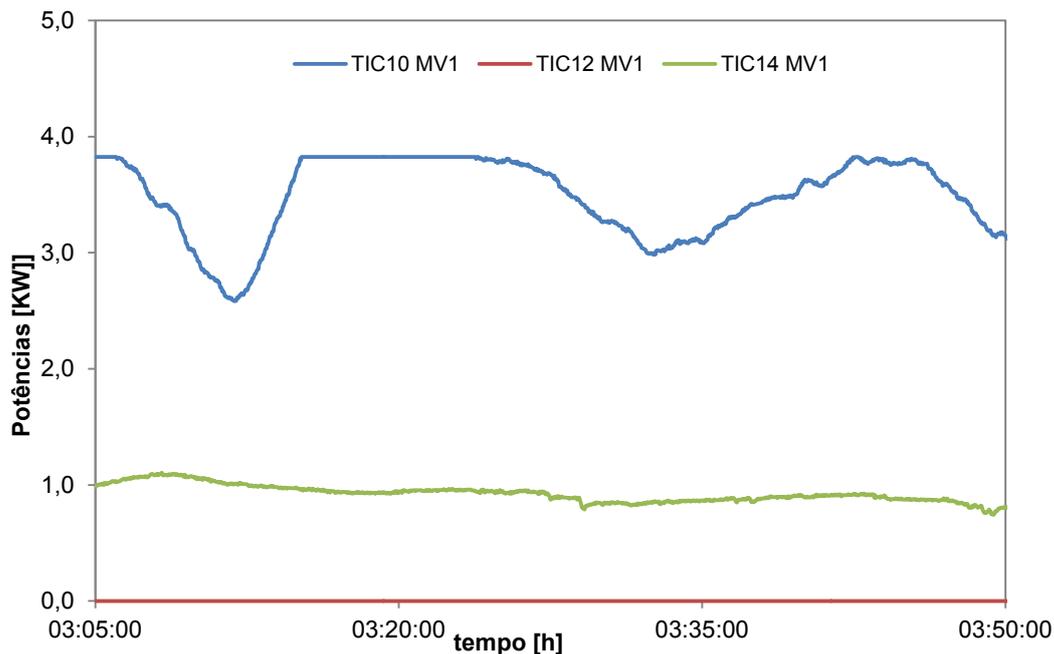
**Figura 48.** Perfil de temperaturas no experimento 2 (ER=0,23 e S/B=0,92)



Fonte: O autor

Além das temperaturas absolutas as variáveis manipuladas do controle de temperatura do processo, que são as potências liberadas pelas camisas de aquecimento, também são registradas ao longo da operação e são apresentadas na Figura 49.

**Figura 49.** Potências injetadas no sistema no experimento 2 (ER=0,23 e S/B=0,92)



Fonte: O autor

Essas potências são os valores registrados pelo sistema e que indicam a quantidade de energia dissipada pelas resistências. Contudo, esse valor não indica precisamente o calor que entra no sistema, uma vez que há perdas de calor pelas paredes e regiões do equipamento sem isolamento ideal.

As médias dessas variáveis em regime permanente durante a operação são apresentadas na Tabela 17.

**Tabela 17.** Valores médios dos parâmetros do processo - experimento 2

<b>Potências [kW]</b>		<b>Desvio padrão</b>
P. TIC10	3,49	0,34
P. TIC 12	0,00	0,00
P. TIC 14	0,93	0,07
<b>Temperaturas [°C]</b>		<b>Desvio Padrão</b>
TIC16	527,51	16,63
TIC 22	28,44	0,77
<b>Pressões [bar] e perda de Carga [mbar]</b>		<b>Desvio Padrão</b>
PDI05	9,47	0,46
PIA03	0,12	0,01
PIA04	0,06	0,01
PIA06	0,06	0,01
PIA07	0,01	0,01

Fonte: o autor

A elevada potência injetada na base é consequência da diferença entre a temperatura com que a mistura  $O_2$  e vapor é alimentada no processo ( $200^\circ C$ ) e a temperatura de operação do reator ( $850^\circ C$ ) e da adição de  $N_2$  (inerte) em temperatura ambiente pelo sistema de alimentação. Portanto, essa potência na base é, em boa parte, demandada para aquecer esses gases até a temperatura do sistema. Na região do leito onde o bagaço é alimentado, nota-se que o sistema não fornece nenhum calor adicional, indicando que a operação tende a tornar-se autotérmica.

Na região do *freeboard* uma potência total de 0,93 kW é liberada, mostrando que essa região tenderia a reduzir sua temperatura se não fosse pelo sistema de controle. Parte desse calor é utilizado pelas reações gás-gás que ocorrem nessa região. A grande quantidade de vapor utilizada nessa condição do processo aliada à alta temperatura mantida no *Freeboard* pode ter gerado uma elevação das taxas de reação *Water-Gas Shift* nessa região transformando parte do CO em  $H_2$  e  $CO_2$ . Além disso, reações de reforma a vapor poderiam ser favorecidas nessa condição do reator devido ao excesso de vapor.

### 5.3 COMPOSIÇÃO DO GÁS E CARACTERIZAÇÕES DO PROCESSO

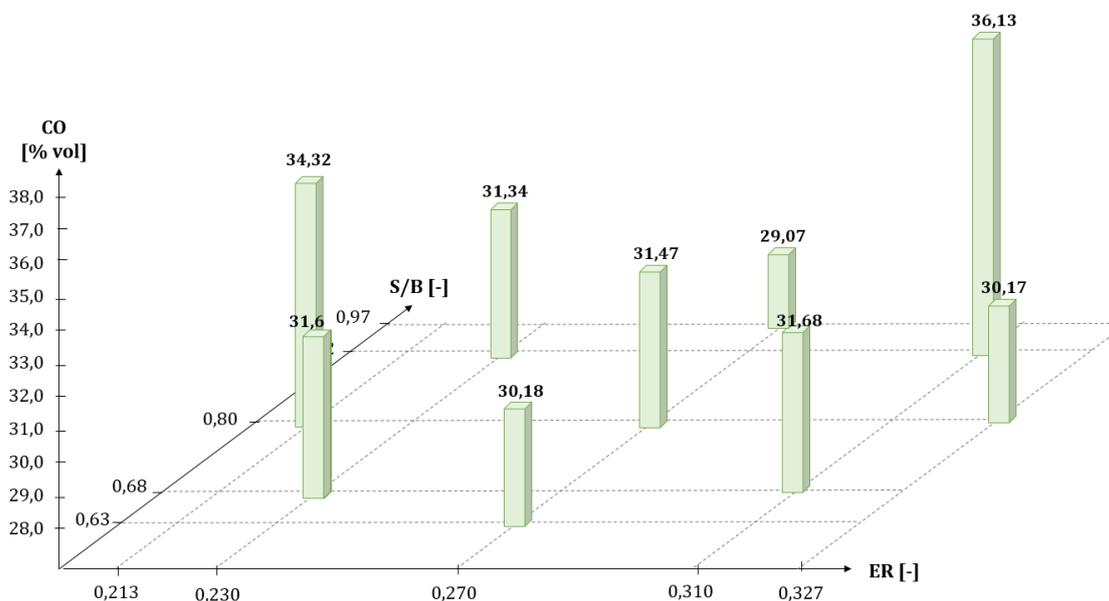
#### 5.3.1 Composição de outros gases: CO, $CO_2$ e $CH_4$

Os demais gases monitorados *online* no processo (CO,  $CO_2$  e  $CH_4$ ); representam, juntamente com o  $H_2$ , os componentes mais abundantes formados durante a gaseificação. A Tabela 18 mostra as composições médias obtidas em todos os ensaios.

**Tabela 18.** Composições médias de CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> observadas ao longo dos experimentos.

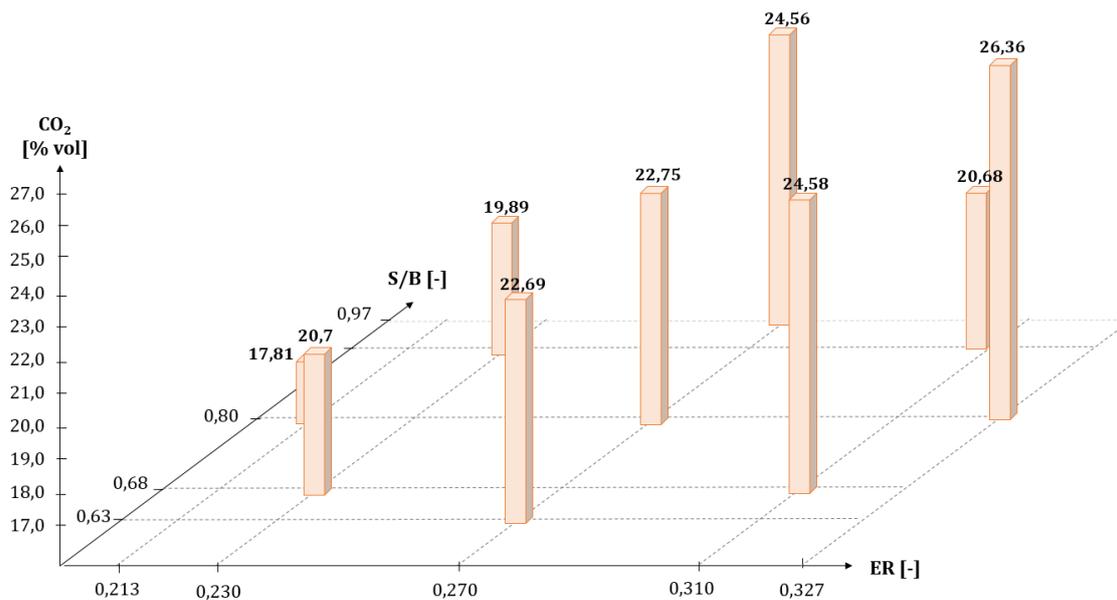
Experimento	SB	ER	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
1	0,68	0,23	31,6 ± 1,69	7,08 ± 0,43	20,7 ± 1,2
2	0,92	0,23	31,34 ± 1,68	7,02 ± 0,52	19,89 ± 1,25
3	0,68	0,31	31,68 ± 2,94	6,54 ± 0,68	24,58 ± 2,48
4	0,92	0,31	36,13 ± 1,2	7,52 ± 0,31	20,68 ± 0,98
5	0,63	0,27	30,18 ± 1,8	5,59 ± 0,52	22,69 ± 2,12
6	0,97	0,27	29,07 ± 2,15	6,23 ± 0,54	24,56 ± 1,64
7	0,8	0,213	34,32 ± 1,53	7,35 ± 0,43	17,81 ± 0,98
8	0,8	0,327	30,17 ± 2,69	6,20 ± 0,60	26,36 ± 2,55
9	0,8	0,27	29,98 ± 1,14	6,26 ± 0,27	23,98 ± 0,86
10	0,8	0,27	32,59 ± 2,51	6,53 ± 0,59	21,95 ± 1,96
11	0,8	0,27	31,85 ± 2,63	6,59 ± 0,63	22,34 ± 2,01

Para ilustrar a variação da concentração desses componentes nas diferentes condições de ER e S/B, a Figura 50, 51 e 52 mostra graficamente a concentração desses componentes em função das variáveis estudadas.

**Figura 50.** Composição de CO obtidas em diferentes valores ER e S/B

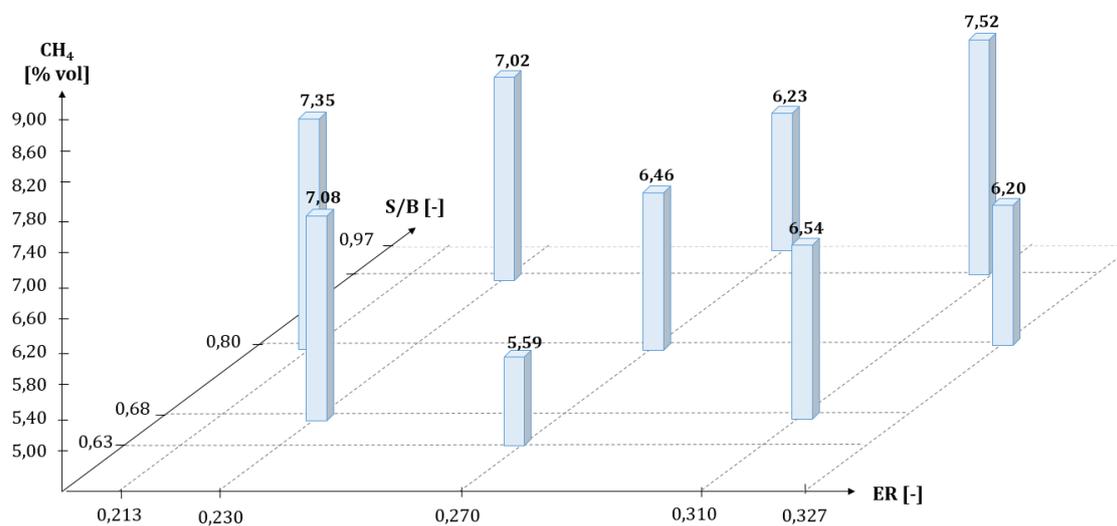
Fonte: O autor

**Figura 51.** Composição de CO<sub>2</sub> obtidas em diferentes valores ER e S/B



Fonte: O autor

**Figura 52.** Composição de CH<sub>4</sub> obtidas em diferentes valores ER e S/B



Fonte: O autor

Os dados de concentração CO, juntamente com os dados de H<sub>2</sub>, indicam que a presença de vapor na gaseificação do bagaço pode impactar, ainda que ligeiramente, os teores de H<sub>2</sub> e CO de forma contrária,

principalmente pelos deslocamentos causados no equilíbrio da reação *Water-Gas Shift*. Esta análise também foi feita por Parthasarathy e Narayanan (2014), contudo os autores concluíram que esse efeito inverso nos rendimentos de H<sub>2</sub> e CO só ocorriam quando a relação S/B era maior que 1, onde o excesso de vapor favorecia maiores rendimentos em H<sub>2</sub> e menores de CO.

O maior teor de CO obtido foi de 36,16% vol com ER = 31% e S/B = 0,92. A maior quantidade de O<sub>2</sub> alimentado nesse caso favorece as reações oxidativas do processo como as reações de combustão total e parcial do carbono. Essas reações, por serem exotérmicas, elevam a temperatura do sistema e por isso o gás sai do sistema em uma temperatura maior (TIC16 = 544,16 °C) do que no caso onde a maior concentração de H<sub>2</sub> é obtida. (TIC16=527,51). A composição do gás sofre influência mais significativa das reações de combustão nessas condições. A combustão parcial do carbono gera mais CO e a combustão total mais CO<sub>2</sub>. Quanto maior a taxa de produção de CO<sub>2</sub> em temperaturas elevadas, mais veloz é a reação de Boudouard que, favorecida nessas condições, consome o CO<sub>2</sub> e C<sub>(s)</sub> para produzir CO.

A condição experimental onde o maior CO foi obtido, com valores de ER em torno de 31% fica próximo ao valor ótimo de ER encontrado por Figueroa (2015) de 30% utilizando apenas Ar como agente de gaseificação em seus testes com bagaço de cana-de-açúcar em leito Fluidizado. No entanto, esse valor de ER é diferente ao valor obtido do maior valor obtido na região de maior teor de H<sub>2</sub>.

A produção de CO<sub>2</sub> é consequência, em boa parte, das reações de combustão (oxidação) e nota-se que seus teores aumentam conforme se aumenta a ER, ou seja, conforme se aumenta a concentração de oxigênio. As concentrações de CH<sub>4</sub> pouco variaram ficando na faixa de 5,59 – 7,52% vol.

Barisano *et al.* (2014) estudaram a gaseificação do bagaço de cana em condições de processo muito próximas a desse trabalho. A Tabela 19 mostra uma comparação entre os resultados obtidos por Barisano e colaborados com alguns dos resultados desse trabalho.

**Tabela 19.** Comparação entre os resultados desse trabalho com os resultados obtidos por Barisano et al. 2016

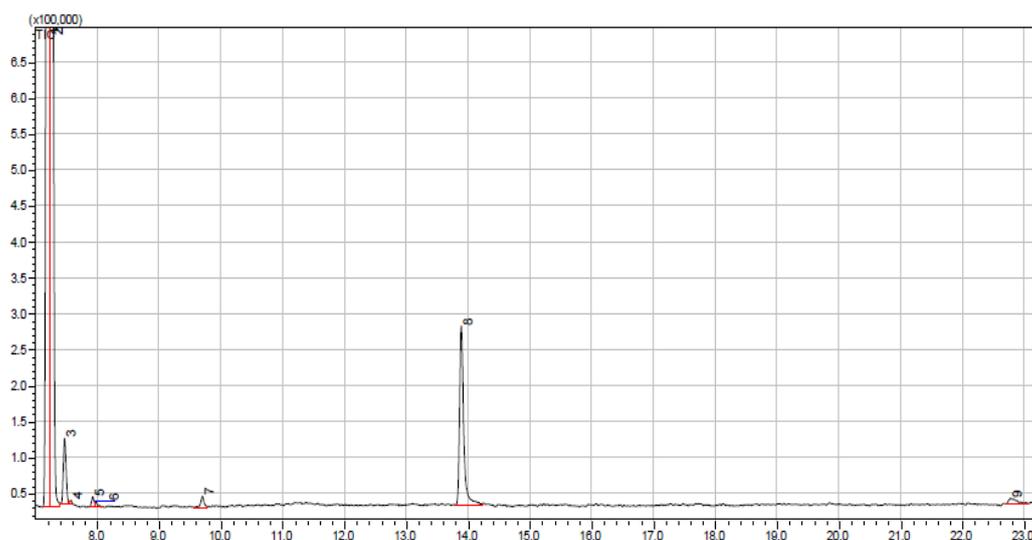
Parâmetros do processo		Barisano et al. (2016)		Este trabalho		
Biomassa		Bagaço de cana		Bagaço de cana		
Umidade ( % m) - b.u. <sup>a</sup>		8,00		12,44		
Cinzas ( % m/m) - b.s. <sup>b</sup>		1,2		5,9		
Tipo de reator		Leito fluidizado Circulante		Leito Fluidizado Borculhante		
Material do leito		Olivina		Areia		
Escala (kg/h) - b.u.		141,3	135,8	1,1	1,1	1,1
Agente de gaseificação		Ar enriquecido (O <sub>2</sub> - 50 % m/m)	O <sub>2</sub> +Vapor de H <sub>2</sub> O (O <sub>2</sub> -100 % m/m)	O <sub>2</sub> + Vapor de H <sub>2</sub> O (O <sub>2</sub> - 56 % m/m) <sup>c</sup>	O <sub>2</sub> + Vapor de H <sub>2</sub> O (O <sub>2</sub> - 63 % m/m) <sup>c</sup>	O <sub>2</sub> + Vapor de H <sub>2</sub> O (O <sub>2</sub> - 54 % m/m) <sup>c</sup>
Condições de processo	ER (-)	0,23	0,21	0,23	0,31	0,21
	S/B (-)	-	0,4	0,92	0,92	0,80
	T (°C)	850 - 870	850 - 870	850	850	850
	P (bar)	1,0 - 1,1	1,0 - 1,1	0,9 - 1,0	0,9 - 1,0	0,9 - 1,0
Composição média dos principais gases (% vol) - base seca	H <sub>2</sub>	12,0	31,5	17,0	14,4	15,0
	CO	22,5	30,0	31,3	36,1	34,3
	CO <sub>2</sub>	22	24,5	19,9	20,7	17,8
	CH <sub>4</sub>	6,5	7,5	7,0	7,5	7,4

<sup>a</sup> - base úmida, <sup>b</sup> - base seca, <sup>c</sup> - concentração do oxigênio em diluição ao N<sub>2</sub> adicionado no sistema de alimentação

### 5.3.2 Caracterizações e análises no ponto Central

No experimento 11 (ponto Central) foram feitas algumas caracterizações adicionais. Entre elas a análise qualitativa do gás (cromatografia). O cromatograma obtido é apresentado na Figura 53.

**Figura 53.** Cromatograma dos compostos preponderantes no gás coletado na saída do analisador



Fonte: O autor

Os compostos identificados são apresentados na Tabela 20.

**Tabela 20.** Compostos preponderantes detectados na saída do analisador de gases contínuo

Ordem no Cromatograma (Figura 51)	Composto	Fórmula	Área Relativa (%)
1	ar*+ metano	CH <sub>4</sub>	54,38
2	Dióxido de Carbono + Acetileno	CO <sub>2</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	38,57
3	Água	H <sub>2</sub> O	1,20
4	1-propino	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	0,06
5	1,3-butadieno	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	0,17
6	1-buten-3-ino	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	0,08
7	1,3-ciclopentadieno	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	0,26
8	benzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	4,98
9	tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0,30

Fonte: O autor

Na Tabela 20 o composto designado por ar\* refere-se aos demais compostos não detectados nessa análise qualitativa (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CO). Além desses componentes também há a presença de H<sub>2</sub> não detectado pela instrumentação utilizada.

Nesses gases também há presença de outros compostos em frações menores que 0,01 em área relativa entre eles: etileno, o-xileno, ciclopenteno, acetonitrila e etc.

A presença de hidrocarbonetos no gás mostra que a composição  $N_2$  não é exatamente a diferença obtida dos gases analisados online ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  e  $O_2$ ) como é assumido nos balanços de massa. Esses gases elevam o poder calorífico do gás e, conseqüentemente as eficiências do processo.

Algumas observações empíricas dos experimentos foram feitas e que confirmam a presença de hidrocarbonetos em quantidade significativa no gás. A Figura 52 mostra uma imagem da chama do gás e a Figura 53 uma imagem do filtro barbante no sistema de limpeza pré-analisadores.

**Figura 54.** Cor da chama no experimento 11



Fonte: O autor

**Figura 55.** Filtros barbante pré-analisadores de gás antes e depois do experimento 11



Fonte: O autor

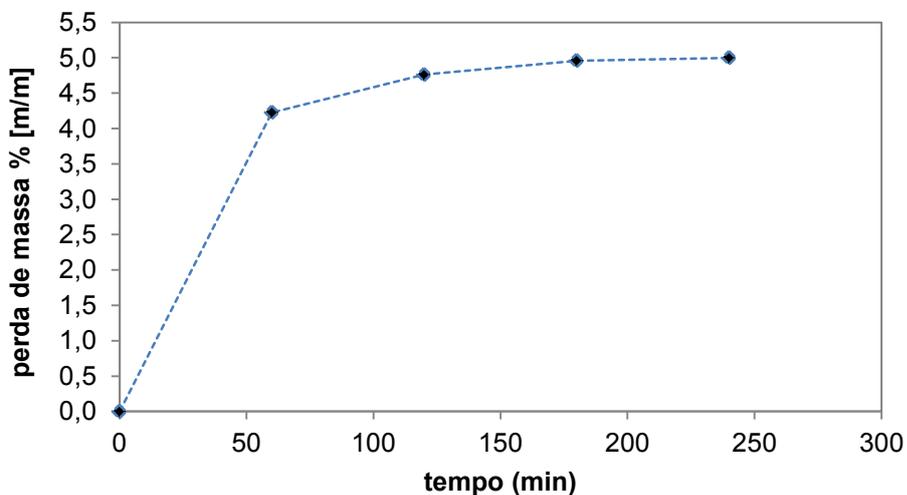
Essas imagens foram registradas no experimento 11 do planejamento, porém a mesma situação foi observada durante todos os ensaios. A cor da chama alaranjada evidencia que uma quantidade significativa de gases hidrocarbonetos foram queimados visto que, um gás de síntese puro composto majoritariamente de  $CO$  e  $H_2$ , apresentaria chama incolor. A Figura 55 do filtro

de barbante após o experimento mostra que, mesmo após o sistema de limpeza do gaseificador, uma parcela de compostos contaminantes ainda se permanece saturado no gás frio obtido.

Os resultados da análise qualitativa juntamente com as observações empíricas mostram que a produção de gás de síntese na região estudada de ER e S/B produz gases hidrocarbonetos e a sua quantidade pode ser significativa. Estes resultados concordam com o estudo de Lv et al. (2009) onde observaram que a concentração de  $\text{CH}_4$  e etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) aumentam com a inserção de vapor na gaseificação de biomassa em leito fluidizado até um valor  $\text{S/B}=1,35$ , ou seja, dentro da faixa explorada nos testes desta pesquisa.

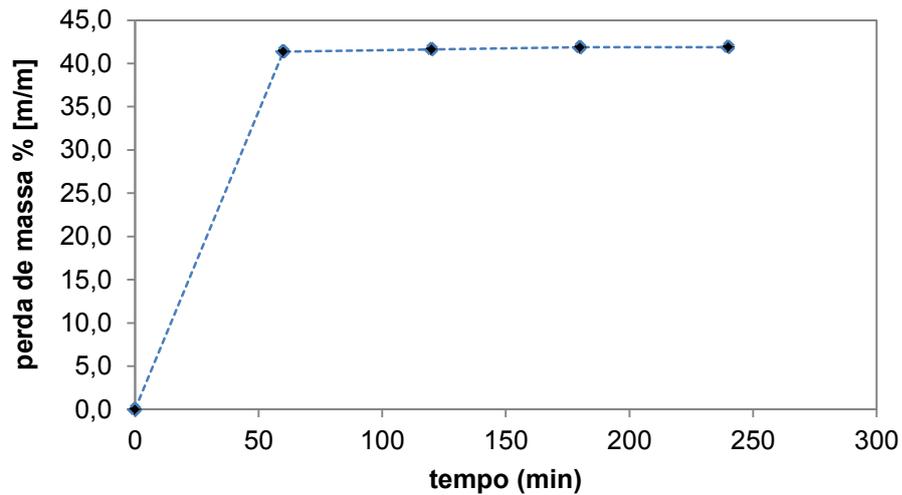
Foi notado também que o material particulado coletado nos ciclones era liberado do processo juntamente com uma fração de umidade, mesmo com a operação de limpeza do gás feita em altas temperaturas ( $450^\circ\text{C}$ ). As curvas de secagem, feita à  $105^\circ\text{C}$ , dos materiais dos 1º ciclone e do 2º Ciclone coletados no experimento 11 são apresentadas nas Figuras 56 e 57 respectivamente.

**Figura 56.** Secagem do material particulado coletado no 1º Ciclone –experimento 11.



Fonte: O autor

**Figura 57.** Secagem do material particulado coletado no 2ºCiclone –experimento 11



Fonte: O autor

Os valores de umidade obtidos a partir das curvas de secagem foram 5,00% e 41,89% respectivamente para o 1º e 2º ciclone. Portanto, nota-se que apesar da operação de ciclonação ser realizada à quente o particulado é liberado com umidade devido ao excesso de vapor utilizado nos experimentos. O particulado do segundo ciclone apresentou uma fração de umidade maior. As figuras 56 e 57 mostram uma imagem desses particulados coletados.

**Figura 58.** Material particulado coletado no 1º Ciclone



Fonte: O autor

**Figura 59.** Material Particulado coletado no 2° Ciclone

Fonte: O autor

### 5.3.3 Balanços de massa, eficiências energéticas e relação H<sub>2</sub>:CO

Foram realizados balanços globais de massa em 3 testes experimentais; no experimento 2 onde foi obtida a maior concentração de H<sub>2</sub>, no experimento 4 (maior concentração de CO) e no experimento 7 (menor concentração de CO<sub>2</sub>). Os valores das correntes mássicas são apresentados na Tabela 21.

**Tabela 21.** Balanço de massa global dos experimentos

Corrente [kg/h]	Vazão		
	Experimento 2 (ER=0,23 - S/B=0,92)	Experimento 4 (ER=31% - S/B=0,92)	Experimento 7 (ER= 21,3% - S/B=0,8)
$\dot{m}_{biom}$	1,100	1,100	1,100
$\dot{m}_{N_2}$	0,225	0,225	0,225
$\dot{m}_{O_2}$	0,283	0,385	0,266
$\dot{m}_{vapor}$	1,012	1,012	0,880
<i>Total das correntes que entram</i>	2,620	2,723	2,471
$\dot{m}_{part}$	0,061	0,083	0,068
$\dot{m}_{AD}$	0,089	0,052	0,100
$\dot{m}_{AL}$	1,292	1,228	1,035
$\dot{m}_{gas}$ (b.s.)	0,850	1,024	0,822
$\dot{m}_{gas}$ (b.u.)	0,875	1,051	0,838
<i>Total das correntes que saem</i>	2,317	2,456	2,052
Desvio [%]	11,57	9,83	16,96

Fonte: O autor

Nota: (b.s.) - base seca, (b.u.) - base úmida

O desvio nos balanços globais de massa é atribuído ao efeito das hipóteses assumidas como os hidrocarbonetos não quantificados no gás, acúmulo de carbono e cinzas no leito, conservação total  $N_2$  (g) alimentado, particulado retido no filtro metálico, além do alcatrão retido nos demais elementos filtrantes do processo.

Nota-se que, entre esses casos, que há um maior arraste de particulados no experimento 4. Isso se deve ao fato de que, nessa condição de processo, é utilizada uma maior vazão de agentes de gaseificação ( $O_2$ +Vapor de Água) e, por consequência, os gases escoam em uma velocidade maior podendo arrastar uma maior quantidade de partículas para o topo do reator.

Em termos da produção de alcatrão, o experimento 7 (menor concentração de  $CO_2$ ) apresenta o maior rendimento em alcatrão denso (fase orgânica). Essa condição é a de menor quantidade de oxigênio (ER =21,3%) e menos vapor (S/B=0,8) em comparação com outros casos. O menor teor de  $O_2$  favorece a formação e conservação de produtos da etapa de devolatilização no sistema, por isso se observa maior quantidade em alcatrão denso formado nessa etapa. Além disso, a quantidade de vapor de água alimentada nesse experimento é menor e isso pode retardar as taxas das reações de reforma à vapor dos alcatrões e hidrocarbonetos formados ( $C_2H_2$ ,  $C_3H_4$ ,  $C_4H_6$  e etc). Portanto, nesta condição pode ter ocorrido a maior formação desses compostos.

As moléculas de alcatrão são de complexo tratamento, dentre os diferentes compostos que compõe o alcatrão de biomassa nessa faixa de temperatura ( $850^\circ C$ ), um dos majoritários é o Naftaleno ( $C_{10}H_8$ ) e Vivanpatarakij *et al.* (2014) mostram que decompor essa molécula via reação de reforma a vapor é complexo.

Por fim, as propriedades térmicas dos gases produzidos nesses experimentos são mostradas na Tabela 22. Também são mostradas as eficiências a quente e a frio obtidas.

**Tabela 22.** Propriedades térmicas dos gases gerados e eficiências energéticas dos experimentos 2, 4 e 7

Propriedade	Vazão [kg/h]		
	Experimento 2 (ER=0,23 - S/B=0,92)	Experimento 4 (ER=31% - S/B=0,92)	Experimento 7 (ER= 21,3% - S/B=0,8)
PCS [MJ/kg]	7,703	7,889	7,880
PCI [MJ/kg]	7,177	7,403	7,379
Cp [kJ/kg.k]	1,320	1,301	1,312
Eficiências Energéticas			
E <sub>c</sub> [%]	36,82	45,74	37,24
E <sub>h</sub> [%]	42,20	52,34	42,51

Fonte: O autor

O maior poder calorífico dos gases produzido foi no experimento 4 com PCS = 7,889 MJ/kg (8,603 MJ/Nm<sup>3</sup>) e PCI = 7,43 MJ/kg (8,074 MJ/Nm<sup>3</sup>), valor próximo ao reportado por Lv *et al.* (2009) na gaseificação da serragem de pino e pouco inferior ao valor atingido no trabalho de Li *et al.* (2009) de 10,28 MJ/Nm<sup>3</sup> na gaseificação catalítica dos resíduos óleo de palma

As eficiências energéticas mostram que a condição de gaseificação utilizada no experimento 4 é capaz de recuperar a energia da biomassa na forma gasosa de forma mais expressiva do que as demais condições.

#### 5.4 ESTUDO DE OUTROS PARÂMETROS

Foram analisadas o impacto da temperatura e da mudança do agente de gaseificação no processo. Nesses testes foram aplicadas as condições de ER=31% e S/B=0,92 que representa os valores com maior maior eficiência energética . Além disso, nessa condição de processo também se obteve a menor vazão de alcatrão denso e maiores eficiências energéticas e, por isso, foram adotadas para analisar a influência de outros parâmetros.

~

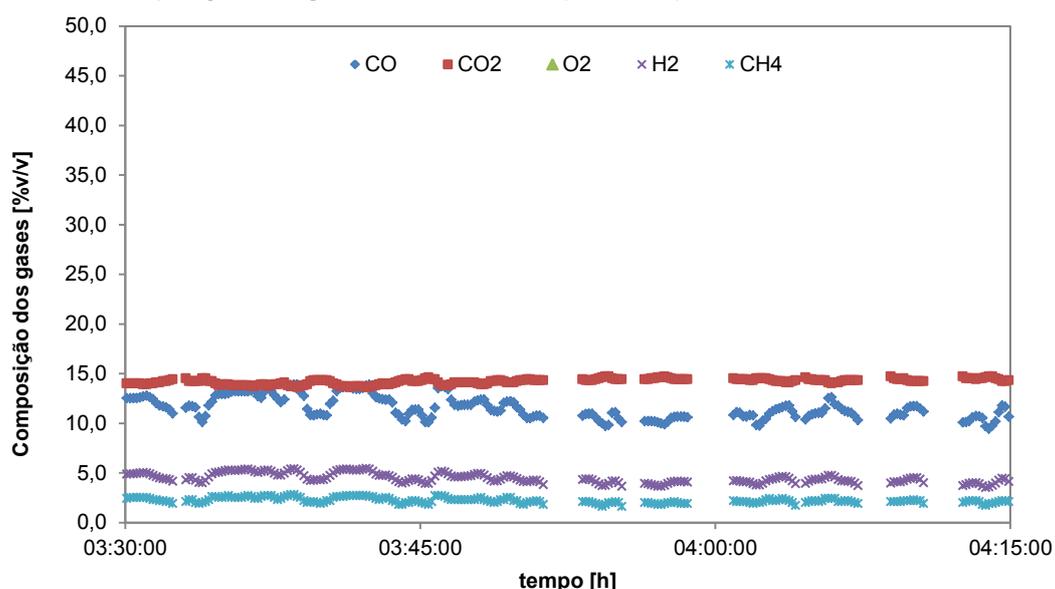
##### 5.4.1 Agente de Gaseificação – gaseificação com ar

O teste de gaseificação com ar foi feito utilizando relação estequiométrica ER=31% e sem alimentação de vapor de água. Para tanto, se usou uma vazão de ar igual a 1,66 kg/h de ar desumidificado. As demais

condições experimentais como temperatura (850 °C), temperatura de alimentação do gás (200 °C) e altura de leito estático foram mantidas fixas e iguais aos demais testes.

A composição dos gases registrada em regime permanente desse experimento é mostrada na Figura 60 e a composição média dos gases na Tabela 23.

**Figura 60.** Composição dos gases – utilizando ar (ER=31%)



Fonte: O autor

**Tabela 23.** Composição média do Gás – usando ar (ER=31%)

Componente	Teor médio [%v/v]
H <sub>2</sub>	4,45 ± 0,48
CO	11,55 ± 1,11
CO <sub>2</sub>	14,19 ± 1,27
CH <sub>4</sub>	2,22 ± 0,26
O <sub>2</sub>	0,00 ± 0,00

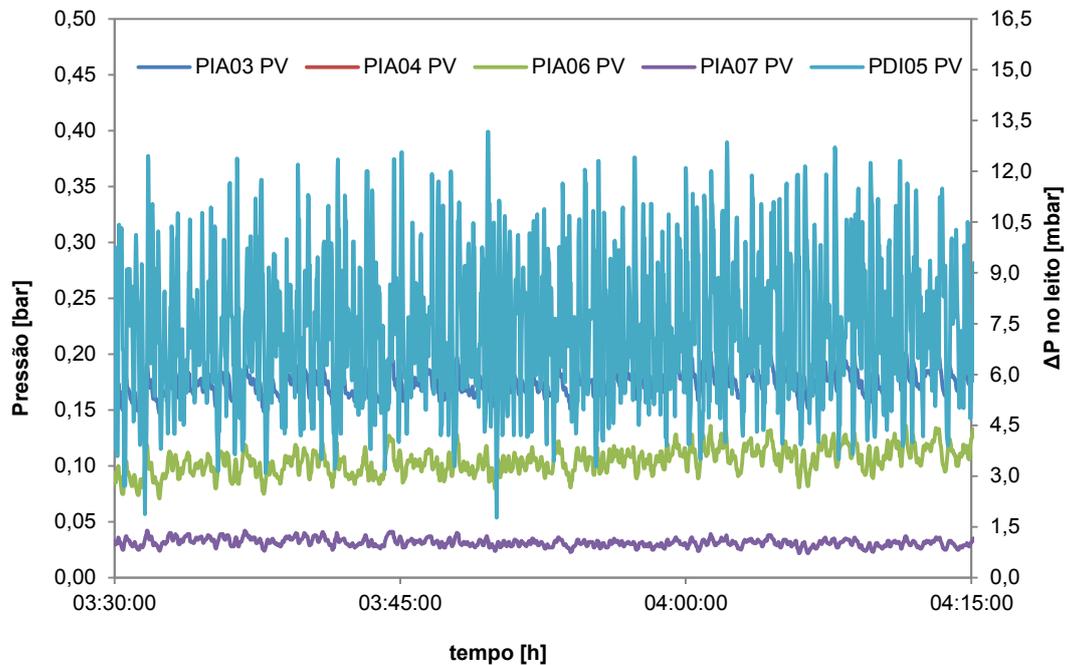
Fonte: O autor

Os resultados de composição obtidos utilizando ar como agente de gaseificação se mostram condizentes com os dados presentes na literatura. Figueroa (2015), que também utilizou um reator de leito fluidizado borbulhante, obteve teores de CO=12,95 % (em mol) e H<sub>2</sub>=5,50 % para a gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar com ER=32%, atingindo uma temperatura de leito de 874°C. Levando em conta que o gás obtido nesse trabalho apresenta uma

diluição adicional de  $N_2$  inserido no sistema de alimentação, os dados obtidos concordam com os dados de Figueroa (2015).

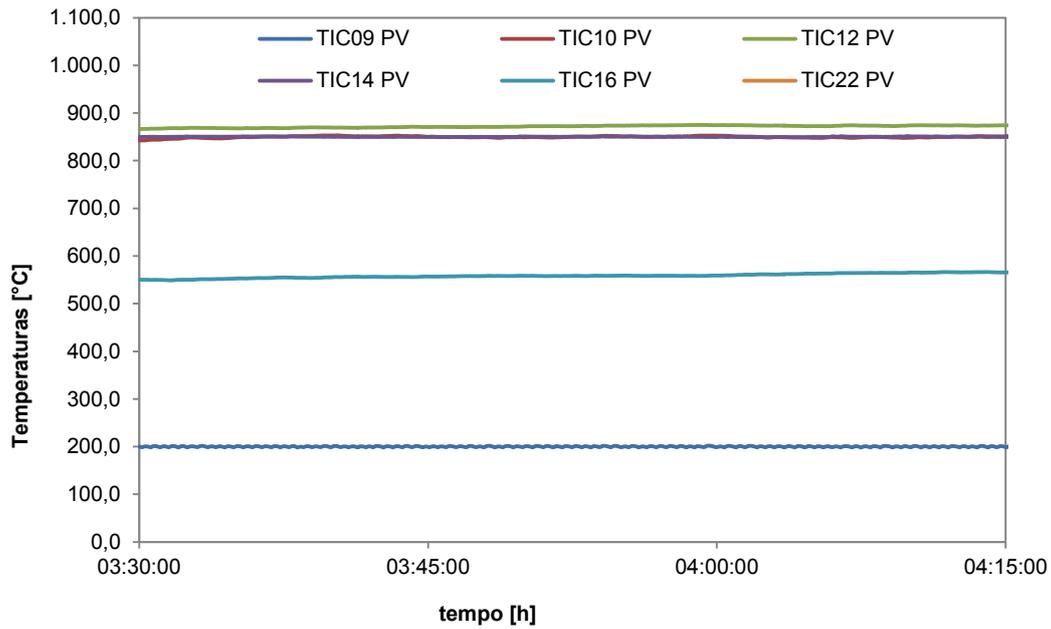
O perfil de pressões do equipamento é apresentado na Figura 61, e as temperaturas do processo na Figura 62.

**Figura 61.** Perfil de Pressões – usando ar (ER=31%)



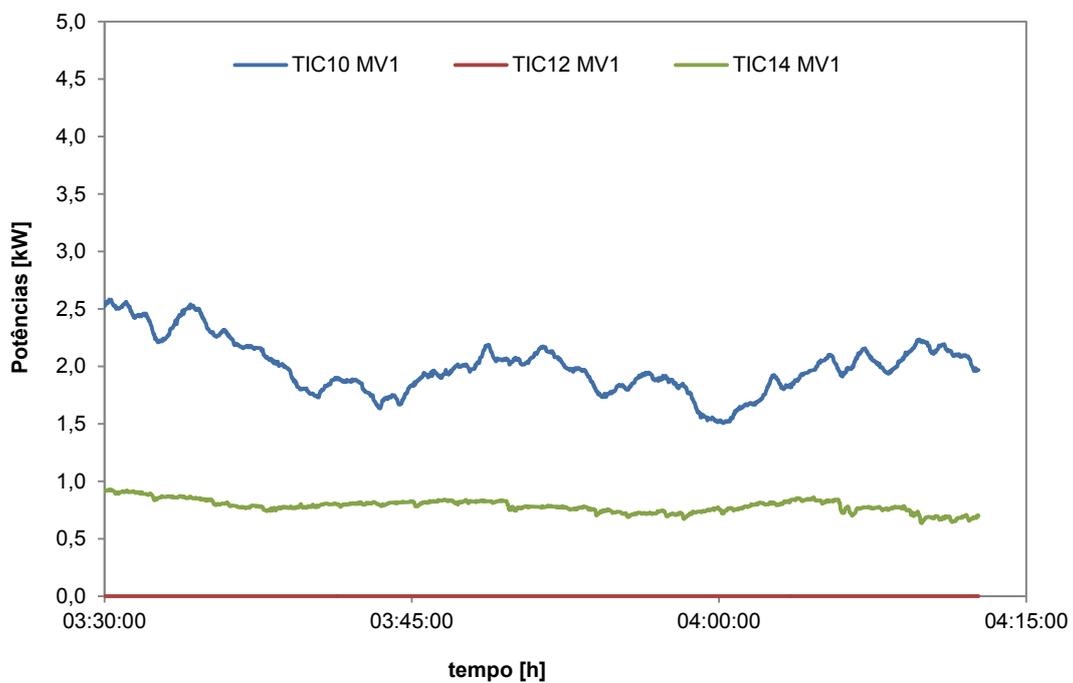
Fonte: O autor

Nota-se uma amplitude maior no sinal de perda de carga, superior aos casos utilizando  $O_2$ +Vapor. Isso pode ser uma consequência da velocidade de escoamento elevada que modifica a condição de formação das bolhas.

**Figura 62.** Perfil de temperaturas – usando ar (ER = 31%)

Fonte: O autor

O perfil das potências injetadas pelo controle de temperatura feito nesse caso é apresentado na Figura 63.

**Figura 63.** Potências injetadas – usando ar (ER=31%)

Fonte: O autor

As médias dessas variáveis registradas em regime permanente durante a operação são apresentadas na Tabela 24.

**Tabela 24.** Valores médios dos parâmetros do processo – usando ar (ER = 31%)

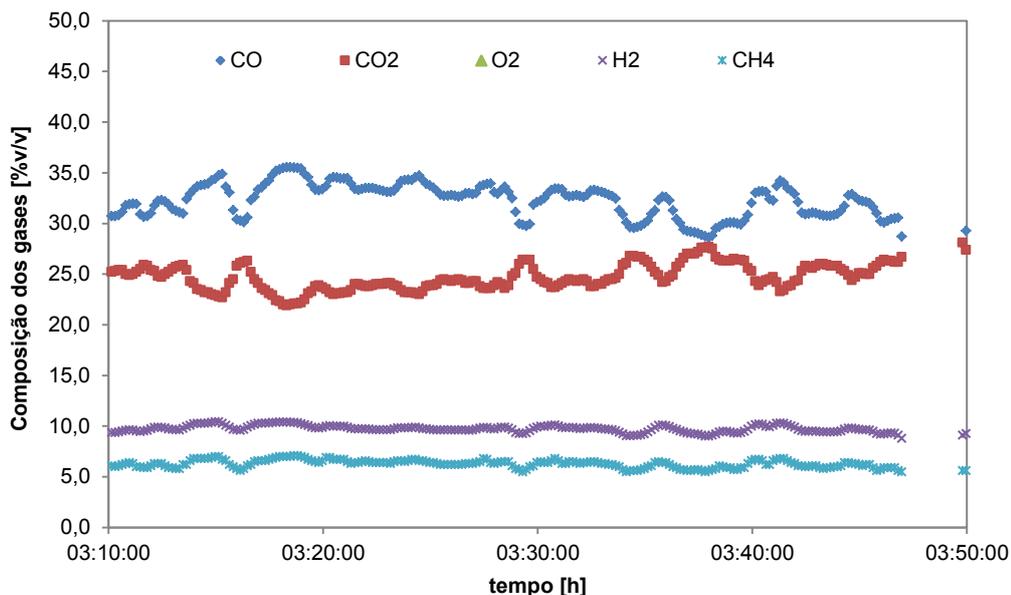
<b>Potências [kW]</b>		<b>Desvio padrão</b>
P. TIC10	2,00	0,24
P. TIC 12	0,00	0,00
P. TIC 14	0,79	0,08
<b>Temperaturas [°C]</b>		<b>Desvio Padrão</b>
TIC16	558,73	4,77
TIC 22	23,40	0,08
<b>Pressões [bar] e perda de Carga [mbar]</b>		<b>Desvio Padrão</b>
PDI05	7,393	2,112
PIA03	0,175	0,010
PIA04	0,103	0,012
PIA06	0,105	0,012
PIA07	0,031	0,012

Fonte: o autor

Nessa condição uma menor quantidade de calor é fornecida pelas camisas de aquecimento. Na base do reator isso se deve ao fato do calor específico do ar ( $N_2 + O_2$ ) ser menor do que o calor específico do vapor de água superaquecido e, portanto, menos energia é necessária para aquecer a mistura até a temperatura do processo (850 °C). Além disso, a presença de vapor favorece em maior parte as reações endotérmicas do processo, ocasionando uma tendência às quedas de temperatura. Como não há vapor alimentando no processo, a taxa de reação *Water-Gas Shift* tende a reduzir e as temperaturas do processo tendem a se manterem mais elevadas

#### 5.4.2 Temperatura

As condições de ER=31% e S/B=0,92 foram reproduzidas com a temperatura do reator igual a 750 °C. A composição do gás em regime permanente é apresentada na Figura 64 e os valores médios na Tabela 25.

**Figura 64.** Composição dos gases – gaseificação à 750°C (ER=31% e S/B=0,92)

Fonte: O autor

**Tabela 25.** Composição média do Gás - gaseificação à 750°C

Componente	Teor médio [%v/v]
H <sub>2</sub>	9,72 ± 0,33
CO	32,15 ± 1,69
CO <sub>2</sub>	24,80 ± 1,28
CH <sub>4</sub>	6,25 ± 0,37
O <sub>2</sub>	0,00 ± 0,00

Fonte: O autor

Estes resultados mostram que a temperatura do reator tem influência na composição do gás, principalmente no teor de H<sub>2</sub>. Na temperatura de 750°C o teor de H<sub>2</sub> caiu para 9,72 % em relação ao processo a 850°C onde o teor de H<sub>2</sub> foi de 14,39 %. Enquanto a concentração de CO teve queda de 36,13 % (850 °C) para 32,15% (a 750 °C).

Wongsiriamnuay *et al.* (2013) também concluíram que as concentrações de CO<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> variavam pouco com a temperatura em comparação com o H<sub>2</sub>. Porém, aqui nota-se um efeito inverso na concentração de H<sub>2</sub> onde o teor de H<sub>2</sub> para gaseificação do bagaço de cana aumenta com a temperatura do reator, pois em temperaturas mais baixas as cinéticas das reações de pirólise e gaseificação são mais lentas.

Os valores médios das variáveis em regime permanente são apresentados na Tabela 26.

**Tabela 26.** Valores médios dos parâmetros do processo – Influência da Temperatura

<b>Potências [kW]</b>		<b>Desvio padrão</b>
P. TIC10	1,78	0,34
P. TIC 12	0,00	0,00
P. TIC 14	0,62	0,07
<b>Temperaturas [°C]</b>		<b>Desvio Padrão</b>
TIC16	470,11	13,16
TIC 22	26,09	1,71
<b>Pressões [bar] e perda de Carga [mbar]</b>		<b>Desvio Padrão</b>
PDI05	7,563	1,825
PIA03	0,108	0,015
PIA04	0,053	0,009
PIA06	0,052	0,009
PIA07	0,005	0,003

Fonte: o autor

O sistema apresenta uma redução na demanda de calor para manutenção da temperatura sendo a potência total registrada igual a 2,34 kW, que é 40% menor do que o processo nas mesmas condições à 850°C (3,98 kW).

### 5.4.3 Balanços de massa e eficiências energéticas

Os balanços globais de massa dos testes utilizando ar e O<sub>2</sub> +Vapor à 750°C são apresentados na Tabela 27 juntamente com os do experimento 4.

**Tabela 27.** Balanço de massa global dos experimentos nas regiões ótimas

Corrente	Vazão [kg/h]		
	Exp. 4 - 850°C (ER=31% e S/B=0,92)	Gaseificação com ar (ER=31%)	Exp. 4 – 750°C (ER=31% e S/B=0,92)
$\dot{m}_{biom}$	1,100	1,100	1,100
$\dot{m}_{N_2}$	0,225	0,225	0,225
$\dot{m}_{O_2}$	0,385	1,622 (ar)	0,385
$\dot{m}_{vapor}$	1,012	0	1,012
<i>Total das correntes que entra:</i>	2,723	2,987	2,723
$\dot{m}_{part}$	0,083	0,050	0,046
$\dot{m}_{AD}$	0,052	0,033	0,099
$\dot{m}_{AL}$	1,228	0,290	1,345
$\dot{m}_{gas}$ (b.s.)	1,024	2,289	0,854
$\dot{m}_{gas}$ (b.u.)	1,051	2,337	0,871
<i>Total das correntes que saem</i>	2,456	2,709	2,362
Desvio [%]	9,83	9,30	13,24

Fonte: O autor

Nota: (b.s.)- base seca, (b.u.) - base úmida

Os balanços de massa dos ensaios mostram que a mudança do agente de gaseificação para ar confere ao processo características distintas ao processo com O<sub>2</sub>+Vapor. As principais mudanças foram uma menor vazão de alcatrão denso obtida e maior volume de gás no processo. Esses dados indicam que a inserção de vapor de água pode influenciar na formação de alcatrão e, possivelmente de hidrocarbonetos.

Em termos de processo, esses dados apontam que o adequado seria gaseificar na máxima temperatura de processo possível utilizando O<sub>2</sub>+Vapor para produzir gás de síntese. Porém, o vapor, nessas condições estudadas, se mostra alimentado em excesso e isso dificulta o sistema a atingir temperaturas altas. Uma possível solução seria reduzir ligeiramente a carga de vapor no sistema buscando um balanceamento da operação em termos do aumento de temperatura e favorecimento das conversões de equilíbrio de reações importantes como a reação *Water-Gas Shift* e Boudouard.

As propriedades térmicas e as eficiências energéticas desses processos são mostradas na Tabela 28.

**Tabela 28.** Propriedades térmicas dos gases produzidos e eficiências energéticas (mínimas) no teste a 750 °C e na gaseificação com ar

Propriedade	Vazão [kg/h]		
	Exp. 4 - 850°C (ER=31% e S/B=0,92)	Gaseificação com ar (ER=31%)	Exp. 4 - 750°C (ER=31% e S/B=0,92)
PCS [MJ/kg]	7,889	2,259	6,082
PCI [MJ/kg]	7,403	2,124	5,741
Cp [kJ/kg.k]	1,301	1,132	1,203
Eficiências Energéticas			
E <sub>c</sub> [%]	45,74	29,33	30,02
E <sub>n</sub> [%]	52,34	42,45	34,60

Fonte: O autor

Os dados da Tabela 28 apontam que uma temperatura menor do sistema também influencia nas propriedades energéticas acarretando uma queda do poder calorífico do gás obtido. Neste ponto ressalta-se que esses valores seriam maiores se não fosse a adição de N<sub>2</sub> na alimentação de bagaço.

A gaseificação pode otimizar o ciclo de obtenção de energia a partir da queima de biomassa. O poder calorífico e o calor sensível do gás produzido podem ser recuperados em uma etapa de combustão adiante, bem como os o calcitrão e o carvão arrastados. Assim, é necessário um queimador mais simples do que se a combustão fosse feita diretamente a partir do bagaço.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi estudada a gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar utilizando  $O_2$  e  $H_2O$  como agentes de gaseificação (diluídos em  $N_2$ ) em reator de leito fluidizado para a geração de gás de síntese, com o objetivo de observar a qualidade do gás em termos dos principais compostos  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  e  $CO_2$ . Para tanto foi realizada análise experimental observando o efeito da razão de equivalência (ER) e a relação vapor de água/biomassa (S/B) nas concentrações dos gases e dos parâmetros do processo.

A resposta para o  $H_2$ , obtida via planejamento de experimentos, aponta que ER é a variável mais significativa para sua produção. Os dados mostraram que as maiores concentrações são obtidas em condições de menor ER e maiores relações S/B. O experimento localizado na região de máximo de  $H_2$  apresentou uma concentração de 16,97% v/v sendo realizado com ER = 23% e S/B = 0,92.

Os resultados apresentados mostram que as condições favoráveis de produção de  $H_2$  competem com as condições ótimas de  $CO$ . Além disso, na condição central de experimentos, com ER = 27% e S/B = 0,8 foram observados hidrocarbonetos na composição do gás de saída, principalmente Benzeno ( $C_6H_6$ ), Tolueno ( $C_7H_8$ ) e Ciclopentadieno ( $C_5H_6$ ).

Para o  $CO_2$ , foi observado que seus teores aumentam quanto maior a condição oxidativa, alcançando o maior teor de 26,4% vol com ER= 31,0% e menor de 17,8% vol com ER= 21,3% , ambos com S/B = 0,8. Para o metano, não foram observadas variações expressivas assim como apontam os dados da literatura.

Pelos balanços de massa global, observou-se que a maior vazão de alcatrão orgânico extraído do gás é obtida na condição onde menor  $CO_2$  (pouco oxidativa). O maior arraste de particulado coletados nos ciclones são observadas na condição onde há maior velocidade de escoamento do gás no reator.

Dos experimentos selecionados, as maiores eficiências energéticas calculadas foram na condição de ER= 31,0% e S/B =0,8, com o maior teor de  $CO$  (36,2 % vol) atingido, onde se obteve uma eficiência a frio e a quente de 45,7% e 52,3%, respectivamente.

Outras variáveis como temperatura e agente de gaseificação foram observadas e foi verificado que a produção de  $H_2$  é largamente favorecida em temperaturas elevadas, sendo que uma redução na temperatura do processo de  $850^\circ\text{C}$  para  $750^\circ\text{C}$ , ocasionou queda na concentração de  $H_2$  em 35,2%, reduzindo de 14,39% v/v para 9,72% v/v.

Portanto, os resultados obtidos nesse trabalho mostram as características técnicas da gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar utilizando  $O_2$  e  $H_2O$  como agentes gaseificantes e que o processo, a partir dos dados obtidos aqui, precisa ser mais explorado com relação às suas variáveis, como os teores dos agentes de gaseificação e temperatura do processo, visando o escalonamento e aplicação comercial do processo de gaseificação do bagaço de cana para que, no futuro, sejam ainda mais otimizado o cenário técnico do setor sucroalcooleiro.

## 7 SUGESTÃO PARA OS TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, sugere-se como trabalhos futuros:

- Estudar o impacto de temperaturas mais elevadas na gaseificação do bagaço de cana visto que a redução de 100°C gerou queda no teor de H<sub>2</sub> em 35,2%. Isso pode ser feito mediante o uso de gaseificadores de maior escala e menores relações (S/B);
- Simular o processo de purificação e adequação do gás de síntese bruto (produzido pelo gaseificador) em gás de síntese purificado que pode ser alimentado nos processos de Síntese de Fischer Tropsch. Essa adequação pode incluir etapas de sequestro de CO<sub>2</sub>, remoção de H<sub>2</sub>S, módulos de reação *Shift* e reformas de CH<sub>4</sub>, hidrocarbonetos leves e moléculas de alcatrão;
- Avaliar as variáveis do leito fluidizado (altura, granulometria e composição) principalmente a composição química do material do leito utilizando, por exemplo, resíduos minerais, alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e dolomita (CaMg<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) que podem ter ação catalítica no processo de gaseificação;
- Processo de gaseificação da palha de cana e misturas de palha e bagaço que, também é uma biomassa produzida em larga escala no setor sucroenergético, e possui composição diversificada em relação bagaço principalmente em relação as suas cinzas e concentração de Cloro e Potássio.
- Integração do processo de pirólise como etapa de pré-tratamento da biomassa, gaseificando, ao invés da biomassa, o bio-óleo produzido a partir da pirólise rápida.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, A. A., ZAWAWI, N. A., KASIM, F. H., INAYAT, A., & KHASRI, A. Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 53, 1333–134, 2016.

ALTAFINI C. R., WANDER P. R., BARRETO R. M. Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model. **Energy Conversion and Management**. 2003: 44: 2763 – 2777

BARISANO, D., CANNETO, G., NANNA, F., ALVINO, E., PINTO, G., VILLONE, A., BRACCIO, G. Steam/oxygen biomass gasification at pilot scale in an internally circulating bubbling fluidized bed reactor. **Fuel Processing Technology**, 141, 74–81. 2016

BALAT, M., BALAT, M., KIRTAY, E. BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 12, p. 3158-3168, 2009.

BARMAN, N. S., GHOSH, S. DE, S. Gasification of biomass in a fixed bed downdraft gasifier – A realistic model including tar. **Bioresource Technology**, v. 107, n. 0, p. 505-511, 2012.

BARRIQUELO, D. S. **Análise Econômica e Ambiental de Processo de Produção de Gás de Síntese a partir de Biomassa Algal**. Dissertação de Mestrado em Ciências – UFRJ. Rio de Janeiro, p. 2. 2013.

BASSO, T.O., BASSO, L.C. Peculiaridades e tendências da fermentação alcoólica no Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, 2º quadrimestre, p. 5 – 11, 2018.

BASU P. Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. MA, U.S.: **Elsevier**; 2010.

BORGES, A. C. P. **Caracterização energética do cavaco de *Eucalyptus grandis* “in natura” E torrefeito**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Industrial - UFBA. Salvador, p. 53. 2015.

CARRIER, M., HARDIE, A. G., URAS, Ü., GÖRGENS, J.KNOETZE, J. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96, n. 0, p. 24-32, 2012

CASTELLANOS, A. B. V., 2012, **Análise unidimensional detalhada da gaseificação de bagaço de cana em reator de leito fluidizado borbulhante**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

CHANG, A.C.C., CHANG, H., LIN, F., LIN, K., CHEN, C. Biomass gasification for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, Taiwan, n. 36, p. 14252-14260, 2011

CHRISTOPHER HIGMAN; MARTEN VAN DE BURT. **Gasification**. Capítulo 5 – Gasification Process. 2003

CORTEZ, KARINE ALVES. **Produção de Hidrogênio a Partir da Oxidação Parcial do Metano Empregando Carvão de Molibdênio em óxido de Cério como Catalisador**. Rio de Janeiro. 2008, 90p. 29. COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Química, 2008.

EVELIN M. S. CASTRO E. M. S.; FONTOURA L. A. M.; PRIEBE1 G. P. S.; SOUZA G De. **Estudo da utilização de casca de arroz, cavaco de eucalipto e aparas de couro para a geração de energia via co-combustão**. V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral. Criciúma –SC. 2017

DA SILVA, N. L. **Produção de Biodiesel: Processo e Caracterizações**. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Unicamp. Campinas, p. 32. 2010.

DA SILVA, P. R. N.; GONÇALVES, R. G.; FREITAS, C. C. J. Preparação, Caracterização e Avaliação na Gaseificação de Celuligninas de Bagaço de Cana e Casca de Arroz: Caso de Reaproveitamento de Resíduos Lignocelulósicos. **Rev. Virtual Química**. 2016.

DE SOUZA, A. F. R. C.. **Pirólise rápida a partir do bagaço da cana-de-açúcar para produção de bio-óleo**. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Energia. Universidade de Brasília – UnB. 2013

DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, n. 42, p. 1357-1378, July 2001.

DE LASA, H.; SALAICES, E.; MAZUMDER, J.; LUCKY, R. Catalytic steam gasification of biomass: Catalysts, thermodynamics and kinetics. **Chem. Rev.** 2011, 111, 5404–5433

DI BLASI, C. Combustion and Gasification Rates of Lignocellulosic Chars. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 35, n. 2, pp. 121–140. 2009.

DI GREGORIO F; SANTORO D; ARENA U. The effect of ash composition on gasification of poultry wastes in a fluidized bed reactor. **Waste Management & Research** 2014, Vol. 32(4) 323–330

FIGUEROA; J. E. J. **Processos termoquímicos para processamento de bagaço de cana-de-açúcar : pirólise em leito fixo e gaseificação em leito fluidizado** – Campinas, SP : [s.n.], 2015

GAO N, LI A, QUAN C. A novel reforming method for hydrogen production from biomass steam gasification. **Bioresour Technol** 2009;100:4271e7.

GAO, N., LI, A., QUAN, C.GAO, F. Hydrogen-rich gas production from biomass steam gasification in an updraft fixed-bed gasifier combined with a porous ceramic reformer. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 20, p. 5430-5438, 2008.

GELDART, D. (1986). **Gas Fluidization Technology**. Chichester, U.K.: John Wiley

GHELLER,G. Esalq, IPT e Apla juntos no estudo do bagaço de cana-de-açúcar. **Revista Espaço Aberto – 156**. 2013. Disponível em: <https://www.usp.br/espacoaberto>

GOMES, B. L.; MARTELLI, F. H.; DA SILVA, W. T. L. **Caracterização físico-química e morfológica de biomassa de capim-elefante, capim-mombaça, brachiaria, sorgo-embrapa e bagaço de cana-de-açucar**. III Symposium on Agricultural and Agroindustrial Waste Management. March 12-14, 2013-Sao Pedro, SP, Brazil

GOMEZ-BAREA, A., LECKNER, B. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 4 (ago.), pp. 444–509. 2010.

GUALDRÓN MENDOZA, M. A. **Projeto e avaliação computacional do desempenho de um gaseificador de leito fluidizado circulante para obtenção de gás de síntese a partir de bagaço de cana de açúcar**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. 2009

HIGMAN, C.; VAN DER BURGT; M. **Gasification**. 2003. Elsevier Science (USA).

HIRANO, A., HON-NAMIA, K., KUNITO, S., HADAB, M., OGUSHI, Y. Temperature effect on continuous gasification of microalgal biomass: theoretical yield of methanol production and its energy balance. **Catalysis Today**, n. 45, p. 399-404, 1998

HUGOT, E. **Manual da Engenharia Açucareira, Edição Revista e Atualizada**. Ed. Mestre Jou, São Paulo, 2 Vols., 1977

JORGE E. PRECIADO, JOHN J. ORTIZ-MARTINEZ , JUAN C. GONZALEZ-RIVERA. Simulation of Synthesis Gas Production from Steam Oxygen Gasification of Colombian Coal Using Aspen Plus. **Energies**, 2012. 5, 4924-4940

J.M. DE ANDRES, A. NARROS, AND M. E. RODRIGUEZ. Behaviour of dolomite, olivine and alumina as primary catalysts in air-steam gasification of sewage sludge. **Fuel**, vol. 90, no. 2, pp. 521–527, 2011.

KNIGHT R. A. Experience with raw gas analysis from pressurized gasification of biomass. **Biomass Bioenergy** 2000;18:67–77. [113] 50, 62

KUNII, D., LEVENSPIEL, O. (1991). **Fluidization Engineering**. 2nd Ed.. New York: John Wiley. 139.

LI J, YIN Y, ZHANG X, LIU J, YAN R. Hydrogen-rich gas production by steam gasification of palm oil wastes over supported tri-metallic catalyst. **Int J Hydrog Energy** 2009;34(22):9108–15.

LI, C., & SUZUKI, K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification - An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** (13), 594- 604, 2009.

LONGATI, A. A.; LINO, A. R. A.; GIORDANO R. C.; FURLAN, F.; CRUZ, A. J. G. Defining research and development process targets through retro-techno-economic analysis: The sugarcane biorefinery case. **Bioresource Technology**, v. 263, n. April, p. 1–9, 2018.

LV P. M., XIONG Z.H., CHANG J., WU C.Z., CHEN Y., ZHU JX. An experimental study on biomass air–steam gasification in a fluidized bed. **Bioresource Technology**, 2004; 95 (1):95–101.

Lv, P., Yuan, Z., Ma, L., Wu, C., Chen, Y., & Zhu, J. Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier. **Renewable Energy**, 32(13). 2007

MANCILHA, M. de A.; GUIMARÃES, G. C.; NARDI, J. C. S. de C.; DE OLIVEIRA, J. H. H. L.; HIRATA, D. B. Otimização da etapa de extração do ácido clavulânico presente no caldo de fermentação utilizando misturas de solventes. **Quim. Nova**. Vol 37, No. 8, 1335 – 1341, 2014.

MC KENDRY P. Energy production from biomass, part 3: gasification technologie. **Bioresource Technology**, 83, p. 55-63 (2002).

MENG, X., DE JONG, W., FU, N., & VERKOOIJEN, A. H. M. Biomass gasification in a 100 kWth steam-oxygen blown circulating fluidized bed gasifier: Effects of operational conditions on product gas distribution and tar formation. **Biomass and Bioenergy**, 35(7), 2011.

MIGUÉIS; C. A. C. **Simulação Euler-Lagrange do Processo de Gaseificação de Bagaço de Cana-de-açúcar em Reator de Leito Fluidizado**. César Augusto Corrêa Miguéis. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

MIRANDA, I.C. **Aproveitamento Energético a partir de Resíduos de Biomassa: Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar**. Dissertação de M.Sc.

Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2009.

MIRANDA, G. P. **Modelagem e simulação de reatores de leito fluidizado ~ para gaseificação da biomassa.** Dissertação de mestrado em Engenharia Química – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014

MISHRA A, GAUTAM S, SHARMA T. Effect of operating parameters on a coal gasification. **Int J Coal Sci Technol** (2018) 5(2):113–125

MOLINO, A.; LAROCCA, V.; CHIANESE, S.; MUSMARRA, D. **Biofuels Production by Biomass Gasification: A Review.** *Energies*. 2018, 11, 811.

MOLINO, A.; CHIANESE, S.; MUSMARRA, D. Biomass gasification technology: The state of the art overview. **J. Energy Chem.** 2016, 25, 10–25..

MOOD S.H.; GOLFESHAN A.H.; TABATABAEI M. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renew Sustain Energy**, 2013; 27:77–93.

MOHAMMED M.A.A.; SALMIATON A.; WAN AZLINA W.A.K.G.; MOHAMMAD AMRAN M.S.; FAKHRU’L-RAZI A. Air gasification of empty fruit bunch for hydrogen-rich gas production in a fluidized-bed reactor. **Energy Convers Manag** 2011;52 (2):1555–6.

NEEFT, J., KNOEF, H., & ONAJI, P. **Behaviour of tar in biomass gasification systems - Tar related problems and their solutions.** Utrecht: EWAB. 1999

OIKARI S., KONTTINEN J., BUDHATHOKI R., Improving understanding of gasification of woody biomass in a downdraft gasifier. **Biomass to energy and chemicals.** HIGHBIO2 2011-2013.

PARTHASARATHY, P.; NARAYANAN, K.S. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield—A review. **Renew. Energy**, 2014, 66, 570–57

PID Eng & Tech. **Gasification Pilot Plant – User’s Manual**. PP1704IPT. Outubro 2017. Madri, Espanha.

PRADANA, Y. S.; BUDIMAN, A. Bio-syngas derived from indonesian oil palm empty fruit bunch (efb) using middle-scale gasification. **Journal of Engineering Science and Technology**. Special Issue on SOMCHE 2014 & RSCE 2014 Conference, January (2015) 1 – 8.

RATTI, G.B. **Efeito da velocidade de fluidização e do inventário de sólidos no perfil de pressão de uma válvula *loop-seal* acoplada a um sistema de leito fluidizado circulante**. 2015. 74 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta grossa, 2015.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. **Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos**. 2<sup>a</sup> ed. Campinas: Cárita, 2009. 358 p.

RUSSELL V. LENTH. Response-Surface Methods in R, Using rsm. **Journal of Statistical Software**, 32(7), 1-17. URL: <http://www.jstatsoft.org/v32/i07/>. 2009.

SHEN L, GAO Y, XIAO J. Simulation of hydrogen production from biomass gasification in interconnected fluidized beds. **Biomass Bioenergy**, 2008; 32(2): 120–7.

SIKARWAR, V. S.; ZHAO, M.; FENNELL, P. S.; SHAH, N.; ANTHONY, E. J. Progress in biofuel production from gasification. **Prog. Energy Combust. Sci.** 2017, 61, 189–248.

SIKARWAR, V.S.; ZHAO, M.; CLOUGH, P.; YAO, J.; ZHONG, X.; MEMON, M.Z.; SHAH, N.; ANTHONY, E.J.; FENNELL, P.S. An overview of advances in biomass gasification. **Energy Environ. Sci.** 2016, 9, 2939–2977.

SIMBECK, D. R., KORENS, D. R., BIASCA, F. E., VEJTASA, S., AND DICKENSON, R. L. **Coal Gasification Guidebook: Status, Applications, and Technologies**. Palo Alto, Calif.: Electric Power Research Institute (EPRI), 1993.

SKOULOU V, SWIDERSKI A, YANG W, ZABANIOTOU A. Process characteristics and products of olive kernel high temperature steam gasification (HTSG). **Bioresour Technol** 2009;100(8):2444–5.

SHARMA S, SHETH P. N. Air-steam biomass gasification: experiments, modeling and simulation. **Energy Convers Manage** 2016; 110:307–18.

SOARES, Vássia Carvalho et al . Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Rev. Árvore**, Viçosa , v. 38, n. 3, p. 543-549, jun. 2014.

SOSA ARNAO, JUAN HAROLD, **Caldeiras Aquatubulares de Bagaço – Estudo do Sistema de Recuperação de Energia**, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 224p.

SOUZA-SANTOS, M. L. **Solid Fuels Combustion and Gasification. Modeling, Simulation, and Equipment Operation**. 1 ed. New York, Ed. Marcel Dekker, Inc. 2004.

SPATH, P.L., DAYTON, D.C. Preliminary Screening — **Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas**. National Renewable Energy Laboratory. 2003

UNGER, C., & ISING, M. **Mechanismen und Bedeutung der Teerbildung und Teerbeseitigung bei der termochemischen Umwandlung fester Kohlenstoffträger**. DGMK Tagungs bericht . 2, pp. 131-142. Velen/Westf.: DGMK. 2002.

USHIMA, A. H. Os desafios para viabilizar resíduos agrícolas como combustíveis. **Editora Brasil Energia**. Disponível em: [www.brasilenergia.editorabrasilenergia.com.br](http://www.brasilenergia.editorabrasilenergia.com.br). Acesso 26/06/2019.

VIANA, L. F. **Potencial Energético do bagaço e palhiço de cana-de-açúcar**, CV. SP80-1842, em área de alambique artesanal. Tese de Doutorado – UFLA – Lavras, MG. p. 72. 2011

VIVANPATARAKIJ S., DARANEE RULERKB D., ASSABUMRUNGRAT S. Removal of Tar from Biomass Gasification Process by Steam Reforming over Nickel Catalysts. *Chemical Engineering Transactions – Cet*. Vol. 37, 2014

XU, R., FERRANTE, L., BRIENS, C.BERRUTI, F. Bio-oil production by flash pyrolysis of sugarcane residues and post treatments of the aqueous phase. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 263-272, 2011

WARNECKE, R. Gasification of biomass: comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier, **Biomass and Bioenergy**, Wuerzburg, n. 18, p. 489 - 497, 2000

WANG W, YE Z, PADBAN N, OLOFSSON G, BJERLE I. In: Proceedings of the first world conference on biomass for energy and industry; 2000 June 5-9. p. 1698.

WARHUST, A. M. et al. Pore structure and adsorption characteristics of steam pyrolysis carbons from *Moringa oleifera*. **Carbon**, Elmsford, v. 35, n. 2, p. 1039-1045, 1997.

WONGSIRIAMNUAY T.; KANNANG N.; TIPPAYAWONG N. Effect of operating conditions on catalytic gasification of bamboo in a fluidized bed. **Int J Chem Eng** 2013;2013:1–9

ZHANG, K.; CHANG, J.; GUAN, Y.; CHEN, H.; YANG, Y.; JIANG, J. Lignocellulosic Biomass Gasification Technology in China. **Renewable Energy** 2013, 49, 175.

ZOTIN, F.M.Z. **Efeito de parede em colunas de recheio**. 1985. 85p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, SP. 1985