



V CONEPETRO

V Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis

INFLUÊNCIA DO VAPOR D'ÁGUA NA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA: ANÁLISE PARAMÉTRICA UTILIZANDO O MODELO TERMODINÂMICO

Aléxia Antônia da Cruz Santos ¹; Saulo Assis Silva ²; Daniel Pereira da Silva ³;
Denise Santos Ruzene ⁴; Isabelly Pereira da Silva ⁵

¹ Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal de Sergipe – alexiacruz@academico.ufs.br;

² Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Sergipe – sauloassis4123@gmail.com;

³ Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Sergipe – silvadp@hotmail.com;

⁴ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe – ruzeneds@hotmail.com;

⁵ Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Sergipe – isabellypereira@outlook.com.

Resumo: Um fator crucial para promover o desenvolvimento sustentável é a adoção de fontes de energia renováveis. Nesse sentido, a gaseificação emerge como uma alternativa promissora à utilização de combustíveis fósseis. Assim, este processo se trata da conversão termoquímica da biomassa em um ambiente com baixo teor de oxigênio, visando a produção de energia por meio da obtenção de gases de síntese. Uma das características operacionais fundamentais desse processo é a escolha do agente oxidante, que pode ser o ar ou o vapor d'água. Esta escolha é relevante, pois influencia diretamente no que diz respeito às características da conversão termoquímica do material tratado. Portanto, este estudo se propõe a investigar o papel do vapor d'água como agente oxidante na gaseificação, para isso foram realizadas simulações numéricas baseadas no modelo de equilíbrio termodinâmico, utilizando o software Gasific. Isso possibilitou análise da influência da razão vapor/biomassa (SBR) no processo de gaseificação, com foco nos aspectos relacionados ao poder calorífico do gás e à eficiência energética. Para isso, foram selecionadas as biomassas de serragem de pinheiro e casca de arroz. Os principais resultados indicam que o poder calorífico e a eficiência do gás a frio diminuem à medida que a SBR aumenta. Além disso este estudo destacou que a modelagem termodinâmica desempenha um papel fundamental na compreensão e previsão do comportamento do processo de gaseificação.

Palavras-chave: Gaseificação; Vapor d'água como agente oxidante; Modelo do equilíbrio termodinâmico.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de tecnologias voltadas para a sustentabilidade tem ganhado cada vez mais destaque, e a energia renovável desempenha um papel fundamental nesse avanço. Nesse contexto, a biomassa, definida como um material vegetal ou animal que armazena energia, destaca-se como uma fonte de energia renovável com diversas vantagens. A biomassa se apresenta em várias formas, tais como resíduos urbanos e agroindustriais, e pode ser convertida em energia através de técnicas termoquímicas. Entre essas técnicas, a gaseificação tem se destacado como uma alternativa viável em comparação com o uso de combustíveis fósseis. Esse processo envolve a conversão termoquímica da biomassa em um ambiente com baixo teor de oxigênio, resultando na produção de gases combustíveis, conhecidos como gás de síntese ou syngas (Minkova *et al.*, 2001)

Silveira (2022) destaca o gás de síntese como uma mistura composta principalmente por hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), vapor d'água, entre outros gases e hidrocarbonetos leves em menor proporção. Esta mistura possui um poder calorífico significativo para a geração de energia e/ou potencial químico para a síntese de combustíveis. Portanto, a gaseificação torna-se atrativa devido à produção desse tipo de gás, que pode ser utilizado em sistemas de combustão e motores de combustão interna.



V CONEPETRO

V Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis

O processo de gaseificação envolve diversas etapas denominadas: secagem, em que ocorre a evaporação da umidade; pirólise, na qual a matéria volátil da matéria-prima é liberada; combustão, em que os constituintes do combustível oxidam e desencadeiam reações exotérmicas; e por fim, a redução, onde reações endotérmicas são envolvidas (Bernardo *et al.*, 2021). Lazarinos (2007) destaca alguns fatores que influenciam o desempenho da gaseificação, como a razão de equivalência, temperatura, vazão de aquecimento, tipo de agente de gaseificação, pressão, tempo de residência, propriedades da alimentação e o uso de catalisadores.

Em relação aos agentes gaseificantes, segundo Florentino (2021), o ar destaca-se pela sua disponibilidade e baixo custo, porém, apresenta desvantagens como a elevada concentração de N_2 e o baixo poder calorífico. Já o oxigênio, embora gere um gás com elevado poder calorífico e reduzido teor de alcatrão, enfrenta desafios como o alto custo e a necessidade de uma planta de separação. Por fim, o vapor é reconhecido pelo seu gás com elevado poder calorífico e concentração de H_2 , mas requer uma fonte de aquecimento externa e tem custos mais elevados, além de gerar um gás com alto teor de alcatrão (Florentino, 2021). Em consonância, Pacioni (2017) destaca que utilizar o vapor d'água como agente oxidante é uma alternativa considerada devido ao alto poder calorífico dos gases produzidos (H_2 e CO), pela velocidade da reação e pelo maior rendimento estequiométrico de H_2 .

Quanto à modelagem computacional do processo de gaseificação, Silva *et al.* (2019) enfatizam sua importância, juntamente com a validação de resultados experimentais, como ferramenta para o desenvolvimento dessa tecnologia. Dentre os diversos modelos matemáticos utilizados para descrever a gaseificação, destacam-se o equilíbrio termodinâmico, o cinético, a fluidodinâmica computacional (CFD), as redes neurais artificiais (ANN) e os modelos de simulação de processos (Silva *et al.*, 2019). Notavelmente, o modelo de equilíbrio termodinâmico estequiométrico é amplamente utilizado devido à sua simplicidade e ajuste alcançável em relação a modificações baseadas em dados experimentais. Estudos revelam que os modelos modificados de equilíbrio termodinâmico tendem a apresentar resultados mais próximos aos dados empíricos, especialmente em relação à composição do gás.

À vista disso, o presente estudo fornece uma base para a otimização do processo de gaseificação da biomassa no que diz respeito a utilização do vapor d'água como agente oxidante, a partir da observação e análise de parâmetros importantes desse processo, tais como a influência da razão vapor/biomassa (SBR – *steam to biomass ratio*) com foco nos aspectos relacionados ao poder calorífico do gás e à eficiência energética, em um cenário propício ao uso de fontes renováveis.

2. METODOLOGIA

O estudo da influência do vapor d'água na gaseificação de biomassas foi conduzido utilizando o software Gasific, escolhido por sua capacidade de modelar o equilíbrio termodinâmico e determinar as características do processo de gaseificação. Inicialmente, foram selecionadas duas biomassas para as simulações propostas: Serragem de Pinheiro (Herguido *et al.*, 1992); e Casca de arroz (Zaman *et al.*, 2020), sendo esta última escolhida pelo seu destaque em estudos anteriores, como no de Silva *et al.* (2017) que quantificou e caracterizou resíduos agrícolas sergipanos, apontando a casca de arroz como significativa para a gaseificação em zonas rurais de Sergipe.

Em seguida, os dados de composição das biomassas (Tabela 1) que são necessários para desenvolvimento dos cálculos foram introduzidos no programa, bem como dados sobre o vapor d'água, o agente oxidante da gaseificação, com o objetivo de analisar os parâmetros de desempenho do processo de gaseificação calculados pelo software. Com base nos resultados, discutiu-se sendo fundamental para compreendermos melhor o processo de gaseificação de biomassas e sua relação com o vapor d'água. As etapas serão detalhadas melhor nos tópicos seguintes.



Tabela 1: Análise elementar da casca de arroz e serragem de pinheiro

Parâmetro	Casca de arroz	Serragem de pinheiro
Carbono - C (%)	38,43	42,5
Hidrogênio - H (%)	2,97	6,3
Nitrogênio - N (%)	0,49	0,2
Enxofre - S (%)	0,07	-
Oxigênio - O (%)	36,36	45,43
Cinzas - Ash (%)	21,68	0
Teor de umidade da biomassa - MC _{wb} (%)	7,6	8,5
Poder Calorífico Superior – HHV (MJ/Nm ³)	12,7	18,4
Referência	(Zaman <i>et al.</i> , 2020)	(Herguido <i>et al.</i> , 1992)

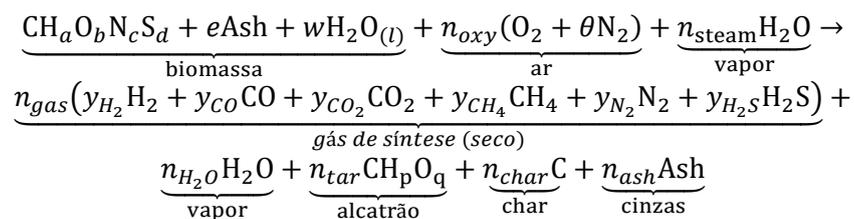
Fonte: (Herguido *et al.*, 1992; Zaman *et al.*, 2020)

2.1. Modelo de equilíbrio termodinâmico

A modelagem e simulação do processo de gaseificação são úteis para otimizar e prever o comportamento do sistema, nesse sentido, a modelagem do equilíbrio termodinâmico se fundamenta na premissa de que as reações de gaseificação dentro do gaseificador atingem um estado de equilíbrio. No entanto, é importante ressaltar que o equilíbrio termodinâmico é um conceito idealizado e, na prática, nunca é totalmente alcançado, assim, ao utilizar esse modelo é fornecida uma estimativa da máxima eficiência possível para uma determinada matéria-prima em um sistema ideal (Silva *et al.*, 2019).

Esse modelo é independente da geometria do gaseificador e simplifica o processo de gaseificação, representando-o como uma reação única, isso faz com que o mesmo seja útil para prever a composição do gás de saída e estimar a tendência da saída do gaseificador diante de variações nos parâmetros do processo. Assim, ao fornecer uma visão geral do comportamento esperado do sistema, tal modelagem facilita a análise preliminar do desempenho do gaseificador (Eri *et al.*, 2017).

Ainda segundo Silva *et al.* (2019), as características deste modelo incluem a resolução de um conjunto de equações de conservação da massa e energia e de equilíbrio de reações, quando se trata do método estequiométrico. A reação global considerada neste método é:



Nesse contexto, a abordagem estequiométrica traz como vantagem a sua simplicidade em relação aos outros modelos, tornando-a uma ferramenta essencial para a compreensão do fenômeno da gaseificação através de estudos paramétricos, sendo útil para conduzir análises preliminares, nesse sentido, suas modificações estão relacionadas ao uso de estratégias para influenciar o equilíbrio das reações, como a aplicação de fatores de multiplicação às constantes de equilíbrio.

Com isso, a terceira etapa do presente estudo ocorreu com a execução das simulações com o software Gasific, o qual foi escolhido por empregar a modelagem do equilíbrio termodinâmico para determinar as características do processo de gaseificação. Dessa forma, foram fornecidas ao software as informações de entrada necessárias das biomassas selecionadas, bem como os dados de vapor d'água, agente oxidante da gaseificação, buscando-se analisar os parâmetros de poder caloríficos do gás e eficiência energética.



2.2. Simulações

Para melhor entendimento das características analisadas neste trabalho, cabe-se ressaltar que Silveira (2022) traz a razão de equivalência (ER) como um parâmetro importante para o processo de gaseificação, uma vez que retrata a razão entre o teor/biomassa necessário para a gaseificação e o ar/biomassa estequiométrico necessário para a combustão. Assim, com valores entre 0 e 1, tal parâmetro é mostrado na Equação 1. Dessa forma, a faixa de valor descrita como ideal para o processo de gaseificação, foi apontada como estando entre 0,2 e 0,3, visto que valores de ER menores que 0,2 representam gaseificação incompleta e maiores de 0,5 indicam que o processo está próximo da combustão.

$$ER = \frac{\frac{\text{massa do oxigênio (ar)}}{\text{massa da biomassa seca}}}{\frac{\text{valor estequiométrico do oxigênio (ar)}}{\text{valor estequiométrico da biomassa}}} \quad (1)$$

Silveira (2022) indica a razão vapor/biomassa (SBR), razão entre a vazão de vapor fornecido e a vazão de biomassa alimentada, como elemento chave para a aplicação na gaseificação, tendo em vista que influencia nas concentrações de H_2 e CO_2 , e consequentemente no poder calorífico da reação, tendo com seu valor variando até 1. Ademais, foi empregado o suprimento de ar em condições ambientes para o processo. Tendo sido consideradas ambos os tipos de biomassa como de base seca.

$$SBR = \frac{\text{Vazão mássica de vapor}}{\text{Vazão mássica de biomassa em base seca}} \quad (2)$$

Para avaliar o comportamento da composição do gás de síntese para casca do arroz e serragem de pinheiro, a Tabela 2 apresenta os parâmetros empregados nas simulações em relação a utilização do vapor d'água como agente gaseificante.

Tabela 2: Entradas para simulação no Gasific para casca de arroz e serragem de pinheiro como biomassa

Parâmetro	Casca de arroz	Serragem de pinheiro
Razão vapor/biomassa – SBR	0 – 1,2	0 - 2
Teor de umidade da biomassa – MC	9,95	8,5
Razão de equivalência – ER	0,8	0,33
Alcatrão e carvão (Tar and Char)	Não considerados	Não considerados

Fonte: Elaboração própria.

2.3. Avaliação do desempenho

Nesse contexto, o software apresenta três métodos para descrição das constantes de equilíbrio, sendo eles: a equação de Van 't Hoff, a equação da energia livre de Gibbs e a expressão empírica de Arrhenius. Desses, foi aplicado o primeiro para obtenção dos seguintes fatores: Composição do syngas [%] e Poder calorífico inferior (LHV – *low heating value*) [MJ/Nm³]. À vista disso, foi possível efetuar uma análise e comparação em relação às biomassas selecionadas.

Segundo Silva *et al.* (2019), o poder calorífico de um combustível quantifica o calor liberado pela sua combustão completa, assim, ao considerar a gaseificação, é relevante utilizar o LHV, uma vez que esse valor leva em consideração a energia perdida devido à evaporação da água na reação de combustão. Com isso, uma das formas de se obter esse valor é através da Equação 3, considerando a contribuição de cada espécie química presente no combustível.



Nesse sentido, um outro parâmetro importante da gaseificação é relacionado a eficiência energética, dentro desta, a eficiência de gás frio (CGE - *cold gas efficiency*) pode ser obtida por meio da Equação 4. Esse fator representa a razão entre a energia química do gás produzido e a energia química da biomassa consumida e é preferencialmente escolhida para a aplicação no estudo da gaseificação em virtude do calor não ser o efeito alvo do processo de gaseificação (Silva *et al.*, 2019).

$$LHV_{syngas} = \sum_{j=1}^n x_j LHV_j \quad (3)$$

$$CGE = \frac{Q_{syngas} LHV_{syngas}}{\dot{m}_{biomassa} LHV_{biomassa}} \quad (4)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Casca de arroz

Em relação à casca de arroz, na Figura 1 é possível inferir que os componentes H₂ e CO₂ sofrem acréscimo à medida que o SBR aumenta. Além disso, é possível ver também que o CO sofre decréscimo com o aumento do SBR e que o CH₄ sofre uma variação muito pequena. Além disso, foi feita uma análise em relação ao comportamento dos parâmetros de eficiência. Na Figura 1 é possível ver que os parâmetros diminuem à medida que o SBR aumenta.

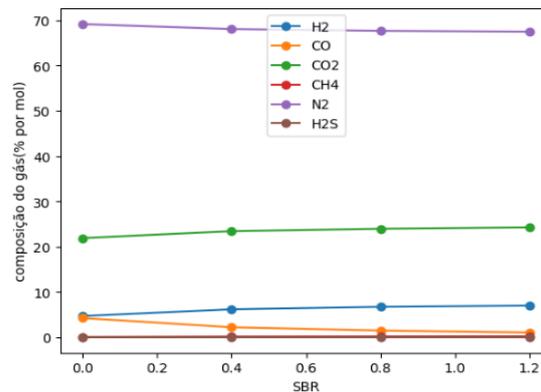


Figura 1: Composição syngas casca de arroz

Fonte: Elaboração própria.

Além disso, foi feita uma análise em relação ao comportamento dos parâmetros de eficiência: o poder calorífico inferior (LHV - *low heating value*) e a eficiência de gás frio (CGE - *cold gas efficiency*). Na Figura 2 é possível ver que tais parâmetros diminuem à medida que o SBR aumenta.

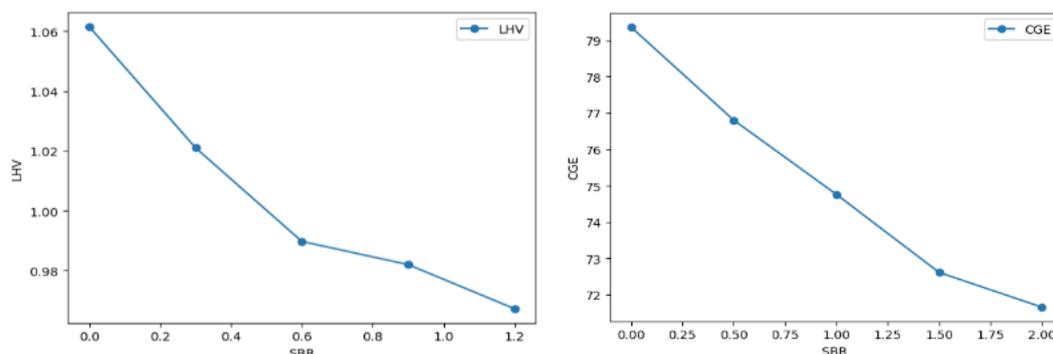


Figura 2: Parâmetros de eficiências casca de arroz

Fonte: Elaboração própria.



Para validar esse comportamento, essas questões foram verificadas no trabalho de Zaman *et al.* (2020) em que o mesmo estuda os efeitos do vapor SBR utilizando a mesma biomassa, a casca de arroz, assim foi observado que os comportamentos de tais parâmetros apresentaram-se como semelhantes. É pertinente ressaltar que o comportamento aqui explicitado é variando a SBR de 0 - 1,2, diferentemente do trabalho de Zaman *et al.* (2020) no qual tal variação ocorreu entre os intervalos de 0 - 1,5.

3.2. Serragem de pinheiro

Em seguida, os mesmos parâmetros também foram analisados para a serragem de pinheiro. Assim, para essa biomassa a variação dos componentes apresentou-se como mais acentuada em relação à casca de arroz. Para a biomassa anterior, o H₂ e o CO₂ sofrem aumento à medida que o SBR aumenta, ao passo que o CO diminui. Neste caso, o CH₄ sofreu um aumento expressivo, como é possível observar na Figura 3.

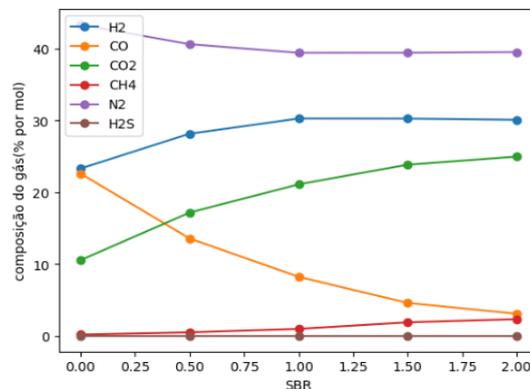


Figura 3: Composição syngas serragem de pinheiro
Fonte: Elaboração própria.

As curvas do poder calorífico inferior (LHV – *low heating value*) e da eficiência de gás frio (CGE – *cold gas efficiency*) (Figura 4), apresentaram comportamentos semelhantes à análise da primeira biomassa (casca de arroz). Além disso, os comportamentos são semelhantes ao apresentado por Herguido *et al.* (1992), que estudaram a gaseificação de resíduos lignocelulósicos de forma experimental em um reator de leito fluidizado de pequena escala, operando com o vapor d'água como agente oxidante, analisando em relação aos aspectos do comportamento do gás de síntese e também no que diz respeito à análise dos parâmetros de eficiência. Vale ressaltar que este trabalho estudou o comportamento variando o SBR de 0 - 2, feito no Gasific, e não de 0 - 2,5 que é o intervalo do trabalho do Herguido *et al.* (1992).

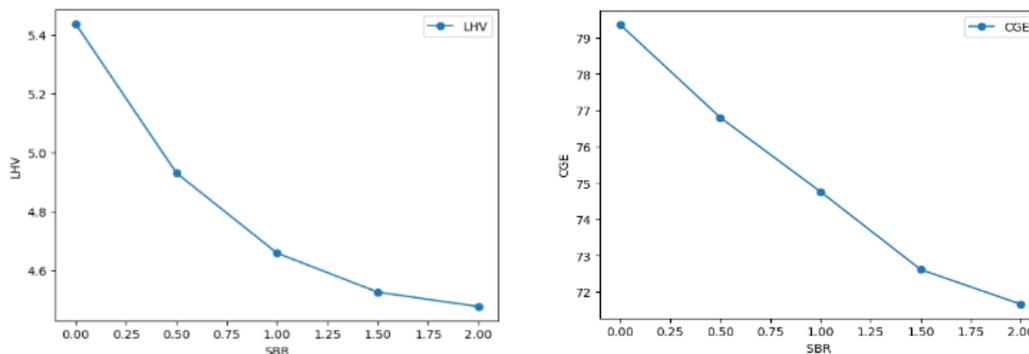
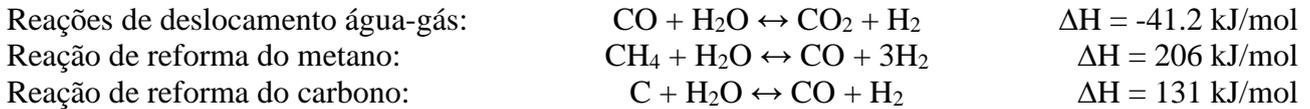


Figura 4: Parâmetros de eficiências serragem de pinheiro
Fonte: Elaboração própria.



3.3. Interpretação dos resultados considerando a dinâmica das reações

Para analisar o comportamento observado, cabe-se observar as reações envolvidas no processo de gaseificação em que o vapor de água participa. São elas:



Segundo Zaman *et al.* (2020), o aumento de SBR ajuda para que as reações de reforma de vapor de metano e de carbono ocorram, o que favorece o aumento das concentrações de H_2 . Além disso, os autores justificam o decréscimo da concentração de CO com a presença da reação exotérmica de deslocamento de água-gás.

Além disso, de acordo com Zaman *et al.* (2020), como a taxa de fluxo de massa de biomassa é fixa, um aumento em SBR resulta em um aumento na taxa de fluxo de massa de gás de síntese. Assim, como foi visto nas Figuras 1 e 3 de composição de gás de síntese, é evidente que com o aumento de SBR, as concentrações de CO_2 e H_2 aumentam, enquanto a concentração de CO cai e a concentração de CH_4 permanece quase a mesma, resultando em um aumento na massa molar do gás de síntese produzido e, portanto, na massa quociente de vazão.

Essa é uma explicação geral, contudo essa explicação não é definitiva pois precisaria de uma análise mais profunda do comportamento para várias outras biomassas. Mas ao revisar a literatura, esse comportamento mostra ser um padrão quando observado em intervalo de SBR 0 - 2. Mas para os altos SBR, o comportamento não segue esse padrão. Devido à complexidade e não padronização, não foi possível no momento encontrar uma possível explicação para o comportamento das eficiências com relação a variação do SBR.

4. CONCLUSÃO

O estudo paramétrico sobre a influência da razão vapor/biomassa (SBR – *steam to biomass ratio*) - (fixação da razão de equivalência e do teor de umidade) levou às conclusões de que, devido ao aumento da razão vapor/biomassa, a fração molar de hidrogênio, dióxido de carbono, aumentaram enquanto que a fração molar de monóxido de carbono e nitrogênio diminuíram. Além disso, foi visto que o poder calorífico e a eficiência de gás a frio diminuem quando SBR aumenta.

Por fim, nota-se que, com o modelo de equilíbrio termodinâmico, é possível analisar diversos parâmetros e comportamentos importantes para uma primeira análise de gaseificação, sendo, portanto, muito útil sua utilização em análises iniciais de otimizações.

AGRADECIMENTOS

Os autores reconhecem a assistência financeira das agências brasileiras de fomento à pesquisa como Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) sob o Código Financeiro 001, fundação brasileira vinculada ao Ministério da Educação (MEC), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), fundação brasileira vinculada ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI), Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC/SE) e a Universidade Federal de Sergipe pelo Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC/UFS).

REFERÊNCIAS

BERNARDO, J. V. S.; ARAÚJO, A. M. M.; BRAGA, T. P. Métodos termoquímicos de conversão de biomassa. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 4., 2021. *Anais* [...]. Campina Grande, PB: Realize Editora, 2021.



V CONEPETRO

V Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis

ERI, Q.; WU, W.; ZHAO, X. Numerical Investigation of the Air-Steam Biomass Gasification Process Based on Thermodynamic Equilibrium Model. **Energies**, v. 10, n. 12, p. 2163, 18 dez. 2017.

FLORENTINO, Y. S. Análise termodinâmica do processo de gaseificação de biomassa baseada no modelo de equilíbrio estequiométrico. Rio de Janeiro, RJ, 2021. Projeto de Graduação (Curso de Engenharia Mecânica) – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2021.

HERGUIDO, J.; CORELLA, J.; GONZALEZ-SAIZ, J. Steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed at a small pilot scale. Effect of the type of feedstock. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 31, n. 5, p. 1274–1282, maio 1992.

LAZARINOS, J. G. C. Tratamento de revestimentos gastos de cuba eletrolítica da indústria de alumínio. Rio de Janeiro, 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

MINKOVA, V.; RAZVIGOROVA, M.; BJORNBO, E.; ZANZI, R.; BUDINOVA, T.; Petrov, N. Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 70, n. 1, p. 53–61, abr. 2001.

PACIONI, T. R. Obtenção de gás de síntese por meio da gaseificação de resíduos agroindustriais com vapor de água. Florianópolis, SC, 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2017.

SILVA, B. R. S.; OLIMPIO, J. L. L.; SILVA, D. P. e SILVA, I. P. Quantificação e caracterização de resíduos agrícolas sergipanos e seu potencial de utilização na gaseificação em zonas rurais de Sergipe. In: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO DE SERGIPE, 9., 2017. **Anais [...]**. São Cristóvão, SE, 2017. p. 603 - 615.

SILVA, I. P.; LIMA, R. M. A.; SILVA, G. F.; RUZENE, D. S.; SILVA, D. P. Thermodynamic equilibrium model based on stoichiometric method for biomass gasification: A review of model modifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 114, e109305, ago. 2019.

SILVEIRA, I. T. Estudo da conversão térmica de biomassa por gaseificação com ar e vapor d'água por simulação de processo. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2022.

ZAMAN, S. A.; ROY, D.; GHOSH, S. Process modeling and optimization for biomass steam-gasification employing response surface methodology. **Biomass and Bioenergy**, v. 143, e105847, dez. 2020.