



AMANDA CAROLINA CORREIA MAIA

**AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DE ROTAS
TERMOQUÍMICAS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA
LIGNOCELULÓSICA VISANDO A PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

AMANDA CAROLINA CORREIA MAIA

**AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DE ROTAS
TERMOQUÍMICAS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA
LIGNOCELULÓSICA VISANDO A PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Daltro de Freitas

São Luís
2022

Maia, Amanda.

Avaliação termodinâmica de rotas termoquímicas de conversão de biomassa lignocelulósica visando a produção de hidrogênio / Amanda Maia. - 2022.

91 f.

Orientador(a): Antonio Freitas.

Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, 2022.

1. Hidrogênio e gás de síntese. 2. Maximização da entropia. 3. Minimização da energia livre de Gibbs. 4. Reforma da biomassa. I. Freitas, Antonio. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DALTRO DE FREITAS
Orientador – COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. JAIVER EFREN JAIMES FIGUEROA
COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. DOMINGOS SÉRGIO ARAÚJO SILVA
COEQ/CCET/UFMA

29 de julho de 2022

Dedico este trabalho à Deus e aos meus pais, por todo amor, educação e direcionamento que me foi dado.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo e em primeiro lugar agradeço a Deus, pelo dom da vida e por todas as bênçãos que me são dadas desde sempre.

À minha mãe, Prof. Dra. Lindalva, por ser o meu maior exemplo de vida, por me proporcionar todo o suporte possível e sempre investir na minha educação.

Ao meu pai Humberto, por todo o apoio, carinho e incentivo.

À minha irmã Bruna, por compartilhar minhas conquistas e ser meu porto seguro nos momentos difíceis.

À toda minha família, por serem minha base e meu ponto de confiança.

Ao meu namorado André, por estar ao meu lado e me motivar diariamente a conquistar meus objetivos.

À todos os meus amigos do curso, em especial à Ana Paula, Nathália e Bruna que estiveram comigo desde o início e foram meu ponto de apoio nessa jornada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antônio Carlos Daltro de Freitas, por toda disponibilidade, suporte e direcionamento que me foi proporcionado.

Ao Programa de Formação em Recursos Humanos PRH – ANP, pelo incentivo ao desenvolvimento de pesquisa e por todo o aprendizado que foi oferecido.

Aos meus colegas de PRH – ANP, que estiveram junto comigo, compartilhando momentos e agregando conhecimento.

MAIA, A. **Avaliação termodinâmica de rotas termoquímicas da conversão de biomassa lignocelulósica visando a produção de hidrogênio.** 2022. Número total de folhas. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

RESUMO

Este trabalho visa realizar um estudo comparativo entre rotas termoquímicas de pirólise, gaseificação em água supercrítica, reforma a vapor, oxidativa e autotérmica para produção de hidrogênio a partir de biomassa. O trabalho tem caráter teórico-computacional em uma abordagem termodinâmica, que utiliza metodologias de minimização da energia de Gibbs e maximização de entropia para simular reatores isotérmicos e adiabáticos, respectivamente e prever o comportamento das reações que levam a degradação da biomassa e seu comportamento térmico. Para a realização das simulações foi utilizado o software GAMS e nele foram inseridos diferentes valores de temperatura, entre 500 e 1200 K; e de pressão, entre 1 e 40 bar para as demais rotas e para SCWG, entre 230 à 280 bar. Os resultados obtidos mostraram que as regiões de maiores quantidades de mols de hidrogênio produzidas foram em temperaturas mais altas (≥ 900 K) e nas pressões mais baixas testadas (5 bar para pirólise; 230 bar para SCWG e 1 bar para as demais rotas). Além disso, foi verificado qual tipo de operação (adiabática ou isotérmica) é mais favorável para produção de hidrogênio para cada rota termoquímica abordada, bem como o comportamento térmico das reações envolvidas na formação de hidrogênio em cada um dos casos avaliados, sendo: adiabático para SCWG e isotérmico para as demais rotas. Foi verificado também que reatores adiabáticos resultaram em maiores produtividades de gás de síntese para os processos de reforma a vapor e de pirólise; e reatores isotérmicos resultaram em melhor qualidade do gás de síntese produzido (avaliada em razão molar H_2/CO 2:1) para os processos de reforma oxidativa, reforma autotérmica e SCWG. A reforma a vapor apresentou o melhor resultado para qualidade da produção de gás de síntese, com uma razão molar H_2/CO de 1,7.

Palavras-chave: Reforma da biomassa. Hidrogênio e gás de síntese. Minimização da energia livre de Gibbs. Maximização da entropia.

MAIA, A. **Thermodynamic evaluation of thermochemical routes of lignocellulosic biomass conversion aiming at hydrogen production.** 2022. Total number of sheets. Graduate work (Graduate in Chemical Engineering) - Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

ABSTRACT

This work aims to carry out a comparative study between thermochemical routes of pyrolysis, gasification in supercritical water, steam reforming, oxidative and autothermal to produce hydrogen from biomass. The work has a theoretical-computational character in a thermodynamic approach, which uses methodologies of minimization of Gibbs energy and maximization of entropy to simulate isothermal and adiabatic reactors, respectively, and to predict the behavior of the reactions that lead to the degradation of biomass and its thermal behavior. To carry out the simulations, the GAMS software was used and different temperature values were inserted, between 500 and 1200 K; and pressure, between 1 and 40 bar for the other routes and for SCWG, between 230 and 280 bar. The results obtained showed that the regions with the highest amounts of moles of hydrogen produced were at higher temperatures (≥ 900 K) and at the lowest pressures tested (5 bar for pyrolysis; 230 bar for SCWG and 1 bar for the other routes). In addition, it was verified which type of operation (adiabatic or isothermal) is more favorable for the production of hydrogen for each thermochemical route addressed, as well as the thermal behavior of the reactions involved in the formation of hydrogen in each of the evaluated cases, being: adiabatic for SWCG and isothermal for the other routes. It was also verified that adiabatic reactors resulted in higher yields of synthesis gas for the steam reforming and pyrolysis processes; and isothermal reactors resulted in better quality of the synthesis gas produced (assessed in molar ratio H_2/CO 2:1) for the processes of oxidative reform, autothermal reform and SCWG. Steam reforming showed the best result for the quality of synthesis gas production, with a molar ratio H_2/CO of 1.7.

Keywords: Reforming of biomass. Hydrogen and syngas. Minimization of Gibbs free energy. Entropy Maximization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da biomassa lignocelulósica.....	09
Figura 2 – Diagrama de fases da água.....	10
Figura 3 – Pirólise: Efeito da temperatura no comportamento da produção de hidrogênio (a) e na temperatura de equilíbrio (b) para reatores isotérmicos e adiabáticos.....	17
Figura 4 – Efeito da pressão no comportamento da produção de hidrogênio para reatores isotérmicos e adiabáticos na pirólise	31
Figura 5 – Reforma a vapor: Efeito da temperatura no comportamento da produção de hidrogênio (a) e na temperatura de equilíbrio (b) para reatores isotérmicos e adiabáticos ...	31
Figura 6 – Efeito da pressão no comportamento da produção de hidrogênio para reatores isotérmicos e adiabáticos na reforma a vapor	31
Figura 7 – Reforma oxidativa: Efeito da temperatura no comportamento da produção de hidrogênio (a) e na temperatura de equilíbrio (b) para reatores isotérmicos e adiabáticos	31
Figura 8 – Efeito da pressão no comportamento da produção de hidrogênio para reatores isotérmicos e adiabáticos na reforma oxidativa	31
Figura 9 – Reforma autotérmica: Efeito da temperatura no comportamento da produção de hidrogênio (a) e na temperatura de equilíbrio (b) para reatores isotérmicos e adiabáticos ...	31
Figura 10 – Efeito da pressão no comportamento da produção de hidrogênio para reatores isotérmicos e adiabáticos na reforma autotérmica	31
Figura 11 – Gaseificação em água supercrítica: Efeito da temperatura no comportamento da produção de hidrogênio (a) e na temperatura de equilíbrio (b) para reatores isotérmicos e adiabáticos	31
Figura 12 – Efeito da pressão no comportamento da produção de hidrogênio para reatores isotérmicos e adiabáticos na gaseificação em água supercrítica	3
Figura 13 – Comparativo das rotas termoquímicas para produção de hidrogênio.....	09
Figura 14 – Comparativo das rotas para produção de <i>syngas</i> e respectiva razão molar H_2/CO	09

LISTA DE SÍMBOLOS

a_{mi}	Número de átomos do elemento i no componente i
G	Energia livre de Gibbs
H	Entalpia
n_i^0	Número de mols total do componente i no sistema
NC	Número de componentes presentes no sistema
NE	Número de elementos
NF	Número de fases
P	Pressão
R	Constante universal dos gases
$\bar{S}_i$	Entropia do componente i
T	Temperatura
μ_i^k	Potencial químico do componente i no estado de referência

Sobrescritos

g	Gasoso
l	Líquido
s	Sólido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Biomassa.....	16
3.2 Hidrogênio	Erro! Indicador não definido.
3.3 Rotas termoquímicas	20
3.3.1 Pirólise	20
3.3.2 Gaseificação com água supercrítica (SCWG)	22
3.3.3 Reforma a vapor	23
3.3.4 Oxidação parcial	24
3.3.5 Reforma Autotérmica	25
3.4 Análise termodinâmica	26
3.5 Simulação e otimização de processos.....	26
4 METODOLOGIA	27
4.1 Equilíbrio termodinâmico.....	27
4.2 Metodologia de minimização da energia de Gibbs	28
4.3 Metodologia de maximização de entropia.....	28
4.4 Modelagem termodinâmica dos sistemas	29
4.5 Dados experimentais.....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
5.1 Pirólise.....	32
5.1.1 Efeito de Temperatura	32
5.1.2 Efeito de pressão.....	33
5.2 Reforma a vapor	34
5.2.1 Efeito de temperatura	34
5.2.2 Efeito da pressão.....	35
5.3 Reforma oxidativa	36
5.3.1 Efeito de temperatura	36
5.3.2 Efeito de pressão.....	37

5.4 Reforma autotérmica	38
5.4.1 Efeito de temperatura	38
5.4.2 Efeito de pressão.....	39
5.5 Gaseificação em água supercrítica (SWCG)	40
5.5.1 Efeito de temperatura	40
5.5.2 Efeito de pressão.....	41
5.6 Comparativo entre as rotas termoquímicas	42
5.6.1 Produção de hidrogênio	42
5.6.2 Produção de gás de síntese	43
6 CONCLUSÕES	45
REFERÊNCIAS.....	47
APÊNDICE A – RESULTADOS OBTIDOS PARA GASEIFICAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA.	54
APÊNDICE B – RESULTADOS OBTIDOS PARA PIRÓLISE.....	59
APÊNDICE C – RESULTADOS OBTIDOS PARA REFORMA A VAPOR.....	62
APÊNDICE D – RESULTADOS OBTIDOS PARA REFORMA OXIDATIVA.....	69
APÊNDICE E – RESULTADOS PARA REFORMA AUTOTÉRMICA.	77
APÊNDICE F – CÓDIGO GAMS PARA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS.....	86
APÊNDICE G – CÓDIGO GAMS PARA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA.	89

1 INTRODUÇÃO

Historicamente, o sistema energético mundial estruturou-se baseado em fontes fósseis, resultando em altas emissões de gases do efeito estufa (GEE) e consequentemente nas mudanças climáticas que tem sido observadas na atualidade. Diante disso, as últimas décadas vem sendo marcadas pela necessária busca pela transição energética dos países, visando a substituição de combustíveis derivados do petróleo por combustíveis obtidos a partir de fontes renováveis de energia. Assim, visando a produção energética menos agressiva ao meio ambiente, destacam-se os biocombustíveis.

A matriz energética brasileira apresenta grande diversidade e possui uma elevada integração por fontes renováveis quando comparada ao cenário mundial. Cerca de 44,7 % da matriz do país é composta por fontes renováveis, enquanto o resto do mundo é de apenas 14,1 % (ENERGÉTICA, 2022). O Brasil é um dos participantes do Acordo de Paris (2015), comprometendo-se com metas ambientais que tornarão o país cada vez mais engajado em redução de emissões de GEE e com o aumento das fontes renováveis de energia em sua matriz.

Diante deste cenário, o hidrogênio ganha notoriedade por suas características únicas perante outros gases, como a elevada quantidade de energia por unidade de massa, grande abundância no universo, e por ser considerado um gás que não gera poluentes em sua combustão. Assim, surge o biohidrogênio, o qual o gás pode ser obtido a partir de biomassa (MONA, 2020). Este método de produção de hidrogênio ainda não se encontra completamente embasado e dispõe-se de pesquisas difundidas em todo o mundo.

O Brasil é um país que apresenta diversas condições favoráveis para a transição renovável de energia, como biodiversidade, irradiação solar e clima. Além disso, possui uma vasta área cultivável e alta produção de grãos, cereais e cana de açúcar, destacando-se no mercado mundial do agronegócio. Desse modo, há uma geração abundante de subprodutos como resíduos lignocelulósicos e que podem ser amplamente utilizados como matéria-prima para a produção de alimentos, insumos químicos, bens de consumo e, principalmente, combustíveis (RODRIGUES *et al.*, 2017).

Desse modo, aliando o potencial do hidrogênio como combustível e a disponibilidade de biomassa vegetal no território brasileiro, o estudo de meios de produção desse gás, como rotas termoquímicas, torna-se de grande relevância para o cenário atual. As principais rotas de transformação termoquímica da biomassa reportadas na literatura são: pirólise, gaseificação, combustão, liquefação, carbonização e *co-firing* (PATEL *et al.*, 2016), mas produções significativas de H₂ são observadas nas rotas de gaseificação e pirólise (BROWN *et al.*, 2013).

Os dados científicos a respeito dos caminhos reacionais que levam a formação dos compostos de interesse ainda não se encontram completamente elucidados. Assim, o estudo acerca do hidrogênio e seus meios de produção através de rotas termoquímicas torna-se de elementar relevância, afim de esclarecer aspectos sobre a viabilidade dos processos estudados. Desse modo, reafirma-se a importância da pesquisa científica sobre a aplicabilidade de fontes energéticas alternativas para reverter os diversos problemas climáticos que o planeta enfrenta.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O trabalho visa realizar a análise termodinâmica de reações que envolvem a produção de hidrogênio a partir da biomassa lignocelulósica, através de diferentes rotas termoquímicas, sendo elas: pirólise, gaseificação em água supercrítica, reforma a vapor, reforma oxidativa e reforma autotérmica, aplicando para tal, técnicas de simulação e otimização computacional, com o auxílio do software GAMS.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Determinar regiões de máxima produção de hidrogênio de cada rota termoquímica estudada, visando compreender as condições termodinamicamente mais favoráveis para cada processo;
- ✓ Avaliar os efeitos das alterações nas condições operacionais de pressão e temperatura na produção de hidrogênio em cada rota estudada;
- ✓ Compreender as características energéticas de cada reação através da caracterização dos efeitos térmicos associados com as diferentes rotas termoquímicas;
- ✓ Simular reatores isotérmicos e adiabáticos utilizando rotinas computacionais na forma de programação não linear através das metodologias de minimização da energia livre de Gibbs e maximização da entropia;
- ✓ Realizar uma análise comparativa entre as rotas abordadas, a fim de determinar as rotas termodinamicamente mais atrativas para a conversão da biomassa.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomassa

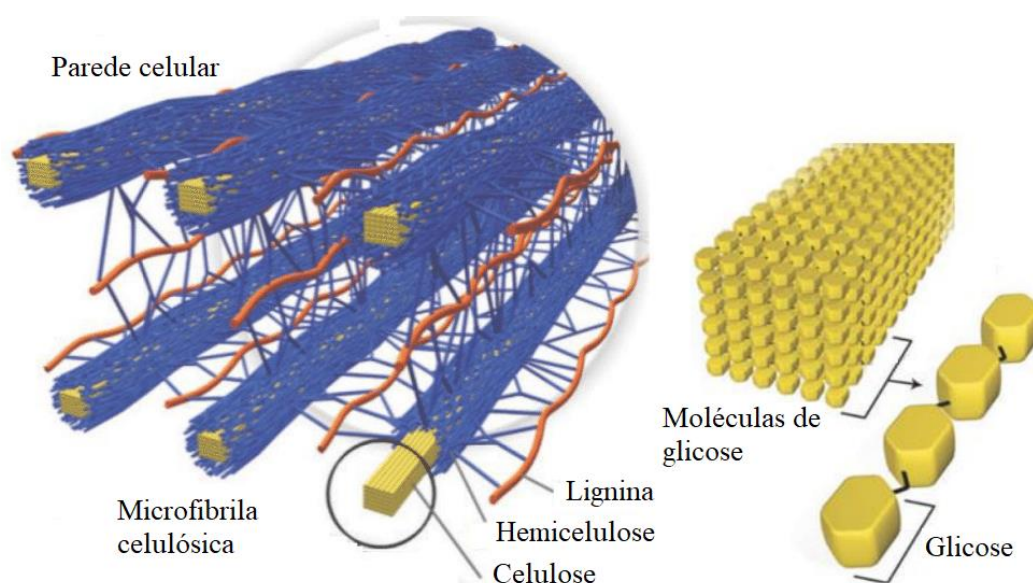
Biomassa caracteriza-se como a matéria orgânica oriunda de vegetais ou animais, que é utilizada com a finalidade de ser fonte renovável para produção de energia. Esta é composta por hidrocarbonetos, como o petróleo, porém com a adição de oxigênio. A presença deste átomo confere à biomassa uma característica menos poluente que os hidrocarbonetos do petróleo por requerer menos oxigênio do ar (RENDEIRO, 2008). A biomassa abrange materiais de diferentes fontes, como (LOPES, 2021):

- Agricultura: bagaço de cana-de-açúcar, cascas de sementes e grãos.
- Florestal: serragem, madeira e seus resíduos.
- Urbano: resíduos alimentares, lodo de estações de tratamento de esgoto e resíduos de lixo.
- Industrial: licor negro, lixivia, cavaco.

A biomassa lignocelulósica é compreendida pelos materiais orgânicos mais abundantes da biosfera, abrangendo aproximadamente 60% da biomassa vegetal, além de resíduos agroindustriais. Além disso, esta apresenta ciclo neutro de carbono, característica que a torna uma fonte de energia renovável bastante interessante. Outras vantagens da utilização desta fonte energética são: baixa temperatura de ignição e baixo teor de cinzas. Por outro lado, algumas desvantagens também podem ser apontadas, como a alta umidade e baixa densidade de energia (ZHAO, 2017).

A biomassa vegetal é estruturada basicamente por três famílias de compostos químicos: celulose (30% - 50%), hemicelulose (15% - 35%) e lignina (10% - 30%). A composição varia de acordo com o tipo de matéria-prima, estágio vegetativo e idade. A celulose é um polissacarídeo composto por moléculas de glicose, e suas cadeias são ligadas entre si por pontes de hidrogênio, formando fibrilas elementares. A hemicelulose, por sua vez, é um polissacarídeo amorfo, composto por açúcares de cinco ou seis carbonos (RODRIGUES *et al.*, 2017). Por outro lado, a lignina é um polímero aromático tridimensional complexo, que une as fibras entre si (WATKINS, 2015). A estrutura das fibras da biomassa é representada na figura 1.

Figura 1 – Estrutura da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de Santos (2012).

O Brasil destaca-se no mercado mundial pela agricultura e agronegócio, possuindo uma vasta área cultivável e alta produção de grãos, cereais e cana de açúcar. Desse modo, há uma geração abundante de subprodutos como resíduos lignocelulósicos e que podem ser amplamente utilizados como matéria-prima para a produção de alimentos, insumos químicos, bens de consumo e principalmente, combustíveis (RODRIGUES *et al.*, 2017).

Um exemplo da utilização da biomassa no âmbito industrial é na indústria de celulose, onde todo material lignocelulósico é aproveitado no processo de fabricação do papel. A celulose é extraída da madeira, passa por diversas etapas, como separação, depuração e secagem, até ser encaminhada para o *tissue*. Já a lignina, em conjunto com químicos adicionados no processo, forma o licor preto, que é queimado na caldeira de recuperação da fábrica, gerando energia para própria unidade de produção.

Há um crescente interesse de pesquisadores sobre a utilização de biomassa como fonte energética, devido as suas vantagens e abundância em todo o mundo. O trabalho de Okolie *et al.* (2020), por exemplo, aborda um estudo de otimização e modelagem de parâmetros de processo durante a gaseificação hidrotérmica da biomassa lignocelulósica para gerar produtos de gás ricos em hidrogênio. Dentre os parâmetros analisados, a temperatura foi considerada o fator mais significativo na influência dos rendimentos de hidrogênio e gases totais.

3.2 Hidrogênio

A década de 1970 foi marcada pela crise mundial do petróleo e as fontes não renováveis dominavam o cenário energético do planeta. A partir de então, as pesquisas por fontes alternativas de energia se intensificaram e o hidrogênio passou a ser considerado como uma possível fonte. Na década de 1990 as preocupações com energia ressurgiram, trazendo à tona questões ambientais como efeito estufa, e novamente se intensificaram as pesquisas à respeito do hidrogênio (BENEMANN, 1996).

O hidrogênio é o mais simples dos átomos, formado apenas por um próton e um elétron. Em seu estado natural e condições normais, encontra-se na forma gasosa (H_2), incolor e inodoro. Este é um gás muito leve, o que o torna favorável para o uso em programas espaciais, onde a característica “peso” é um fator de extrema importância (DA SILVA, 2016). O H_2 é uma molécula com grande capacidade de armazenamento de energia, sendo objeto de estudo para geração de energia elétrica e térmica (VARGAS, 2006).

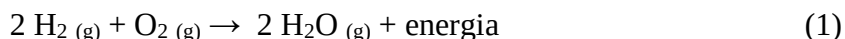
Dentre os combustíveis, o hidrogênio possui a mais alta energia por unidade de peso: sua combustão libera cerca de 2,5 vezes mais energia do que os outros hidrocarbonetos, como gasolina, gásóleo e metano. Este fato pode ser verificado na tabela 1, na qual são apresentados os poderes caloríficos do hidrogênio e demais hidrocarbonetos.

Tabela 1 – Combustíveis e seus respectivos Poderes Caloríficos.

Combustível:	Poder Calorífico Superior (à 25°C e 1 atm)	Poder Calorífico Inferior (à 25°C e 1 atm)
Hidrogênio	141,86 KJ/g	119,93 KJ/g
Metano	55,53 KJ/g	50,02 KJ/g
Propano	50,36 KJ/g	45,6 KJ/g
Gasolina	47,5 KJ/g	44,5 KJ/g
Gasóleo	44,8 KJ/g	42,5 KJ/g
Metanol	19,96 KJ/g	18,05 KJ/g

Fonte: Santos (2005).

Além de possuir um alto rendimento energético, o hidrogênio ganha destaque por sua natureza limpa, pois não produz gases de efeito estufa, gerando em sua combustão água como único produto (CHEN *et al.*, 2001). A equação 1 demonstra a equação da reação de combustão do Hidrogênio (DA SILVA, 2016):



Desse modo, o hidrogênio é considerado por diversos autores como o “combustível do futuro” pelos seus benefícios ambientais, econômicos e sociais (SINGH, 2015; REDDY *et al.*, 2020). A possibilidade de uma considerável diminuição da dependência do petróleo e consequente redução de emissões de carbono põe em evidência a importância de pesquisas por meios de viabilizar a obtenção e aplicabilidade do hidrogênio.

Muitos autores têm se dedicado em pesquisar o hidrogênio como fonte energética, como Wang *et al.* (2019) que realizaram uma análise técnico-econômica do processo de biomassa para hidrogênio em comparação com o processo de carvão para hidrogênio. Os resultados obtidos mostram eficiências energéticas semelhantes, sendo 37,88 % para biomassa e 37,82 % para o carvão, indicando também, que a eficiência energética pode ser melhorada a partir de uma perspectiva termodinâmica.

Li *et al.* (2019) estudaram os recentes avanços na produção de hidrogênio por conversão termo-catalítica de biomassa. Neste trabalho, foram discutidos e classificados vários parâmetros, incluindo métodos e condições, como a conversão de biomassa para produção de hidrogênio e o efeito de diferentes tipos de catalisadores. As descobertas gerais relatadas fornecem interessantes abordagens para a seleção de catalisadores de produção de hidrogênio adequados para aplicações de conversão de biomassa. Os resultados demonstram que catalisadores de metal e óxido metálico são eficazes na produção de hidrogênio, acelerando a reação de reforma a vapor, enquanto catalisadores a base de carbono promovem uma maior eficiência na gaseificação do carbono.

Embora muito estudada em todo mundo, a produção de hidrogênio, ainda dispõe de entraves técnico-operacionais que precisam ser superados, com o intuito de possibilitar o uso dessa tecnologia em processos mais extensivos, especialmente quando se trata da produção de H_2 a partir de fontes complexas, como a biomassa lignocelulósica. Além disso, ainda é necessário o desenvolvimento de tecnologias eficientes, econômicas e seguras para sua produção e manuseio (LIU *et al.*, 2020).

3.3 Rotas termoquímicas

3.3.1 Pirólise

A matéria orgânica em temperaturas elevadas e sem a presença de oxigênio sofre decomposição térmica, chamada de pirólise. Este é um processo irreversível, que altera o estado físico e a composição química da matéria (FAHMY et al., 2020). Historicamente, a utilização da pirólise data desde o antigo Egito, onde o alcatrão era utilizado como meio para selar os barcos de madeira (DA CRUZ, 2012). Desde então, o processo tem sido aprimorado e atualmente é bastante estudado como rota termoquímica para produção de biocombustíveis.

Segundo Al Arni et al. (2010), a pirólise é definida como um processo térmico que ocorre na ausência de ar, no qual a biomassa é transformada em produtos sólidos, líquidos e gasosos. O produto sólido é o carvão, que é rico em carbono e cinzas, também conhecido como char ou biochar. O líquido é o alcatrão, que é rico em compostos aromáticos, alifáticos, fenóis, hidrocarbonetos e água. Nestes produtos podem ser encontrados compostos importantes para a indústria química além de também poder ser utilizado como substituto do óleo combustível. O produto gasoso consiste principalmente em H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e alguns hidrocarbonetos de cadeia curta, sendo a fração não condensável do processo de pirólise, podendo ser usado como gás combustível.

Os resultados obtidos através da pirólise variam de acordo com as condições da reação, como tempo e temperatura do processo. Usualmente, a pirólise é caracterizada por três diferentes formas que divergem em função desses parâmetros (FAHMY et al., 2020). Tal categorização é dada por: pirólise lenta, rápida e instantânea ou flash, e cada tipo favorece a formação de determinado produto.

- **Pirólise lenta**

A pirólise lenta se desenvolve a baixas temperaturas, baixas taxas de aquecimento e longos tempos de residência. Este processo favorece a formação de produtos sólidos como carvão (DHYANI e BHASKAR, 2018).

A pirólise lenta pode ser ainda subdividida entre carbonização e pirólise denominada convencional. Na carbonização, a biomassa é aquecida em uma temperatura mais baixa, de aproximadamente 400 °C, uma taxa de aquecimento muito pequena (cerca de > 5 °C/min) e um tempo de residência longo, que pode ser de horas ou até dias. Além disso, o principal produto

obtido dessa operação é o carvão e a tais condições a tendência é que ocorra a reação dos vapores condensáveis entre si (OLIVEIRA, 2019).

A pirólise convencional ocorre entre temperaturas de 500 °C à 600 °C e tempos de residência dos vapores no reator entre 5 a 30 minutos (LIMA, 2018). Ainda que grande parte da literatura referente a este tipo de pirólise seja voltada para obtenção de produtos sólidos, esta operação também é utilizada para geração de produtos líquidos e gasosos (DHYANI e BHASKAR, 2018).

Cardoso (2004) estudou os parâmetros operacionais de tempo de permanência (0 – 20 min), taxa de aquecimento (5 - 50 °C/min), e tamanho da partícula (0,18 – 1,225 mm) na pirólise lenta da serragem de eucalipto e as respectivas influências desses parâmetros para o rendimentos dos produtos. Os resultados obtidos mostraram que com o aumento do tempo de permanência da biomassa no reator, ocorreu uma queda no rendimento do carvão e do bio-óleo e um aumento dos gases. Para a taxa de aquecimento, o autor verificou que mediante o aumento da taxa de aquecimento, ocorria uma diminuição do rendimento de carvão e aumento do rendimento de bio-óleo e gases. Em relação ao tamanho da partícula, o bio-óleo apresentou maior rendimento em partículas de diâmetro 0,24 mm. No trabalho de Cardoso (2004) o processo de pirólise lenta se mostrou eficiente e foram encontrados rendimentos em frações mássicas de 42% de carvão, 42% de líquidos totais e 16% de gases.

- **Pirólise rápida**

A pirólise rápida é um método muito utilizado para conversão energética da biomassa em produto líquido, tratando-se de uma tecnologia globalmente utilizada para a produção de bio-óleos e que desperta muito interesse entre os pesquisadores da área de biocombustíveis (UDDIN, 2018). Esta operação geralmente ocorre entre temperaturas de 450 °C à 650 °C, taxas de aquecimento entre 10 e 200 °C/s e tempos de residência entre 0,5 e 2 segundos (KAN *et al.*, 2016).

No processo de pirólise rápida o rendimento de bio-óleo com base no peso de alimentação da biomassa seca costuma ser alto (entre 50-70%), enquanto os rendimentos de gás e carvão ficam entre 13-25 % e 12 – 15 %, respectivamente (KAN *et al.*, 2016).

De acordo com Bridgwater (2018), no processo de pirólise rápida a biomassa sofre decomposição em um tempo muito curto e gera vapores, aerossóis, gases e carvão. Esses produtos gasosos passam por resfriamento e são condensados, formando um líquido marrom escuro, chamado bio-óleo.

O bio-óleo é um produto de interesse pois apresenta diversas aplicações, podendo ser utilizado como transportador de energia e como precursor de biocombustíveis de segunda geração. Além disso, este pode ser fonte de compostos químicos de alto valor agregado, que vão depender das condições operacionais empregadas na pirólise.

- **Pirólise instantânea (flash)**

O processo de pirólise flash é caracterizado por taxas de aquecimento mais altas, maiores que 1000°C/s, e tempos de residência mais curtos, menores que 1 segundo (PARADELA, 2012). Tais características favorecem a produção de vapores.

A pirólise flash requer tamanhos típicos de partículas de alimentação não superiores a 200 µm e temperaturas mais altas, de 800–1000 °C (KAN, 2016).

3.3.2 Gaseificação com água supercrítica (SCWG)

A gaseificação é um processo de transformação termoquímica capaz de converter materiais orgânicos em energia, como eletricidade ou compostos combustíveis, como CO, H₂ e CH₄ (LI *et al.*, 2019). Este processo geralmente ocorre em altas temperaturas e pressões e utiliza-se um agente de gaseificação, como ar, vapor de água, oxigênio ou uma misturas dos mesmos (LORA, 2012).

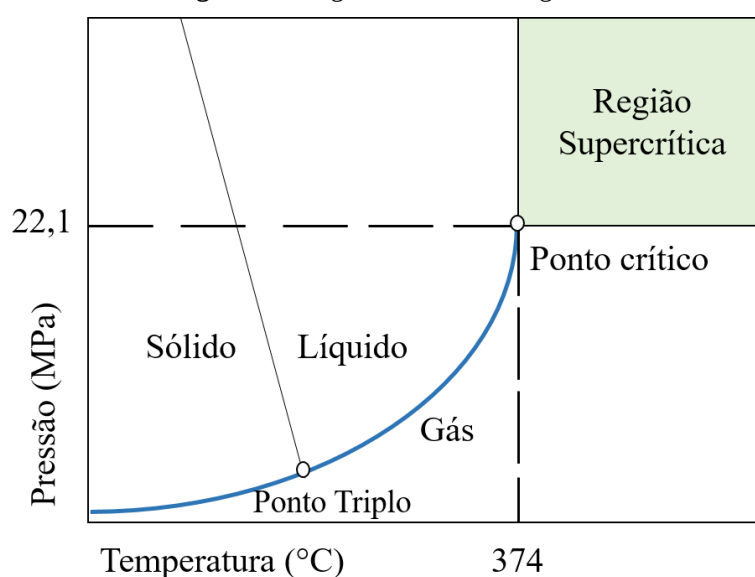
Utilizando esse processo, é possível a conversão de uma ampla gama de materiais carbonáceos em combustíveis de alto valor agregado. A gaseificação tem normalmente como produto a composição de gás de síntese ou (syngas), que trata-se de uma mistura de hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO). A produção do syngas a partir da gaseificação é um processo complexo que se baseia em vários fatores, incluindo a composição da matéria-prima, a temperatura e pressão do gás, a quantidade e o tipo de oxidante e moderador (SHABBAR E JANAJREH, 2013).

Atualmente, um dos principais interesses no processo de gaseificação está relacionado com a produção de hidrogênio, devido ao alto rendimento e produtos da reação que são favoráveis ambientalmente. Nesse sentido, uma vertente muito promissora desse processo é a gaseificação em água supercrítica (SCWG).

Este tipo de gaseificação utiliza a água na condição supercrítica por apresentar propriedades diferenciadas e únicas, o que a torna um solvente com alto poder de dissolução, difusividade e capacidade de transferência de massa (LI *et al.*, 2019).

A figura 2 representa o diagrama de fases da água, nele pode-se identificar o ponto crítico e a região supercrítica, acima de 22,1 MPa e 374 °C. Nesta região, as fases líquida e gasosa da água passam a coexistir e não há mais distinção entre as propriedades dessas fases. Essa condição supercrítica gera mudanças nas propriedades físicas e químicas da água, como densidade, viscosidade e volume específico. Além disso, ocorre um decréscimo na constante dielétrica, aumentando o poder da água de dissolução de compostos não polares (DE FREITAS, 2015).

Figura 2 - Diagrama de fases da água.



Fonte: Adaptado de De Freitas (2015).

A gaseificação em água supercrítica (SWCG) é um processo hidrotérmico, uma alternativa para tratar biomassa úmida sem a necessidade de secagem como pré-tratamento. A água nesta condição, quando entra em contato com as espécies reativas presentes na biomassa, faz com que estas se diluam, de modo que reduz a taxa de reação de polimerização de coque e alcatrão, que são produtos indesejados do processo (KRUSE, 2009). Desse modo, a SWCG se mostra um meio interessante por ter a capacidade de conversão de biomassa úmida e por propiciar uma produção de coque e alcatrão relativamente baixa em comparação com outras rotas.

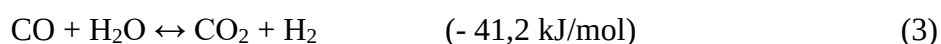
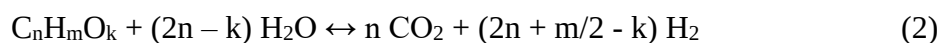
3.3.3 Reforma a vapor

A reforma a vapor é um processo termoquímico, catalítico, endotérmico, que ocorre através da mistura reacional de hidrocarbonetos e vapor de água. Este processo é amplamente

conhecido e utilizado na indústria química, principalmente para produção de hidrogênio, que possibilita a obtenção de elevados rendimentos desse gás combustível (DA SILVA, 2009).

Atualmente, a reforma a vapor do gás natural (metano) representa 48% da produção de hidrogênio mundial e ainda é o processo mais empregado para sua produção em escala industrial (FRANCHI, 2020). No entanto, a reforma a vapor da biomassa tem se destacado em atividades de pesquisa nos últimos anos, devido as questões ambientais e busca por uma matriz energética cada vez mais limpa. Os álcoois derivados de biomassa são neutros em emissão de carbono, dessa forma podem ser considerados fontes promissoras para produção de hidrogênio (RANJEKAR, 2021).

A reforma a vapor utilizada para produção de hidrogênio a partir de biomassa ocorre em etapas, as principais reações que envolvem o processo podem ser descritas da seguinte forma:



As reações são reversíveis e normalmente estão em equilíbrio, com taxas de reação muito rápidas (CLARKE, 1997). A equação (2) apresenta a reação de reforma a vapor, em que ocorre a conversão catalítica do combustível/vapor de água em gases de síntese. A reação de deslocamento (3) é chamada de *Water Gas Shift*, uma reação exotérmica em que ocorre a conversão do monóxido de carbono (CO) em dióxido de carbono (CO₂), potencializando a produção de hidrogênio (H₂) (DA SILVA, 2009).

A reação geral da reforma a vapor ocorre acima de 500 °C, geralmente entre 700 °C e 800 °C, na presença de um catalisador (CLARKE, 1997). Em processos industriais, normalmente a faixa operacional de pressão para este tipo de reforma ocorre entre 2,17 e 2,86 MPa (SILVA, 2010).

3.3.4 Oxidação parcial

A oxidação parcial é uma rota termoquímica que surge como uma alternativa da reforma a vapor. Este é um processo atrativo para produção de hidrogênio pois por se tratar de uma reação exotérmica, sem o requerimento de uma fonte externa de energia, os custos de operação tornam-se reduzidos com sua aplicação. Além disso, esta reação pode ocorrer com ou sem a presença de catalisadores (DE FREITAS, 2012).

Na oxidação parcial é utilizado oxigênio (O₂) ou ar como agente oxidante, que reage com os compostos oxigenados, comumente encontrados após o processamento da biomassa. Esta reação ocorre em quantidades de oxigênio inferiores à exigida para que ocorra de combustão completa (OLIVEIRA, 2013).

A reação global de oxidação parcial pode ser representada pela seguinte expressão:



Usualmente, a oxidação parcial na presença de catalisadores é reportada apresentando altas conversões e composições de equilíbrio em temperaturas acima de 600 °C (DE FREITAS, 2012).

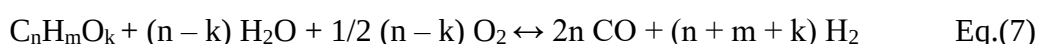
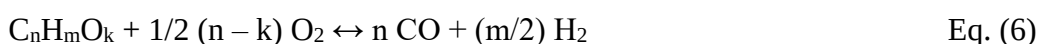
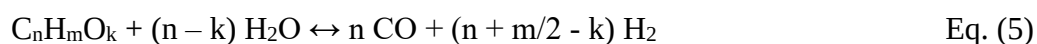
Roseno *et al.* (2020) estudaram óxidos mistos com estrutura perovskita como catalisadores na produção de gás de síntese através da oxidação parcial do metano. Como resultados obtiveram que os óxidos se mostraram eficazes para formação de syngas à 700 °C.

3.3.5 Reforma autotérmica

A reforma autotérmica é um processo que caracteriza-se pela combinação dos métodos de reforma a vapor (endotérmica) e oxidação parcial (exotérmica). Ambas reações ocorrem simultaneamente no mesmo reator, de modo que a associação desses tipos de reação, onde há absorção e liberação de energia, gera uma auto-suficiência energética no leito reativo (FERREIRA, 2010).

A característica do próprio reator suprir sua necessidade energética para que ocorra a reação acarreta em algumas vantagens para a produção de hidrogênio, como a possibilidade de se ter sistemas de geração de hidrogênio compactos, de pequena escala e autônomos (FERREIRA, 2010). Além disso, espera-se uma alta eficiência para este tipo de reação.

De acordo com Oliveira (2014), a reforma autotérmica de compostos oxigenados, como a da celulose (C₆H₁₀O₅) presente na biomassa, tem sua reação representada pela equação (7), que alia as expressões da reforma a vapor (equação 5) e da oxidação parcial (equação 6):



3.4 Análise termodinâmica

A abordagem de equilíbrio termodinâmico (químico e de fases) pode ser formulada a partir de problemas de otimização utilizando determinados conjuntos de restrições (ROSSI *et al.*, 2011). As metodologias de minimização da energia de Gibbs, à pressão e temperatura constantes, e de maximização de entropia, à pressão e entalpia constantes são propostas validadas por diversos pesquisadores, como Barros *et al.* (2018), que abordaram em seus estudos a caracterização termodinâmica da reação de gaseificação com água supercrítica do glicerol bruto. Os autores observaram que máximas produções de hidrogênio foram encontradas para temperatura de 1073 K.

Comparações de diferentes rotas termoquímicas para obtenção de metano, utilizando as metodologias de minimização da energia de Gibbs e maximização de entropia, podem ser encontradas no trabalho de Freitas (2012), que aborda a análise termodinâmica de processos de reforma do metano e da síntese Fischer-Tropsch. Em Freitas (2015) é relatada uma análise termodinâmica da transformação de diferentes fontes de biomassa, como etanol, glicerol, glicose, celulose, lignina, bagaço de cana de açúcar e microalgas, em hidrogênio ou gás de síntese por meio da reação de SCWG. Estes trabalhos utilizaram as mesmas metodologias e forneceram bons resultados, condizentes com dados experimentais obtidos na literatura.

3.5 Simulação e otimização de processos

Law e Kelton (2000) relatam a simulação como o uso computacional para avaliação numérica de um modelo, no qual os dados são coletados em busca de estimar o valor real desejado de acordo com as características do determinado modelo. A otimização, por sua vez, é retratada por Harrell *et al.* (2000) como um processo de tentativas de diferentes combinações de valores para variáveis independentes, com o intuito de encontrar a combinação de valores mais adequada. A otimização via simulação de processos é bastante difundida na atualidade e é o meio de obtenção de resultados do presente trabalho, com a utilização do software *General Algebraic Modelling Systems* (GAMS).

Vieira *et al.* (2019) utilizaram esse software para realizar simulações, possibilitando uma avaliação termodinâmica da gaseificação supercrítica de água com glicerol, com o objetivo de analisar as condições que melhoram a formação de hidrogênio. Como resultados, obtiveram que a melhor condição de variáveis independentes foram: 1100 K para a temperatura, 260 atm para a pressão e 0,2 mol para a quantidade inicial de glicerol.

Já Freitas e Guirardello (2014) fizeram comparações de diferentes tecnologias de reforma de glicerol para produção de hidrogênio e syngas, com o auxílio do mesmo programa. Estes observaram que temperaturas mais altas e pressões mais baixas resultaram em maior produção de hidrogênio e gás de síntese.

O GAMS é um software que apresenta bom desempenho para resolver problemas de otimização mediante programação matemática e tem se mostrado bastante eficiente nas pesquisas realizadas.

4 METODOLOGIA

O presente trabalho tem caráter teórico computacional, utilizando-se de revisão da literatura e experimentação via simulação de problemas de programação não linear no software GAMS. Para realização das simulações via abordagem termodinâmica foram utilizadas as seguintes metodologias: minimização da energia de Gibbs para sistemas isotérmicos, a pressão e temperatura constantes; e maximização da entropia, para sistemas adiabáticos, em condições de pressão e entalpia constantes.

A metodologia de minimização de Gibbs é bastante difundida, utilizada em diversos trabalhos de otimização. Já a maximização de entropia é mais recente, sendo ainda, menos empregada. Através desta metodologia, pode-se avaliar o comportamento térmico do sistema reacional, ou seja, a endo ou exotermicidade (FREITAS, 2012).

4.1 Equilíbrio termodinâmico

Smith *et al.* (2007) descreveram o equilíbrio termodinâmico como a ausência de qualquer tendência para mudanças em escala macroscópica, assim como a ausência de qualquer força motriz (térmica, mecânica ou química), que seja responsável por causar modificações.

Pressão, temperatura e potencial químico são tipos de forças motrizes que causam modificações no sistema, como processos de transferência de energia como trabalho, transferência de calor, mudanças de fase, respectivamente. Desse modo, o sistema em equilíbrio encontra-se com todas as suas forças perfeitamente equilibradas. E com base nisso, podemos considerar o potencial termodinâmico dado pela mínima energia de Gibbs em condições de pressão e temperatura constantes, como potencial termodinâmico de um estado de equilíbrio, essa ponderação termodinâmica será apresentada no tópico a seguir.

4.2 Metodologia de minimização da energia livre de Gibbs

Como descrito por Freitas e Guirardello (2012), para sistemas reativos ou não, a pressão e temperatura constantes, o equilíbrio de fases formulado como um problema de minimização de energia livre de Gibbs, que para um sistema composto por uma potencial fase gasosa, uma potencial fase líquida e uma potencial fase sólida, pode ser representado por:

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot \mu_i^g + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \cdot \mu_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \cdot \mu_i^s \quad (8)$$

Na condição de mínima energia de Gibbs, o sistema deve respeitar as três restrições seguintes: não negatividade do número de mols (Eq.9), conservação do número de mols (para o casos de sistemas não reativos, Eq. 10) e conservação de átomos (para sistemas reativos, como o caso dos sistemas estudados no presente trabalho, Eq.11).

$$n_i^k \geq 0, \quad i = 1, \dots, NC, \quad k = 1, \dots, NF \quad (9)$$

$$\sum_{i=1}^{NF} n_i^k = n_i^0, \quad i = 1, \dots, NC \quad (10)$$

$$\sum_{i=0}^{NC} a_{mi} \cdot (n_i^g + n_i^l + n_i^s) = \sum_{i=0}^{NC} a_{mi} \cdot n_i^0 \quad m = 1, \dots, NE \quad (11)$$

O código GAMS utilizado no desenvolvimento das simulações de minimização da energia livre de Gibbs está no Apêndice F.

4.3 Metodologia de maximização de entropia

O equilíbrio químico e de fases combinados pode ser determinado pela maximização da entropia sob condições de pressão (P) e entalpia (H) constantes (CASTIER, 2009). Esse tipo de análise é interessante para determinação de temperatura de equilíbrio principalmente em reações exotérmicas (FREITAS E GUIRARDELLO, 2012).

Para um problema de maximização de entropia, segundo Freitas (2015) as variáveis são o número de mols das fases solidas, líquida e gasosa, a temperatura do sistema, a entropia do sistema e todas as quantidades que dependem destes. Nas condições de pressão e entalpia constantes, a formulação de maximização de entropia pode ser descrita por:

$$\max S = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot \bar{S}_i^g + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \cdot \bar{S}_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \cdot \bar{S}_i^s \quad (12)$$

onde $\bar{S}_i$ representa a entropia do componente i ; e os expoentes representam a fase que o componente se encontra: gasosa (g), líquida (l) e sólida (s).

Assim, similar ao problema de minimização da energia de Gibbs, o problema de maximização da entropia deve respeitar as mesmas restrições. Além dessas, uma restrição adicional deve ser satisfeita, a qual diz respeito a manutenção da entalpia no sistema como apresentado na equação (13), onde a soma das entalpias ao longo da reação deve ser igual a soma das entalpias dos componentes no estado inicial.

$$\sum_{i=0}^{NC} a_{mi} \cdot (n_i^g \cdot H_i^g + n_i^l \cdot H_i^l + n_i^s \cdot H_i^s) = \sum_{i=0}^{NC} n_i^0 \cdot H_i^0 = H^0 \quad (13)$$

As equações (14) e (15) são relações termodinâmicas que podem ser utilizadas para determinar a entropia de cada componente da mistura e o balanço de entalpia, respectivamente.

$$\bar{S}_i^k = - \left(\frac{\partial \mu_i^k}{\partial T} \right)_{P, n_i^k} \quad (14)$$

$$\frac{\bar{H}_k^i}{RT^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^k}{T} \right)_{P, n_i^k}, \quad i = 1, \dots, NC \quad (15)$$

O código GAMS utilizado no desenvolvimento das simulações de maximização da entropia encontra-se no Apêndice G.

Todos os dados termodinâmicos necessários para a resolução dos modelos de mínima energia de Gibbs e máxima entropia foram obtidos em Polling *et al.* (2000).

4.4 Modelagem termodinâmica dos sistemas

A simulação do processo de produção de hidrogênio/gás de síntese foi realizada através de modelagem termodinâmica, que mediante a variação de parâmetros de reação (pressão, temperatura e composição de alimentação) é capaz de prever o comportamento do sistema. As simulações computacionais foram utilizadas para otimização dos processos estudados, através do estudo das melhores condições operacionais.

O software utilizado para resolução dos cálculos de equilíbrio termodinâmico e de fases combinados foi o GAMS 23.9.5, alinhadamente com o solver CONOPT3. Este solver utiliza o método GRG (Gradiente Reduzido Generalizado) para solução dos problemas de programação não linear (PNL) com restrições. Maiores detalhes sobre a utilização do software GAMS e do solver CONOPT podem ser encontrados em Brooke *et al.* (1998).

4.5 Dados experimentais

A composição de biomassa adotada para inserção no GAMS foi a fórmula da celulose $C_6H_{10}O_5$ (FREITAS E GUIRARDELLO, 2012). Para determinação da faixa experimental, foi realizada uma pesquisa bibliográfica de trabalhos que utilizaram estudos semelhantes de rotas termoquímicas para produção de hidrogênio/gás de síntese (NANDA *et al.*, 2016; ARREGI *et al.*, 2018; DOU *et al.*, 2019; ZABANIOTOU *et al.*, 2008; KAN *et al.*, 2016; RENNARD *et al.*, 2010). A partir da revisão literária, analisando as condições operacionais que os autores utilizaram em suas pesquisas e desenvolvimentos anteriores, estipulou-se as faixas para as variáveis do processo (variáveis independentes) no presente trabalho.

As condições experimentais de cada rota termoquímica foram simuladas em termos de pressão, temperatura e composição de alimentação do reator, como variáveis de operação dos reatores isotérmicos (simulados pela metodologia de minimização da energia de Gibbs) e dos reatores adiabáticos (simulados pela metodologia de maximização da entropia). A faixa das simulações e condições utilizadas para realização das simulações conduzidas por este trabalho é descrita na tabela 2.

Tabela 2 – Faixa de operação para simulação de cada tipo de rota termoquímica.

Rota termoquímica	Temperatura (K)	Pressão (bar)
Pirólise	800 - 1200	5 - 40
Reforma a vapor	600 - 1000	1 - 10
Gaseificação em água supercrítica (SCWG)	600 - 1000	230 - 280
Reforma oxidativa	500 - 900	1 - 10
Reforma autotérmica	500 - 900	1 - 10

Fonte: Próprio autor.

As respostas de composições de equilíbrio obtidas no software GAMS mediante a variação dos parâmetros citados estão dispostas em tabelas nos apêndice A, B, C, D e E deste trabalho. Também nestes apêndices podem ser encontrados os valores de composição da alimentação do reator.

Para realização da análise comparativa dos comportamentos experimentais das diferentes rotas termoquímicas na produção de hidrogênio foram plotados gráficos utilizando o software Microsoft Excel versão 2016, esses resultados são apresentados na próxima seção desse trabalho.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos individualmente para cada rota termoquímica estudada foram divididos em dois efeitos. Primeiramente, em efeito de temperatura: a) observando o efeito da variação da temperatura na produção de hidrogênio; e b) verificando a relação da temperatura inicial com a temperatura de equilíbrio, afim de observar o comportamento térmico de cada reação. Para elaboração do gráfico foram utilizados os resultados fixados nas menores pressões testadas para cada rota. Segundamente, em efeito de pressão: observando o comportamento da produção de hidrogênio com a variação de pressão. Todos os resultados foram avaliados para os reatores isotérmicos e adiabáticos simulados pelas metodologias de minimização da energia livre de Gibbs e Maximização da entropia, respectivamente.

5.1 Pirólise

5.1.1 Efeito de Temperatura

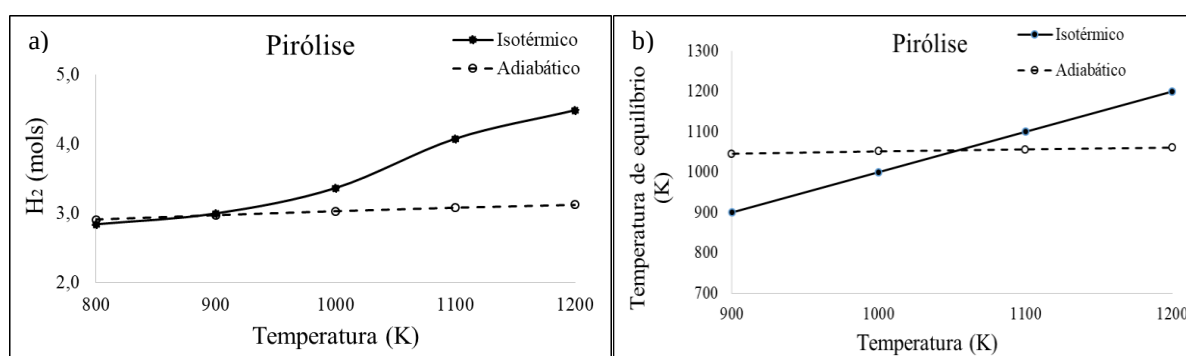
A Figura 3 representa o efeito da temperatura inicial na produção de hidrogênio e sobre a temperatura de equilíbrio a partir da rota de pirólise para os reatores isotérmicos e adiabáticos. Na Figura 3 (a), observa-se que a partir de 900 K o reator isotérmico apresenta comportamento ascendente significativo na produção de hidrogênio, enquanto para o reator adiabático o crescimento da produção é mais discreto. Desse modo, vê-se que a temperatura tem grande influência no comportamento reacional para o reator isotérmico e é um parâmetro de grande relevância para o processo.

Maiores produções de hidrogênio foram observadas em temperaturas mais elevadas. Tais resultados são condizentes com a literatura, como Li *et al.* (2004) que ao aplicar a variação de 500 à 800 °C em seus experimentos, observaram que temperaturas mais altas favorecem o produto gasoso rico em gás hidrogênio.

Os resultados relacionados com o a temperatura de equilíbrio do sistema possibilitam avaliar os efeitos térmicos de endotermicidade e exotermicidade das reações. Em processos de gaseificação de compostos oxigenados, como é o caso da biomassa lignocelulósica estudada pelo presente trabalho, é comum que ao longo do aumento de temperatura a característica térmica da reação mude, havendo pontos de inflexão nos comportamentos térmicos, ou seja, reações exotérmicas passam a ser endotérmicas e vice-versa.

A partir da análise da Figura 3 (b), observa-se que há um ponto de inflexão no qual o reator isotérmico ultrapassa a temperatura de equilíbrio do reator adiabático. Desse modo, em temperaturas acima de 1050 K, a reação apresenta comportamento térmico de endotermicidade, resultados similares foram observados em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa, utilizando a metodologia de maximização da entropia em sistemas de SCWG e gaseificação do glicerol (FREITAS E GUIRARDELLO, 2014).

Figura 3 – Pirólise: Efeito da temperatura no comportamento da produção de hidrogênio (a) e na temperatura de equilíbrio (b) para reatores isotérmicos e adiabáticos à 5 bar e alimentação de 1 mol de biomassa.



Fonte: Próprio autor.

Comparando os dois modos de reação, fica evidente que o processo de pirólise se mostrou beneficiado por operações em processos isotérmicos visando a produção de gás hidrogênio, especialmente quando a reação é conduzida em altas temperaturas. Esse comportamento está diretamente associado com o perfil endotérmico dessa reação. Aqui é importante ainda salientar que apenas quantidades desprezíveis de compostos intermediários (como os da faixa que compõe o bio-óleo) foram observados ao longo da simulação, esse efeito é esperado e está associado com a consideração de estado de equilíbrio para os modelos termodinâmicos utilizados.

5.1.2 Efeito de pressão

O comportamento da produção de hidrogênio como função da pressão operacional foi estudado, e os resultados são apresentados na Figura 4 para os reatores isotérmicos e adiabáticos na rota de pirólise.

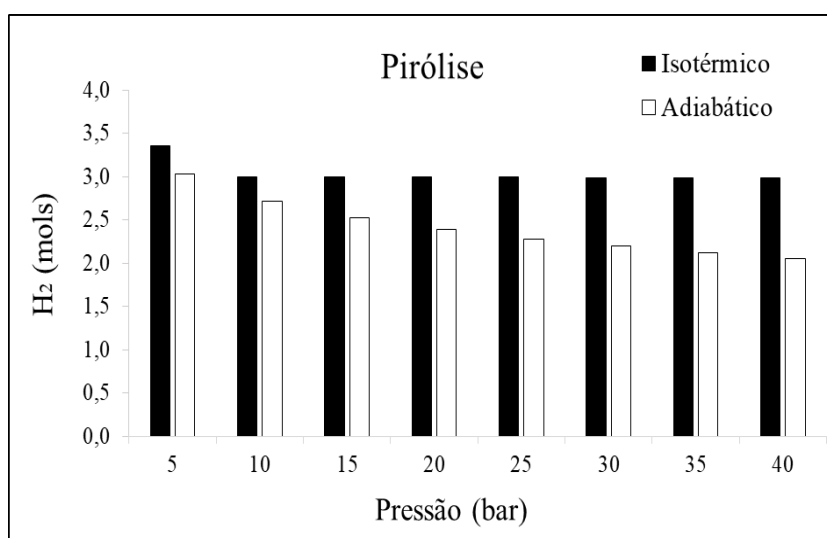
Pode-se observar que a produção de hidrogênio para o reator isotérmico não sofreu grandes variações com o aumento da pressão, comparado ao reator adiabático que apresentou maior sensibilidade ao efeito da pressão. Também percebe-se que a medida que a pressão

aumenta, há uma diminuição na produção de hidrogênio para o reator adiabático, o que é visto de forma bem mais moderada no isotérmico.

Além disso, maiores quantidades de hidrogênio foram observadas em pressões mais baixas em ambos reatores. Esse efeito está associado com o perfil das reações de degradação da biomassa, que resultam em aumento da quantidade global de mols do sistema, e seguindo o princípio de *Le Chatelier*, se beneficiam das condições de pressões mais baixas.

Mais uma vez, comparando os resultados para os dois reatores, é possível observar que os reatores isotérmicos resultaram em maiores produções de gás que os reatores adiabáticos.

Figura 4 – Efeito da pressão no comportamento da produção de hidrogênio para reatores isotérmicos e adiabáticos na pirólise à 1000 K.



Fonte: Próprio autor.

5.2 Reforma a vapor

5.2.1 Efeito de temperatura

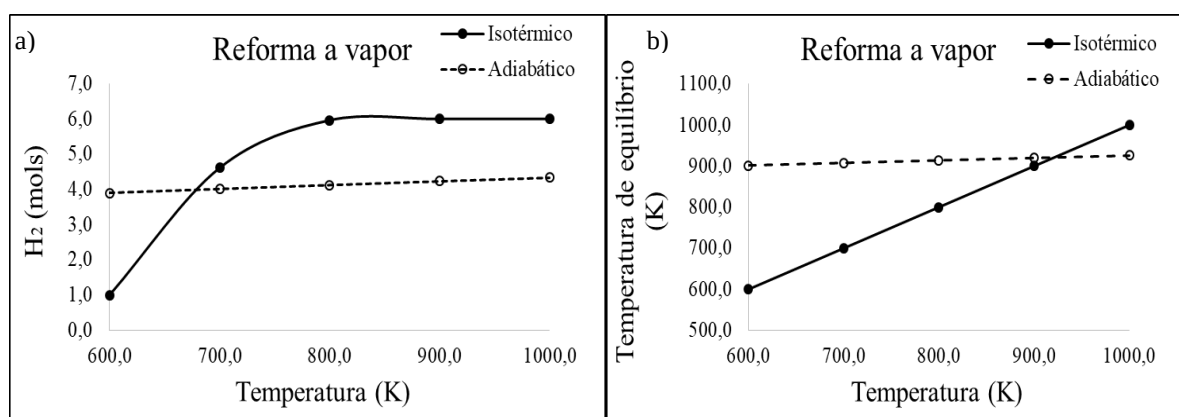
Na Figura 5 (a) observa-se que para o reator isotérmico a temperatura tem grande efeito na produção de hidrogênio até a temperatura de operação de 800 K, após esse ponto a produção de H₂ se estabiliza. Já para o reator adiabático o comportamento de produção é relativamente constante, apresentando um aumento leve e gradual como efeito direto da elevação da temperatura inicial de operação.

A partir da análise da Figura 5 (b) é possível verificar o comportamento térmico da reação de reforma a vapor nos dois diferentes reatores. Percebe-se que a reação apresenta característica térmica de exotermicidade até o ponto de inflexão (momento em que a

temperatura de equilíbrio do reator isotérmico ultrapassa a do adiabático) após 900 K. Desse modo, em temperaturas acima de 900 K a reação tem comportamento endotérmico.

Processos de reforma a vapor costumam ser reportados como sendo endotérmicos, mas aqui, é importante salientar que a biomassa lignocelulósica apresenta elevada composição de oxigênio em sua estrutura elementar, o que está diretamente associado com a ocorrência de reações de oxidação ao longo do processo, favorecendo dessa forma a ocorrência de reações exotérmicas ao longo da degradação da biomassa (AZNAR *et al.*, 1993).

Figura 5 – Reforma a vapor: Efeito da temperatura no comportamento da produção de hidrogênio (a) e na temperatura de equilíbrio (b) para reatores isotérmicos e adiabáticos à 1 bar e alimentação de 1 mol de biomassa e 2 mols de água.



Fonte: Próprio autor.

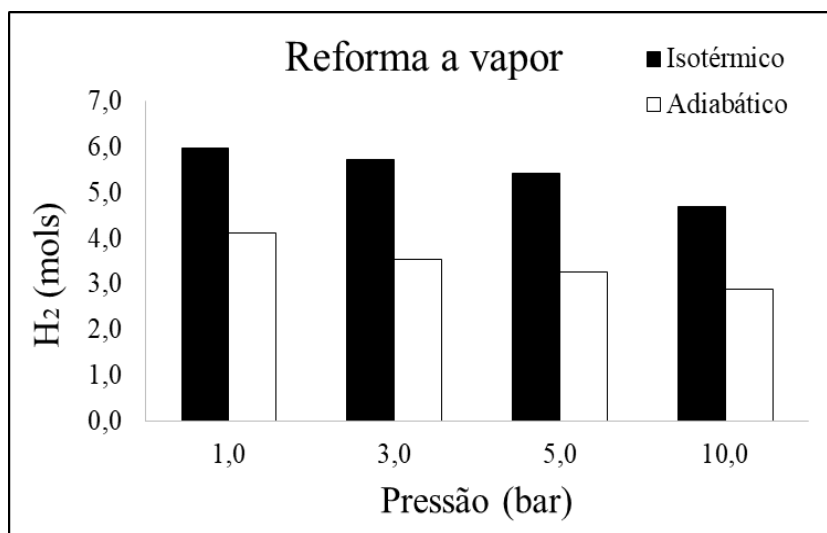
5.2.2 Efeito da pressão

O efeito da pressão sobre a produção de mols de hidrogênio para os reatores isotérmicos e adiabáticos é observado na Figura 6. Pode-se verificar que os dois reatores apresentaram comportamentos semelhantes, no qual ocorre a diminuição da produção de hidrogênio a medida que aumenta-se a pressão de operação. Assim como no processo de pirólise, anteriormente estudado, e estando associado com as mesmas razões anteriormente descritas, o processo isotérmico apresentou maiores produções de hidrogênio, mostrando-se mais vantajoso para a reação de reforma a vapor da biomassa lignocelulósica do que o processo adiabático.

Estudos termodinâmicos comprovam a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de biomassa em temperaturas iniciais de operação superiores à 400 °C. Além disso, estudos comprovam que o aumento da pressão reduz consideravelmente a produção de gás

hidrogênio para esta matéria-prima (DOU *et al.*, 2019). Portanto, os resultados obtidos para reforma a vapor são condizentes com os já reportados na literatura para essa reação.

Figura 6 - Efeito da pressão no comportamento da produção de hidrogênio para reatores isotérmicos e adiabáticos na reforma a vapor à 800 K.



Fonte: Próprio autor.

5.3 Reforma oxidativa

5.3.1 Efeito de temperatura

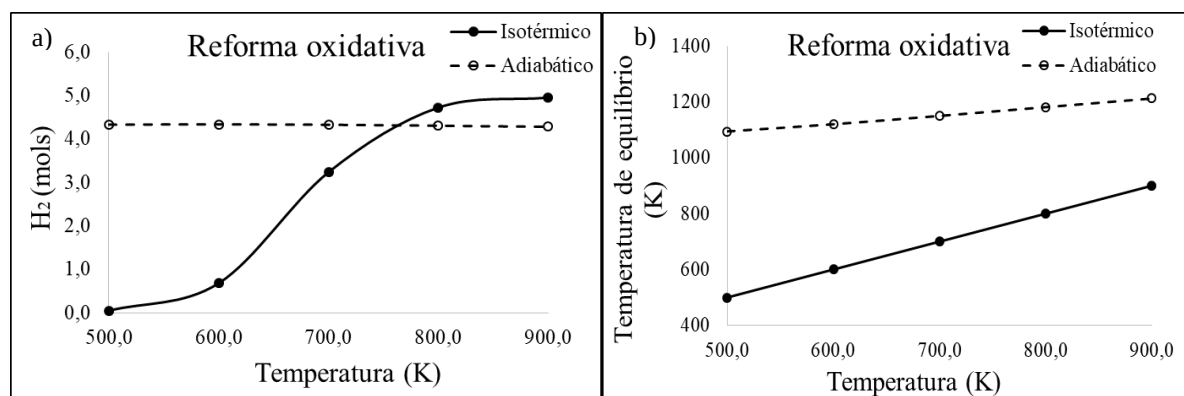
A Figura 7 mostra o efeito da temperatura na produção de hidrogênio (a) e sua relação com a temperatura de equilíbrio (b) para a reação de reforma oxidativa da biomassa lignocelulósica. Pode-se observar que à temperaturas mais baixas (até 750 K) é mais vantajoso trabalhar com o reator adiabático. Este reator tem pouca variação de produção de gás hidrogênio, ainda que seja crescente, enquanto o reator isotérmico aumenta significativamente a produção ao longo do aumento da temperatura de operação.

Pode-se verificar na Figura 7 (a) que as maiores temperaturas forneceram os melhores resultados para produção de hidrogênio para a operação isotérmica. Na figura 7 (b) observa-se que a temperatura de equilíbrio cresce de forma leve e gradual ao longo do aumento da temperatura inicial de operação para ambos os reatores. Também é verificado que a reação de reforma oxidativa da biomassa tem comportamento térmico de exotermicidade em toda a faixa operacional avaliada pelo presente trabalho.

O comportamento de exotermicidade para o processo de reforma oxidativa é esperado e reportado na literatura para diferentes fontes de biomassa e operações distintas, estando

associado com a rápida degradação da biomassa lignocelulósica e com altas produtividades de gás para esse tipo de processo (FIERRO *et al.*, 2002 e LOPEZ *et al.*, 2020).

Figura 7 – Reforma oxidativa: Efeito da temperatura no comportamento da produção de hidrogênio (a) e na temperatura de equilíbrio (b) para reatores isotérmicos e adiabáticos à 1 bar e alimentação de 1 mol de biomassa e 0,5 mols de oxigênio.



Fonte: Próprio autor.

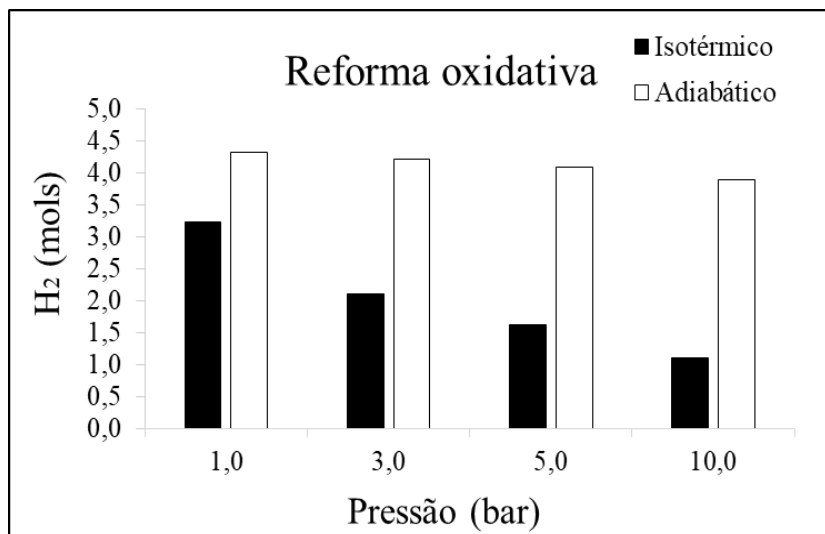
5.3.2 Efeito de pressão

Na Figura 8 é apresentado o efeito da pressão na formação de hidrogênio para os reatores isotérmicos e adiabáticos ao longo da reação de reforma oxidativa da biomassa lignocelulósica. Observa-se que para o reator adiabático o parâmetro de pressão tem pequena influência na produção de hidrogênio, enquanto para o reator isotérmico observa-se que a faixa de pressão causa grandes variações na produção de hidrogênio.

Ambos reatores apresentaram o mesmo comportamento de diminuição da produção à medida que aumenta a pressão, como já era esperado e reportado para os processos anteriormente estudados. Além disso, a melhor condição de pressão observada para os reatores foi de 1 bar.

De modo semelhante, Wang e Wang (2008) estudaram o equilíbrio termodinâmico da oxidação parcial do etanol através do método de minimização da energia livre de Gibbs para produção de hidrogênio na faixa de temperatura de reação de 500 a 1400 K e pressão de 1 a 20 atm. A condição ótima encontrada foi de 1070 – 1200 K e 1 atm. Portanto, os resultados obtidos pra reforma oxidativa estão de acordo com o esperado e com resultados já reportados na literatura para processos similares.

Figura 8 - Efeito da pressão no comportamento da produção de hidrogênio para reatores isotérmicos e adiabáticos na reforma oxidativa à 700 K.



Fonte: Próprio autor.

5.4 Reforma autotérmica

5.4.1 Efeito de temperatura

A partir da Figura 9 (a) pode-se verificar como a temperatura influencia na produção de hidrogênio ao longo do processo de reforma autotérmica da biomassa lignocelulósica, aqui é importante ressaltar que o processo de reforma autotérmica pode ser resumido como uma junção dos processos de reforma a vapor e reforma oxidativa anteriormente apresentados.

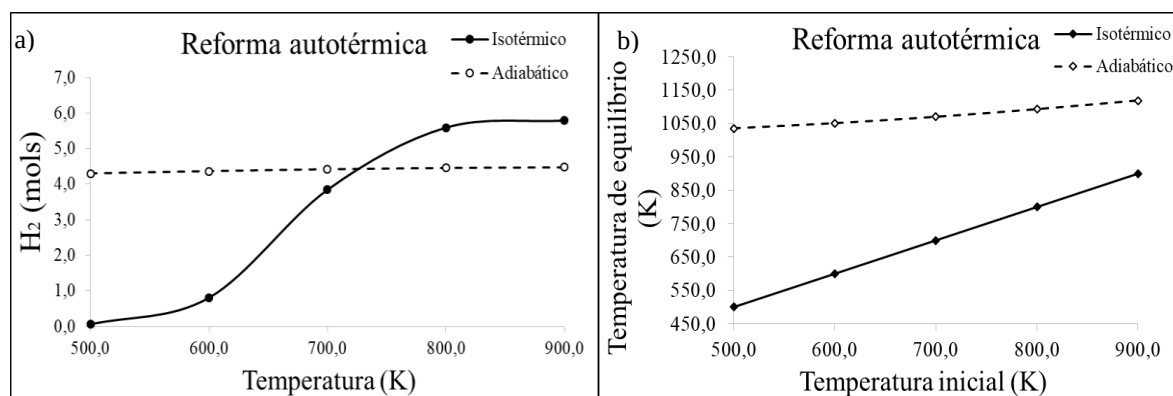
Analisando os resultados apresentados na Figura 9 (a), pode-se inferir que em temperaturas superiores a 720 K é mais vantajoso trabalhar com reatores isotérmicos, pois nesta faixa operacional este tipo de processo está associado com maiores produções de gás hidrogênio.

A partir da análise da Figura 9 (b), verifica-se que a temperatura de equilíbrio dos processos se manteve relativamente constante e em valores de alta temperatura no processo adiabático. Além disso, verifica-se que o comportamento térmico da reação foi exotérmico em toda a faixa operacional avaliada no trabalho.

Frazão *et al.* (2017), em um trabalho anterior desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa, avaliaram o comportamento térmico da reação de reforma autotérmica do metano, de modo semelhante ao conduzido no presente trabalho, utilizando a metodologia de maximização de entropia. Os autores encontraram que produções significativas de hidrogênio e gás de síntese

foram encontradas em temperaturas de 1000 K e pressões baixas, ao redor de 1 bar, condizendo assim, com os resultados encontrados neste trabalho para a biomassa lignocelulósica.

Figura 9 – Reforma autotérmica: Efeito da temperatura no comportamento da produção de hidrogênio (a) e na temperatura de equilíbrio (b) para reatores isotérmicos e adiabáticos à 1 bar e alimentação de 1 mol de biomassa, 0,9 mols de oxigênio e 0,1 mols de água.



Fonte: Próprio autor.

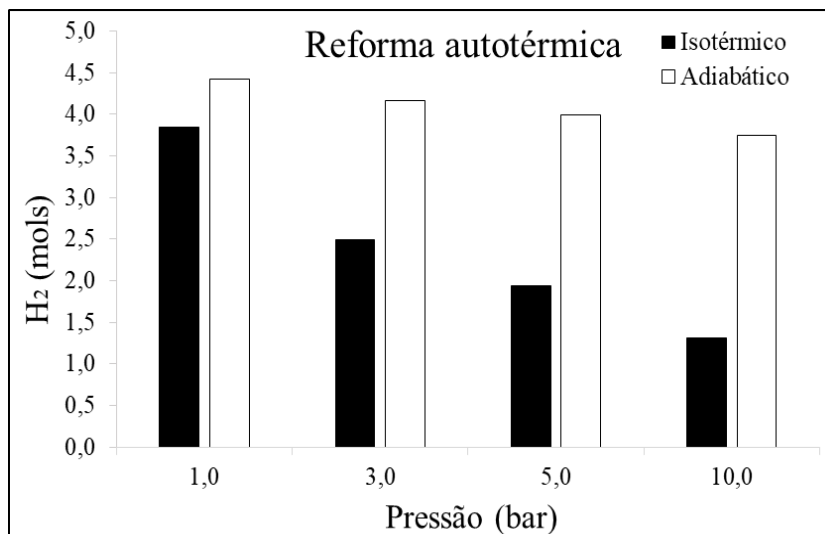
5.4.2 Efeito de pressão

A Figura 10 demonstra o efeito da pressão na produção de hidrogênio para a reação de reforma autotérmica da biomassa lignocelulósica. A partir da mesma, verifica-se que o reator isotérmico é mais sensível ao efeito da pressão, podendo-se perceber que a medida que a pressão operacional aumenta há uma diminuição na produção de gás hidrogênio, esse comportamento também é visto no processo adiabático, embora de forma mais discreta.

É perceptível também que o reator adiabático produz uma maior quantidade de gás hidrogênio que o processo isotérmico. Além disso, observa-se que a condição que apresentou maiores quantidades de produção de hidrogênio, em ambos os processos, foi em pressões de 1 bar (as mais baixas testadas).

De modo similar, Souza (2012) realizou análise termodinâmica de reforma autotérmica do metano para produção de hidrogênio e gás de síntese, utilizando maximização de entropia. Os resultados apresentados no trabalho de Souza (2012) se assemelharam ao presente trabalho, de modo que a produção de hidrogênio foi favorecida à baixas pressões e temperaturas mais altas, sendo encontrada a melhor condição de produção de gás para a pressão de 1 bar.

Figura 10 - Efeito da pressão no comportamento da produção de hidrogênio para reatores isotérmicos e adiabáticos na reforma autotérmica à 700 K.



Fonte: Próprio autor.

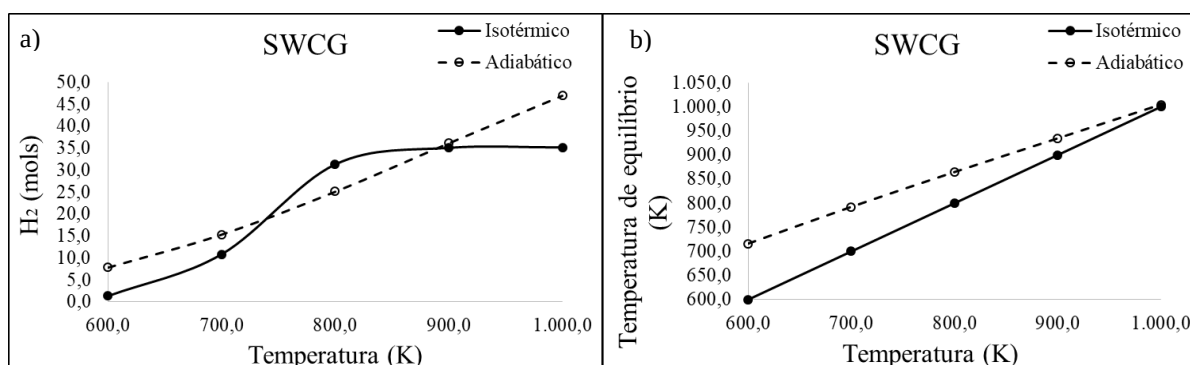
5.5 Gaseificação em água supercrítica (SWCG)

5.5.1 Efeito de temperatura

A Figura 11 (a) representa o efeito da temperatura na produção de hidrogênio nos reatores adiabáticos e isotérmicos para o processo de SCWG. A partir da análise da Figura 11, observa-se que o reator adiabático tem uma produção de hidrogênio crescente e relativamente constante ao longo do aumento de temperatura. Por outro lado, o reator isotérmico apresenta um pico de produção entre 750 e 900 K, onde nesta faixa o reator isotérmico ultrapassa a produção encontrado com a condução do processo adiabático. Percebe-se então que em temperaturas intermediárias é favorável a operação com reator isotérmico. No entanto, em temperaturas mais baixas (até 750 K) e mais altas (acima de 900 K) é mais vantajoso trabalhar com o reator adiabático.

Na figura 11 (b) é representado o efeito térmico da reação para os reatores isotérmicos e adiabáticos. Nela pode-se observar que ambos reatores apresentaram comportamentos semelhantes, sendo uma reta crescente. Percebe-se também que na faixa operacional estudada no presente trabalho, a reação permaneceu exotérmica em sua totalidade. Caso a tendência apresentada no gráfico fosse seguida, em temperaturas acima de 1000 K (não testadas em nossas simulações) o comportamento da reação tenderia a tornar-se endotérmico (para o processo conduzido em reatores isotérmicos).

Figura 11 – Gaseificação em água supercrítica: Efeito da temperatura no comportamento da produção de hidrogênio (a) e na temperatura de equilíbrio (b) para reatores isotérmicos e adiabáticos à 230 bar e alimentação de 5,86 mols de biomassa e 502,78 mols de água.



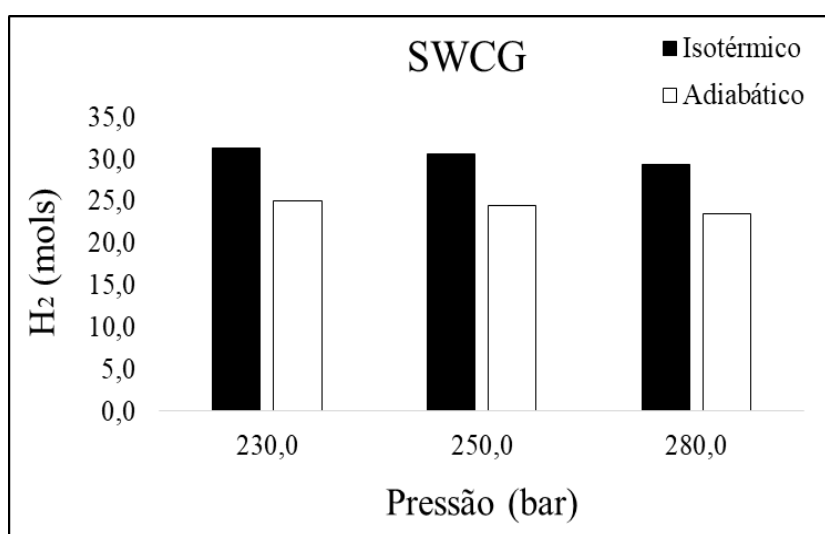
Fonte: Próprio autor.

Efeitos similares para a produção de gás hidrogênio e para o comportamento térmicos da reação de SCWG do glicerol são reportados em Freitas e Guirardello (2014), para a reação de SCWG do glicerol residual da produção de biodiesel.

5.5.2 Efeito de pressão

A partir da Figura 12 pode-se observar o efeito da pressão na produção de hidrogênio nos reatores isotérmicos e adiabáticos. Percebe-se que para a reação de gaseificação em água supercrítica, a variação de pressão não apresenta grande influência para os reatores, porém sendo levemente mais influente para o processo isotérmico, quando comparado com o processo adiabático.

Figura 12 - Efeito da pressão no comportamento da produção de hidrogênio para reatores isotérmicos e adiabáticos na gaseificação em água supercrítica à 800 K.



Fonte: Próprio autor.

Freitas (2012) realizou um estudo semelhante para gaseificação em água supercrítica, utilizando metodologia de maximização de entropia para simular a produção de gás hidrogênio. Como resultado de avaliação do efeito de pressão, o mesmo observou também que variações na pressão de reação não apresentaram efeito significativo sobre a formação de gás hidrogênio, condizendo com o comportamento observado no presente trabalho para a SCWG da biomassa lignocelulósica.

5.6 Comparativo entre as rotas termoquímicas

As rotas termoquímicas estudadas foram avaliadas comparativamente em relação a dois fatores gerais, 1) a produção de gás hidrogênio, estudando como indicativo a quantidade total de gás hidrogênio produzido; e 2) para o eventual uso dos processos de transformação termoquímica para a produção de gás de síntese; aqui sendo estudados como fatores de resposta a quantidade de gás de síntese produzido (considerado como soma direta da mistura de H_2 e CO formada em cada processo) e para a qualidade do gás de síntese produzido (estudado com relação ao parâmetro da razão molar H_2/CO obtida no produto, com valores mais próximos de 2, temos aplicações mais simples e efetivas em processos de síntese, esses resultados são compilados a seguir.

5.6.1 Produção de hidrogênio

A Figura 13 representa o comparativo entre as rotas termoquímicas abordadas no trabalho para produção de hidrogênio em mols. Para elaboração do gráfico foi realizado um levantamento das condições que apresentaram maiores produções de mols de hidrogênio para cada rota estudada, identificando também em qual tipo de reator tal condição foi observada, como está representado na Figura 13.

As condições operacionais em que foram encontradas as maiores produções de mols de hidrogênio foram as seguintes: 1000 K e 1 bar para reforma a vapor; 900 K e 1 bar para reforma oxidativa; 900 K e 1 bar para reforma autotérmica; 1200 K e 5 bar para pirólise; 1000 K para SCWG. Tais condições foram as de pressão mais baixa e temperatura mais alta testadas neste trabalho.

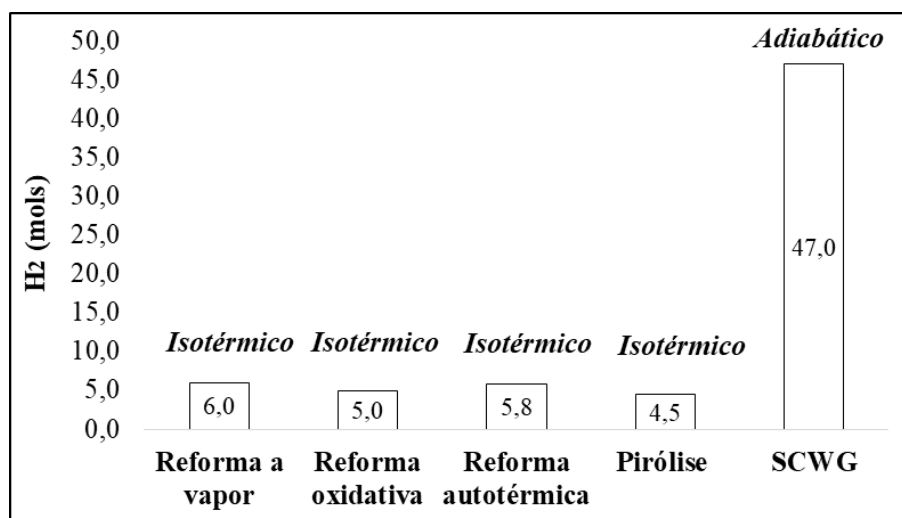
Com base na Figura 13, observa-se que os reatores isotérmicos apresentaram resultados de maiores produções de hidrogênio para as rotas de reforma a vapor, reforma

oxidativa, reforma autotérmica e pirólise. O reator adiabático apresentou maior quantidade de formação de mols hidrogênio apenas para a gaseificação em água supercrítica (SCWG).

Pode-se observar também que a reação de SCWG apresentou comportamento de produção de hidrogênio discrepante das demais rotas, apresentando formação de 47 mols de hidrogênio, enquanto as demais rotas apresentaram quantidades de formação de mols de hidrogênio na faixa de 4,5 mols e 6 mols.

No entanto, resultados similares para alta produção de H_2 ao longo da reação de SCWG de diferentes fontes de biomassa são reportados na literatura e estão diretamente associados com o deslocamento de equilíbrio ocasionado pelo excesso de água utilizado na alimentação desse tipo de reator, excesso esse que é necessário para garantir o meio supercrítico de operação.

Figura 13 – Comparativo das maiores produções de mols de hidrogênio para as diferentes rotas termoquímicas.



Fonte: Próprio autor.

5.6.2 Produção de gás de síntese

A Figura 14 representa o comparativo entre as rotas termoquímicas abordadas, ressaltando a relação quantidade de gás de síntese (*syngas*) produzida, representado por (H_2+CO) e sua respectiva qualidade, representada pela razão molar (H_2/CO). Para a construção do gráfico foram selecionadas as condições que apresentaram melhores resultados de H_2/CO , com base no fator qualidade do gás de síntese produzido, ou seja, com valores nominais de H_2/CO mais próximos de 2, para cada rota termoquímica avaliada. O tipo de reator que apresentou tal condição ótima está identificado na Figura 14.

As condições de operação que apresentaram melhores resultados para qualidade do gás de síntese (razão H_2/CO) foram de: 600 K e 1 bar para reforma a vapor; 900 K e 1 bar para

reforma oxidativa; 900 K e 1 bar para reforma autotérmica; 800 K e 5 bar para pirólise; 1000 K e 1 bar para SCWG.

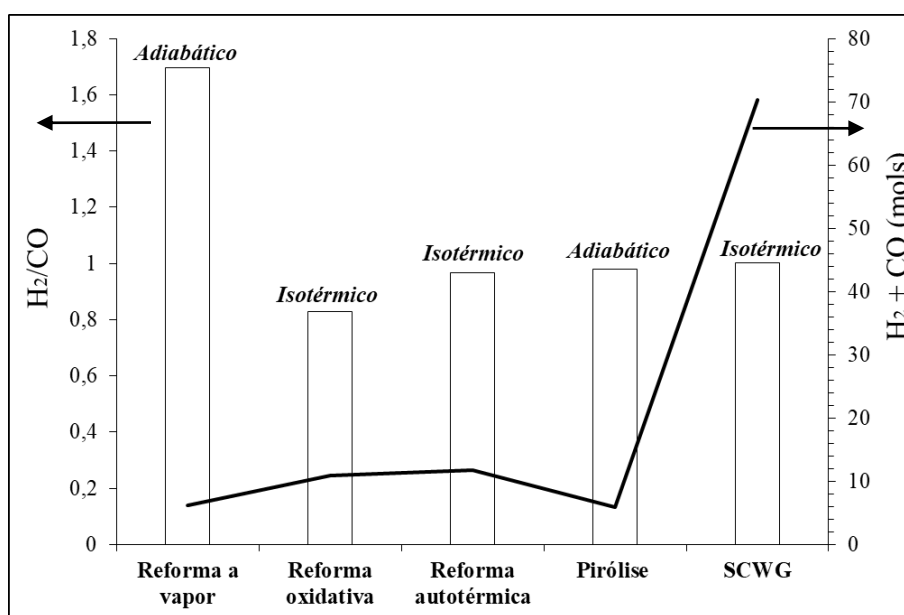
Observando os resultados da Figura 14, e tendo como base a característica do reator empregado em cada rota termoquímica, foi possível verificar que reatores adiabáticos resultaram em maiores produtividades de gás de síntese para os processos de reforma a vapor e de pirólise e reatores isotérmicos resultaram em melhor qualidade do gás de síntese produzido para os processos de reforma oxidativa, reforma autotérmica e SCWG.

Com relação a quantidade de gás de síntese produzido, verificou-se que os processos de reforma a vapor, reforma oxidativa, reforma autotérmica e pirólise apresentaram produções de H_2+CO ao redor de 10 mols totais.

A reação de SCWG apresentou comportamento destoante nesse sentido, apresentando uma produção de cerca de 73 mols de H_2+CO , estando essa produção elevada diretamente associada com as altas produções de H_2 apresentadas e encontradas nesse processo. Tal desempenho, como foi descrito anteriormente, é explicado pelo excesso de água na alimentação do reator, que é necessário para atingir o meio de operação supercrítico.

A reforma a vapor, utilizando reator adiabático, apresentou melhores resultados para razão molar no que diz respeito a sua qualidade (razão molar H_2/CO de 1,69). Este tipo de reforma já é bastante consolidada para produção de hidrogênio na indústria química e comumente apresenta boas produções (HOLLADAY, 2009).

Figura 14 – Comparativo das rotas para produção de syngas e respectiva razão molar H_2/CO .



Fonte: Próprio autor.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada a análise termodinâmica das reações que envolvem a produção de hidrogênio a partir da biomassa lignocelulósica representada como uma biomassa do tipo $C_6H_{10}O_5$, através de diferentes rotas termoquímicas: pirólise, reforma a vapor, reforma oxidativa, reforma autotérmica e gaseificação em água supercrítica. As simulações de reatores isotérmicos e adiabáticos através das metodologias de minimização da energia livre de Gibbs e maximização da entropia mostraram-se eficientes, com resultados condizentes com a literatura, apresentando baixos tempos computacionais (inferiores a 4 segundos) em todas as simulações realizadas nos diferentes estudos de caso.

As regiões de máxima produção de hidrogênio de cada rota termoquímica foram avaliadas, sendo possível concluir que maiores quantidades de mols de hidrogênio foram produzidas em reatores isotérmicos para as rotas de reforma a vapor (6 mols), reforma oxidativa (5,8 mols), reforma autotérmica (5 mols) e pirólise (4,5 mols). Apenas para reação SWCG o reator adiabático produziu maiores quantidades de mols de hidrogênio (47 mols), com alta produção associada com características específicas do comportamento reacional da SCWG.

Além disso, foi observada a mesma tendência em todas as rotas termoquímicas para os reatores isotérmicos e adiabáticos: as produções de hidrogênio foram favorecidas em temperaturas mais altas e pressões operacionais mais baixas. Também foi possível verificar que em termos de efeito de pressão, dentre as rotas abordadas, a SWCG foi a rota que apresentou o parâmetro de pressão com influência mais discreta na produção de hidrogênio. Todas as rotas foram favorecidas na produção de hidrogênio para pressão de 1 bar, que foi a menor pressão testada por esse trabalho. Como esperado, devido as características das reações de decomposição da biomassa, o aumento da pressão acarretou na diminuição da produção de gás hidrogênio.

As características térmicas das reações também foram verificadas através das simulações conduzidas com a metodologia de maximização da entropia. Foi observado que a alta composição de oxigênio presente na biomassa lignocelulósica, influenciou diretamente na ocorrência de reações de oxidação nos processos, logo favorecendo a exotermicidade das reações.

Os processos de pirólise e reforma a vapor são reportados na literatura como endotérmicos, no entanto devido ao fato citado, neste estudo percebeu-se que eles aparecem como exotérmicos até determinada temperatura inicial de operação, até que de fato se tornaram endotérmicos (em condições de temperaturas mais elevadas). No mais, em geral os

comportamentos térmicos das demais reações seguiram o esperado, apresentando comportamento exotérmico nas reformas oxidativa, autotérmica e SWCG.

Além disso, a produção de gás de síntese e a qualidade desse gás foi avaliada. Sendo verificado que reatores adiabáticos resultaram em maiores produtividades de gás de síntese para os processos de reforma a vapor e de pirólise e reatores isotérmicos resultaram em melhor qualidade do gás de síntese produzido para os processos de reforma oxidativa, reforma autotérmica e SCWG.

Dessa forma, foi possível avaliar de forma mais detalhada os efeitos das variáveis de pressão e temperatura no processo de produção de hidrogênio para as diferentes rotas termoquímicas, além de avaliar o comportamento térmico das reações de degradação da biomassa. Assim, o desenvolvimento desse trabalho contribuiu para melhor compreensão do comportamento termodinâmico dos sistemas estudados, sendo determinadas as condições termodinamicamente mais favoráveis para produção de hidrogênio de cada sistema.

REFERÊNCIAS

AL ARNI, Saleh; BOSIO, Barbara; ARATO, Elisabetta. Syngas from sugarcane pyrolysis: An experimental study for fuel cell applications. *Renewable Energy*, v. 35, n. 1, p. 29-35, 2010.

ARREGI, Aitor et al. Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review. *Energy conversion and management*, v. 165, p. 696-719, 2018.

AZNAR, M.P.; CORELLA, J. DELGADO, J. LAHOZ J. Improved Steam Gasification of Lignocellulosic Residues in a Fluidized Bed with Commercial Steam Reforming Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 1-10.

BARROS, T.V; MATTOS, L.P.F; VIDOTTI, A.D.S; GUIRARDELLO, R; FREITAS, A.C.D. Gaseificação com água supercrítica do glicerol bruto: caracterização termodinâmica. In: XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2018, São Paulo. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, 2018. p. 3953.

BENEMANN, John. Hydrogen biotechnology: progress and prospects. *Nature biotechnology*, v. 14, n. 9, p. 1101-1103, 1996.

BORGES, Ane Caroline Pereira. Gaseificação de cavaco de eucalipto em água supercrítica na presença do catalisador NiFe_2O_4 . 2020. Tese (Doutorado em Energia e Ambiente) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2020.

BRIDGWATER, Tony. Challenges and opportunities in fast pyrolysis of biomass: Part I. *Johnson Matthey Technology Review*, v. 62, n. 1, p. 118-130, 2018.

BROWN, T.R.; THILAKARTANE, R.; BROWN, R.C.; HU, G. Techno-economic analysis of biomass to transportation fuels and electricity via fast pyrolysis and hydro-processing. *FUEL*, v. 106, p. 463-469, 2013.

CARDOSO, André de Lima. Pirólise lenta de serragem de eucalipto para obtenção de bioóleo e carvão. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2004.

CHEN, C. C.; LIN, C. Y.; CHANG, J. S. Kinetics of hydrogen production with continuous anaerobic cultures utilizing sucrose as the limiting substrate. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 57, n. 1-2, p. 56-64, 2001.

CLARKE, Stephen H. et al. Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells. *Catalysis Today*, v. 38, n. 4, p. 411-423, 1997.

DA CRUZ, Juliana Cunha. Evolução tecnológica das rotas de gaseificação e pirólise de materiais lignocelulósicos: um estudo bibliométrico. Orientadores: José Vitor Bomtempo Martins e Estevão Freire. 113f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

DA SILVA, C. H. F. et al. Produção de Hidrogênio através de Reforma de Etanol. V Citenel, Belém, 2009.

DA SILVA, Inara Amoroso. Hidrogênio: Combustível do Futuro. *Ensaio e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde*, v. 20, n. 2, p. 122-126, 2016.

DE FREITAS, Antonio Carlos Daltro et al. Análise termodinâmica de processos de reforma do metano e da síntese Fischer-Tropsch. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química, 2012.

DE FREITAS, Antonio Carlos Daltro et al. Análise termodinâmica da transformação de biomassa em combustíveis utilizando técnicas de otimização global. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. Campinas, 2015.

DHYANI, Vaibhav; BHASKAR, Thallada. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable energy*, v. 129, p. 695-716, 2018.

DOU, Binlin et al. Hydrogen production from the thermochemical conversion of biomass: issues and challenges. *Sustainable Energy & Fuels*, v. 3, n. 2, p. 314-342, 2019.

ENERGÉTICA, Pesquisa. Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional (Brazilian Energy Balance), 2022.

FAHMY, Tamer YA et al. Biomass pyrolysis: past, present, and future. *Environment, Development and Sustainability*, v. 22, n. 1, p. 17-32, 2020.

FERREIRA, HILDER CALDAS. Estudo da produção de hidrogênio através da reforma auto-térmica do glicerol em um reator poroso não convencional. 2010.

FIERRO, V. et al. Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications. **Catalysis Today**, v. 75, n. 1-4, p. 141-144, 2002.

FRANCHI, Giovanni et al. Hydrogen production via steam reforming: A critical analysis of MR and RMM technologies. *Membranes*, v. 10, n. 1, p. 10, 2020.

FRAZÃO, RHN et al. Avaliação do comportamento térmico da reação de reforma autotérmica do metano utilizando maximização de entropia. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, XII, 2017, São Carlos.

FREITAS, A. C.; GUIRARDELLO, R. Supercritical water gasification of glucose and cellulose for hydrogen and syngas production. *ChemEngTrans*, v. 27, n. 1, p. 361-366, 2012.

FREITAS, A. C. D.; GUIRARDELLO, R. Comparison of several glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 17969-17984, 2014.

HARRELL, Charles; BOWDEN, Royce; GHOSH, Biman K. *Simulation using promodel*. McGraw-Hill Higher Education, 2000.

HOLLADAY, Jamie D. et al. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis today*, v. 139, n. 4, p. 244-260, 2009.

KAN, Tao; STREZOV, Vladimir; EVANS, Tim J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 57, p. 1126-1140, 2016.

KRUSE, Andrea. Hydrothermal biomass gasification. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 47, n. 3, p. 391-399, 2009.

LAW, Averill M.; KELTON, W. David; KELTON, W. David. *Simulation modeling and analysis*. New York: McGraw-Hill, 2000.

LI, Shiguang et al. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Processing Technology*, v. 85, n. 8-10, p. 1201-1211, 2004.

LI, Shuo et al. Recent advances in hydrogen production by thermo-catalytic conversion of biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 28, p. 14266-14278, 2019.

LIMA, Mariana de Jesus. Determinação da cinética de reação e condições operacionais da pirólise da casca de café em leito fixo. Orientador: Taisa Shimosakai de Lira; Coorientador: Thiago Padovani Xavier. 77f. Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do Espírito Santo. São Mateus, 2018.

LIU, Wenjing et al. Trends and future challenges in hydrogen production and storage research. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 25, p. 31092-31104, 2020.

LOPES, Iury de Oliveira Cardoso. Pirólise de biomassa lignocelulósica auxiliada por micro-ondas para produção de bio-óleo. 2021.

LOPEZ, G., GARCIA, I., ARREGI, A., SANTAMARIA, L., AMUTIO, M., ARTETXE, M., BILBAO, J., OLAZAR, M. Thermodynamic assessment of the oxidative steam reforming of biomass fast pyrolysis volatiles. *Energy Conversion and Management* Volume 214, 15 June 2020, 112889.

LORA, Electo Eduardo Silva et al. Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. *Biocombustíveis. Interciência*, v. 1, p. 411-498, 2012.

MONA, Sharma et al. Green technology for sustainable biohydrogen production (waste to energy): a review. **Science of The Total Environment**, v. 728, p. 138481, 2020.

NANDA, Sonil et al. Subcritical and supercritical water gasification of lignocellulosic biomass impregnated with nickel nanocatalyst for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 9, p. 4907-4921, 2016.

OLIVEIRA, Luiz Felipe Nunes de. Análise da viabilidade econômica e especificações técnicas de um processo de pirólise lenta. Orientador: Francisco Edson Nogueira Fraga. 45f. Monografia (graduação) – Universidade Federal Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia Mecânica. Mossoró, 2019.

OLIVEIRA, Raquel Lima; PASSOS, Fabio Barboza. Estudo da oxidação parcial do etanol em catalisadores de Rh por DRIFTS. *Química Nova*, v. 36, n. 3, p. 375-381, 2013.

OLIVEIRA, Raquel Lima; RIBEIRO, Vanessa Monteiro; PASSOS, Fabio Barboza. Potenciais tecnologias de produção de hidrogênio a partir da biomassa. *Exatas & Engenharias*, v. 4, n. 10, 2014.

PARADELA, Filipe Manuel Ramos. Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Bioquímica) – Universidade Nova de Lisboa, 2012.

PATEL, M.; ZHANG, X.; KUMAR, A. Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.53, p. 1486-1499, 2016.

POLLING BP, Prausnitz JM, O'Connell PJ. The properties of gases and liquids. 5th ed. New York, McGraw Hill, 2000.

RANJEKAR, Apoorva M.; YADAV, Ganapati D. Steam reforming of methanol for hydrogen production: A critical analysis of catalysis, processes, and scope. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 1, p. 89-113, 2021.

REDDY, Sivamohan N. et al. Hydrogen: fuel of the near future. In: **New dimensions in production and utilization of hydrogen**. Elsevier, 2020. p. 1-20.

RENDEIRO, Gonçalo. Combustão e gasificação de biomassa sólida. Ministério de Minas e Energia (MME), 2008.

RENNARD, David et al. Production of synthesis gas by partial oxidation and steam reforming of biomass pyrolysis oils. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 9, p. 4048-4059, 2010.

RODRIGUES, Cristiane et al. Materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a obtenção de biomoléculas de valor comercial. *RESENDE, RR Biotecnologia aplicada à agro&indústria: fundamentos e aplicações*, v. 4, p. 283-314, 2017.

ROSENO, Karina Tamião de Campos et al. Óxidos do tipo perovskita ND0, 95FEO3 e ND0, 95CRO3 para produção de gás de síntese através da oxidação parcial do metano. *A diversidade de debates na pesquisa em química 2*, 2020.

ROSSI, C. C. R. S. et al. Simultaneous calculation of chemical and phase equilibria using convexity analysis. *Computers & chemical engineering*, v. 35, n. 7, p. 1226-1237, 2011.

SANTOS, Fernando A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química nova*, v. 35, p. 1004-1010, 2012.

SHABBAR, Syed; JANAIREH, Isam. Thermodynamic equilibrium analysis of coal gasification using Gibbs energy minimization method. *Energy conversion and management*, v. 65, p. 755-763, 2013.

SILVA, Marcio Evaristo. *Análise experimental da reforma a vapor de etanol: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos*. 2010.

SINGH, Sonal et al. Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 51, p. 623-633, 2015.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 7ª edição. LTC, Rio de Janeiro, v. 200, 2007.

SOUZA, Thiago Leandro de. *Análise termodinâmica da reforma autotérmica do metano para a produção de hidrogênio e gás de síntese via maximização da entropia*. 2012. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá.

UDDIN, M. N. et al. An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies. *Energies*, v. 11, n. 11, p. 3115, 2018.

VARGAS, Reinaldo A. et al. *Hidrogênio: o vetor energético do futuro?*. 2006.

VIEIRA, R. P.; VIDOTTI, A. D.S.; GUIRARDELLO, R.; FREITAS, A. C.D. Use of the surface methodology in the thermodynamic evaluation of glycerol supercritical water gasification systems. *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS*, v. 74, p. 1225-1230, 2019.

WANG, Wenju; WANG, Yaquan. Thermodynamic analysis of hydrogen production via partial oxidation of ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 19, p. 5035-5044, 2008.

WANG, Yinglong et al. Techno-economic analysis of biomass-to-hydrogen process in comparison with coal-to-hydrogen process. **Energy**, v. 185, p. 1063-1075, 2019.

WATKINS, Dereca et al. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 4, n. 1, p. 26-32, 2015.

ZABANIOTOU, A. et al. Experimental study of pyrolysis for potential energy, hydrogen and carbon material production from lignocellulosic biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 10, p. 2433-2444, 2008.

ZHAO, Xiao et al. Biomass-based chemical looping technologies: the good, the bad and the future. *Energy & Environmental Science*, v. 10, n. 9, p. 1885-1910, 2017.

APÊNDICE A – RESULTADOS OBTIDOS PARA GASEIFICAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA.

Maximização de Entropia								
2,16 mols de biomassa para 536,11 mols de H ₂ O								
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
600,000	230,000	0,000	532,235	3,434	5,621	7,336	0,003	641,707
600,000	250,000	0,000	532,295	3,313	5,651	7,306	0,003	641,966
600,000	280,000	0,000	532,375	3,154	5,691	7,266	0,003	642,305
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
700,000	230,000	0,000	529,758	8,408	4,372	8,564	0,024	728,548
700,000	250,000	0,000	529,885	8,153	4,436	8,501	0,023	729,078
700,000	280,000	0,000	530,054	7,815	4,521	8,417	0,022	729,781
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
800,000	230,000	0,000	526,392	15,218	2,650	10,208	0,103	812,290
800,000	250,000	0,000	526,576	14,848	2,743	10,117	0,100	813,040
800,000	280,000	0,000	526,824	14,348	2,869	9,995	0,096	814,049
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
900,000	230,000	0,000	523,285	21,632	0,996	11,661	0,302	897,717
900,000	250,000	0,000	523,448	21,301	1,081	11,583	0,297	898,369
900,000	280,000	0,000	523,677	20,835	1,199	11,472	0,289	899,287
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
1000,000	230,000	0,000	521,983	24,553	0,187	12,154	0,619	990,662
1000,000	250,000	0,000	522,037	24,442	0,216	12,129	0,616	990,874
1000,000	280,000	0,000	522,120	24,269	0,260	12,090	0,610	991,204

Maximização de Entropia								
4,63 mols de biomassa para 513,89 mols de H ₂ O								
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
600,000	230,000	0,000	506,198	6,147	12,347	15,410	0,023	691,724
600,000	250,000	0,000	506,302	5,937	12,400	15,358	0,022	692,171
600,000	280,000	0,000	506,440	5,661	12,469	15,290	0,021	692,758
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
700,000	230,000	0,000	502,861	12,909	10,635	17,034	0,110	771,463
700,000	250,000	0,000	503,054	12,519	10,733	16,939	0,107	772,274
700,000	280,000	0,000	503,310	12,003	10,864	16,814	0,103	773,346
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
800,000	230,000	0,000	498,458	21,982	8,300	19,103	0,377	847,053
800,000	250,000	0,000	498,742	21,404	8,447	18,965	0,367	848,233
800,000	280,000	0,000	499,121	20,632	8,643	18,782	0,354	849,808
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
900,000	230,000	0,000	493,652	32,218	5,585	21,193	1,001	920,888
900,000	250,000	0,000	494,000	31,500	5,770	21,031	0,979	922,335
900,000	280,000	0,000	494,469	30,532	6,020	20,811	0,950	924,286
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
1000,000	230,000	0,000	489,489	41,703	2,924	22,695	2,161	996,487
1000,000	250,000	0,000	489,825	40,995	3,110	22,545	2,126	997,908
1000,000	280,000	0,000	490,289	40,017	3,367	22,337	2,076	999,870
Maximização de Entropia								
5,86 mols de biomassa para 502,78 mols de H ₂ O								
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
600,000	230,000	0,000	493,022	7,843	15,607	19,505	0,048	715,755
600,000	250,000	0,000	493,153	7,581	15,673	19,441	0,046	716,312
600,000	280,000	0,000	493,324	7,237	15,760	19,356	0,044	717,045
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
700,000	230,000	0,000	489,342	15,355	13,692	21,269	0,199	792,202
700,000	250,000	0,000	489,567	14,899	13,807	21,159	0,194	793,152
700,000	280,000	0,000	489,866	14,294	13,960	21,014	0,186	794,411

T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	Teq
800,000	230,000	0,000	484,663	25,126	11,145	23,403	0,612	864,466
800,000	250,000	0,000	484,985	24,468	11,314	23,249	0,597	865,819
800,000	280,000	0,000	485,414	23,588	11,539	23,044	0,577	867,624
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	Teq
900,000	230,000	0,000	479,591	36,167	8,161	25,489	1,510	934,439
900,000	250,000	0,000	479,989	35,341	8,375	25,306	1,478	936,125
900,000	280,000	0,000	480,524	34,228	8,664	25,060	1,436	938,393
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	Teq
1000,000	230,000	0,000	474,981	46,998	5,050	26,989	3,120	1004,672
1000,000	250,000	0,000	475,400	46,107	5,286	26,806	3,068	1006,490
1000,000	280,000	0,000	475,972	44,891	5,609	26,557	2,995	1008,970

Minimização de Energia de Gibbs							
2,16 mols de biomassa para 536,11 mols de H ₂ O							
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
600,000	230,000	0,000	536,716	1,290	4,452	1,686	6,821
600,000	250,000	0,000	536,724	1,153	4,516	1,742	6,702
600,000	280,000	0,000	536,729	0,981	4,600	1,821	6,539
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
700,000	230,000	0,000	535,349	8,389	1,586	0,187	11,188
700,000	250,000	0,000	535,511	7,900	1,750	0,188	11,022
700,000	280,000	0,000	535,738	7,214	1,979	0,191	10,790
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
800,000	230,000	0,000	533,914	12,924	0,036	0,072	12,852
800,000	250,000	0,000	533,926	12,892	0,046	0,070	12,844
800,000	280,000	0,000	533,946	12,835	0,064	0,068	12,827
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
900,000	230,000	0,000	533,908	13,001	0,001	0,043	12,917
900,000	250,000	0,000	533,909	12,999	0,001	0,042	12,917
900,000	280,000	0,000	533,910	12,997	0,001	0,041	12,918
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
1000,000	230,000	0,000	533,922	12,988	0,000	0,028	12,932

1000,000	250,000	0,000	533,922	12,988	0,000	0,028	12,932
1000,000	280,000	0,000	533,923	12,987	0,000	0,027	12,933

Minimização de Energia de Gibbs							
4,63 mols de biomassa para 513,89 mols de H ₂ O							
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
600,000	230,000	0,000	515,810	1,315	9,957	3,407	14,416
600,000	250,000	0,000	515,772	1,175	10,047	3,535	14,198
600,000	280,000	0,000	515,710	0,999	10,166	3,716	13,898
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
700,000	230,000	0,000	514,860	10,416	5,882	0,282	21,616
700,000	250,000	0,000	515,115	9,633	6,146	0,291	21,344
700,000	280,000	0,000	515,451	8,600	6,494	0,303	20,982
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
800,000	230,000	0,000	509,793	26,037	0,605	0,073	27,102
800,000	250,000	0,000	509,925	25,642	0,737	0,072	26,971
800,000	280,000	0,000	510,145	24,983	0,956	0,071	26,753
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
900,000	230,000	0,000	509,233	27,779	0,014	0,041	27,725
900,000	250,000	0,000	509,237	27,768	0,018	0,041	27,722
900,000	280,000	0,000	509,244	27,748	0,024	0,040	27,716
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
1000,000	230,000	0,000	509,233	27,805	0,001	0,027	27,752
1000,000	250,000	0,000	509,234	27,805	0,001	0,027	27,752
1000,000	280,000	0,000	509,235	27,803	0,001	0,026	27,753

Minimização de Energia de Gibbs							
5,86 mols de biomassa para 502,78 mols de H ₂ O							
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
600,000	230,000	0,000	505,374	1,319	12,693	4,239	18,227
600,000	250,000	0,000	505,312	1,179	12,794	4,402	17,963
600,000	280,000	0,000	505,217	1,003	12,930	4,632	17,598
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
700,000	230,000	0,000	504,806	10,843	8,215	0,329	26,616
700,000	250,000	0,000	505,081	9,997	8,501	0,340	26,318
700,000	280,000	0,000	505,439	8,889	8,876	0,357	25,927
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
800,000	230,000	0,000	498,151	31,319	1,305	0,074	33,781
800,000	250,000	0,000	498,391	30,599	1,545	0,074	33,541
800,000	280,000	0,000	498,772	29,456	1,926	0,073	33,161
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
900,000	230,000	0,000	496,915	35,094	0,036	0,041	35,084
900,000	250,000	0,000	496,924	35,067	0,044	0,040	35,076
900,000	280,000	0,000	496,941	35,019	0,060	0,039	35,061
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
1000,000	230,000	0,000	496,895	35,182	0,002	0,027	35,132
1000,000	250,000	0,000	496,896	35,181	0,002	0,026	35,132
1000,000	280,000	0,000	496,897	35,178	0,003	0,026	35,132

APÊNDICE B – RESULTADOS OBTIDOS PARA PIRÓLISE.

Maximização de Entropia									
1 mol de alimentação de biomassa									
T (K)	P(bar)	Teq	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	CH ₃ OH
800,000	5,000	1039,187	1,793	0,826	2,904	0,635	2,969	0,603	0,000
800,000	10,000	1075,445	1,678	0,863	2,597	0,770	2,966	0,586	0,000
800,000	15,000	1097,365	1,608	0,883	2,411	0,853	2,961	0,578	0,000
800,000	20,000	1113,195	1,557	0,896	2,278	0,913	2,955	0,574	0,011
800,000	25,000	1125,613	1,518	0,906	2,175	0,960	2,950	0,572	0,000
800,000	30,000	1135,842	1,487	0,914	2,091	0,998	2,944	0,571	0,000
800,000	35,000	1144,542	1,461	0,920	2,020	1,030	2,939	0,571	0,000
800,000	40,000	1152,114	1,439	0,926	1,959	1,058	2,933	0,570	0,020
T (K)	P(bar)	Teq	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	CH ₃ OH
900,000	5,000	1045,348	1,729	0,786	2,968	0,623	3,084	0,565	0,000
900,000	10,000	1081,946	1,613	0,824	2,658	0,759	3,079	0,549	0,000
900,000	15,000	1104,082	1,542	0,844	2,471	0,843	3,073	0,542	0,000
900,000	20,000	1120,070	1,491	0,857	2,336	0,904	3,067	0,538	0,000
900,000	25,000	1132,613	1,452	0,867	2,231	0,951	3,061	0,536	0,000
900,000	30,000	1142,944	1,420	0,875	2,145	0,990	3,055	0,535	0,000
900,000	35,000	1151,731	1,394	0,882	2,073	1,023	3,049	0,535	0,000
900,000	40,000	1159,378	1,371	0,887	2,010	1,051	3,043	0,535	0,000
T (K)	P(bar)	Teq	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	CH ₃ OH
1000,000	5,000	1051,105	1,670	0,751	3,027	0,611	3,188	0,531	0,000
1000,000	10,000	1088,015	1,555	0,788	2,716	0,748	3,182	0,515	0,000
1000,000	15,000	1110,347	1,483	0,808	2,526	0,833	3,175	0,509	0,000
1000,000	20,000	1126,479	1,432	0,821	2,389	0,895	3,168	0,505	0,000
1000,000	25,000	1139,136	1,392	0,831	2,282	0,943	3,162	0,504	0,000
1000,000	30,000	1149,561	1,359	0,840	2,195	0,983	3,155	0,503	0,000
1000,000	35,000	1158,427	1,332	0,846	2,122	1,016	3,149	0,502	0,000
1000,000	40,000	1166,142	1,309	0,852	2,058	1,045	3,144	0,502	0,000
T (K)	P(bar)	Teq	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	CH ₃ OH
1100,000	5,000	1056,197	1,619	0,719	3,079	0,601	3,278	0,501	0,000
1100,000	10,000	1093,375	1,504	0,757	2,766	0,739	3,270	0,487	0,000

1100,000	15,000	1115,877	1,432	0,777	2,574	0,825	3,263	0,480	0,000
1100,000	20,000	1132,134	1,380	0,790	2,436	0,887	3,256	0,477	0,000
1100,000	25,000	1144,888	1,340	0,800	2,328	0,936	3,249	0,475	0,000
1100,000	30,000	1155,393	1,307	0,809	2,239	0,976	3,242	0,475	0,000
1100,000	35,000	1164,327	1,280	0,816	2,165	1,010	3,236	0,474	0,000
1100,000	40,000	1172,101	1,256	0,821	2,100	1,039	3,230	0,474	0,000
T (K)	P(bar)	Teq	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO	CO₂	CH₃OH
1200,000	5,000	1060,336	1,579	0,694	3,120	0,593	3,350	0,478	0,000
1200,000	10,000	1097,728	1,464	0,732	2,806	0,731	3,341	0,464	0,000
1200,000	15,000	1120,365	1,392	0,752	2,613	0,818	3,332	0,458	0,000
1200,000	20,000	1136,720	1,340	0,765	2,474	0,881	3,325	0,455	0,000
1200,000	25,000	1149,552	1,299	0,776	2,364	0,930	3,318	0,453	0,000
1200,000	30,000	1160,121	1,266	0,784	2,275	0,971	3,311	0,452	0,000
1200,000	35,000	1169,108	1,238	0,791	2,199	1,005	3,305	0,452	0,000
1200,000	40,000	1176,928	1,215	0,797	2,134	1,035	3,299	0,452	0,000

Minimização da Energia de Gibbs								
1 mol de alimentação de biomassa								
T (K)	P(bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO	CO₂	CH₃OH
800,000	5,000	0,000	0,054	2,839	1,054	4,946	0,000	0,000
800,000	10,000	0,000	0,148	2,556	1,148	4,852	0,000	0,000
800,000	15,000	0,000	0,232	2,303	1,232	4,767	0,000	0,000
800,000	20,000	0,000	0,301	2,096	1,301	4,698	0,000	0,000
800,000	25,000	0,000	0,358	1,927	1,358	4,642	0,000	0,000
800,000	30,000	0,000	0,404	1,787	1,404	4,595	0,000	0,000
800,000	35,000	0,000	0,443	1,670	1,443	4,556	0,000	0,000
800,000	40,000	0,000	0,477	1,569	1,477	4,523	0,000	0,000
T (K)	P(bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO	CO₂	CH₃OH
900,000	5,000	0,000	0,002	2,995	1,002	4,998	0,000	0,000
900,000	10,000	0,000	0,006	2,981	1,006	4,994	0,000	0,000
900,000	15,000	0,000	0,014	2,959	1,014	4,986	0,000	0,000
900,000	20,000	0,000	0,023	2,930	1,023	4,977	0,000	0,000
900,000	25,000	0,000	0,035	2,895	1,035	4,965	0,000	0,000

900,000	30,000	0,000	0,048	2,855	1,048	4,952	0,000	0,000
900,000	35,000	0,000	0,062	2,813	1,062	4,938	0,000	0,000
900,000	40,000	0,000	0,077	2,769	1,077	4,923	0,000	0,023
T (K)	P(bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO	CO₂	CH₃OH
1000,000	5,000	0,181	0,000	3,362	0,819	5,000	0,000	0,000
1000,000	10,000	0,000	0,000	2,999	1,000	5,000	0,000	0,000
1000,000	15,000	0,000	0,001	2,998	1,001	4,999	0,000	0,000
1000,000	20,000	0,000	0,001	2,996	1,001	4,999	0,000	0,000
1000,000	25,000	0,000	0,002	2,994	1,002	4,998	0,000	0,000
1000,000	30,000	0,000	0,003	2,992	1,003	4,997	0,000	0,000
1000,000	35,000	0,000	0,004	2,988	1,004	4,996	0,000	0,000
1000,000	40,000	0,000	0,005	2,985	1,005	4,995	0,000	0,000
T (K)	P(bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO	CO₂	CH₃OH
1100,000	5,000	0,537	0,000	4,074	0,463	5,000	0,000	0,000
1100,000	10,000	0,276	0,000	3,553	0,723	5,000	0,000	0,000
1100,000	15,000	0,101	0,000	3,202	0,899	5,000	0,000	0,000
1100,000	20,000	0,000	0,000	3,000	1,000	5,000	0,000	0,000
1100,000	25,000	0,000	0,000	3,000	1,000	5,000	0,000	0,000
1100,000	30,000	0,000	0,000	2,999	1,000	5,000	0,000	0,000
1100,000	35,000	0,000	0,000	2,999	1,000	5,000	0,022	0,000
1100,000	40,000	0,000	0,000	2,999	1,000	5,000	0,000	0,000
T (K)	P(bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO	CO₂	CH₃OH
1200,000	5,000	0,743	0,000	4,486	0,257	5,000	0,000	0,000
1200,000	10,000	0,558	0,000	4,117	0,442	5,000	0,000	0,000
1200,000	15,000	0,417	0,000	3,834	0,583	5,000	0,000	0,000
1200,000	20,000	0,303	0,000	3,607	0,696	5,000	0,000	0,000
1200,000	25,000	0,210	0,000	3,419	0,790	5,000	0,000	0,000
1200,000	30,000	0,130	0,000	3,260	0,870	5,000	0,000	0,000
1200,000	35,000	0,062	0,000	3,123	0,938	5,000	0,000	0,000
1200,000	40,000	0,002	0,000	3,003	0,998	5,000	0,000	0,000

APÊNDICE C – RESULTADOS OBTIDOS PARA REFORMA A VAPOR.

Maximização de Entropia									
0,5 mol de H ₂ O para 1 mol de biomassa									
T (K)	P(bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₆	Teq
600,000	1,000	1,973	1,008	3,538	0,477	0,942	2,609	0,000	935,313
600,000	3,000	1,814	1,091	3,077	0,666	0,889	2,632	0,000	984,999
600,000	5,000	1,727	1,123	2,848	0,764	0,868	2,640	0,000	1009,534
600,000	10,000	1,603	1,162	2,527	0,905	0,846	2,645	0,000	1044,146
T (K)	P(bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₆	Teq
700,000	1,000	1,894	0,961	3,614	0,462	0,895	2,748	0,000	940,963
700,000	3,000	1,737	1,044	3,154	0,651	0,844	2,768	0,000	991,094
700,000	5,000	1,650	1,077	2,922	0,750	0,824	2,775	0,000	1015,876
700,000	10,000	1,525	1,116	2,598	0,893	0,802	2,779	0,000	1050,864
T (K)	P(bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₆	Teq
800,000	1,000	1,815	0,915	3,690	0,448	0,848	2,889	0,000	946,641
800,000	3,000	1,660	0,997	3,230	0,637	0,799	2,905	0,000	997,213
800,000	5,000	1,573	1,030	2,997	0,736	0,780	2,910	0,000	1022,241
800,000	10,000	1,448	1,070	2,669	0,881	0,759	2,913	0,000	1057,603
T (K)	P(bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₆	Teq
900,000	1,000	1,738	0,870	3,762	0,434	0,802	3,025	0,000	952,175
900,000	3,000	1,585	0,952	3,303	0,622	0,755	3,037	0,000	1003,173
900,000	5,000	1,499	0,985	3,070	0,723	0,737	3,042	0,000	1028,438
900,000	10,000	1,373	1,025	2,738	0,869	0,716	3,043	0,000	1064,159
T (K)	P(bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₆	Teq
1000,000	1,000	1,666	0,828	3,829	0,421	0,759	3,153	0,000	957,389
1000,000	3,000	1,515	0,910	3,372	0,609	0,714	3,161	0,165	1008,783
1000,000	5,000	1,430	0,943	3,137	0,710	0,696	3,164	0,000	1034,268
1000,000	10,000	1,303	0,983	2,803	0,857	0,676	3,164	0,000	1070,323
Maximização de Entropia									
1 mol de H ₂ O para 1 mol de biomassa									
T (K)	P(bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₆	Teq
600,000	1,000	1,801	1,219	3,665	0,558	1,139	2,502	0,000	922,357

600,000	3,000	1,622	1,307	3,166	0,763	1,078	2,536	0,000	971,089
600,000	5,000	1,528	1,342	2,921	0,869	1,055	2,549	0,000	995,093
600,000	10,000	1,394	1,382	2,583	1,018	1,030	2,558	0,000	1028,896
T (K)	P(bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	C₂H₆	Teq
700,000	1,000	1,714	1,165	3,753	0,541	1,090	2,655	0,000	928,177
700,000	3,000	1,537	1,254	3,252	0,747	1,030	2,686	0,000	977,374
700,000	5,000	1,443	1,289	3,005	0,853	1,007	2,698	0,000	1001,636
700,000	10,000	1,308	1,330	2,662	1,004	0,982	2,706	0,000	1035,834
T (K)	P(bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	C₂H₆	Teq
800,000	1,000	1,627	1,112	3,840	0,524	1,039	2,810	0,000	933,993
800,000	3,000	1,451	1,201	3,339	0,730	0,980	2,838	0,000	983,651
800,000	5,000	1,357	1,236	3,089	0,837	0,958	2,848	0,000	1008,170
800,000	10,000	1,221	1,278	2,741	0,990	0,933	2,856	0,000	1042,760
T (K)	P(bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	C₂H₆	Teq
900,000	1,000	1,541	1,061	3,923	0,508	0,988	2,963	0,000	939,653
900,000	3,000	1,368	1,150	3,422	0,714	0,932	2,987	0,000	989,757
900,000	5,000	1,273	1,185	3,171	0,822	0,909	2,996	0,000	1014,525
900,000	10,000	1,136	1,228	2,818	0,977	0,885	3,002	0,000	1049,492
T (K)	P(bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	C₂H₆	Teq
1000,000	1,000	1,459	1,012	4,001	0,493	0,940	3,107	0,000	945,008
1000,000	3,000	1,288	1,102	3,501	0,699	0,885	3,128	0,000	995,531
1000,000	5,000	1,194	1,137	3,248	0,807	0,864	3,135	0,000	1020,532
1000,000	10,000	1,056	1,180	2,891	0,964	0,840	3,140	0,000	1055,853

Maximização de Entropia

1,5 mols de H₂O para 1 mol de biomassa

T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	C₂H₆	Teq
600,000	1,000	1,627	1,434	3,784	0,641	1,334	2,398	0,000	911,058
600,000	3,000	1,430	1,527	3,250	0,862	1,266	2,442	0,000	958,952
600,000	5,000	1,329	1,562	2,991	0,973	1,240	2,458	0,000	982,486
600,000	10,000	1,186	1,603	2,637	1,130	1,213	2,471	0,000	1015,572
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	C₂H₆	Teq
700,000	1,000	1,533	1,373	3,884	0,621	1,281	2,564	0,000	917,121

700,000	3,000	1,338	1,467	3,347	0,843	1,214	2,605	0,000	965,501
700,000	5,000	1,236	1,503	3,085	0,956	1,188	2,620	0,000	989,306
700,000	10,000	1,092	1,546	2,724	1,115	1,161	2,633	0,000	1022,808
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	C₂H₆	Teq
800,000	1,000	1,438	1,313	3,983	0,602	1,227	2,733	0,000	923,150
800,000	3,000	1,244	1,408	3,444	0,824	1,160	2,771	0,000	972,011
800,000	5,000	1,141	1,445	3,179	0,938	1,135	2,785	0,000	996,086
800,000	10,000	0,996	1,488	2,812	1,100	1,108	2,797	0,000	1029,998
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	C₂H₆	Teq
900,000	1,000	1,344	1,254	4,079	0,583	1,173	2,900	0,000	929,008
900,000	3,000	1,151	1,350	3,538	0,806	1,107	2,935	0,000	978,335
900,000	5,000	1,048	1,387	3,270	0,921	1,082	2,948	0,000	1002,670
900,000	10,000	0,901	1,432	2,898	1,085	1,055	2,959	0,000	1036,980
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	C₂H₆	Teq
1000,000	1,000	1,253	1,199	4,169	0,566	1,120	3,061	0,000	934,565
1000,000	3,000	1,062	1,295	3,627	0,789	1,056	3,093	0,000	984,333
1000,000	5,000	0,959	1,333	3,357	0,905	1,031	3,104	0,000	1008,914
1000,000	10,000	0,811	1,378	2,980	1,071	1,004	3,113	0,000	1043,597

Maximização de Entropia

2 mols de H₂O para 1 mol de biomassa

T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	Teq
600,000	1,000	1,451	1,653	3,895	0,726	1,524	2,298	900,982
600,000	3,000	1,238	1,749	3,328	0,961	1,450	2,350	948,126
600,000	5,000	1,129	1,785	3,057	1,079	1,423	2,369	971,238
600,000	10,000	0,979	1,827	2,688	1,243	1,394	2,384	1003,678
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	Teq
700,000	1,000	1,351	1,585	4,009	0,703	1,470	2,476	907,335
700,000	3,000	1,138	1,683	3,437	0,940	1,396	2,526	954,988
700,000	5,000	1,029	1,720	3,161	1,059	1,368	2,544	978,386
700,000	10,000	0,876	1,763	2,784	1,226	1,339	2,559	1011,265
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	Teq
800,000	1,000	1,248	1,517	4,121	0,681	1,413	2,658	913,624

800,000	3,000	1,036	1,617	3,545	0,919	1,339	2,705	961,780
800,000	5,000	0,926	1,655	3,265	1,040	1,311	2,723	985,460
800,000	10,000	0,771	1,699	2,881	1,210	1,282	2,737	1018,771
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	Teq
900,000	1,000	1,146	1,451	4,229	0,660	1,355	2,839	919,724
900,000	3,000	0,935	1,552	3,650	0,899	1,282	2,884	968,367
900,000	5,000	0,824	1,591	3,367	1,021	1,254	2,901	992,320
900,000	10,000	0,668	1,637	2,976	1,194	1,224	2,914	1026,048
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	Teq
1000,000	1,000	1,046	1,388	4,332	0,640	1,298	3,016	925,521
1000,000	3,000	0,837	1,490	3,750	0,880	1,226	3,057	974,626
1000,000	5,000	0,726	1,530	3,464	1,003	1,199	3,073	998,837
1000,000	10,000	0,568	1,577	3,067	1,178	1,169	3,086	1032,959

Minimização da Energia de Gibbs								
0,5 mols de H ₂ O para 1 mol de biomassa								
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	
600,000	1,000	0,000	1,259	0,706	1,768	0,009	4,223	
600,000	3,000	0,000	1,370	0,353	1,889	0,019	4,092	
600,000	5,000	0,000	1,398	0,253	1,925	0,027	4,049	
600,000	10,000	0,000	1,419	0,160	1,961	0,042	3,997	
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	
700,000	1,000	0,000	0,397	3,309	0,897	0,000	5,103	
700,000	3,000	0,000	0,776	2,172	1,276	0,001	4,723	
700,000	5,000	0,000	0,937	1,688	1,438	0,001	4,561	
700,000	10,000	0,000	1,115	1,151	1,617	0,002	4,382	
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	
800,000	1,000	0,000	0,014	4,459	0,514	0,000	5,486	
800,000	3,000	0,000	0,092	4,224	0,592	0,000	5,408	
800,000	5,000	0,000	0,184	3,948	0,684	0,000	5,316	
800,000	10,000	0,000	0,375	3,374	0,875	0,000	5,125	
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	
900,000	1,000	0,000	0,000	4,499	0,500	0,000	5,500	

900,000	3,000	0,000	0,003	4,491	0,503	0,000	5,497
900,000	5,000	0,000	0,008	4,475	0,508	0,000	5,492
900,000	10,000	0,000	0,031	4,407	0,531	0,000	5,469
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
1000,000	1,000	0,201	0,000	4,903	0,299	0,000	5,500
1000,000	3,000	0,000	0,000	4,500	0,500	0,000	5,500
1000,000	5,000	0,000	0,000	4,499	0,500	0,000	5,500
1000,000	10,000	0,000	0,002	4,495	0,502	0,000	5,498

Minimização da Energia de Gibbs							
1 mol de H ₂ O para 1 mol de biomassa							
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
600,000	1,000	0,000	1,722	0,813	1,733	0,011	4,257
600,000	3,000	0,000	1,850	0,406	1,872	0,022	4,105
600,000	5,000	0,000	1,882	0,291	1,913	0,031	4,055
600,000	10,000	0,000	1,906	0,184	1,955	0,049	3,996
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
700,000	1,000	0,000	0,707	3,878	0,707	0,000	5,292
700,000	3,000	0,000	1,161	2,516	1,162	0,001	4,838
700,000	5,000	0,000	1,349	1,950	1,350	0,001	4,648
700,000	10,000	0,000	1,556	1,327	1,558	0,002	4,440
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
800,000	1,000	0,000	0,110	5,669	0,110	0,000	5,890
800,000	3,000	0,000	0,290	5,131	0,290	0,000	5,710
800,000	5,000	0,000	0,430	4,709	0,430	0,000	5,570
800,000	10,000	0,000	0,680	3,959	0,680	0,000	5,319
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
900,000	1,000	0,000	0,018	5,945	0,018	0,000	5,982
900,000	3,000	0,000	0,054	5,839	0,054	0,000	5,946
900,000	5,000	0,000	0,087	5,738	0,087	0,000	5,913
900,000	10,000	0,000	0,165	5,504	0,165	0,000	5,835
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
1000,000	1,000	0,000	0,004	5,988	0,004	0,000	5,996

1000,000	3,000	0,000	0,012	5,963	0,012	0,000	5,988
1000,000	5,000	0,000	0,020	5,939	0,020	0,000	5,980
1000,000	10,000	0,000	0,040	5,879	0,040	0,000	5,960

Minimização da Energia de Gibbs							
1,5 mols de H ₂ O para 1 mol de biomassa							
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
600,000	1,000	0,000	2,188	0,911	1,700	0,012	4,287
600,000	3,000	0,000	2,331	0,455	1,857	0,025	4,118
600,000	5,000	0,000	2,368	0,326	1,903	0,035	4,062
600,000	10,000	0,000	2,394	0,206	1,950	0,055	3,995
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
700,000	1,000	0,000	1,067	4,297	0,568	0,001	5,432
700,000	3,000	0,000	1,563	2,808	1,064	0,001	4,934
700,000	5,000	0,000	1,772	2,180	1,274	0,002	4,725
700,000	10,000	0,000	2,003	1,485	1,506	0,002	4,492
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
800,000	1,000	0,000	0,524	5,928	0,024	0,000	5,976
800,000	3,000	0,000	0,648	5,557	0,148	0,000	5,852
800,000	5,000	0,000	0,780	5,161	0,280	0,000	5,720
800,000	10,000	0,000	1,039	4,383	0,539	0,000	5,461
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
900,000	1,000	0,000	0,501	5,998	0,001	0,000	5,999
900,000	3,000	0,000	0,506	5,983	0,006	0,000	5,994
900,000	5,000	0,000	0,515	5,955	0,015	0,000	5,985
900,000	10,000	0,000	0,553	5,840	0,053	0,000	5,947
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
1000,000	1,000	0,000	0,500	6,000	0,000	0,000	6,000
1000,000	3,000	0,000	0,500	5,999	0,000	0,000	6,000
1000,000	5,000	0,000	0,501	5,998	0,001	0,000	5,999
1000,000	10,000	0,000	0,503	5,991	0,003	0,000	5,997

Minimização da Energia de Gibbs							
2 mols de H ₂ O para 1 mol de biomassa							
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
600,000	1,000	0,000	2,656	1,003	1,670	0,014	4,316
600,000	3,000	0,000	2,814	0,502	1,842	0,028	4,130
600,000	5,000	0,000	2,854	0,360	1,893	0,039	4,069
600,000	10,000	0,000	2,884	0,228	1,944	0,060	3,996
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
700,000	1,000	0,000	1,462	4,613	0,463	0,001	5,537
700,000	3,000	0,000	1,978	3,062	0,980	0,001	5,019
700,000	5,000	0,000	2,203	2,386	1,205	0,002	4,793
700,000	10,000	0,000	2,455	1,630	1,457	0,003	4,540
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
800,000	1,000	0,000	1,012	5,965	0,012	0,000	5,988
800,000	3,000	0,000	1,088	5,735	0,089	0,000	5,911
800,000	5,000	0,000	1,193	5,422	0,193	0,000	5,807
800,000	10,000	0,000	1,434	4,697	0,434	0,000	5,565
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
900,000	1,000	0,000	1,000	5,999	0,000	0,000	6,000
900,000	3,000	0,000	1,003	5,992	0,003	0,000	5,997
900,000	5,000	0,000	1,007	5,979	0,007	0,000	5,993
900,000	10,000	0,000	1,027	5,918	0,028	0,000	5,972
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
1000,000	1,000	0,000	1,000	6,000	0,000	0,000	6,000
1000,000	3,000	0,000	1,000	6,000	0,000	0,000	6,000
1000,000	5,000	0,000	1,000	5,999	0,000	0,000	6,000
1000,000	10,000	0,000	1,001	5,996	0,001	0,000	5,998

APÊNDICE D – RESULTADOS OBTIDOS PARA REFORMA OXIDATIVA.

Maximização de Entropia								
0,5 mols de O ₂ para 1 mol de biomassa								
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
500,000	1,000	0,900	0,589	3,832	0,290	0,601	4,209	989,393
500,000	3,000	0,804	0,673	3,437	0,445	0,575	4,176	1041,958
500,000	5,000	0,741	0,710	3,225	0,533	0,564	4,162	1068,125
500,000	10,000	0,642	0,756	2,912	0,666	0,552	4,140	1105,267
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
600,000	1,000	0,832	0,554	3,885	0,280	0,558	4,331	994,786
600,000	3,000	0,738	0,637	3,494	0,434	0,535	4,293	1047,652
600,000	5,000	0,677	0,674	3,282	0,522	0,525	4,276	1073,990
600,000	10,000	0,578	0,720	2,968	0,656	0,514	4,252	1111,392
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
700,000	1,000	0,761	0,519	3,941	0,270	0,513	4,456	1000,615
700,000	3,000	0,671	0,600	3,554	0,423	0,494	4,413	1053,778
700,000	5,000	0,611	0,636	3,343	0,511	0,485	4,394	1080,288
700,000	10,000	0,512	0,682	3,028	0,645	0,475	4,368	1117,955
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
800,000	1,000	0,691	0,483	3,996	0,260	0,469	4,580	1006,706
800,000	3,000	0,605	0,563	3,614	0,411	0,453	4,531	1060,147
800,000	5,000	0,545	0,599	3,404	0,499	0,445	4,510	1086,820
800,000	10,000	0,447	0,644	3,088	0,634	0,437	4,481	1124,742
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
900,000	1,000	0,625	0,449	4,050	0,250	0,427	4,697	1012,854
900,000	3,000	0,542	0,528	3,673	0,400	0,414	4,644	1066,535
900,000	5,000	0,484	0,563	3,464	0,487	0,408	4,621	1093,356
900,000	10,000	0,387	0,608	3,147	0,623	0,402	4,589	1131,511

Maximização de Entropia								
1 mol de O ₂ para 1 mol de biomassa								
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
500,000	1,000	0,000	0,608	4,328	0,032	0,424	5,544	1093,579
500,000	3,000	0,000	0,685	4,109	0,103	0,418	5,479	1129,808
500,000	5,000	0,000	0,737	3,963	0,150	0,413	5,436	1153,431
500,000	10,000	0,000	0,820	3,727	0,227	0,407	5,366	1190,600
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
600,000	1,000	0,000	0,629	4,335	0,018	0,389	5,593	1119,728
600,000	3,000	0,000	0,689	4,163	0,074	0,385	5,541	1148,004
600,000	5,000	0,000	0,735	4,031	0,117	0,382	5,501	1169,238
600,000	10,000	0,000	0,813	3,807	0,190	0,376	5,434	1204,385
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
700,000	1,000	0,000	0,655	4,327	0,009	0,355	5,636	1149,844
700,000	3,000	0,000	0,697	4,204	0,049	0,352	5,598	1169,772
700,000	5,000	0,000	0,736	4,091	0,086	0,350	5,564	1187,788
700,000	10,000	0,000	0,808	3,884	0,154	0,346	5,500	1220,066
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
800,000	1,000	0,000	0,682	4,308	0,005	0,323	5,672	1181,667
800,000	3,000	0,000	0,710	4,228	0,031	0,321	5,647	1194,561
800,000	5,000	0,000	0,741	4,137	0,061	0,320	5,619	1208,807
800,000	10,000	0,000	0,804	3,953	0,121	0,317	5,562	1237,355
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
900,000	1,000	0,000	0,708	4,286	0,003	0,294	5,703	1212,920
900,000	3,000	0,000	0,726	4,235	0,019	0,294	5,687	1220,922
900,000	5,000	0,000	0,749	4,168	0,042	0,293	5,666	1231,482
900,000	10,000	0,000	0,803	4,009	0,094	0,291	5,616	1255,718

Maximização de Entropia								
1,5 mols de O ₂ para 1 mol de biomassa								
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
500,000	1,000	0,000	1,746	3,254	0,000	0,254	5,746	1522,374
500,000	3,000	0,000	1,746	3,254	0,000	0,254	5,746	1522,394
500,000	5,000	0,000	1,746	3,253	0,000	0,254	5,746	1522,433
500,000	10,000	0,000	1,747	3,252	0,001	0,254	5,745	1522,617
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
600,000	1,000	0,000	1,766	3,234	0,000	0,234	5,766	1546,577
600,000	3,000	0,000	1,766	3,234	0,000	0,234	5,766	1546,592
600,000	5,000	0,000	1,766	3,233	0,000	0,234	5,766	1546,622
600,000	10,000	0,000	1,767	3,232	0,001	0,234	5,766	1546,759
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
700,000	1,000	0,000	1,786	3,214	0,000	0,214	5,786	1571,413
700,000	3,000	0,000	1,786	3,214	0,000	0,214	5,786	1571,424
700,000	5,000	0,000	1,786	3,214	0,000	0,214	5,786	1571,446
700,000	10,000	0,000	1,786	3,213	0,000	0,214	5,785	1571,549
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
800,000	1,000	0,000	1,804	3,196	0,000	0,196	5,804	1595,907
800,000	3,000	0,000	1,804	3,196	0,000	0,196	5,804	1595,916
800,000	5,000	0,000	1,804	3,196	0,000	0,196	5,804	1595,932
800,000	10,000	0,000	1,804	3,195	0,000	0,196	5,803	1596,011
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
900,000	1,000	0,000	1,820	3,180	0,000	0,180	5,820	1619,141
900,000	3,000	0,000	1,820	3,180	0,000	0,180	5,820	1619,147
900,000	5,000	0,000	1,820	3,180	0,000	0,180	5,820	1619,160
900,000	10,000	0,000	1,820	3,179	0,000	0,180	5,820	1619,221

Maximização de Entropia								
2 mols de O ₂ para 1 mol de biomassa								
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
500,000	1,000	0,000	2,835	2,165	0,000	0,165	5,835	1819,554
500,000	3,000	0,000	2,835	2,165	0,000	0,165	5,835	1819,555
500,000	5,000	0,000	2,835	2,165	0,000	0,165	5,835	1819,555
500,000	10,000	0,000	2,835	2,165	0,000	0,165	5,835	1819,557
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
600,000	1,000	0,000	2,846	2,154	0,000	0,154	5,846	1837,615
600,000	3,000	0,000	2,846	2,154	0,000	0,154	5,846	1837,615
600,000	5,000	0,000	2,846	2,154	0,000	0,154	5,846	1837,615
600,000	10,000	0,000	2,846	2,154	0,000	0,154	5,846	1837,617
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
700,000	1,000	0,000	2,858	2,142	0,000	0,142	5,858	1856,212
700,000	3,000	0,000	2,858	2,142	0,000	0,142	5,858	1856,212
700,000	5,000	0,000	2,858	2,142	0,000	0,142	5,858	1856,213
700,000	10,000	0,000	2,858	2,142	0,000	0,142	5,858	1856,214
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
800,000	1,000	0,000	2,869	2,131	0,000	0,131	5,869	1874,620
800,000	3,000	0,000	2,869	2,131	0,000	0,131	5,869	1874,620
800,000	5,000	0,000	2,869	2,131	0,000	0,131	5,869	1874,620
800,000	10,000	0,000	2,869	2,131	0,000	0,131	5,869	1874,621
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
900,000	1,000	0,000	2,878	2,122	0,000	0,122	5,878	1892,141
900,000	3,000	0,000	2,878	2,122	0,000	0,122	5,878	1892,141
900,000	5,000	0,000	2,878	2,122	0,000	0,122	5,878	1892,141
900,000	10,000	0,000	2,878	2,122	0,000	0,122	5,878	1892,143

Minimização da Energia de Gibbs							
0,5 mols de O ₂ para 1 mol de biomassa							
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
500,000	1,000	2,458	2,867	0,050	1,042	0,633	1,868
500,000	3,000	3,038	3,126	0,026	0,924	0,836	1,202
500,000	5,000	3,246	3,216	0,020	0,882	0,912	0,960
500,000	10,000	3,482	3,322	0,013	0,832	0,992	0,694
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
600,000	1,000	0,000	1,432	0,681	1,444	0,012	4,545
600,000	3,000	0,000	1,537	0,340	1,561	0,024	4,415
600,000	5,000	0,000	1,563	0,244	1,597	0,034	4,370
600,000	10,000	0,000	1,580	0,154	1,633	0,053	4,314
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
700,000	1,000	0,000	0,587	3,237	0,588	0,000	5,412
700,000	3,000	0,000	0,965	2,103	0,966	0,001	5,033
700,000	5,000	0,000	1,122	1,631	1,123	0,001	4,875
700,000	10,000	0,000	1,295	1,111	1,297	0,002	4,701
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
800,000	1,000	0,000	0,092	4,725	0,092	0,000	5,908
800,000	3,000	0,000	0,241	4,278	0,241	0,000	5,759
800,000	5,000	0,000	0,357	3,928	0,357	0,000	5,642
800,000	10,000	0,000	0,565	3,304	0,565	0,000	5,435
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
900,000	1,000	0,000	0,015	4,954	0,015	0,000	5,985
900,000	3,000	0,000	0,044	4,867	0,044	0,000	5,956
900,000	5,000	0,000	0,072	4,783	0,072	0,000	5,928
900,000	10,000	0,000	0,137	4,588	0,137	0,000	5,863

Minimização da Energia de Gibbs							
1 mol de O ₂ para 1 mol de biomassa							
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
500,000	1,000	1,996	3,095	0,049	0,928	0,828	2,249
500,000	3,000	2,645	3,355	0,026	0,809	1,099	1,447
500,000	5,000	2,876	3,444	0,019	0,769	1,201	1,155
500,000	10,000	3,137	3,548	0,013	0,720	1,309	0,835
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
600,000	1,000	0,000	2,080	0,725	1,097	0,017	4,886
600,000	3,000	0,000	2,189	0,363	1,224	0,034	4,742
600,000	5,000	0,000	2,215	0,261	1,262	0,048	4,690
600,000	10,000	0,000	2,229	0,165	1,303	0,074	4,623
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
700,000	1,000	0,000	1,255	3,234	0,256	0,001	5,744
700,000	3,000	0,000	1,602	2,189	0,604	0,002	5,394
700,000	5,000	0,000	1,761	1,714	0,763	0,002	5,235
700,000	10,000	0,000	1,939	1,176	0,942	0,003	5,054
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
800,000	1,000	0,000	1,005	3,985	0,005	0,000	5,995
800,000	3,000	0,000	1,040	3,880	0,040	0,000	5,960
800,000	5,000	0,000	1,094	3,718	0,094	0,000	5,906
800,000	10,000	0,000	1,237	3,288	0,238	0,000	5,762
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
900,000	1,000	0,000	1,000	4,000	0,000	0,000	6,000
900,000	3,000	0,000	1,001	3,997	0,001	0,000	5,999
900,000	5,000	0,000	1,003	3,991	0,003	0,000	5,997
900,000	10,000	0,000	1,012	3,965	0,012	0,000	5,988

Minimização da Energia de Gibbs							
1,5 mols de O ₂ para 1 mol de biomassa							
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
500,000	1,000	1,490	3,285	0,049	0,833	1,039	2,638
500,000	3,000	2,205	3,541	0,025	0,717	1,382	1,696
500,000	5,000	2,459	3,626	0,019	0,678	1,510	1,353
500,000	10,000	2,743	3,726	0,013	0,631	1,648	0,978
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
600,000	1,000	0,000	2,743	0,725	0,766	0,024	5,210
600,000	3,000	0,000	2,846	0,367	0,893	0,047	5,060
600,000	5,000	0,000	2,869	0,265	0,933	0,065	5,002
600,000	10,000	0,000	2,877	0,168	0,977	0,100	4,922
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
700,000	1,000	0,000	2,088	2,733	0,090	0,002	5,909
700,000	3,000	0,000	2,317	2,044	0,320	0,003	5,678
700,000	5,000	0,000	2,449	1,645	0,453	0,003	5,544
700,000	10,000	0,000	2,612	1,155	0,616	0,005	5,379
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
800,000	1,000	0,000	2,000	2,998	0,001	0,001	5,998
800,000	3,000	0,000	2,009	2,973	0,009	0,001	5,990
800,000	5,000	0,000	2,024	2,927	0,024	0,001	5,975
800,000	10,000	0,000	2,080	2,758	0,081	0,001	5,918
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
900,000	1,000	0,000	2,000	3,000	0,000	0,000	6,000
900,000	3,000	0,000	2,000	3,000	0,000	0,000	5,999
900,000	5,000	0,000	2,000	2,998	0,001	0,000	5,999
900,000	10,000	0,000	2,002	2,993	0,003	0,000	5,997

Minimização da Energia de Gibbs							
2,0 mols de O ₂ para 1 mol de biomassa							
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
500,000	1,000	0,951	3,444	0,049	0,754	1,261	3,034
500,000	3,000	1,730	3,692	0,025	0,642	1,680	1,949
500,000	5,000	2,006	3,774	0,018	0,604	1,836	1,553
500,000	10,000	2,314	3,869	0,012	0,560	2,005	1,122
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
600,000	1,000	0,000	3,420	0,671	0,454	0,034	5,512
600,000	3,000	0,000	3,507	0,348	0,572	0,065	5,363
600,000	5,000	0,000	3,523	0,252	0,612	0,089	5,299
600,000	10,000	0,000	3,523	0,162	0,658	0,135	5,208
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
700,000	1,000	0,000	3,018	1,938	0,022	0,004	5,974
700,000	3,000	0,000	3,115	1,646	0,119	0,004	5,876
700,000	5,000	0,000	3,197	1,398	0,202	0,005	5,792
700,000	10,000	0,000	3,318	1,032	0,325	0,007	5,668
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
800,000	1,000	0,000	2,999	2,001	0,000	0,002	5,998
800,000	3,000	0,000	3,000	1,996	0,002	0,002	5,997
800,000	5,000	0,000	3,004	1,986	0,005	0,002	5,993
800,000	10,000	0,000	3,018	1,944	0,019	0,002	5,979
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
900,000	1,000	0,000	2,999	2,001	0,000	0,001	5,999
900,000	3,000	0,000	2,999	2,001	0,000	0,001	5,999
900,000	5,000	0,000	2,999	2,000	0,000	0,001	5,999
900,000	10,000	0,000	3,000	1,999	0,001	0,001	5,999

APÊNDICE E – RESULTADOS PARA REFORMA AUTOTÉRMICA.

Maximização de Entropia								
0,1 mols de O ₂ - 0,9 mols de H ₂ O para 1 mol de biomassa								
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	Teq
500,000	1,000	1,664	1,165	3,688	0,524	1,123	2,689	928,056
500,000	3,000	1,495	1,256	3,196	0,724	1,063	2,718	977,062
500,000	5,000	1,404	1,291	2,953	0,828	1,040	2,728	1001,229
500,000	10,000	1,274	1,334	2,616	0,975	1,015	2,735	1035,295
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	Teq
600,000	1,000	1,581	1,115	3,767	0,509	1,075	2,835	933,444
600,000	3,000	1,414	1,207	3,275	0,709	1,016	2,861	982,878
600,000	5,000	1,323	1,243	3,030	0,814	0,994	2,870	1007,282
600,000	10,000	1,192	1,286	2,688	0,963	0,969	2,876	1041,709
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	Teq
700,000	1,000	1,495	1,065	3,848	0,494	1,024	2,988	939,020
700,000	3,000	1,329	1,156	3,356	0,694	0,967	3,010	988,893
700,000	5,000	1,238	1,193	3,109	0,799	0,945	3,018	1013,541
700,000	10,000	1,107	1,236	2,763	0,950	0,921	3,022	1048,338
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	Teq
800,000	1,000	1,408	1,014	3,929	0,478	0,972	3,142	944,629
800,000	3,000	1,244	1,106	3,437	0,679	0,917	3,160	994,940
800,000	5,000	1,154	1,143	3,189	0,784	0,896	3,166	1019,831
800,000	10,000	1,021	1,187	2,839	0,937	0,872	3,169	1054,997
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	Teq
900,000	1,000	1,323	0,966	4,007	0,464	0,921	3,292	950,120
900,000	3,000	1,162	1,057	3,516	0,664	0,868	3,306	1000,855
900,000	5,000	1,071	1,094	3,266	0,770	0,847	3,311	1025,982
900,000	10,000	0,938	1,138	2,913	0,925	0,825	3,313	1061,505

Maximização de Entropia								
0,3 mols de O ₂ - 0,7 mols de H ₂ O para 1 mol de biomassa								
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
500,000	1,000	1,210	0,965	3,866	0,435	0,980	3,375	949,734
500,000	3,000	1,064	1,060	3,392	0,624	0,928	3,384	1000,080
500,000	5,000	0,981	1,099	3,152	0,725	0,907	3,387	1025,006
500,000	10,000	0,859	1,146	2,811	0,872	0,885	3,385	1060,246
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
600,000	1,000	1,129	0,921	3,934	0,422	0,930	3,518	954,806
600,000	3,000	0,985	1,016	3,462	0,611	0,880	3,523	1005,537
600,000	5,000	0,903	1,055	3,221	0,712	0,861	3,524	1030,675
600,000	10,000	0,780	1,102	2,877	0,860	0,839	3,521	1066,236
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
700,000	1,000	1,045	0,876	4,005	0,410	0,879	3,667	960,130
700,000	3,000	0,904	0,970	3,535	0,597	0,831	3,668	1011,258
700,000	5,000	0,822	1,009	3,293	0,699	0,812	3,667	1036,614
700,000	10,000	0,698	1,056	2,946	0,849	0,791	3,662	1072,507
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
800,000	1,000	0,960	0,830	4,076	0,397	0,826	3,817	965,556
800,000	3,000	0,822	0,924	3,609	0,584	0,782	3,813	1017,080
800,000	5,000	0,740	0,962	3,366	0,686	0,764	3,810	1042,655
800,000	10,000	0,617	1,010	3,016	0,837	0,744	3,803	1078,879
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
900,000	1,000	0,878	0,787	4,144	0,384	0,775	3,963	970,931
900,000	3,000	0,742	0,879	3,680	0,571	0,734	3,953	1022,836
900,000	5,000	0,662	0,918	3,437	0,673	0,717	3,949	1048,622
900,000	10,000	0,538	0,965	3,085	0,825	0,698	3,939	1085,166

Maximização de Entropia								
0,5 mols de O ₂ - 0,5 mols de H ₂ O para 1 mol de biomassa								
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
500,000	1,000	0,743	0,782	4,001	0,359	0,820	4,078	971,012
500,000	3,000	0,623	0,877	3,555	0,534	0,780	4,063	1022,565
500,000	5,000	0,550	0,917	3,321	0,631	0,764	4,055	1048,166
500,000	10,000	0,438	0,967	2,982	0,775	0,745	4,042	1084,446
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
600,000	1,000	0,665	0,742	4,062	0,348	0,771	4,216	976,057
600,000	3,000	0,548	0,837	3,618	0,522	0,734	4,196	1027,953
600,000	5,000	0,475	0,877	3,385	0,619	0,718	4,187	1053,743
600,000	10,000	0,363	0,927	3,044	0,765	0,701	4,171	1090,310
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
700,000	1,000	0,584	0,701	4,125	0,337	0,720	4,359	981,430
700,000	3,000	0,470	0,794	3,685	0,510	0,686	4,334	1033,676
700,000	5,000	0,398	0,834	3,451	0,607	0,672	4,323	1059,661
700,000	10,000	0,286	0,884	3,109	0,753	0,656	4,305	1096,524
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
800,000	1,000	0,503	0,660	4,188	0,326	0,669	4,502	986,982
800,000	3,000	0,392	0,752	3,752	0,498	0,638	4,471	1039,572
800,000	5,000	0,322	0,791	3,519	0,595	0,625	4,458	1065,751
800,000	10,000	0,210	0,841	3,175	0,742	0,611	4,438	1102,906
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
900,000	1,000	0,426	0,621	4,249	0,315	0,620	4,640	992,549
900,000	3,000	0,318	0,711	3,818	0,486	0,592	4,604	1045,464
900,000	5,000	0,248	0,750	3,585	0,583	0,581	4,588	1071,826
900,000	10,000	0,137	0,799	3,240	0,730	0,568	4,566	1109,260

Maximização de Entropia								
0,7 mols de O ₂ - 0,3 mols de H ₂ O para 1 mol de biomassa								
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
500,000	1,000	0,271	0,612	4,104	0,292	0,651	4,787	993,143
500,000	3,000	0,178	0,705	3,690	0,452	0,625	4,744	1045,730

500,000	5,000	0,333	0,000	5,300	0,000	1,033	4,635	74226,314
500,000	10,000	0,015	0,797	3,135	0,684	0,602	4,699	1109,095
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
600,000	1,000	0,197	0,576	4,158	0,283	0,603	4,917	998,481
600,000	3,000	0,107	0,667	3,749	0,442	0,581	4,870	1051,349
600,000	5,000	0,046	0,708	3,526	0,533	0,572	4,849	1077,693
600,000	10,000	0,000	0,781	3,234	0,642	0,561	4,796	1117,452
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
700,000	1,000	0,121	0,539	4,216	0,273	0,554	5,052	1004,260
700,000	3,000	0,035	0,629	3,811	0,430	0,536	4,999	1057,404
700,000	5,000	0,000	0,678	3,608	0,507	0,529	4,965	1085,084
700,000	10,000	0,000	0,770	3,349	0,591	0,520	4,889	1127,164
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
800,000	1,000	0,045	0,502	4,273	0,263	0,506	5,186	1010,328
800,000	3,000	0,000	0,604	3,901	0,397	0,493	5,109	1065,640
800,000	5,000	0,000	0,666	3,724	0,455	0,488	5,057	1095,052
800,000	10,000	0,000	0,758	3,464	0,539	0,481	4,980	1137,317
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
900,000	1,000	0,000	0,476	4,347	0,238	0,462	5,299	1018,311
900,000	3,000	0,000	0,593	4,012	0,348	0,455	5,197	1075,909
900,000	5,000	0,000	0,654	3,836	0,405	0,451	5,144	1105,256
900,000	10,000	0,000	0,746	3,574	0,490	0,444	5,066	1147,591

Maximização de Entropia

0,9 mols de O₂ - 0,1 mols de H₂O para 1 mol de biomassa

T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
500,000	1,000	0,000	0,541	4,294	0,132	0,492	5,376	1035,785
500,000	3,000	0,000	0,652	3,980	0,234	0,482	5,285	1088,793
500,000	5,000	0,000	0,713	3,810	0,289	0,476	5,235	1116,753
500,000	10,000	0,000	0,803	3,554	0,371	0,468	5,161	1157,662
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Teq
600,000	1,000	0,000	0,542	4,367	0,096	0,454	5,450	1051,199
600,000	3,000	0,000	0,646	4,070	0,192	0,446	5,362	1101,243

600,000	5,000	0,000	0,705	3,903	0,246	0,441	5,313	1128,506
600,000	10,000	0,000	0,794	3,651	0,328	0,434	5,238	1168,885
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	Teq
700,000	1,000	0,000	0,547	4,426	0,063	0,416	5,521	1070,304
700,000	3,000	0,000	0,641	4,156	0,151	0,410	5,439	1115,721
700,000	5,000	0,000	0,697	3,996	0,203	0,406	5,391	1141,870
700,000	10,000	0,000	0,784	3,748	0,284	0,400	5,316	1181,355
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	Teq
800,000	1,000	0,000	0,558	4,465	0,038	0,380	5,582	1093,302
800,000	3,000	0,000	0,639	4,233	0,114	0,376	5,510	1132,179
800,000	5,000	0,000	0,691	4,083	0,163	0,373	5,464	1156,676
800,000	10,000	0,000	0,774	3,843	0,242	0,368	5,391	1194,799
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	Teq
900,000	1,000	0,000	0,575	4,482	0,022	0,347	5,632	1119,348
900,000	3,000	0,000	0,639	4,295	0,083	0,344	5,573	1150,350
900,000	5,000	0,000	0,686	4,158	0,128	0,342	5,530	1172,601
900,000	10,000	0,000	0,765	3,929	0,203	0,338	5,459	1208,835

Minimização da Energia de Gibbs								
0,1 mols de O ₂ - 0,9 mols de H ₂ O para 1 mol de biomassa								
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	
500,000	1,000	2,225	3,116	0,059	1,362	0,571	1,842	
500,000	3,000	2,838	3,414	0,031	1,227	0,750	1,185	
500,000	5,000	3,058	3,519	0,024	1,179	0,818	0,945	
500,000	10,000	3,310	3,644	0,016	1,120	0,887	0,683	
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	
600,000	1,000	0,000	1,757	0,806	1,668	0,011	4,320	
600,000	3,000	0,000	1,884	0,402	1,807	0,023	4,170	
600,000	5,000	0,000	1,915	0,289	1,848	0,033	4,119	
600,000	10,000	0,000	1,938	0,182	1,890	0,051	4,059	
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO	
700,000	1,000	0,000	0,752	3,843	0,652	0,000	5,347	
700,000	3,000	0,000	1,201	2,494	1,102	0,001	4,897	

700,000	5,000	0,000	1,388	1,934	1,289	0,001	4,709
700,000	10,000	0,000	1,593	1,316	1,496	0,002	4,502
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
800,000	1,000	0,000	0,170	5,591	0,070	0,000	5,930
800,000	3,000	0,000	0,341	5,077	0,241	0,000	5,759
800,000	5,000	0,000	0,479	4,663	0,379	0,000	5,621
800,000	10,000	0,000	0,726	3,923	0,626	0,000	5,374
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
900,000	1,000	0,000	0,103	5,791	0,003	0,000	5,997
900,000	3,000	0,000	0,122	5,733	0,022	0,000	5,978
900,000	5,000	0,000	0,149	5,652	0,049	0,000	5,951
900,000	10,000	0,000	0,221	5,438	0,121	0,000	5,879
Minimização da Energia de Gibbs							
0,3 mols de O ₂ - 0,7 mols de H ₂ O para 1 mol de biomassa							
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
500,000	1,000	2,191	3,126	0,057	1,258	0,623	1,928
500,000	3,000	2,813	3,419	0,030	1,126	0,820	1,241
500,000	5,000	3,037	3,521	0,023	1,078	0,894	0,991
500,000	10,000	3,292	3,642	0,015	1,021	0,971	0,716
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
600,000	1,000	0,000	1,828	0,791	1,540	0,012	4,447
600,000	3,000	0,000	1,951	0,395	1,677	0,026	4,298
600,000	5,000	0,000	1,982	0,283	1,717	0,036	4,247
600,000	10,000	0,000	2,003	0,179	1,759	0,056	4,185
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
700,000	1,000	0,000	0,848	3,754	0,549	0,000	5,451
700,000	3,000	0,000	1,285	2,444	0,986	0,001	5,013
700,000	5,000	0,000	1,467	1,896	1,169	0,001	4,830
700,000	10,000	0,000	1,668	1,291	1,371	0,002	4,627
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
800,000	1,000	0,000	0,331	5,306	0,031	0,000	5,969
800,000	3,000	0,000	0,464	4,909	0,164	0,000	5,836

800,000	5,000	0,000	0,589	4,534	0,289	0,000	5,711
800,000	10,000	0,000	0,823	3,831	0,523	0,000	5,477
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
900,000	1,000	0,000	0,301	5,397	0,001	0,000	5,999
900,000	3,000	0,000	0,308	5,377	0,008	0,000	5,992
900,000	5,000	0,000	0,320	5,340	0,020	0,000	5,980
900,000	10,000	0,000	0,365	5,204	0,065	0,000	5,935

Minimização da Energia de Gibbs

0,5 mols de O₂ - 0,5 mols de H₂O para 1 mol de biomassa

T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
500,000	1,000	2,147	3,128	0,055	1,158	0,677	2,017
500,000	3,000	2,778	3,413	0,029	1,029	0,894	1,298
500,000	5,000	3,005	3,512	0,022	0,983	0,976	1,036
500,000	10,000	3,262	3,629	0,015	0,928	1,061	0,749
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
600,000	1,000	0,000	1,899	0,775	1,413	0,014	4,574
600,000	3,000	0,000	2,019	0,387	1,547	0,028	4,425
600,000	5,000	0,000	2,048	0,278	1,587	0,039	4,374
600,000	10,000	0,000	2,068	0,176	1,628	0,060	4,311
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
700,000	1,000	0,000	0,953	3,639	0,454	0,001	5,546
700,000	3,000	0,000	1,371	2,384	0,872	0,001	5,126
700,000	5,000	0,000	1,548	1,852	1,050	0,002	4,948
700,000	10,000	0,000	1,744	1,262	1,247	0,003	4,751
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
800,000	1,000	0,000	0,517	4,950	0,017	0,000	5,983
800,000	3,000	0,000	0,610	4,670	0,110	0,000	5,890
800,000	5,000	0,000	0,715	4,354	0,215	0,000	5,784
800,000	10,000	0,000	0,929	3,711	0,430	0,000	5,570
T (K)	P (bar)	C (s)	H₂O	H₂	CH₄	CO₂	CO
900,000	1,000	0,000	0,500	4,999	0,000	0,000	6,000
900,000	3,000	0,000	0,504	4,989	0,004	0,000	5,996

900,000	5,000	0,000	0,510	4,969	0,010	0,000	5,990
900,000	10,000	0,000	0,538	4,886	0,038	0,000	5,962

Minimização da Energia de Gibbs							
0,7 mols de O ₂ - 0,3 mols de H ₂ O para 1 mol de biomassa							
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
500,000	1,000	2,094	3,122	0,053	1,063	0,735	2,108
500,000	3,000	2,733	3,397	0,028	0,937	0,973	1,357
500,000	5,000	2,961	3,493	0,021	0,893	1,062	1,083
500,000	10,000	3,220	3,605	0,014	0,841	1,156	0,783
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
600,000	1,000	0,000	1,971	0,756	1,286	0,015	4,699
600,000	3,000	0,000	2,087	0,378	1,417	0,030	4,552
600,000	5,000	0,000	2,115	0,271	1,457	0,042	4,501
600,000	10,000	0,000	2,132	0,172	1,498	0,066	4,436
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
700,000	1,000	0,000	1,067	3,498	0,368	0,001	5,632
700,000	3,000	0,000	1,461	2,315	0,762	0,001	5,236
700,000	5,000	0,000	1,631	1,802	0,933	0,002	5,065
700,000	10,000	0,000	1,821	1,231	1,124	0,003	4,873
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
800,000	1,000	0,000	0,710	4,570	0,010	0,000	5,990
800,000	3,000	0,000	0,773	4,380	0,074	0,000	5,926
800,000	5,000	0,000	0,857	4,129	0,157	0,000	5,843
800,000	10,000	0,000	1,045	3,564	0,346	0,000	5,654
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
900,000	1,000	0,000	0,700	4,599	0,000	0,000	6,000
900,000	3,000	0,000	0,702	4,593	0,002	0,000	5,998
900,000	5,000	0,000	0,706	4,582	0,006	0,000	5,994
900,000	10,000	0,000	0,723	4,530	0,023	0,000	5,977

Minimização da Energia de Gibbs							
0,9 mols de O ₂ - 0,1 mols de H ₂ O para 1 mol de biomassa							
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
500,000	1,000	2,031	3,106	0,051	0,972	0,796	2,201
500,000	3,000	2,677	3,372	0,026	0,851	1,056	1,417
500,000	5,000	2,907	3,463	0,020	0,809	1,153	1,131
500,000	10,000	3,168	3,570	0,013	0,759	1,257	0,817
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
600,000	1,000	0,000	2,044	0,736	1,160	0,016	4,824
600,000	3,000	0,000	2,155	0,369	1,288	0,033	4,679
600,000	5,000	0,000	2,181	0,265	1,327	0,046	4,627
600,000	10,000	0,000	2,197	0,168	1,368	0,071	4,561
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
700,000	1,000	0,000	1,190	3,329	0,291	0,001	5,709
700,000	3,000	0,000	1,554	2,234	0,656	0,001	5,343
700,000	5,000	0,000	1,717	1,745	0,819	0,002	5,179
700,000	10,000	0,000	1,899	1,195	1,003	0,003	4,994
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
800,000	1,000	0,000	0,906	4,182	0,006	0,000	5,994
800,000	3,000	0,000	0,949	4,053	0,049	0,000	5,951
800,000	5,000	0,000	1,012	3,864	0,112	0,000	5,888
800,000	10,000	0,000	1,171	3,387	0,271	0,000	5,729
T (K)	P (bar)	C (s)	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
900,000	1,000	0,000	0,900	4,200	0,000	0,000	6,000
900,000	3,000	0,000	0,901	4,196	0,001	0,000	5,999
900,000	5,000	0,000	0,904	4,189	0,004	0,000	5,996
900,000	10,000	0,000	0,915	4,156	0,015	0,000	5,985

APÊNDICE F – CÓDIGO GAMS PARA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS.

PARAMETER

aux1 variavel auxiliar 1 para Go ;
 $\text{aux1} = T \cdot \log(298.15/T)$;

PARAMETER

aux2 variavel auxiliar 2 para Go ;
 $\text{aux2} = T - 298.15$;

PARAMETER

aux3 variavel auxiliar 3 para Go ;
 $\text{aux3} = (2 \cdot 298.15 \cdot T) - (298.15 \cdot 298.15) - (T \cdot T)$;

PARAMETER

aux4 variavel auxiliar 4 para Go ;
 $\text{aux4} = (1.5 \cdot 298.15 \cdot 298.15 \cdot T) - (298.15 \cdot 298.15 \cdot 298.15) - (0.5 \cdot T \cdot T \cdot T)$;

PARAMETER

aux5 variavel auxiliar 5 para Go ;
 $\text{aux5} = ((4/3) \cdot 298.15 \cdot 298.15 \cdot 298.15 \cdot T) - (298.15 \cdot 298.15 \cdot 298.15 \cdot 298.15) - ((1/3) \cdot T \cdot T \cdot T \cdot T)$;

PARAMETER

aux6 variavel auxiliar 6 para Go ;
 $\text{aux6} = (1.25 \cdot 298.15 \cdot 298.15 \cdot 298.15 \cdot 298.15 \cdot T) - (298.15 \cdot 298.15 \cdot 298.15 \cdot 298.15 \cdot 298.15) - ((T \cdot T \cdot T \cdot T \cdot T)/4)$;

PARAMETER

Go(i) energia livre de Gibbs molar de referencia (cal\gmol) ;
 $\text{Go}(i) = ((\text{Gf}(i) \cdot (T/298.15)) + (\text{Hf}(i) \cdot (1 - T/298.15)) + (\text{CPA}(i) \cdot (\text{aux1} + \text{aux2})) + (\text{CPB}(i) \cdot (\text{aux3})/2) + (\text{CPC}(i) \cdot (\text{aux4})/3) + (\text{CPD}(i) \cdot (\text{aux5})/4) + (\text{CPE}(i) \cdot (\text{aux6})/5))$;

PARAMETER

Gg(i) variavel auxiliar na energia livre de Gibbs fase gasosa ;
 $\text{Gg}(i) = R \cdot T \cdot \log(P)$;

PARAMETER

ms potencial quimico na fase solida (cal\gmol) ;
 $\text{ms} = -2.1874 \cdot (T \cdot \log(T/298.15) + (298.15 - T))$;

*Equação do virial

alias (i,k);

parameter

Tc(i,k) tc cruzada;

$\text{Tc}(i,k) = \sqrt{\text{Tcp}(i) \cdot \text{Tcp}(k)}$;

Parameter

Pc(i,k) Pc cruzado;

$\text{Pc}(i,k) = (\text{Pcp}(i) + \text{Pcp}(k))/2$;

$\text{Pc}(i,k) = \sqrt{\text{Pcp}(i) \cdot \text{Pcp}(k)}$;

Parameter

w(i,k) w cruzado;
 $w(i,k) = (w_p(i) + w_p(k))/2;$

Parameter

B0(i,k) parametro auxiliar virial;
 $B0(i,k) = 0.083 - 0.422 / ((T / (T_c(i,k) + 1E-08))^{**1.6});$

Parameter

B1(i,k) parametro auxiliar virial;
 $B1(i,k) = 0.139 - 0.172 / ((T / (T_c(i,k) + 1E-08))^{**4.2});$

parameter

Bm(i,k) segundo coeficiente do virial;
 $Bm(i,k) = R * T_c(i,k) / (P_c(i,k) + 1E-08) * (B0(i,k) + w(i,k) * B1(i,k));$

VARIABLES

ng(i) numero de moles de i na fase gasosa
 ns numero de moles de C na fase solida
 ngt numero de moles da fase gasosa
 mg(i) potencial quimico de i na fase gasosa
 lnfi(i) ln do coeficiente de fugacidade de i
 Bmix
 G energia livre de Gibbs total ;

POSITIVE VARIABLE ng, ns, ngt;

EQUATIONS

bg numero de moles da fase gasosa
 bh balanço de moles de hidrogenio
 bs numero de mols da fase sólida
 bn balanço de nitrogênio
 bc balanço de moles de carbono
 bo balanço de moles de oxigenio
 qg(i) potencial quimico de i na fase gasosa (cal\gmol)
 virial
 fi(i) fugacidade de i
 gibbs energia livre de Gibbs total (cal\gmol) ;

bg .. $ngt = \sum(i, ng(i)) ;$

bs .. $ns = \sum(i, ns(i)) ;$

bh .. $\sum(i, am(i, 'H') * ni(i)) = \sum(i, (ng(i)) * am(i, 'H')) ;$

bc .. $\sum(i, am(i, 'C') * ni(i)) = \sum(i, (ng(i)) * am(i, 'C')) + ns ;$

```

bo ..      sum(i,am(i,'O')*ni(i)) =e=
            sum(i,(ng(i))*am(i,'O')) ;

bn..      sum(i,am(i,'N')*ni(i)) =e=
            sum(i,(ng(i))*am(i,'N')) ;

virial..   Bmix=e=sum(i,sum(k,ng(i)/(ngt+1E-8)*ng(k)/(ngt+1E-8)*Bm(i,k)));

fi(i)..   lnfi(i)=e=(2*sum(k,ng(k)/(ngt+1E-8)*Bm(i,k))-Bmix)*P/(R*T);

qg(i) ..   mg(i) =e= Go(i) + Gg(i) +
            R*T*(log(ng(i)+1.0E-08)-log(ngt+1.0E-08)) ;

gibbs ..   G =e= sum(i,ng(i)*mg(i))+ sum(i,ng(i)*R*T*lnfi(i))+ns*ms   ;

```

```
MODEL HC /ALL/ ;
```

```
HC.SCALEOPT = 1 ;
```

```
*HC.OPTFILE = 1 ;
```

```
OPTION NLP = CONOPT3 ;
```

```
OPTION SOLPRINT = OFF ;
```

```
OPTION LIMCOL = 0 ;
```

```
OPTION LIMROW = 0 ;
```

```
OPTION DECIMALS = 5 ;
```

```
SOLVE HC USING NLP MINIMING G ;
```

```
DISPLAY G.l, ns.l, ng.l, ngt.l;
```


APÊNDICE G – CÓDIGO GAMS PARA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA.

PARAMETER

ent_is entalpia inicial do carbono dependente de Ti inicial;
 $\text{ent_is} = 2.1874 \cdot (\text{Ti} - 298.15);$

PARAMETER

ent_i(i) entalpia inicial dependente de Ti inicial;
 $\text{ent_i}(i) = \text{Hf}(i) + \text{CPA}(i) \cdot (\text{Ti} - 298.15)$
 $+ \text{CPB}(i) \cdot ((\text{Ti} \cdot \text{Ti}) - (298.15 \cdot 298.15)) / 2$
 $+ \text{CPC}(i) \cdot ((\text{Ti} \cdot \text{Ti} \cdot \text{Ti}) - (298.15 \cdot 298.15 \cdot 298.15)) / 3$
 $- \text{CPD}(i) \cdot ((1/\text{Ti}) - (1/298.15));$

VARIABLES

ng(i) numero de moles de i na fase gasosa
 ns numero de moles de C na fase solida
 ngt numero de moles da fase gasosa
 ent(i) entalpia de i
 ents
 sg0(i) entropia de referencia de i
 sg(i) entropia de i na fase gasosa
 ss entropia de i na fase solida
 T temperatura do sistema
 S entropia total ;

POSITIVE VARIABLE ng, ns, ngt;

EQUATIONS

bg numero de moles da fase gasosa
 bh balanco de moles de hidrogenio
 bc balanco de moles de carbono
 * bs balanco de carbono solido
 bo balanco de moles de oxigenio
 bn balanco de nitrogenio
 calcen(i) calculo da entalpia
 calcens
 bent balanco entalpia
 aux(i) equacao auxiliar
 qg(i) entropia de i na fase gasosa (cal\gmol)
 qs entropia de i na fase solida (cal\gmol)
 Entropia Entropia total (cal) ;

bg .. $\text{ngt} = \sum(i, \text{ng}(i)) ;$

bh .. $\sum(i, \text{am}(i, 'H') \cdot \text{ni}(i)) =$
 $\sum(i, (\text{ng}(i)) \cdot \text{am}(i, 'H')) ;$

*bs.. $\text{ns} = \text{nsi} ;$

*bs.. $\sum(i, \text{am}(i, 'C') \cdot \text{ni}(i)) + \text{nsi} =$

```

*          sum(i,(ng(i))*am(i,'C')) + ns ;

bc ..      sum(i,am(i,'C')*ni(i)) =e=
            sum(i,(ng(i))*am(i,'C')) + ns ;

bo ..      sum(i,am(i,'O')*ni(i)) =e=
            sum(i,(ng(i))*am(i,'O')) ;

bn..       sum(i,am(i,'N')*ni(i)) =e=
            sum(i,(ng(i))*am(i,'N')) ;

calcen(i) ..  ent(i) =e= Hf(i)+CPA(i)*(T-298.15)
                      +CPB(i)*((T*T)-(298.15*298.15))/2
                      +CPC(i)*((T*T*T)-(298.15*298.15*298.15))/3
                      -CPD(i)*((1/T)-(1/298.15));

calcens ..   ents =e= 2.1874*(T-298.15) ;

bent ..      sum(i,ng(i)*ent(i))+ ns*ents =e= sum(i,ni(i)*ent_i(i))+ nsi*ent_is ;

aux(i) ..    sg0(i) =e= ((Hf(i)-Gf(i))/298.15)
                      +CPA(i)*log(T/298.15)
                      +CPB(i)*(T-298.15)
                      +CPC(i)*((T*T)-(298.15*298.15))/2
                      -CPD(i)*((1/(T*T))-(1/(298.15*298.15)))/2;

qg(i) ..     sg(i) =e= sg0(i) - R*log(P)
                - R*(log(ng(i)+1.0E-08)-log(ngt+1.0E-08));

qs ..        ss =e= 2.1874*log(T/298.15);

Entropia ..  S =e= sum(i,ng(i)*sg(i)) + ns*ss  ;

T.l=1000;

T.lo=100;

MODEL HC /ALL/ ;

HC.SCALEOPT = 1 ;

HC.OPTFILE = 1 ;

OPTION NLP = CONOPT3 ;

OPTION SOLPRINT = OFF ;

OPTION LIMCOL = 0 ;

```

OPTION LIMROW = 0 ;

OPTION DECIMALS = 5 ;

SOLVE HC USING NLP MAXIMIZING S ;

Display T.l;

DISPLAY ns.l, ng.l, ngt.l;