


Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Curso de Física, Área de Física de Plasmas.

**Renata Mourão**

**AVALIAÇÃO TERMOQUÍMICA DA EFICIÊNCIA  
ENERGÉTICA DO PROCESSO DE  
GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA COM  
DIFERENTES PLASMAS OXIDANTES**

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Prof. Dr. Gilberto Petraconi Filho

Orientador

Prof. Dr. Luiz Carlos Sandoval Góes  
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro  
São José dos Campos, SP - Brasil  
2016

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**  
**Divisão de Informação e Documentação**

Mourão, Renata

Avaliação termoquímica da eficiência energética do processo de gaseificação de biomassa com diferentes plasmas oxidantes / Renata Mourão.

São José dos Campos, 2016.

52f.

Dissertação de Mestrado – Curso de Física. Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2016. Orientador: Prof. Dr. Gilberto Petraconi Filho.

1. Biomassa. 2. Gaseificação a plasma térmico. I. Centro Técnico Aeroespacial. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Física. II. Título.

## **REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

MOURÃO, Renata. **Avaliação termoquímica da eficiência energética do processo de gaseificação de biomassa com diferentes plasmas oxidantes**. 2016. 52f. Dissertação de Mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

## **CESSÃO DE DIREITOS**

NOME DA AUTORA: Renata Mourão

TÍTULO DO TRABALHO: Avaliação termoquímica da eficiência energética do processo de gaseificação de biomassa com diferentes plasmas oxidantes.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2016

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. A autora reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação pode ser reproduzida sem a autorização da autora.

---

Renata Mourão

Praça Marechal Eduardo Gomes, 50, Vila das Acácias.  
12228-900 – São José dos Campos-SP.

# AVALIAÇÃO TERMOQUÍMICA DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA COM DIFERENTES PLASMAS OXIDANTES

**Renata Mourão**

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho	Presidente	-	ITA
Prof. Dr. Gilberto Petraconi Filho	Orientador	-	ITA
Prof. Dr. Alexei M. Essiptchouk	Membro Externo	-	UNESP
Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite	Membro Interno	-	ITA

# Agradecimentos

Agradeço a minha família e em especial a minha mãe Solange Cedron Soruco por todo o amor, cuidado e ensinamento de vida.

Ao grande amigo Fernando Feital por todo incentivo e aconselhamento e ao Igor Lopes pela amizade e companheirismo dedicados.

Agradeço ao Aleandro Ribeiro Marquesi pela colaboração inestimável.

Ao Prof. Gilberto Petraconi Filho pela confiança, oportunidade e orientação.

Ao Prof. Andrei Gorbunov pelas orientações e discussões.

Agradeço ao Prof. Choyu Otani pela orientação e confiança depositadas.

Agradecimento muito especial a todos os professores e colegas do Departamento de Física do ITA.

*“El científico está motivado principalmente por la curiosidad  
y el deseo de la verdad.”*  
— IRVING LANGMUIR

# Resumo

A demanda no desenvolvimento de tecnologias para geração de calor e eletricidade, que sejam favoráveis ambientalmente e com baixas emissões de gases tóxicos, fazem do processo de gaseificação um importante objeto de pesquisa. Trata-se da conversão de material orgânico, a exemplo biomassa, em uma mistura de gases combustíveis compostos basicamente de  $H_2$  e  $CO$ . Métodos de gaseificação a altas temperaturas por plasma térmico, possuem a vantagem de melhor controle da composição do gás produzido, elevado poder calorífico do gás e redução dos contaminantes indesejados, como alcatrão e hidrocarbonetos pesados. Por se tratar de um processo de transformação de energia, a conservação de energia bem como a qualidade da energia é importante. A eficiência termodinâmica do processo de gaseificação pode ser definida baseada no conteúdo de exergia do gás obtido da biomassa gaseificada. O objetivo deste estudo foi investigar de que forma a exergia da biomassa (no caso o bagaço-de-cana), pode ser preservada ao máximo, ou seja, como deve ser feito o controle das variáveis do processo para que uma máxima eficiência exergética seja atingida. Para isso, utilizamos um modelo termodinâmico no equilíbrio com o intuito de simular o processo de gaseificação a plasma e obter estimativas para parâmetros energéticos importantes, entre eles a eficiência energética e a exergia. O estudo teve foco na análise da composição de equilíbrio do sistema resultante, este caracterizado basicamente pela reação entre diferentes oxidantes (ar, vapor de água,  $CO_2$ ,  $O_2$  e mistura vapor-ar) e o bagaço-de-cana, representado por  $CH_{1,61}O_{0,7}$ , em condições de pressão atmosférica, e alta pressão (1,0 MPa), com temperaturas variando entre 300-2500 K, através do qual foi possível obter a composição do gás de síntese para o caso de máxima exergia. Os resultados mostram que o caso de maior eficiência é obtido usando vapor de água como oxidante, em que o valor de razão vapor-biomassa correspondente é  $SBR = 0,4$ , na temperatura de 1000 K e pressão 0,1 MPa (pressão ambiente), com máxima eficiência energética de 0,91 e exergia máxima de 0,84.

# Abstract

The demand of technologies development for heat and electricity generation, that are environmentally friendly and with low emission of toxic gases, make the gasification processes an important research aim. This is the conversion of organic material, as an example of biomass, in a combustible gas mixture mainly composed of  $H_2$  e  $CO$ . Gasification processes at high temperatures by thermal plasma posses the advantage of better control of chemical gas composition produced, high heat values and reduction of contaminants, as tar and heavy hydrocarbons. As a energy transformation processes, the energy conservation as well as the energy quality are important. The thermodynamic efficiency of the gasification processes can be defined based on the exergy gas content produced. The aim of this work was to investigate the way of the biomass exergy (in the case sugarcane bagasse) can be preserved as much as possible, that is, how should be done the control of processes parameters to reach a maximum exergy efficiency. For this, it was used thermodynamic model in equilibrium with the aim to simulate the plasma gasification processes and to get estimations of important energetics parameters, as energy and exergy efficiency. The study was done with the analyses of the chemical composition of the resulted system, characterized by reaction between different oxidants (air, water steam,  $CO_2$ ,  $O_2$  and water steam-air mixture) and sugarcane bagasse, represented by  $CH_{1.61}O_{0.7}$ , at ambient and high pressure (1,0 MPa), with temperature variation 300-2500 K, through which it was possible to get the synthesis gas composition in the case of maximum exergy. The results show that the case with highest efficiency is obtained using water steam as oxidant at steam biomass rate  $SBR = 0,4$ ; at 1000 K and 0,1 MPa, with energetic efficiency of 0,91 and exergy of 0,84.

# Lista de Figuras

FIGURA 2.1 – Consumo (%) de fontes primárias de energia no Brasil. Fonte:[1] . . .	18
FIGURA 4.1 – Diagrama esquemático do processo de gaseificação de biomassa, adaptado de [2]. . . . .	27
FIGURA 5.1 – Composição química de equilíbrio das fases gasosa e condensada dos produtos da gaseificação do bagaço, em função da temperatura, usando plasma de vapor de água na razão $G_{\text{Vapor}}/G_{\text{Bs}}=0,5$ , respectivamente para os valores de pressão de (a) 0,1 MPa e (b) 1 MPa. . .	37
FIGURA 5.2 – Composição química de equilíbrio das fases gasosa e condensada dos produtos da gaseificação do bagaço, em função da temperatura, usando plasma de ar na razão $G_{\text{Ar}}/G_{\text{Bu}}=0,5$ , respectivamente para os valores de pressão de (a) 0,1 MPa e (b) 1 MPa. . . . .	38
FIGURA 5.3 – Composição química de equilíbrio das fases gasosa e condensada dos produtos da gaseificação do bagaço, em função da temperatura, usando plasma de $\text{CO}_2$ na razão $G_{\text{CO}_2}/G_{\text{Bu}}=0,5$ , respectivamente para os valores de pressão de (a) 0,1 MPa e (b) 1 MPa. . . . .	38
FIGURA 5.4 – Composição química de equilíbrio das fases gasosa e condensada dos produtos da gaseificação do bagaço, em função da temperatura, usando plasma de vapor de $\text{O}_2$ na razão $G_{\text{O}_2}/G_{\text{Bu}}=0,5$ , respectivamente para os valores de pressão de (a) 0,1 MPa e (b) 1 MPa. . . .	39
FIGURA 5.5 – Variação do parâmetro consumo energético CE por kg de bagaço úmido em função das razões: (a) $G_{\text{Vapor}}/G_{\text{Bs}}$ , (b) $G_{\text{ar}}/G_{\text{Bu}}$ , (c) $G_{\text{CO}_2\text{Vapor}}/G_{\text{Bu}}$ e (d) $G_{\text{O}_2}/G_{\text{Bu}}$ . Valores calculados para pressão ambiente e para temperaturas de 1000 K, 1250 K e 1500K. . . . .	41



- FIGURA 5.6 – Variação do parâmetro consumo energético CE por kg de gás de síntese em função das razões: (a)  $G_{\text{Vapor}}/G_{\text{Bs}}$ , (b)  $G_{\text{Ar}}/G_{\text{Bu}}$ , (c)  $G_{\text{CO}_2\text{Vapor}}/G_{\text{Bu}}$  e (d)  $G_{\text{O}_2}/G_{\text{Bu}}$ . Valores calculados para pressão ambiente e para temperaturas de 1000 K, 1250 K e 1500 K. . . . . 42
- FIGURA 5.7 – Variação dos parâmetros de exergia, eficiência energética e rendimento energético em função da razão  $G_{\text{Vapor}}/G_{\text{Bs}}$ , respectivamente para os valores de pressão de (a) 0,1 MPa e (b) 1 MPa, calculados em diferentes temperaturas. . . . . 43
- FIGURA 5.8 – Variação dos parâmetros de exergia, eficiência energética e rendimento energético em função da razão  $G_{\text{Ar}}/G_{\text{Bu}}$ , respectivamente para os valores de pressão de (a) 0,1 MPa e (b) 1 MPa, calculados em diferentes temperaturas. . . . . 43
- FIGURA 5.9 – Variação dos parâmetros de exergia, eficiência energética e rendimento energético em função da razão  $G_{\text{CO}_2}/G_{\text{Bu}}$ , respectivamente para os valores de pressão de (a) 0,1 MPa e (b) 1 MPa, calculados em diferentes temperaturas. . . . . 44
- FIGURA 5.10 – Variação dos parâmetros de exergia, eficiência energética e rendimento energético em função da razão  $G_{\text{O}_2}/G_{\text{Bu}}$ , respectivamente para os valores de pressão de (a) 0,1 MPa e (b) 1 MPa, calculados em diferentes temperaturas. . . . . 44
- FIGURA 5.11 – Composição química de equilíbrio das fases gasosa e condensada dos produtos da gaseificação do bagaço, em função da temperatura, usando (a) plasma de vapor na razão vapor-biomassa  $\text{SBR} = 0,4$  e (b) plasma de ar na razão de equivalência  $\text{ER} = 0,1$ , ambos a pressão ambiente. . . . . 45
- FIGURA 5.12 – Eficiência energética e exergia versus (a) razão vapor-biomassa SBR para gaseificação com vapor, e (b) razão de equivalência ER para gaseificação com ar, em pressão ambiente. . . . . 45
- FIGURA 5.13 – Valores calculados de (a) eficiência energética  $e$  e (b) exergia  $\varepsilon$ , versus razão de equivalência ER e razão vapor-biomassa SBR, para as condições de gaseificação de bagaço na base seca com mistura vapor-ar, em  $T = 1000$  K. . . . . 46
- FIGURA 5.14 – Valores de (a) eficiência energética  $e$  e (b) exergia  $\varepsilon$ , versus razão de equivalência ER e razão vapor-biomassa SBR, para as condições de gaseificação de bagaço na base seca com mistura vapor-ar, em  $T = 1250$  K . . . . . 47

# Lista de Tabelas

TABELA 2.1 – Composição química do bagaço-de-cana, em % massa, segundo diversas literaturas. . . . .	19
TABELA 2.2 – Principais vantagens e desafios técnicos de diferentes agentes de gaseificação e diferentes formas de operação para produção de gás de síntese [3]. . . . .	21
TABELA 5.1 – Composição do bagaço-de-cana usada nas simulações [4]. . . . .	35
TABELA 5.2 – Parâmetros termodinâmicos iniciais usados nas simulações. . . . .	35
TABELA 5.3 – Valores de umidade e de razão de fluxo de agente gaseificador pelo fluxo de bagaço, para os diferentes oxidantes usados nas simulações.	36
TABELA 5.4 – Concentração dos gases e carbono sólido produtos da gaseificação, para os diferentes oxidantes usados nas simulações, nas temperaturas $T = 1000\text{ K}$ , $1250\text{ K}$ e $1500\text{ K}$ , para pressões $P = 0,1\text{ MPa}$ e $1,0\text{ MPa}$ .	40

# Lista de Abreviaturas e Siglas

EPE	Empresa de Pesquisa Energética
CDR	Resíduos municipais preparados (do inglês RDF)
TEP	toneladas equivalentes de petróleo
CEA	Agência de Pesquisa Nuclear Francesa

# Lista de Símbolos

$a_{ji}$	coeficiente estequiométrico, isto é, número de átomos do elemento químico j na substância i
$B_s$	Bagaço seco (0% umidade)
$B_u$	Bagaço úmido
$b_j$	conteúdo em mol do $j_{esimo}$ elemento químico do sistema
$C_{vi}$	capacidade calorífica específica da $i_{esima}$ componente da mistura a $\nu=cte$
$G_{Vapor}$	razão de fluxo de vapor de água
$G_{B_s}$	razão de fluxo de bagaço seco
$G_{B_u}$	razão de fluxo de bagaço úmido
$G_{ar}$	razão de fluxo de ar
$G_{CO_2}$	razão de fluxo de $CO_2$
$i$	número ordinário de componentes
$k$	quantidade de componentes da fase gasosa
$l$	número ordinário de frações
$L$	quantidade de fases condensadas no cálculo
$p$	pressão
$n_i$	concentração do $i_{esimo}$ componente da mistura
$p$	pressão
$R_0$	constante universal dos gases
$S$	entropia
$S_i^{p_i}$	entropia do componente do gás de fase em que a pressão parcial que estará em uma condição de equilíbrio
$S_l$	entropia da fase condensada l, dependente somente da temperatura
$S_i^0$	entropia padrão do componente do gás de fase
$T$	temperatura
$U$	energia interna
$\nu$	volume específico

# Sumário

1	INTRODUÇÃO . . . . .	15
1.1	Motivação . . . . .	15
1.2	Objetivo . . . . .	16
1.3	Organização do trabalho . . . . .	16
2	ESTADO DA ARTE . . . . .	17
2.1	Introdução . . . . .	17
2.2	Biomassa como fonte de energia . . . . .	17
2.3	Gaseificação de biomassa . . . . .	19
2.4	Gaseificação a Plasma . . . . .	20
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA . . . . .	23
3.1	Introdução . . . . .	23
3.2	Equilíbrio químico de sistemas termodinâmicos multicomponentes	23
4	MODELAGEM MATEMÁTICA . . . . .	26
4.1	Introdução . . . . .	26
4.2	Descrição do modelo do processo de gaseificação a plasma . . . . .	26
4.3	Método de cálculo de equilíbrio químico em um sistema CHO . . . . .	28
4.3.1	Modelo matemático para o cálculo das composições químicas e parâmetros termodinâmicos no equilíbrio do sistema CHO . . . . .	28
4.4	Método de cálculo do parâmetro de consumo energético <i>CE</i> . . . . .	29
4.5	Método de cálculo do poder calorífico superior <i>PCS</i> e poder calorífico inferior <i>PCI</i> . . . . .	30
4.5.1	PCI e PCS para o bagaço-de-cana . . . . .	30

---

4.5.2	Método de cálculo do poder calorífico superior <i>PCS</i> e poder calorífico inferior <i>PCI</i> do gás de síntese . . . . .	31
<b>4.6</b>	<b>Método de cálculo da exergia química . . . . .</b>	<b>31</b>
4.6.1	Exergia química para o bagaço-de-cana . . . . .	31
4.6.2	Método de cálculo da exergia química para o gás de síntese . . . . .	32
<b>4.7</b>	<b>Método de cálculo da eficiência energética (eficiência de 1a. lei) e exergia (eficiência de 2a. lei) e rendimento energético para o gás de síntese . . . . .</b>	<b>32</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .</b>	<b>34</b>
5.1	Introdução . . . . .	34
5.2	Parâmetros de simulação e o código Terra . . . . .	34
5.3	Resultados da simulação termodinâmica do processo de gaseificação do bagaço-de-cana . . . . .	36
5.3.1	Eficiência termodinâmica em função da razão vapor-biomassa SBR, e razão de equivalência ER. . . . .	39
5.3.2	Estimativa de eficiência para o sistema triplo bagaço-vapor-ar: equação generalizada para eficiência energética e exergia . . . . .	42
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO . . . . .</b>	<b>48</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .</b>	<b>49</b>

# 1 Introdução

Este capítulo apresenta uma descrição da problemática da oferta de energia mundial, e explicita a necessidade da ampliação do uso de fontes de energia renováveis, como a biomassa. A gaseificação de biomassa a plasma é introduzida e são descritos o objetivo e a estrutura da tese.

## 1.1 Motivação

Devido grande quantidade de CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> na atmosfera, o aquecimento global atualmente ocorre a uma taxa muito maior do que no passado, como resultado do maior consumo de combustíveis fósseis para a produção de energia. No futuro, as fontes de energia que sucederão o petróleo devem ser limpas para o meio-ambiente, renováveis e sustentáveis, além de eficientes e econômicas.

Nessa perspectiva, H<sub>2</sub> e gás de síntese são potenciais combustíveis sucessores do petróleo. Esses combustíveis produzem significativamente menos poluentes e gases de efeito estufa como subprodutos [5].

Processos de gaseificação de resíduos assistida a plasmas têm sido referenciados na literatura como um método efetivo para a produção de gases combustíveis. Neste caso, tochas de plasma são utilizadas e constituem a fonte de calor e de espécies químicas de alta reatividade que decompõem o resíduo. Os componentes orgânicos são termicamente decompostos em seus elementos constituintes e convertidos em gás de síntese, que pode ser usado como gás combustível ou para produção de outros produtos químicos. A fração inorgânica é convertida em um escória inerte, vitrificada e não lixiviável [6].

A gaseificação de biomassa para produção de gás de síntese é um processo de tratamento de resíduos a plasma. O processo convencional de gaseificação de biomassa, é baseado na queima parcial entre um material com uma quantidade limitada de oxigênio e vapor de água, produz uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, entre outros gases. Parte do valor calorífico da biomassa é usado para fornecer a energia para o processo. A presença de alcatrão constitui um problema, que é formado

de moléculas complexas de hidrocarbonetos criadas durante o processo.

O plasma térmico oferece a possibilidade de decomposição da biomassa, ou por pirólise pura na ausência de oxigênio, ou com quantidade estequiométrica de oxigênio (gaseificação) para produzir a mistura de hidrogênio molecular e monóxido de carbono. No processo a energia necessária a gaseificação é provida pelo plasma, portanto, a combustão da biomassa é suprimida e a produção de dióxido de carbono, alcatrão e matéria carbonosa (char) são significativamente menores em relação ao processo convencional.

## 1.2 Objetivo

O objetivo desse estudo é entender como a energia (ou mais precisamente: a exergia) pode ser preservada ao máximo no gás produto do processo de gaseificação. Isso é relevante pois uma alta eficiência no processo de conversão é necessária para que a biomassa seja um combustível renovável competitivo tecnológica e economicamente. Para isso foi dado um tratamento do ponto de vista termodinâmico ao processo, fundamentado na lei de conservação de energia ou primeira lei da termodinâmica, e levando em conta as irreversibilidades no processo, através da segunda lei da termodinâmica. A ideia é desenvolver um processo otimizado em que seja possível, através do controle das variáveis termodinâmicas conhecer as condições que possibilitem uma máxima eficiência exergética (exergia) na gaseificação de biomassa, mais especificamente, o bagaço-de-cana de açúcar.

## 1.3 Organização do trabalho

O trabalho foi organizado como segue: o capítulo 2 apresenta uma pesquisa bibliográfica sobre o uso de biomassa como fonte de energia sustentável e de como ela pode ser convertida para tal, utilizando a tecnologia de gaseificação a plasma térmico, que oferece muitas vantagens com relação aos processos de gaseificação convencionais. Neste capítulo também é dado um panorama geral sobre os métodos de gaseificação a plasma, analisando suas vantagens com relação aos tipos de gases de plasma utilizados como fonte térmica reativa.

A teoria envolvida no estudo é apresentada no capítulo 3. Neste capítulo, são descritos os fenômenos físico-químicos que ocorrem no processo de gaseificação, necessários de serem compreendidos para modelagem e análise do problema. O capítulo 4 descreve a modelagem do processo, além dos métodos usados nas simulações e nos cálculos dos parâmetros energéticos. No capítulo 5 são apresentados os principais resultados e no capítulo 6, as conclusões.



## 2 Estado da arte

### 2.1 Introdução

Biomassa é um termo geral, que compreende todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica de origem animal ou vegetal, com potencial de utilização para fins energéticos. Assim como a energia hidráulica, a biomassa é uma forma de energia renovável e também uma forma indireta de energia solar. Em matéria orgânica vegetal, a biomassa é formada como um resultado do processo de fotossíntese. Deste modo, a energia solar acumulada pela matéria orgânica é convertida em energia química, que pode ser liberada com a quebra das ligações entre as moléculas de oxigênio, carbono e hidrogênio presentes, através de processos de natureza termoquímica e/ou biológica.

Entre os tipos de biomassa estão incluídos os vários tipos de madeira, plantas, óleos vegetais, resíduos verdes, e materiais como estrume e resíduos de esgoto. Esses biocombustíveis se diferem em muitos aspectos, como sua disponibilidade, custo, adequação como combustível gaseificador. A utilização do bagaço-de-cana é vista como promissora com relação a esses aspectos. Além disso, a conversão de biomassa em gás de síntese através do processo a plasma apresenta muitas vantagens com relação aos métodos convencionais, não somente com relação a qualidade do gás, como também do ponto de vista ambiental. Neste capítulo é apresentado um panorama geral da biomassa e sua utilização para fins energéticos através do processo de gaseificação via plasma térmico.

### 2.2 Biomassa como fonte de energia

Atualmente a biomassa representa cerca de 14 % da energia consumida no mundo [7, 8], constituindo para os países em desenvolvimento uma fonte energética considerável, equivalente a cerca de 35 % do consumo energético total, em média, nesses países. Os programas considerados melhor sucedidos são:

- o Próalcool, no Brasil
- aproveitamento de biogás, na China

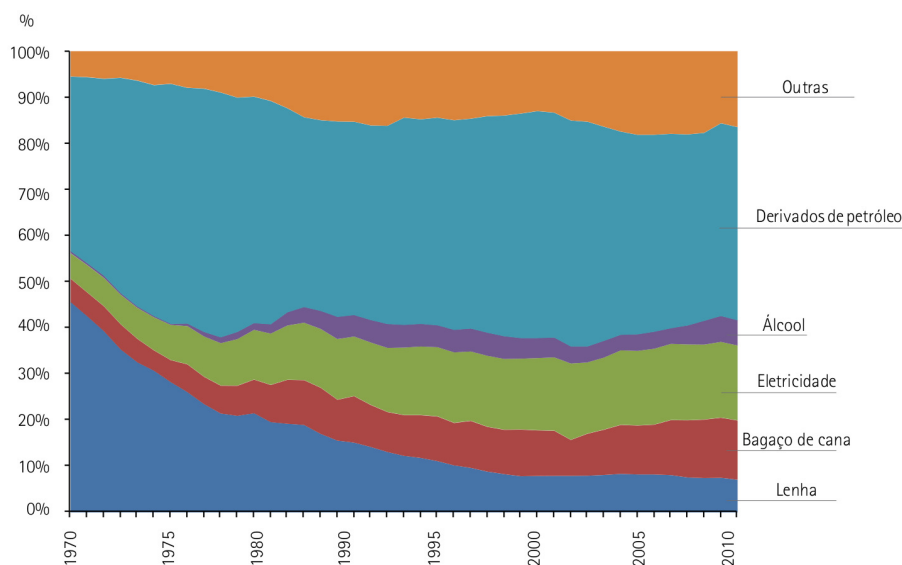


FIGURA 2.1 – Consumo (%) de fontes primárias de energia no Brasil. Fonte:[1]

- coque vegetal, no Brasil
- florestas energéticas, nos EUA
- aproveitamento de madeira para fins energéticos, na Suécia
- aproveitamento de resíduos agrícolas, na Grã-Bretanha
- plantações de eucaliptos, na Etiópia
- aproveitamento do bagaço de cana, nas Ilhas Maurício.

Segundo o Boletim do Balanço Energético Nacional [1], no Brasil atualmente a biomassa representa cerca de 17,7 % do consumo de energia do país, o que equivale a aproximadamente 43 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (TEP) por ano. Desta fração, a lenha, que já representou 26,0 % do consumo total da energia do país em 1977, representa hoje 6,6 %, enquanto que o bagaço-de-cana, que representava apenas 5,5 % em 1977, hoje representa 11,1 % do consumo total de energia. A figura 2.1 ilustra bem esta tendência de decréscimo acentuado na participação da lenha em contrapartida ao aumento acentuado do bagaço-de-cana. Pode-se também notar uma tendência de queda ao longo do tempo na participação da biomassa. Estas tendências refletem uma modificação muito acentuada na estrutura geral do consumo de energia relacionada com a modernização do parque industrial brasileiro.

Atualmente, o bagaço-de-cana é o recurso renovável orgânico de maior potencial para geração de energia elétrica no Brasil. Isso se deve a alta produtividade alcançada pela lavoura canavieira, acrescida de esforços por meio de novos estudos dos processos de

transformação da biomassa sucroalcooleira, disponibilizando enorme quantidade de matéria orgânica sob a forma de bagaço nas usinas e destilarias de cana-de-açúcar, interligadas aos principais sistemas elétricos, que atendem a grandes centros de consumo dos Estados das regiões Sul e Sudeste.

O bagaço industrial é constituído por cerca de 50 % de umidade, 45 % de estruturas fibrilares e 5 % de extrativos e componentes inorgânicos. A composição química do bagaço apresenta pequenas variações em função da variedade da cana empregada e localização geográfica de cultivo. Na tabela 2.1 é apresentado como exemplo a constituição química do bagaço-de-cana segundo diversas literaturas 2.1.

TABELA 2.1 – Composição química do bagaço-de-cana, em % massa, segundo diversas literaturas.

Referências	Fórmula molecular reduzida
South Africa [9]	$\text{CH}_{1,49}\text{O}_{0,64}$
United States [10]	$\text{CH}_{1,41}\text{O}_{0,66}\text{N}_{0,0037}(\text{H}_2\text{O})_{0,103}$
Columbia [11]	$\text{CH}_{1,44}\text{O}_{0,66}\text{N}_{0,0027}$
Brazil [4]	$\text{CH}_{1,61}\text{O}_{0,7}$
Brazil [12]	$\text{CH}_{1,80}\text{O}_{0,75}(\text{H}_2\text{O})_{0,734}$
Brazil [13]	$\text{CH}_{1,74}\text{O}_{0,73}\text{N}_{0,0029}(\text{H}_2\text{O})_{0,752}$

## 2.3 Gaseificação de biomassa

A conversão de biomassa em bioenergia pode ser realizada através de duas principais formas: processos termoquímicos e processos bioquímicos/biológicos. Processos de conversão termoquímica incluem principalmente combustão direta, pirólise, gaseificação e liquefação [14, 15].

A Gaseificação é considerada uma tecnologia favorável ambientalmente, por causa das baixas emissões de gases tóxicos e uso mais versátil dos subprodutos sólidos [16]. A China por exemplo, vem utilizando esta tecnologia desde os anos 90, período em que construiu mais de 70 sistemas de gaseificação de biomassa para consumo doméstico. Na Índia a gaseificação está incluída num aspecto geral, como um importante método de geração de eletricidade. Projetos de comercialização em larga escala de geração a partir de combustíveis sólidos de diversas origens via gaseificação, também têm sido desenvolvidos e em proporções consideráveis. Como exemplo, podemos citar as pequenas plantas com gaseificadores de leito fixo, acoplados a motores do Ciclo Otto pressurizados, com uso de carvão. Para biomassa ainda estão em desenvolvimento sistemas de leito fluidizado tanto atmosféricos como pressurizados. Atualmente existem pesquisas, em Chicago, de um processo de 3 MW de leito fluidizado pressurizado. Na Itália pesquisa-se um sistema

de gaseificação em leito fluidizado sem limpeza do gás, acoplado a uma caldeira com turbina de condensação e na Suécia de um sistema de gaseificação de madeira em leito fluidizado pressurizado de 2 MW.

O processo de gaseificação converte a biomassa através de oxidação parcial em uma mistura de gás de síntese consistindo de hidrogênio, monóxido de carbono, metano e dióxido de carbono. O oxidante pode ser ar, O<sub>2</sub> puro, vapor de água, CO<sub>2</sub> ou suas misturas (ver tabela 2.2). O ar, enquanto um agente gaseificador de baixo custo e largamente usado, contém uma grande quantidade de nitrogênio, que diminui o poder calorífico do gás de síntese produzido. Se O<sub>2</sub> puro é usado como agente de gaseificação, o poder calorífico aumenta, mas os custos de operação também aumentarão devido a necessidade de produção de O<sub>2</sub>. A combustão parcial da biomassa com ar ou O<sub>2</sub> pode fornecer calor para secagem da biomassa, elevando a temperatura da biomassa, e conduzindo as reações de gaseificação endotérmicas, e gerando água e CO<sub>2</sub> para as reações posteriores. O poder calorífico e o conteúdo de H<sub>2</sub> pode aumentar se vapor for usado como agente de gaseificação, no qual o poder calorífico do gás produzido é aproximadamente 10-15 MJ Nm<sup>-3</sup>, comparado com 3-6 MJ Nm<sup>-3</sup> para gaseificação de biomassa com ar [17, 18]. O uso de CO<sub>2</sub> como agente de gaseificação é promissor por causa de sua presença no gás de síntese. Vapor puro ou CO<sub>2</sub> requerem fornecimento de calor externo ou indireto para as reações de gaseificação endotérmicas. Alternativamente, uma mistura de vapor e CO<sub>2</sub> ou ar ou O<sub>2</sub> pode ser usada como agente de gaseificação, e combustão parcial da biomassa com ar/O<sub>2</sub> fornece o calor necessário para a gaseificação.

## 2.4 Gaseificação a Plasma

Entre as formas mais promissoras de processamento de substâncias orgânicas em gases combustíveis para gerar calor e eletricidade, estão os métodos de gaseificação a altas temperaturas [3]. A matéria bruta para gaseificação pode ser madeira, resíduos agrícolas, especialmente resíduos municipais preparados CDR (em inglês RDF Refuse-derived fuel), bem como carvão, cujas reservas são grandes. Métodos de gaseificação de resíduos de madeira, CDR e carvão são similares.

Uma tocha de plasma pode aquecer a biomassa a uma temperatura entre 1000 - 1500 °C. Sob tal temperatura extremamente elevada, a biomassa injetada pode ser gaseificada dentro de poucos milissegundos sem quaisquer reações intermediárias. Além disso, a conversão dos componentes complexos orgânicos em moléculas simples (H<sub>2</sub>, CO, and CO<sub>2</sub>), é acompanhada de outros produtos também formados, como metais fundidos e compostos inorgânicos vitrificados [19].

O processo de gaseificação de resíduos por plasma térmico, é uma tecnologia relati-

TABELA 2.2 – Principais vantagens e desafios técnicos de diferentes agentes de gaseificação e diferentes formas de operação para produção de gás de síntese [3].

	Principais vantagens	Principais desafios técnicos
<b>Agente gaseificador</b> ar	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. combustão parcial para fornecer calor</li> <li>2. conteúdo moderado de char e alcatrão</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. poder calorífico inferior (3-6 MJ Nm<sup>-3</sup>)</li> <li>2. Grande quantidade de N<sub>2</sub> no gás</li> </ol>
vapor	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. alto poder calorífico do gás (10-15 MJ Nm<sup>-3</sup>)</li> <li>2. gás rico em H<sub>2</sub></li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. requer fornecimento de calor externo ou indireto para gaseificação</li> <li>2. alto conteúdo alcatrão no gás</li> <li>3. requer reforma catalítica do alcatrão</li> </ol>
dióxido de carbono	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. alto poder calorífico do gás</li> <li>2. alto conteúdo de H<sub>2</sub> e CO e baixo CO<sub>2</sub> no gás</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. requer fornecimento de calor externo ou indireto para gaseificação</li> <li>2. requer reforma catalítica do alcatrão</li> </ol>
<b>Formas de operação</b> aumento de temperatura	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. diminuição do conteúdo de char e alcatrão</li> <li>2. diminuição de metano no gás</li> <li>3. aumento da conversão de carbono</li> <li>4. aumento do poder calorífico do gás</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. diminui a eficiência energética</li> <li>2. aumenta problemas relacionados as cinzas</li> </ol>
aumento de pressão	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. baixo conteúdo de char e alcatrão</li> <li>2. sem custo para compressão do gás</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. design e operação limitados</li> <li>2. alto custo para um gaseificador em pequena escala</li> </ol>

vamente nova no campo de tratamento de resíduos por gaseificação. Por este motivo, a literatura apresenta uma certa deficiência de estudos nesta área, e apenas alguns trabalhos recentes tem analisado o processo a plasma como uma solução na recuperação de resíduos para fins energéticos [20]. Apesar disso, existe uma grande quantidade de trabalhos mostrando que a tecnologia de gaseificação a plasma tem grande potencial de aplicação em uma ampla variedade de resíduos perigosos. Isso se deve ao fato de que, durante o processo de gaseificação a plasma, a toxicidade do resíduo pode ser reduzida significativamente, e alguns dos compostos minerais podem ser convertidos em uma escória vitrificada pode ser reaproveitado como material agregado na construção civil.[21].

Embora a principal aplicação da gaseificação a plasma atualmente não se tratar de resíduos sólidos de biomassa [19, 21, 22, 2], a tecnologia de gaseificação a plasma tem sido considerada como uma abordagem termoquímica com grande potencial para produção de gás de síntese com este tipo de resíduo orgânico. Neste sentido, [23, 6] consideram que isto se deve ao elevado rendimento de H<sub>2</sub> e CO e produção de alcatrão extremamente baixa .

Segundo [24], a possibilidade de controle da composição do gás de síntese produzido em tecnologias clássicas de gaseificação (sem tecnologia de plasma) é limitada. O principal problema de tecnologias comuns de gaseificação, baseados na reação entre uma fonte de aquecimento do carbono com quantidade limitada de oxigênio e vapor, consiste na produção de alcatrão, que é formado de moléculas complexas de hidrocarbonetos criadas durante o processo. A necessidade da produção de gás de síntese limpo, com composição química controlada, conduz para tecnologias baseadas no fornecimento de energia externa para gaseificar o material. A principal vantagem de processos a plasma são o melhor controle da composição do gás de síntese produzido, elevado poder calorífico do gás e redução dos contaminantes indesejados, como alcatrão e hidrocarbonetos pesados. Para avaliação das facilidades técnicas e econômicas de tratamento a plasma, essas vantagens devem ser levadas em conta.

Em [25], considera-se que o mais simples e promissor método de desenvolvimento da tecnologia para geração de gás de síntese de madeira e sua posterior aplicação para produção de energia, é o método de gaseificação utilizando plasma de ar como fonte térmica altamente reativa. Esta tecnologia permitiria aumentar a produtividade específica da planta e elevar a qualidade do gás, fatores importante para um controle adequado do processo. De acordo com estimativas, o rendimento específico da energia elétrica líquida aumenta com o aumento da entalpia do plasma. Resultados de investigações nessa área podem encontrar amplas aplicações para indústria.

Vários projetos baseados na tecnologia a plasma para gaseificação de biomassa tem sido desenvolvidos. A companhia EUROPLASMA, desde 2006, tem trabalhado com CEA (Agência de Pesquisa Nuclear Francesa) no desenvolvimento de um novo esquema de processo de gaseificação no qual o objetivo é atingir alto rendimento de carbono, para maximizar a conversão de matéria-prima lignocelulósica disponível [26].

Grande parte dos experimentos de gaseificação a plasma tem usado tochas de plasma de arco não-transferido para geração do plasma, embora experimentos com plasma de radiofrequência também tem sido desenvolvidos. Os gases mais usados são ar e nitrogênio, porém vapor de água e dióxido de carbono oferecem vantagens nos processos químicos. Em [27, 28, 29] a biomassa foi gaseificada com plasma de vapor de água, [30, 31] afirmam que, tem sido produzido gás de síntese de alta qualidade e elevada entalpia do plasma de vapor gerado, em uma tocha de plasma híbrida (água e vapor de água).

# 3 Fundamentação teórica

## 3.1 Introdução

Este capítulo tem como objetivo descrever a teoria do equilíbrio químico de sistemas termodinâmicos multicomponentes, usada nos cálculos das concentrações e parâmetros de equilíbrio do sistema  $\text{CH}_{1,61}\text{O}_{0,7}$ .

## 3.2 Equilíbrio químico de sistemas termodinâmicos multicomponentes

Nossa aproximação termodinâmica é baseada na aplicação direta da segunda lei da termodinâmica e da lei de conservação de energia para um sistema de multicomponentes em equilíbrio e isolado. O processo é irreversível, portanto a entropia aumenta. Como o equilíbrio termodinâmico somente é possível sem troca de massa e energia entre o sistema e sua vizinhança, a entropia máxima só pode ser alcançada para uma massa constante de elementos químicos e energia interna constante, em virtude da conservação de energia.

De acordo com a descrição acima, obtemos [32]:

$$TdS \geq dU + \delta A \quad (3.1)$$

ou

$$TdS - dU - pd\nu \geq 0 \quad (3.2)$$

quando o equilíbrio é atingido e se não há troca de energia entre o sistema e a vizinhança ( $dU = 0$ ) e trabalho não é realizado ( $d\nu = 0$ ), a desigualdade (3.2) torna-se  $TdS = 0$ .

Portanto, o problema do cálculo dos parâmetros de equilíbrio para sistemas termodinâmicos com múltiplos componentes, está em definir as condições correspondentes a

entropia máxima. Assim, para elaborar o sistema de equações exigido, é necessário encontrar uma comunicação analítica entre o valor de entropia e os parâmetros termodinâmicos, determinando sua composição, propriedades e condições de existência.

Geralmente, o sistema consistirá de componentes neutros e eletricamente carregados (ionizados) de um gás de fase e de fases condensadas distintas. Deverá ser aceito que as leis de um gás ideal serão aplicadas para o gás de fase como um todo e para cada um de seus componentes. É suposto que as fases condensadas não se misturam e constituem-se de um único componente. O conteúdo de componentes do gás de fase ( $i = 1, 2, \dots, k$ ) e as fases condensadas ( $l = 1, 2, \dots, L$ ) no sistema serão expressas em mols por unidade de massa  $n_i$  e  $n_l$ . Então, a entropia de tal sistema é igual a:

$$S = \sum_{i=1}^k S_i^{(p_i)} n_i + \sum_{l=1}^L S_l n_l \quad (3.3)$$

$$S = \sum_{i=1}^k \left( S_i^0 - R_0 \ln \frac{R_0 T n_i}{\nu} \right) n_i + \sum_{l=1}^L S_l^0 n_l \quad (3.4)$$

A definição de equilíbrio dos parâmetros de estado consiste em encontrar os valores de todas as variáveis dependentes, incluindo o número de mols dos componentes e fases, para o qual o valor  $S$  será máximo. As seguintes condições adicionais são impostas, que refletem as condições de existência do sistema:

- (i) em todas as possíveis transformações químicas tendo lugar em conexão com o estabelecimento do equilíbrio, o valor da energia interna permanecerá constante. Portanto, é possível escrever

$$-U + \sum_{i=1}^{k+L} U_i n_i = 0 \quad (3.5)$$

onde  $U_i = \int_{T_0}^T C_{vi} dT + \Delta_f H_i^0(T_0)$  - energia total interna do componente  $i$  que inclui os componentes 'térmicos' e 'químicos' e considera a temperatura  $T_0$

- (ii) a condição de isolamento material do sistema de sua vizinhança é expresso com a ajuda da equação de balanço de massa dos elementos químicos

$$b_j = \sum_{i=1}^{k+L} a_{ji} n_i, j = 1, 2, \dots, m \quad (3.6)$$

- (iii) a condição de neutralidade elétrica do sistema como um todo (na presença de partículas carregadas positivamente e negativamente) é expressa pela equação:

$$\sum_{i=1}^k a_{ei} n_i = 0 \quad (3.7)$$



- (iv) a equação de estado, com as relações entre os parâmetros de estado do sistema e sua composição é

$$p\nu = R_0 T \sum_{i=1}^k n_i \quad (3.8)$$

portanto, a procura do valor de máxima entropia do sistema é reduzida a solução de uma condição.

Temos a função Lagrangiana,

$$\begin{aligned} \Lambda(p, T, n_i, n_l, \lambda_j, \lambda_e, \lambda_u, \lambda_p) = & \sum_{i=1}^k (S_i^0 - R_0 \ln \frac{R_0 T n_i}{\nu}) n_i + \sum_{l=1}^L S_l^0 n_l + \\ & (U - \sum_{i=1}^{k+L} U_i n_i \lambda_u) + \sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^{k+L} a_{ji} n_i - b_j) \lambda_j + (\sum_{i=1}^k a_{ei} n_i) \lambda_e + \end{aligned} \quad (3.9)$$

tomando a derivação individual da função  $\Lambda$  com relação a todas as variáveis independentes  $p, T, n_i, n_l, \lambda_j, \lambda_e, \lambda_u, \lambda_p$  e igualando esta a zero, obtêm-se o sistema de equações que descreve as dependências existentes entre os parâmetros de equilíbrio, os parâmetros de estado e a composição do sistema de multicomponentes. Portanto, os parâmetros de estado  $U$  e  $\nu$  são considerados dependentes e sua constância é predeterminada pelas condições de equilíbrio do sistema.

Afim de satisfazer a condição de concentrações não negativas de componentes de fase durante a solução, uma substituição de variáveis é usada:  $n_i = \exp x_i$  e  $n_l = \exp x_l$ . Após as transformações, resulta o seguinte sistema de equações:

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial x_i} = G_i - R_0 \ln \frac{R_0 T}{\nu} - R_0 x_i + \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j + a_{ei} \lambda_e = 0 \quad (3.10)$$

( $i = 1, 2, \dots, k$ ), onde  $G_i = S_0^i - \frac{U_i + R_0 T}{T} = S_0^i - \frac{I_i}{T}$ .

O número de equações na equação 3.10 é igual a  $k + l + m + 3$ , e o número de variáveis ( $p, v, T, U, n_i, n_e, \lambda_i, \lambda_e$ ) é maior. Esta circunstância significa que dois parâmetros de estado deve ser atribuído adicionalmente, afim de definir a condição de equilíbrio de acordo com os fundamentos da termodinâmica.

# 4 Modelagem Matemática

## 4.1 Introdução

O objetivo deste capítulo é desenvolver um modelo termodinâmico de equilíbrio que possa descrever o processo de gaseificação a plasma, incorporando dados termodinâmicos importantes, como parâmetros de energia e exergia, que se mostraram ser muito úteis para o estudo deste tipo de processo. A partir da seção 4.4 inicia a descrição dos métodos usados para os cálculos dos parâmetros energéticos.

## 4.2 Descrição do modelo do processo de gaseificação a plasma

O diagrama apresentado na figura 4.1, mostra as principais partes de uma planta de tratamento de resíduos a plasma. O sub-sistema de alimentação de resíduos é usado para tratamento de cada tipo de resíduo, afim de atender os requisitos para entrada no reator a plasma. Por exemplo, para um material com alto conteúdo de umidade, é necessário uma secagem prévia. No entanto, um típico sistema de alimentação é constituído por um triturador para a redução do tamanho dos resíduos sólidos antes da entrada no reator.

O reator a plasma é o componente central do sistema, pois é neste que ocorre o processo de gaseificação e vitrificação. A tocha de plasma de arco não transferido, se estende ao longo do reator, em que uma corrente elétrica passa através do catodo e o anodo (localizado na escória no fundo do reator), e o arco elétrico é gerado. O gás introduzido que torna-se plasma pode ser vapor de água, ar, oxigênio, ou uma mistura desses, além de outros.

O sub-sistema de limpeza do gás, deve eliminar os gases ácidos ( $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_x$ ), partículas em suspensão, metais pesados e a umidade do gás de síntese, antes de entrar no sistema de recuperação de energia. O sistema de recuperação de energia pode ser baseado em um ciclo a vapor, um ciclo de turbina a gás ou um motor a gás, ou ainda uma unidade de produção de combustível químico, como hidrogênio ou metanol, dependendo da qualidade do

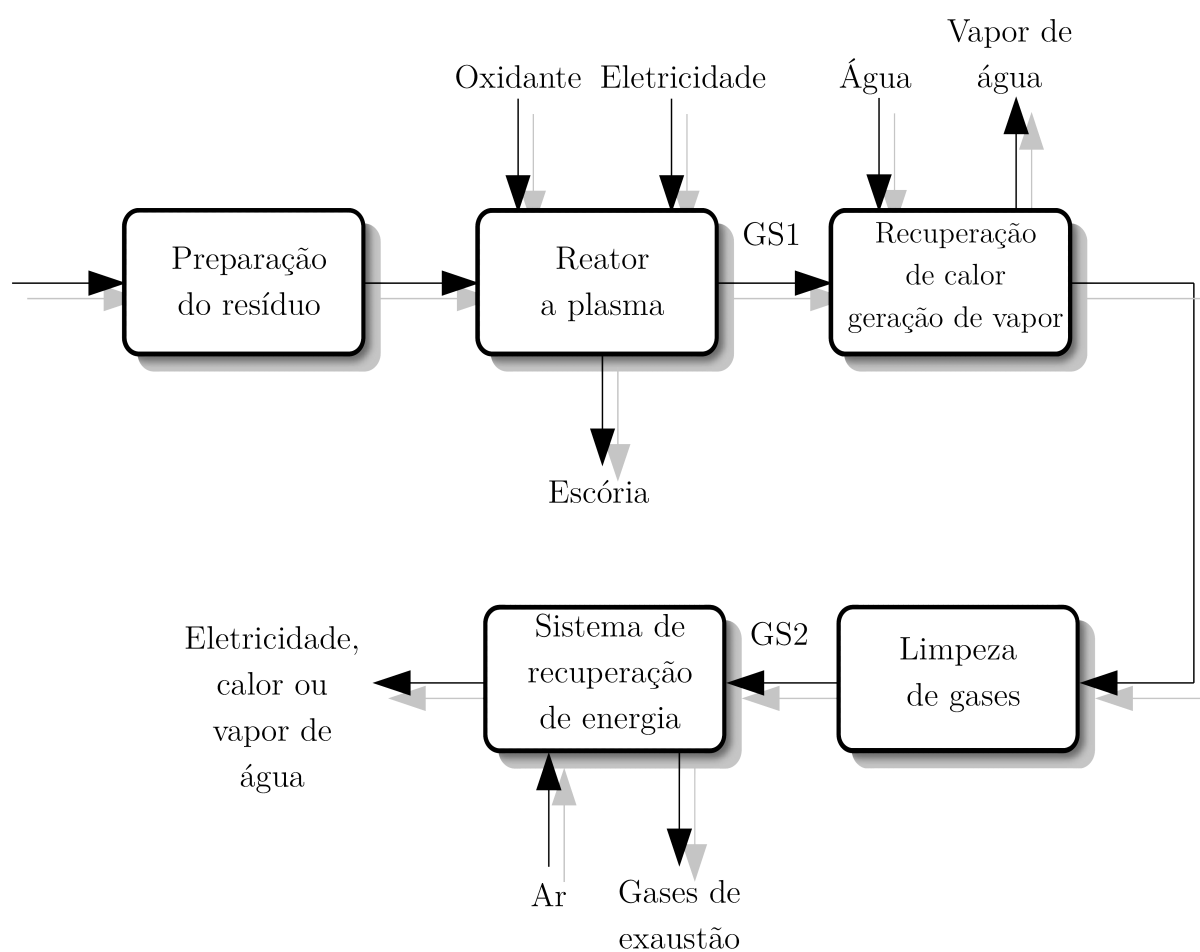


FIGURA 4.1 – Diagrama esquemático do processo de gaseificação de biomassa, adaptado de [2].

gás de síntese produzido.

### 4.3 Método de cálculo de equilíbrio químico em um sistema CHO

Os métodos para calcular a composição em um sistema CHO podem ser estequiométricos ou não-estequiométricos, sendo que ambos fornecem os mesmos resultados. Estes métodos são incorporados a softwares de simulação de processos, por exemplo o programa TERRA [32], usado neste trabalho para calcular as reações de equilíbrio.

A aproximação estequiométrica inicia selecionando de todas as espécies possíveis de conter os elementos C, H e O, somente aquelas espécies que se encontram presentes em maiores quantidades, isto é, as espécies que tem o menor valor de energia livre de formação. Para um sistema composto de  $n$  componentes e  $m$  elementos, a partir de onde é possível obter o número de reações independentes que podem ocorrer. Resolvendo esse equilíbrio de reações, juntamente com os balanços de massa e energia, obtém-se a composição de equilíbrio do sistema.

O método não-estequiométrico, que foi usado neste trabalho, é baseado na minimização da energia livre de Gibbs total do sistema, sem especificação das possíveis reações que ocorrem. Isto requer a identificação dos possíveis produtos, para o qual dados termoquímicos devem estar disponíveis.

#### 4.3.1 Modelo matemático para o cálculo das composições químicas e parâmetros termodinâmicos no equilíbrio do sistema CHO

Diversas dificuldades são encontradas para a modelagem físico-química de dispositivos para processamento de resíduos a elevadas temperaturas. Essas dificuldades estão relacionadas com a definição da concentração dos produtos gasosos e a escória, e com o cálculo de suas propriedades termodinâmicas e de transporte, transferência de calor e de massa e processos termodinâmicos. Essas propriedades também dependem da composição do sistema - a mistura de gases multicomponentes dissociados e fases condensadas, que são formadas no processo.

Diante dessa dificuldade, é bastante útil e vantajosa a utilização de métodos termodinâmicos. Nessa perspectiva, assume-se que o sistema compreendido basicamente por transformações químicas e de fase a altas temperaturas, encontra-se fechado e isolado, em equilíbrio químico local. Em tal aproximação, a condição do sistema é definida pela sua

composição química e por somente dois parâmetros de estado.

O desenvolvimento matemático que leva em conta todos estes detalhes, foi feito no capítulo 3. De um modo geral, para obtermos a composição dos produtos do processo e as propriedades termodinâmicas, como por exemplo, a entalpia  $H(T)$ , faz-se necessário solucionar o conjunto de equações 3.10.

Os parâmetros que se deve fornecer para solucionar as equações devem estar em acordo com a formulação geral da modelagem do problema, como p e T por exemplo. O equilíbrio pode ser atribuído não somente por pares de parâmetros tradicionais, (p e T) ou (v e T), mas também por outras combinações como (I e p).

O método descrito acima, permite o cálculo das concentrações e parâmetros de equilíbrio do sistema  $\text{CH}_{1,61}\text{O}_{0,7}$ , é usado pelo programa TERRA, que com o auxílio um banco de dados conectado ao programa, identifica os possíveis componentes do estado de equilíbrio. Depois que o estado de equilíbrio é completamente definido, o programa calcula os parâmetros e propriedades termodinâmicas, como por exemplo: pressão, temperatura, volume específico, entropia, entalpia total, entre outros.

## 4.4 Método de cálculo do parâmetro de consumo energético $CE$

Primeiramente foi avaliado o parâmetro que dá uma estimativa do menor custo energético ao processo, o parâmetro de consumo energético ( $CE$ ). O parâmetro  $CE$  é definido como a razão do módulo da diferença de entalpia da mistura bagaço e agente de gaseificação em  $T_F$  e  $T_0 = 300$  K (respectivamente as temperaturas final e inicial de interesse), por quilograma de gás de síntese produzido:

$$CE = \frac{|H(T) - H(T_0)|}{1 - \left( [Cinzas] \frac{G_B}{G_B + G_{Ag}} + m_C [M_{C(c)}] + m_{SiC} [M_{SiC(c)}] + m_{Fe_3C} [M_{Fe_3C(c)}] \right)}, \quad (4.1)$$

onde  $H(T)$  e  $H(T_0)$  são os valores de entalpia na temperatura final  $T$  e inicial  $T_0$ , da mistura bagaço-agente de gaseificação,  $[Cinzas]$  representa a concentração de cinzas inicial no bagaço (tabela 5.1),  $[M_{C(c)}]$ ,  $[M_{SiC(c)}]$  e  $[M_{Fe_3C(c)}]$  são, respectivamente a concentração de carbono sólido, carbetto de sílica e carbetto de ferro, na temperatura  $T$ . Já  $m_C$ ,  $m_{SiC}$  e  $m_{Fe_3C}$  são, respectivamente, a massa atômica do carbono, carbetto de sílica e carbetto de ferro.

A unidade é de ***MJ/kg de gás de síntese***, sendo que o termo no denominador da equação 4.1 subtrai da quantidade de 1 kg de gás, as concentrações de condensados,

cinzas e produtos sólidos, para que o cálculo seja referente somente a quantidade total de gás de síntese produzida.

O parâmetro  $CE$  também pode ser calculado para um quilograma de bagaço. Neste caso a equação torna-se:

$$CE = \frac{|H(T) - H(T_0)|}{1 - \left( \frac{G_{Ag}}{G_{Ag} + G_B} + [Cinzas] \frac{G_B}{G_B + G_{Ag}} + m_C[M_{C(c)}] + m_{SiC}[M_{SiC(c)}] + m_{Fe_3C}[M_{Fe_3C(c)}] \right)} \quad (4.2)$$

Neste caso o termo do denominador subtrai também, a massa de agente de gaseificação, normalizando o quociente da equação a 1 kg de bagaço, para termos a unidade **MJ/kg de bagaço**.

## 4.5 Método de cálculo do poder calorífico superior $PCS$ e poder calorífico inferior $PCI$

### 4.5.1 PCI e PCS para o bagaço-de-cana

A fórmula geral utilizada para descrever a composição da biomassa, no presente modelo é  $CH_xO_y$ . Diferentes correlações a partir da literatura estão disponíveis para o cálculo do poder calorífico superior da biomassa ( $PCS_B$ ). Por causa das fórmulas baseadas nas últimas análises serem geralmente mais precisas, o PCS no modelo atual é calculado utilizando duas correlações. A primeira correlação usada foi a proposta por [33]:

$$PCS_B = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211A, \quad (4.3)$$

onde  $PCS_B$  é o poder calorífico superior (MJ/kg) e C, H, O, N, S e A representam, respectivamente o carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e o conteúdo de cinzas do material, expresso em fração de massa na base seca.

A segunda correlação usada neste trabalho para cálculo do PCS para o bagaço, foi a proposta por [34], expressa pela expressão:

$$PCS_B = 3,55C^2 - 232C - 2230H + 51,2C \times H + 131N + 20.600(kJ/kg) \quad (4.4)$$

O poder calorífico inferior do bagaço  $PCI_B$  (MJ/kg) foi calculado segundo [35] e

usando o valor do  $PCS_B$  obtido da média aritmética entre as equações 4.3 e 4.4:

$$PCI_B = PCS_B - 21,978H \quad (4.5)$$

### 4.5.2 Método de cálculo do poder calorífico superior $PCS$ e poder calorífico inferior $PCI$ do gás de síntese

O cálculo do PCS do gás de síntese  $PCS_{syn gas}$ , foi realizado segundo a equação:

$$PCS_{gas} = 141,8H_2 + 10,8CO + 55,5CH_4 \quad (4.6)$$

onde  $H_2$ ,  $CO$  e  $CH_4$  são respectivamente os valores de fração de massa do hidrogênio, monóxido de carbono e do metano.

A expressão usada para o cálculo do poder calorífico inferior do gás de síntese  $PCI_{gas}$  foi a seguinte:

$$PCI_{gas} = 120,7H_2 + 10,1CO + 50,16CH_4 \quad (4.7)$$

Ambos os valores de  $PCS_{gas}$  e  $PCI_{gas}$  são fornecidos em MJ/kg de gás de síntese.

## 4.6 Método de cálculo da exergia química

### 4.6.1 Exergia química para o bagaço-de-cana

Baseado nas duas dependências semi-empíricas [33, 34] para prever o PCS do bagaço, podemos calcular os valores de exergia química  $\varepsilon_B^0$  do bagaço-de-cana. A primeira expressão para a exergia química do bagaço usada foi a expressão de [2]:

$$\varepsilon_B^0 = (PCI_B + 2442u)\phi_s \quad (4.8)$$

em kJ/kg, onde

$$\phi_s = 1,0437 + 0,1882\frac{H}{C} - 0,0610\frac{O}{C} + 0,0404\frac{N}{C}, \text{ (válido para } H/C < 0,667)$$

Em 4.8,  $PCI_B$  é o poder calorífico inferior do bagaço, H, C, O, N e  $u$  denotam a fração de massa de hidrogênio, carbono, oxigênio, nitrogênio e água (umidade) no bagaço-de-cana.

A segunda equação é a de [36, 2]:

$$\varepsilon_B^0 = (PCI_B + 2442u)\beta \quad (4.9)$$

em kJ/kg, onde

$$\beta = \frac{1,0412 + 0,2160 \frac{H}{C} - 0,2499 \frac{O}{C} [1 + 0,7884 \frac{H}{C}] + 0,0450 \frac{N}{C}}{1 - 0,3035 \frac{O}{C}}, \text{ (válido para } O/C \leq 2,67 \text{ ).}$$

#### 4.6.2 Método de cálculo da exergia química para o gás de síntese

A expressão usada para o cálculo da exergia química do gás de síntese  $\varepsilon_{gas}^0$  (kJ/kg) foi a seguinte:

$$\varepsilon_{gas}^0 = 0,001[236,1H_2 + 275,1CO + 831,65CH_4] \quad (4.10)$$

onde  $H_2$ ,  $CO$  e  $CH_4$  são os componentes, em mol/kg de gás de síntese. As constantes que acompanham cada componente, são a exergia química padrão, de cada um dos componentes que formam o gás de síntese.

### 4.7 Método de cálculo da eficiência energética (eficiência de 1a. lei) e exergia (eficiência de 2a. lei) e rendimento energético para o gás de síntese

A eficiência no processo de gaseificação, de acordo com a primeira lei da termodinâmica, pode ser calculada de duas formas. A primeira delas, chamada eficiência do “gás quente”, é a razão da energia do gás de síntese, incluindo o calor sensível do gás, pelo valor calorífico do material e a eletricidade usada. Este valor de eficiência seria igual 100% porque o processo é adiabático e perdas não foram consideradas. A segunda, eficiência de “gás frio”, exclui o calor sensível do gás produzido e é obtido dividindo o valor calorífico do gás de síntese pelo poder calorífico inferior do material e a eletricidade usada:

$$e = \frac{PCI_{gas}}{PCI_B + Eletricidade} \quad (4.11)$$

Neste caso, a eletricidade contabiliza a energia necessária para a reação de gaseificação somente, e não para a vitrificação da fração inorgânica do resíduo sólido.

A eficiência em termos da segunda lei, é calculada da mesma forma que a eficiência energética do processo de gaseificação, mas dividindo a exergia do gás de síntese produzido (exergia física e química) pela exergia do material-resíduo mais a eletricidade usada.



Posteriormente, a eficiência de segunda lei baseada somente na exergia química do gás produzido é calculada de uma forma similar a eficiência de “gás frio”.

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{gas}^0}{\varepsilon_B^0 + \textit{Eletricidade}} \quad (4.12)$$

A eficiência de segunda lei ou exergia, é descrita pela equação 4.12, onde  $\varepsilon_{gas}^0$  é a exergia química do gás, e  $\varepsilon_B^0$  é a exergia química do bagaço.

Também foi calculado o rendimento energético segundo a equação:

$$\eta = (PCS_{gas}/\textit{Eletricidade}) \quad (4.13)$$

isto é, o coeficiente de rendimento total de energia na forma de gás de síntese por unidade de energia consumida for aquecer a mistura reagente até a temperatura de gaseificação, onde  $PCS_{gas}$  é o poder calorífico superior do gás de síntese.

# 5 Resultados e Discussões

## 5.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados das simulações computacionais da modelagem do processo de gaseificação a plasma do bagaço-de-cana. Estes estudos permitiram obter uma estimativa das condições ótimas necessárias para um processo efetivo de transformação da biomassa em gás combustível. Especificamente, investigou-se formas eficientes de conversão da matéria-prima em gás de síntese, através do controle adequado das variáveis do processo, visando estabelecer um método viável de obtenção de gás de síntese.

Deste modo, os parâmetros a serem controlados foram o intervalo de temperatura do processo, a taxa de fluxo de resíduo a ser gaseificado, combinado com a taxa de fluxo do gás de plasma. Com relação ao tipo gás de plasma utilizado, simulou-se atmosferas de plasma de ar, plasma de vapor de água,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , além de uma mistura contendo ar e vapor de água.

Inicialmente a avaliação termoquímica foi feita através da obtenção das composições de equilíbrio, resultantes da simulação do processo de gaseificação do bagaço-de-cana, em uma atmosfera de plasma de vapor de água. Diversas composições foram obtidas em função da variação das proporções de vapor de água, fixando a massa de bagaço. Posteriormente, este método foi reproduzido em outras séries distintas de cálculos, em cada uma delas utilizando um dos diferentes tipos de gás de plasma citados anteriormente.

Adicionalmente, parâmetros energéticos do sistema foram avaliados, com o objetivo de determinar o mínimo gasto de energia necessário ao processo, buscando a melhor condição de produção de gás de síntese.

## 5.2 Parâmetros de simulação e o código Terra

O estudo da literatura no que diz respeito a composição do bagaço-de-cana em várias regiões do mundo 2.1, permitiu a escolha da composição mais adequada ao nosso estudo,

no caso com foco na composição do bagaço-de-cana brasileiro. A fórmula molecular do bagaço-de-cana usada nos cálculos foi  $\text{CH}_{1,61}\text{O}_{0,7}$ , cuja composição química está detalhada na tabela 5.1.

TABELA 5.1 – Composição do bagaço-de-cana usada nas simulações [4].

Constituintes		Constituição das cinzas	
Elementos [4]	% massa	Compostos [37]	% massa
C	46,85	SiO <sub>2</sub>	2,61
H	6,29	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,26
O	43,724	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,16
Umidade	0 à 50	CaO	0,10
Cinzas	3,2	MgO	0,01
		K <sub>2</sub> O	0,05
		Na <sub>2</sub> O	0,01
		Total	3,2

A tabela 5.2 contém o intervalo de temperatura usado e os valores de pressão constante avaliados, correspondentes respectivamente ao valor da pressão ambiente e valor em alta pressão. Tanto o intervalo de temperatura como os valores de pressão foram baseados em valores comumente usados em processos industriais. Na tabela também estão o poder calorífico superior e o valor da exergia química para o bagaço-de-cana, cujo os métodos de cálculo podem ser encontrados no capítulo 4.

TABELA 5.2 – Parâmetros termodinâmicos iniciais usados nas simulações.

Parâmetros termodinâmicos	
Temperatura (K)	300 à 4000
Pressão (MPa)	0,1 e 1,0
Poder calorífico superior do bagaço (MJ/kg)	18,88
Exergia química do bagaço (MJ/kg)	18,77

Os valores investigados de umidade do bagaço (ou seco) e razão de fluxo de agente de gaseificação pelo fluxo de bagaço  $G_{ag}/G_B$  encontram-se na tabela 5.3.

As simulações foram realizadas com o código computacional TERRA [32], no qual a solução numérica é obtida com a aplicação do princípio de minimização da energia livre de Gibbs em um sistema termodinâmico em equilíbrio e isolado. Como resultado é fornecida a concentração final dos compostos orgânicos e condensados do estado de equilíbrio final do sistema.

TABELA 5.3 – Valores de umidade e de razão de fluxo de agente gaseificador pelo fluxo de bagaço, para os diferentes oxidantes usados nas simulações.

Agentes de gaseificação	Parâmetros de simulação										
vapor de água	umidade (%)	0									
	$G_{Vapor}/G_{Bs}$	0	0,5	0,7	1,0	1,4	2,5	10,0			
Ar	umidade (%)	25									
	$G_{ar}/G_{Bu}$	0	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0	2,0			
CO <sub>2</sub>	umidade (%)	25									
	$G_{CO_2}/G_{Bu}$	0	0,02	0,04	0,1	0,25	0,5	0,7	1,0	1,2	2,0
O <sub>2</sub>	umidade (%)	25									
	$G_{O_2}/G_{Bu}$	0	0,1	0,2	0,4	0,5	0,7	1,0	1,2	1,5	2,0
vapor de água + ar	H <sub>2</sub> O (%)	0	6,6	13,3	20	26,6	33,3				
	$G_{Vapor+ar}/G_{Bs}$	0	0,6	1,1	1,7	2,3	2,9				

### 5.3 Resultados da simulação termodinâmica do processo de gaseificação do bagaço-de-cana

Os cálculos termodinâmicos de processo de gaseificação do bagaço de cana, permitiram obter a concentração de equilíbrio das fases gasosa e condensada dos produtos finais da gaseificação, a partir das concentrações iniciais da matéria-prima a ser gaseificada (tabela 5.1). As simulações consideraram diferentes razões de fluxo de bagaço seco (Bs), ou úmido (Bu), por fluxo de agente de gaseificação (ver tabela 5.3), sendo neste último o vapor de água, com razão expressa por  $G_{Vapor}/G_{Bs}$ , o ar, expresso por  $G_{ar}/G_{Bu}$ , CO<sub>2</sub>, expresso por  $G_{CO_2}/G_{Bu}$ , O<sub>2</sub>, expresso como  $G_{O_2}/G_{Bu}$  e a mistura de vapor e ar, expresso como  $G_{vapor+ar}/G_{Bu}$ . Para todos os casos, foi investigado o valor de razão com  $G_{ag} = 0$ , que aproxima-se a um processo de pirólise, com o objetivo de avaliar o efeito do agente de gaseificação no processo.

A composição das fases gasosa e condensada dos produtos da gaseificação do bagaço são mostradas nas figuras 5.1 à 5.4. No caso de gaseificação com vapor de água (figs. 5.1(a) e 5.1(b)) foi considerado bagaço na base seca, com razão  $G_{Vapor}/G_{Bs} = 0,5$ , enquanto que para o ar (figs. 5.2(a) e 5.2(b)) foi usado bagaço em base úmida na razão  $G_{ar}/G_{Bu} = 0,1$ . Já para CO<sub>2</sub> como agente de gaseificação (figuras 5.3(a) e 5.3(b)) a razão foi  $G_{CO_2}/G_{Bu} = 0,02$  e para o caso de gaseificação com O<sub>2</sub>, foi escolhida a razão  $G_{O_2}/G_{Bu} = 0,1$  (figs. 5.4(a) e 5.4(b)), ambos em base úmida.

A composição do gás de síntese (% massa) para os agentes de gaseificação vapor, ar, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> nas temperaturas 1000 K, 1250 K e 1500 e para pressões 0,1 MPa e 1,0 MPa são mostradas na tabela 5.4. As concentrações variam da seguinte forma:  $22\% < CO < 78\%$ ,

$2,8\% < H_2 < 6,4\%$ ,  $6\% < CO_2 < 37\%$  e  $0\% < CH_4 < 8\%$ , no intervalo de temperatura de 1000 K à 1500 K. Concentrações de alguns produtos da fase condensada também foram encontradas nesta faixa de temperatura com quantidades inferiores a 0,1 % (apenas  $SiO_2(c)$  alcançou concentrações próximas a 1 %), e foram omitidas nos gráficos.

Observa-se que o bagaço é decomposto em  $H_2$ , CO e  $CO_2$  em temperaturas próximas a 1200 K. De um modo geral, em torno deste valor de temperatura está o valor mínimo de temperatura de reação necessário de ser alcançado, para obter gás de síntese de boa qualidade. Em geral a concentração de  $H_2O$  nesta mesma faixa de temperatura estabeleceu-se entre 7% e 14%, sendo os máximos encontrados nos casos de gaseificação com vapor e gaseificação com  $O_2$ , e os menores percentuais para gaseificação utilizando ar ou  $CO_2$ . A concentração de  $CH_4$  é mínima ou ausente próximo a 1200 K. O processo que utiliza ar como agente, é claramente afetado pela concentração de  $N_2$ , em todo o intervalo de temperatura.

O comportamento das curvas mostra que a concentração de  $H_2$  e CO é máxima ao mesmo tempo que todo o carbono sólido é convertido, e as concentrações de  $CO_2$  e  $H_2O$  decrescem. Isto ocorre pouco antes de alcançar os 1000 K para pressão ambiente (0,1 MPa), e um pouco acima de 1000 K a alta pressão (1,0 MPa). O comportamento a alta pressão pode parecer desvantajoso, porém possui a vantagem de colocar o compressor antes do reator operando com gás frio, e o gás produto a alta pressão pode ser imediatamente conduzido para um processo seguinte sem passar por um compressor.

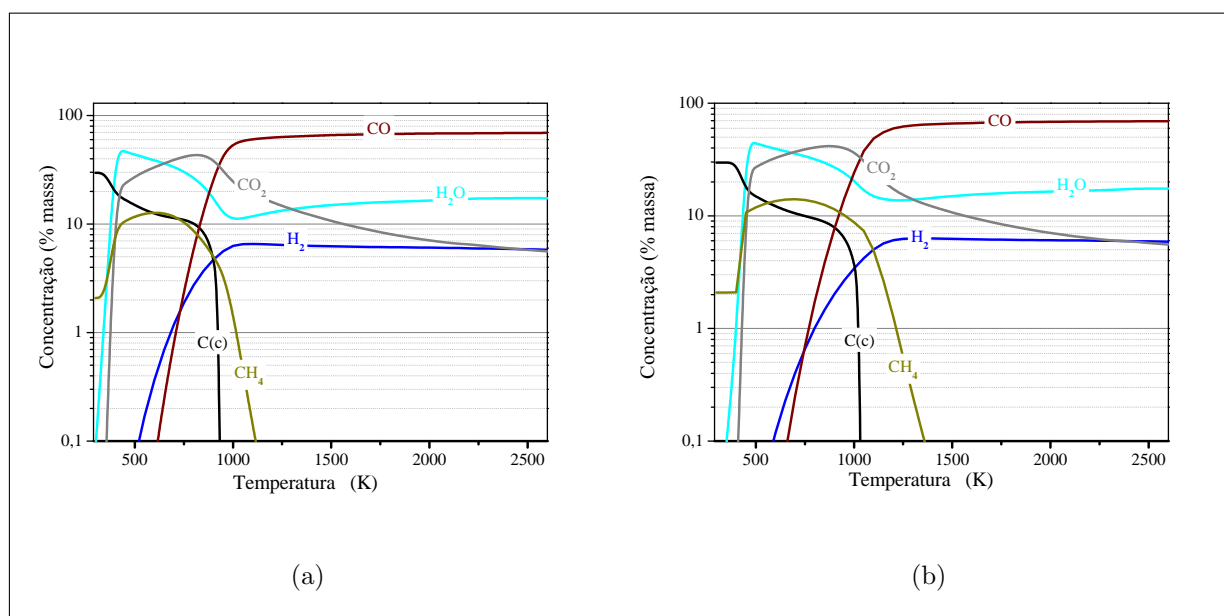


FIGURA 5.1 – Composição química de equilíbrio das fases gasosa e condensada dos produtos da gaseificação do bagaço, em função da temperatura, usando plasma de vapor de água na razão  $G_{Vapor}/G_{Bs}=0,5$ , respectivamente para os valores de pressão de (a) 0,1 MPa e (b) 1 MPa.

Os resultados de consumo energético CE, são apresentados nos gráficos das figuras 5.5

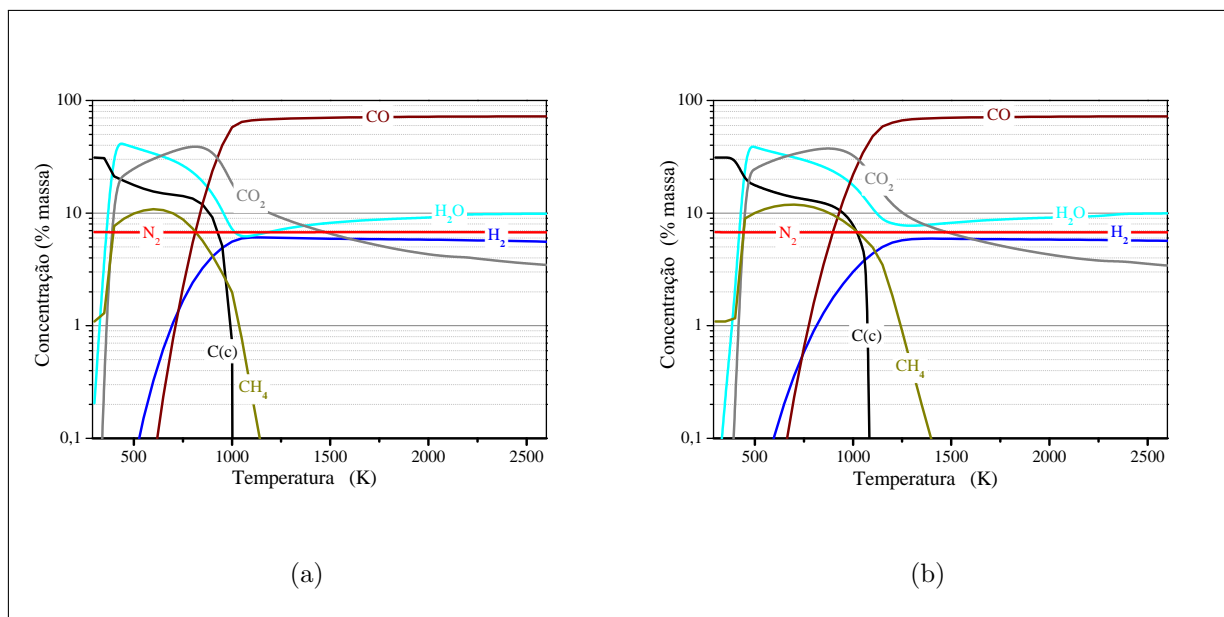


FIGURA 5.2 – Composição química de equilíbrio das fases gasosa e condensada dos produtos da gaseificação do bagaço, em função da temperatura, usando plasma de ar na razão  $G_{Ar}/G_{Bu}=0,5$ , respectivamente para os valores de pressão de (a) 0,1 MPa e (b) 1 MPa.

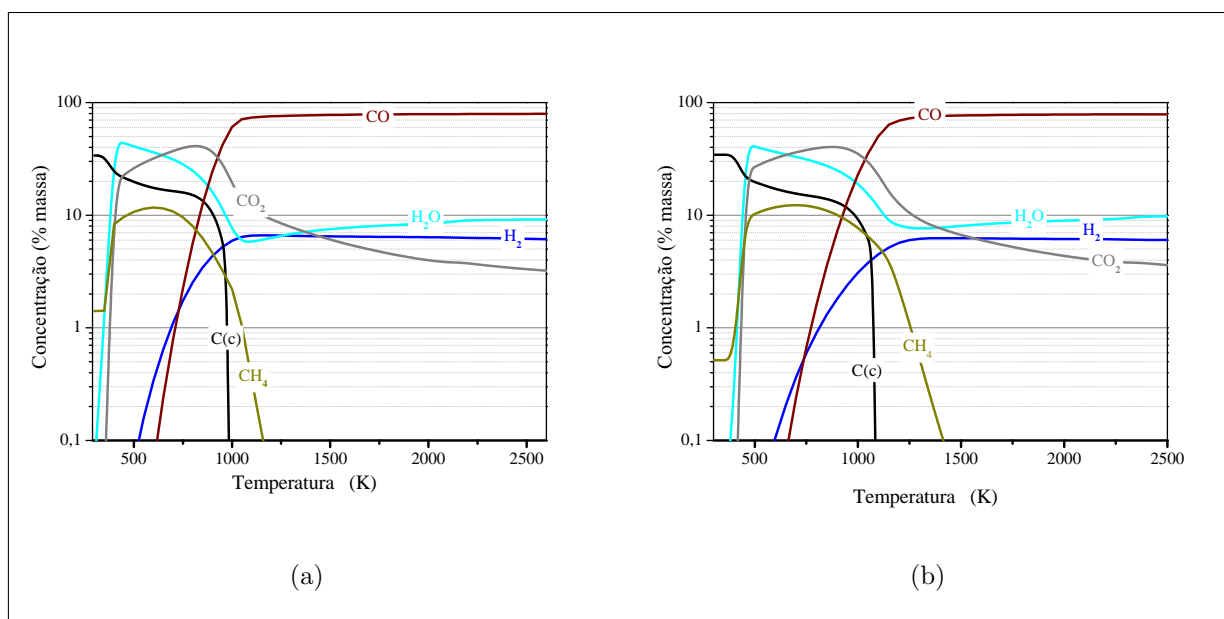


FIGURA 5.3 – Composição química de equilíbrio das fases gasosa e condensada dos produtos da gaseificação do bagaço, em função da temperatura, usando plasma de CO<sub>2</sub> na razão  $G_{CO_2}/G_{Bu}=0,5$ , respectivamente para os valores de pressão de (a) 0,1 MPa e (b) 1 MPa.

e 5.6, como função das razões  $G_{Vapor}/G_{Bs}$ ,  $G_{Ar}/G_{Bu}$ ,  $G_{CO_2Vapor}/G_{Bu}$  e  $G_{O_2}/G_{Bu}$ . A partir dos gráficos da figura 5.5(a), o processo de gaseificação do bagaço com vapor de água requer um consumo energético de 9,5 - 13,18 MJ por kg de bagaço, ou de 6,2 - 7,8 MJ por kg de gás de síntese (figura 5.6(a)), sendo que o aumento da temperatura de gaseificação eleva gradativamente os valores de consumo energético.

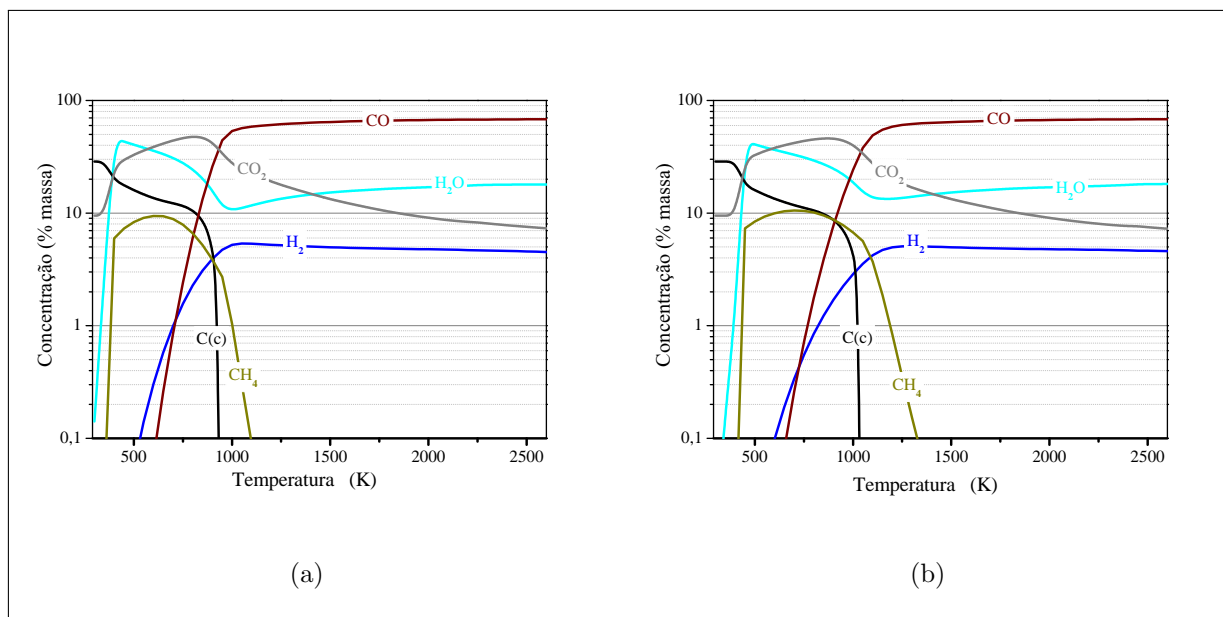


FIGURA 5.4 – Composição química de equilíbrio das fases gasosa e condensada dos produtos da gaseificação do bagaço, em função da temperatura, usando plasma de vapor de  $O_2$  na razão  $G_{O_2}/G_{Bu}=0,5$ , respectivamente para os valores de pressão de (a) 0,1 MPa e (b) 1 MPa.

Os resultados apresentados até aqui estão fortemente relacionados com os gráficos das figuras 5.7 a 5.10. Como a eficiência termodinâmica do processo de gaseificação pode ser estimada com base no conteúdo de exergia do gás obtido da gaseificação, o regime de maior eficiência pode ser obtido pela análise desses resultados. Dessa forma, uma comparação do resultados das figuras 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10, mostram a maior eficiência com a utilização de vapor como agente de gaseificação, com valor de exergia de 0,72 e eficiência energética de 0,78. O regime ótimo previsto corresponde a baixa razão  $G_{Vapor}/G_{Bs} = 0,5$ , a pressão ambiente e com temperatura de 1000 K. Devem ser fornecidos como energia de consumo, 6,2 MJ por kg de gás de síntese com poder calorífico superior de 15,6 MJ por kg de gás (obtido através da equação 4.6), o que representa um rendimento energético de 2,53.

### 5.3.1 Eficiência termodinâmica em função da razão vapor-biomassa SBR, e razão de equivalência ER.

Uma outra análise foi feita para estudo da gaseificação com vapor de água e gaseificação com ar. Para gaseificação com vapor foi feita uma análise para pequenas razões de fluxo de vapor por fluxo de bagaço, aqui chamada de razão vapor-biomassa (SBR). Para o caso de ar como agente de gaseificação, introduzimos o conceito de razão de equivalência

TABELA 5.4 – Concentração dos gases e carbono sólido produtos da gaseificação, para os diferentes oxidantes usados nas simulações, nas temperaturas  $T = 1000$  K,  $1250$  K e  $1500$  K, para pressões  $P = 0,1$  MPa e  $1,0$  MPa.

		Concentração das espécies químicas (% massa)									
Agentes de gaseificação	T (K)	H <sub>2</sub>	C(c)	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C(c)	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
		P = 0,1 MPa					P = 1,0 MPa				
vapor de água	1000	6,3	0	54,8	24,3	1,5	3,4	4,9	24,7	36,7	8,8
	1250	6,4	0	63,4	14,7	0,01	6,3	0	62,1	15,3	0,6
	1500	6,2	0	66	10,7	0	6,2	0	66	10,7	0,01
Ar	1000	5,6	0,7	57,9	17,9	1,9	3	8,1	22	32,8	7,3
	1250	6	0	68,7	9,1	0,01	5,7	0	66,5	10,1	0,9
	1500	5,9	0	70,3	6,6	0	5,9	0	70,2	6,6	0,02
CO <sub>2</sub>	1000	5,9	1,9	60,8	19,3	2,2	3,1	9,5	22,9	35,6	7,7
	1250	6,5	0	76,1	8,5	0,01	6	0	72,5	10,4	1,1
	1500	6,4	0	77,6	6,1	0	6,2	0	76,8	6,7	0,03
O <sub>2</sub>	1000	5,2	0	53,6	27,4	1	2,8	4,7	24,3	40,3	6,7
	1250	5,1	0	61,5	17,8	0	5,1	0	60,6	18,2	0,4
	1500	4,9	0	64,4	13,3	0	4,9	0	64,4	13,3	0,01

(ER), definido pela equação 5.1:

$$ER = \frac{G_{ag}}{G_{Bu}} \frac{1}{\left(\frac{G_{ag}}{G_{Bu}}\right)_{est}} \quad (5.1)$$

em que  $G_{ag} / G_{Bu}$  é a razão entre fluxo de massa de agente gaseificador e o bagaço (base úmida) e  $(G_{ag}/G_{Bu})_{est}$  é a razão para a combustão estequiométrica (isto é, para combustão completa com mínima quantidade de oxidante).

Dessa forma foi possível analisar a composição química e a eficiência termodinâmica (eficiência energética, exergia e rendimento energético) em função de SBR para gaseificação com vapor, e em função de ER para gaseificação do bagaço com ar.

A composição do gás e fases condensadas são mostradas nas figs. 5.11, respectivamente para vapor e ar como agentes de gaseificação. No caso de vapor como agente (fig. 5.11(a)), é possível ver as concentrações dos produtos da gaseificação para o melhor valor de razão vapor-biomassa, isto é, bagaço na base seca com  $SBR = 0,4$ , enquanto que para gaseificação com ar (fig. 5.11(b)) obtém-se o melhor resultado com razão de equivalência  $ER = 0,1$ . Ambos os processos apresentam comportamento similar com relação as concentrações de CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>.

Uma comparação entre os resultados das figuras 5.12(a) e 5.12(b) mostra que o caso mais eficiente é o que utiliza vapor como oxidante. Esta forma de gaseificação pode ser



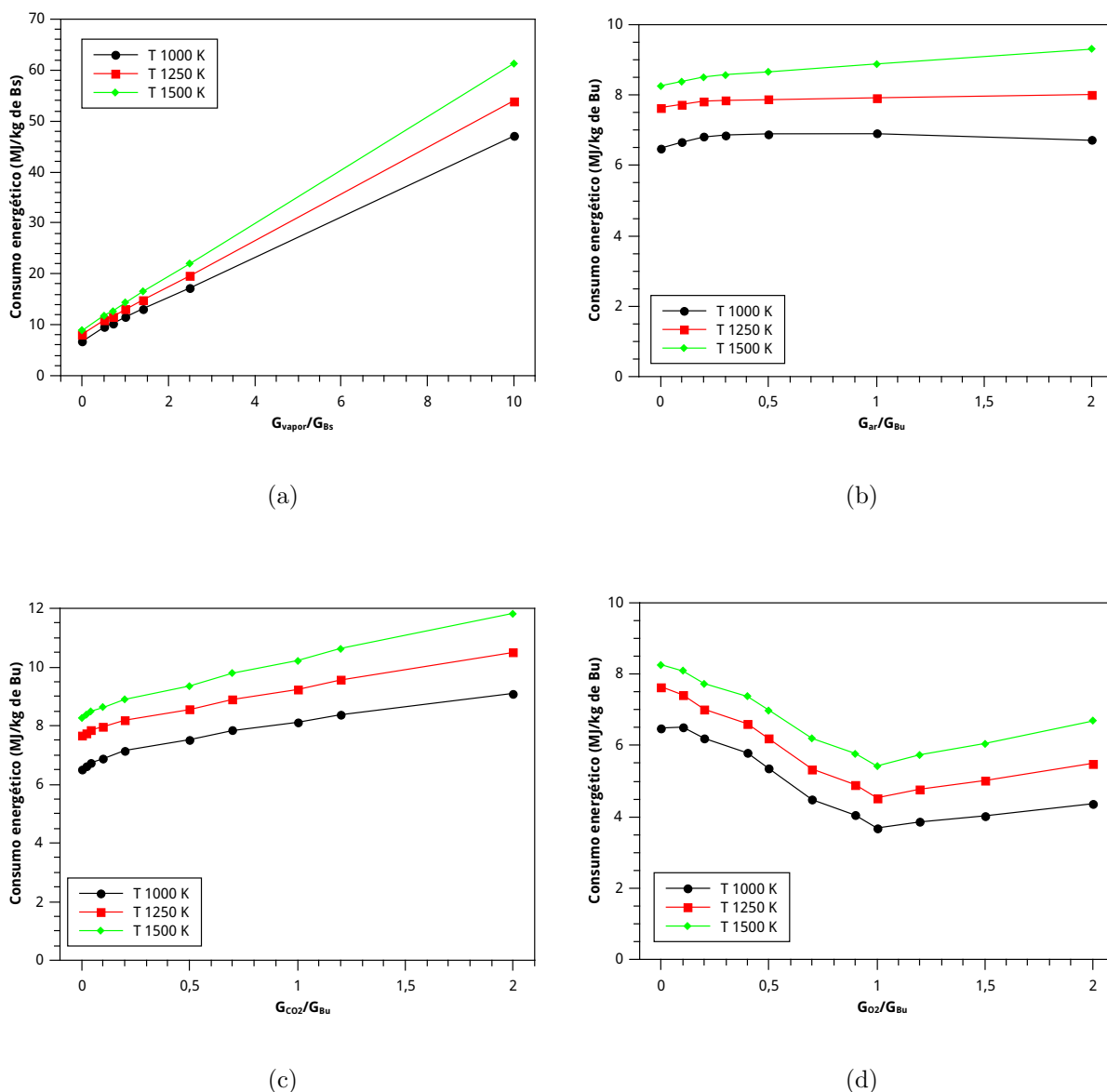


FIGURA 5.5 – Variação do parâmetro consumo energético CE por kg de bagaço úmido em função das razões: (a)  $G_{\text{vapor}}/G_{\text{Bs}}$ , (b)  $G_{\text{ar}}/G_{\text{Bu}}$ , (c)  $G_{\text{CO}_2\text{Vapor}}/G_{\text{Bu}}$  e (d)  $G_{\text{O}_2}/G_{\text{Bu}}$ . Valores calculados para pressão ambiente e para temperaturas de 1000 K, 1250 K e 1500K.

realizada em reatores a plasma de arco elétrico ou de RF, não somente para produção de gás de síntese a partir de bagaço-de-cana, como também de outros materiais orgânicos. É possível identificar o regime ótimo previsto, isto é, para razão vapor-biomassa igual a 0.4, a temperatura de 1000 K e pressão  $P = 0,1$  MPa, onde o valor de eficiência energética  $e$  é 0.91 e o valor de exergia é 0.84 (ver figura 5.12(a)). A composição do gás de síntese para este caso é: 48,87  $\text{H}_2$ , 34,7  $\text{CO}$ , 7,14  $\text{CO}_2$ , 7  $\text{H}_2\text{O}$  e 2,2  $\text{CH}_4$ , em volume %.

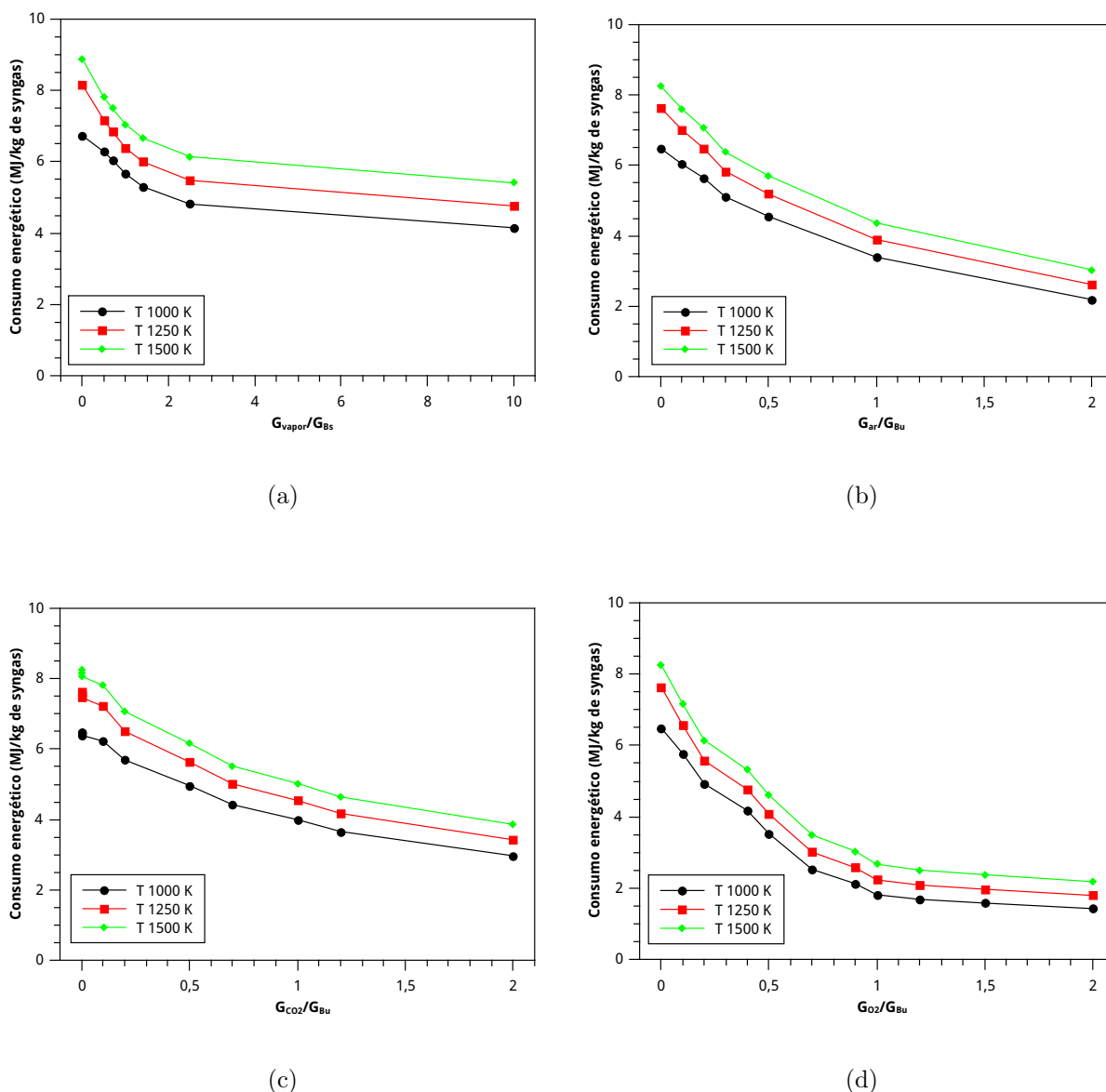


FIGURA 5.6 – Variação do parâmetro consumo energético CE por kg de gás de síntese em função das razões: (a)  $G_{\text{Vapor}}/G_{\text{Bs}}$ , (b)  $G_{\text{ar}}/G_{\text{Bu}}$ , (c)  $G_{\text{CO}_2\text{Vapor}}/G_{\text{Bu}}$  e (d)  $G_{\text{O}_2}/G_{\text{Bu}}$ . Valores calculados para pressão ambiente e para temperaturas de 1000 K, 1250 K e 1500 K.

### 5.3.2 Estimativa de eficiência para o sistema triplo bagaço-vapor-ar: equação generalizada para eficiência energética e exergia

Para uma análise adicional do potencial termoquímico (eficiência) do processo de gaseificação do bagaço foi realizado o cálculo da eficiência para gaseificação com a mistura vapor-ar. Este estudo foi motivada pelo fato de que a mistura vapor-ar, é bastante promissora para engenharia de baixo custo, e pode ser aplicada a diferentes tipos de biomassa

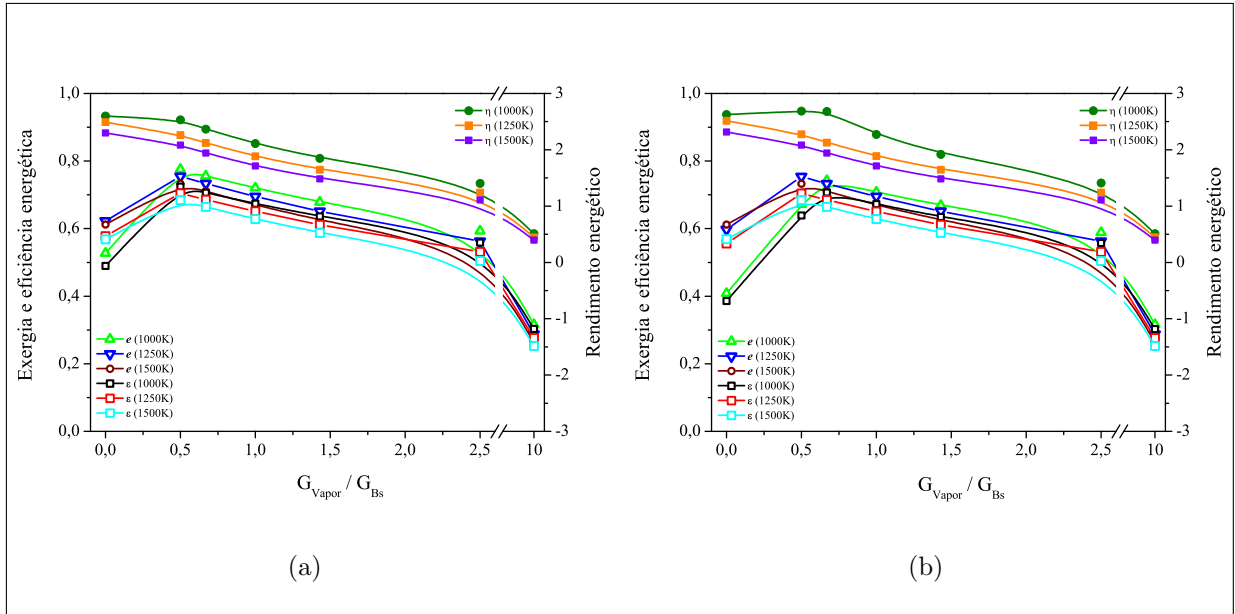


FIGURA 5.7 – Variação dos parâmetros de exergia, eficiência energética e rendimento energético em função da razão  $G_{\text{vapor}}/G_{\text{Bs}}$ , respectivamente para os valores de pressão de (a) 0,1 MPa e (b) 1 MPa, calculados em diferentes temperaturas.

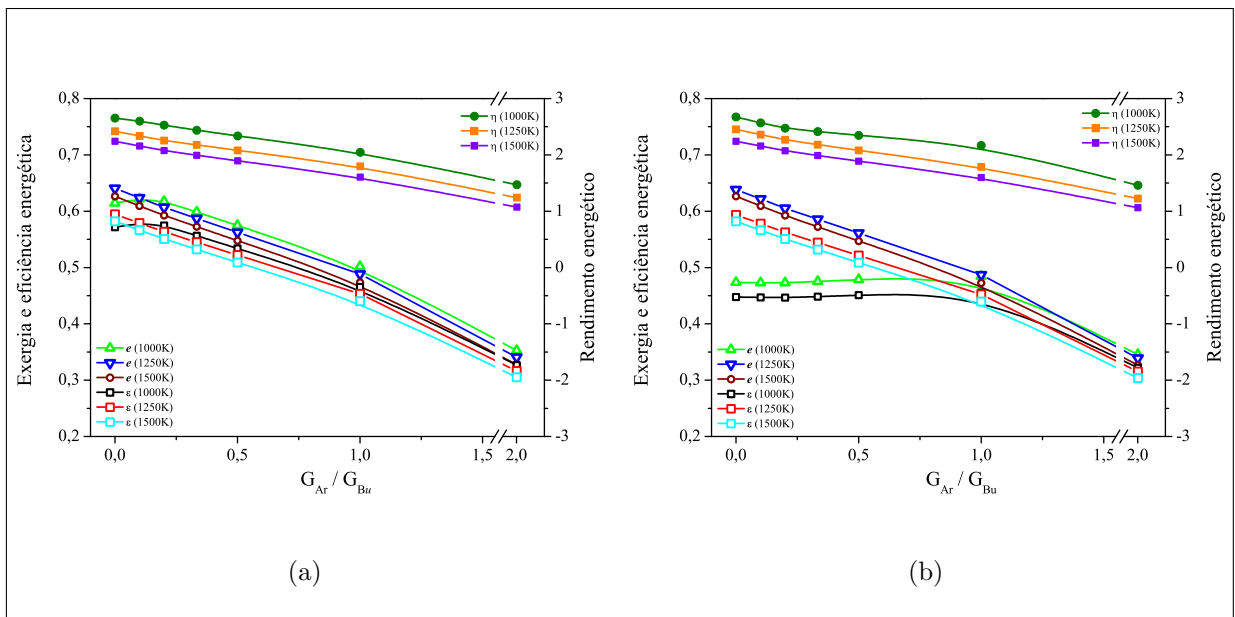


FIGURA 5.8 – Variação dos parâmetros de exergia, eficiência energética e rendimento energético em função da razão  $G_{\text{Ar}}/G_{\text{Bu}}$ , respectivamente para os valores de pressão de (a) 0,1 MPa e (b) 1 MPa, calculados em diferentes temperaturas.

[38, 39, 40].

Para esta avaliação, dois casos distintos foram simulados: no primeiro foram estudadas a eficiências energética e exergia para o sistema bagaço-vapor-ar na temperatura de 1000 K, e no segundo caso o mesmo sistema foi investigado para o valor de temperatura de 1250 K.

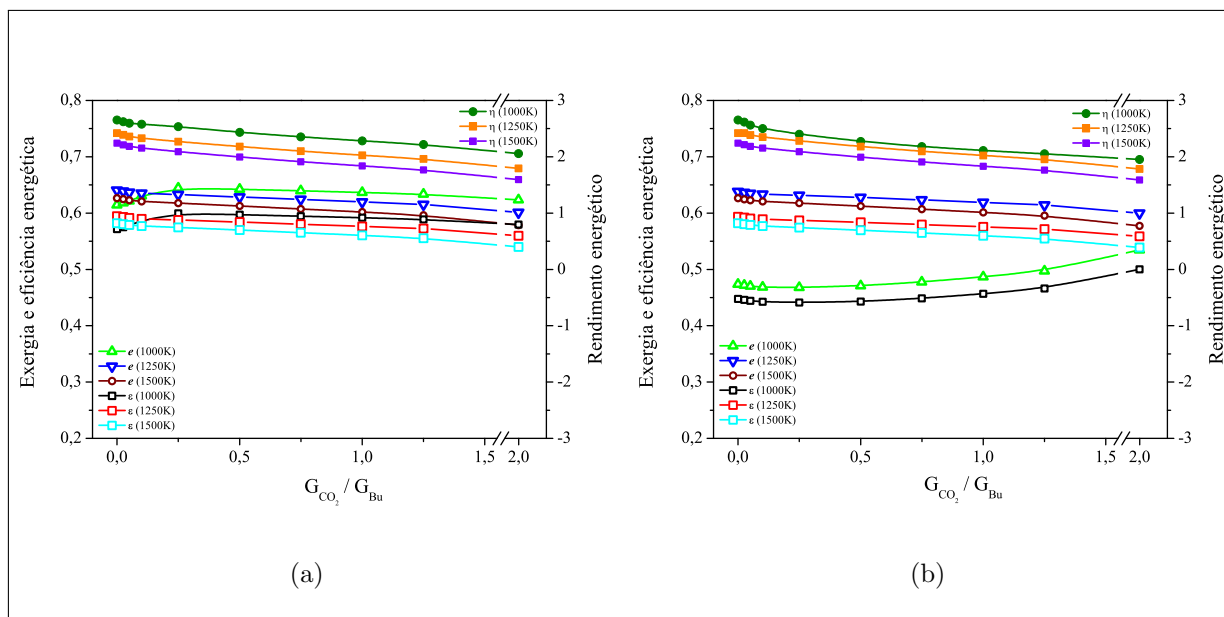


FIGURA 5.9 – Variação dos parâmetros de exergia, eficiência energética e rendimento energético em função da razão  $G_{CO_2}/G_{Bu}$ , respectivamente para os valores de pressão de (a) 0,1 MPa e (b) 1 MPa, calculados em diferentes temperaturas.

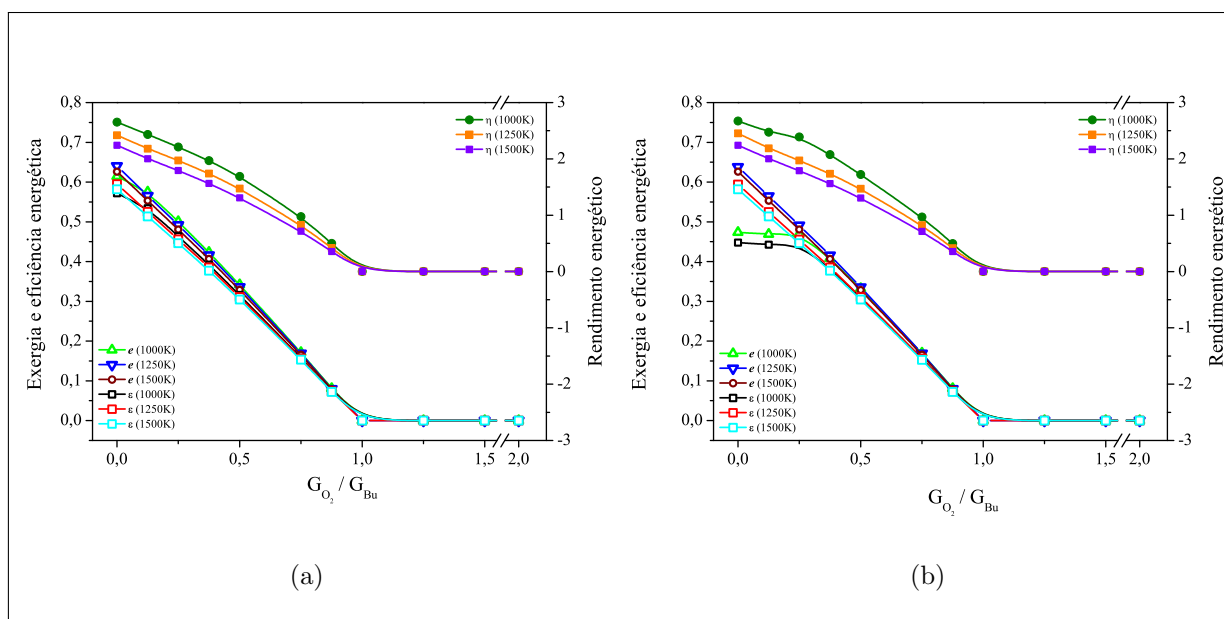


FIGURA 5.10 – Variação dos parâmetros de exergia, eficiência energética e rendimento energético em função da razão  $G_{O_2}/G_{Bu}$ , respectivamente para os valores de pressão de (a) 0,1 MPa e (b) 1 MPa, calculados em diferentes temperaturas.

O parâmetro SBR variou entre 0 e 0.33, que equivale ao intervalo completo para realização da oxidação parcial do bagaço (isto é,  $SBR < 0.33$ ). Como resultado dos cálculos termodinâmicos, foram obtidos os diagramas 3D (figs. 5.13 e 5.14), nos quais é possível visualizar uma superfície, com cada ponto da superfície correspondendo a um par (SBR, ER). O gradiente de cores vai do preto (níveis inferiores de eficiência) ao marrom

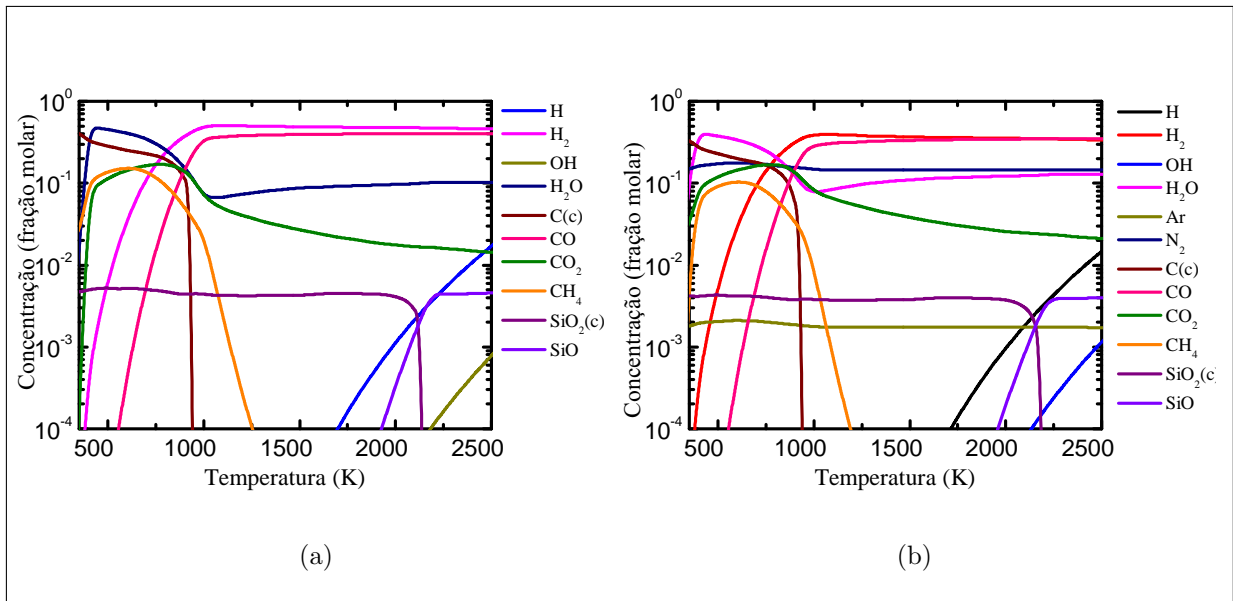


FIGURA 5.11 – Composição química de equilíbrio das fases gasosa e condensada dos produtos da gaseificação do bagaço, em função da temperatura, usando (a) plasma de vapor na razão vapor-biomassa  $SBR = 0,4$  e (b) plasma de ar na razão de equivalência  $ER = 0,1$ , ambos a pressão ambiente.

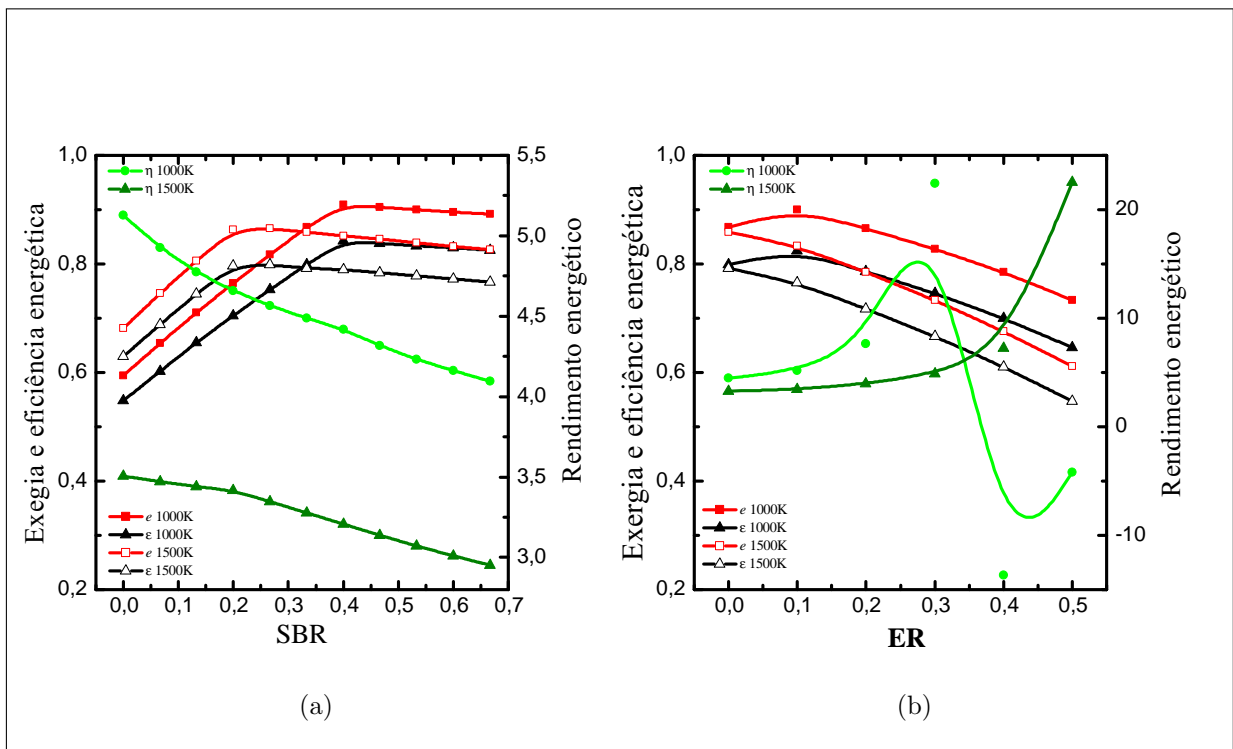


FIGURA 5.12 – Eficiência energética e exergia versus (a) razão vapor-biomassa  $SBR$  para gaseificação com vapor, e (b) razão de equivalência  $ER$  para gaseificação com ar, em pressão ambiente.

(níveis mais elevados).

Também foram obtidas, através de cálculos de regressão linear, equações generalizadas

para os casos de gaseificação bagaço-vapor-ar. Essas equações são bastante úteis, pois permitem obter o valor de eficiência, a partir do conhecimento dos valores de ER e SBR apenas.

Para o primeiro caso (bagaço-vapor-ar a 1000 K), a equação para a eficiência energética em função da razão de equivalência (ER) e razão vapor-biomassa (SBR) na forma generalizada é:

$$EnE = 0,760(ER)^{0,067}(SBR)^{0,002} \quad (5.2)$$

(com coeficiente de correlação múltipla  $R = 0,654$ );

Para o mesmo caso foi calculada a equação generalizada que fornece a exergia em função ER e SBR:

$$ExE = 0,660(ER)^{-0,091}(SBR)^{0,0001} \quad (5.3)$$

(com coeficiente de múltipla correlação  $R = 0.734$ );

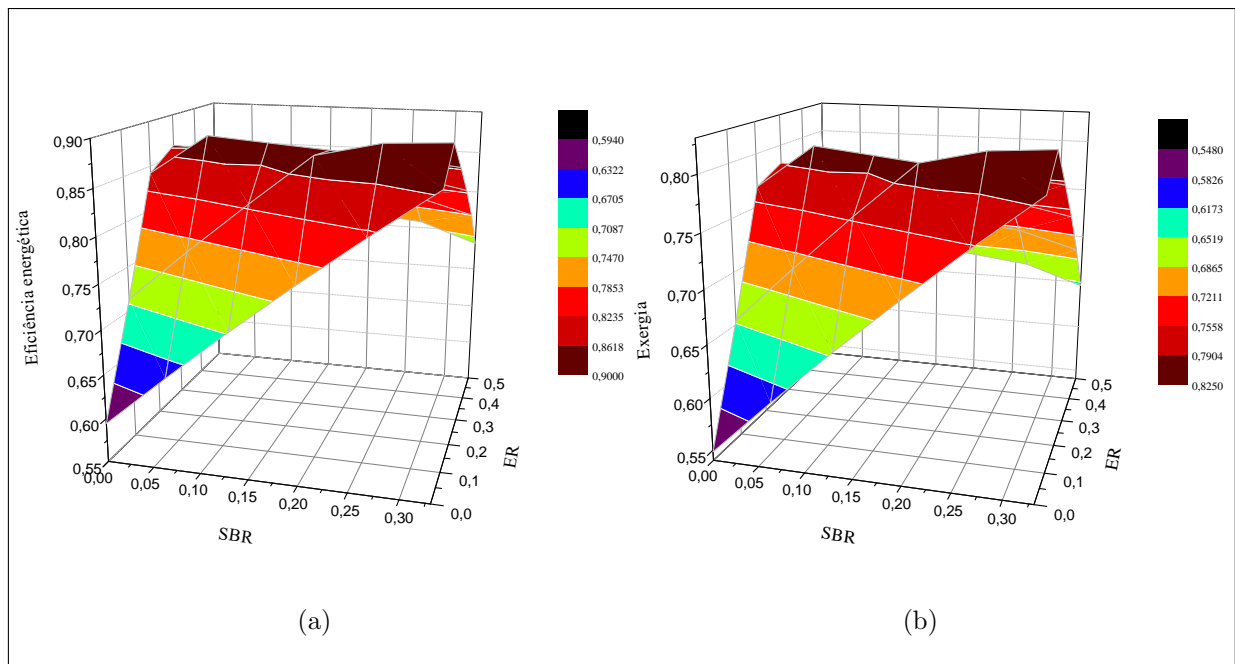


FIGURA 5.13 – Valores calculados de (a) eficiência energética  $e$  e (b) exergia  $\varepsilon$ , versus razão de equivalência ER e razão vapor-biomassa SBR, para as condições de gaseificação de bagaço na base seca com mistura vapor-ar, em  $T = 1000$  K.

Posteriormente foram calculadas as equações generalizadas para o segundo caso (bagaço-vapor-ar a 1250 K). Para eficiência energética em função da razão de equivalência ER e

razão vapor-biomassa SBR é a seguinte:

$$EnE = 0,631(ER)^{-0,134}(SBR)^{-0,023} \quad (5.4)$$

(com coeficiente de correlação múltipla  $R = 0.935$ );

Para a exergia versus razão de equivalência ER e razão vapor-biomassa SBR a equação é:

$$ExE = 0,554(ER)^{-0,153}(SBR)^{-0,025} \quad (5.5)$$

(com coeficiente de correlação múltipla  $R = 0.937$ );

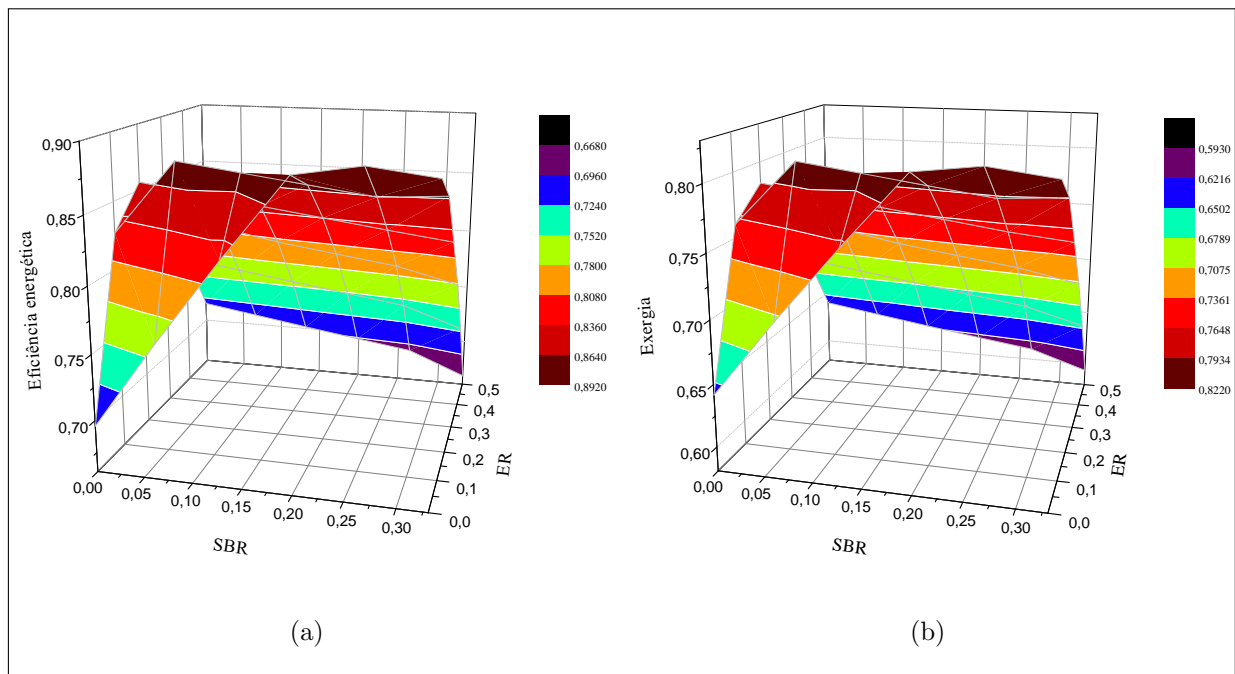


FIGURA 5.14 – Valores de (a) eficiência energética  $e$  e (b) exergia  $\varepsilon$ , versus razão de equivalência ER e razão vapor-biomassa SBR, para as condições de gaseificação de bagaço na base seca com mistura vapor-ar, em  $T = 1250$  K

Os resultados obtidos para os casos usando mistura ar-vapor como agente de gaseificação, mostram que o caso mais eficiente é o regime com parâmetros de operação  $ER = 0,1$  e  $SBR = 0,27 - 0,33$ . Para essas condições de valores máximos de eficiência energética é  $0,90$  e o valor de exergia é  $0,82$  (ver figuras 5.13(a) e 5.13(b)).

## 6 Conclusão

Neste trabalho foi investigado de que forma a exergia da biomassa (no caso o bagaço-de-cana), pode ser preservada ao máximo, ou seja, como deve ser feito o controle das variáveis do processo para que uma máxima eficiência exergética seja atingida. Para isso, utilizamos um modelo termodinâmico no equilíbrio com o intuito de simular o processo de gaseificação a plasma, e obter estimativas para parâmetros energéticos importantes, entre eles a eficiência energética e a exergia.

Na primeira parte do estudo, foi realizado o procedimento de simulação termoquímica do processo de gaseificação do bagaço para os seguintes agentes de gaseificação : vapor de água, ar,  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ , para os valores de pressão constante 0,1 e 1,0 MPa, no intervalo de temperatura entre 300 - 2500 K.

Os resultados mostraram que a melhor condição de gaseificação do bagaço, ou seja, a condição de máxima exergia ocorre quando se utiliza vapor de água como agente de gaseificação. Para este caso, o valor de exergia é de 0,72 e eficiência energética de 0,78. Devem ser fornecidos como energia de consumo, 6,2 MJ por kg de gás de síntese com poder calorífico superior de 15,6 MJ por kg de gás, o que representa um rendimento energético de 2,53. O processo de gaseificação deverá ocorrer com valores de temperatura em torno de 1000 K, pressão de 0,1 MPa e razão de  $G_{\text{Vapor}}/G_{\text{Bs}} = 0,5$ . Para essas condições, é estimada uma concentração de 6,3 de  $\text{H}_2$  e 58,8 de  $\text{CO}$ , em % massa.

A segunda parte das simulações foram feitas com o objetivo de estudar o processo de gaseificação em função dos parâmetros razão vapor-biomassa (SBR) e da razão de equivalência (ER). Esta avaliação foi realizada utilizando vapor de água e ar como agentes oxidantes, além da mistura vapor-ar, pressão ambiente e intervalo de temperatura entre 300 - 2500 K, simulando casos possíveis de serem usados em regimes de operação para produção de gás de síntese com poder calorífico entre 25-30 MJ/kg. Os resultados mostram que o caso de maior eficiência é obtido usando vapor de água como oxidante, em que o valor de razão vapor-biomassa correspondente é  $\text{SBR} = 0,4$ , na temperatura de 1000 K e pressão 0,1 MPa (pressão ambiente), com máxima eficiência energética de 0,91 e exergia máxima de 0,84. Comparado com o resultado para a mistura vapor-ar, o nível de exergia para gaseificação com vapor é maior em 2-3 %.



# Referências Bibliográficas

- 1 EPE, E. d. P. E. **Balço Energético Nacional 2012**. [S.l.]: Rio de Janeiro, EPE, 2012.
- 2 MOUNTOURIS, A.; VOUTSAS, E.; TASSIOS, D. Solid waste plasma gasification: equilibrium model development and exergy analysis. **Energy Conversion and Management**, Elsevier, v. 47, n. 13, p. 1723–1737, 2006.
- 3 WANG, L.; WELLER, C. L.; JONES, D. D.; HANNA, M. A. Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production. **Biomass and Bioenergy**, Elsevier, v. 32, n. 7, p. 573–581, 2008.
- 4 PELLEGRINI, L. F.; JR., S. de O. Exergy analysis of sugarcane bagasse gasification. **Energy**, v. 32, p. 314–327, 2007.
- 5 HOLLADAY, J.; HU, J.; KING, D.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, n. 4, p. 244 – 260, 2009.
- 6 HRABOVSKY, M.; KONRAD, M.; KOPECKY, V.; HLINA, M.; KAVKA, T.; OOST, G. V.; BEECKMAN, E.; DEFOORT, B. Gasification of biomass in water/gas-stabilized plasma for syngas production. **Czechoslovak Journal of Physics**, Springer, v. 56, p. 1199–1206, 2006.
- 7 HALL, D. Biomass energy. **Energy Policy**, v. 19, n. 8, p. 711 – 737, 1991.
- 8 ZENG, X.; MA, Y.; MA, L. Utilization of straw in biomass energy in china. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 11, n. 5, p. 976–987, 2007.
- 9 LEIBBRANDT, N. H. **Techno-economic study for sugarcane bagasse to liquid biofuels in south africa: a comparison between biological and thermochemical process routes**. Tese (PhD thesis) — Department of Process Engineering at the University of Stellenbosch, Stellenbosch, South Africa, 2010.
- 10 SMITH, W.; MISSEN, R. **Chemical reaction equilibrium analysis: theory and algorithms**. [S.l.]: Wiley, 1982. (Wiley series in chemical engineering). ISBN 9780471093473.
- 11 RODRÍGUEZ, C. A. F.; ARIZ, G. G. Gasificación adiabática del bagazo de caña de azúcar usando aire-vapor. **Revista de Ingeniería**, Scielo, p. 53 – 60, 2011.

- 12 CORTEZ, L.; GÓMEZ, E. A method for exergy analysis of sugarcane bagasse boilers. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Scielo Brasil, v. 15, 1998.
- 13 GONÇALVES SILVA, O. **Produção de etanol com a utilização do bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação (Trabalho de Graduação) — Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, Curso de Tecnologia de Biocombustíveis, 2010.
- 14 BRIDGWATER, A. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2 - 3, p. 87 – 102, 2003.
- 15 BRIDGWATER, A.; PEACOCKE, G. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, n. 1, p. 1 – 73, 2000.
- 16 STIEGEL, G. J.; MAXWELL, R. C. Gasification technologies: the path to clean, affordable energy in the 21st century. **Fuel Processing Technology**, v. 71, n. 1 - 3, p. 79 – 97, 2001.
- 17 GABRA, M.; PETTERSSON, E.; BACKMAN, R.; KJELLSTRÖM, B. Evaluation of cyclone gasifier performance for gasification of sugar cane residue - part 1: gasification of bagasse. **Biomass and Bioenergy**, Elsevier, v. 21, n. 5, p. 351–369, 2001.
- 18 ZAINAL, Z.; RIFAU, A.; QUADIR, G.; SEETHARAMU, K. Experimental investigation of a downdraft biomass gasifier. **Biomass and bioenergy**, Elsevier, v. 23, n. 4, p. 283–289, 2002.
- 19 LEMMENS, B.; ELSLANDER, H.; VANDERREYDT, I.; PEYS, K.; DIELS, L.; OOSTERLINCK, M.; JOOS, M. Assessment of plasma gasification of high caloric waste streams. **Waste management**, Elsevier, v. 27, n. 11, p. 1562–1569, 2007.
- 20 ZHANG, L.; XU, C. C.; CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 5, p. 969 – 982, 2010.
- 21 BRATSEV, A.; POPOV, V.; RUTBERG, A.; SHTENGEL, S. A facility for plasma gasification of waste of various types. **High temperature**, Springer, v. 44, n. 6, p. 823–828, 2006.
- 22 BALGARANOVA, J. Plasma chemical gasification of sewage sludge. **Waste management & research**, Sage Publications, v. 21, n. 1, p. 38–41, 2003.
- 23 HLINA, M.; HRABOVSKÝ, M.; KOPECKÝ, V.; KONRAD, M.; KAVKA, T.; SKOBLJA, S. Plasma gasification of wood and production of gas with low content of tar. **Czechoslovak Journal of Physics**, Springer, v. 56, p. 1179–1184, 2006.
- 24 HRABOVSKY, M. Plasma aided gasification of biomass, organic waste and plastics.
- 25 RUTBERG, P. G.; BRATSEV, A.; KUZNETSOV, V.; POPOV, V.; UFIMTSEV, A.; SHTENGEL, S. On efficiency of plasma gasification of wood residues. **Biomass and Bioenergy**, Elsevier, v. 35, n. 1, p. 495–504, 2011.
- 26 HACALA, A.; MICHON, U. Innovative industrial plasma torch for converting biomass into high purity syngas.

- 27 TU, W.-K.; SHIE, J.-L.; CHANG, C.-Y.; CHANG, C.-F.; LIN, C.-F.; YANG, S.-Y.; KUO, J.-T.; SHAW, D.-G.; LEE, D.-J. Pyrolysis of rice straw using radio-frequency plasma. **Energy & Fuels**, ACS Publications, v. 22, n. 1, p. 24–30, 2007.
- 28 KERZELIS, R.; MECIUS, V.; VALINCIUTE, V.; VALINCIUS, V. Waste and biomass treatment employing plasma technology. **High Temperature Material Processes (An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes)**, v. 8, n. 2, 2004.
- 29 SHIE, J.-L.; TSOU, F.-J.; LIN, K.-L. Steam plasmatron gasification of distillers grains residue from ethanol production. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 101, n. 14, p. 5571–5577, 2010.
- 30 HRABOVSKY, M.; KONRAD, M.; KOPECKY, V.; HLINA, M.; KAVKA, T.; CHUMAK, O.; OOST, G. V.; BEECKMAN, E.; DEFOORT, B. Pyrolysis of wood in arc plasma for syngas production. **High Temperature Material Processes (An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes)**, v. 10, n. 4, 2006.
- 31 HRABOVSKY, M.; HLINA, M.; KONRAD, M.; KOPECKY, V.; KAVKA, T.; CHUMAK, O.; MASLANI, A. Thermal plasma gasification of biomass for fuel gas production. **High Temperature Material Processes (An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes)**, v. 13, n. 3-4, 2009.
- 32 GOROKHOVSKI, M.; KARPENKO, E. I.; LOCKWOOD, F. C.; MESSERLE, V. E.; TRUSOV, B. G.; USTIMENKO, A. B. Plasma technologies for solid fuels: experiment and theory. **Journal of the Energy Institute**, v. 78, p. 157–171, 2005.
- 33 CHANNIWALA, S.; PARIKH, P. A unified correlation for estimating hhv of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, Elsevier, v. 81, n. 8, p. 1051–1063, 2002.
- 34 FRIEDL, A.; PADOUVAS, E.; ROTTER, H.; VARMUZA, K. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. **Analytica Chimica Acta**, Elsevier, v. 544, n. 1, p. 191–198, 2005.
- 35 ZHANG, Y.; LI, B.; LI, H.; LIU, H. Thermodynamic evaluation of biomass gasification with air in autothermal gasifiers. **Thermochimica Acta**, Elsevier, v. 519, n. 1, p. 65–71, 2011.
- 36 PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. Thermodynamics of gas-char reactions: first and second law analysis. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 58, n. 3, p. 1003–1011, 2003.
- 37 ZANDERSONS, J.; GRAVITIS, J.; KOKOREVICS, A.; ZHURINSH, A.; BIKOVENS, O.; TARDENAKA, A.; SPINCE, B. Studies of the brazilian sugarcane bagasse carbonisation process and products properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 17, n. 3, p. 209 – 219, 1999.
- 38 KUMAR, A.; ESKRIDGE, K.; JONES, D. D.; HANNA, M. A. Steam–air fluidized bed gasification of distillers grains: Effects of steam to biomass ratio, equivalence ratio and gasification temperature. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 100, n. 6, p. 2062–2068, 2009.

- 39 KEMPEGOWDAA, R. S.; ASSABUMRUNGRATB, S.; LAOSIRIPOJANAA, N. Integrated chp system efficiency analysis of air, mixed air-steam and steam blown biomass gasification fuelled sofc. In: **Proceedings of the IASTED International Conference**. [S.l.: s.n.]. v. 658, p. 117.
- 40 KUMABE, K.; HANAOKA, T.; FUJIMOTO, S.; MINOWA, T.; SAKANISHI, K. Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam. **Fuel**, Elsevier, v. 86, n. 5, p. 684–689, 2007.

## FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO DM	2. DATA 01 de fevereiro de 2017	3. DOCUMENTO Nº DCTA/ITA/DM-111/2016	4. Nº DE PÁGINAS 52
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Avaliação termoquímica da eficiência energética do processo de gaseificação de biomassa com diferentes plasmas oxidantes			
6. AUTORA(ES): <b>Renata Mourão</b>			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELA AUTORA: Gaseificação a plasma térmico; Biomassa			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Biomassa; Processamento de materiais a plasma; Poluição por gases; Tecnologia de energia; Conservação de energia; Termoquímica; Física.			
10. APRESENTAÇÃO: <span style="float: right;"><input checked="" type="checkbox"/> Nacional    <input type="checkbox"/> Internacional</span> ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasmas. Orientador: Prof. Dr. Gilberto Petraconi Filho. Defesa em 21/12/2016. Publicada em 2016.			
11. RESUMO: A demanda no desenvolvimento de tecnologias para geração de calor e eletricidade, que sejam favoráveis ambientalmente e com baixas emissões de gases tóxicos, fazem do processo de gaseificação um importante objeto de pesquisa. Trata-se da conversão de material orgânico, a exemplo biomassa, em uma mistura de gases combustíveis compostos basicamente de H <sub>2</sub> e CO. Métodos de gaseificação a altas temperaturas por plasma térmico, possuem a vantagem de melhor controle da composição do gás produzido, elevado poder calorífico do gás e redução dos contaminantes indesejados, como alcatrão e hidrocarbonetos pesados. Por se tratar de um processo de transformação de energia, a conservação de energia bem como a qualidade da energia é importante. A eficiência termodinâmica do processo de gaseificação pode ser definida baseada no conteúdo de exergia do gás obtido da biomassa gaseificada. O objetivo deste estudo foi investigar de que forma a exergia da biomassa (no caso o bagaço-de-cana), pode ser preservada ao máximo, ou seja, como deve ser feito o controle das variáveis do processo para que uma máxima eficiência exergética seja atingida. Para isso, utilizamos um modelo termodinâmico no equilíbrio com o intuito de simular o processo de gaseificação a plasma e obter estimativas para parâmetros energéticos importantes, entre eles a eficiência energética e a exergia. O estudo teve foco na análise da composição de equilíbrio do sistema resultante, este caracterizado basicamente pela reação entre diferentes oxidantes (ar, vapor de água, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e mistura vapor-ar) e o bagaço-de-cana, representado por CH <sub>1,61</sub> O <sub>0,7</sub> , em condições de pressão atmosférica, e alta pressão (1,0 MPa), com temperaturas variando entre 300-2500 K, através do qual foi possível obter a composição do gás de síntese para o caso de máxima exergia. Os resultados mostram que o caso de maior eficiência é obtido usando vapor de água como oxidante, em que o valor de razão vapor-biomassa correspondente é SBR = 0,4, na temperatura de 1000 K e pressão 0,1 MPa (pressão ambiente), com máxima eficiência energética de 0,91 e exergia máxima de 0,84.			
12. GRAU DE SIGILO: <input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO <input type="checkbox"/> RESERVADO <input type="checkbox"/> CONFIDENCIAL <input type="checkbox"/> SECRETO			