



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL**

**MARCELA MAGALHÃES MARCELINO**

**BIOMASSA RESIDUAL DO COCO PARA OBTENÇÃO DE ENERGIA E  
INTERMEDIÁRIOS QUÍMICOS VIA GASEIFICAÇÃO:  
CARACTERIZAÇÃO, MODELAGEM E SIMULAÇÃO**

**Orientadores:**

Prof. Dr. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo  
Prof. Dr. Ednildo Andrade Torres

Salvador

2017

**MARCELA MAGALHÃES MARCELINO**

**BIOMASSA RESIDUAL DO COCO PARA OBTENÇÃO DE ENERGIA E  
INTERMEDIÁRIOS QUÍMICOS VIA GASEIFICAÇÃO:  
CARACTERIZAÇÃO, MODELAGEM E SIMULAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Industrial, da  
Universidade Federal da Bahia como requisito para  
obtenção do grau de Mestre em Engenharia  
Industrial.

**Orientadores:**

Prof. Dr. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo

Prof. Dr. Ednildo Andrade Torres

Salvador

2017

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pelo dom da vida, pela oportunidade e todas as bênçãos que me foram concedidas;

Aos meus pais Ana e José, pelo amor, confiança e incentivo de sempre;

Aos meus mestres, professores Sílvio e Ednildo pela paciência, orientação, dedicação e confiança;

À FAPESB pelo apoio financeiro;

À professora Heloysa e toda equipe do Laboratório de Catálise no Instituto de Química da UFBA pelo acolhimento e auxílio na realização dos experimentos;

A Lucas, colega da iniciação científica, companheiro em todas as fases do projeto de pesquisa;

Aos meus colegas do LEN pelo companheirismo, auxílio e conhecimentos compartilhados;

Aos meus amigos e familiares que acreditaram e torceram por esse momento.

“A informação que temos não é a que desejamos. A informação que desejamos, não é a que precisamos. A informação que precisamos não está disponível.”

John Peers Logical Machine Corp

## RESUMO

As cascas de coco são caracterizadas como os principais co-produtos sólidos gerados na indústria de derivados de coco, contribuindo bastante na quantidade de materiais dispostos em aterros sanitários. O Estado da Bahia é o maior produtor de coco e co-produtos gerados pela agroindústria de coco no Brasil, com 98.087 ton/ano. O aproveitamento térmico desta biomassa sob a forma de chips, para geração de energia via gaseificação, pode ser uma alternativa economicamente viável e favorável ao meio ambiente. O objetivo deste trabalho foi identificar o potencial de conversão térmica desta biomassa. A modelagem foi realizada a partir da utilização da plataforma computacional Engineering Equation Solver (EES). Foram obtidos na análise imediata: umidade, 9,87 %; cinzas, 13,24 %; voláteis, 68,49 % e carbono fixo, 8,78 %. Na análise elementar encontrou-se: C = 44,03 %; H = 4,85 %; N = 0,51 % e O = 50,61 %. Através da análise EDX constatou-se maior concentração dos minerais potássio e cálcio. Os valores obtidos para o poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI) foram de 15,11 MJ/kg e 13,90 MJ/kg, respectivamente. Determinaram-se também a composição, o poder calorífico inferior (PCI) do gás de saída e as eficiências de conversão de massa ( $E_m$ ), a frio ( $E_f$ ) e a quente ( $E_q$ ), respectivamente: 23,97 % de  $H_2$ , 28,82 % de CO, 11,72 % de  $CO_2$ , 0,63 % de  $CH_4$  e 34,84 % de  $N_2$ ; PCI de 6,44 MJ/kg;  $E_m = 50,76$  %;  $E_f = 50,43$  % e  $E_q = 23,00$  %. Conclui-se neste trabalho que, quando comparada com outras biomassas, a casca de coco apresenta menor valor energético. Desta forma, um estudo em busca de outras aplicações para seu aproveitamento surge como uma alternativa a ser considerada.

**Palavras-Chave:** Casca de coco; Caracterização; Gaseificação; Modelagem de equilíbrio químico; Simulação.

## ABSTRACT

Coconut shells are characterized as the main solid co-products generated in the coconut derivative industry, greatly contributing to the amount of materials discarded in landfills. The State of Bahia is the largest producer of coconuts and co-products generated by the coconut agroindustry in Brazil, with 98.087 tons/year. The thermal utilization of this biomass in the form of chips, for the generation of energy through gasification, can be an economically viable alternative and favorable to the environment. The objective of this work was to identify the thermal conversion potential of this biomass. Process modeling was performed using the Engineering Equation Solver (EES) computational platform. The following results were obtained in the proximate analysis: moisture, 9.87 %; Ashes, 13.24 %; Volatiles, 68.49 % and fixed carbon, 8.78 %. The ultimate analysis provided: C = 44.03 %; H = 4.85 %; N = 0.51 % and O = 50.61%. Through the EDX analysis it was observed a high concentration of the minerals potassium and calcium. The values obtained for the high heat value (HHV) and lower heat value (LHV) were 15.11 MJ/kg and 13.90 MJ/kg, respectively. The gas composition, gas LHV, mass conversion efficiency ( $E_m$ ), cold efficiency ( $E_f$ ) and hot efficiency ( $E_q$ ) were: 23.97 % of  $H_2$ , 28.82 % of CO, 11.75 % of  $CO_2$ , 0.63 % of  $CH_4$  and 34.84 % of  $N_2$ ; LHV = 6.44 MJ/kg;  $E_m$  = 50.76 %;  $E_f$  = 50.43 % e  $E_q$  = 23.00 %. It is concluded in this work that, when compared to other biomasses, the coconut shell presents lower energy value. Therefore, further investigation on alternative applications should be considered.

**Keywords:** Coconut Shell, Characterization, Gasification, Chemical equilibrium modeling, Simulation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Participação de fontes renováveis na matriz energética. ....	5
Figura 2 - Estrutura química da cadeia linear de celulose.....	8
Figura 3 – Principais constituintes da hemicelulose. ....	9
Figura 4 – Unidades químicas presentes na lignina. ....	10
Figura 5 – Partes do coco. ....	15
Figura 6 – Chips da casca de coco .....	17
Figura 7 - Caracterização dos produtos de gaseificação versus temperatura. ....	23
Figura 8- Gaseificador de leito fixo co-corrente. ....	29
Figura 9 – Gaseificador de leito fixo contracorrente.....	30
Figura 10 – Equipamento DTG-60 H.....	36
Figura 11 – Equipamento EDX 720.....	37
Figura 12 – Bomba calorimétrica IKA (C2000 Basic).....	40
Figura 13 – Equipamento CHNS/O Perkin Elmer 2400 series II.....	41
Figura 14 – Curvas termogravimétrica e da derivada termogravimétrica da casca de coco em função da temperatura.....	49
Figura 15 - Curva da análise térmica diferencial da casca de coco em função da temperatura. ....	51
Figura 16 – Composição do gás versus temperatura de gaseificação. ....	59
Figura 17 – Composição do gás versus umidade. ....	60
Figura 18 – Composição do gás versus razão de equivalência. ....	61
Figura 19 – Relação entre a umidade da casca de coco e a eficiência de conversão de massa. ....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados do processamento do coco-da-baía no Brasil.....	16
Tabela 2 - Constantes de equilíbrio e ordens de reação para algumas reações de gaseificação.....	25
Tabela 3 - Características do gás de síntese .....	31
Tabela 4 - Conjunto de especificações de composição do gás de síntese para obtenção de produtos. .	31
Tabela 5- Constantes de equilíbrio em função da temperatura. ....	45
Tabela 6– Entalpias de formação .....	46
Tabela 7 - Composição elementar da biomassa da casca de coco obtida por EDX .....	52
Tabela 8 - Resultados Análise Imediata. ....	53
Tabela 9 – Análise elementar casca do coco .....	55
Tabela 10 – Caracterização do gás de saída. ....	57
Tabela 11 – Parâmetros inseridos para simulação.....	58
Tabela 12 – Resultados da simulação com os dados de Melgar et al (2007). ....	58
Tabela 13 – Resultados da simulação com os dados de Barrio (2000). ....	58



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	4
2.1. OBJETIVO GERAL.....	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
<b>3. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	5
3.1. MATRIZ ENERGÉTICA.....	5
3.2. BIOMASSA.....	6
<b>3.2.1. Caracterização Energética</b> .....	10
<b>3.2.2. Coco</b> .....	14
3.3. GASEIFICAÇÃO.....	18
<b>3.3.1. Reações</b> .....	21
3.3.1.1. <i>Cinética de gaseificação</i> .....	23
<b>3.3.2. Variáveis de processo</b> .....	25
3.3.3.1. <i>Gaseificador de leito fixo</i> .....	29
3.3.4. Produtos obtidos e aplicações.....	30
<b>3.3.5. Modelagem Matemática</b> .....	33
3.3.5.1. Modelo de equilíbrio químico.....	34
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	35
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	35
<b>4.1.1. Análise Térmica</b> .....	36
<b>4.1.2. Análise EDX (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia)</b> .....	37
<b>4.1.3. Análise Imediata</b> .....	38
4.1.3.1. <i>Teste de umidade</i> .....	38
4.1.3.2. <i>Teor de cinzas</i> .....	38
4.1.3.3. <i>Teor de voláteis</i> .....	39
4.1.3.4. <i>Carbono fixo</i> .....	39
<b>4.1.4. Poder Calorífico</b> .....	40
<b>4.2.1. Reações químicas</b> .....	43
<b>4.2.2. Balanço de Massa</b> .....	44
<b>4.2.3. Equilíbrio Químico</b> .....	45
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	49
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	49

5.1.1.	Análise Térmica.....	49
5.1.2.	Análise EDX (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia) .....	52
5.1.3.	Análise Imediata.....	52
5.1.5.	Poder calorífico.....	55
5.2.	SIMULAÇÃO.....	56
6.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	63
6.1.	CONCLUSÕES .....	63
6.2.	SUGESTÕES.....	64

# 1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda e o futuro esgotamento dos combustíveis fósseis, aliados à preocupação com as questões ambientais, têm contribuído para a busca de energia a partir de fontes renováveis e limpas. Nesse contexto, destaca-se a biomassa, particularmente sob a forma de resíduos agrícolas e industriais.

O enorme volume de materiais sólidos e o problema do seu descarte, comum em grandes centros urbanos, têm despertado interesse na busca de processos térmicos para o seu tratamento e destinação final. O aproveitamento energético deste tipo de material pode aumentar a vida útil dos aterros sanitários, reduzindo o volume depositado, além da utilização para geração de eletricidade (LUZ, 2013).

As cascas de coco seco são os principais co-produtos sólidos gerados na cadeia produtiva de seus derivados. Quando não incineradas, terminam dispostas em lixões e aterros. Durante a queima, produzem substâncias poluidoras ao meio ambiente. Além disso, ao serem descartadas, as cascas passam a constituir meio propício à proliferação de animais peçonhentos e insetos vetores de doenças, com risco para a saúde dos trabalhadores rurais (NUNES; SANTOS; SANTOS, 2007).

Segundo dados do IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (2012), a Bahia se destacou nacionalmente com a maior produção industrializada (163,48 t) e conseqüentemente maior geração de resíduos (98,087 t) oriundos das atividades de processamento do coco. De acordo com a norma da ABNT (NBR 10004/1996), que dispõe sobre a classificação de resíduos, a casca de coco se enquadra como um resíduo classe II (resíduo não inerte, biodegradável ou combustível). O custo da disposição deste tipo de material em aterros sanitários varia de R\$ 60,00 a R\$ 130,00 por tonelada (FIESP, 2011).

O fruto do coqueiro (*cocos nucifera*) é constituído por albúmen líquido (água-de-coco), albúmen sólido ou amêndoa, endocarpo (conhecido popularmente como “quenga”) e casca. A casca representa cerca de 60% em peso do fruto, sendo composta pelo mesocarpo (fibra e pó) e epicarpo (camada mais externa da casca) (ANEEL, 2002). O mesocarpo do fruto, constituído por aproximadamente 30 % de fibra e 70 % de pó, consiste basicamente de lignina e celulose de lenta biodegradação, levando de oito a dez anos para se decomporem na natureza. O epicarpo geralmente é usado na fabricação de bijuterias, bolsas e artesanatos (NUNES; SANTOS; SANTOS, 2007).

A utilização de resíduos agrícolas e industriais como fontes de biomassa é uma escolha favorável ao meio ambiente, pois, em muitos casos, a exemplo das atividades de beneficiamento do coco em indústrias ou pequenas unidades rurais, a disposição final destes materiais pode representar um risco ambiental e/ou toxicológico (CARRIQUIRY; DU; TIMILSINA, 2011). A biomassa tem despertado o interesse da comunidade científica por se tratar de uma fonte de energia renovável, que fornece combustíveis comparáveis aos combustíveis fósseis (KANAUJIA *et al.*, 2014).

Existem diversas rotas de conversão de biomassa. Geralmente, são classificadas em três tipos: térmica (gaseificação, liquefação e pirólise), química (hidrólise com água supercrítica, desidratação, hidrólise ácida e transesterificação), química e bioquímica (digestão anaeróbia, fermentação e hidrólise enzimática) (PRIETO *et al.*, 2014).

A conversão da biomassa em um gás combustível, através da oxidação parcial utilizando ar, oxigênio ou vapor, é denominada de gaseificação. Neste processo, a energia química intrínseca das ligações de carbono presentes na biomassa é convertida em dois estágios, originando um gás que pode ser utilizado na alimentação de turbinas e motores a gás ou matéria prima química para obtenção de combustíveis líquidos (MCKENDRY, 2002).

O aproveitamento térmico desses resíduos, mediante o processo de gaseificação, surge como uma possibilidade de agregar valor a biomassa através da obtenção de energia e/ou intermediários químicos, além da minimização dos impactos ambientais associados ao descarte e à queima inadequados, bem como a redução dos custos da indústria com o seu transporte e disposição final.

Entre as vantagens da gaseificação, Marchezetti *et al.* (2011) destacam a possibilidade de conversão do gás gerado em energia, a obtenção de um combustível mais limpo, a diminuição da dependência de combustíveis fósseis, a eliminação de patógenos, a emissão de baixa quantidade de particulados, a maior produção de hidrogênio e monóxido de carbono, e a baixa produção de dióxido de carbono.

A conversão adequada da energia química da biomassa ou de outros combustíveis sólidos em gás, via gaseificação, depende do projeto adequado do gaseificador, que compreende seu tipo e configuração, as condições operacionais e o próprio dimensionamento em si. Para auxiliar no projeto de gaseificadores, é recorrente o uso de modelos matemáticos (BASU, 2010).

O modelo de equilíbrio termodinâmico é o mais simples conhecido, empregado com o objetivo de prever a composição de gás de síntese com razoável precisão. Este modelo

utiliza o equilíbrio químico com base na minimização da energia livre de Gibbs. Pode ser usado para prever a composição do gás obtido em qualquer gaseificador. Geralmente, dados calculados pelo modelo são comparados com os dados experimentais obtidos para um gaseificador de leito fixo de corrente descendente, em função da menor concentração e maior conversão do alcatrão (PANDEY *et al.*, 2013).

Esta dissertação está estruturada em seis capítulos e dois apêndices. No capítulo 2 são apresentados os objetivos do trabalho. No capítulo 3, tem-se a revisão bibliográfica. No quarto capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados. No capítulo 5, são apresentados os resultados e discussões. No sexto capítulo tem-se a conclusão e as sugestões para trabalhos futuros. No apêndice A, apresenta-se o código fonte do algoritmo desenvolvido durante as etapas de modelagem e simulação do processo. No Apêndice B, mostra-se a interface da simulação na plataforma computacional *Engineering Equation Solver* (EES).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Estudar a viabilidade técnica do processo de conversão da biomassa residual da indústria de coco (casca) em energia e intermediários químicos.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

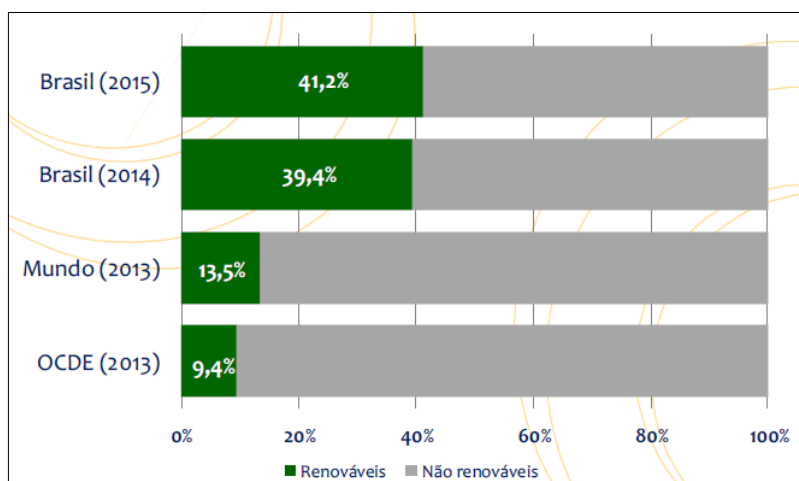
- Caracterizar a biomassa através de análises energética e físico-química;
- Estudar o processo de gaseificação dessa biomassa em reator de leito fixo co-corrente em escala de bancada;
- Desenvolver um simulador matemático através da modelagem da cinética de gaseificação com base no equilíbrio químico.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1. MATRIZ ENERGÉTICA

O balanço energético nacional (BEN) apresenta o panorama de consumo e geração de energia de um país, ou seja, sua matriz energética, constituindo-se em valioso instrumento para o planejamento energético e fundamental para se estabelecerem políticas que promovam a competitividade. A partir dos dados apresentados no BEN, é possível se planejar de modo a assegurar a disponibilidade de energia (segurança energética), com os menores custos possíveis e que seja ambientalmente sustentável. Essas três características, segurança, economicidade e sustentabilidade são, na maioria dos casos, contraditórias. Logo, é necessário levar em consideração, a maximização em conjunto dessas três características (BUENO, 2013).

Segundo o BEN (2016) do Brasil, em 2015 a participação de fontes renováveis na matriz energética brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo, com pequeno crescimento entre os anos de 2014 e 2015, devido à menor oferta interna de petróleo e derivados, como mostra a Figura 1.



**Figura 1** - Participação de fontes renováveis na matriz energética.

Fonte: Balanço Energético Nacional (2016).

A considerável participação da energia hidráulica e o uso expressivo da biomassa na matriz energética brasileira proporcionam indicadores de emissões de CO<sub>2</sub> bem menores do que a média mundial e dos países desenvolvidos. Em 2015, em termos de tCO<sub>2</sub>/tep de energia consumida, o indicador do Brasil ficou em 1,56, enquanto que nos países da OCDE

(Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico) ficou em 2,25, e no mundo, em 2,35. No Brasil, as emissões recuaram 4,6 % em 2015, em razão da queda de 7,2 % no consumo de derivados de petróleo (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2016).

Nos últimos 40 anos, as matrizes energéticas do Brasil e de outros blocos mundiais, apresentaram significativas mudanças em suas estruturas. No Brasil houve forte aumento na participação da energia hidráulica, da bioenergia líquida e do gás natural. No bloco da OCDE, houve forte incremento da energia nuclear, e a seguir, do gás natural. Em outros países, houve forte incremento do carvão mineral e do gás natural. O ponto comum é o incremento do gás natural (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2016).

### 3.2. BIOMASSA

Todo o material orgânico oriundo dos vegetais e animais (incluindo as algas, as árvores, co-produtos vegetais, animais, resíduos sólidos urbanos, produtos biodegradáveis) é denominado de biomassa. Muitos pesquisadores reconhecem a biomassa como uma das mais relevantes formas de energia renovável para a produção de eletricidade, com tendência crescente. Atualmente, a atenção tem se concentrado na identificação dos tipos de biomassa mais apropriados, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental e social, que possam proporcionar alternativas viáveis para substituição das fontes de energia provenientes dos combustíveis fósseis (RODRIGUEZ, 2007).

Entre as vantagens da biomassa, destaca-se a possibilidade de seu aproveitamento ser feito de forma direta, através da combustão em fornos, caldeiras, etc, apesar da baixa eficiência do processo. Para aumentar essa eficiência e minimizar impactos socioambientais, tem-se desenvolvido e aperfeiçoado tecnologias de conversão mais eficientes, como a gaseificação e a pirólise, além da cogeração em sistemas que utilizam a biomassa como fonte energética (ANEEL, 2002).

Segundo Açma (2003) *apud* Vieira (2012), a energia presente na biomassa pode ser transformada, através de processos de conversão físicos, químicos e biológicos, em combustíveis líquidos, sólidos e gasosos. O objetivo desta conversão é transformar um material carbonáceo de baixa eficiência energética em outro de eficiência economicamente viável.

Do ponto de vista técnico-econômico, os principais entraves ao maior uso da biomassa na geração de energia elétrica são a baixa eficiência termodinâmica das plantas de conversão



e os custos relativamente altos de produção e transporte da matéria-prima. De modo genérico, incluindo-se aspectos socioambientais, verifica-se a necessidade de maior gerenciamento do uso e ocupação do solo, devido à falta de regularidade no suprimento (sazonalidades da produção), criação de monoculturas, perda de biodiversidade, uso intensivo de defensivos agrícolas, etc. Esses obstáculos tendem a ser superados, a médio e longo prazos, pelo desenvolvimento, aplicação e aprimoramento de novas e eficientes tecnologias de conversão energética da biomassa (Cortez *et al.*, 1999 *apud* ANEEL, 2002).

De acordo com Rodriguez (2007), a biomassa pode ser classificada em função da sua composição e origem.

Quanto à composição, se classificam em:

- Açucaradas: biomassas com alto teor de açúcares solúveis (beterraba e cana de açúcar);
- Amiláceas: biomassas que apresentam composição significativa de amido (grãos de cereais e tubérculos);
- Oleaginosas: biomassas que contêm óleos vegetais em sua constituição (canela e soja);
- Lignocelulósica: biomassas cujos componentes principais são a celulose, a hemicelulose e a lignina (madeira e resíduos florestais).

Quanto à origem, são classificadas como:

- Natural: biomassa produzida de forma espontânea na natureza, sem nenhum tipo de intervenção humana.
- Antropogênica: biomassa oriunda da atividade humana (biomassa residual e cultivos energéticos).

A biomassa residual corresponde ao produto de atividades agrícolas, florestais e industriais, enquanto que o cultivo energético envolve as espécies vegetais que são cultivadas especificamente para a produção de energia, como a cana de açúcar e cereais destinados a obtenção de etanol (RODRIGUEZ, 2007).

De acordo com Cortez *et al.* (2008), a biomassa residual industrial é aquela proveniente do beneficiamento de produtos agrícolas e florestais, do uso do carvão vegetal e também do gás natural. As indústrias de alimentos e bebidas, por exemplo, geram resíduos associados à produção de sucos e aguardentes; ao processamento de amendoim, arroz, milho, coco da baía e outros.

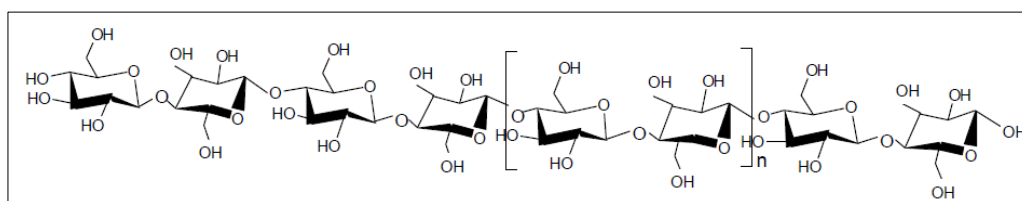
A biomassa residual vegetal origina-se no campo, como resultado das atividades de colheita. O Brasil é um grande produtor agrícola, e nos últimos anos a área plantada e a produção agrícola cresceram bastante. Essa produção gera uma grande quantidade de materiais que são aproveitados energeticamente através de diversas tecnologias. Cerca de 200 milhões de toneladas de resíduos agroindustriais não são aproveitados para fins energéticos no país. A maior parte é usada como ração animal e nas áreas de medicina e fertilizantes (CORTEZ *et al.*, 2008).

A hemicelulose, celulose e lignina são os três componentes principais da biomassa residual vegetal. Estão presentes em 20-40, 40-60 e 10-25 % em massa, respectivamente, da biomassa lignocelulósica (MCKENDRY, 2002).

Klock *et al* (2005) apontam as principais características de cada constituinte. A celulose pode ser caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular, constituído por numerosos monômeros de glicose. Devido a suas propriedades químicas e físicas, constitui-se como o principal componente da parede celular dos vegetais.

A unidade repetitiva da celulose apresenta seis grupos hidroxila, responsáveis pelo estabelecimento de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Por isso, a celulose apresenta alta tendência em formar cristais, o que a torna insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (BENINI, 2001).

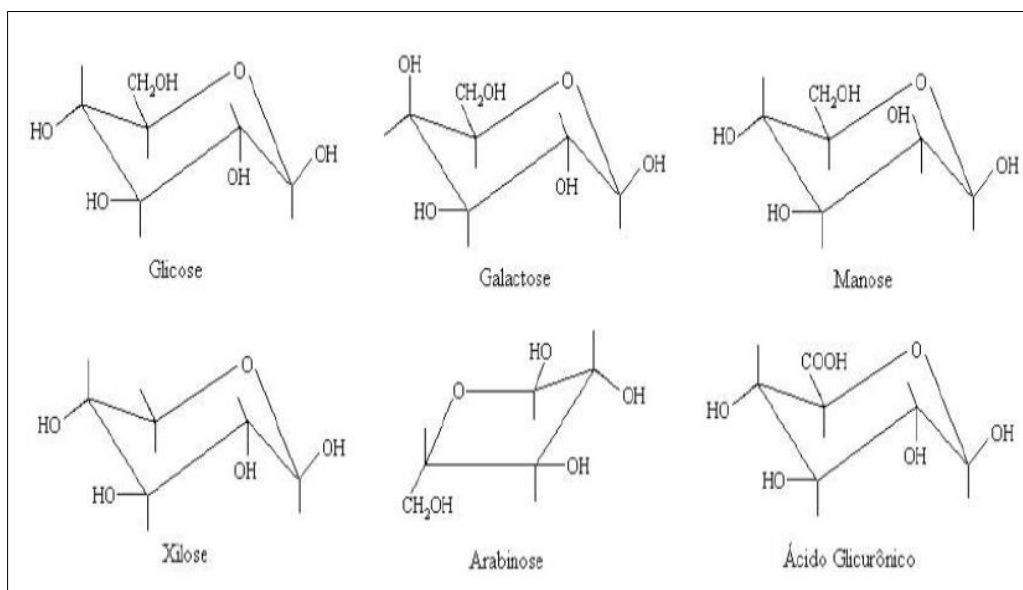
A representação da cadeia linear de celulose formada por unidades consecutivas de celobiose é apresentada na Figura 2.



**Figura 2** - Estrutura química da cadeia linear de celulose

Fonte: Leão (2012).

As poliooses (hemiceluloses) se encontram associadas à celulose na parede celular. Seus principais constituintes são: glicose, manose, galactose, xilose e arabinose. As estruturas destes açúcares são mostradas na Figura 3. Algumas poliooses contêm adicionalmente ácidos urônicos. As cadeias moleculares são muito mais curtas que a de celulose, podendo existir grupos laterais e ramificações em alguns casos.



**Figura 3** – Principais constituintes da hemicelulose.

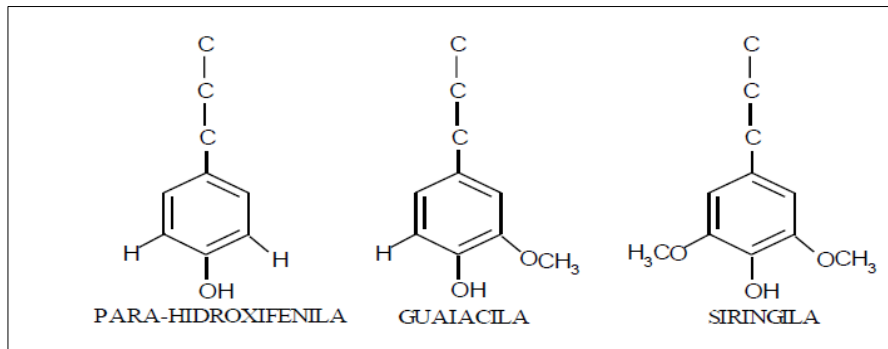
Fonte: Figueiredo; Alves (1989).

A hemicelulose possui estrutura amorfa com fibras dispostas desordenadamente, por isso são mais susceptíveis a ataques químicos e físicos. Entre os constituintes da biomassa lignocelulósica, a hemicelulose é o primeiro a sofrer degradação térmica (FERNANDES, 2005). Apresenta baixo grau de polimerização (10-100) e se hidrolisa facilmente (RESENDE, 2003).

As moléculas de lignina são constituídas por um sistema aromático composto de unidades de fenilpropano. Do ponto de vista morfológico, a lignina é uma substância amorfa localizada na lamela média composta, bem como na parede secundária. Durante o desenvolvimento das células, a lignina é incorporada como o último componente na parede, interpenetrando as fibrilas e assim fortalecendo e enrijecendo as paredes celulares.

Está presente nos materiais lignocelulósicos desempenhando diversas funções, tais como material adesivo, agente de enriquecimento e barreira para dificultar a degradação da parede celular por enzimas e/ou micróbios (MONTE, 2009).

De acordo com Benini (2011), a lignina é formada por três unidades distintas da família do éter fenílico, como mostra a Figura 4.



**Figura 4** – Unidades químicas presentes na lignina.

Fonte: Leão (2012).

### 3.2.1. Caracterização Energética

A biomassa deve ser caracterizada de acordo com seu uso, de modo a trazer elementos que possibilitem a compreensão de propriedades determinantes, particulares a cada aplicação. Para o projeto de sistemas específicos para emprego de biomassa com finalidade energética, é requerido conhecimento pleno das propriedades físicas e químicas do biocombustível. Na literatura, é possível obter dados sobre as propriedades relevantes para processos termoquímicos ou biológicos de conversão de diversos combustíveis de interesse, porém, um estudo específico é necessário a cada aplicação, em virtude da variedade de informações e detalhes (SÁNCHEZ, 2010).

Neste trabalho, na etapa de caracterização da biomassa utilizaram-se as análises imediata, elementar, térmica, de poder calorífico e determinação do teor de minerais através da espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX).

#### ○ *Análise imediata*

A análise imediata envolve procedimentos para determinação do teor de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo na biomassa.

#### ● Teor de umidade

O teor de umidade pode ser definido como a massa de água contida na biomassa e pode ser expresso tanto na base úmida (bu) quanto na base seca (bs). Pode ser calculada como a

diferença entre os pesos de uma amostra, antes e logo após ser submetida à secagem (NOGUEIRA, 2003).

A umidade se apresenta na biomassa sob duas formas: a umidade intrínseca relacionada à sua composição e a umidade extrínseca influenciada por condições climáticas (García *et al* 2012). Pode variar desde valores mais baixos, em torno de 10 %, até valores mais elevados, como 50 % em caso de biomassa fresca (YANG *et al* 2005). O teor de umidade elevado diminui o poder calorífico, reduzindo as temperaturas de combustão e a eficiência do processo (GARCÍA *et al* 2012).

O teor de umidade da biomassa é uma característica muito relevante para a gaseificação. Se a umidade do material for muito alta, será necessária maior quantidade de energia para iniciar o processo, pois a energia fornecida pela combustão da biomassa no gaseificador não será suficiente. A presença de mais água no processo indica que mais energia será requerida para vaporizá-la, e menos energia estará disponível para as reações endotérmicas responsáveis pela produção de H<sub>2</sub> e CO (NOGUEIRA; RENDEIRO, 2008). Biomassa com teor de umidade inferior a 20 % pode ter influência positiva no processo de gaseificação devido à intensificação da reação gás/água (LORA *et al* 2012).

- Teor de cinzas

Cinzas, resíduos da combustão de biomassa, são compostas de substâncias inorgânicas e metálicas. O teor de cinza da biomassa varia de 0,1 %, no caso da madeira, até 15 % em alguns materiais agrícolas. As cinzas podem ocasionar diversos problemas em razão de sua possível fusão e acumulação (NOGUEIRA; RENDEIRO, 2008).

A cinza no combustível pode ter diversas origens como: elementos metálicos e semi-metals ou metalóides, presentes na estrutura molecular do combustível, devido à sua própria formação; fragmentos de argila, areia, sais, pirita, etc., agregados à biomassa; fragmentos do solo misturados à biomassa na colheita e/ou manuseio (NOGUEIRA, RENDEIRO, 2008).

Quando em altas concentrações, as cinzas devem ser removidas para prevenir alterações na transferência de calor em função da diminuição do poder calorífico e da perda de energia (Vieira, 2012). Alguns outros possíveis problemas associados são a formação de depósitos maiores de impurezas, que afetam a resistência térmica além de maior necessidade de manutenção dos equipamentos (GARCÍA *et al* 2012).

- Teor de voláteis

O teor de voláteis fornece informações sobre a reatividade do combustível, pois quanto maior o teor de voláteis, maior a reatividade e mais rápida é a ignição (LEWANDOWSKI; KICHERER, 1997).

Os materiais voláteis são definidos como aqueles componentes que se desprendem no início da combustão, sendo constituídos principalmente por hidrogênio, hidrocarbonetos, monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (SANTOS, 2012).

Genericamente, a biomassa apresenta um alto conteúdo volátil, com valores em torno de 75 a 90 % dependendo de suas características (KHAN *et al* 2009).

O conhecimento sobre o teor de materiais voláteis é fundamental para planejar fornalhas e quantidades de ar necessárias ao fluxo adequado dos gases e à combustão suficiente da biomassa nos processos de conversão energética (GARCÍA *et al* 2012).

- Carbono fixo

O teor de carbono fixo indica a quantidade de calor a ser gerado. Quanto maior este percentual, mais lentamente o combustível irá queimar e, conseqüentemente, maior sua resistência a elevadas temperaturas. (STURION; PEREIRA; CHEMIN, 1988).

- *Análise térmica*

A análise térmica envolve algumas técnicas para avaliar o comportamento da biomassa perante variação da temperatura, bem como obter informações importantes sobre mecanismos de reação, parâmetros cinéticos, estabilidade térmica e calor de reação (BASU, 2010).

Através desta técnica, obtém-se um registro contínuo da variação de peso de uma pequena amostra do combustível num analisador térmico. Em conjunto com a análise termogravimétrica, pode-se realizar a análise térmica diferencial (DTA), que se caracteriza como uma técnica de observação de alterações no nível de energia de uma substância em função da temperatura.

- *Poder Calorífico*

O poder calorífico de um combustível é a quantidade de energia liberada na queima completa de uma determinada massa de combustível (ALMEIDA, 2008).

De acordo com Vieira (2012), o poder calorífico pode ser dividido em superior e inferior. O Poder Calorífico Superior (PCS) representa o calor liberado, ou seja, a quantidade máxima de energia que pode ser obtida da transferência de calor do combustível. O Poder Calorífico Inferior (PCI) é definido como a quantidade de calor liberado durante a combustão, levando em consideração o fato de que a água está no estado de vapor. A diferença entre PCI e PCS está na quantidade de água presente no combustível, ou seja, no calor necessário para vaporizar esta água. Para combustíveis que não contenham hidrogênio (H) na sua composição o PCI é igual ao PCS, uma vez que não havendo formação de água, a energia gasta na sua vaporização é nula. O PCS é pois sempre maior ou igual o PCI. O PCI pode ser calculado a partir do PCS e da composição elementar da biomassa.

- *Análise de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX)*

O EDX é um equipamento que permite a caracterização microscópica de diversos materiais, inclusive em termos de elementos inorgânicos.

Toda a biomassa contém os nutrientes N (nitrogênio), P (fósforo), K (potássio), Ca (cálcio), Mg (magnésio), Na (sódio) e Si (silício). Algumas poucas variedades incluem Mn (magnésio), Fe (ferro), Mo (molibdênio), Cu (cobre) e Zn (zinco). As concentrações de todas estas substâncias inorgânicas na biomassa são dependentes das condições de cultura e tempo de colheita (WILLIAMS *et al* 2012).

Inorgânicos em biomassa têm sido estudados extensivamente por causa da sua influência significativa na escória, incrustação e corrosão, bem como na formação de poluentes durante os processos de combustão (BAXTER, 2005).

○ *Análise elementar*

A análise elementar fornece o conteúdo percentual dos principais constituintes da biomassa em massa seca, ou seja, sem considerar a presença de água. São eles: o carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre.

O conhecimento da composição química elementar é muito importante para avaliar o potencial energético de um combustível. A quantidade de ar necessária para alimentar o processo de gaseificação, o poder calorífico, a entalpia, o volume e a composição dos gases de saída podem ser determinados a partir dos resultados da análise elementar (LUZ, 2013).

### 3.2.2. Coco

Callado e Junior (1999) afirmam que coco é o fruto da palmeira *cocos nucifera*, que se desenvolve em quase todas as regiões tropicais do globo. Existem diversas variedades de coqueiros, e seus frutos variam de cor, forma, tamanho, etc.

Em geral, o coco comum, maduro, pesa cerca 1,0 a 1,5 kg e consiste de quatro partes, ilustradas na Figura 5 e descritas a seguir:

- Epicarpo: superfície externa lisa e cérea, com sua cor dependendo da variedade e maturidade da fruta;
- Mesocarpo: também chamado de cairo, é a parte intermediária, que tem aparência de “palha” e geralmente cor castanha;
- Endocarpo: também chamado de cáscara, com mais ou menos 5 mm de espessura, tem cor negra, é muito duro e apresenta três costuras longitudinais mais ou menos salientes, separando os três poros germinativos;
- Albúmem: também chamado de amêndoa ou polpa, geralmente tem cor branca brilhante com 1 ou 2 cm de espessura. Em sua extremidade imediatamente após o endocarpo, existe uma fina película castanho escuro chamada de tegumento seminal;





**Figura 5** – Partes do coco.

O coco é constituído por 35 % de casca, 28 % de amêndoa, 25 % de água e 12 % são o restante. Esses valores são bastante uniformes para cocos maduros de vários tamanhos e mesmo cultivar. Logo, podem ser empregados como medida para determinar o rendimento de copra. (FERREIRA; MICHEREFF FILHO; LINS, 2002) *apud* (COUTINHO; OLIVEIRA, 2010).

No Brasil, são produzidas anualmente cerca de 2,3 bilhões de cascas, 470 milhões de folhas que caem naturalmente da planta e 470 milhões de cachos com ramos florais e brácteas, o que corresponde a 3,8 milhões de tonelada de materiais, sendo 1,5 milhões de casca e 1,7 milhões de folhas (NUNES; SANTOS; SANTOS, 2007).

Aproximadamente 70 % do total de coco produzido no país destinam-se à agroindústria, que produz, principalmente, coco ralado e leite de coco, enquanto que os 30 % restantes ficam no mercado para atender ao consumo *in natura* (NUNES; SANTOS; SANTOS, 2007).

O aproveitamento industrial do coco ocorre principalmente através do processamento do albumen sólido para fabricação de produtos como o leite de coco e o coco ralado, muito utilizados como insumos na indústria alimentícia e na culinária doméstica. A gama de aplicações de seus produtos e subprodutos, confere à cultura do coqueiro uma elevada importância econômica, contribuindo para que a agroindústria do coco se destaque cada vez mais no contexto nacional (FONTENELE, 2005).

A comercialização do coco é muito variável. Depois de colhido, o coco é descascado e o mesocarpo fibroso é removido e vendido para fabricação de capachos, sacos de estopa, etc. No Brasil a comercialização do coco na forma de semente revestida pelo endocarpo é predominante. Segundo Callado e Junior (1999), os cinco produtos do coco comercialmente mais importantes no mundo são:

- Coco inteiro (verde ou maduro);
- Copra (polpa desidratada, usada para extração de óleo e fabricação de coco ralado);

- Óleo de coco (extraído da copra ou diretamente da polpa);
- Torta de coco (material obtido da extração do óleo);
- Cairo (mesocarpo fibroso).

Durante o processamento do coco, após retirar-se o albúmen sólido, de interesse para a obtenção de coco ralado e da água-de-coco, restam as partes fibrosas representadas pelo exocarpo, mesocarpo e endocarpo, que constituem cerca de 45 % dos componentes do fruto. Tais materiais são de difícil descarte, sendo enviados para lixões e aterros sanitários, além de elevar os custos da indústria com transporte até esses locais (FONTENELE, 2005).

O setor agroindustrial do coco tem um crescimento estimado de 20 % ao ano, gerando cerca de 2,5 a 3 bilhões de toneladas anuais de casca (co-produtos sólidos), que provocam impactos negativos para o meio ambiente. Nos centros urbanos, o problema é mais grave, pois acaba aumentando o volume dos lixões, reduzindo sua vida útil (COUTINHO; OLIVEIRA, 2010).

A Tabela 1 mostra os dados para a produção total colhida, produção industrializada e co-produtos gerados (em toneladas) a partir do processamento do coco-da-baía no ano de 2009 no Brasil. O total de materiais sólidos produzidos neste ano a partir desta atividade foi de 405 mil toneladas.

**Tabela 1** - Dados do processamento do coco-da-baía no Brasil.

<b>Região</b>	<b>Produção total colhida (t)</b>	<b>Produção Industrializada (t)</b>	<b>Materiais sólidos gerados (t)</b>
Norte	140.873	98.613	59.168
Nordeste	668.679	468.077	280.846
Sudeste	133.191	93.234	55.940
Sul	1.002	701	421
Centro – oeste	20.558	14.391	8.635
Brasil	964.303	675.016	405.009

Fonte: IPEA (2012), adaptado.

Segundo dados do IPEA (2012), a Bahia se destacou com a maior produção industrializada (163,48 t) e conseqüentemente maior geração de co-produtos (98,087 t).

De acordo com Nunes *et al.* (2007), a maioria das cascas de coco, folhas e cachos do coqueiro são queimados ou descartados como lixo nas propriedades rurais produtoras de coco. Quando queimados, produzem substâncias poluidoras do meio ambiente; quando descartados, constituem meio adequado para procriação de animais peçonhentos e insetos vetores de doenças, servindo como agente poluidor do meio ambiente e de risco para a saúde dos trabalhadores rurais.

Muitos estudos são realizados a cerca de possíveis rotas de aproveitamento para a biomassa residual do coco. Rosa *et al* (2002) defende a utilização do pó da casca de coco como substrato agrícola em função do elevado teor de nutrientes, alta capacidade de troca de cátions, aeração, retenção de umidade, esterilidade biológica etc. Leão (2012) propõe o tratamento superficial das fibras de coco para aplicação em materiais compósitos. Macedo (2005) realizou estudos sobre o aproveitamento dos resíduos do beneficiamento das fibras de coco para obtenção de carvão ativado. Vale (2007) em suas pesquisas mostrou a viabilidade de uso da fibra de coco em mistura asfáltica, além de uma explanação sobre os usos principais desta biomassa: produção de telas e mantas para proteção do solo, produção de papel, ecomateriais para a construção civil e complementação da alimentação animal.

As cascas de coco também podem ser utilizadas com a finalidade de se obter energia. Vale; Barroso; Quirino (2004) realizaram estudos sobre a caracterização da biomassa e do carvão vegetal do coco verde e do coco maduro para fins energéticos. Para obtenção de bio-óleo, Figueiredo (2011) realizou experimentos de caracterização e pirólise do pó da fibra da casca de coco em um reator de cilindro rotativo. Chuang; Isenberg; Siengchum (2012) realizaram a pirólise rápida da casca de coco para obtenção de gás energético.

Atualmente, uma importante fonte de biomassa para fins energéticos são os cavacos ou *chips*, produzidos em usinas de reciclagem que utilizam como matéria prima materiais encontrados em aterros, co-produtos das indústrias de madeiras, alimentos etc. Estes materiais são coletados, processados e comercializados para empresas que necessitem de energia térmica para seus processos industriais. Como vantagens associadas à utilização de cavacos, tem-se a maior homogeneidade durante a combustão, grande disponibilidade de materiais, facilidade no transporte e a possibilidade de automatização na alimentação de fornalhas. As cascas de coco são materiais passíveis de utilização sob a forma de chips para o aproveitamento térmico (Figura 6) (LOPES; BRITO; MOURA, 2016).



**Figura 6** – Chips da casca de coco

Fonte: Ferrari (2015)

Estudos e pesquisas sobre a gaseificação da biomassa da casca do coco ainda são pouco numerosos. Hoque; Bhattacharya (2001) realizaram um estudo estatístico da composição de um gás obtido mediante a gaseificação da casca de coco em um reator de leito fluidizado e de fluxo arrastado. Sekhar; Singh (2016) avaliaram o desempenho de um gaseificador co-corrente com mistura de cascas de coco e sementes da seringueira, biomassas abundantes em aldeias no sul da Índia. Sulaiman *et al* (2017) desenvolveram estudos sobre o efeito da mistura e uso de catalisadores na gaseificação de chips de madeira e resíduos do coco.

O aproveitamento térmico desse resíduo mediante processo de gaseificação, surge como uma possibilidade de agregar valor a biomassa através da obtenção de energia e intermediários químicos e alternativa à minimização dos impactos ambientais associados ao descarte e queima indevidos.

### 3.3. GASEIFICAÇÃO

A gaseificação é definida como o processo de conversão no qual qualquer combustível sólido ou líquido é convertido em um gás energético pela oxidação parcial a elevadas temperaturas (800 ~ 1000 °C). O gás obtido tem diversas aplicações, como a utilização para combustão em motores ou turbinas para geração de potência e energia elétrica, bombas de irrigação, geração direta de calor em queimadores e fornalhas ou como fonte para produção de matéria-prima em sínteses químicas, como o metanol, importante insumo para a indústria química entre outros (SÁNCHEZ, 2010).

Como produtos da gaseificação, são obtidos compostos na fase gasosa e sólida. A fase sólida, denominada de *char*, corresponde à fração do material orgânico que não foi convertido e ao material inerte presente na biomassa. A fase gasosa denomina-se gás de síntese, caracterizado como uma mistura de monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono, hidrocarbonetos de baixo peso molecular como o etano e propano e hidrocarbonetos mais pesados como o alcatrão, que se condensa entre 250 e 300 °C. Outros componentes também podem ser encontrados neste gás, como o ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) e o ácido clorídrico (HCl) ou gases inertes como o nitrogênio (N<sub>2</sub>). A presença ou não desses componentes depende das características da biomassa e das condições operacionais do processo (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2015).

A relação oxigênio-combustível é diferente para os processos de combustão e gaseificação, o que determina mudanças significativas na composição dos produtos da reação.

Na gaseificação, a mistura é rica em combustível, não havendo átomos de oxigênio suficientes para reagir completamente com a alimentação. Logo, em vez de produzir  $\text{CO}_2$ , o carbono na reação é convertido principalmente em  $\text{CO}$ , e o hidrogênio presente no combustível é convertido principalmente em  $\text{H}_2$  em vez de  $\text{H}_2\text{O}$ . O destino do nitrogênio e enxofre do combustível em um processo de gaseificação tem consequências importantes e benéficas. Na combustão produz-se  $\text{SO}_x$ , que em condições de gaseificação é convertido em  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{COS}$ . Estes podem ser removidos do gás (para níveis inferiores a 20 ppm, ou seja, mais de 99 % do enxofre pode ser removido do combustível) utilizando a tecnologia desenvolvida para a indústria de gás natural. O nitrogênio presente no combustível, que é predominantemente convertido em  $\text{NO}_x$  na combustão, na gaseificação é convertido em  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  ou  $\text{HCN}$ . Tanto  $\text{NH}_3$  como  $\text{HCN}$  podem ser removidos para níveis muito baixos nos processos de limpeza do gás, obtendo-se um gás de síntese purificado, com praticamente nenhum azoto no combustível (PHILIPS, 2006).

O processo de gaseificação divide-se em três etapas principais: secagem, desvolatilização e gaseificação. A primeira ocorre até  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , quando se inicia a devolatilização, que vai até  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . A partir desta temperatura inicia-se a gaseificação da biomassa (KIRUBAKARAN *et al.* 2009).

Geralmente, a gaseificação é realizada na presença de um agente de gaseificação (ar, oxigênio puro, vapor ou mistura destes) em elevadas temperaturas (entre  $500$  e  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ) a pressão atmosférica ou pressões elevadas (até 33 bar) (CIFERNO; MARANO, 2002).

A gaseificação ocorre em reatores denominados de gaseificadores. Geralmente, estes equipamentos podem ser divididos em diferentes tipos, como os de leito fixo (corrente ascendente ou corrente descendente), leito móvel, leito fluidizado (borbulhante, circulado) e fluxo arrastado. Tal classificação se baseia no modo de acomodação da biomassa no reator, na direção do fluxo do agente de gaseificação, na forma de alimentação da biomassa e no mecanismo de fornecimento de calor (AHMAD *et al.*, 2015).

Além de gerar uma energia alternativa limpa e renovável, a gaseificação da biomassa apresenta entre outros benefícios o aumento da produção de hidrogênio e monóxido de carbono, a diminuição da produção de dióxido de carbono devido à associação com catalisadores como o zinco e o alumínio, a permanência das cinzas no gaseificador diminuindo a emissão de particulados, e a obtenção de combustível limpo, não sendo necessário, na maioria dos casos, o controle de poluição (SANTOS; GULYURTLU; CABRITA, 2010).

Algumas desvantagens técnicas da gaseificação merecem destaque, como a complexidade tecnológica quando comparada à combustão e a atenção aos aspectos de segurança devido à toxicidade do gás de síntese. Desta forma, os sistemas fundamentais que integram uma instalação de gaseificação (sistema de pré-processamento do combustível, gaseificador, sistema de tratamento dos gases, controle do processo e tratamento dos resíduos com disposição adequada e sistema para conversão energética) devem ser projetados de forma a evitar vazamentos e propiciar boa ventilação (SÁNCHEZ, 2010).

Diversos pesquisadores têm estudado a gaseificação das mais diversas fontes de biomassa. Pereira *et al* (2013) desenvolveram estudos sobre a obtenção de energia via gaseificação, de resíduos da produção de café e eucalipto. Rodrigues *et al* 2010 realizaram análises para verificar a eficiência termodinâmica de gaseificação de diferentes biomassas (casca de coco, casca de arroz, bagaço de cana e madeira). Itai (2011) em sua pesquisa desenvolveu experimentos de gaseificação com a biomassa residual do caroço do açaí em leito fixo e estratificado. Experimentos de termogravimetria para produzir gás de síntese a partir da gaseificação de microalgas foram realizados por Figueira (2015).

No atual contexto, os avanços na tecnologia de gaseificação têm sido muito significativos. Antes tediosa, agora essa tecnologia tornou-se mais atrativa, com maior flexibilidade, produtividade em maior escala e uma ampla diversidade de utilização em vários setores industriais, como de fertilizantes, insumos químicos, hidrogênio, substituição do gás natural, etc. A grande expansão da tecnologia de gaseificação pode contribuir positivamente para o desenvolvimento socioeconômico, a segurança energética e redução de emissões na atmosfera. O Conselho das Tecnologias de Gaseificação e gás de síntese (GSTC), um grupo privado com interesse no desenvolvimento das tecnologias de gaseificação, monitora continuamente a base de dados da gaseificação em todo mundo. Em 2013, 61 projetos com 202 gaseificadores estavam em construção, enquanto que 98 instalações com 550 gaseificadores estão em fase de planejamento. Em 2014, 747 projetos com 1741 gaseificadores estavam em planejamento para operação. Destes, 234 projetos com 613 gaseificadores já são comercializados com sucesso. Esses dados demonstram o crescimento do setor e como a tecnologia de gaseificação está sendo reintroduzida em larga escala em todo o mundo (TYAGI *et al* 2017).

Apesar do considerável crescimento desta tecnologia é necessário realizar ainda mais pesquisas acerca do aproveitamento energético da biomassa residual de atividades industriais

e urbanas, da viabilidade técnico-econômica da gaseificação frente as demais técnicas de conversão energética e do incremento da eficiência geral dos seus processos.

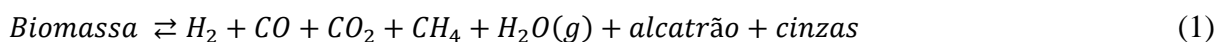
### 3.3.1. Reações

Num processo típico, a biomassa é inicialmente aquecida (seca) e em seguida se submete à etapa de degradação térmica (pirólise). Os produtos de pirólise (isto é, gases, sólidos e líquidos) reagem entre si, para formar o produto final da gaseificação. Na maioria dos gaseificadores comerciais, a energia térmica necessária para as etapas de secagem, pirólise e reações endotérmicas é fornecida por reações exotérmicas características do processo de combustão no gaseificador (BASU, 2010).

A etapa de secagem consiste na evaporação da água contida na biomassa. A quantidade de calor requerida nesta fase é proporcional ao teor de umidade. Este processo pode ser considerado completo quando a biomassa atinge a temperatura de 150 °C (HAMELINCK *et al* 2004 *apud* MOLINO; CHIANESE e MUSMARRA, 2015).

A pirólise ou volatilização consiste na decomposição termoquímica da matriz carbonácea da biomassa através da quebra de ligações químicas com a formação de compostos de baixo peso molecular (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2015). Segundo González (2010), a pirólise apresenta como principais produtos: gases (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>); alcatrão, um líquido preto, viscoso e corrosivo, composto de moléculas orgânicas e inorgânicas pesadas; e o carvão, material sólido com alta concentração de carbono. A composição destes materiais depende de diversos fatores como a temperatura e a velocidade de aquecimento durante a pirólise.

Segundo Widyawati (2011), o processo de pirólise pode ser esquematizado a partir da reação mostrada na equação (1):



De acordo com Figueiredo (2011), as condições operacionais determinam a classificação do processo de pirólise em: pirólise lenta, que ocorre em temperaturas relativamente baixas (aproximadamente 400 °C), com longos tempos de residência do material sólido no reator (horas ou dias); pirólise convencional, que ocorre em temperaturas moderadas (500 a 600 °C) com baixas taxas de aquecimento e tempo de residência do sólido

variando entre 5 e 30 minutos; pirólise rápida para obtenção de produto líquido, que ocorre em temperaturas por volta de 500 °C, com altas taxas de aquecimento e tempos de residência dos vapores no reator entre 0,5 e 2 segundos; e pirólise rápida para obtenção de gás, que ocorre em temperaturas acima de 650 °C, com altas taxas de aquecimento e tempo de residência dos gases de 1 segundo.

Para Molino *et al.* (2015), a oxidação de parte da biomassa é necessária para obter a energia térmica requerida nos processos exotérmicos para manter o valor necessário da temperatura de operação. As principais reações características desta etapa estão indicadas nas seguintes equações: (2) reação de combustão do material carbonáceo; (3) oxidação parcial e (4) combustão do hidrogênio.



De acordo com esses mesmos autores, o produto principal desta fase é a energia térmica necessária para todo o processo, já que todas as reações são exotérmicas, enquanto que o produto da combustão é uma mistura de gases contendo monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água. O nitrogênio pode estar presente nesta mistura, caso a oxidação da biomassa se dê na presença de ar. Caso contrário, quando apenas o oxigênio é utilizado, sua presença é nula.

Os hidrocarbonetos voláteis e o carvão são subsequentemente convertidos em gás de síntese em outra etapa, a gaseificação (redução). As principais reações desta etapa são apresentadas a seguir nas equações 5, 6, 7 e 8 (CENBIO, 2002):

- Reações heterogêneas (gás-sólido)

Reação de Boudouard:



Reação de gás d'água (deslocamento):



Reação de formação do metano:





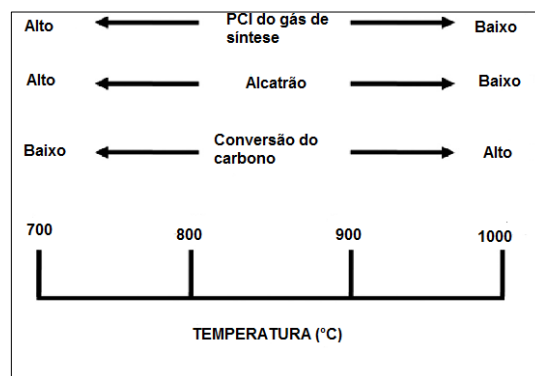
- Reação homogênea (fase gasosa)



As reações representadas pelas equações 5 e 6 são endotérmicas, enquanto que as equações 7 e 8 representam reações exotérmicas.

A temperatura típica para que um processo de gaseificação tenha seu desenvolvimento completo é de 800 a 1000 °C. Em processos que utilizam oxigênio, as temperaturas variam de 500 a 1600 °C (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2015).

As características dos produtos de gaseificação em função da temperatura são apresentadas na Figura 7. Verifica-se que quanto maior a temperatura de gaseificação mais baixo o poder calorífico inferior e o teor de alcatrão do gás. A conversão do carbono é maior com o incremento da temperatura.



**Figura 7** - Caracterização dos produtos de gaseificação versus temperatura.

Fonte: Adaptado de Molino *et al.* (2015).

### 3.3.1.1. Cinética de gaseificação

Pelos aspectos cinéticos, as zonas de gaseificação e combustão, claramente definidas em gaseificadores de leito fixo, se integram, e podem ser denominadas de zonas de reação. Na zona de reação, após a pirólise, tem-se a matéria carbonosa e o agente de gaseificação, que consiste de uma mistura de ar e vapor d'água em proporções estabelecidas para operar o gaseificador. Estas duas correntes, ao entrarem em contato, dão início às reações que caracterizam a etapa de gaseificação (SÁNCHEZ, 2010).

Considere-se a reação representada pela equação (9):



onde n, m, p e q são coeficientes estequiométricos.

A taxa da reação direta ( $r_1$ ), expressa pela equação (10), depende das concentrações dos reagentes A e B, enquanto que a taxa da reação inversa ( $r_2$ ), expressa pela equação (11), depende da concentração de C e D, respectivamente. Desta forma, tem-se:

$$r_1 = k_1 * [A] * [B] \quad (10)$$

$$r_2 = k_2 * [C] * [D] \quad (11)$$

No início da reação, no sentido direto, a concentração dos reagentes A e B é maior e, portanto, a velocidade da reação neste sentido é maior ( $r_1 > r_2$ ). À medida que a reação avança, há um aumento na concentração dos produtos C e D e o conseqüente aumento de velocidade da reação inversa ( $r_2 > r_1$ ). Na condição de equilíbrio, as taxas de reação se igualam ( $r_1 = r_2$ ) e encontra-se uma constante de equilíbrio ( $k_c$ ) referente à concentração molar dos reagentes, como mostra a equação (12).

$$k_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^n [B]^m} \quad (12)$$

Para cada uma das reações básicas ocorridas na zona de gaseificação há uma constante de equilíbrio. A análise da influência da entalpia de reação, da temperatura e da pressão na taxa de reação e na constante de equilíbrio permite prever o comportamento do leito e da composição do gás (SÁNCHEZ, 2010).

De acordo com Sánchez (2010), a taxa de uma reação representa os moles de reagente consumidos na unidade de tempo e por unidade de volume da fase.

Na Tabela 2 são encontrados valores das constantes de equilíbrio e da ordem de reação para as principais reações que constituem a fase de gaseificação.

**Tabela 2** - Constantes de equilíbrio e ordens de reação para algumas reações de gaseificação.

Reação	Constantes de equilíbrio em função da temperatura					Ordem de reação (r)
	400 K	600 K	800 K	1000 K	1500 K	
$C + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO$	24,065	10,483	8,507	-111,9	-116,1	$10^3$
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	69,134	20,677	13,801	-394,5	-395,0	$10^2$
$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	8,906	-999	-2,590	-89,5	-94,0	$3 \times 10^{-3}$

Fonte: Li; Xuantian (2005) *apud* Basu (2006) e Basu (2010).

### 3.3.2. Variáveis de processo

Diversos fatores influenciam o processo de gaseificação. De acordo com Kirubakaran *et al* (2009), as principais variáveis que afetam a gaseificação são: tamanho, forma e estrutura da biomassa, atmosfera, taxa de calor, temperatura e cinzas.

- Tamanho da biomassa

Quanto menor a granulometria da partícula de biomassa, maior será a transferência de calor. Para pequenos tamanhos de partícula a taxa da reação controla a gaseificação, para tamanhos intermediários tanto a taxa da reação quanto a taxa de transferência de calor controlam a reação, para tamanhos relativamente grandes a taxa de transferência de calor controla a gaseificação. Segundo Maa e Bailie (1973) *apud* Kirubakaran *et al* (2009), para tamanhos de partícula menores que 0,2 cm da celulose, a taxa da reação controla a pirólise. Entre 0,2 e 0,6 cm, tanto a taxa de reação como a taxa de transferência de calor controlam a pirólise, e acima dessa faixa a taxa de transferência de calor controla a reação.

- Forma da biomassa

De forma geral, antes do processo de gaseificação, os resíduos de biomassa são pelletizados para redução de volume. Entretanto, esse processo consome energia, ocasionando a redução da energia disponível. A biomassa na forma encaroçada pode ser gaseificada diretamente. Porém, para diâmetros acima de 6 cm a sua utilização deixa de ser viável. Com a finalidade de se obter uma taxa uniforme de gaseificação, originando um gás com composição homogênea, recomenda-se cortar a biomassa em pequenos *chips*, com diâmetro inferior de 2,5 cm.

- Estrutura da biomassa

Quando a biomassa apresenta estrutura porosa, a área superficial disponível para a reação é maior e, conseqüentemente, a difusão do reagente/produto ocorre mais facilmente. Além disso, a distribuição da temperatura é mais uniforme produzindo um gás com composição homogênea. Se a biomassa apresentar baixa porosidade, haverá um gradiente de temperatura e a reação só ocorrerá na parte mais externa da biomassa. Assim, pode ocorrer secagem, pirólise e gaseificação simultaneamente em diferentes pontos da biomassa gerando um gás com composição não uniforme.

- Atmosfera

A atmosfera em que ocorre a gaseificação pode ser classificada em reativa (gaseificação completa, ar/oxigênio) e inerte (auxilia na desvolatilização e formação de alcatrão, nitrogênio/argônio).

- Taxa de calor

A taxa de aquecimento do processo influencia no processo de pirólise classificando-a em pirólise rápida e lenta. Na pirólise lenta, a produção de char (resíduo carbonoso resultante após a liberação de voláteis) é máxima, ocorrendo reação de repolimerização para temperatura máxima menor que 500 °C e com tempo longo de residência (horas ou dias) para substâncias gasosa e sólida. Na pirólise rápida, com taxa de aquecimento acima de 1000 °C/min até temperatura de 650 °C, a formação de hidrocarbonetos líquidos e/ou bioóleo é favorecida. De maneira geral altas taxas de aquecimento favorecem a formação de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, aumentando conseqüentemente a produção de gás.

- Temperatura

No processo de gaseificação, são selecionadas temperaturas acima e abaixo de 500 °C. Quando se pretende reduzir o carbon de dióxido de carbono para monóxido de carbono (máxima produção de char), se utilizam temperaturas abaixo de 500 °C. Acima de 500 °C se completa o processo de gaseificação sendo auxiliada com a presença de ar (reativo).

- Cinzas

A presença de cinzas em alta concentração pode catalisar ou inibir o processo de gaseificação, resultando também em alterações na temperatura de decomposição da celulose. A composição das cinzas também influencia na composição dos produtos.

Lora *et al.* (2012) apontam outras variáveis também relevantes para o processo de gaseificação, como fator de ar, capacidade de produção de gás e eficiência.

- Fator de ar

Também denominado de razão de equivalência, é definido como a proporção de combustível queimado em relação à quantidade gaseificada, como mostra a equação (13).

$$F_A = \frac{(R_{A/C})_{Real}}{(R_{A/C})_{Esteq}} \quad (13)$$

Onde:  $(R_{A/C})_{Real}$  é a relação ar/combustível real;  $(R_{A/C})_{Esteq}$ : é a relação ar/combustível estequiométrica.

A relação ar/combustível estequiométrica, pode ser calculada conforme a equação (14).

$$(R_{A/C})_{Esteq} = c + \left[ \left( \frac{h}{4} \right) - \left( \frac{o}{2} \right) \right] \quad (14)$$

Onde:  $c, h, o$  são os índices na fórmula química da biomassa  $C_cH_hO_oN_n$ .

Reed e Das (1988) *apud* Lora *et al* (2012) ressaltam a importância desta variável para o controle, comportamento energético e conteúdo do gás produzido. Um valor muito baixo ou nulo para a razão de equivalência indica a ocorrência de pirólise. Entretanto, se este valor for superior a 1,0 significa que houve combustão. O processo de gaseificação ocorre em faixas intermediárias de relação de equivalência, ou seja ( $0 < \Phi < 1$ ) (GODINHO, 2006). Esta razão geralmente encontra-se na faixa de 0,19 a 0,43 para a gaseificação (ZAINAL *et al* 2001).

- Capacidade de produção de gás

Este fator expressa a vazão de gás (em  $Nm^3$ ) gerado por unidade de massa do combustível alimentado. Valores típicos de produção em reatores de leito fixo são de aproximadamente  $2 Nm^3/kg$  de biomassa.

- Eficiência

A eficiência do processo de gaseificação pode ser calculada a quente ou a frio. A eficiência a quente é quociente da soma da energia sensível e química do gás produzido, e a energia química (poder calorífico) do combustível gaseificado. A eficiência a frio se refere à divisão entre a energia química do gás e a energia química do combustível. A composição das cinzas, as características próprias do combustível e o tipo de reator também afetam a eficiência do processo.

### **3.3.3. Tipos de gaseificadores**

De acordo com NNFCC (2009) *apud* Almeida (2014), um gaseificador deve ter a capacidade de produzir um gás combustível limpo e de qualidade através de uma grande diversidade de combustíveis. As principais diferenças entre esses gaseificadores são:

- A alimentação da biomassa no reator e como essa se move dentro do mesmo;
- Tipo de atmosfera utilizada (oxigênio, ar ou vapor);
- Temperatura de operação do gaseificador;
- Fornecimento de calor para o reator (direta ou indiretamente).

Existem diversos tipos de gaseificadores que foram desenvolvidos com diferentes hidrodinâmicas (dependendo da maneira como o combustível sólido e o agente de gaseificação são introduzidos), agentes de gaseificação (ar, oxigênio, e/ou vapor), e condições de operação como temperatura e pressão (BALAT, 2009).

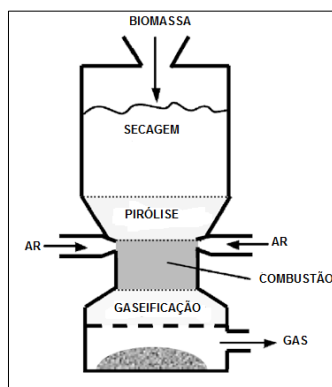
Os gaseificadores podem ser classificados, segundo sua pressão de trabalho, em atmosféricos e pressurizados e, de acordo com o tipo de leito, em fixo e fluidizado. Os de leito fixo podem ainda ser divididos em co-corrente, contracorrente e de fluxo cruzado. Os de leito fluidizado são também divididos em leito fluidizado borbulhante e leito fluidizado circulante (ANDRADE, 2007).

O reator de gaseificação considerado para este estudo é o reator de leito fixo. A seguir uma breve introdução sobre este tipo de gaseificador.

### 3.3.3.1. Gaseificador de leito fixo

O gaseificador de leito fixo é um reator tradicionalmente mais utilizado, com temperatura de operação de aproximadamente 1000 °C. De acordo com a direção do fluxo de ar, pode ser classificado em co-corrente, contracorrente ou fluxo cruzado (MCKENDRY, 2002).

No gaseificador de leito fixo co-corrente apresentado na Figura 8, a alimentação da biomassa e o fluxo de ar ocorrem no mesmo sentido. A eficiência energética global deste reator é baixa, devido ao elevado teor de calor transportado pelo gás quente. O teor de alcatrão do gás produzido é baixo, entretanto, o conteúdo de partículas no gás é maior (MCKENDRY, 2002).



**Figura 8-** Gaseificador de leito fixo co-corrente.

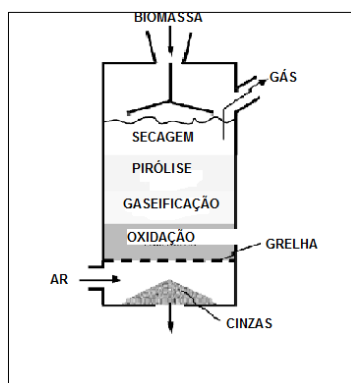
Fonte: Basu (2010), adaptado.

Um gaseificador co-corrente requer um menor tempo (20 a 30 minutos) para inflamar e trazer a planta até à temperatura de operação quando comparado com o tempo necessário para um gaseificador contracorrente (BASU, 2010).

Estes reatores são desenvolvidos de modo que os alcatrões e voláteis originários na zona de pirólise sejam encaminhados para a zona de combustão, onde são craqueados a elevadas temperaturas e convertidos em compostos mais leves. Por isso, o arranjo da zona de combustão é um elemento fundamental neste tipo de equipamento, já que regiões com temperaturas mais baixas nesta zona vão propiciar que os voláteis passem por ela sem sofrer o craqueamento, desviando-se da finalidade do projeto (SÁNCHEZ, 2010).

No gaseificador de leito fixo contracorrente, ilustrado na Figura 9, o fluxo de gás e a alimentação da biomassa, que é realizada na parte superior do equipamento, ocorrem em

sentidos contrários. Este equipamento possui maior eficiência térmica, pois os gases gerados na zona de combustão pré-aquecem o combustível a ser empregado no processo. O teor de alcatrão no gás produzido será maior, pois o alcatrão é arrastado pelo gás, não sendo craqueado na zona de combustão (ANDRADE, 2007).



**Figura 9** – Gaseificador de leito fixo contracorrente.

Fonte: Basu (2010), adaptado.

Gaseificadores contracorrente são recomendados para materiais com alto teor de cinzas (até 25 %), alta umidade (até 60 %) e baixa volatilidade (BASU, 2010).

Estes gaseificadores toleram grande diversidade de combustíveis, como co-produtos agrícolas e municipais. Como o gás produzido apresenta grandes quantidades de alcatrão e voláteis, este não pode ser utilizado sem filtração em motores de combustão interna, sendo geralmente empregados em queimadores para aquecimento direto (SÁNCHEZ, 2010).

### 3.3.4. Produtos obtidos e aplicações

O gás obtido no processo de gaseificação é constituído geralmente por  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  e pequenas quantidades de alcatrão. Este gás é denominado gás de síntese e pode ser produzido através de materiais orgânicos e outras fontes. O gás de síntese se apresenta como uma importante fonte para obtenção de combustíveis limpos e intermediários químicos químicos (LORA *et al*, 2012).

Na Tabela 3, encontra-se a composição e qualidade do gás de síntese em função de diferentes tipos de equipamentos e agentes de gaseificação.



**Tabela 3** - Características do gás de síntese

Tipo de gaseificador	Agente de gaseificação	Composição do gás					Qualidade do gás		
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	PCS (MJ/Nm <sup>3</sup> )	Alcatrão	Particulados
Leito fluidizado	Ar	9	14	20	7	50	5,4	Médio	Pobre
Contracorrente	Ar	11	24	9	3	53	5,5	Pobre	Bom
Concorrente	Ar	17	21	13	1	48	5,7	Bom	Médio
Concorrente	O <sub>2</sub>	32	48	15	2	3	10,4	Bom	Bom

Fonte: Sales *et al* 2005.

A Tabela 4 resume as especificações de composição do gás de síntese de acordo com o tipo de aplicação (para obtenção dos produtos H<sub>2</sub> puro, amônia e metanol).

**Tabela 4** - Conjunto de especificações de composição do gás de síntese para obtenção de produtos.

Componentes gás de síntese	H <sub>2</sub>	Amônia	Metanol
H <sub>2</sub>	>98 %	75 %	71 %
CO	<10-50 ppmv	CO+CO <sub>2</sub>	19 %
CO <sub>2</sub>	<10-50 ppmv	<20ppmv	4-8 %
N <sub>2</sub>		25 %	
Inertes	N <sub>2</sub> , Ar, CH <sub>4</sub> (em equilíbrio)	Ar, CH <sub>4</sub> (o mais baixo possível)	N <sub>2</sub> , Ar, CH <sub>4</sub> (o mais baixo possível)

Fonte: Rauch; Boerrigter (2005), Adaptado.

De acordo com Rauch; Boerrigter (2005), por meio da composição geral e de aplicações típicas do processo de gaseificação, podem-se distinguir dois tipos de gás: o gás produto e o biogás de síntese.

O gás produto é sintetizado sob baixas temperaturas de gaseificação (abaixo de 1000 °C) e contém CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, hidrocarbonetos alifáticos, benzeno, tolueno e alcatrão (além de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O). O biogás de síntese é obtido a partir de altas temperaturas (acima de 1200 °C). Abaixo dessas condições, a biomassa é completamente convertida em H<sub>2</sub> e CO, incluindo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Este gás é quimicamente similar ao gás de síntese derivado de fontes fósseis. Pode ser também obtido através do craqueamento térmico ou processo catalítico.

Segundo Ciferno e Marano (2002), o gás de síntese pode apresentar diversos contaminantes, como álcalis, compostos nitrogenados, sulfurosos, clorados e partículas. O tipo e as quantidades formadas dependem do processo de gaseificação e do tipo de biomassa.

O alcatrão é definido como uma mistura complexa de hidrocarbonetos polinucleares, como pireno e antraceno, que ocasionam problemas nas instalações como obstruções de

válvulas de motores, incrustações e deposição de materiais, além de intervir na síntese de combustíveis e produtos químicos (CIFERNO; MARANO, 2002).

De acordo com Rajvanski (1986), há três principais métodos para remoção do alcatrão: o craqueamento térmico através da destruição do benzeno e outros hidrocarbonetos por meio de altas temperaturas; o craqueamento catalítico a partir da utilização de catalisadores a base de níquel; e a remoção física, que se dá por meio da lavagem do gás com líquidos orgânicos.

O material particulado origina-se das cinzas, poeira, carbono não convertido e fuligem. Para remoção destas partículas, podem-se utilizar ciclones, filtros de barreira, filtros eletrostáticos e purificadores de solventes (RAJVANSKI, 1986).

Os gases obtidos no processo de gaseificação apresentam diversas aplicações como a produção de calor para abastecimento em indústrias e hotéis; geração e/ou cogeração de eletricidade; obtenção de intermediários químicos como o amoníaco, gás de síntese e etileno; e fonte de combustível para movimentar meios de transporte ( $H_2$ , metanol, gasolina e diesel) (RODRIGUEZ, 2007).

De acordo com Ciferno; Marano (2002), o hidrogênio é produzido atualmente em grandes quantidades por meio de reforma a vapor de hidrocarbonetos com o uso de níquel a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  como catalisador. As condições do gás para este procedimento é bem similar às condições do gás oriundo da gaseificação da biomassa. A concentração de hidrogênio no gás produto depende de muitos fatores, tais como tipo, condições e conteúdo de umidade da biomassa além das características e condições de operação do gaseificador (BABU, 2010).

O gás também pode ser empregado como fonte de monóxido de carbono. O volume de produção de monóxido de carbono (CO) a partir de gás de síntese ainda é muito pequeno em comparação com outras aplicações do gás de síntese. Os principais consumidores deste composto são os processos de produção de ácido acético. Com o aumento da demanda de fontes de carbono alternativas, espera-se que o interesse pelo monóxido de carbono aumente no futuro (RAUCH, 2005).

Outra utilidade é a queima direta do gás obtido para geração de calor, vapor de processo ou ciclos de potência e para secagem. Pode também ser empregado para geração de energia elétrica a partir de diferentes tipos de acionadores primários (turbinas a gás, motores Stirling, células a combustível e motores alternativos de combustão interna). Entretanto, algumas alternativas podem ser mais atrativas que outras devido ao tratamento que esse gás necessita antes de ser utilizado (SANCHEZ, 2010).

### 3.3.5. Modelagem Matemática

A conversão adequada da biomassa ou de outros combustíveis sólidos no gás desejado, com o aproveitamento da energia resultante, depende de uma escolha acertada do dimensionamento, tipo de configuração e condições operacionais do gaseificador. Os modelos matemáticos são desenvolvidos para descrever os fenômenos envolvidos no processo de gaseificação, propiciando a simulação de diversas condições operacionais. Basu (2010) afirma que uma boa modelagem e simulação deve permitir:

- O estabelecimento de condições ótimas ou um projeto para o gaseificador;
- Identificação de áreas de preocupação ou perigo na operação;
- Fornecimento de informações sobre as condições de funcionamento extremas (alta temperatura, alta pressão), nas quais a execução de procedimentos é dificultada;
- Fornecimento de informações sobre uma gama muito mais ampla de condições que podem ser obtidas experimentalmente;
- Melhor interpretação dos resultados experimentais e análise do comportamento anormal de um gaseificador, caso isto ocorra.

Os principais objetivos destes modelos são: estudar os processos termoquímicos durante a gaseificação da biomassa e avaliar a influência das principais variáveis de entrada, como teor de umidade, razão ar/combustível, composição do gás produto e seu poder calorífico. Alguns estudos consideram apenas a composição final de equilíbrio do produto químico, enquanto outros levam em conta os diferentes processos ao longo do gaseificador, distinguindo-se pelo menos duas zonas (BRUNO; PUIG-ARNAVAT; CORONAS, 2010).

As abordagens para modelagem matemática da gaseificação podem ser classificadas em: cinética e equilíbrio químico.

Um modelo cinético pode prever o perfil de composição do gás, temperatura dentro do reator e desempenho global do gaseificador em função do tempo, para uma dada condição de operação e configuração do equipamento. Este modelo leva em consideração tanto a cinética de reações dentro do reator, como também sua hidrodinâmica (BARUAH; BARUAH, 2014).

Modelos cinéticos exigem o conhecimento de parâmetros cinéticos que prevêm a formação de compostos intermediários. Já os modelos de equilíbrio, exigem apenas o conhecimento das propriedades termodinâmicas dos compostos considerados, prevendo assim

as condições finais do sistema. Desta forma, a disponibilidade dos dados experimentais irá nortear as regras para escolha do modelo matemático mais adequado (RODRIGUES, 2008).

O modelo de equilíbrio químico é útil para prever a composição do gás produzido, assumindo que a gaseificação não produz qualquer carbono sólido. Atualmente, a complexidade do modelo se tornou maior devido à incorporação de outras reações, como a de formação de metano. A taxa de fluxo molar total do gás de saída, a temperatura de reação e a quantidade de carvão que reside no gaseificador são consideradas como variáveis desconhecidas e calculadas a partir do modelo (SHARMA; SHETH, 2015). A seguir uma breve explicação sobre este tipo de modelo.

#### 3.3.5.1. *Modelo de equilíbrio químico*

Modelos com taxas cinéticas geralmente contêm parâmetros que limitam a sua aplicabilidade. Assim, os cálculos do modelo de equilíbrio químico, que são independentes do tipo de gaseificador, podem ser mais adequados para estudos de processo sobre a influência das mais importantes variáveis de processo relacionadas ao combustível. Em condições de equilíbrio químico, um sistema de reação é, na sua composição mais estável, uma condição obtida quando a entropia do sistema é maximizada enquanto a sua energia livre de Gibbs é minimizada. Diversos autores têm demonstrado concordância razoável entre previsões de equilíbrio e os dados obtidos experimentalmente via gaseificação (BRUNO; PUIG-ARNAVAT; CORONAS, 2010).

Pandey *et al* (2013) realizaram a simulação do modelo de equilíbrio químico para estudar o efeito do pré-ajuste da temperatura de reação com respeito ao teor de umidade na fração molar do gás de saída em um gaseificador de leito fixo co-corrente. Variações no raio de equivalência e no maior valor de aquecimento do gás de saída em um gaseificador de leito fixo co-corrente também foram previstas para diferentes teores de umidade.

Sharma; Sheth (2015) utilizaram o modelo de equilíbrio químico para prever a composição do gás produto e sua capacidade calorífica. O desempenho do processo de gaseificação foi avaliado pela variação dos parâmetros operacionais, como o teor de umidade, proporção de vapor em relação à biomassa e razão de equivalência.

Melgar *et al* (2007) abordaram a modelagem de equilíbrio químico para obter informações sobre diversos parâmetros do processo de gaseificação, como a eficiência do gás frio, a quantidade de água dissociada no processo e a capacidade calorífica do gás. O trabalho

incluiu também um estudo paramétrico da influência do raio de equivalência e teor de umidade de biomassa sobre as características do processo e composição do gás produzido.

Itai (2011) avaliou a potencialidade energética das sementes de açaí rejeitadas após o beneficiamento via gaseificação. Valores obtidos experimentalmente durante a caracterização da biomassa foram empregados na simulação do processo. Foi utilizado o modelo de equilíbrio zero dimensional para prever o perfil da composição dos gases, temperatura, alcatrão primário e secundário ao longo do eixo longitudinal do gaseificador. Um modelo zero dimensional baseia-se nas equações fundamentais de conservação de massa e energia, que podem ser aplicadas a todo volume de controle ou em partes deste volume.

Zainal *et al* (2001) desenvolveram um modelo para prever o comportamento de um gaseificador de leito fixo concorrente através da modelagem de equilíbrio estequiométrica, ou seja, especificando as principais espécies e reações químicas envolvidas. A influência do teor de umidade inicial da madeira e da temperatura na zona de gaseificação na composição do gás de saída foi investigada. Os valores previstos mostraram compatibilidade com os dados obtidos.

Rodrigues (2008) realizou um estudo sobre os processos de modelagem e simulação do processo de gaseificação visando a gaseificação como processo para aproveitamento energético dos co-produtos de uma indústria calçadista. Além de uma detalhada revisão sobre os tipos de modelagem, o autor desenvolveu e implementou os modelos cinético e de equilíbrio e constatou que ambos conseguiram representar razoavelmente bem o sistema experimental, dentro das limitações de cada modelo, o que possibilitou indicar quais as melhores condições teóricas ideais para se conseguir uma boa eficiência no funcionamento da planta de gaseificação.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA**

- Materiais

Para este trabalho, foram coletados inicialmente 20 cocos secos (coco-da-baía) em uma propriedade na cidade de Alagoinhas, Bahia, e em seguida as cascas foram retiradas para a

fase de caracterização. As amostras foram preparadas conforme o recomendado pela norma ASTM E1757-01 (2015), que apresenta as práticas padronizadas para preparo da biomassa para os experimentos de caracterização.

As cascas foram processadas em liquidificador. O pó obtido foi fracionado através da utilização de peneiras na faixa de 35-80 mesh.

A biomassa foi caracterizada através de análise térmica, análise por espectroscopia de raios X por dispersão em energia – EDX (composição inorgânica), análise imediata, análise elementar e poder calorífico.

O preparo da amostra e os testes para caracterização foram realizados nas dependências dos Laboratórios de Catálise e Materiais (LabCat), no Instituto de Química, e no Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM), ambos da Universidade Federal da Bahia. A análise elementar foi realizada nos laboratórios da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

#### **4.1.1. Análise Térmica**

A caracterização térmica da biomassa envolve as seguintes análises: termogravimétrica – TG, derivada termogravimétrica – DTG e térmica diferencial – DTA. Através das técnicas termoanalíticas acompanha-se a variação da massa da amostra em função de uma programação de temperatura.

Para estas análises utilizou-se um equipamento DTG-60 H da Shimadzu (Figura 10), com variação de temperatura entre 20 e 1000 °C, razão de aquecimento de 10 °C/min e vazão de ar de 50 ml/min em atmosfera de ar sintético. Foram utilizados 2,55 mg da amostra.

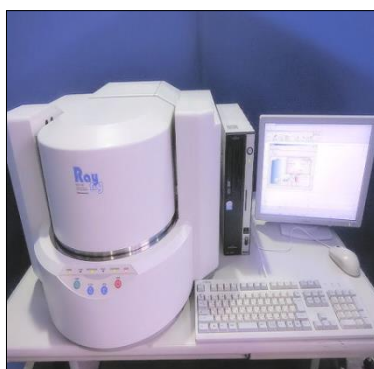


**Figura 10** – Equipamento DTG-60 H

Este equipamento é composto basicamente por uma termobalança, um instrumento que permite uma pesagem contínua de uma amostra à medida que ela é aquecida. Os principais componentes de uma termobalança são: balança registradora, forno, suporte de amostra, sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno.

#### **4.1.2. Análise EDX (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia)**

Para a análise elementar dos materiais por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) utilizou-se um equipamento EDX-720 da Shimadzu (Figura 11), com fonte de radiação de ródio, operando a 15 kV (Na a Sc) ou 50 kV, e fenda colimadora de 10 mm, no modo qualitativo. As amostras foram analisadas na forma de pó e em atmosfera de vácuo.



**Figura 11** – Equipamento EDX 720

Neste equipamento, a amostra é irradiada por um feixe de raios x, fazendo com que os átomos presentes gerem e emitam raios x fluorescentes, que apresentam comprimento de onda e energia característicos para cada elemento mineral constituinte da biomassa. Desta forma, é possível realizar a análise qualitativa a partir do conhecimento dos comprimentos de onda dos raios x e também a análise quantitativa através da determinação da quantidade de raios x com determinado comprimento de onda.

### 4.1.3. Análise Imediata

A análise imediata fornece as frações, em peso, de umidade, voláteis cinzas e carbono fixo de uma amostra de biomassa.

Para realização destes testes foram utilizadas uma balança analítica Adventurer da marca Ohaus, uma mufla EDG 3P-S da marca EDG e uma estufa da marca Quimis. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

#### 4.1.3.1. *Teste de umidade*

O teor de umidade da biomassa foi determinado de acordo com a norma ASTM E1756 – 08 (*Standard Test Method for determination of Total Solids in Biomass*). Este método envolve a determinação da quantidade de sólidos totais remanescentes após a secagem de uma amostra.

Foram pesados aproximadamente 2 g de biomassa moída e seca a 105 °C em cadinhos de porcelana previamente secos e tarados. Os cadinhos foram submetidos a aquecimento por 1 hora à temperatura de 105 °C. Em seguida os cadinhos foram colocados para resfriar em um dessecador e, por fim, pesados. Este procedimento foi repetido até que se observasse constância no valor da massa. O teor de umidade foi obtido através da equação (16).

$$u(\%) = \frac{(M_u - M_s) \times 100}{M_u} \quad (16)$$

onde:  $u(\%)$  é o teor de umidade em porcentagem;  $M_u$  é a massa úmida (g);  $M_s$  é a massa seca (g).

#### 4.1.3.2. *Teor de cinzas*

Para determinação do teor de cinzas, utilizou-se a norma ASTM E1755 – 01 (*Standard Test Method for Ash in Biomass*). Esta norma abrange a determinação da cinza, expressa como a porcentagem em massa dos resíduos remanescentes após a oxidação a seco (oxidação a  $575 \pm 25$  °C), de madeiras, materiais herbáceos, resíduos agrícolas, biomassa pré-tratada ácida e alcalina e a fração sólida de resíduos de fermentação.



Após a tara e secagem dos cadinhos, pesou-se de 1 a 2 g de biomassa. Em seguida, eles foram colocados em uma mufla pré-aquecida a 575 °C, permanecendo por três horas até que se completasse a queima da amostra. Em seguida os cadinhos foram conduzidos para um dessecador para resfriar e depois foram pesados. A equação (17) foi utilizada para determinar o teor de cinzas.

$$Cz(\%) = \frac{(m_f - m_i) \times 100}{m} \quad (17)$$

onde: Cz(%) é o teor de cinzas em porcentagem;  $m_f$  é a massa do cadinho+massa do resíduo (g);  $m_i$  é a massa do cadinho (g);  $m$  é a massa da amostra (g).

#### 4.1.3.3. Teor de voláteis

Seguindo a norma ASTM D5832 – 98 (*Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples*), o teor de voláteis da biomassa foi determinado. Este método de análise abrange a determinação da porcentagem de produtos gasosos, excluindo o vapor de umidade presente no carvão, que são liberados em condições específicas do teste.

Para a realização deste teste, cadinhos de porcelana foram colocados vazios na mufla à temperatura de 950 °C por 30 minutos. Em seguida, foram postos em um dessecador para resfriar. Depois, os cadinhos foram pesados em uma balança analítica e foram adicionados de 1 a 2 g da amostra em cada um. Os cadinhos foram colocados novamente na mufla regulada a 950 °C por 7 minutos. Posteriormente, seguiram para um dessecador para resfriar e por fim foram pesados. O teor de material volátil foi obtido de acordo com a equação (18):

$$MV(\%) = \frac{m_i - m_f}{m} \times 100 \quad (18)$$

onde: MV(%) é o teor de material volátil em porcentagem;  $m_i$  = massa inicial (cadinho + amostra) (g) ;  $m_f$  = massa final (cadinho + amostra) (g);  $m$  = massa da amostra (g).

#### 4.1.3.4. Carbono fixo

O teor de carbono fixo da biomassa foi determinado indiretamente através da equação (19):

$$CF(\%) = 100 - (CZ + MV) \quad (19)$$

#### 4.1.4. Poder Calorífico

Para determinação do poder calorífico superior (PCS) da biomassa, foi utilizada uma bomba calorimétrica, IKA (C2000 Basic) (Figura 12). O procedimento foi realizado em triplicata, segundo a norma ASTM D2015 – 00 (2000).



**Figura 12** – Bomba calorimétrica IKA (C2000 Basic)

Este equipamento é constituído basicamente por uma câmara de combustão, onde são colocados a amostra e o oxigênio sob pressão. Esta câmara é colocada em um copo isolado do ambiente, contendo uma determinada quantidade de água. A reação é iniciada com o aquecimento da amostra. Como a reação de combustão é exotérmica, a água que circunda a câmara será aquecida. A quantidade de calor envolvida na elevação de temperatura da água é utilizada para se calcular o poder calorífico superior.

O PCI (poder calorífico inferior) da biomassa foi obtido através da equação (20) segundo BASU (2010):

$$PCI = PCS - 20,3 * H - 2,26 * U \quad (\text{MJ/kg}) \quad (20)$$

onde:  $H$  é a fração de hidrogênio presente na biomassa;  $U$  é a fração de umidade na biomassa.

#### 4.1.5. Análise Elementar

A análise elementar da biomassa (determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio) foi realizada em duplicata através do equipamento CHNS/O (Figura 13), um analisador elementar Perkin Elmer 2400 series II. Para esta determinação utilizou-se o método de Pregl-Dumas, no

qual as amostras são sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio, e os gases resultantes são quantificados através de um detector TCD (detector de condutividade térmica). Admitiu-se teor de enxofre nulo ( $S = 0$ ) e o teor de oxigênio foi obtido por diferença, ou seja, os percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram somados e em seguida subtraíu-se de 100%.



**Figura 13** – Equipamento CHNS/O Perkin Elmer 2400 series II

#### 4.2. MODELAGEM DE EQUILÍBRIO

O modelo proposto foi simulado com o auxílio da plataforma computacional *Engineering Equation Solver (EES)*, versão profissional 6.867. Desenvolvido pela F-Chart Software nas versões comercial e profissional, o software tem a capacidade de resolver sistemas de equações algébricas, lineares e não-lineares, equações diferenciais e equações com variáveis complexas.

A plataforma EES usa uma variante do método de Newton para resolver sistemas de equações algébricas não-lineares. A matriz jacobiana necessária no método de Newton é avaliada numericamente em cada iteração. Técnicas de matriz esparsas são empregadas para melhorar a eficiência de cálculo e permitir que uma grande variedade de problemas possam ser resolvidos na memória limitada de um computador. As propriedades de eficiência e convergência do método de solução são ainda melhoradas pela alteração do tamanho do passo e implementação do algoritmo de bloqueio Tarjan, que fragmenta os problemas em uma série de problemas menores que são mais fáceis de resolver (F-CHART SOFTWARE, 2003).

O EES apresenta duas grandes vantagens quando comparado com outros programas de resolução de equações numéricas: identificação e agrupamento automático das equações que

devem ser resolvidas simultaneamente. Esse recurso simplifica o processo para o usuário e assegura que o solucionador sempre funcionará com a máxima eficiência; oferta de muitas funções de propriedade matemática e termofísica internas úteis para cálculos de engenharia (F-CHART SOFTWARE, 2003).

Neste trabalho, foi utilizado o modelo de equilíbrio estequiométrico, conforme o apresentado por Echegaray; Rodríguez; Castro (2014) e Itai (2011), com o objetivo de obter informações importantes sobre os parâmetros do processo de gaseificação e sua influência na composição do gás energético obtido, considerando a gaseificação em reator de leito fixo co-corrente.

Entre as considerações para este tipo de modelo, Rodrigues (2008), Prins; Ptasinski; Janssen (2007) e Sharma; Sheth (2015) destacam:

- 1- O sistema é adimensional e estacionário (modelo 0-D);
- 2- A biomassa seca é composta somente por 4 elementos: carbono, hidrogênio, oxigênio, e nitrogênio;
- 3- O processo de gaseificação é representada por uma única reação;
- 4- O sistema se comporta como ideal;
- 5- Todo oxigênio é consumido e todo carbono da biomassa é gaseificado no processo, ou seja, a formação de carbono residual pode ser negligenciada;
- 6- As cinzas não estão envolvidas em nenhuma reação química ou como catalisador; portanto, são consideradas como materiais inertes;
- 7- Alcatrões não são modelados
- 8- Mistura perfeita e uniformidade de temperatura são assumidas para o gaseificador;
- 9- Taxas de reação rápidas, com elevado tempo de residência, suficiente para alcançar o estado de equilíbrio.

De forma geral, durante a modelagem e predição da composição do gás obtido via gaseificação em um reator de leito fixo co-corrente, desconsidera-se a formação de compostos de alcatrão, devido às baixas concentrações dos mesmos no gás nesse tipo de reator. Assume-se também que há a conversão total do carbono presente na biomassa, logo, a formação de coque no processo é desprezada (LORA *et al* 2012).

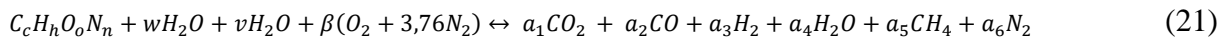
Para o desenvolvimento do modelo, algumas especificações são necessárias, como as reações químicas envolvidas, os balanços de massa e energia e as equações que definem o equilíbrio químico.

### 4.2.1. Reações químicas

Em temperaturas de 800 a 1000°C, ocorrem reações de redução (na ausência ou presença estequiométrica de oxigênio). As principais reações desta etapa são representadas pelas equações (5) a (8).

A biomassa constitui-se basicamente de voláteis, carbono fixo, cinzas e água. Após o aquecimento, a remoção de umidade da biomassa se inicia a 120 °C, seguida de desvolatilização, que ocorre até 350 °C e, por fim, a gaseificação do carvão, que ocorre acima de 350 °C.

Neste modelo, assume-se que a biomassa é seca, livre de cinzas e seus elementos principais são C, H, O e N. Desta forma, considera-se que a fórmula química que representa a biomassa é  $C_cH_hO_oN_n$ . Se são usados como agentes de gaseificação o ar e o vapor d'água, a reação de gaseificação global de biomassa pode ser escrita pela equação (21).



onde  $w$  é a relação mol de água por mol de biomassa (teor de umidade);  $v$  é a relação mol de vapor por mol de biomassa ( $v = 0$ , se for utilizado apenas ar como agente de gaseificação);  $\beta$  é a relação mol de combustível por mol de oxidante;  $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$  são os coeficientes estequiométricos na composição do gás de saída;

A fórmula química de qualquer tipo de biomassa pode ser determinada se a análise elementar é conhecida. A composição elementar da casca de coco é apresentada na Tabela 10, (capítulo 4) como um dos resultados da etapa de caracterização da biomassa.

Os índices da formula química  $C_cH_hO_oN_n$  foram obtidos através das equações (22) a (25):

$$c = \frac{C\%}{Ma_C} \quad (22)$$

$$h = \frac{H\%}{Ma_H} \quad (23)$$

$$o = \frac{O\%}{Ma_O} \quad (24)$$

$$n = \frac{N\%}{Ma_N} \quad (25)$$

onde:  $C\%, H\%, O\%, N\%$  correspondem a composição centesimal elementar da biomassa;  $Ma_C, Ma_H, Ma_O, Ma_N$  são as massas atômicas de cada elemento.

Considerando um único átomo de carbono, realiza-se o quociente dos valores obtidos pelo valor encontrado para o índice  $c$  obtendo como formula química:  $\text{CH}_{1,32}\text{O}_{0,87}\text{N}_{0,009}$ .

#### 4.2.2. Balanço de Massa

Através da fórmula química da biomassa,  $\text{CH}_{1,32}\text{O}_{0,87}\text{N}_{0,009}$ , a massa molecular calculada foi de 27,37 g/gmol.

A variável  $w$ , presente na reação global de gaseificação, pode ser obtida através das equações (26) a (28):

$$U = \frac{m_{\text{água}}}{m_{\text{biomassa}}} (100\%) \quad (26)$$

$$U = \frac{18w}{27,37+18w} \quad (27)$$

$$w = \frac{27,37U}{18(1-U)} \quad (28)$$

Onde:  $m_{\text{água}}$  é a massa de água;  $m_{\text{biomassa}}$  é a massa da biomassa;  $U$  é a fração de umidade;  $w$  é a relação mol de água por mol de biomassa.

Com base na reação global de gaseificação, foi estabelecido um balanço atômico para cada elemento que constitui formula química da biomassa:

O balanço do carbono é dado por:

$$1 = a_1 + a_2 + a_5 \quad (29)$$

O balanço do hidrogênio é dado por:

$$h + 2(w + v) = 2a_3 + 2a_4 + 4a_5 \quad (30)$$

O balanço do oxigênio é mostrado por (31):

$$w + v + o + 2\beta = 2a_1 + a_2 + a_4 \quad (31)$$

A equação (32) representa o balanço para o nitrogênio:

$$n + 7,52\beta = 2a_6 \quad (32)$$

### 4.2.3. Equilíbrio Químico

A constante de equilíbrio para a reação de formação do metano é dada pela equação (33):

$$k_1 = \frac{a_5}{a_2^2} \quad (33)$$

A constante de equilíbrio para a reação de deslocamento é apresentada pela equação (34):

$$k_2 = \frac{a_1 a_3}{a_2 a_4} \quad (34)$$

As equações utilizadas para o cálculo das constantes de equilíbrio seguiram o modelo adotado por Zainal *et al* (2001).

A constante  $k_1$  é dada por:

$$\ln k_1 = \frac{7082,848}{T} + (-6,567)\ln T + \frac{7,466 \cdot 10^{-3}}{2} T + \left(\frac{-2,164 \cdot 10^{-6}}{6}\right) T^2 + \frac{0,701 \cdot 10^{-5}}{2T^2} + 32,541 \quad (35)$$

E a constante  $k_2$  é dada por:

$$\ln k_2 = \frac{5870,53}{T} + 1,86\ln T + 2,7 \cdot 10^{-4} T + \frac{58200}{T^2} + 18,007 \quad (36)$$

As constantes de equilíbrio  $k_1$  e  $k_2$ , para qualquer temperatura T, podem ser obtidas substituindo-se a temperatura T nas equações acima. Assumindo-se a faixa de temperatura de gaseificação entre 600 e 1000°C, foram obtidos valores para as constantes de equilíbrio  $k_1$  e  $k_2$  como mostra a Tabela 5.

**Tabela 5-** Constantes de equilíbrio em função da temperatura.

T (°C)	$k_1$	$k_2$
600	0,434	2,694
700	0,125	1,636
800	0,045	1,108
900	0,019	0,797
1000	0,009	0,615

Para determinação da composição e poder calorífico do gás, admitiu-se a temperatura de gaseificação igual a 800 °C (1073 K). Portanto, os valores utilizados na resolução do sistema de equações foram  $k_1 = 0,045$  e  $k_2 = 1,108$ .

### 3.2.4 Balanço de Energia

O balanço de energia do processo de gaseificação, assumindo-se como adiabático, ou seja, sistema isolado de quaisquer trocas de calor ou de massa com o meio externo, é apresentado pelas equações (37) e (38):

$$\Delta H_{entrada} - \Delta H_{saída} = 0 \quad (37)$$

$$\Delta h_{f_{biomassa}}^o + (w + v)\Delta h_{f_{H_2O}}^o + vC_{p_{H_2O}}(298K - T_{vapor}) = \sum_{a=1}^i a_i \Delta h_{f_i}^o + (T_2 - T_1) (\sum_{a=1}^i a_i C_{p_i}) \quad (38)$$

Onde:  $\Delta h_{f_i}^o$  é o calor de formação dos produtos gasosos (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) (kJ/mol);  $\Delta h_{f_{H_2O}}^o$  é o calor de formação do vapor d'água (kJ/mol);  $C_{p_{H_2O}}$  é a capacidade calorífica do vapor d'água (kJ/mol);  $C_{p_i}$  é a capacidade calorífica dos produtos gasosos (kJ/mol);  $T_2$  é a temperatura de gaseificação (K),  $T_1$  é a temperatura ambiente (K) e  $T_{vapor}$  é temperatura de entrada de vapor (K).

Os valores das entalpias de formação são apresentados na Tabela 6:

**Tabela 6**– Entalpias de formação

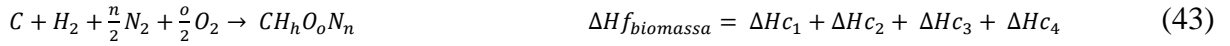
Produtos gasosos	Entalpia de formação (kJ/mol)
CO	-110,5
CO <sub>2</sub>	-394,0
CH <sub>4</sub>	-75,0
H <sub>2</sub> O	242,0
H <sub>2</sub>	0
O <sub>2</sub>	0
N <sub>2</sub>	0

Fonte: Perry (1997)

A formação de C<sub>c</sub>H<sub>h</sub>O<sub>o</sub>N<sub>n</sub> é baseada nas seguintes reações:







onde:  $PCS_{biomassa}$  = (Poder calorífico superior da biomassa)

Para se calcular a variação de entalpia dos gases, é necessário considerar o aumento da temperatura de  $T_1$  (298 K) até a temperatura de gaseificação  $T_2$  (1073 K). Geralmente, calcula-se essa variação de entalpia através da equação (44):

$$\Delta H = Cp_m(T_2 - T_1) \quad (44)$$

onde  $Cp_m$  é o calor específico médio para a faixa de temperatura e pode ser obtido segundo Perry (1997) por:

$$Cp_{CO} = 6,6 + 0,0012T \quad (45)$$

$$Cp_{CO_2} = 10,34 + 0,00274T - 195500 / T^2 \quad (46)$$

$$Cp_{H_2} = 6,62 + 0,00081T \quad (47)$$

$$Cp_{N_2} = 6,50 + 0,00100T \quad (48)$$

$$Cp_{O_2} = 8,27 + 0,000258T - 187700/T^2 \quad (49)$$

$$Cp_{H_2O} = 8,22 + 0,00015T + 0,00000134T^2 \quad (50)$$

$$Cp_{CH_4} = 5,34 + 0,0115T \quad (51)$$

O modelo apresenta seis incógnitas: os seis coeficientes estequiométricos da composição do gás de saída ( $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$  e  $a_6$ ). Essas incógnitas são calculadas resolvendo-se numericamente o sistema constituído das 6 equações seguintes: (29), (30), (31), (32), (33) e (34).

A partir da determinação da composição química do gás, em mols, foi possível calcular as frações molares ( $X_i$ ) de cada componente através da equação (52) e também algumas características importantes do gás, tais como o poder calorífico inferior (PCI), entalpia, massa, eficiência a frio e a quente, concentração volumétrica dos componentes e raio de equivalência.

$$X_i = \frac{n_i}{n_t} \quad (52)$$

Onde:  $n_i$  é o número de mols de cada constituinte do gás e  $n_t$  é o número total de mols.

O PCI (em MJ/kg) do gás foi obtido através da equação (53), de acordo com Lora e Nogueira (2003):

$$PCI_{gas} = 0,126 * C_{CO} + 0,358 * C_{CH_4} + 0,108 * C_{H_2} \quad (53)$$

Onde:  $C_{CO}$  é a composição volumétrica do monóxido de carbono;  $C_{CH_4}$  é a composição volumétrica do metano;  $C_{H_2}$  é a composição volumétrica do hidrogênio.

A eficiência do gás é um parâmetro que, segundo Andrade (2007), pode ser calculado de duas maneiras, a frio e a quente, como mostram as equações (54) e (55):

$$E_f = \frac{(PCI_{gas}v_{gas})}{PCI_{bio}v_{bio}} \quad (54)$$

Onde:  $PCI_{gas}$  é o poder calorífico inferior do gás (MJ/kg);  $v_{gas}$  é a vazão do gás (kg/h);  $PCI_{bio}$  é o poder calorífico inferior da biomassa (MJ/kg) e  $V_{bio}$  é o Fluxo mássico de biomassa (kg/h);

$$E_q = \frac{(PCI_{gas}v_{gas} + \Delta H_{gas})}{PCI_{bio}v_{bio}} \quad (55)$$

onde, segundo a equação (56):

$$\Delta H_{gas} = n_t h_{gas} \quad (56)$$

$n_t$  é o numero total de mols do gás;  $h_{gas}$  é a entalpia do gás (kJ/mol).

A porcentagem em volume de cada componente presente no gás é calculada através da equação (57):

$$vol_{i,\%} = X_i 100 \quad (57)$$

O raio de equivalência, que relaciona a quantidade de oxigênio fornecido com a quantidade estequiométrica, foi admitido na simulação como 0,25, que é o valor típico para um processo de gaseificação segundo Reed e Das (1988). Através das equações (13) e (14) é possível calcular este parâmetro.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

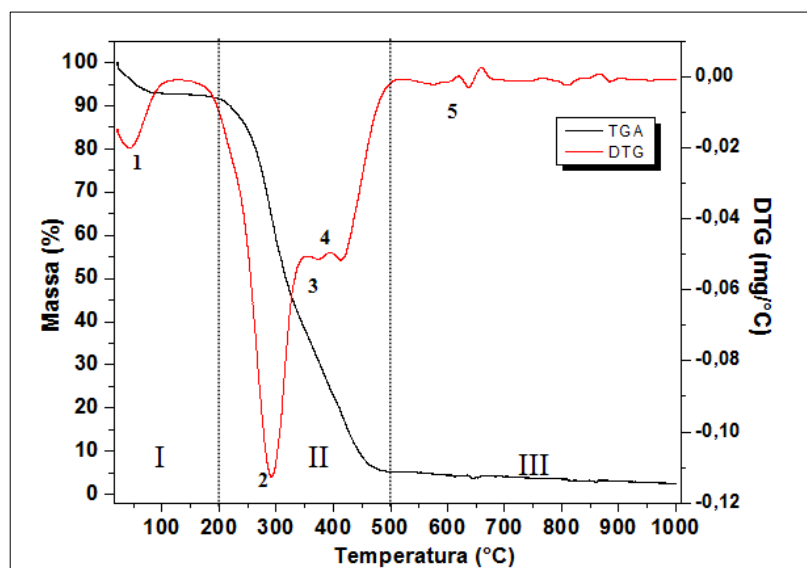
#### 5.1.1. Análise Térmica

- Análise Termogravimétrica

Durante o aquecimento, o material combustível perde massa. Graficamente são verificadas regiões que representam este comportamento. São as etapas de secagem, desvolatilização e oxidação.

Através da análise das curvas térmicas expressas nas Figuras 14 e 15, obtêm-se informações sobre o processo de degradação térmica da biomassa da casca de coco.

A Figura 15 apresenta as curvas características da porcentagem instantânea, em massa, do material em contraste com sua massa inicial (TG) e da derivada termogravimétrica (DTG) que relaciona a derivada primeira da variação de massa (m) em relação ao tempo (dm/dt), sendo registrada em função da temperatura. Esta última permite distinguir melhor a perda de massa, que muitas vezes não pode ser verificada apenas através da curva termogravimétrica (TG).



**Figura 14** – Curvas termogravimétrica e da derivada termogravimétrica da casca de coco em função da temperatura.

De modo geral, uma curva termogravimétrica (TG) divide-se em três fases distintas. A primeira (temperatura abaixo de 200°C) se caracteriza por ligeira perda de massa da biomassa em função do processo de secagem e liberação de voláteis. A perda de massa nessa fase é inferior a 10 %. Na segunda fase (temperatura entre 200 e 500°C), verifica-se uma diminuição significativa da massa devido à decomposição térmica da hemicelulose, celulose e lignina. Temperaturas acima de 500°C determinam a terceira fase, na qual a perda de massa não é tão significativa em consequência da decomposição térmica de outros componentes mais pesados.

Para compreender o comportamento térmico da biomassa é importante destacar as temperaturas mais importantes do processo de queima: a temperatura de ignição e a temperatura de pico (YAMAN *et al* 2000).

A temperatura de ignição corresponde ao ponto em que se verifica um aumento súbito na degradação térmica da biomassa. A temperatura de pico corresponde ao ponto em que ocorre máxima perda de peso devido à combustão da biomassa. Geralmente, representa uma medida da reatividade da amostra (DEMIRBAS, 2004).

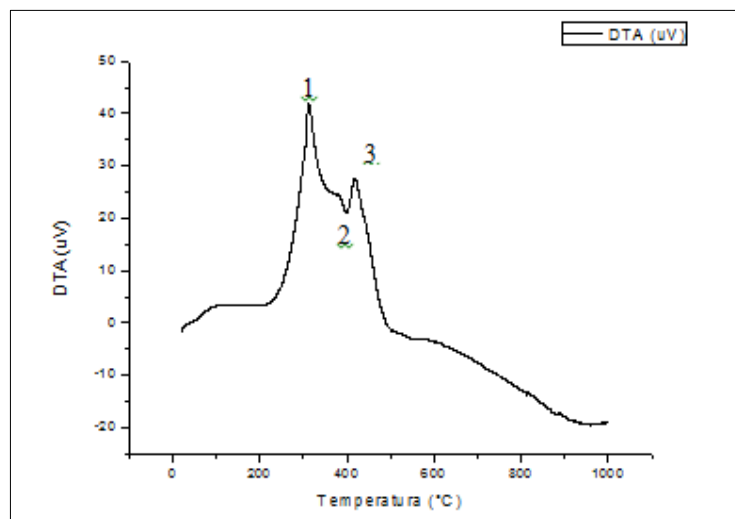
Na Figura 14, as fases da perda de massa estão apresentadas conforme descrito pela literatura. Pode-se verificar que a maior perda de massa da casca de coco, de aproximadamente 83,4 %, ocorreu na faixa de 200°C (temperatura de ignição) a 450°C (temperatura de pico), em um intervalo de 20 a 42 minutos de aquecimento.

Alguns estudos reconhecem que a matéria lignocelulósica pode ser identificada qualitativamente em termos das estruturas hemicelulose, celulose e lignina, através da análise deste tipo de curva (Geralmente, a decomposição térmica da hemicelulose ocorre em temperaturas que variam de 150 a 350 °C, da celulose entre 275 e 350°C e de lignina entre 250 e 500°C (MANSARAY; GHALY, 1998).

É possível observar na Figura 14, através da curva da derivada termogravimétrica (DTG) a existência de quatro estágios de decomposição. O primeiro se refere à evaporação de água da amostra, com ocorrência até a temperatura de 100°C. O segundo estágio, com variação de massa significativa entre 190 e 353°C, está relacionado à decomposição da hemicelulose, a 292°C. O terceiro estágio, a 374°C, representa a degradação da celulose. A decomposição da lignina ocorre aos 413 °C, caracterizando o quarto estágio.

- Análise térmica diferencial

A Figura 15 representa a curva da análise térmica diferencial (DTA). A partir desta técnica, a diferença de temperatura entre a amostra em análise e o material de referência (inerte) é medida em função da temperatura ou do tempo. A curva é construída com a temperatura na abscissa e a diferença de temperatura na ordenada. A variação de temperatura é dada em  $\mu\text{V}$  devido o uso de termopares na medição (SOUZA, 2012). A curva obtida apresenta dois eventos exotérmicos indicados por dois picos ascendentes (1 e 3) com máximo em 312 e 419  $^{\circ}\text{C}$  e um evento endotérmico representado por um pico descendente aos 397 $^{\circ}\text{C}$  (2). Estes picos representam as temperaturas das reações de decomposição da hemicelulose (1), celulose (2) e lignina (3).



**Figura 15** - Curva da análise térmica diferencial da casca de coco em função da temperatura.

### 5.1.2. Análise EDX (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia)

Os dados obtidos para a análise elementar por EDX estão descritos na Tabela 7.

**Tabela 7** - Composição elementar da biomassa da casca de coco obtida por EDX

Elemento	Resultado (%)
K	60,19
Ca	18,95
Al	4,92
Fe	4,53
Si	3,08
Zn	2,88
Ti	2,27
Cu	1,31
S	1,21
P	0,66

Com base nos resultados encontrados, levando em consideração o teor de cinzas da biomassa, verificou-se maior concentração dos elementos potássio (K) e cálcio (Ca) e menores quantidades de cobre (Cu), enxofre (S) e fósforo (P).

A presença majoritária de potássio, seguida do cálcio, pode ocasionar a formação de compostos de menor temperatura de fusão nas cinzas, possibilitando futura deposição nos reatores de conversão térmica e consequente redução das taxas de transferência de massa e eficiência do equipamento. A ocorrência da fusão é facilitada pela presença de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos na composição (NORDIN, 1994).

Neste caso, convém empregar temperaturas mais baixas no processo ou realizar a co-combustão com outro elemento de maior temperatura de fusão das cinzas.

### 5.1.3. Análise Imediata

Os resultados obtidos para a análise imediata do *chip* da casca de coco são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8 - Resultados Análise Imediata.**

<b>Análise Imediata (%)</b>	<b>Casca de coco</b>
Umidade	9,87 ± 0,14
Cinzas	13,24 ± 0,34
Voláteis	68,49 ± 0,39
Carbono Fixo	8,78 ± 0,67

- Teor de umidade

Biomassa originária de atividade agrícola geralmente possui entre 15 e 30 % de umidade. Para utilização em gaseificador de leito fixo co-corrente é recomendável não operar com teor de umidade superior a 30 % (NOGUEIRA; RENDEIRO, 2008).

Segundo García *et al* (2012), a biomassa da casca de coco apresenta teor de umidade de aproximadamente 8,6 %. Kumari *et al* (2016) mostra em seus estudos que a casca de coco apresenta 10,1 % de umidade.

Os resultados presentes na Tabela 8 mostram que a casca de coco possui teor de umidade de 9,87 %, um valor próximo ao relatado na literatura. O teor de umidade encontrado também se adequa ao limite especificado para a gaseificação em reator de leito fixo.

- Teor de Cinzas

Na Tabela 8 observa-se que a casca de coco possui teor de cinzas de 13,24 %, um valor elevado, que implica elevado teor de minerais em sua composição, pode ocasionar redução no poder calorífico do combustível. JenkiNs (1990) mostra em seu trabalho que a casca de coco apresenta ter de cinzas de 10,25 %. Schurhaus (2007) encontrou teor de cinzas para a casca de coco de 8,25 %. De acordo com García *et al* (2012), o teor de cinzas para este material é cerca de 1,4 %, enquanto outros autores relatam um teor de 0,40 % (VALE; BARROSO; QUIRINO, 2004). Comparando estes valores, constata-se que há uma diferença considerável. Os testes foram refeitos, no entanto, a biomassa apresentou mesmo teor de cinzas, o que caracteriza elevado teor de minerais em função das condições de cultivo (adubação) ou da presença de alguns materiais como areia, sais, fragmentos de solo, aderidos a biomassa.

O teor de cinzas determina o projeto da planta bem como a complexidade das instalações de remoção. A temperatura de fusão, a viscosidade da escória e suas propriedades de incrustação são suas características mais importantes. Para o processo de gaseificação, é

desejável que os combustíveis apresentem baixo teor de cinzas, minimizando desta forma problemas devido a entupimentos e incrustações (HOFFMAN, 2010).

De acordo com Hoffman (2010), quanto à capacidade de diferentes equipamentos em lidar com o alto teor de cinzas, tem-se que os gaseificadores de leito fluidizado e, principalmente os de leito fixo, conseguem processar biomassa com elevado teor de cinzas.

- Teor de Voláteis

Segundo García *et al* (2012) a casca de coco apresenta 79,20 % de material volátil. Para Jenkins (1990), esta biomassa apresenta 70,61 % de voláteis. Schurhaus (2007) encontrou teor de voláteis de 67,95 % para a casca de coco. O teor de voláteis para biomassa vegetal varia de 50 a 80 % (NOGUEIRA; RENDEIRO, 2008).

O valor obtido experimentalmente, exposto na Tabela 8, foi de 68,49 %, relativamente próximo aos valores previstos na literatura. Deste modo, o considerável teor de voláteis na biomassa demonstra representatividade do teor de alcatrão nos gases, boa reatividade e rápida ignição.

- Carbono Fixo

Para a casca de coco, Garcia *et al* (2012) e Schurhaus (2007) encontraram teor de carbono fixo de 19,40 % e 23,8 % respectivamente. Segundo Kumari *et al* (2016) esta biomassa apresenta 11,20 % de carbono fixo, enquanto que para Jenkins (1990) a casca de coco possui um teor de carbono fixo de 19,14 %. De acordo com a Tabela 8, o teor de carbono fixo encontrado apresentou-se abaixo desses valores, apenas 8,78 %, o que significa que o combustível apresenta baixa resistência térmica, ou seja, a combustão da biomassa ocorrerá de forma mais rápida.

#### **5.1.4. Análise elementar**

Para análise elementar da biomassa da casca do coco foram encontrados os resultados apresentados na Tabela 9.



**Tabela 9** – Análise elementar casca do coco

<b>Biomassa</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>O (%)</b>	<b>S (%)</b>
<b>Casca de coco</b>	44,03	4,85	0,51	50,61	0

Pode-se verificar através destes dados que a biomassa apresentou maior concentração de oxigênio e carbono respectivamente. Segundo McKendry (2002) quanto maior a proporção de oxigênio e hidrogênio, quando comparado com o carbono, menor será o valor energético do um combustível, devido a menor energia contida nas ligações carbono – oxigênio e carbono – hidrogênio (McKENDRY, 2002). De forma similar, Sulaiman *et al* (2017) obteve em seus estudos sobre a casca de coco, 48,21 % de oxigenio; 46,93 % de carbono; 3,96 % de hidrogênio; 0,71 % de nitrogênio e 0,19 % de enxofre. Porém, segundo Jenkins (1990), a casca de coco apresenta maior teor de carbono, 50,22 % ; 43,40 % de oxigênio; 5,70 % de hidrogênio e 0,00 % de nitrogênio. Andrade *et al* (2004) também encontrou maior teor de carbono para esta biomassa, 48,23 % ; 33,19 % de oxigenio; 5,23 % de hidrogênio; 2,98 % de nitrogênio e 0,12 % de enxofre. De acordo com Vieira (2012), a composição química elementar pode variar nos resíduos de biomassa segundo ao modo como os mesmos foram produzidos e também às características do solo em que foram cultivados.

O conhecimento das concentrações de nitrogênio e enxofre são de extrema importância para definir os impactos ambientais durante a queima. De acordo com os dados apresentados na Tabela 9 verifica-se que a casca de coco apresenta teores irrelevantes destes elementos, o que significa que a biomassa apresenta um baixo potencial de poluição a partir da ausência ou baixa emissão de óxidos NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>. De acordo com García *et al* (2012), as emissões de SO<sub>2</sub> podem ser negligenciadas em combustíveis obtidos a partir de biomassa pois a biomassa vegetal apresenta pequenas quantidades desse elemento em sua constituição química. A contribuição da biomassa para NO<sub>x</sub> em gases residuais é também muito pequena quando comparada a contribuição do ar (15 ou 20 vezes maior)

### **5.1.5. Poder calorífico**

O Poder Calorífico Superior (PCS) do chip da casca de coco determinado foi de 15,11 MJ/kg. Alguns autores obtiveram valores um pouco superiores. Tsamba; Yang; Blasiak (2006) e García *et al* (2012) encontraram PCS de 20,51 MJ/kg e 18,87 MJ/kg respectivamente. Kumari *et al* 2016 encontrou PCS para esta biomassa de 20,15 MJ/kg, enquanto que Sulaiman *et al* 2017 encontrou PCS de 19,43 MJ/kg.

Comparando com outras biomassas, verifica-se que os valores encontrados para o poder calorífico estão próximos. García *et al* (2012) em seus estudos sobre a caracterização de resíduos da biomassa, encontrou o poder calorífico de diversos materiais: chips de madeira (15,16 MJ/kg), serragem de eucalipto (18,05 MJ/kg), cascas de arroz (15,89 MJ/kg) etc.

O Poder Calorífico Inferior (PCI) retrata melhor a qualidade do combustível. Segundo Andrade *et al* (2004), a casca de coco apresenta PCI de 22,77 MJ/kg. Schurhaus (2007) encontrou para a casca de coco um PCI de 19 MJ/kg. O valor encontrado para a biomassa em estudo, de acordo com a equação (2), foi de 13,90 MJ/kg, ou seja, um valor inferior ao previsto pela literatura.

Sabe-se que quanto maior a concentração de carbono e hidrogênio na biomassa mais elevado o seu poder calorífico, porém, alta concentração de oxigênio implica menor poder calorífico (PEREIRA Jr., 2001). A biomassa em estudo apresentou maior concentração de oxigênio (O = 50,61 %), evidenciando tendência a um baixo poder calorífico.

Através da etapa de caracterização foi possível verificar que a biomassa apresenta alguns entraves quanto à sua utilização na geração de energia. São eles o elevado teor de cinzas, que ocasiona problemas de incrustação e entupimentos no gaseificador e o baixo valor energético evidenciado pelo menor valor do poder calorífico inferior e maior proporção de oxigênio em sua composição elementar.

## 5.2. SIMULAÇÃO

O código fonte desenvolvido nesta plataforma encontra-se no apêndice A.

No apêndice B ilustra-se a tela de simulação na plataforma EES.

Através da simulação, foi possível constatar que, com o conhecimento de informações relevantes a respeito da biomassa, tais como composição elementar, umidade, poder calorífico, além da atribuição da temperatura de gaseificação e razão de equivalência como valores de entrada, pode-se realizar a caracterização do gás de saída. A Tabela 10 mostra a comparação dos resultados obtidos na etapa de simulação com dados experimentais da literatura sobre o processo de gaseificação.

**Tabela 10** – Caracterização do gás de saída.

Referências	CO (%)	H <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)	N <sub>2</sub> (%)	PCI (MJ/kg)
Este trabalho	19,7 - 32,5	16,8 - 28,0	8,8 - 18,0	0,3 - 4,2	29,5 - 47,8	4,6 - 7,1
Altafini;Wander; Barreto (2002)	15,4 - 26,7	20,6 - 21,7	7,3 - 14,4	0,01 - 0,02	44,8 - 47,9	3,7 - 5,1
Simone <i>et al</i> (2012)	19,7 - 21,6	15,8 - 17,6	11,6 - 12,3	2,3 - 3,1	44,2 - 49,5	5,5 - 6,0
Aye et al (2003)	18,4 - 22,1	12,5 - 18,3	8,5 - 11,4	1,1 - 1,4	50,7 - 56,0	-

Os dados obtidos por Altafini; Wander; Barreto (2002), se referem a gaseificação de resíduos de madeira a 800°C. Simone *et al* (2012) realizaram experimentos com pellets de madeira e sementes de girasol a 600 °C. Aye *et al* 2003 estudaram a gaseificação de chips de madeira a 850°C. As faixas apresentadas refletem a realização de simulação e experimentos de gaseificação alterando o teor de umidade (0 a 30 %) e/ou razão de equivalência (0,20 a 0,40). O tipo de biomassa utilizado e a temperatura do processo são também determinantes para definir a composição e poder calorífico do gás.

A composição típica de um gás de biomassa é de 22,1 % de CO; 10,2 % de CO<sub>2</sub>; 15,2 % de H<sub>2</sub>; 1,7 % de CH<sub>4</sub> e 50,8 % de N<sub>2</sub>(REED; DAS, 1988). Para gaseificação considerando a utilização do ar como agente, a composição é de 9 a 20 % de H<sub>2</sub>; 10 a 20 % de CO; 10 a 20 % de CO<sub>2</sub>; 1 a 8 % de CH<sub>4</sub> e 40 a 55 % de N<sub>2</sub>. O poder calorífico inferior do gás situa-se entre 4 e 6,5 MJ/kg (BERGER, 2003). Considerando a gaseificação a 800°C com razão de equivalência de 0,25 e teor de umidade da biomassa da casca de coco de 9,87%, obteve-se a seguinte composição para o gás: 23,97 % de H<sub>2</sub>; 28,82 % de CO; 11,75 % de CO<sub>2</sub>, 0,63 % de CH<sub>4</sub> e 34,84 % de N<sub>2</sub>; PCI de 6,44 MJ/kg. Desta forma, os resultados obtidos mediante a simulação neste trabalho estão próximos aos previstos para um gás obtido a partir da biomassa via gaseificação.

Para validação do simulador desenvolvido foram escolhidos dois trabalhos, Melgar et al (2007) e Barrio (2000), de forma a conduzir a simulação com os mesmos parâmetros utilizados na literatura e em seguida, comparar os resultados obtidos. Os parâmetros inseridos são apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11** – Parâmetros inseridos para simulação

Análise elementar (% b.s)	Melgar et al (2007)	Barrio (2000)
C	47,08	50,70
H	6,51	6,90
O	45,73	42,40
N	0,52	0,30
S	0,22	-
Umidade (%)	18,00	7,50
Massa molecular (g/mol)	25,34	23,94
Temperatura (K)	1073	1023
Raio de equivalência	0,43	0,30

As Tabelas 12 e 13 mostram os resultados encontrados a partir da simulação com os dados da literatura.

**Tabela 12** – Resultados da simulação com os dados de Melgar et al (2007).

Caracterização do gás (%) vol	Simulado neste trabalho	Medido por Melgar <i>et al</i> (2007)	Desvios ( <i>sx</i> )
CO	15,65	19,20	2,51
H <sub>2</sub>	18,45	17,60	0,60
CO <sub>2</sub>	14,02	11,10	2,06
N <sub>2</sub>	51,4	51,6	0,14
CH <sub>4</sub>	0,51	0,40	0,07

**Tabela 13** – Resultados da simulação com os dados de Barrio (2000).

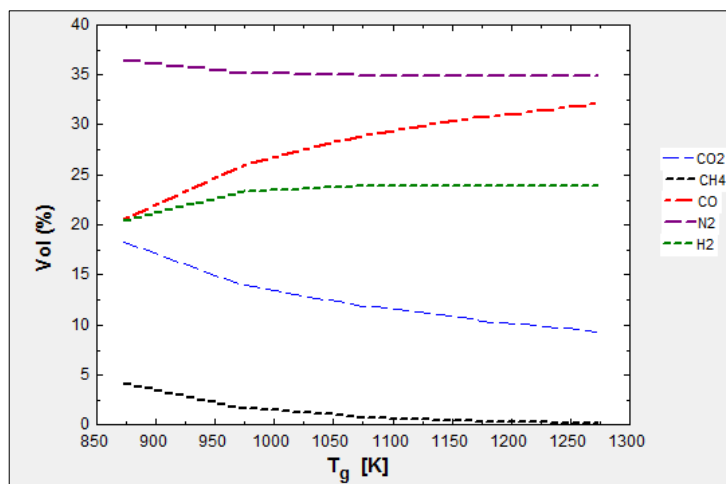
Caracterização do gás (%) vol	Simulado neste trabalho	Medido por Barrio (2000)	Desvios ( <i>sx</i> )
CO	24,57	20,6	2,81
H <sub>2</sub>	23,27	20,9	1,68
CO <sub>2</sub>	8,59	10,2	1,14
N <sub>2</sub>	42,40	47,8	3,81
CH <sub>4</sub>	1,17	0	0

Comparando os resultados simulados neste trabalho com os dados obtidos na literatura para as mesmas condições através do cálculo do desvio padrão amostral (*sx*) verifica-se

relativa proximidade entre eles, em função dos baixos valores obtidos para os desvios, o que indica que o modelo apresenta-se satisfatório na predição das características do gás.

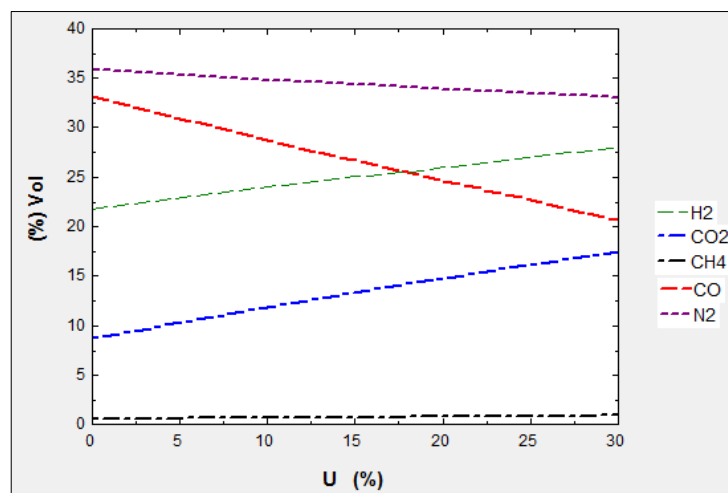
A etapa de simulação permitiu ainda avaliar a variação da composição do gás em função dos teores de umidade da biomassa e também da temperatura de gaseificação.

A Figura 16 mostra o gráfico da composição do gás em relação a temperatura de gaseificação. A variação foi analisada em uma faixa de temperatura de 600 a 1000 °C (873 a 1273 K). Pode-se verificar que com o aumento da temperatura há um aumento nas concentrações de H<sub>2</sub> e CO. O acréscimo foi de 17,11 % e 56,31 % respectivamente. As concentrações de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> apresentaram decréscimos. O maior decréscimo foi da concentração de CH<sub>4</sub> (97,15 %). De fato, segundo a literatura, altas temperaturas favorecem a concentração de H<sub>2</sub> e CO, enquanto que a concentração de CH<sub>4</sub> diminui. Isso pode ser explicado pelo princípio de L<sup>ê</sup> Chatelier, que diz que maiores temperaturas favorecem os reagentes nas reações exotérmicas, enquanto que nas reações endotérmicas os produtos são favorecidos (LORA *et al* 2012).



**Figura 16** – Composição volumétrica do gás em função da temperatura de gaseificação.

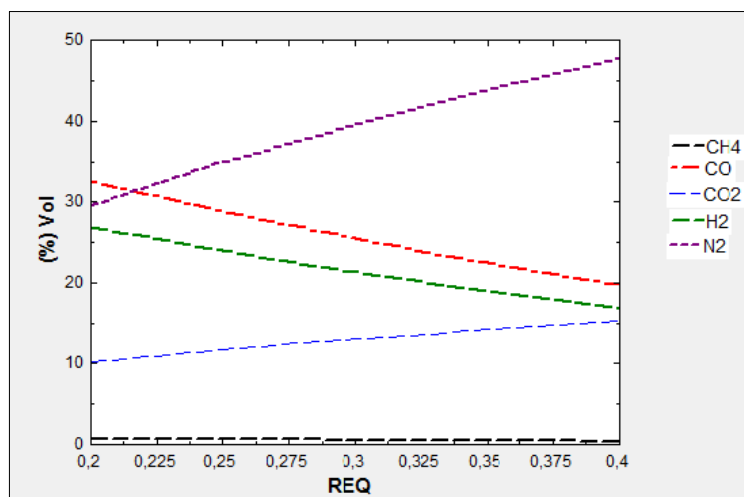
A relação entre a umidade da biomassa (em uma faixa de 0 a 30 %) e a composição volumétrica do gás apresenta-se na Figura 17. Observa-se que, com o incremento do teor de umidade, as concentrações de CO e N<sub>2</sub> apresentaram decréscimo (37,56 % e 8,00 %), as concentrações de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> aumentaram significativamente, destacando o maior acréscimo para o CO<sub>2</sub> (98 %), e a concentração de CH<sub>4</sub> não apresentou alterações significativas.



**Figura 17** – Composição volumétrica do gás em função da umidade.

Com o aumento da umidade da biomassa, os teores de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> aumentam, diminuindo os teores de N<sub>2</sub>, CO e o poder calorífico dos gases. Isso se deve ao fato de que a redução de temperatura do gaseificador favorece a produção de CO<sub>2</sub> em vez de CO (NOGUEIRA; RENDEIRO, 2008). Verificou-se que a variação da composição do gás em relação à umidade da biomassa está em concordância com o exposto pelos autores.

A relação do raio de equivalência com a composição do gás também foi estudada, como mostra a Figura 18. Pode-se verificar nesta figura que aumentando o raio de equivalência no processo, a concentração de N<sub>2</sub> aumenta consideravelmente (61,89 %). As concentrações de CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> apresentam decréscimos (39,31 %; 37,46 % e 52 %) respectivamente. À medida que se aumenta o raio de equivalência na gaseificação, os teores de H<sub>2</sub> e CO diminuem, indicando a baixa eficiência do gás produzido (SOUZA; VIEIRA, 2014);



**Figura 18** – Composição volumétrica do gás em função razão de equivalência.

A quantidade de  $N_2$  aumenta acentuadamente com o aumento da taxa de equivalência o que significa que mais ar está sendo injetado no gaseificador enquanto que a concentração de  $CH_4$  diminui (DEJTRAKULWONG; PATUMSAWA, 2012).

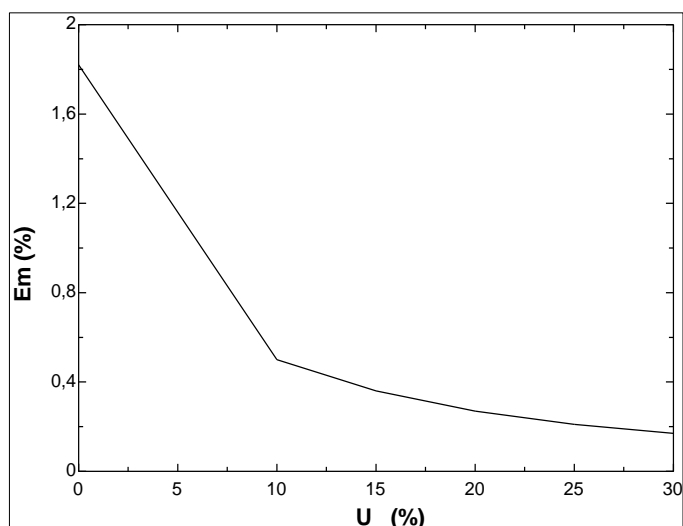
Segundo Nogueira e Rendeiro (2008), para uma razão de equivalência crescente de 0,15 a 0,30, a conversão do carbono em gás é acelerada. Para valores menores que 0,15 a quantidade de oxigênio é insuficiente para um processo de gasificação e ocorre praticamente pirólise, conseqüentemente o carbono não é convertido em gases. Já para razões de equivalência maiores que 0,30 o processo começa a entrar na fase de transição de gasificação para combustão ( $\Phi = 0,5$ ) e há um aumento da taxa de consumo de carbono e da temperatura e redução da formação de gases combustíveis. Os resultados apontaram a teoria da gasificação. Na zona de combustão (oxidação), o ar é necessário para promover a combustão do combustível. Mas, na zona de gasificação, o ar é desfavorável para reações de gasificação (redução) (HTUT; KHINE; WIN, 2015).

Como resultado da etapa de simulação foram encontrados valores para a eficiência a frio e a quente do gaseificador, considerando a gasificação a  $800^\circ C$ , com razão de equivalência de 0,25 e teor de umidade da biomassa de 9,87 %.

De acordo com Nogueira e Lora (2003), para aplicações térmicas, nas quais o gás é queimado diretamente, é mais prudente considerar a eficiência a quente, pois se aproveita a energia térmica dos gases. Para aplicações de potência, que requer o uso de motores de combustão interna e turbinas a gás, e o resfriamento do gás durante o acondicionamento (remoção de partículas e alcatrão), é mais conveniente destacar a eficiência a frio. Encontrou-

se  $E_q$  (Eficiência a quente) = 23,00 % e  $E_f$  (Eficiência a frio) = 50,43 %. Como a eficiência a frio apresentou o maior valor, constata-se o favorecimento das aplicações de potência para o gás.

Calculou-se também a eficiência de conversão de massa ( $E_m = 50,76$  %), que indica a eficiência de conversão da biomassa em gás. A Figura 19 mostra a relação entre a eficiência de conversão de massa e o teor de umidade da biomassa.



**Figura 19** – Relação entre a umidade da casca de coco e a eficiência de conversão de massa.

Percebe-se neste gráfico que a eficiência decresce com o aumento da umidade na casca de coco. Isso ocorre devido ao gasto de energia durante a vaporização da água, o que posteriormente diminui a temperatura do gás com a consequente redução das velocidades de reação e eficiência (Aye *et al* 2003).

De acordo com a etapa de modelagem e simulação da gaseificação da biomassa do chip da casca de coco verificou-se que o modelo se apresentou satisfatório na previsão das características do gás. Em relação às alterações de umidade da biomassa, temperatura de gaseificação e raio de equivalência, a composição e o poder calorífico do gás correspondem ao previsto para um gás energético obtido a partir da biomassa. Aplicações a frio do gás são favorecidas pelo maior valor da eficiência a frio.



## 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 6.1. CONCLUSÕES

Com a realização deste trabalho foi possível conhecer a relevância, em termos quantitativo e qualitativo, das cascas de coco como resíduo industrial e a importância do seu aproveitamento como alternativa para a redução dos impactos ambientais associados à queima e descarte impróprios.

Através da etapa de caracterização desta biomassa, visando seu aproveitamento energético via gaseificação, constatou-se que o elevado teor de cinzas (13,24 %), o baixo poder calorífico inferior (13,90 MJ/kg) e o alto teor de oxigênio (50,61 %) representam obstáculos à esta finalidade devido a possíveis problemas de incrustação, entupimentos e baixo valor energético.

No entanto, a modelagem de equilíbrio e simulação do processo de gaseificação nas condições de umidade da biomassa de 9,87 %, razão de equivalência de 0,25 e temperatura de 800 °C, evidenciaram que o gás a ser obtido apresenta composição e poder calorífico inferior próximos ao estabelecido pela literatura para um gás de biomassa (34,84 % de N<sub>2</sub>, 23,97 % de H<sub>2</sub>, 28,82 % de CO, 11,75 % de CO<sub>2</sub>, 0,63 % de CH<sub>4</sub> e PCI = 6,44 MJ/kg). O comportamento do gás em relação às alterações de umidade, temperatura e raio de equivalência também condizem com o esperado. O maior valor da eficiência a frio do gás implica na sua utilização em aplicações de potência.

Comparada com outras biomassas, a casca de coco apresenta menor valor energético, desta forma, um estudo acerca de outras aplicações para seu aproveitamento surge como uma alternativa a ser considerada visto que trata-se de um material abundante em seu descarte, de grande disponibilidade, rico em minerais e fibras, o que amplia sua gama de utilização em indústrias de polímeros, fertilizantes, rações etc.

## 6.2. SUGESTÕES

Como sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros, têm-se:

- Estudo do potencial de aplicação da biomassa da casca de coco para outros fins (polímeros, complemento alimentar, construção civil etc);
- Desenvolvimento do modelo matemático a partir do método de equilíbrio não estequiométrico para comparação qualitativa com a abordagem estequiométrica utilizada neste trabalho;
- Aprimoramento do modelo para predição de um maior número de componentes incluindo alcatrão, particulados, compostos sulfurosos e nitrosos;
- Planejamento de condições experimentais e estimativa de parâmetros para ajuste e validação do modelo desenvolvido seguido da otimização das condições operacionais;
- Realização de testes em escala piloto.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2004). **NBR 10004: Resíduos Sólidos: Caracterização**. Rio de Janeiro, 2004.

AÇMA, H. H. Combustion characteristics of different biomass materials. **Energy Conversion e Management**. Istanbul: pergamon, v. 44, p. 155-162, 2003.

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**, Volume 53, Janeiro 2015, Páginas 1333-1347

ALMEIDA, M.B.B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico**. **Dissertação** (mestrado em ciências e tecnologia de processos químicos e bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ALMEIDA, C.D.M.A. **Aproveitamento energético da biomassa eucalyptus a partir da gaseificação para utilização na geração de energia**. Trabalho de conclusão de curso em química tecnológica. Universidade de Brasília. Brasília, 2014.

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** 44 (2003) 2763–2777

ANDRADE, A.M.; PASSOS, P.R.A.; MARQUES, L.G.C.; OLIVEIRA L.B.; VIDAURRE, G.B.; ROCHA, J.D.S. Pirólise de resíduos do coco-da-baía (*Cocos nucifera* Linn) e análise do carvão vegetal. **R. Árvore**, v.28, 707-714, 2004.

ANDRADE, R.V. **Gaseificação de Biomassa: Uma Análise Teórica e Experimental**. Tese (Doutorado em engenharia mecânica). Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, 2007.

ANEEL – AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Panorama do potencial de biomassa no Brasil. 2002.** Disponível em: [http://www.aneel.gov.br/biblioteca/downloads/livros/panorama\\_biomassa.pdf](http://www.aneel.gov.br/biblioteca/downloads/livros/panorama_biomassa.pdf) Acesso em 25 jul 2017.

ASTM D5832-98(2014), **Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

ASTM D2015-00, **Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter** (Withdrawn 2000), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000.

ASTM E1757-01(2015), **Standard Practice for Preparation of Biomass for Compositional Analysis**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ASTM E1756-08(2015), **Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ASTM E1755-01(2015), **Standard Test Method for Ash in Biomass**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL. ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. **Biomassa**. 2002. Disponível em: <[http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/livro\\_atlas.pdf](http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/livro_atlas.pdf)> Acesso em 02 abr 2016.

AYE, L., JAYAH, T.H., FULLER, R.J., STEWART, D.F. Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying. **Biomass and Bioenergy**, Volume 55, October 2003 pages 459-469.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL 2016- Ano base 2015. **Ministério de Minas e Energia (MME)**. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/default.aspx?anoColeta=2016>>. Acesso 05 abr 2017.

BALAT, M. **Gasification of Biomass to Produce Gaseous Products**. University Mahallesi, Trabzon, Turkey, 2009.

BARRIO, M., FOSSUM, M., HUSTAD, J.E. **A small-scale stratified downdraft gasifier coupled to a gas engine for combined heat and power production**. Norwegian University of Science and Technology, Department of Thermal Energy and Hydropower, 2000.

BARUAH, D., BARUAH, D.C. Modeling of biomass gasification: A review renewable and sustainable. **Energy Reviews**, Volume 39, November 2014, Pages 806-815

BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory**. Elsevier, The Boulevard. Kidlington, Oxford, 2010.

BAXTER, L. Biomass-coal co- combustion: opportunity for affordable renewable energy. **Fuel**, Volume 84, Issue 10, July 2005, Pages 1295-1302

BELGIORNO, V., DE FEO, G., DELLA ROCCA, C., NAPOLI, R.M.A. Energy from gasification of solid wastes. **Waste Management**, Volume 23, Issue 1, 2003, Pages 1-15

BENINI, K.C.C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: hips/fibra da casca do coco verde e bagaço da cana de açúcar**. Dissertação de mestrado (Mestrado em Engenharia Mecânica). Faculdade de engenharia de Guaratinguetá. Universidade Estadual Paulista

BERGER, R. **Gasification of biomass to generate renewable hydrogen – conventional and new approaches**, Sino-German workshop on energy utilization of biomass, Beijing, 2003.

BRUNO, J.C., PUIG-ARNAVAT, M., CORONAS, A. Review and analysis of biomass gasification models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 14 (2010) 2841–2851

BUENO, J. **A Matriz Energética Brasileira: Situação Atual e Perspectivas (2013)**. Disponível em: <<http://www.riocapitaldaenergia.rj.gov.br/Publico/MostrarArquivo.aspx?C=gH1eLtuxzlw%3d>>. Acesso 25 mar 2016.

CALLADO, N.H., JUNIOR, D.R.P. **Gerenciamento de uma indústria de processamento de coco – estudo de caso**. São Paulo, 1999.

CARRIQUIRY, M.A; DU, ; TIMILSINA, G.R. Second generation biofuels: Economics and policies, **Energy Policy**, 39 (2011) 4222-4234

CENBIO – (CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA). **Comparação entre tecnologias de gaseificação de biomassa existentes no brasil e no exterior e formação de recursos humanos na região norte: estado da arte da gaseificação**. São Paulo, 2002.

CIFERNO, J.P., MARANO, J.J. **Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production**. U.S. Department of Energy, 2002

CORTEZ, L. A. B. Uso de Resíduos Agrícolas para Fins Energéticos: o Caso da Palha de Cana-de-Açúcar. **Revista Brasileira de Energia**, Rio de Janeiro, v. VI, nº.1, p. 66-81, 1º semestre, 1999.

CORTEZ, L. A., SILVA, E. E., OLIVARES, E. **Biomassa para energia**. UNICAMP, Campinas, 2008.

COUTINHO Jr., J. C. M., OLIVEIRA, N. M. G. A. **Contribuição para a destinação final dos resíduos de coco: geração de energia a base da casca**. Pernambuco, 2010.

DEJTRAKULWONG, C., PATUMSAWAD,S. Modelling and Simulation Study of Biomass Downdraft Gasifier. **4th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE 2011): A Paradigm Shift to Low Carbon Society 27-29 February 2012, Bangkok, Thailand**

DEMIRBAS, A., Combustion Progress in **Energy and Combustion Science**, Volume 30, Issue 2, 2004, Pages 219-230

ECHEGARAY, M; RODRÍGUEZ, R; CASTRO, M.R. Equilibrium model of the gasification processo agro-industrial wastes for energy production. **International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)** Volume 3, Issue 3, 2014.

F-CHART SOFTWARE. **Engineering Equation Solver for Microsoft Windows Operating Systems**. S.A. Klein, 2003.

FERRARI, L.X.A. **Cultivando orquídeas e idéias**. Disponível em: <<http://viverorquideaseideias.blogspot.com.br/2015/02/tipos-de-substrato-usando-criatividade.html>> Acesso em: 28 Abr 2017.

FERREIRA, J.M.S.; MICHEREFF FILHO, M.; LINS, P.M.P. Monitoramento fitossanitário da plantação de coqueiro. In: FERREIRA, J.M.S; MICHEREFF FILHO, M. (eds.). **Produção integrada de coco: práticas fitossanitárias**. Aracaju: Embrapa-CPATC, 2002. p.11-36.

FERNANDES, D. M. **Estudo de estabilidade térmica de blendas de poli-álcoolvinílico) /lignina modificada**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

FIESP – FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE SÃO PAULO. **Gestão de resíduos sólidos sob a perspectiva empresarial**. São Paulo, 2011.

FIGUEIRA, C.E. **Gaseificação de microalgas: estudo termogravimétrico e modelagem matemática do processo em reator solar**. Tese (doutorado em engenharia química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

FIGUEIREDO, J.L., ALVES, S.S. Wood pyrolysis in encyclopedia of environmental control technology. Houston: Gulf, v.1, **Thermal Treatment of Hazardous Wastes**, 1989, p. 282-286

FIGUEIREDO, R.A. **Caracterização dos Produtos da Pirólise da Casca de Castanha de Caju: Influência da Taxa de Aquecimento e da Temperatura**. Tese (doutorado em engenharia mecânica). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2011.

FIGUEIREDO, A.L. **Pirólise termoquímica de pós da fibra de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bio-óleo**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

FONTENELE, R.E.S. **Cultura do coco no brasil: caracterização do mercado atual e perspectivas futuras**. Universidade de Fortaleza, Ceará, 2005.

GARCÍA,R., PIZARRO, C., LAVÍN, A.G., BUENO, J.L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Technology*, volume 13, Janeiro 2012, Páginas 249 – 258.

GODINHO, M. **Gaseificação e combustão combinadas de resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista**. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

GONZÁLEZ, F.O.C. **Avaliação de desempenho de um sistema integrado motor ciclo otto/gaseificador co-corrente utilizando modelagem matemática**. Dissertação (mestrado em engenharia mecânica). Universidade Federal de Itajubá. Minas Gerais, 2010.

HAMELINCK, C.N., FAAIJ, A.P.C., DEN UIL, H., BOERRIGTER, H. *Energy* **29** (2004) 1743-1771.

HOFFMAN, B. S. **O ciclo Combinado com Gaseificação Integrada e a Captura de CO<sub>2</sub>: Uma Solução para mitigar as emissões de CO<sub>2</sub> em Termelétricas a carvão em larga escala no curto prazo**. Dissertação (mestrado em Planejamento Energético) PPGPE, UFRJ, Rio de Janeiro: 2010.

HOQUE, M.M., BATTACHARYA, S.C. Fuel characteristics of gasified coconut shell in a fluidized and a spouted bed reactor. *Energy* **26** (2001) 101–110

HTUT,Y.M., KHINE,M.M., WIN, M.M. Using a Simple Modeling and Simulation Scheme for Complicated Gasification System. *International Journal of Scientific and Research Publications*, Volume 5, Issue 6, June 2015.

IPEA (Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada). **Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas**. Relatório de Pesquisa. Brasília, 2012.

ITAI, Y. **Simulação numérica da gaseificação de biomassa em leito fixo**. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica). Universidade Federal do Pará. Belém, 2011.

JENKINS, B. M. **Fuel properties for biomassa materials**. In: International symposium on application an management of energy in agriculture: the role biomass fuels, 1. 1990, New Delhi.

JONES, J.M., DARVELL, L.I., BRIDGEMAN, T.G., POURKASHANIAN, M., WILLIAMS, A. An investigation of the thermal and catalytic behavior of potassium in biomass combustion **Proceedings of the combustion institute**, volume 31, Janeiro 2007, páginas 1955 – 1963.

KANAUJIA, P.K; SHARMA, Y.K; GARG, M.O; TRIPATHI, D; SINGH, R., Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass, **J. Anal. Appl. Pyrol.** 105 (2014) 55-74.

KHAN, A.A., DE JONG, W., JANSSENS, P.J., SPLIETHOFF, H., Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies. **Fuel Process. Technol.** 90, 21–50, 2009.

KIRUBAKARAN, V., SIVARAMAKRISHNAN, V., NALINI, R., SEKAR, T., PREMALATHA, M., SUBRAMANIAN, P. A review on gasification of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Volume 13, Issue 1, January 2009, Pages 179-186

KLOCK, U., MUNIZ, G.I.B., HERNANDEZ, J.A., ANDRADE, A.S. **Química da Madeira**. Manual didático. 3º edição. Curitiba, 2005..

KUMARI, N.; ROUT,T.; PRADHAN, D.; SINGH, R.K. Exhaustive study of products obtained from coconut shell pyrolysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 4 (2016) 3696–3705

LEAO, R.M. **Tratamento superficial de fibra de coco e aplicação em materiais compósitos como reforço do polipropileno**. Dissertação de mestrado (mestrado em ciências mecânicas). Universidade de Brasília, 2012.

LEWANDOWSKI, I.; KICHERER, A. **Combustion quality of biomass: practical relevance and experiments to modify the biomass quality of Miscanthus x giganteus**. European Journal of Agronomy vol. 6 p. 163- 177, 1997.

LOPES, G.A., BRITO, J.O., MOURA, L.F. Uso energético de resíduos madeireiros na produção de cerâmicas no estado de São Paulo. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 26, n. 2, p. 679-686, abr.-jun., 2016

LORA, E.E.S., ANDRADE, R.V., ÁNGEL, J.D.M., LEITE, M.A.H., ROCHA, M.H., SALES, C.A.V.B., MENDONZA, M.A.G., CORAL, D.D.S.O. **Biocombustíveis**. Cap 6 – Gaseificação e pirólise para conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis.vol.1. Editora Interciência, 2012.

LUZ, F.C; **Avaliação técnico econômica de plantas de gaseificação do lixo urbano para geração distribuída de eletricidade**. Itajubá, 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Itajubá.

MAA, P.S., BAILIE, R.C. Influence of particle sizes and environmental conditions on high temperature pyrolysis of cellulose material. **combust sci technol** ,1973.

MACEDO, J.S. **Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbon ativado mesoporoso**. Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2005.

MANSARAY, K.G., GHALY, A.E. Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere. **Bioresource Technology**, volume 65, julho-agosto 1998, páginas 13 – 20.

MARCHEZETTI, A.L., KAVISKI, E., BRAGA, M.C.B. Aplicação do método AHP para a hierarquização das alternativas de tratamento de resíduos sólidos domiciliares. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 11, n. 2, p. 173-187, abr./jun. 2011.

McKENDRY, P. Energy production from biomass (part 3): Gasification Technologies. **Bioresource Technology** 83 (2002) 55–63

MELGAR, A., PÉREZ, J.F., LAGET, H., HORILLO, A. Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process. **Energy Conversion and Management** 48 (2007) 59–67

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resenha Energética Brasileira**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents>. Acesso 5 Abr 2017.

MOLINO, A., CHIANESE, S., MUSMARRA, D. Biomass gasification technology: The state of the art overview. **Journal of Energy Chemistry**, Volume 25, Issue 1, Janeiro 2015, Páginas 10-25

MONTE, J. R., 2009, **Sacarificação da polpa celulósica do bagaço de cana-deaçúcar com celulases e xilanases de *Thermoascus aurantiacus***. Dissertação (mestrado em biotecnologia industrial), Universidade de São Paulo, Lorena, SP, Brasil.

NNFCC. **Review of technology for the gasification of biomass and wastes** (Final report). Disponível em: <http://wiki.gekgasifier.com/f/Review+of+Biomass+Gasification+Technologies.NNFCC.Ju n09.pdf> Acesso em 29 de ago. 2014.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, **Dendroenergia: Fundamentos e Aplicações**. 2ª edição, 2003.

NORDIN, A. On the chemistry of combustion and gasification of biomass fuels, peat and waste; environmental aspects. Department of Inorganic Chemistry. University of Ume. **Biomass and Energy**, v. 6, p. 339-347, 1994.

NUNES, M.U.C; SANTOS, J.R.D; SANTOS, T.C.D. Tecnologia para Biodegradação da Casca de Coco Seco e de Outros Resíduos do Coqueiro. **Circular Técnica 46**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2007.

PANDEY, S., BARAL, B., KARKI, S., UPRETI, A. **Prediction of Syngas Composition from Biomass Gasification using Thermodynamics Equilibrium Model**. Rentech Symposium Compendium, Volume 3, September 2013.

PEREIRA JR., V.P. **Alternativas para a co-geração de energia em uma indústria de chapas de fibra de madeira**. 2001. 100 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura)-Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2001.

PEREIRA, E.G., OLIVEIRA, J.L., SILVA, J.N., FILHO, D.O., CARVALHO, D.R. Characterization and mapping of waste from coffee and eucalyptus production in Brazil for thermochemical conversion of energy via gasification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 21 (2013) 52–58

PERRY, R.H. **Perry's Chemical Engineers Handbook**. 7ed. 1997.

PRIETO, M.G; SÁNCHEZ, F.A; PEREDA, S. Thermodynamic model for biomass processing in pressure intensified Technologies. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 96, p. 53-67, 2015.



PRINS, M.J., PTASINSKI, K.J., JANSSEN, F.J.J.G. From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency. **Energy** 32 (2007) 1248–1259

RAJVANSHI, A.K. **Alternative Energy in Agriculture**, Chapter (No. 4), Vol. II, Ed. D. Yogi Goswami, CRC Press, 1986, pgs. 83-102.)

REED, T.B., DAS, A. **Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems**. The Biomass Energy Foundation Press, 1988.

RENDEIRO, G. NOGUEIRA, M. **Combustão e Gaseificação da Biomassa Sólida: Soluções Energéticas para a Amazônia**. 1ª edição. Ministério de Minas e Energia, Brasília, 2008.

RESENDE, F.L.P. **Comparação entre as técnicas de análise termogravimétrica e leito fluidizado para pirólise de biomassa**. Dissertação (mestrado em engenharia mecânica). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2003.

RODRIGUES, R. **Modelagem e simulação de um gaseificador em leito fixo para o tratamento térmico de resíduos sólidos das indústrias calçadistas**. Dissertação (mestrado em engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008).

RODRIGUES, R., MARCILIO, N.R., TRIERWEILER, J.O., GODINHO, M. Análise da eficiência termodinâmica da gaseificação de diferentes biomassas. In: **IX Oktoberforum** - Seminário do programa de pós graduação em engenharia química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

RODRIGUEZ, C.J.C. **Análise técnica – econômica de um gaseificador de biomassa de 100 kg/h para acionamento de um motor de combustão interna**. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica). Universidade Estadual Paulista (UNESP), Guaratinguetá, 2007.

ROSA, M.F., BEZERRA, F.C., CORREIA, D., SANTOS, F.J.S., ABREU, F.A.P., FURTADO, A.A.L., BRÍGIDO, A.K.L., NORÕES, E.R.V. Utilização da casca do coco como substrato agrícola. **Documentos** 52. Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza: 2002.

SALES, C.A.V.B., ANDRADE, R.V., LORA, E.E.S. Geração de eletricidade a partir da gaseificação de biomassa. **Biomassa & Energia**, v. 2, n. 3, p. 195-204, 2005.

SÁNCHEZ, C.G. **Tecnologia de gaseificação de biomassa**. Campinas, São Paulo. Editora Átomo, 2010.

SANTOS, D., GULYURTLU, I., CABRITA, I. *Materiais e Energia: Conversão termoquímica de combustíveis*. In: **corrosão e proteção de materiais**, vol 29, no. 03. Lisboa, Portugal, 2010.

SANTOS, J.R.S. **Estudo da biomassa torrada de resíduos florestais de eucalipto e bagaço de cana-de-açúcar para fins energéticos**. Dissertação (mestrado em ciências). Universidade de São Paulo (USP), Piracicaba, 2012.

SCHURHAUS, P. **Produtos e propriedades energéticas da madeira. Produtos e propriedades energéticas da madeira**. Fundação municipal centro universitário da cidade de união da Vitória, Paraná, 2007.

SEKHAR,S.J., SINGH, V.C.J. Performance studies on a downdraft biomass gasifier with blends of coconut shell and rubber seed shell as feedstock. **Applied Thermal Engineering** (2015).

SHARMA, S., SHETH, P.N. Air–steam biomass gasification: Experiments, modeling and simulation. **Energy Conversion and Management**, Volume 110, 15 February 2016, Pages 307-318

SHUANG, S.S.C., ISENBERG,M., SIENGCHUM, T. Fast pyrolysis of coconut biomass – An FTIR study. **Fuel** 105 (2013) 559–565

SIMONE, M., BARONTINI, F., NICOLELLA,C., TOGNOTTI, L. Gasification of pelletized biomass in a pilot scale downdraft gasifier. **Bioresource Technology** 116 (2012) 403–412

SOUZA, J.P.B. **Análise térmica de polímero DGEBA (diglicidil Éter de Bisfenol A) e sua relação na resitência de juntas coladas**. Dissertação (mestrado em engenharia mecânica). Universidade Federal Fluminense. Rio de Janeiro 2012.

SOUZA, A.C., VIEIRA, P.J.C. **Estudo experimental da gaseificação do caroço do açaí**. Trabalho de conclusão de curso – bacharelado em engenharia de energia. Universidade de Brasília, DF, 2014.

STURION, J.A; PEREIRA, J. C. D; CHEMIM, M.S. **Qualidade da Madeira de Eucalyptus viminalis Para Fins Energéticos Em Função Do Espaçamento e Idade de Corte**. Boletim de Pesquisa Florestal, Colombo, n. 16, p.55-59, dez. 1988

SULAIMAN, S.A.; ROSLAN, R.; INAYAT, M.; NAZ, M.Y. Effect of blending ratio and catalyst loading on co-gasification of wood chips and coconut waste. **Journal of the Energy Institute** xxx (2017) 1-7.

TSAMBA, A. J.; YANG, W.; BLASIAK, W. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. **Fuel Processing Technology**. v. 87, 2006.

TYAGI, S.K., SANSANIWAL, S.K., PAL, K., ROSEN, M.A. Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 72 (2017) 363–384

VALE, A.T.; BARROSO, R.A.; QUIRINO, W.F. Caracterização da biomassa e do carvão vegetal do coco-da-baía (cocos nucifera L.) para uso energético. **Biomassa & Energia**, v.1, n.4, p. 365-370, 2004.

VALE, A.C. **Estudo laboratorial da viabilidade do uso de fibras de coco em misturas asfálticas do tipo SMA**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

VIEIRA, A.C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas**. Dissertação (mestrado em energia na agricultura). Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Paraná, 2012.

ZAINAL, Z.A; ALI, R. LEAN, C.H; SEETHARAMU, K.N. Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for diferente biomass materials. **Energy Conversion & Management**. v.42, 2001.

WIDYAWATI, M., CHURCH, T.L., FLORIN, N.H., HARRIS, A.T. Hydrogen synthesis from biomass pyrolysis with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide. **International Journal of Hydrogen Energy**, Volume 36, Issue 8, April 2011, Pages 4800-4813

WILLIAMS, A., JONES, J.M., MA, L., POURKASHANIAN, M. Pollutants from the combustion of solid biomass fuels Progress in Energy and Combustion. **Science**, Volume 38, Issue 2, April 2012, Pages 113-137

YANG, B.Y., RYU, C., KHOR, A., YATES, A.E., SHARIFI, V.N., SWITENBANK, J. Effect of fuel properties on biomass combustion. Part II. Modelling approach identification of the controlling factors. **Fuel**, Volume 84, Issue 16, November 2005, Pages 2116-2130

YAMAN, S., M. SAHAN, H. HAYKIRI-AÇMA, K. SESEN, S. KÜÇÜKBAYRAK. Production of Fuel Briquettes from Olive Refuse and Paper Mill Waste. **Fuel Processing Technology**, 68, 23–31, 2000.

## APÊNDICE A – Código fonte do programa feito no software EES.

"Simulação da Gaseificação de Biomassa da casca de coco"

"Dados de entrada"

"Massa molecular da biomassa"

MMbio = 27,37 [g/mol]

"Análise elementar da biomassa em porcentagem % %:"

C = 44,03: H = 4,85: N = 0,51: O = 50,61

"Cálculo da fórmula química da biomassa"

Cof\_c = 1

Cof\_h = 1,32

Cof\_o = 0,87

Cof\_n = 0,009

"Número de moles de ar"

BESTEQ = Cof\_c + ((Cof\_h)/4) - ((Cof\_o)/2)

BETA = REQ\* BESTEQ

REQ = 0,25

"Massas moleculares"

MolecO = 16 [g/mol]

MolecH = 1,01 [g/mol]

MolecN = 14 [g/mol]

MolecS = 32 [g/mol]

MolecH2 = 2,02 [g/mol]

MolecCO = 28 [g/mol]

MolecCO2 = 44 [g/mol]

MolecCH4 = 16 [g/mol]

MolecN2 = 28 [g/mol]

MolecAr = 28,85 [g/mol]

MolecH2O = 18 [g/mol]

"A quantidade molar de água contida em um mol de biomassa"

U = 0,0987 " fração de umidade "

w = (U\*MMbio)/(MolecH2O\*(1-U))

"Balanço de massa para o carbono"

Cof\_c = a\_1+a\_2+a\_5

"Balanço de massa para o hidrogênio"

Cof\_h + 2\*w = 2\*a\_3 + 2\*a\_4 + 4\*a\_5

#### "Balanço de massa para o oxigênio"

$$\text{Cof}_o + w + 2*\text{BETA} = 2*a_1 + a_2 + a_4$$

#### "Balanço de massa do nitrogênio"

$$\text{Cof}_n + 7,52*\text{BETA} = 2*a_6$$

#### "k\_1 e k\_2 são as constantes de equilíbrio calculadas em função da temperatura de gaseificação"

$$k_1 = 0,045$$

$$k_2 = 1,108$$

$$k_1 = a_5/a_3^2$$

$$k_2 = (a_1*a_3)/(a_2*a_4)$$

#### "Entalpias de formação a 298K"

$$\text{DH}_{f\text{CO}} = -110,541 \quad [\text{kJ/mol}]$$

$$\text{DH}_{f\text{CO}_2} = -393,546 \quad [\text{kJ/mol}]$$

$$\text{DH}_{f\text{H}_2\text{O}} = -241,845 \quad [\text{kJ/mol}]$$

$$\text{DH}_{f\text{CH}_4} = -74,831 \quad [\text{kJ/mol}]$$

$$\text{DH}_{f\text{H}_2} = 0 \quad [\text{kJ/mol}]$$

$$\text{DH}_{f\text{N}_2} = 0 \quad [\text{kJ/mol}]$$

#### "Cálculos para base seca"

$$\text{ntotalseco} = a_1 + a_2 + a_3 + a_5 + a_6 \text{ "número total de mols"}$$

$$\text{vol}_{\text{H}_2\text{seco}} = (a_3/\text{ntotalseco}) * 100$$

$$\text{vol}_{\text{COseco}} = (a_2/\text{ntotalseco}) * 100$$

$$\text{vol}_{\text{CO}_2\text{seco}} = (a_1/\text{ntotalseco}) * 100$$

$$\text{vol}_{\text{CH}_4\text{seco}} = (a_5/\text{ntotalseco}) * 100$$

$$\text{vol}_{\text{N}_2\text{seco}} = (a_6/\text{ntotalseco}) * 100$$

#### "Fracões molares composição seca"

$$s\text{Xi}_{\text{H}_2} = a_3/\text{ntotalseco}$$

$$s\text{Xi}_{\text{CO}} = a_2/\text{ntotalseco}$$

$$s\text{Xi}_{\text{CO}_2} = a_1/\text{ntotalseco}$$

$$s\text{Xi}_{\text{CH}_4} = a_5/\text{ntotalseco}$$

$$s\text{Xi}_{\text{N}_2} = a_6/\text{ntotalseco}$$

#### "Massa do gás seco"

$$m_{\text{gass}} = a_1*\text{MolecCO}_2 + a_2*\text{MolecCO} + a_3*\text{MolecH}_2 + a_5*\text{MolecCH}_4 + a_6*\text{MolecN}_2$$

"g/mol"

#### "Entalpia do gás seco"

$$h_{\text{gass}} = (s\text{Xi}_{\text{CO}_2}*\text{DH}_{f\text{CO}_2} + s\text{Xi}_{\text{CO}}*\text{DH}_{f\text{CO}} + s\text{Xi}_{\text{H}_2}*\text{DH}_{f\text{H}_2} + s\text{Xi}_{\text{CH}_4}*\text{DH}_{f\text{CH}_4} + s\text{Xi}_{\text{N}_2}*\text{DH}_{f\text{N}_2}) \quad \text{"kJ/mol"}$$

#### "Massa do ar"

$$m_{\text{ar}} = 4,76*\text{BETA}*\text{MolecAr}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = w*\text{MolecH}_2\text{O}$$

$$m_{\text{biou}} = \text{MMbio}*m_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$m_{\text{R}} = m_{\text{biou}} + m_{\text{ar}}$$

#### "Eficiência gás frio"

$$\text{PCIGas} = 0,126*\text{vol}_{\text{COseco}} + 0,358*\text{vol}_{\text{CH}_4\text{seco}} + 0,108*\text{vol}_{\text{H}_2\text{seco}}$$

$$V_g = n_{total} \cdot sec \cdot 22,4$$
$$FM_b = 50$$
$$E_f = ((PCI_{gas} \cdot V_g) / (PCI_b \cdot FM_b))$$

$$[Nm^3/h]$$
$$[kg/h]$$

"Vazão de gás"  
"Fluxo mássico de biomassa"

"Eficiência gás quente"

$$\Delta H_{gas} = n_{total} \cdot sec \cdot h_{gass}$$
$$E_q = (PCI_{gas} \cdot V_g + \Delta H_{gas}) / (PCI_b \cdot FM_b)$$

$$PCI_b = 13,90 [MJ/kg]$$

"Eficiência conversão de massa"

$$E_m = (m_{gass}) / (m_R)$$

## APÊNDICE B – Tela ilustrativa da plataforma computacional EES.

