# UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

Coordenação de Engenharia Química/CCET Trabalho de Conclusão de Curso - TCC



# GLAYANE DE JESUS SOARES CASTRO

# GASEIFICAÇÃO DE CASCA DE COCO: DESENVOLVIMENTO DE MODELO ASPEN PLUS E ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

# GLAYANE DE JESUS SOARES CASTRO

# GASEIFICAÇÃO DE CASCA DE COCO: DESENVOLVIMENTO DE MODELO ASPEN PLUS E ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

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. Jaiver Efren Jaimes Figueroa

São Luís 2023

# Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a). Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Castro, Glayane de Jesus Soares.

GASEIFICAÇÃO DE CASCA DE COCO: DESENVOLVIMENTO DE MODELO ASPEN PLUS E ANÁLISE DE SENSIBILIDADE / Glayane de Jesus Soares Castro. - 2023.

93 f.

Orientador(a): Jaiver Efren Jaimes Figueroa. Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2023.

1. Análise de sensibilidade. 2. Aspen Plus. 3. Casca de coco. 4. Gaseificação. I. Figueroa, Jaiver Efren Jaimes. II. Título.

# **BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. JAIVER EFREN JAIMES FIGUEOA Orientador – DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. ELMO DE SENA FERREIRA JUNIOR DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. DOMINGOS SERGIO ARAUJO SILVA PETROBRAS TRANSPORTE S.A

16 de agosto de 2023

# **DADOS CURRICULARES**

# Glayane de Jesus Soares Castro

**NASCIMENTO** 16/01/2000 – SÃO BENTO / MA

**FILIAÇÃO** Guilherme de Jesus Brito Castro

Rosiane Nascimento Soares Castro

**2018/2023** Curso de Graduação

Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

Dedico este trabalho aos meus amados pais e aos meus irmãos que sempre me apoiaram e são a razão do meu esforço contínuo.

#### **AGRADECIMENTOS**

Acima de tudo e em primeiro lugar agradeço a Deus, pela minha vida e pela ajuda em todos os momentos difíceis.

A minha querida mãe, exemplo de esforço e dedicação, que sempre me ajudou, inclusive na coleta e preparo das amostras de casca de coco utilizadas neste estudo.

Ao meu pai, exemplo de carinho e respeito.

Ao meu irmão Guilherme e a minha irmã Glayr, exemplos de amizade.

A minha tia Andreia e ao meu tio Paulo que me acolheram na sua casa para que eu pudesse realizar o sonho de cursar a graduação.

A minha tia Eliana e a minha tia Fátima por terem me ajudado em momentos de imprevisto.

A minha família por ser meu porto seguro.

Aos meus amigos que estiveram comigo em toda a graduação, Maria Luiza Pontes, Frederico Müller, Carlos Henrique Cunha, Karinne Pereira e Bryan Silva, vocês foram fundamentais nessa jornada.

Aos meus companheiros de laboratório, Wallyson André Bezerra, Cecilia Caroline Alves, Caio Tavares, Dauana Sousa e Tássia do Vale, que me acompanharam em grande parte da minha jornada na pesquisa.

Ao Prof. Dr. Jaiver Efren Jaimes Figueroa, pela paciência, pelo compartilhamento de conhecimento, pela dedicação e pela orientação acadêmica e profissional.

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Alexandra Martins dos Santos Soares e ao Prof. Dr. Livio Martins Costa Junior por terem me orientado nos meus primeiros passos na pesquisa.

A todos os professores que contribuíram para a minha formação acadêmica. Deixo aqui minha eterna admiração e respeito por essa profissão transformadora.

A Companhia Maranhense de Gás (GASMAR) e todos os seus colaboradores pela contribuição para o meu desenvolvimento profissional.

A Universidade Federal do Maranhão por todo o investimento e contribuição para a minha formação e desempenho em pesquisa.

A FAPEMA e CNPQ pelo financiamento de vários projetos pesquisa dos quais tive o prazer de participar e pela concessão de bolsas de iniciação científica.

CASTRO, G. J. S. Gaseificação de Casca de Coco: Desenvolvimento de Modelo Aspen Plus e Análise de Sensibilidade. 2023. 93 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2023.

#### **RESUMO**

A casca de coco é uma biomassa amplamente gerada como resíduo no Brasil, mas com inutilização ou subutilização de seu potencial energético. Dentre as formas de convertê-la em energia, a gaseificação é uma alternativa promissora devido à produção de gás que pode ser alimentado em motores ou utilizado na produção de combustíveis líquidos. Com isso, este trabalho objetiva desenvolver um modelo de simulação para a gaseificação de casca de coco a partir do software Aspen Plus e realizar a análise de sensibilidade do processo visando avaliar o potencial da dita matéria-prima na cadeia produtiva de biocombustíveis. Para tanto, fez-se a caracterização físico-química da casca de coco, a partir de análise imediata e termoquímica, e foi construído um fluxograma de processo a partir do Aspen Plus o qual foi validado com dados experimentais de diferentes biomassas gaseificadas com diferentes agentes gaseificantes. A simulação do processo foi realizada em diferentes condições de temperatura (650-1050 °C), razão de agente gaseificante (0,2-3,0 de razão Vapor/Biomassa ou 0,15-0,95 de razão de equivalência) e tipo de agente gaseificante (ar, oxigênio ou vapor d'água). Dentre os resultados obtidos, destacam-se que a casca de coco apresenta rápida ignição, expressa pelo alto teor de voláteis (73,21%, em base seca), além de baixo conteúdo de cinzas (5,08%, em base seca) e um poder calorífico aceitável (16,02 MJ/kg). Além disso, o modelo desenvolvido apresentou desvio reduzido em relação aos dados reais, com um RMSE máximo de 4,72. O aumento da temperatura aumentou o poder calorífico inferior (PCI) do gás de síntese e a eficiência de gás frio (EGF), mas reduziu o teor de H<sub>2</sub>, a partir de 700 °C, e a razão H<sub>2</sub>/CO. O aumento da razão de agente gaseificante aumentou o conteúdo de H<sub>2</sub> para a aplicação de vapor d'água, mas reduziu com o uso dos outros oxidantes e, em todos os casos, reduziu o PCI e a EGF. O uso de vapor d'água gerou maior teor de H<sub>2</sub>, maior PCI e maior EGF. Assim, pode-se concluir que o modelo apresenta boa reprodução do comportamento real e que o vapor d'água é, tecnicamente, o melhor oxidante para a gaseificação da casca de coco, especialmente em razão elevada.

Palavras-chave: Casca de coco. Gaseificação. Aspen Plus. Análise de sensibilidade.

CASTRO, G. J. S. Coconut Shell Gasification: Aspen Plus Model Development and Sensitivity Analysis. 2023. 93 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2023.

#### **ABSTRACT**

Coconut shell is a biomass widely generated as waste in Brazil, but with non-utilization or underutilization of its energy potential. Among the ways to convert it into energy, gasification is a promising alternative due to the production of gas that can be used in engines or in the production of liquid fuels. Thus, this study aims to develop a simulation model for the gasification of coconut shells using Aspen Plus software and perform a sensitivity analysis of the process to assess the potential that this raw material holds in the biofuel production chain. To achieve this, the physical-chemical characterization of the coconut shell was carried out through proximate and thermochemical analysis. A process flow diagram was constructed using Aspen Plus and validated with experimental data from different biomass gasified with various gasifying agents. The process simulation was conducted under different temperature conditions (650-1050 °C), gasifying agent ratio (0.2-3.0 Steam/Biomass ratio or 0.15-0.95 equivalence ratio), and type of gasifying agent (air, oxygen, or steam). Among the obtained results, it is noteworthy that the coconut shell exhibits rapid ignition, indicated by the high volatile content (73.21%, on a dry basis), as well as low ash content (5.08%, on a dry basis), and an acceptable heating value (16.02 MJ/kg). Additionally, the developed model showed a low deviation from real data, with a maximum RMSE of 4.72. Increasing the temperature elevated the lower heating value (LHV) of the syngas and cold gas efficiency (CGE), but reduced the H<sub>2</sub> content starting from 700 °C, along with the H<sub>2</sub>/CO ratio. Increasing the gasifying agent ratio raised the H<sub>2</sub> content for steam application, but decreased with the use of other oxidants, reducing LHV and CGE in all cases. The use of steam generated higher H<sub>2</sub> content, higher LHV, and greater CGE. Thus, it can be concluded that the model reproduces the real behavior well, and steam is, technically, the best oxidant for coconut shell gasification, especially at high ratios.

**Keywords:** Coconut shell. Gasification. Aspen Plus. Sensitivity analysis.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Repartição da oferta interna de energia
Figura 2 – Representação esquemática da estrutura da biomassa lignocelulósica composta por
celulose, hemiceluloses e lignina
Figura 3 – Estrutura do coco
Figura 4 - Evolução da produção de coco no Brasil
Figura 5 – Tipos de gaseificadores de leito fixo
Figura 6 - Processamento da casca de coco para aplicação na caracterização. A) Cocos
coletados. B) Cascas separadas. C) Cascas secas por convecção natural. D) Cascas trituradas
em forrageira. E) Cascas moídas em moinho de facas. F) Cascas peneiradas (< $250\ \mu m)39$
Figura 7 – Esquema simplificado da análise imediata
Figura 8 – Bomba calorimétrica IKA C2000 Basic
Figura 9 – Fluxograma de processo desenvolvido no Aspen Plus
Figura 10 – Composição imediata da casca de coco verde (em base seca)
Figura 11 – Comparação dos resultados do presente modelo com os resultados experimentais
de Jayah et al. (2003) e Olgun, Ozdogan e Yinesor (2011), utilizando ar como agente
gaseificante. A) Madeira de seringueira. B) Lascas de madeira
Figura 12 – Comparação dos resultados do presente modelo com os resultados experimentais
de Meng, Meng e Zhang (2018), utilizando oxigênio como agente gaseificante. A) Madeira de
pinho. B) Talo de milho
Figura 13 – Comparação dos resultados do presente modelo com os resultados experimentais
de Bassyouni et al. (2014) e Huang e Jin (2019), utilizando vapor d'água como agente
gaseificante. A) Folhas de tamareira. B) Madeira de pinho
Figura 14 – Efeito da temperatura de gaseificação na composição do gás de síntese (em base
seca) utilizando diferentes agentes gaseificantes. A) ar. B) oxigênio. C) vapor d'água 63
Figura 15 – Efeito da razão temperatura no rendimento de gás de síntese e na razão H <sub>2</sub> /CO (A),
no Poder Calorífico Inferior (PCI) e na Eficiência de Gás Frio (B) para a gaseificação a ar65
Figura 16 – Efeito da temperatura no rendimento de gás de síntese e na razão H <sub>2</sub> /CO (A), no
Poder Calorífico Inferior (PCI) e na Eficiência de Gás Frio (B) para a gaseificação a oxigênio.
66
Figura 17 – Efeito da temperatura no rendimento de gás de síntese e na razão H <sub>2</sub> /CO (A), no
Poder Calorífico Inferior (PCI) e na Eficiência de Gás Frio (B) para a gaseificação a vapor
d'água

Figura 18 – Efeito da razão de agente gaseificante na composição do gás de síntese (em base
seca) utilizando diferentes agentes. A) ar. B) oxigênio. C) vapor d'água70
Figura 19 – Efeito da razão de equivalência no rendimento de gás de síntese e na razão H <sub>2</sub> /CO
(A), no Poder Calorífico Inferior (PCI) e na Eficiência de Gás Frio (B) para a gaseificação a ar.
71
Figura 20 – Efeito da razão de equivalência no rendimento de gás de síntese e na razão H <sub>2</sub> /CO
(A), no Poder Calorífico Inferior (PCI) e na Eficiência de Gás Frio (B) para a gaseificação a
oxigênio72
Figura 21 – Efeito da razão vapor/biomassa no rendimento de gás de síntese e na razão H <sub>2</sub> /CO
(A), no Poder Calorífico Inferior (PCI) e na Eficiência de Gás Frio (B) para a gaseificação a
vapor d'água73

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens de gaseificadores de leito fixo com escoamento em
cocorrente ou downdraft
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens da gaseificação conduzida com diferentes agentes
gaseificantes
Tabela 3 – Características requeridas do gás de síntese para a produção de combustíveis
sintéticos a partir da síntese de Fischer-Tropsch (FT), de metanol e de hidrogênio34
$Tabela\ 4-Requisitos\ do\ gás\ de\ síntese\ para\ a\ sua\ utilização\ como\ combustível\ em\ diferentes$
acionadores primário
$Tabela\ 5-Composição\ elementar\ (em\ base\ seca\ e\ livre\ de\ cinzas)\ da\ casca\ de\ coco.\43$
Tabela 6 – Componentes utilizados nas simulações
Tabela 7 – Descrição dos blocos do fluxograma modelo
${\it Tabela~8-Dados~utilizados~na~valida} \\ {\it como~agente~gaseificante.}$
53
Tabela 9 – Dados utilizados na validação do modelo empregando gás oxigênio como agente
gaseificante
Tabela 10 – Dados utilizados na validação do modelo utilizando vapor d'água como agente
gaseificante55

# SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	II
DADOS CURRICULARES	III
DEDICATÓRIA	IV
AGRADECIMENTOS	V
EPÍGRAFE	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XI
SUMÁRIO	XII
1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Biomassa	17
3.1.1 Composição da biomassa lignocelulósica	18
3.1.1.1 Composição estrutural	18
3.1.1.2 Composição elementar	19
3.1.1.3 Composição imediata	20
3.1.1.3.1 Teor de umidade	20
3.1.1.3.2 Teor de voláteis	21
3.1.1.3.3 Carbono fixo	21
3.1.1.3.4 Cinzas	21
3.1.2 Poder calorífico	21
3.2 Casca de coco	22
3.3 Gaseificação	25
3.3.1 Etapas da gaseificação	27
3.3.1.1 Secagem	
3.3.1.2 Pirólise	27
3.3.1.3 Oxidação	27
3.3.1.4 Redução	28

3.3.2 Gaseificadores	29
3.3.2.1 Gaseificador de leito fixo	29
3.3.2.1.1 Gaseificador de leito fixo cocorrente	30
3.3.3 Agentes gaseificantes	32
3.3.4 Razão de agente gaseificante	33
3.3.5 Uso do gás de síntese	34
3.4 Simulação	35
3.4.1 Modelagem de equilíbrio	36
3.4.2 Aspen Plus	38
4 MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1 Obtenção e preparo do material	39
4.2 Análise imediata	40
4.1.1 Teor de Umidade (T.U.)	40
4.1.2 Teor de Voláteis (T.V.)	41
4.1.3 Teor de Cinzas (T.C.)	41
4.1.4 Teor de Carbono Fixo (T.C.F.)	42
4.3 Análise elementar	42
4.4 Caracterização termoquímica	43
4.5 Desenvolvimento do modelo	44
4.4.1 Propriedades físico-químicas	45
4.4.2 Descrição do modelo	46
4.6 Análise de sensibilidade	50
4.7 Validação do modelo	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 Caracterização da biomassa	56
5.1.1 Composição imediata	56
5.1.2 Composição elementar	58
5.1.3 Poder calorífico	58
5.2 Validação do modelo	59
5.3 Análise de sensibilidade	62
5.3.1 Efeito da temperatura	62
5.3.2 Efeito da razão de agente gaseificante	68
6 CONCLUSÃO	75
REFERÊNCIAS	76

# 1 INTRODUÇÃO

O consumo global de energia vem aumentando rapidamente devido ao crescimento da população e de sua urbanização, conjuntamente com o desenvolvimento tecnológico, e já supera, atualmente, 600 EJ (10<sup>18</sup> Joules) (ESP, 2022; IEA, 2021), com fontes convencionais de energia, como combustíveis fósseis, representado cerca de 80% da energia consumida (ESP, 2022; IEA, 2021). Dentre esses, carvão, petróleo e gás natural são as três principais fontes exploradas cujo futuro esgotamento aliado as grandes emissões de gases do efeito estufa têm resultado em grande apelo mundial pela busca e exploração de fontes renováveis e limpas (ALNOUSS *et al.*, 2020; CAO *et al.*, 2020; MENON; SAMPATH; KAARTHIK, 2021). Contudo, a escolha de recursos energéticos renováveis deve apresentar alguns requisitos, sendo o mais importante a viabilidade de uso como fonte de energia alternativa o que é resultado, além do aspecto ambiental, de aspectos econômicos e tecnológicos (ESTEVES, 2014).

Assim, vem crescendo, substancialmente, o interesse sobre o uso de biomassa para a geração de energia devido sua ampla disponibilidade, baixo custo de produção e obtenção; especialmente quando se encontra como resíduo agrícola ou industrial, baixas emissões de gases nocivos e facilidade de estocagem (ALNOUSS *et al.*, 2020; HANSTED *et al.*, 2016; MENON; SAMPATH; KAARTHIK, 2021). Apesar disso, estima-se que a oferta energética mundial de biomassa é de apenas 56,9 EJ dos quais 85% é biomassa sólida (KALAK, 2023). Porém, no Brasil, trata-se de cerca de 25,73% da oferta interna de energia, sendo 15,4% a partir de biomassa de cana-de-açúcar, 9,0% de lenha e carvão vegetal e 1,34% de outras biomassas como casca de arroz, capim-elefante e óleos vegetais (BEN, 2023), sendo ainda uma das fontes de energia com maior potencial de crescimento a médio e longo prazo no país (ESTEVES, 2014).

Dentre as biomassas com potencial para geração de energia no Brasil, destaca-se a casca de coco em detrimento de sua abundância, uma vez que que o país é o quinto maior produtor de coco no mundo (FAOSTAT, 2021). Foi estimado, em 2007, que a produção de resíduos do coqueiro apenas na região Nordeste atinge um patamar elevado de 729 mil toneladas de cascas, 595 mil toneladas de folhas e 234 mil toneladas de inflorescência (NUNES; DOS SANTOS; DOS SANTOS, 2007). A casca, que corresponde a 60% do peso bruto do fruto (MARCELINO, 2017), apresenta um longo período de decomposição, variando entre oito e doze anos (DIAS *et al.*, 2019), e é apenas cerca de 10% aproveitada (ESTEVES; ABUD; BARCELLOS, 2015). Assim, quando descartadas em lixões e aterros, as cascas reduzem a vida útil desses ao passo em que causam impacto financeiro devido ao alto custo de transporte do

resíduo justificado pelo seu grande volume e dificuldade de compactação (DIAS *et al.*, 2019; ROCHA *et al.*, 2010). Paralelamente a isso, quando esses resíduos são inadequadamente descartados em praias e ruas, contribuem para a proliferação de insetos e outros vetores de doenças, entre elas a dengue, além do mau cheiro e da contaminação do solo e de corpos d'água (ESTEVES; ABUD; BARCELLOS, 2015; MARAFON *et al.*, 2019), correspondendo a 70% do lixo coletado nas praias brasileiras (OLIVEIRA, 2010).

Diante disso, o aproveitamento da casca do coco como combustível pode unir as vantagens de produção de energia sustentável e redução de resíduos, diminuindo impactos ambientais e agregando valor a cadeia produtiva do coco verde. Dentre os diferentes métodos disponíveis para isso, a oxidação parcial utilizando ar, oxigênio ou vapor, denominada de gaseificação, se destaca como uma das formas mais eficientes, superando, inclusive, a combustão que é a mais comumente empregada (DEVI; PTASINSKI; JANSSEN, 2003). O processo permite converter o combustível sólido em um combustível limpo, chamado gás de síntese (ou *syngas*), que pode ser usado na produção industrial de metanol, amônia, gasolina e diesel e na alimentação de motores alternativos de combustão interna (LORA; VENTURINI, 2012), gerando baixa quantidade de particulados, maior produção de hidrogênio e baixa produção de dióxido de carbono (DOHERTY; REYNOLDS; KENNEDY, 2013). Vale ressaltar, entretanto, que o rendimento dos produtos da gaseificação e a composição dos gases dependem de vários parâmetros, incluindo temperatura, tipo de biomassa, quantidade e tipo de agente gaseificante utilizados, tamanho das partículas, taxa de aquecimento, pressão de operação, configuração do reator e catalisador empregado (RAM; MONDAL, 2019).

Diante do exposto e dado que o conhecimento sobre gaseificação de casca de coco ainda é incipiente, o presente trabalho tem como foco o desenvolvimento de um modelo de simulação para esse processo, usando o Aspen Plus, e a investigação de sua sensibilidade em relação a parâmetros operacionais e ao tipo de agente gaseificante.

#### **2 OBJETIVOS**

# 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um modelo de simulação para a gaseificação de casca de coco a partir do software Aspen Plus e realizar a análise de sensibilidade do processo.

# 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

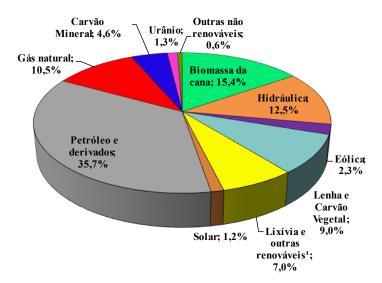
- Realizar caracterização físico-química e energética da casca de coco verde por meio de análise imediata e determinação de seu poder calorífico;
- Desenvolver um modelo Aspen Plus para a simulação da gaseificação de casca de coco em um gaseificador de leito fixo downdraft;
- Validar o modelo de simulação a partir de resultados reais;
- Investigar a sensibilidade do processo a variáveis operacionais (temperatura e razão de agente gaseificante) e ao tipo de agente gaseificante (ar, oxigênio ou vapor d'água).

# 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 BIOMASSA

O termo biomassa designa todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica, seja esta vegetal ou animal, renovável em um período inferior a 100 anos (BARRIQUELLO, 2013). Do ponto de vista energético, é definida como toda matéria orgânica que pode ser usada na produção de energia (ANEEL, 2002). Isso inclui os produtos, subprodutos e resíduos da agricultura, silvicultura, resíduos industriais e municipais (SILVA, 2017). A biomassa também inclui gases e líquidos recuperados da decomposição de materiais orgânicos não fossilizados e biodegradáveis (ROUT, 2013; SILVA, 2017). A utilização dessa é de grande importante para a matriz energética brasileira (Figura 1), contribuindo para sua diversificação e sustentabilidade.

Figura 1 – Repartição da oferta interna de energia.



<sup>1</sup>Inclui lixívia, biodiesel e outras biomassa. Fonte: Adaptado de BEN (2023).

A biomassa é produzida por organismos autotróficos (plantas, algas, cianobactérias etc.) que, por meio da fotossíntese, convertem a luz do sol, CO<sub>2</sub> e água em matéria orgânica. A energia solar que conduz o processo é armazenada nas ligações químicas dos componentes estruturais da biomassa, assim se a biomassa é processada eficientemente, quimicamente ou biologicamente, extrai-se a energia armazenada nas ligações químicas e o produto subsequente é combinado com o oxigênio, produzindo CO<sub>2</sub> e água (FIUZA, 2020). O processo é cíclico, pois o CO<sub>2</sub> é então disponibilizado no ambiente e sequestrado novamente para produzir nova biomassa (MCKENDRY, 2002a; b).

De acordo com Coronado Rodríguez (2007), a biomassa pode ser classificada quanto a composição em açucaradas, amiláceas, oleaginosas ou lignocelulósicas e quanto a origem em naturais ou antropogênicas. Entre as biomassas antropogênicas, tem-se os resíduos agrícolas e agroindustriais sólidos; como palha de cereais, sabugo de milho, bagaço de cana-de-açúcar, casca de amendoim, caroço de azeitona resultante da extração do azeite de oliva e muitos outros, os quais correspondem a uma fonte de energia com grande potencial de crescimento no Brasil, uma vez que, anualmente, são gerados cerca de 291,1 milhões de toneladas de resíduos a partir das maiores lavouras do país (SCHNEIDER *et al.*, 2012).

# 3.1.1 Composição da biomassa lignocelulósica

A composição da biomassa varia significativamente em função de seu tipo e idade. No que se refere a biomassa de origem vegetal, ainda há variação dessa composição em função da localização geográfica, clima, tipo de solo e parte da planta (raiz, caule, galhos) (MACÊDO, 2012). Sendo a identificação e caracterização de sua composição um dos primeiros e mais importantes passos durante a investigação de seu beneficiamento, qualidade e aplicações potenciais (SAIDUR *et al.*, 2011).

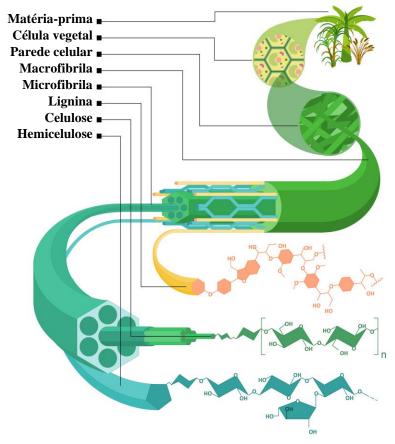
#### 3.1.1.1 Composição estrutural

A biomassa contém quantidades variáveis de lignina, hemicelulose, celulose, amido e outros carboidratos, açúcares simples, lipídeos, proteínas, água e, em menor quantidade, constituintes inorgânicos (SAIDUR et al., 2011). As biomassas lignocelulósicas, por sua vez, consistem em cerca de metade da matéria vegetal produzida pela fotossíntese e representam o recurso orgânico renovável mais abundante na Terra. Nessas, a celulose e a hemicelulose estão ligadas a partir de pontes de hidrogênio (LEE; HAMID; ZAIN, 2014), enquanto a lignina preenche os espaços na parede celular entre a celulose e a hemicelulose estando ligada covalentemente à hemicelulose para formar 0 complexo lignina-carboidrato (GIUMMARELLA et al., 2019; TARASOV; LEITCH; FATEHI, 2018) (Figura 2). Além desses componentes principais, há também extrativos e substâncias inorgânicas em menores quantidades (MARCELINO, 2017).

A celulose é o polímero orgânico mais abundante e disponível na natureza, estando presente em 40-60% em peso da biomassa lignocelulósica, enquanto a hemicelulose está presente em 20-40% e a lignina em 10-25% (YANG *et al.*, 2007). A celulose é um

polissacarídeo linear que pode conter de 1.000 a 15.000 unidades de glicose que formam uma estrutura cristalina por meio de pontes de hidrogênio e interações de Van der Waals, agregandose em microfibrilas e depois em fibras (ASHOKKUMAR *et al.*, 2022; SEDDIQI *et al.*, 2021). A hemicelulose, por sua vez, é um heteropolímero contendo, aproximadamente, 500 a 3.000 unidades de diferentes açúcares como as hexoses (xilose e arabinose), pentoses (galactose, glucose e manose) e ácidos urônicos (ácidos 4-O-metil glicurônico e resíduos de ácido galacturônico) (AGRIZZI, 2018; MARCELINO, 2017; ZHENG *et al.*, 2022). Já a lignina é um polímero amorfo e complexo composto por unidades fenilpropano ligadas entre si por ligações éter e carbono-carbono (AGRIZZI, 2018).

Figura 2 – Representação esquemática da estrutura da biomassa lignocelulósica composta por celulose, hemiceluloses e lignina.



Fonte: Adaptado de Magalhães Jr et al. (2019)

# 3.1.1.2 Composição elementar

A composição elementar da biomassa refere-se ao conteúdo de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Segundo o levantamento da composição de diferentes tipos de

biomassa realizado por Saidur *et al.* (2011), o percentual em peso seco é de cerca de 40-80% de carbono, 3-10% de hidrogênio, 3-50% de oxigênio, 0-12% de nitrogênio e 0-6% de enxofre. Em biomassas lignocelulósicas como a madeira, em que a composição varia pouco, esse percentual é de cerca de 50% de carbono, 6% de hidrogênio, 44% de oxigênio e entre 0,1 e 0,5% de nitrogênio (BRITO; BARRICHELO, 1977). No entanto, para resíduos agrícolas, essa composição pode variar especialmente devido à influência de cinzas, uma vez que biomassas com maiores teores de hemicelulose e cinzas, como gramíneas, apresentam maior razão oxigênio/carbono do que madeiras (OASMAA *et al.*, 2010).

Para fins energéticos, o conhecimento dessa composição é útil para a obtenção dos volumes de ar, gases, entalpia e determinação do poder calorífico na análise de processos de combustão ou de outras formas de aproveitamento energético (LUZ, 2013; SAIDUR *et al.*, 2011).

#### 3.1.1.3 Composição imediata

A composição imediata refere-se ao percentual de umidade, matéria volátil, carbono fixo e conteúdo de cinzas presente na biomassa.

## 3.1.1.3.1 Teor de umidade

O teor de umidade consiste na massa de água contida na biomassa. Esse parâmetro se apresenta no material sob a forma de umidade intrínseca relacionada à sua composição e sob a forma de umidade extrínseca influenciada por condições climáticas (GARCÍA *et al.*, 2012). A biomassa fresca pode ter desde valores de umidade mais baixos, em torno de 10%, até valores mais elevados como 50% (YANG *et al.*, 2005). Entretanto, a secagem do material pode ser realizada para atingir teores de umidade inferiores, sendo o processo limitado pela umidade de equilíbrio na qual a pressão de vapor d'água no material é igual à do ar (FOUST, 1982).

Um teor de umidade elevado diminui o poder calorífico o que reduz a eficiência de processos de aproveitamento energético da biomassa (GARCÍA *et al.*, 2012). Para a gaseificação, por exemplo, se a umidade do material for muito alta, será necessária maior quantidade de energia para iniciar o processo, pois a energia fornecida pela combustão da biomassa no gaseificador não será suficiente (MARCELINO, 2017). A presença de mais água no processo indica que mais energia será requerida para vaporizá-la e menos energia estará disponível para as reações (NOGUEIRA; RENDEIRO, 2008).

#### 3.1.1.3.2 Teor de voláteis

Os materiais voláteis são definidos como aqueles componentes da biomassa que se desprendem no início da combustão, consistem, principalmente, em gás hidrogênio, hidrocarbonetos, monóxido de carbono e dióxido de carbono (SANTOS, 2012). O teor desses compostos fornece informações de reatividade do combustível, pois quanto maior o seu valor, maior a reatividade e mais rápida é a ignição (LEWANDOWSKI; KICHERER, 1997). Em geral, a biomassa apresenta um alto conteúdo volátil, com valores em torno de 75 a 90% dependendo de suas características (KHAN *et al.*, 2009).

## *3.1.1.3.3 Carbono fixo*

O teor de carbono fixo fornece informações acerca da quantidade de calor a ser gerado (MARCELINO, 2017). Quanto maior esse percentual, mais lentamente o combustível irá queimar e, consequentemente, maior será sua resistência a elevadas temperaturas. (STURION; PEREIRA; CHEMIN, 1988). Segundo o levantamento de Saidur *et al.* (2011), valores típicos desse parâmetro encontram-se na faixa de 7-38%.

#### 3.1.1.3.4 Cinzas

As cinzas são constituídas de substâncias inorgânicas e metálicas presentes na biomassa. Seu teor varia de 0,1%, no caso da madeira, até 15% em alguns materiais agrícolas (MARCELINO, 2017). Os principais elementos encontrados nas cinzas são Si, Ca, K, Fe, Ti, Al, Na e Mg (BASU, 2010). A disponibilidade de energia na biomassa é reduzida proporcionalmente a quantidade de cinzas contida nessa (CORONADO RODRÍGUEZ, 2007). Assim, em altas concentrações, as cinzas devem ser removidas para prevenir alterações na transferência de calor em função da redução do poder calorífico e da perda de energia (VIEIRA, 2012). Outro possível problema associado as cinzas é a formação de depósitos maiores de impurezas, afetando a resistência térmica e aumentando o número de manutenções necessárias nos equipamentos (GARCÍA *et al.*, 2012).

#### 3.1.2 Poder calorífico

O poder calorífico é a propriedade físico-química mais importante a se considerar no processo de escolha de um combustível, principalmente para uso em processos termoquímicos

(CORONADO RODRÍGUEZ, 2007). Essa propriedade consiste na quantidade de energia que é liberada durante a combustão completa da unidade de massa (1 kg) ou unidade de volume (1 m³) do combustível podendo ser medida em kJ/kg (kcal/kg) ou kJ/m³ (kcal/m³).

O poder calorífico pode ser dividido em inferior (PCI) e superior (PCS). O PCS representa o calor liberado, ou seja, a quantidade máxima de energia que pode ser obtida da transferência de calor do combustível (MARCELINO, 2017). Já o PCI é definido como a quantidade de calor liberado durante a combustão, levando em consideração o fato de que a água está no estado de vapor (MARCELINO, 2017). A diferença entre o PCS e o PCI é o calor latente de vaporização da água, assim quanto maior a umidade na biomassa maior será a diferença entre seu PCS e PCI.

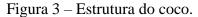
Entretanto, em instalações industriais a temperatura dos gases de saída é, geralmente, maior que a temperatura de vaporização da água, por isso o PCI é de maior aplicação para cálculos de rendimento termodinâmico e de viabilidade econômica (NOGUEIRA; LORA, 2003). Os valores de PCS representam uma visão muito otimista sobre o conteúdo energético da biomassa, ignorando o conteúdo real de umidade presente nessa (CORONADO RODRÍGUEZ, 2007). Segundo o levantamento de Saidur *et al.* (2011), valores típicos de PCS da biomassa variam de 8-37 MJ/kg.

#### 3.2 CASCA DE COCO

O coco é o fruto da palmeira *Cocos nucifera*, que se desenvolve em quase todas as regiões tropicais do globo (CALLADO; PAULA JR, 1999). Em geral, esse fruto pesa cerca 1,0 a 1,5 kg e é constituído pelo epicarpo que é a superfície mais externa; com sua cor dependendo da variedade e maturidade da fruta, o mesocarpo que é a parte intermediária com aparência de "palha", o endocarpo que apresenta cerca de 5 mm de espessura, tem cor negra, alta dureza e apresenta três costuras longitudinais mais ou menos salientes; separando os três poros germinativos, o albúmen sólido também chamado de amêndoa ou polpa; geralmente branco brilhante com 1 ou 2 cm de espessura e em cuja extremidade imediatamente após o endocarpo existe uma fina película castanho escuro chamada de tegumento seminal, e o albúmen líquido que consiste na água de coco (MARCELINO, 2017). Essas partes da constituição do coco estão representadas na Figura 3.

A casca do coco, seja do coco verde ou seco, representa de cerca de 60% do peso bruto do fruto, mas seu volume e peso variam com as condições edafoclimáticas de cada região de plantio, com a adubação, com os tratos culturais e fitossanitários e com a variedade cultivada

(MARCELINO, 2017; NUNES; DOS SANTOS; DOS SANTOS, 2007). Essas cascas são formadas pelo mesocarpo, o qual é constituído por fibras (70%) e pelo pó (30%); que é o material de preenchimento dos espaços interfibrilares, e pelo epicarpo (Figura 3).





Fonte: Adaptado de Mattos et al. (2014)

A área estimada de cultivo do coco é de 11,3 milhões de hectares, com produção mundial de 63,7 milhões de toneladas (FAOSTAT, 2021). O cultivo de coco vem aumentando nos últimos anos, conforme pode ser verificado na Figura 4, e o Brasil já é o quinto maior produtor mundial, gerando, em 2021, R\$ 1,3 bilhão de valor de produção, índice calculado com base na produção agrícola e nos preços recebidos pelos produtores, a partir de 186.392 hectares de área colhida e produção de 1,6 bilhão de frutos (IBGE, 2021). Só na região Nordeste, principal produtora nacional, concentra-se 81,5% da área colhida e 75,4% da produção nacional (IBGE, 2021).

A produção de coco no país está embasada em dois segmentos: coco seco, destinado à indústria, e coco verde, destinado ao mercado da água de coco. No caso do fruto do coco seco, tem-se a colheita com 11 a 12 meses de idade e a amêndoa (albúmen sólido) é a parte de interesse comercial, assim as cascas são retiradas e descartadas na própria área de cultivo (MARAFON *et al.*, 2019). No caso do coco verde, os frutos são colhidos ainda imaturos, com 6 a 7 meses; quando se inicia a formação do albúmen sólido e o volume de água de coco atinge o seu nível máximo (250 ml a 500 ml ou mais), e transportados para os locais de

comercialização ou para as unidades de envasamento para a retirada da água, sendo gerada grande quantidade de cascas (MARAFON *et al.*, 2019; MARTINS; JESUS JUNIOR, 2014).

→ Área colhida (ha) Quantidade produzida (Mil frutos) ──Valor de produção (Mil reais) 2.500.000 2.000.000 1.500.000 1.000.000 500.000 1994 1997 2000 2003 2006 2009 2012 2015 2018 Ano

Figura 4 - Evolução da produção de coco no Brasil.

Fonte: Adaptado de IBGE (2021)

A produção brasileira de coco concentra-se na região litorânea do Nordeste, podendo ser cultivado de modo extensivo e/ou semi-extensivo, sendo o fruto comercializado tanto para a venda *in natura* quanto para a industrialização de alimentos, produzindo derivados como o leite de coco e/ou coco ralado, bem como a água do coco (ESTEVES, 2014). De acordo com Nunes, Dos Santos e Dos Santos (2007), a maioria das cascas de coco, folhas e cachos do coqueiro são queimados ou descartados como lixo nas propriedades rurais produtoras de coco. Quando queimados, produzem substâncias poluidoras do meio ambiente; quando descartados, constituem meio adequado para procriação de animais peçonhentos e insetos vetores de doenças, servindo como agente poluidor do meio ambiente e de risco para a saúde dos trabalhadores rurais. Assim, mesmo que tais resíduos possam ser aproveitados e transformados em coprodutos para diversas finalidades, a maior parte deles não tem uma procedência apropriada (MARAFON *et al.*, 2019).

Muitos estudos são realizados acerca de possíveis rotas de aproveitamento para a biomassa residual do coco. Rosa *et al.* (2002) defende a utilização do pó da casca de coco como substrato agrícola em função do elevado teor de nutrientes, alta capacidade de troca de cátions, aeração, retenção de umidade, esterilidade biológica etc. Leão (2012) propõe o tratamento superficial das fibras de coco para aplicação em materiais compósitos. Macedo (2005) realizou estudos sobre o aproveitamento dos resíduos do beneficiamento das fibras de coco para

obtenção de carvão ativado. Vale (2007) em suas pesquisas mostrou a viabilidade de uso da fibra de coco em mistura asfáltica, além de uma explanação sobre os usos principais desta biomassa em produção de telas e mantas para proteção do solo, produção de papel, ecomateriais para a construção civil e complementação da alimentação animal.

Além dessas finalidades, a casca de coco também pode ser utilizada para a produção de energia. Uma vez que esse material apresenta alto teor de fibras e até duas vezes mais lignina quando comparadas com outras fibras vegetais, conferindo-lhe elevado poder calorífico (MARAFON *et al.*, 2019). Assim, o aproveitamento térmico desse resíduo pode ser uma forma de agregar valor a biomassa através da obtenção de energia e intermediários químicos e alternativa à minimização dos impactos ambientais associados ao descarte e queima indevidos (MARCELINO, 2017).

# 3.3 GASEIFICAÇÃO

Há diversos processos para a conversão de biomassa em biocombustíveis e bioenergia, sendo os principais por meio de rotas físico-químicas, bioquímicas e termoquímicas. Os métodos físico-químicos mais comuns são a extração de óleo vegetal e a transesterificação de triglicerídeos de ácidos graxos presentes nesses óleos e em gorduras animais por álcoois para obter biodiesel (FIUZA, 2020). Na rota bioquímica, a biomassa é convertida em biocombustíveis por meio da ação digestiva de organismos vivos, sendo exemplos desse processo a digestão anaeróbica para produzir biogás e a fermentação para obter etanol. Já nos processos termoquímicos, a biomassa é convertida pela elevação da temperatura e/ou da pressão, sendo os principais processos a combustão em que se produz energia térmica, a pirólise em que se produz bio-oil e a gaseificação em que é produzido gás de síntese (FIUZA, 2020).

Os processos termoquímicos são, geralmente, mais rápidos e se diferenciam pela quantidade de oxidante e pelos produtos de interesse gerados (DA CRUZ; MARTINS; FREIRE, 2012; OLIVEIRA, 2013). Entre os três principais (combustão, pirólise e gaseificação), a gaseificação tem sido considerada o processo mais atraente para explorar a energia de certas biomassas com melhor eficiência de conversão para vários produtos, como calor, eletricidade, combustíveis etc. (BHAVANAM; SASTRY, 2011). Trata-se da oxidação parcial de um material carbonáceo líquido ou sólido a altas temperaturas (500-1.400 °C), requerendo um agente de gaseificação e resultando em produtos gasosos (dióxido de carbono, hidrogênio, monóxido de carbono, vapor d'água, metano e outros hidrocarbonetos), pequenas

quantidades de carvão, cinzas e alcatrão (CIFERNO; MARANO, 2002; FIGUEROA, 2015; MORRIN *et al.*, 2012; TRNINIĆ *et al.*, 2020).

O processo de gaseificação pode ser aplicado a uma vasta quantidade de materiais carbonáceos, como carvão, biomassa e resíduos agrícolas/industriais/urbanos, podendo assim empregar matérias-primas de baixo custo (BARUAH; BARUAH, 2014; DE MESQUITA; MENEZES, 2017). Além disso, ao contrário do que ocorre na combustão, em que o enxofre e nitrogênio emitidos encontram-se na forma de óxidos; os quais são causadores da chuva ácida, na gaseificação a maior parte do enxofre é liberado na forma de H<sub>2</sub>S e o nitrogênio como N<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub> (ABREU, 2017). Somado a isso, ainda se tem como vantagem em relação à queima direta da biomassa, a facilidade de distribuição do gás gerado, sua maior flexibilidade devido às diversas aplicações possíveis e sua melhor adequação ao uso doméstico, sendo sua queima mais facilmente controlada (DALVI, 2015).

Em adição ao gás gerado, sempre haverá formação de alcatrão, cinzas ou carvão na gaseificação. O alcatrão, apesar de prejudicial ao meio ambiente e à alguns equipamentos, como o motor de combustão interna, tem valor comercial ao ser aplicado como insumo agrícola biocida ou piche para pavimentação (DE MESQUITA; MENEZES, 2017). Para a retirada do alcatrão pode-se empregar leito aditivo ou catalisador, ciclones, separadores rotativos de partículas, purificadores e filtros, e craqueamento térmico (CAMACHO, 2015). O carvão gerado pode ser aproveitado em novas queimas e as cinzas podem ser depositadas em aterros ou encapsuladas por meio de solidificação em materiais de construção, como tijolos, pavimentos etc. (DE MESQUITA; MENEZES, 2017). Esses materiais particulados, por sua vez, podem ser retirados com o uso de ciclones e filtros de manga (MARTINS, 2021).

A principal desvantagem da gaseificação é o alto custo associado à limpeza dos alcatrões e contaminantes indesejáveis, mas o maior custo de capital do processo é compensado pelo uso do gás de síntese ser potencialmente mais eficiente em comparação com a queima direta da biomassa em razão da possibilidade de realização da queima em altas temperaturas e dos usos variados que o gás de síntese pode ter (LUQUE; SPEIGHT, 2014). Vale ressaltar que a quantidade gerada desses componentes, bem como dos compostos de interesse, depende diretamente das condições operacionais o que inclui o agente gaseificante empregado, a razão desse agente, a pressão, a temperatura e o tipo de reator empregado, devendo estes parâmetros ser acompanhados com cuidado pelo projetista (BARUAH; BARUAH, 2014). Dessa forma, vê-se a gaseificação como um processo para a conversão de biomassa mais vantajoso, porém que exige maiores estudos.

# 3.3.1 Etapas da gaseificação

Quando a biomassa é alimentada ao reator de gaseificação, essa sofre uma série de processos de conversão. Esses processos permitem identificar etapas que ocorrem em zonas diferentes do equipamento cuja localização depende de sua geometria, sendo basicamente quatro (FIUZA, 2020; CHAVES, 2007; GONZÁLEZ, 2010; LORA; VENTURINI, 2012): secagem, pirólise, oxidação e redução.

# 3.3.1.1 Secagem

Ao entrar no gaseificador a biomassa é aquecida e, inicialmente, ocorre a eliminação de sua umidade na forma de vapor (FIUZA, 2020). Trata-se de um processo endotérmico que ocorre a pressão atmosférica em uma temperatura de 100 a 200 °C (SILVA, 2022). A redução da umidade ocorre até valores inferiores a 5% (PUIG-ARNAVAT; BRUNO; CORONAS, 2010).

$$Biomassa \ \acute{\text{U}}mida \xrightarrow{\Delta} Biomassa \ Seca + H_2O_{(g)} \tag{1}$$

#### 3.3.1.2 Pirólise

Essa etapa consiste na decomposição térmica da biomassa na ausência do agente oxidante a temperaturas entre 200 e 700 °C (FIUZA, 2020). O processo é endotérmico, ocorrendo a redução do material volátil, ocasionando a liberação de hidrocarbonetos gasosos e a redução da biomassa a carvão sólido, considerado de maneira simplificada equivalente a carbono puro (FIUZA, 2020). Em uma temperatura suficientemente baixa, os gases de hidrocarbonetos podem condensar gerando alcatrões líquidos (PUIG-ARNAVAT; BRUNO; CORONAS, 2010).

$$Biomassa\ Seca \xrightarrow{\Delta} Carv\tilde{a}o_{(s)} + Gases_{(g)} + Alcatr\tilde{a}o_{(l)} + Condens\acute{a}veis_{(g)} \tag{2}$$

### 3.3.1.3 Oxidação

Trata-se de uma etapa exotérmica que ocorre entre 700 e 1.500 °C, onde o carbono da biomassa pirolisada reage com o agente oxidante para gerar CO<sub>2</sub> e CO (ABREU, 2017; FIUZA, 2020). O hidrogênio presente na biomassa também é oxidado para gerar água. Assim, são

produzidos CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e todo o calor que possibilita os outros processos que compõem a gaseificação (LISBOA, 2016). As principais reações que ocorrem são (CASTANHEIRA, 2017):

$$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$$
  $\Delta H_r^0 = -111,0 \ kJ/mol$  (3)

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$$
  $\Delta H_r^0 = -394.0 \ kJ/mol$  (4)

$$CO_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$$
  $\Delta H_r^0 = -283.0 \ kJ/mol$  (5)

$$H_{2(g)} + O_{2(g)} \to H_2 O_{(g)}$$
  $\Delta H_r^0 = -237.2 \, kJ/mol$  (6)

# 3.3.1.4 Redução

Na ausência (ou presença sub-estequiométrica) de oxigênio, várias reações de redução ocorrem na faixa de temperatura de 800 a 1.100 °C (ABREU, 2017; LISBOA, 2016). Essas reações são principalmente endotérmicas, conforme disposto na sequência (RODRIGUES, 2015):

$$C_{(s)} + H_2 O_{(g)} \rightarrow C O_{(g)} + H_{2(g)}$$
  $\Delta H_r^0 = 131.0 \ kJ/mol$  (7)

$$C_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_{2(g)}$$
  $\Delta H_r^0 = 90.0 \ kJ/mol$  (8)

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)} \qquad \Delta H_r^0 = 172,0 \; kJ/mol \qquad (9)$$

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$$
  $\Delta H_r^0 = 205.3 \, kJ/mol$  (10)

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$
  $\Delta H_r^0 = -41.2 \, kJ/mol$  (11)

$$C_{(s)} + 2H_{2(g)} \to CH_{4(g)} \qquad \Delta H_r^0 = -74.8 \, kJ/mol$$
 (12)

As reações (7) e (8) são chamadas de reações gás-água, a reação (9) é a reação de Boudouard, a (10) é a reforma a vapor de metano, a (11) é a de deslocamento gás-água e a (12) é a metanação (ou hidrogaseificação).

#### 3.3.2 Gaseificadores

Para a ocorrência das etapas descritas, é necessário um ambiente que promova as condições exigidas. Esse ambiente consiste nos gaseificadores que são reatores onde o sólido ou líquido baseado em carbono é convertido através de reações termoquímicas sob condições controladas a um fluxo contínuo de um produto gasoso (GHOSH; SAGAR; KISHORE, 2004). Usualmente, os gaseificadores são classificados em três configurações básicas de acordo com a disposição de seu leito reacional (RODRIGUES, 2015): leito arrastado, leito fluidizado e leito fixo.

Os gaseificadores de leito arrastado aceitam apenas combustíveis de granulometria fina, o que eleva o custo de tratamento de biomassa para obtenção da granulometria desejada (ABREU, 2017). Além disso, as elevadas temperaturas presentes no procedimento contribuem para a geração de um gás com um teor mais significativo de calor sensível, tornando essencial a incorporação de dispositivos como caldeiras de recuperação e turbinas a vapor, com o intuito de aprimorar a eficácia do sistema (LORA; VENTURINI, 2012).

Os gaseificadores de leito fluidizado e leito fixo são os mais recomendados para o aproveitamento energético da biomassa (COUTINHO JUNIOR, 2007). Nos reatores de leito fluidizado, os gases se movimentam em alta velocidade o que elimina a necessidade de uma grelha para retenção de impurezas (ABREU, 2017). O combustível sólido em contato com o gás assume o comportamento de um fluido com a ocorrência do fenômeno de fluidização; com isso, as reações do processo de gaseificação não ocorrem em zonas distintas do reator, como ocorre no reator de leito fixo (ABREU, 2017). Esses reatores são de maior dimensão e são frequentemente empregados em aplicações industriais em larga escala (CHEN *et al.*, 2013), podendo ser classificados em gaseificadores de leito borbulhante ou circulante. Ambos, entretanto, produzem um elevado teor de particulados quando comparados aos gaseificadores de leito fixo (LORA; VENTURINI, 2012).

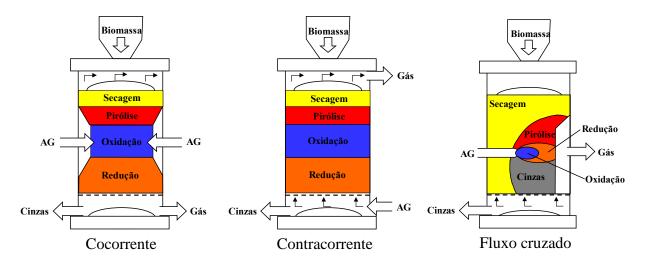
#### 3.3.2.1 Gaseificador de leito fixo

Um gaseificador de leito fixo é caracterizado por um leito formado pela acomodação da carga sólida que é percorrida pelo agente gaseificante e o gás produzido (HIGMAN; BURGT, 2008; MARTINS, 2021). Esses tipos de gaseificadores são projetados para operar em condições de pressão moderadas de 25-30 atm (SANSANIWAL *et al.*, 2017). Esses gaseificadores apresentam uma construção simples e, geralmente, operam com baixa velocidade do gás, alta

conversão de carbono e longo tempo de residência sólida, com as cinzas se depositando em uma grelha na região inferior do equipamento (ABREU, 2017; SANSANIWAL *et al.*, 2017).

Os gaseificadores de leito fixo são relatados ainda como adequados para aplicações de geração de calor e energia em pequena escala com tamanho de partícula superior a 1 cm (BEOHAR *et al.*, 2012; CHOPRA; JAIN, 2007; REED; DAS, 1988). Essa limitação do uso em grande escala ocorre devido ao aumento do tamanho do reator tornar mais difícil alcançar a uniformidade na distribuição de temperatura nesse (FIUZA, 2020). Vale ressaltar que as reações características de cada etapa do processo de gaseificação ocorrem em zonas distintas do equipamento (Figura 5).

Figura 5 – Tipos de gaseificadores de leito fixo.



Fonte: Adaptado de Olofsson, Nordin e Söderlind (2005)

Uma vez que a carga é feita pelo topo do reator, o sentido da corrente de agente gaseificante com relação à carga define ainda diferentes tipos de gaseificadores de leito fixo, sendo esses: contracorrente (ou *updraft*), cocorrente (ou *downdraft*) e fluxo cruzado (ou *crossdraft*) (Figura 5). De acordo com Jeya Singh e Sekhar (2016), os gaseificadores mais utilizados são o cocorrente (75%), seguido pelo leito fluidizado (20%), contracorrente (2,5%) e outros (2,5%).

# 3.3.2.1.1 Gaseificador de leito fixo cocorrente

No gaseificador cocorrente, a alimentação é feita pelo topo do gaseificador enquanto o agente oxidante é introduzido a partir das laterais ou da parte superior, assim os resíduos e os gases se movem na mesma direção (ARENA, 2012) (Figura 5). O carvão na região de oxidação

encontra o agente gaseificante primeiro e completa a combustão, elevando a temperatura para aproximadamente 1000 °C (FIUZA, 2020). Os gases quentes percolam para cima através do leito, conduzindo as reações endotérmicas com o carvão não reagido, com consequente arrefecimento para, aproximadamente, 750 °C (FIUZA, 2020). Os gases pirolisam a biomassa seca que está descendo e também (perto do topo do reator) secam a biomassa que chega.

Como consequência dessa configuração, os gases resultantes da pirólise permitem um craqueamento térmico mais eficaz do alcatrão, uma vez que o gás de síntese é retirado na parte inferior do gaseificador o que permite a sua passagem pela região de maior temperatura (FIUZA, 2020). Entretanto, a troca de calor interno é menos eficiente em relação aos gaseificadores de escoamento contracorrente (ARENA, 2012). Além disso, os gaseificadores cocorrente requerem uma biomassa com menor umidade (até 20%), teor de cinza inferior a 6% e granulometria uniforme o que eleva os custos com o pré-tratamento (FIUZA, 2020). Seu tempo de residência é de 1 hora (QUITETE; SOUZA, 2014).

Dentre as principais vantagens deste tipo de gaseificador, tem-se o consumo de 99 a 99,9% do alcatrão, permitindo o transporte do gás gerado em tubulações e seu uso em motores, requerendo mínima limpeza (LEITE, 2014). Além disso, a retenção de materiais inorgânicos pela matriz de carvão e a retirada da cinza pelo fundo do gaseificador, diminui a necessidade de ciclones e filtros a quente (LEITE, 2014). Como principais desvantagens, menciona-se a necessidade de baixa umidade e granulometria uniforme dos combustíveis e a perda de energia com a saída dos gases a temperaturas próximas de 700 °C (FIUZA, 2020), conforme mencionado. Quanto a perda de energia, esse empecilho pode ser contornado com o reaproveitamento dessa no preaquecimento do agente gaseificante ou secagem do combustível. Outras vantagens e desvantagens são apresentadas na tabela a seguir.

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens de gaseificadores de leito fixo com escoamento em cocorrente ou *downdraft*.

Vantagens	Desvantagens
Alta conversão de carbono	Requer materiais com baixo teor de umidade
Baixa produção de alcatrão	Flexibilidade limitada para o carregamento e processamento
Arrasto limitado de cinzas e poeira	Baixo coeficiente de transferência de calor
Alto tempo de residência sólida	Dificuldade em iniciar e controlar a temperatura
Construção simples	A desativação por envenenamento de catalisadores pode ser possível
Tecnologia confiável	Possibilidade limitada de aumento de escala

Fonte: Adaptado de Molino, Chianese e Musmarra (2016)

# 3.3.3 Agentes gaseificantes

A gaseificação pode ser classificada de acordo com o agente gaseificante, podendo esse ser ar, vapor, oxigênio, uma mistura desses ou, mais raramente, dióxido de carbono (FIUZA, 2020; ISLAM, 2020; SALAMI; SKÁLA, 2015). O agente utilizado no processo tem grande influência na composição e no poder calorífico do gás produzido (LA VILLETTA; COSTA; MASSAROTTI, 2017). Na Tabela 2 são fornecidos as vantagens e desvantagens dos processos de gaseificação conduzidos com ar, oxigênio puro, vapor d'água e dióxido de carbono como oxidantes.

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens da gaseificação conduzida com diferentes agentes gaseificantes.

Agente gaseificante	Vantagens	Desvantagens	
	Baixo custo	Baixo poder calorífico do gás (4-7 MJ.Nm <sup>-3</sup> )	
Ar	Combustão parcial para fornecimento de calor de gaseificação	Grande quantidade de $N_2$ que afeta a seletividade para compostos $C_5$	
	Teor moderado de partículas e alcatrão, dependendo do gaseificador	O nitrogênio na saída diluí o gás de síntese	
Oxigênio	O gás de síntese não é diluído por nitrogênio	Altos custos	
	Ausência de partículas e alcatrão no gás	Necessidade de planta de separação de ar	
	Alto poder calorífico do gás (10-12 MJ.Nm <sup>-3</sup> )	Altas temperaturas de gaseificação	
Vapor d'água	Alto poder calorífico do gás (15-20 MJ.Nm <sup>-3</sup> )	Requer fornecimento de calor externo (caldeira).	
	Alto teor de hidrogênio (H <sub>2</sub> ) no gás produzido.	Alto teor de alcatrão no gás e necessidade de limpeza catalítica.	
Dióxido de carbono	Gás de síntese de alto valor de aquecimento.	Requer fornecimento de calor indireto ou externo	
	Alto H <sub>2</sub> e CO e baixo CO <sub>2</sub> no gás de síntese	Reforma catalítica de alcatrão necessária	

Fonte: Adaptado de Barriquello (2013), Wang et al. (2008) e Belgiorno et al. (2003).

Conforme apresentado na Tabela 2, a principal vantagem do ar em relação aos outros tipos de agentes oxidantes é seu baixo custo (ABREU, 2017). Porém o uso de ar produz um gás de qualidade inferior em termos de valor de aquecimento, com menor teor de  $H_2$  e alto valor de  $N_2$  (MARTINS, 2021). O gás de síntese produzido quando oxigênio puro é utilizado apresenta

maior conteúdo de H<sub>2</sub> e CO e maior poder calorífico quando comparado ao ar, isso porque o nitrogênio é um gás inerte que dilui o gás de síntese e induz a maior formação de CO e CO<sub>2</sub> na gaseificação com ar (ABREU, 2017; PINTO *et al.*, 2016). Contudo, o uso de oxigênio como agente oxidante requer a implementação de planta de separação de ar o que encarece bastante o projeto (BARRIQUELLO, 2013).

O uso de vapor, por sua vez, garante uma maior formação de gás de síntese e aumenta a qualidade desse, tendo em vista que a alta temperatura favorece a desvolatilização da biomassa, o conteúdo de H<sub>2</sub> e o valor de aquecimento (MARTINS, 2021; ABREU, 2017). Porém, há um alto gasto energético para fornecer o calor necessário para gerar o vapor ou para aumentar a temperatura da reação para que CO<sub>2</sub> reaja (LORA; VENTURINI, 2012). Assim, o uso desse agente oxidante gera mais poder calorífico, mas precisa de calor, por isso, geralmente, é realizado com misturas de vapor/oxigênio (LA VILLETTA; COSTA; MASSAROTTI, 2017).

# 3.3.4 Razão de agente gaseificante

Durante o processo de gaseificação, a quantidade de agente gaseificante desempenha um papel de grande importância na taxa e seletividade das reações, afetando os resultados de produção e qualidade do gás de síntese (ISLAM, 2020). Assim, o controle desse fator é importante o qual, geralmente, é avaliado a partir da razão vapor/biomassa (em massa) quando vapor d'água é utilizado como agente gaseificante, e da razão de equivalência (RE) quando ar ou oxigênio são empregados (KALINCI; HEPBASLI; DINCER, 2009). A RE consiste na razão entre o oxigênio ou ar fornecido ao sistema em relação a quantidade de oxigênio ou ar necessária para que ocorra a combustão completa da biomassa (ABREU, 2017), a qual pode ser calculada a partir da Equação (13).

$$RE = \frac{\left(\frac{Ar}{Combustível}\right)_{Real}}{\left(\frac{Ar}{Combustível}\right)_{Esteq}}$$
(13)

Onde Ar e Combustível correspondem, respectivamente, ao fluxo de ar e combustível medido nas condições reais ou estequiométricas e em base seca.

A partir da RE determina-se qual processo de conversão será favorecido, pirólise, gaseificação ou combustão. Valores próximos a 0 correspondem às condições de pirólise, enquanto valores iguais ou maiores que 1 indicam condições de combustão. Valores em torno de 0,25–0,35, por sua vez, parecem maximizar a conversão de carbono e, por isso, são usados

em plantas de gaseificação comercial (CLEMENTE-CASTRO *et al.*, 2023). Em gaseificadores de leito fixo *downdraft* essa razão ainda controla a taxa de consumo de biomassa e sua escolha correta garante uma temperatura de processo adequada a fim de evitar que o carbono presente no combustível se transforme em cinzas, consumindo parte da energia produzida pelo sistema e reduzindo o poder calorífico do gás (LORA; VENTURINI, 2012; MARTÍNEZ *et al.*, 2012).

# 3.3.5 Uso do gás de síntese

As aplicações do gás de síntese estabelecem determinados requisitos de qualidade do gás que envolvem o seu poder calorífico, a concentração dos principais componentes e a presença de impurezas (LORA; VENTURINI, 2012). Algumas aplicações necessitam, por exemplo, de ajuste do teor de metano o que pode ser feito a partir da reforma desse composto, há aplicações também que exigem uma relação H<sub>2</sub>/CO específica o que pode ser alcançado pela reação de deslocamento gás-água (FIUZA, 2020). Purificando o gás de síntese para obter uma mistura de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e monóxido de carbono (CO), por sua vez, esse gás tem aplicação em processos industriais de produção de metanol e produtos químicos como amônia ou gasolina e diesel obtidos por meio da síntese de Fischer-Tropsch (FT) (LORA; VENTURINI, 2012). Já com a obtenção de correntes puras de hidrogênio, o produto pode ser utilizado em células a combustível (FIUZA, 2020). Na Tabela 3 são mostradas as especificações do gás de síntese para a produção dos combustíveis mencionados.

Tabela 3 – Características requeridas do gás de síntese para a produção de combustíveis sintéticos a partir da síntese de Fischer-Tropsch (FT), de metanol e de hidrogênio.

Especificação	FT Gasolina e Diesel	Metanol	Hidrogênio
H <sub>2</sub> /CO	2,0 (Co) 0,6 (Fe)	~2,0	Alto
$\mathrm{CO}_2$	Baixo	$Baixo^{\alpha}$	Irrelevante
Hidrocarbonetos	Baixo	Baixo	Baixo
$N_2$	Baixo	Baixo	Baixo
$\mathrm{H}_2\mathrm{O}$	Baixo	Baixo	Alto
Contaminantes	Enxofre < 1 ppm Baixos particulados	Enxofre < 1 ppm Baixos particulados	Enxofre < 1 ppm Baixos particulados
Pressão (bar)	~20 - 30	~50 (Fase Líquida) ~140 (Fase Vapor)	~28
Temperatura (°C)	200 - 300 (Co) 300 - 400 (Fe)	100 - 200	100 - 200

<sup>(</sup> $\alpha$ ) Alguma quantidade de  $CO_2$  pode ser tolerada se a relação  $H_2/CO$  for superior a 2,0. Fonte: Adaptado de Lora, Venturini (2012).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (US EPA, 2007), após limpeza de particulados, o gás de síntese pode ser utilizado diretamente em motores alternativos de combustão interna, células a combustível ou queimado em turbinas a gás em modo de ciclo simples ou combinado. Além disso, o material também pode ser queimado em fornos e caldeiras sem a necessidade de baixo teor de alcatrão (FIUZA, 2020). Já para os outros usos referidos, há uma série de requisitos, incluindo de concentração de alcatrão, teor de partículas, de H<sub>2</sub>S e metais alcalinos, os quais estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Requisitos do gás de síntese para a sua utilização como combustível em diferentes acionadores primário.

Especificação	Unidade	Motor alternativo de combustão interna	Turbina a gás	Célula a combustível
Dortíoulos	mg/Nm <sup>3</sup>	< 50	< 30	-
Partículas	μm	< 3	< 5	-
Alcatrão	$mg/Nm^3$	< 100	-	< 1
Álcalis	$mg/Nm^3$	-	< 0,25	-
$NH_3$	$mg/Nm^3$	< 55	-	< 0,1
$H_2S$	$mg/Nm^3$	< 1150	-	< 1
HC1	ppm	-	-	< 1
$\mathrm{SiO}_2$	$mg/Nm^3$	-	-	< 1

Fonte: Adaptado de Lora, Venturini (2012).

# 3.4 SIMULAÇÃO

Os processos termoquímicos aplicados à biomassa são operações complexas, sendo preciso conhecer o mecanismo básico, o efeito das propriedades da matéria-prima usada e dos parâmetros de operação dos equipamentos envolvidos (TRNINIĆ *et al.*, 2020). Assim, na implementação comercial de um projeto associado a esses processos pode-se ter a necessidade de realização de muitos experimentos que representem o sistema real e/ou unidades pilotos, tornando o projeto mais dispendioso (MARTINS, 2021). Com isso, a modelagem e simulação torna-se uma forma mais econômica para a execução do projeto, aumento de escala, investigação dos processos químicos e físicos de controle e determinante no desenvolvimento e implantação da tecnologia (GOYAL; PEPIOT, 2017; NGUYEN *et al.*, 2020; TRNINIĆ *et al.*, 2020).

Os principais softwares comerciais empregados na simulação de processos incluem: MathCad®, Matlab®, CAPE-COCO®, ASPEN PLUS®, Scilab®, PROII®, gPROMS®, Maple®, EMSO® e UNISIM® (LIMA, 2022). A ampla utilidade desses softwares é

fundamentada na capacidade excepcional de reproduzir com precisão processos químicos reais, aliada à vasta experiência acumulada ao longo do tempo por engenheiros e pesquisadores (CARDOSO; ARRUDA; SILVA, 2014). Através da constante incorporação de novas funcionalidades, essas ferramentas possibilitam a exploração de aplicações inovadoras e ambiciosas. Nesses o sistema de gaseificação pode ser modelado, alguns possíveis modelos desenvolvidos são o de dinâmica de fluidos computacional, redes neurais artificiais, equilíbrio termodinâmico e o modelo cinético (MARTINS, 2021).

#### 3.4.1 Modelagem de equilíbrio

No modelo de equilíbrio termodinâmico, o tempo para a reação ocorrer é infinito e chega-se ao estado de equilíbrio (FIUZA, 2020). Nesse as reações são consideradas adimensionais e estacionárias, dessa forma o modelo prevê uma composição e um rendimento máximo (FIUZA, 2020; LI et al., 2001). Entretanto, como apenas períodos de tempo finitos são possíveis de serem alcançados no reator; o equilíbrio termodinâmico não é alcançado na prática, mas essa análise permite uma previsão razoável do máximo de produto de interesse formado. O modelo não prevê as influências de parâmetros referentes a hidrodinâmica e à geometria do gaseificador (BASU, 2010), sendo efetivo em altas temperaturas onde podem ser analisados parâmetros-chave que influenciam a gaseificação. Por conta disso, são uma boa aproximação para gaseificadores de leito fixo e arrastado e não funcionam bem para reatores de leito fluidizado, onde a pirólise e a desvolatilização são particularmente importantes (FIUZA, 2020).

Essa abordagem é utilizada em uma variedade de estudos onde foram realizadas simulações de gaseificação de biomassa (ALNOUSS et~al., 2020; DOHERTY; REYNOLDS; KENNEDY, 2013; GU et~al., 2019; ISLAM, 2020; KOMBE et~al., 2022). O modelo baseia-se na minimização da energia livre de Gibbs a partir da utilização do método dos multiplicadores Lagrangeanos (DE MESQUITA; MENEZES, 2017). Uma particularidade importante desse é a possibilidade de estudar o processo sem a necessidade de conhecer os detalhes das reações químicas que ocorrem no reator. De acordo com Jarungthammachote e Dutta (2008) a energia livre de Gibbs ( $G^t$ ) total é definida por:

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \tag{14}$$

Onde  $n_i$  é o número de moles da espécie i e  $\mu_i$  é o potencial químico da espécie i o qual pode ser obtido por:

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln \left( \frac{f_i}{f_i^0} \right) \tag{15}$$

Onde R, T e  $f_i$  representam a constante universal dos gases, a temperatura e a fugacidade da espécie i, respectivamente. O sobrescrito zero denota a quantidade termodinâmica padrão, assim  $G_i^0$  e  $f_i^0$  representam a energia livre de Gibbs padrão e a fugacidade padrão da espécie i, respectivamente. Em termos de pressão, a Equação (15) é expressa da seguinte forma:

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln \left( \frac{\phi P_i}{P^0} \right) \tag{16}$$

Onde  $\phi$  é o coeficiente de fugacidade. Normalmente, f e P podem assumir o mesmo valor quando a pressão se aproxima de zero. Nessa condição, o gás real também se aproxima do gás ideal. Se todos os gases forem assumidos como gases ideais à pressão de 1 atm, então a Equação (16) pode ser reescrita como:

$$\mu_i = \Delta G_i^0 + RT \ln(y_i) \tag{17}$$

Onde representa a fração molar da espécie gasosa i e  $\Delta G_i^0$  representa a energia livre de Gibbs padrão de formação da espécie i, que é definido como zero para todos os elementos químicos. Substituindo a Equação (17) na Equação (14), obtém-se:

$$G^{t} = \sum_{i=1}^{N} n_i \Delta G_{f,i}^0 + \sum_{i=1}^{N} n_i RT \ln \left(\frac{n_i}{n_{tot}}\right)$$

$$\tag{18}$$

O objetivo é encontrar os valores de  $n_i$  que minimizem a função objetivo  $G^t$  enquanto satisfaz o balanço de massa elementar dado por:

$$\sum_{i=1}^{N} a_{ij} n_i = A_j, \quad j = 1, 2, 3, \dots, k$$
 (19)

Onde  $a_{ij}$  indica o número de átomos do j-ésimo elemento em um mol da i-ésima espécie e  $A_j$  é definido como o número total de átomos do elemento j na mistura de reação. Através da aplicação da técnica do multiplicador de Lagrange, a energia livre de Gibbs é minimizada (KOUKKARI; PAJARRE, 2006), ou seja,

$$\frac{\partial L}{\partial n_i} = \Delta G_{f,i}^0 + n_i RT \ln \left( \frac{n_i}{n_{tot}} \right) + \sum_{i=1}^k \lambda_j a_{ij} = 0$$
 (20)

Onde L e  $\lambda_j$  representam a função de Lagrange e o multiplicador, respectivamente. A Equação (20) representa n equações de equilíbrio de cada uma das espécies presentes no sistema e essas são resolvidas simultaneamente com a Equação (19) para obter a composição do produto gasoso.

### 3.4.2 Aspen Plus

O Aspen Plus foi desenvolvido no Instituto de Tecnologia de Massachusetts, para avaliar tecnologias de combustível sintético (DOHERTY; REYNOLDS; KENNEDY, 2009). Em processos químicos, é utilizado para a modelagem de cenários que englobam fluxos de sólidos, líquidos e gases em condições específicas, por meio da aplicação de equações de balanço de massa e energia, assim como equilíbrio de fases (KAUSHAL; TYAGI, 2017). Seu funcionamento consiste na quebra de processos complexos em unidades menores, que são testadas como módulos independentes antes de serem integrados (MARTINS, 2021). O usuário do programa dispõe essas unidades em um fluxograma, definindo os materiais e fluxos de energia. Os cálculos da simulação, por sua vez, são executados através de um extenso banco de dados que abrange diversas propriedades essenciais para a descrição dos fluxos de materiais em um processo, envolvendo sólidos, vapores e líquidos (MARTINS, 2021).

Para realizar as simulações no Aspem Plus, é necessário classificar os componentes segundo o tipo: sólido (*solid*), convencional (*conventional*) ou não convencional (*nonconventional*). Os sólidos, podem ser caracterizados em convencionais, quando são componentes puros que podem participar das reações de equilíbrio, e em não convencionais, quando são heterogêneos inertes a qualquer equilíbrio (ONARHEIM; SOLANTAUSTA; LEHTO, 2015). Os componentes convencionais possuem uma estrutura molecular fixa e têm a maior parte de suas propriedades conhecidas no banco de dados do software. Os não convencionais, nos quais está incluso as biomassas, não podem ser caracterizados pela fórmula molecular e as únicas propriedades calculadas são entalpia e densidade, que são determinadas por meio de correlações empíricas.

Vale ressaltar que esse software vem sendo amplamente utilizado para modelar sistemas de geração de energia, como na gaseificação de biomassa em leitos fluidizados (ALNOUSS *et al.*, 2020), leitos fixos (KOMBE *et al.*, 2022), em combustão de turbina a gás (LAN *et al.*, 2018), em pirólises (ONARHEIM; SOLANTAUSTA; LEHTO, 2015), dentre outros.

# 4 MATERIAL E MÉTODOS

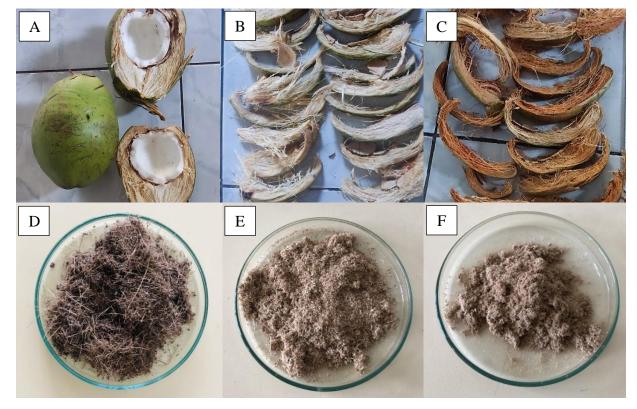
# 4.1 OBTENÇÃO E PREPARO DO MATERIAL

Amostras do coco verde foram adquiridas em quiosques localizados na Avenida Litorânea em São Luís (-2.48351350, -44.26055668) e pesadas. O albúmen sólido e o albúmen líquido foram separados e o restante, as cascas (epicarpo, mesocarpo e endocarpo), foram secas por convecção natural ao serem expostas a um ambiente aberto e ventilado à temperatura média de 30 °C (Figura 6B e 6C). As cascas secas por convecção natural foram pesadas e o rendimento dessas foi calculado a partir da Equação (21).

$$y_{casca}(\%) = \frac{M_{casca}}{M_{coco}} \cdot 100 \tag{21}$$

Onde  $M_{casca}$  corresponde a massa de cascas obtida após a secagem e  $M_{coco}$  a massa de coco *in natura* coletada inicialmente.

Figura 6 – Processamento da casca de coco para aplicação na caracterização. A) Cocos coletados. B) Cascas separadas. C) Cascas secas por convecção natural. D) Cascas trituradas em forrageira. E) Cascas moídas em moinho de facas. F) Cascas peneiradas (< 250 μm).



As cascas secas foram, ainda, trituradas em uma forrageira (Trf50, Trapp, Jaraguá do Sul, SC, Brasil) e, em seguida, em um moinho de facas (TE-648, Tecnal®, Piracicaba, SP, Brasil) e fracionadas em uma peneira de 60 Mesh para atingir granulometria inferior a 250 μm, conforme disposto na Figura 6D, 6E e 6F.

### 4.2 ANÁLISE IMEDIATA

A análise imediata foi realizada com base na norma ASTM D1762-84 que prescreve um método para análise imediata de carvão vegetal e que, de acordo com Ribeiro (2007), pode ser tomada como base para a análise de outros tipos de biomassa. A análise foi realizada em quadruplicada no Laboratório de Engenharia de Processos Químicos e Biotecnológicos (LEPQBio) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Com isso, foram determinados o Teor de Umidade (T.U.), o Teor de Voláteis (T.V.), o Teor de Cinzas (T.C.) e o Teor de Carbono Fixo (T.C.F.), conforme descrito na sequência.

### 4.1.1 Teor de Umidade (T.U.)

Inicialmente, os cadinhos e suas tampas foram inseridos em um forno mufla (SJMaquinas) aquecido à 750 °C por 10 min e resfriados, na sequência, em um dessecador por 1 hora. Esses foram pesados ainda vazios e 1 ± 0,001 g de biomassa já seca por convecção natural e peneirada foi inserida em cada cadinho. Os cadinhos com as amostras foram, então, aquecidos em uma estufa (Limatec) à 105 °C por 2 horas, em seguida essas foram resfriadas em um dessecador por 1 hora e o conteúdo resultante foi pesado. A secagem do material foi, então, repetida até que um período sucessivo de 1 hora de aquecimento resulte em uma perda menor que 0,005 g. A massa obtida ao final foi utilizada no cálculo do T.U. conforme disposto na Equação (22).

$$T.U.(\%) = \left(\frac{M_A - M_B}{M_B}\right) \cdot 100$$
 (22)

Onde  $M_A$  corresponde a massa inicial da amostra e  $M_B$  a massa da amostra após a realização do ensaio de determinação do teor de umidade.

### 4.1.2 Teor de Voláteis (T.V.)

O T.V. refere-se aos materiais que se desprendem no início da combustão, sendo constituídos, principalmente, por hidrogênio, hidrocarbonetos, monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (SANTOS, 2012). Para a determinação desse parâmetro, o forno mufla foi pré-aquecido à 950 °C, na sequência os cadinhos tampados e com as amostras utilizadas no ensaio de umidade foram transferidos para a borda externa desse equipamento (~300 °C) onde foram aquecidos por 2 min, mantendo o forno aberto. Os cadinhos foram, então, movidos para a borda interna do forno (~500 °C) onde foram aquecidos por mais 3 min, ainda com o forno aberto. Em seguida, os cadinhos foram movidos para a parte traseira do forno onde foram aquecidos por mais 6 min com a porta da mufla fechada. Por fim, os cadinhos foram resfriados em um dessecador por 1 hora e pesados. O T.V. foi, então, calculado conforme a Equação (23).

$$T.V.(\%) = \left(\frac{M_B - M_C}{M_B}\right) \cdot 100$$
 (23)

Onde  $M_C$  corresponde a massa da amostra após a realização do ensaio de determinação do teor de voláteis.

### 4.1.3 Teor de Cinzas (T.C.)

As cinzas consideradas correspondem aos resíduos resultantes da combustão dos componentes orgânicos e das oxidações dos componentes inorgânicos. Essas, em altas concentrações, requerem remoção para evitar alterações na transferência de calor em função da diminuição do poder calorífico e da perda de energia (VIEIRA, 2012). Para a determinação do T.C., os cadinhos com amostras oriundos do ensaio de voláteis foram aquecidos no forno á 750 °C durante 6 horas em uma atmosfera oxidante estática, resfriados no dessecador por mais 1 hora e pesados. A queima do material foi, então, repetida até que um período sucessivo de 1 hora de aquecimento resulte em uma perda menor que 0,005 g. O valor de massa obtido ao final foi utilizado para obtenção do T.C. de acordo com a Equação (24).

$$T.C.(\%) = \left(\frac{M_D}{M_B}\right) \cdot 100$$
 (24)

Onde  $M_D$  corresponde a massa da amostra após a realização do ensaio de determinação do teor de cinzas.

## 4.1.4 Teor de Carbono Fixo (T.C.F.)

A quantidade de calor gerado está diretamente relacionada ao percentual de carbono fixo presente na biomassa, isto é, quanto maior este percentual mais lentamente o combustível irá queimar (STURION; PEREIRA; CHEMIN, 1988). O T.C.F. foi determinado indiretamente a partir da Equação (25).

$$T.C.F.(\%) = 100 - T.V.(\%) - T.C.(\%)$$
 (25)

A Figura 7 apresenta um resumo esquemático da análise imediata, incluindo o ensaio de umidade, voláteis e cinzas.

1 hora resfriando 1 g de casca de coco **Umidade**  $105~^{\circ}\mathrm{C}$  por 2 h no  $1^{\circ}$ aquec. e 1 h nos demais Diferença >0,005 g 1 hora resfriando Casca de coco seca Voláteis Pré-aquecimento a 950 °C e realização do teste 1 hora resfriando Casca de coco após teste de voláteis Cinzas 750 °C por 6 h no 1° aquec. e 1 h nos demais Diferença >0,005 g

Figura 7 – Esquema simplificado da análise imediata.

Fonte: Próprio Autor (2023).

### 4.3 ANÁLISE ELEMENTAR

Os resultados de análise elementar utilizados nas simulações correspondem aos obtidos por Rupesh, Muraleedharan e Arun (2014) (Tabela 5). Esses resultados estão em

conformidade em relação aos de Sulaiman *et al.* (2018), que obtiveram a composição de 48,21% de oxigênio, 46,93% de carbono, 3,96% de hidrogênio, 0,71% de nitrogênio e 0,19% de enxofre e Liu e Balasubramanian (2014) que obtiveram valores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio de 47,75%, 5,61%, 0,9% e 45,51%, respectivamente. As pequenas variações são justificáveis devido a mudança na composição química da biomassa dependendo da origem e processamento.

Tabela 5 – Composição elementar (em base seca e livre de cinzas) da casca de coco.

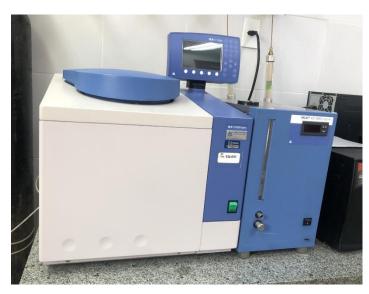
Elemento químico	Composição (%)
Carbono	45,61
Hidrogênio	5,61
Oxigênio	48,16
Nitrogênio	0,26
Enxofre	0,34

Fonte: Rupesh, Muraleedharan e Arun (2014).

# 4.4 CARACTERIZAÇÃO TERMOQUÍMICA

Para a determinação do poder calorífico superior (PCS) da biomassa, foi utilizado uma bomba calorimétrica modelo C2000 Basic (IKA®, Staufen, Baden-Württemberg, Alemanha) (Figura 8), de acordo com o padrão ASTM D2015-00.

Figura 8 – Bomba calorimétrica IKA C2000 Basic.



Dessa forma, a amostra foi inserida na câmara de combustão do equipamento e oxigênio foi admitido lentamente nesse. Essa câmara é colocada no recipiente do calorímetro o qual contém água e a reação é iniciada com o aquecimento da amostra. Com isso, a água que circunda a câmara será aquecida e a quantidade de calor envolvido na elevação da temperatura da água é utilizada para calcular o Poder Calorífico Superior (PCS). O Poder Calorífico Inferior (PCI), por sua vez, foi obtido a partir da equação de Basu (2010), conforme disposto na sequência.

$$PCI = PCS - 20.3 \cdot H - 2.26 \cdot T.U.$$
 (26)

#### 4.5 DESENVOLVIMENTO DO MODELO

O modelo de simulação foi desenvolvido usando o Aspen Plus v11 (AspenTech Inc., Bedford, MA, EUA) a partir do computador Dell Inspiron 5590 (Dell Inc., Round Rock, TX, EUA). Baseado nos trabalhos de Singh e Tirkey (2021), Sezer, Kartal e Özveren (2021), Kombe *et al.* (2022) e Kakati *et al.* (2022), a modelagem do sistema foi desenvolvida em equilíbrio a partir da minimização da energia livre de Gibbs e as seguintes suposições foram feitas:

- O processo está em estado estacionário na minimização de energia livre de Gibbs;
- A temperatura é uniforme dentro do gaseificador;
- A queda de pressão ao redor e dentro do gaseificador foi desprezada;
- A perda de calor durante a gaseificação foi desprezada;
- Todos os gases envolvidos obedecem à equação de estado de Peng-Robinson com modificação de Boston-Mathias (PR-BM);
- O carvão é inteiramente constituído de carbono:
- A biomassa e as cinzas são considerados combustíveis não convencionais;
- Há uniformidade de tamanho das partículas;
- Alcatrão e hidrocarbonetos superiores não são considerados, suposição baseada no fato de que gaseificadores de leito fixo downdraft; o tipo simulado neste estudo, pode produzir gás de síntese de alta qualidade rico em H<sub>2</sub> e com baixos níveis de formação de alcatrão (MENG; MENG; ZHANG, 2018; SALEM et al., 2019; ZAINAL et al., 2002).

A alimentação do sistema foi fixada em 200 kg/h de biomassa em base seca e os componentes utilizados na modelagem do processo estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6 – Componentes utilizados nas simulações.

ID do componente	Tipo	Nome
AR	Convencional	Argônio
ASH	Não-convencional	Cinza
BIOMASS	Não-convencional	Biomassa
C	Sólido	Carbono-grafite
$\mathrm{CH}_4$	Convencional	Metano
CO	Convencional	Monóxido de carbono
$\mathrm{CO}_2$	Convencional	Dióxido de carbono
$H_2$	Convencional	Gás hidrogênio
$\mathrm{H}_2\mathrm{O}$	Convencional	Água
$H_2S$	Convencional	Sulfeto de hidrogênio
$N_2$	Convencional	Gás nitrogênio
$NH_3$	Convencional	Amônia
$\mathrm{O}_2$	Convencional	Gás oxigênio
S	Sólido	Enxofre

Fonte: Próprio Autor (2023).

### 4.4.1 Propriedades físico-químicas

Para utilizar a gaseificação de biomassa sólida no processo de simulação, foi escolhido a classe de fluxo MIXCINC que lida com fluxo de componentes convencionais não sólidos (MIXED), sólidos convencionais (CISOLID) e sólidos não convencionais (NC), mas sem distribuição de tamanho de parte (PSD). Para obter as propriedades termodinâmicas, foi selecionado o pacote Peng–Robinson com modificação de Boston-Mathias (PR-BM) o qual é recomendado para refinarias, unidades petroquímicas, conversão de petróleo bruto e aplicações de produção de gás (SHAHBAZ et al., 2017), tendo bons resultados para todas as temperaturas e pressões (PALA et al., 2017). Os dados dos componentes convencionais foram retirados do banco de dados do Aspen plus, enquanto a densidade e a entalpia dos componentes não convencionais foram obtidas usando os métodos HCOALGEN e DCOALIGHT do software, requerendo os atributos de componentes denominado PROXANAL; que consiste nos resultados da análise imediata, ULTANAL; que consiste nos resultados da análise final, e SULFANAL que consiste nos resultados de análise de enxofre. O poder calorífico, por sua vez, foi inserido a partir do resultado experimental criando um conjunto de propriedades de componentes puros e inserindo um valor para HCOMB.

## 4.4.2 Descrição do modelo

O fluxograma Aspen Plus para o processo de gaseificação é mostrado na Figura 9. A corrente de alimentação, denominada BIOMASS (200 g/h em base seca), é alimentada em um reator estequiométrico (id: DRIER) que opera a 150 °C e 1 atm o qual simula o processo de secagem. A secagem é controlada por um bloco de cálculo do Aspen que converte a biomassa úmida em biomassa seca + água, conforme a Equação (1). Assim, as instruções em FORTRAN do bloco inserem -1 como coeficiente estequiométrico da biomassa úmida e ajustam o coeficiente estequiométrico da biomassa seca (Coef<sub>DBIO</sub>) e o da água (Coef<sub>H2O</sub>) conforme as equações (27) e (28). O fluxo de biomassa seca e água, oriundo do bloco de secagem, é separado em dois, utilizando uma fração de separação de 0,99 para a corrente LWATER, removendo assim 99% da umidade da corrente principal. Esse processo de separação conclui a etapa de secagem da gaseificação onde se tem, normalmente, a perda de vapor d'água para o ambiente.

$$Coef_{H_2O} = \frac{T.U.}{MM_{H_2O}} \tag{27}$$

$$Coef_{DBIO} = 1 - T.U. (28)$$

Onde  $MM_{H_2O}$  corresponde a massa molecular da água.

A corrente resultante da secagem é alimentada em um reator de rendimento (DECOMP) que opera a condições ambientais e no qual ocorre a conversão da biomassa seca não convencional em componentes convencionais (C, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, S, N<sub>2</sub>). Isso foi feito especificando a distribuição de rendimento a partir dos resultados da análise final da biomassa com um bloco de cálculo onde as Equações de (29)-(35) foram inseridas como instruções em FORTRAN.

$$y_{H_2O} = \frac{\dot{m}_{DRYBIO}^{H_2O}}{\dot{m}_{DRYBIO}^{BIO} + \dot{m}_{DRYBIO}^{H_2O}}$$
(29)

$$y_{H_2} = \frac{\%H \cdot (1 - y_{H_2O})}{100} \tag{30}$$

$$y_{N_2} = \frac{\%N \cdot (1 - y_{H_2O})}{100} \tag{31}$$

$$y_{O_2} = \frac{\%0 \cdot (1 - y_{H_2O})}{100} \tag{32}$$

$$y_{ASH} = \frac{T.C.(\%) \cdot (1 - y_{H_2O})}{100}$$
 (33)

$$y_C = \frac{\%C \cdot (1 - y_{H_2O})}{100} \tag{34}$$

$$y_S = \frac{\%S \cdot (1 - y_{H_2O})}{100} \tag{35}$$

Onde  $y_{H_2O}$ ,  $y_{H_2}$ ,  $y_{N_2}$ ,  $y_{O_2}$ ,  $y_{ASH}$ ,  $y_C$  e  $y_S$  correspondem ao rendimento de água, de  $H_2$ , de  $N_2$ , de  $N_2$ , de  $N_2$ , de  $N_3$ , de carbono e de enxofre, respectivamente, enquanto  $\dot{m}_{DRYBIO}^{H_2O}$  e  $\dot{m}_{DRYBIO}^{BIO}$  correspondem ao fluxo de água e biomassa, respectivamente, na corrente DRYBIO.

Como DECOMP gera N e S como componentes elementares os quais durante a gaseificação produzem principalmente NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S cujos resultados de conversão fracionária são mais semelhantes aos dados experimentais do que os de equilíbrio químico restrito (MARCANTONIO *et al.*, 2019), o produto de DECOMP é movido para um reator estequiométrico (id: RNH3-H2S) que simula a produção de NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S a partir das reações (36) e (37), onde a conversão fracionária de enxofre utilizada é 1 e a de nitrogênio é 0,5, conforme Marcantonio *et al.* (2019) e Torres, Pansare e Goodwin (2007).

$$0.5N_2 + 1.5H_2 \to NH_3 \tag{36}$$

$$H_2 + S \to H_2 S \tag{37}$$

O fluxo resultante de RNH3-H2S é separado em VOLATSEP em dois subfluxos, a parte volátil (id: VOLAT1) e carvão (id: CHAR), onde CHAR corresponde as cinzas e a parcela do carbono correspondente ao carbono fixo obtido na análise imediata e VOLAT1 aos componentes restantes. A fração de separação do carbono em VOLATSEP para a corrente CHAR (fs<sup>C</sup><sub>CHAR</sub>) foi controlada a partir de um bloco de cálculo utilizando a Equação (38). A corrente CHAR é alimentada em um reator livre de Gibbs que opera a 1 atm (id: COMBUST)

conjuntamente com o agente gaseificante (id: GASAGEN2), onde ocorre a etapa de combustão. A temperatura de combustão (T<sub>comb</sub>) foi também definida por um bloco de cálculo assumindo que T<sub>comb</sub> é 55 °C acima da temperatura de gaseificação (T<sub>g</sub>) (DOHERTY; REYNOLDS; KENNEDY, 2013; PRÖLL *et al.*, 2007).

$$fs_{CHAR}^{C} = \frac{1 + T.C.F.(\%) - \%C}{\%C}$$
(38)

A corrente VOLAT1, por sua vez, é alimentada em outra unidade de separação (id: SNH3-H2S) onde o NH<sub>3</sub> e o H<sub>2</sub>S são separados. A corrente resultante VOLAT2, conjuntamente com a corrente de saída do bloco COMBUST, entram em um segundo reator de Gibbs que opera a pressão atmosférica (id: GASIFY) onde ocorre a redução ou gaseificação propriamente dita. A temperatura de operação desse bloco (T<sub>g</sub>) é 850 °C (ALNOUSS; MCKAY; AL-ANSARI, 2019; DOHERTY; REYNOLDS; KENNEDY, 2013).

A geração dos agentes gaseificantes depende o tipo de gaseificação que está sendo analisada (a vapor d'água, a oxigênio ou a ar). Sendo gaseificação a vapor, a corrente de água CAPWATER é convertida em vapor a 150 °C em uma caldeira (id: BOILER). Para a gaseificação com oxigênio, a corrente de agente gaseificante é gerada a partir de ar (id: CAPAIR1) que é alimentado a uma unidade ASU (Unidade de Separação de Ar). As frações molares da corrente de saída do bloco ASU foram fixadas em 0,95 de oxigênio, 0,016 de nitrogênio e 0,034 de argônio, qualidade típica de oxigênio gerado por essas unidades (ALNOUSS; MCKAY; AL-ANSARI, 2018; BANASZKIEWICZ; CHOROWSKI; GIZICKI, 2014), para isso foi utilizado uma especificação de design dentro do simulador a partir da qual a fração de separação do bloco ASU é variada até que a qualidade do gás de saída seja igual a especificada.

Todas as correntes de agente gaseificante, incluindo a de ar (id: CAPAIR2), são alimentadas ao MIXER1 e aquecidas a 350 °C no bloco HEATER, gerando a corrente GASAGEN2 que é alimentado ao reator de combustão e que participa do processo de gaseificação. A taxa de agente gaseificante foi definida para a razão Vapor/Biomassa de 0,75 no caso da gaseificação a vapor ou RE de 0,35, para a gaseificação com os outros agentes gaseificantes. Os agentes gaseificantes foram avaliados individualmente, assim quando um agente foi selecionado as outras correntes de oxidantes foram zeradas e os equipamentos dessas linhas foram desativados.

O RE foi calculado a partir da reação de combustão completa da biomassa com ar, disposta na Equação (39), considerando o ar uma mistura de nitrogênio, oxigênio e argônio.

$$CH_{w}O_{x}N_{y}S_{z} + \gamma_{esteq}\left(O_{2} + \frac{p_{N_{2}}^{ar}}{p_{O_{2}}^{ar}}N_{2} + \frac{p_{Ar}^{ar}}{p_{O_{2}}^{ar}}Ar\right)$$

$$\rightarrow CO_{2} + \left(\frac{w}{2}\right)H_{2}O + \left(\frac{y}{2} + \frac{p_{N_{2}}^{ar}}{p_{O_{2}}^{ar}}\gamma_{esteq}\right)N_{2} + zSO_{2} + \frac{p_{Ar}^{ar}}{p_{O_{2}}^{ar}}\gamma_{esteq}Ar$$
(39)

Onde w, x, y e z correspondem aos subíndices da fórmula molecular da biomassa,  $\gamma_{esteq}$  é o coeficiente correspondente ao número de mols de ar que promovem a combustão completa da biomassa,  $p_{0_2}^{ar}$  é o percentual de oxigênio na mistura de ar considerada,  $p_{N_2}^{ar}$  é o percentual de  $N_2$  e  $p_{Ar}^{ar}$  é o percentual de argônio.

Os subíndices w, x, y e z foram obtidos com os dados da análise elementar da biomassa a partir das Equações (40)-(43).

$$w = \frac{\%H}{MM_H} \cdot \left(\frac{MM_C}{\%C}\right) \tag{40}$$

$$x = \frac{\%O}{MM_O} \cdot \left(\frac{MM_C}{\%C}\right) \tag{41}$$

$$y = \frac{\%N}{MM_N} \cdot \left(\frac{MM_C}{\%C}\right) \tag{42}$$

$$z = \frac{\%S}{MM_S} \cdot \left(\frac{MM_C}{\%C}\right) \tag{43}$$

Onde  $MM_C$ ,  $MM_H$ ,  $MM_O$ ,  $MM_N$  e  $MM_S$  correspondem as massas molares do carbono, do hidrogênio, do oxigênio, do nitrogênio e do enxofre, respectivamente.

O  $\gamma_{esteq}$ , pelo balanceamento da Equação (39), pode ser calculado a partir da Equação (44) e, com isso, a razão  $\binom{Ar}{Combustivel}_{Esteq}$  da Equação (13) pode ser calculada a partir da Equação (45). Com a razão  $\binom{Ar}{Combustivel}_{Esteq}$ , o RE requerido nas simulações com oxigênio e ar como agente gaseificante foi alcançado ajustando a vazão de agente gaseificante de acordo com seu valor calculado na Equação (46).

$$\gamma_{esteq} = 1 + \frac{w}{4} + z - \frac{x}{2} \tag{44}$$

$$\binom{Ar}{Combustivel}_{Esteq} = \left(1 + \frac{p_{N_2}^{ar}}{p_{O_2}^{ar}} + \frac{p_{Ar}^{ar}}{p_{O_2}^{ar}}\right) \cdot \left(1 + \frac{w}{4} + z - \frac{x}{2}\right) \cdot \frac{MM_{ar}}{MM_{combustivel}}$$
 (45)

$$Ar_{real} = RE \cdot \left(1 + \frac{p_{N_2}^{ar}}{p_{O_2}^{ar}} + \frac{p_{Ar}^{ar}}{p_{O_2}^{ar}}\right) \cdot \left(1 + \frac{w}{4} + z - \frac{x}{2}\right) \cdot \frac{MM_{ar}}{MM_{combustivel}} \cdot Combust_{real} \tag{46}$$

Onde  $MM_{Ar}$  e  $MM_{combustivel}$  correspondem, respectivamente, as massas molares aparente do ar e do combustível (a biomassa).

Os produtos das reações de gaseificação que ocorrem em GASIFY (PROD1) são misturados a corrente NH3-H2S em MIXER2 e a corrente resultante (id: PROD4) é injetada em um ciclone (SOLSEP) onde os sólidos presentes são separados. Os gases resultantes são resfriados a 25°C em um cooler e a água é separada no bloco WATERSEP para obtenção de um gás de síntese mais limpo na corrente SYNGAS. A descrição dos blocos e seus usos estão resumidos na Tabela 7.

#### 4.6 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

A análise foi realizada no módulo de sensibilidade do Aspen, variando, individualmente, a temperatura de gaseificação (Tg) na faixa de 650-1050 °C, a razão Vapor/Biomassa na gaseificação a vapor na faixa de 0,2-3,0 e o RE na gaseificação a oxigênio ou ar na faixa de 0,15-0,95. Com a variação desses parâmetros, a gaseificação foi avaliada a partir da composição do gás de saída (em base seca), do rendimento de gás de síntese ( $y_{Syngas}$ , Nm³/kg), da razão H<sub>2</sub>/CO, do poder calorífico inferior do gás se síntese ( $PCI_{Syngas}$ , MJ/Nm³) e da eficiência de gás frio (EGF, %). A razão H<sub>2</sub>/CO, o  $y_{Syngas}$  e a EGF, que são propriedades que o Aspen não possui em seu banco, foram calculados a partir das Equações (47)-(49), respectivamente.

$$H_2/CO = \frac{\%H_2(mol/mol)}{\%CO(mol/mol)} \tag{47}$$

$$y_{Syngas} = \frac{Q_{Syngas}}{\dot{m}_{BIO}} \tag{48}$$

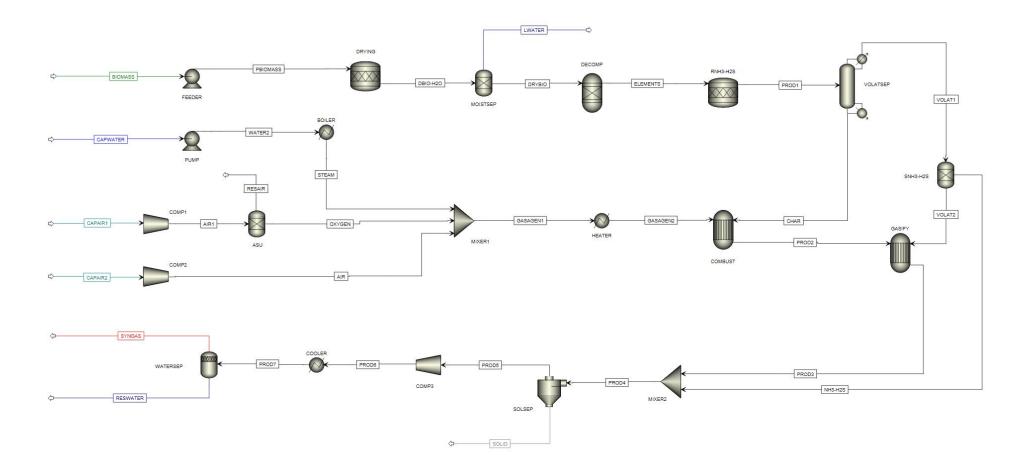
$$EGF(\%) = \frac{Q_{Syngas} \cdot PCI_{Syngas}}{\dot{m}_{BIO}. PCI_{Bio}} \cdot 100 \tag{49}$$

Onde o  $Q_{Syngas}$  corresponde a vazão de saída de gás de síntese em Nm³/h,  $\dot{m}_{BIO}$  é a vazão de biomassa alimentada em kg/h, ambos em base seca, e o  $PCI_{Bio}$  é o poder calorífico inferior da biomassa em MJ/kg.

Tabela 7 – Descrição dos blocos do fluxograma modelo.

Modelo Aspen plus	ID do bloco	Descrição
Compr	COMP1	Regula a vazão de ar utilizado na produção de oxigênio usado na gaseificação.
Compr	COMP2	Regula a vazão de ar usado na gaseificação.
Compr	COMP3	Regula a vazão de saída do gás de síntese.
Flash2	WATERSEP	Remove a água do gás produzido.
Heater	BOILER	Converte água em vapor a 150 ° C.
Heater	COOLER	Resfria o gás de síntese a 25 °C.
Heater	HEATER	Aquece o agente gaseificante a 350 °C.
Mixer	MIXER1	Mistura as correntes de agente gaseificante.
Mixer	MIXER2	Mistura a corrente resultante da gaseificação e os compostos de enxofre e nitrogênio gerados.
Pump	<b>FEEDER</b>	Regula a vazão de biomassa alimentada ao sistema.
Pump	PUMP	Regula a vazão de água utilizada na produção de vapor usado na gaseificação.
RGibbs	COMBUST	Simula a combustão incompleta de componentes da biomassa decomposta.
RGibbs	GASIFY	Simula a oxidação parcial e gaseificação de componentes da biomassa decomposta.
RStoic	DRYING	Reduz o teor de umidade da biomassa por reação estequiométrica definida.
RStoic	RNH3-H2S	Converte enxofre em H <sub>2</sub> S e 50% do nitrogênio em NH <sub>3</sub> .
RYield	DECOMP	Converte a biomassa em elementos constituintes convencionais, análoga a pirólise.
Sep	ASU	Separa a corrente de ar em uma corrente com 95% de $O_2$ , 1,6% de $N_2$ e 3,4% de argônio.
Sep	MOISTSEP	Separa 99% da umidade da biomassa.
Sep	SNH3-H2S	Separa os compostos de nitrogênio e enxofre da corrente a ser gaseificada.
Sep	VOLATSEP	Separa as cinzas e o carvão dos componentes voláteis.
SSplit	SOLSEP	Separa os sólidos restantes no gás de síntese.

Figura 9 – Fluxograma de processo desenvolvido no Aspen Plus.



# 4.7 VALIDAÇÃO DO MODELO

A precisão do modelo foi verificada comparando os resultados da simulação Aspen Plus com conjuntos de resultados experimentais obtidos a partir de duas biomassas diferentes utilizando cada um dos agentes gaseificantes estudados em um reator semelhante ao simulado. Para isso, a composição da corrente BIOMASS, o fluxo de agente gaseificante e as condições de operação do bloco GASIFY foram alteradas para as relatadas em cada um dos estudos experimentais tomados como referência. Para Ar como agente gaseificante, utilizou-se os resultados experimentais de Jayah *et al.* (2003) e Olgun, Ozdogan e Yinesor (2011) que utilizaram, respectivamente, madeira de seringueira e lascas de madeira em seus experimentos (Tabela 8).

Tabela 8 – Dados utilizados na validação do modelo empregando ar como agente gaseificante.

Tipo de biomassa	Madeira de seringueira			Lascas de madeira			
Análise final (% em peso) <sup>αβ</sup>							
C	50,60	50,60	50,60	44,85	44,85	44,85	
Н	6,50	6,50	6,50	5,80	5,80	5,80	
N	0,20	0,20	0,20	$0,02^{\gamma}$	$0,02^{\gamma}$	$0.02^{\gamma}$	
S	0,00	0,00	0,00	0,07	0,07	0,07	
O	42,00	42,00	42,00	47,60	47,60	47,60	
Análise aproximada (% em peso) <sup>α</sup>							
Umidade	18,50	16,00	14,70	8,80	8,80	8,80	
$Voláteis^{\beta}$	80,10	80,10	80,10	84,88	84,88	84,88	
Carbono fixo $^{\beta}$	19,20	19,20	19,20	13,47	13,47	13,47	
$Cinzas^{\beta}$	0,70	0,70	0,70	1,64	1,64	1,64	
Condições operacionais							
Razão Ar/Biomassa (em peso)	2,03	2,20	2,37	1,65	1,89	2,36	
Razão de equivalência	0,40	0,42	0,44	0,35	0,40	0,50	
Temperatura do gaseificador (°C)	900	900	900	1000	1000	1000	
Composição do gás de síntese (%) <sup>β</sup>							
CO	19,60	20,20	19,40	24,04	22,63	19,90	
$H_2$	17,20	18,30	17,20	13,69	13,23	11,97	
$CO_2$	9,90	9,70	9,70	10,81	11,36	12,93	
$\mathrm{CH_4}$	1,40	1,10	1,10	2,53	2,42	2,17	
$N_2$	51,90	50,70	52,60	$48,69^{\gamma}$	$49,55^{\gamma}$	$50,66^{9}$	

 $<sup>(\</sup>alpha)$  Dados normalizados e ajustado as bases de referência.  $(\beta)$  Em base seca.  $(\gamma)$  Dado obtido pela diferença. Fonte: Adaptado de Jayah et al. (2003) e Olgun, Ozdogan e Yinesor (2011).

Para o emprego do oxigênio como oxidante, por sua vez, foi utilizado os resultados experimentais de Meng; Meng e Zhang (2018) obtidos a partir de madeira de pinho e talo de

milho (Tabela 9). Já para o vapor, foi utilizado os resultados de Bassyouni *et al.* (2014) e Huang e Jin (2019), obtidos a partir de folhas de tamareira e madeira de pinho, respectivamente (Tabela 10).

Tabela 9 – Dados utilizados na validação do modelo empregando gás oxigênio como agente gaseificante.

Tipo de biomassa	Madeira de pinho		Talo de milho			
Análise final (% em peso) <sup>αβ</sup>						
C	47,68	47,68	47,68	43,40	43,40	43,40
Н	5,82	5,82	5,82	5,35	5,35	5,35
N	0,10	0,10	0,10	0,38	0,38	0,38
S	0,00	0,00	0,00	0,10	0,10	0,10
O	45,94	45,94	45,94	46,58	46,58	46,58
Análise aproximada (% em peso) <sup>α</sup>						
Umidade	5,22	5,22	5,22	5,46	5,46	5,46
$Voláteis^{\beta}$	84,06	84,06	84,06	78,98	78,98	78,98
Carbono fixo $^{\beta}$	15,48	15,48	15,48	16,82	16,82	16,82
$Cinzas^{\beta}$	0,46	0,46	0,46	4,20	4,20	4,20
Condições operacionais						
Razão O <sub>2</sub> /Biomassa (em peso)	0,38	0,40	0,42	0,34	0,35	0,36
Razão de equivalência	0,31	0,33	0,35	0,31	0,32	0,33
Temperatura do gaseificador (°C)	888	942	987	951	996	1028
Composição do gás de síntese (%) <sup>β</sup>						
CO	53,40	47,36	45,68	47,69	46,77	45,68
$H_2$	35,10	33,92	32,92	33,92	28,97	29,14
$CO_2$	9,15	13,44	13,85	14,95	17,55	18,14
CH <sub>4</sub>	1,60	2,60	3,44	3,19	2,60	2,44
N <sub>2</sub>	2,01	2,11	1,93	2,11	2,31	2,26

<sup>(</sup> $\alpha$ ) Dados normalizados e ajustado as bases de referência. ( $\beta$ ) Em base seca. Fonte: Adaptado de Meng; Meng e Zhang (2018).

O desvio dos resultados da simulação em relação aos experimentais foi quantificado pelo parâmetro estatístico da raiz do erro quadrático médio (RMSE), conforme foi realizado por Kombe *et al.* (2022), Upadhyay *et al.* (2019) e Rupesh, Muraleedharan e Arun (2014) na validação de seus modelos, utilizando a equação (50).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (X_e - X_s)^2}{N}}$$
 (50)

Onde o  $X_e$  e  $X_s$  representam o resultado experimental obtido da literatura e o simulado, respectivamente.

Tabela 10 – Dados utilizados na validação do modelo utilizando vapor d'água como agente gaseificante.

Tipo de biomassa	Folhas de tamareira			Madeira de pinho		
Análise final (% em peso) <sup>β</sup>						
C	43,32	43,32	43,32	43,45	43,45	43,45
Н	5,09	5,09	5,09	4,24	4,24	4,24
N	1,05	1,05	1,05	0,72	0,72	0,72
S	1,14	1,14	1,14	0,40	0,40	0,40
O	37,09	37,09	37,09	39,10	39,10	39,10
Análise aproximada (% em peso)						
Umidade	5,00	5,00	5,00	11,70	11,70	11,70
$Voláteis^{\beta}$	82,21	82,21	82,21	74,52	74,52	74,52
Carbono fixo $^{\beta}$	5,47	5,47	5,47	11,79	11,79	11,79
$Cinzas^{\beta}$	12,32	12,32	12,32	12,09	12,09	12,09
Condições operacionais						
Razão Vapor/Biomassa (em peso)	1,50	1,50	0,75	1,40	2,10	2,80
Temperatura do gaseificador (°C)	800	725	800	850	850	850
Composição do gás de síntese (%) <sup>β</sup>						
CO	21,94	17,89	26,39	26,05	20,26	18,89
$H_2$	56,39	54,19	54,77	51,04	53,78	54,54
$CO_2$	18,33	21,76	15,79	20,11	23,46	24,99
$\mathrm{CH_4}$	4,14	7,14	3,31	5,03	2,89	2,13
$N_2$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

 $<sup>(\</sup>alpha)$  Dados normalizados e ajustado as bases de referência.  $(\beta)$  Em base seca. Fonte: Adaptado de Bassyouni *et al.* (2014) e Huang e Jin (2019).

# 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção está dividida em três tópicos principais em que são apresentados os resultados da caracterização da biomassa (5.1), a validação do modelo utilizado nas simulações (5.2) e os resultados obtidos com as simulações e análises de sensibilidade (5.3).

# 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Para fins de projeção e análise de viabilidade de uma planta de gaseificação é essencial o conhecimento do rendimento das cascas. No presente trabalho, tendo como pré-tratamento a secagem por convecção natural, que é um processo barato, obteve-se um rendimento de 30,71%. Já as propriedades físico-químicas desse material estão apresentadas nos próximos tópicos.

## 5.1.1 Composição imediata

Uma adequada caracterização da biomassa é fundamental para o estudo e seu emprego em processos (BRIGAGÃO *et al.*, 2019). Nessa perspectiva, a primeira caracterização obtida no trabalho refere-se à composição imediata da biomassa, incluindo umidade de  $10,45 \pm 0,09\%$  e materiais voláteis, carbono fixo e cinzas apresentados na Figura 10.

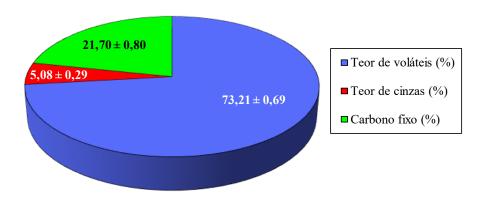


Figura 10 – Composição imediata da casca de coco verde (em base seca).

Fonte: Próprio Autor (2023).

Os dados alcançados estão próximos aos encontrados na literatura. Vago (2017) obteve um teor de umidade de 10,82%, 73,31% de voláteis, 25,55% de carbono fixo e 1,05% de cinzas, em base seca. Já Padilla *et al.* (2018) obteve 75,48%, 21,61% e 2,90%, em base seca, de voláteis, carbono fixo e cinzas, respectivamente. Cortez *et al.* (2009), por sua vez, obteve

14,17% de umidade, 71,60% de voláteis, 17,69% de carbono fixo e 10,71% de cinzas, também em base seca. Vale ressaltar, entretanto, que os teores de celulose, hemicelulose e lignina variam conforme o local de cultivo do coco o que justifica essas pequenas variações da composição imediata entre os trabalhos.

Jayah *et al.* (2003) retrataram que quanto maior o teor de umidade presente na biomassa, menor é a temperatura do gás de síntese e a velocidade do processo. Isso ocorre devido parte da energia produzida no processo ser utilizada na vaporização da umidade do combustível, resultando em um menor poder calorífico do gás e uma menor eficiência do sistema (ABREU, 2017). De acordo com Farinhaque (1981), o teor de umidade da biomassa não deve ultrapassar 25%, pois valores mais altos podem reduzir a quantidade de calor gerado. Assim, o teor de umidade obtido está em uma faixa aceitável para utilização da casca de coco como combustível.

Segundo Chaves *et al.* (2013), durante a combustão da biomassa o material volátil passa por rápida volatilização, liberando compostos químicos de alto poder calorífico e contribuindo para a redução do tempo de permanência da biomassa dentro do reator. Assim, geralmente, quando os materiais apresentam alto teor de voláteis, as temperaturas de ignição são mais baixas, o que significa que a temperatura na qual as reações químicas se tornam autossustentáveis no reator é alcançada mais rapidamente (BASU, 2006; VAGO, 2017). Dessa forma, o elevado teor de voláteis presente na biomassa analisada indica que esse resíduo possui características favoráveis à gaseificação.

Além disso, Basu (2006) destaca também que a quantidade de carbono fixo presente na biomassa determina a taxa de gaseificação e seu rendimento. Esse parâmetro também afeta positivamente o poder calorífico da biomassa, mas contribui para a formação de resíduos no reator após a combustão dos voláteis (ABREU, 2017). Devido ao alto poder calorífico da biomassa, o teor de carbono fixo obtido é baixo em relação aos valores comumente encontrados para madeira e carvão vegetal, por exemplo, o que garante uma boa utilização volumétrica do reator e é satisfatório para a gaseificação (HENRIQUES, 2013).

A baixa quantidade de cinzas identificada é desejável também, uma vez que se trata de um material inerte no processo de gaseificação (HOFFMANN, 2010; LORA; VENTURINI, 2012). A baixa presença de cinzas diminui os riscos de incrustações e obstruções nos equipamentos causados pela escória resultante (VAGO, 2017). Vale ressaltar, entretanto, que, para diferentes tipos de gaseificadores, é necessária uma quantidade mínima de cinzas como medida de proteção dos equipamentos e para reduzir as perdas de calor no reator, o que no caso de gaseificadores *downdraft* é >6% (MINCHENER, 2005, FIUZA, 2020).

## 5.1.2 Composição elementar

A determinação da composição química elementar da biomassa é importante na compreensão de seu comportamento energético, uma variação de apenas 1% nos teores de carbono e cinzas, por exemplo, pode resultar, respectivamente, em alterações de 0,39 MJ/kg e 0,2 MJ/kg no poder calorífico da amostra (JENKINS *et al.*, 1998). Conforme os dados de percentual dos elementos obtidos por Rupesh, Muraleedharan e Arun (2014) e utilizados no presente trabalho, é possível verificar que a casca de coco possui uma alta concentração de carbono e oxigênio, ambos representando 93,79% da biomassa. Esse valor alto tem influência direta no poder calorífico, pois, segundo Mckendry (2002a), um maior teor de oxigênio e hidrogênio, em comparação com o carbono, resulta em um valor energético mais baixo, devido à menor energia contida nas ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio em comparação com as ligações carbono-carbono (C-C).

As porcentagens de nitrogênio e enxofre presentes no material também são de grande importância. Isso porque a queima desses compostos tem potencial para produzir gases poluentes, como SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> e NO<sub>x</sub>. No entanto, García *et al.* (2012) discutiram em seu trabalho que as emissões de SO<sub>2</sub> são negligenciáveis em combustíveis derivados de biomassa, devido ao baixo teor de enxofre em biomassa vegetal. O teor de enxofre de 0,26% obtido por Rupesh, Muraleedharan e Arun (2014) está em concordância com isso, bem como o teor de 0,34% de nitrogênio. Assim, é possível inferir que a casca de coco como combustível apresenta um baixo potencial de poluição justificado pela ausência total ou baixos índices de emissão de óxidos de nitrogênio e enxofre (DHYANI; BHASKAR, 2019).

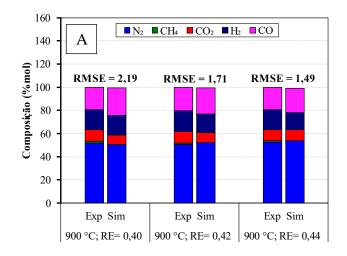
### 5.1.3 Poder calorífico

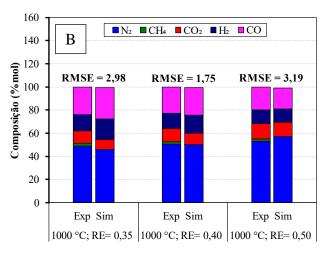
O poder calorífico superior obtido corresponde a 16,02 MJ/kg e o poder calorífico inferior calculado a partir desse e de resultados das outras análises corresponde a 14,64 MJ/kg. Kabir Ahmad *et al.* (2022), Agrizzi (2018), Said *et al.* (2015) e Cortez *et al.* (2009), obtiveram, respectivamente, o PCS da casca de coco de 19,4; 17,93; 17,45 e 17,42 MJ/kg, sendo o valor encontrado no presente trabalho ligeiramente inferior a esses. Entretanto, PCS obtido está dentro da faixa usualmente observada para resíduos agrícolas, a exemplo da casca de arroz (13,76 MJ/kg), bagaço da cana-de-açúcar (16,92 MJ/kg), raquis de banana (13,47 MJ/kg), espiga de milho (16 MJ/kg) e casca de café (16,54 MJ/kg) (BISWAS *et al.*, 2017; MARRUGO; VALDÉS; CHEJNE, 2016; SALDARRIAGA *et al.*, 2015).

# 5.2 VALIDAÇÃO DO MODELO

A validação do modelo é importante para atestar a capacidade desse de prever resultados reais. No presente trabalho, esse parâmetro foi verificado comparando a composição do gás de síntese prevista a resultados experimentais da gaseificação a ar (Figura 11), a oxigênio (Figura 12) e a vapor (Figura 13), obtidos, experimentalmente, a partir de diferentes biomassas em reatores *downdraft*. Para a utilização de ar, obteve-se um RMSE médio de 1,80 para a gaseificação de madeira de seringueira e 2,64 para a de lascas de madeira, para o uso de oxigênio o RMSE médio foi de 2,65 e 3,17 a partir de madeira de pinho e talo de milho e para o uso de vapor d'água foi de 3,25 e 4,37 a partir de folhas de tamareira e madeira de pinho, respectivamente.

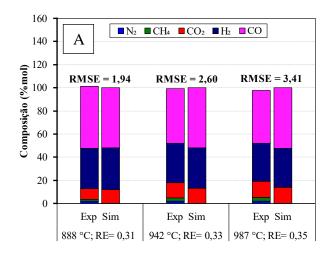
Figura 11 – Comparação dos resultados do presente modelo com os resultados experimentais de Jayah *et al.* (2003) e Olgun, Ozdogan e Yinesor (2011), utilizando ar como agente gaseificante. A) Madeira de seringueira. B) Lascas de madeira.

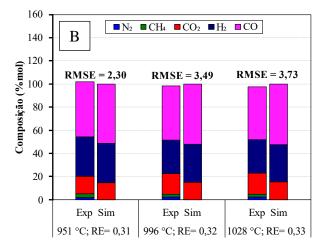




Esses valores de RMSE demonstram concordância em relação as composições de gás de síntese experimentais, considerando que o modelo de equilíbrio negligencia a cinética e a fluidodinâmica do sistema de gaseificação (KOMBE *et al.*, 2022). Esse modelo produz quase 100% de conversão de CH<sub>4</sub>, contudo gaseificadores reais são incapazes de atingir o equilíbrio termodinâmico devido ao seu curto tempo de residência. Com isso, ocorre a subprevisão do metano, conforme obtido no presente trabalho, o que é muito comum em estudos de modelagem de equilíbrio (HAN *et al.*, 2017; PALA *et al.*, 2017; RAMZAN *et al.*, 2011; SONG *et al.*, 2013; ZAMAN; ROY; GHOSH, 2020). Essa subprevisão é atribuída à suposição presumida no modelo de não considerar carvão, alcatrão e hidrocarbonetos pesados na composição do gás de síntese os quais, geralmente, existem no gás produzido a partir de unidades reais de gaseificação (SINGH; TIRKEY, 2021).

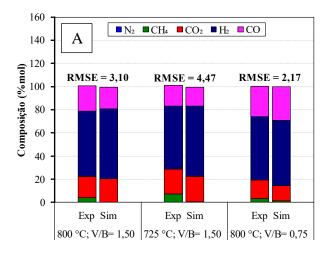
Figura 12 – Comparação dos resultados do presente modelo com os resultados experimentais de Meng, Meng e Zhang (2018), utilizando oxigênio como agente gaseificante. A) Madeira de pinho. B) Talo de milho.

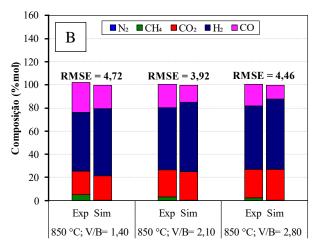




Os maiores valores de RMSE foram obtidos a partir do uso de vapor como oxidante. Isso pode ser atribuído ao fato de que, normalmente, a gaseificação a vapor d'água produz mais metano o qual, como já mencionado, é subprevisto no modelo de equilíbrio (XU *et al.*, 2018; ZUBERBÜHLER; SPECHT; BANDI, 2005). Isso também pode estar associado a formação de alcatrão a partir do uso de vapor ser maior em relação aos outros agentes gaseificantes (WANG *et al.*, 2008), parâmetro esse que é negligenciado no presente trabalho. Contudo, ainda que superior ao obtido para os demais, os valores de RMSE estão dentro da faixa alcançada em outros estudos que utilizaram vapor em suas simulações de gaseificação, como o de Zaman, Roy e Ghosh (2020) que obtiveram valores de RMSE médio de 4,49 e 3,79 em relação aos dados experimentais de gaseificação de casca de arroz obtidos por Loha, Chatterjee e Chattopadhyay (2011) e de casca de amêndoas obtidos por Rapagnà *et al.* (2000).

Figura 13 – Comparação dos resultados do presente modelo com os resultados experimentais de Bassyouni *et al.* (2014) e Huang e Jin (2019), utilizando vapor d'água como agente gaseificante. A) Folhas de tamareira. B) Madeira de pinho.





#### 5.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

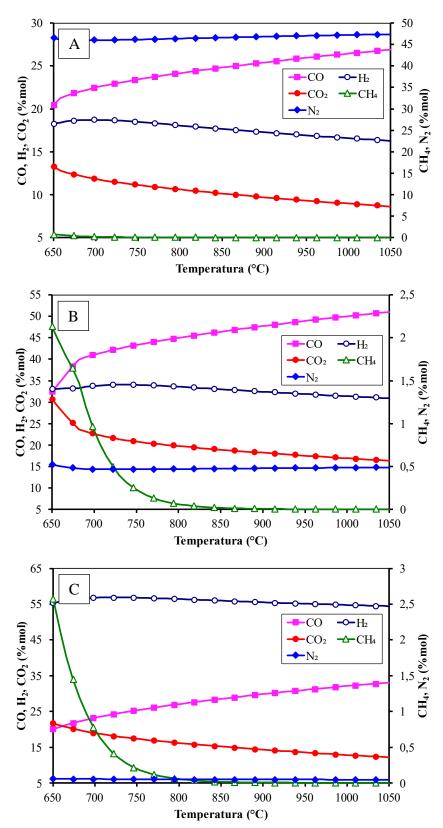
A composição do gás obtido de um gaseificador é influenciada por diversos parâmetros, tais como a composição da matéria prima utilizada, o agente oxidante empregado, a pressão de operação, a temperatura, o teor de umidade e o design do gaseificador; que determina a maneira como os reagentes entram em contato (BASU, 2006). Impulsionado pela complexidade de prever com precisão a composição do gás gerado, este é o primeiro trabalho a investigar para diferentes agentes gaseificantes a sensibilidade do processo de gaseificação de casca de coco, uma biomassa de grande abundância e amplamente estudada.

#### **5.3.1** Efeito da temperatura

A temperatura de gaseificação afeta tanto a quantidade quanto a composição do gás de síntese gerado, influenciando todas as reações químicas que ocorrem durante a gaseificação (KOMBE *et al.*, 2022). A Figura 14 demonstra o efeito da temperatura na composição do gás de síntese obtido usando ar (Figura 14A), O<sub>2</sub> (Figura 14B) e vapor d'água (Figura 14C) como agentes gaseificantes. Nessa pode-se verificar que o aumento da temperatura favorece a formação de um gás com alto teor de CO. A composição de H<sub>2</sub>, por sua vez, aumenta entre 650-700 °C, aproximadamente, e diminui depois dessa faixa. A composição de CO<sub>2</sub> diminui continuamente com o aumento da temperatura e a composição de CH<sub>4</sub> também diminui, mas, no geral, mantém-se baixa. Esses resultados têm tendências semelhantes aos obtidos através de simulação por Kombe *et al.* (2022), Li *et al.* (2021), Alnouss *et al.* (2020), Hu *et al.* (2020), Gu *et al.* (2019), Tavares, Ramos e Rouboa (2018) e Han e Wang (2017) e, experimentalmente, por Huang e Jin (2019) e Son *et al.* (2011).

Essas tendências podem ser explicadas pela natureza endotérmica das reações gáságua (7)-(8), da reação de Boudouard (9) e da reforma a vapor de metano (10). O aumento da temperatura desloca o equilíbrio dessas reações no sentido de formação de produtos, conforme os princípios de *Le Chatelier*, aumentando a concentração de CO e H<sub>2</sub> no gás de síntese (KOMBE *et al.*, 2022; LI *et al.*, 2021). Ao passo em que temperaturas elevadas dificultam as reações de metanação (12) e deslocamento gás-água (11), que são exotérmicas. A reação de deslocamento gás-água é a principal responsável pela diminuição teor de CO<sub>2</sub> com o aumento da temperatura, conjuntamente com a reação de Boudouard (GU *et al.*, 2019), e a de metanação é responsável pela diminuição do CH<sub>4</sub> com o aumento da temperatura, conjuntamente com a reforma a vapor.

Figura 14 – Efeito da temperatura de gaseificação na composição do gás de síntese (em base seca) utilizando diferentes agentes gaseificantes. A) ar. B) oxigênio. C) vapor d'água.



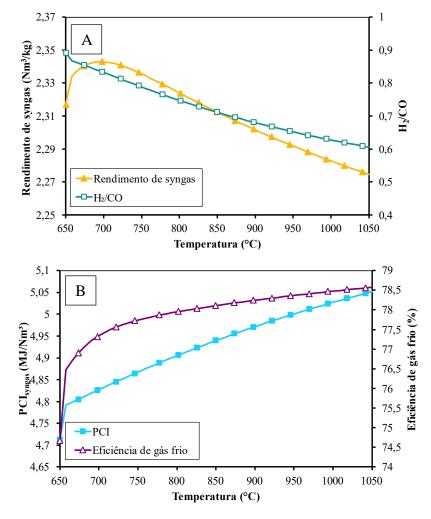
A flutuação do H<sub>2</sub> pode ser efeito combinado das reações que ocorrem no gaseificador. De acordo com Franco *et al.* (2003), a reação de deslocamento gás-água é uma reação chave na determinação da composição final do gás. Em temperaturas mais baixas, essa reação deve prevalecer na produção de H<sub>2</sub>, em contrapartida consome o H<sub>2</sub> em temperaturas elevadas. A metanação também consome menos H<sub>2</sub> em altas temperaturas, enquanto as reações gás-água e de reforma aumentam a produção de H<sub>2</sub> com o aumento da temperatura. Além disso, essas reações são limitadas pela falta de reagentes como CH<sub>4</sub> e vapor levando à diminuição da concentração de H<sub>2</sub> (HAN *et al.*, 2017). Com a combinação dessas reações, há o aumento da concentração de H<sub>2</sub> com o aumento da temperatura nos primeiros pontos da faixa analisada e posterior decaimento.

Embora haja tendências semelhantes de variação da composição com a temperatura usando ar, oxigênio ou vapor d'água como agente gaseificante, há diferenças consideráveis entre os gases produzidos. Isso ocorre devido a seletividade das reações de gaseificação variarem com os diferentes agentes gaseificantes, afetando a composição do produto (DEVI; PTASINSKI; JANSSEN, 2003). No gás de síntese produzido a partir de ar, a concentração de nitrogênio é a mais alta entre os agentes estudados, devido à alta presença do composto no ar (78%), concentração essa que ainda aumenta com a temperatura chegando a quase metade da composição do gás (47,4%) em 1050 °C. A fração de CO<sub>2</sub> mais alta é obtida utilizando O<sub>2</sub> como agente gaseificante, o que não significa que a gaseificação com esse oxidante emita mais CO<sub>2</sub>, na verdade isso se deve a fração reduzida de N<sub>2</sub> que atua diluindo o gás de síntese (HABIBOLLAHZADE; AHMADI; ROSEN, 2021; HAN *et al.*, 2017). A fração de hidrogênio mais alta, por sua vez, é obtida utilizando vapor d'água o qual aumenta a disponibilidade de água para as reações gás-água (7)-(8), de reforma a vapor (10) e de deslocamento gás-água (11), deslocando-as no sentido de produção de hidrogênio.

As Figuras 15A, 16A e 17A ilustram o efeito da temperatura de gaseificação no rendimento de gás. Para um aumento da temperatura entre 650 °C e 700 °C há um ligeiro aumento do rendimento e posterior decaimento, não tendo, entretanto, uma elevada mudança em toda a faixa de temperatura estudada, variando de 2,32 Nm³/kg a 2,27 Nm³/kg para o ar como agente oxidante, de 1,12 Nm³/kg a 1,20 Nm³/kg para o oxigênio e de 1,82 Nm³/kg a 1,78 para o vapor d'água. Tendências semelhantes foram encontradas por Kombe *et al.* (2022), utilizando ar como agente gaseificante, e Alnouss *et al.* (2020) utilizando vapor d'água, esse último, inclusive, empregando miolo de coco no processo. Esse aumento do rendimento no início pode ser explicado pelo aumento na taxa de pirólise em altas temperaturas o que aumenta ainda mais a produção de gás de síntese (LAHIJANI; ZAINAL, 2011), além disso o aumento

da temperatura promove a reação de reforma a vapor de metano a qual é limitada pela falta de CH<sub>4</sub> em temperaturas elevadas.

Figura 15 – Efeito da razão temperatura no rendimento de gás de síntese e na razão H<sub>2</sub>/CO (A), no Poder Calorífico Inferior (PCI) e na Eficiência de Gás Frio (B) para a gaseificação a ar.



Fonte: Próprio Autor (2023).

O maior rendimento a partir da gaseificação a ar, por sua vez, é resultado da ampla concentração de nitrogênio nesse o que aumenta o fluxo de gás. Isso está de acordo com os resultados experimentais obtidos por Lv *et al.* (2007) que ainda justificaram o fluxo reduzido na gaseificação com oxigênio + vapor d'água como responsável pelo aumento do tempo de residência no reator resultando em avanço da reação de reforma do gás e, com isso, maior produção de H<sub>2</sub> e CO. Lv *et al.* (2007) também mencionam que a presença de vapor promove uma reforma mais acentuada dos gases, a qual gera quatro mols de gases a partir de dois mols reagidos o que também pode justificar um volume maior de gases na saída do processo e, por conseguinte, um maior rendimento em relação a gaseificação com oxigênio.

1,28 A 1,26 Rendimento de skugas (Nm<sup>2</sup>/<sub>k</sub>g) 1,24 1,20 1,18 1,16 1,16 1,14 1,12 1 0,9 0,8 O)/t 0,7 H Rendimento de syngas -H<sub>2</sub>/CO 1,10 0,4 650 700 750 800 850 900 950 1000 1050 Temperatura (°C) 9,8 80 В 9,6 Eficiência de gás frio (%) 9,4 PCI<sub>syngas</sub> (MJ/Nm<sup>3</sup>) 9,2 9

-PCI

900

→ Eficiência de gás frio

950

1000

62

1050

Figura 16 – Efeito da temperatura no rendimento de gás de síntese e na razão H<sub>2</sub>/CO (A), no Poder Calorífico Inferior (PCI) e na Eficiência de Gás Frio (B) para a gaseificação a oxigênio.

Fonte: Próprio Autor (2023).

8,6

8,4

8,2

650

700

750

800

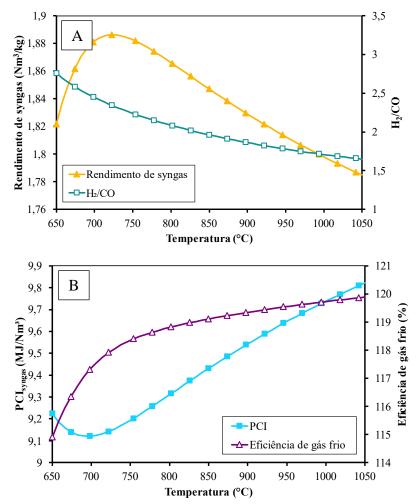
850

Temperatura (°C)

H<sub>2</sub> e CO são os componentes mais importantes do gás de síntese, cujo conteúdo e proporção são dois indicadores para determinar a qualidade do gás e suas aplicações à jusante (HUYNH; KONG, 2013; LV et al., 2007). Por exemplo, para sintetizar o gás de síntese em combustíveis líquidos usando os processos Fischer-Tropsch (FT), a proporção ótima de H<sub>2</sub>/CO é 2 (HUYNH; KONG, 2013). Quando H<sub>2</sub>/CO não está em seu nível ideal para síntese de FT, parte do CO precisa ser convertida em CO<sub>2</sub> por meio da reação de deslocamento para produzir mais H<sub>2</sub> o que diminui a quantidade disponível de CO para a síntese de FT e reduz o rendimento final de combustíveis líquidos (RAFATI et al., 2017). Valores maiores de H<sub>2</sub>/CO foram obtidos utilizando vapor d'água, sendo superiores a 2 na faixa de 650 °C a 826 °C (Figura 17A), o que pode ser justificado pela presença do vapor impulsionar a reação de reforma que produz três mols H<sub>2</sub> e apenas um mol de CO. Além disso, a alta concentração de vapor também resultará em alta produção de H<sub>2</sub> às custas do esgotamento de CO, de acordo com a reação de deslocamento gás-água (HUYNH; KONG, 2013).

As Figuras 15A, 16A e 17A ilustram a redução da razão H<sub>2</sub>/CO com o aumento da temperatura em toda a faixa analisada. Essa tendência é semelhante ao observado por Li *et al*. (2021) e Pala *et al*. (2017) a qual foi justificada por esses como resultado da promoção da reação de Boudouard e inibição da reação de deslocamento gás-água em temperaturas mais altas, conforme também relatado por Dang *et al*. (2021), o que gera um maior aumento de CO do que de H<sub>2</sub> com a temperatura.

Figura 17 – Efeito da temperatura no rendimento de gás de síntese e na razão H<sub>2</sub>/CO (A), no Poder Calorífico Inferior (PCI) e na Eficiência de Gás Frio (B) para a gaseificação a vapor d'água.



Fonte: Próprio Autor (2023).

Em conformidade com Kombe *et al.* (2022), Lahijani e Zainal (2011) e Doherty, Reynolds e Kennedy (2013), pode-se observar nas Figuras 15B, 16B e 17B que o aumento da temperatura favorece a formação de um gás de síntese com maior poder calorífico. Para a

gaseificação com ar esse aumento é de 4,71 a 5,05 MJ/Nm³, para a gaseificação com O<sub>2</sub> é de 8,27 a 9,59 MJ/Nm³ e para a com vapor é de 9,22 a 9,82 MJ/Nm³. Isso ocorre porque a alta temperatura promove a produção de gases combustíveis, como CO e H<sub>2</sub>. Devido à sua dependência em relação ao PCI, a eficiência de gás frio também aumenta com o aumento da temperatura (Figuras 15B, 16B e 17B), variando de 74,7% a 78,6% para a utilização de ar como oxidante, de 62,2% a 64,7% para a utilização de O<sub>2</sub> e de 114,9% a 119,9% utilizando vapor.

O menor PCI obtido a partir da gaseificação com ar se deve a alta concentração de N<sub>2</sub> o que reduz o poder calorífico do gás (HABIBOLLAHZADE; AHMADI; ROSEN, 2021). Além da presença reduzida de N<sub>2</sub>, a maior concentração de H<sub>2</sub> no gás de síntese também explica o maior poder calorífico do gás gerado na gaseificação com oxigênio em relação a com ar e do gás gerado com vapor em relação aos demais. O comportamento observado assemelha-se ao obtido por Gu *et al.* (2019) que estudaram a gaseificação de palha de arroz a partir de agentes gaseificantes com diferentes teores de oxigênio e ar.

A maior EGF obtido com ar em relação ao obtido com oxigênio se deve ao maior rendimento de gás na gaseificação com o primeiro. Assim, como a presença do N<sub>2</sub> reduz o poder calorífico e aumenta o fluxo de gás de síntese, conforme já mencionado, é possível justificar que o aumento da eficiência se deva a um efeito promotor maior no fluxo do que na redução do PCI a partir desse composto. Já a maior EGF com o uso de vapor pode ser atribuída a um rendimento de gás alto, embora menor do que o obtido com ar, e, concomitantemente, um PCI maior em relação aos demais. Vale ressaltar que o valor da EGF, utilizando vapor, ultrapassa 100% o que está de acordo com Kuo, Wu e Chen (2014) que demonstraram que o aumento da presença de vapor aumenta a eficiência chegando a valores maiores que 100% em determinadas condições. Valores semelhantes também foram obtidos, experimentalmente, por Nipattummakul *et al.* (2010) a partir da gaseificação a vapor de lodo de águas residuais.

# 5.3.2 Efeito da razão de agente gaseificante

A quantidade de agente gaseificante, especificada no trabalho a partir da razão de equivalência (RE) e da razão Vapor/Biomassa; para o caso de gaseificação com vapor d'água, é, juntamente com a temperatura, o parâmetro mais influente na composição do gás de síntese e no desempenho do processo (SINGH; TIRKEY, 2021). A variação da composição do gás de síntese com o aumento da quantidade de cada um dos oxidantes estudados está representada na Figura 18. Nessa verifica-se que a composição de H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> diminui à medida que o valor da RE aumenta na gaseificação a ar ou a oxigênio. Por outro lado, uma tendência oposta foi

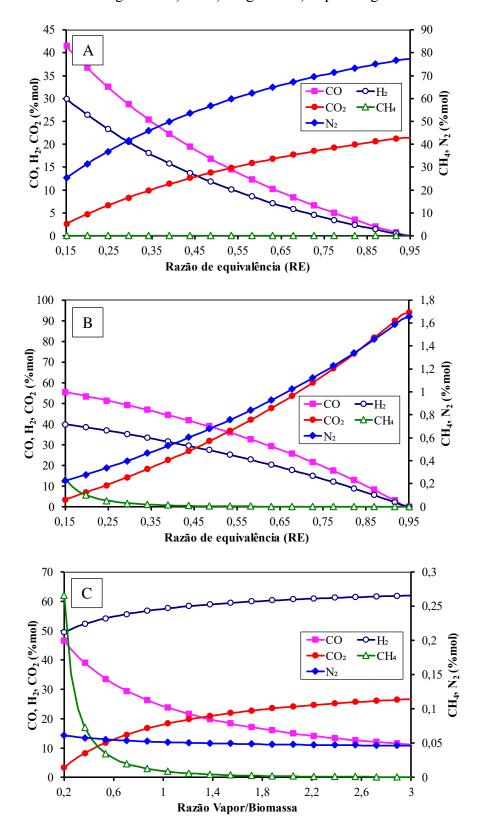
observada para o CO<sub>2</sub>. Tendências semelhantes foram relatadas em outros estudos de simulação (FAVAS; MONTEIRO; ROUBOA, 2017; GU *et al.*, 2019; KOMBE *et al.*, 2022; LAN *et al.*, 2018; RUPESH; MURALEEDHARAN; ARUN, 2016) e, experimentalmente, por Olgun, Ozdogan e Yinesor (2011).

O declínio da concentração de H<sub>2</sub> e CO e aumento de CO<sub>2</sub> pode ser atribuído ao fato de que à medida que a RE aumenta, e a disponibilidade de O<sub>2</sub> aumenta, ocorrem mais reações de oxidação que levam a uma redução significativa da concentração de hidrogênio e monóxido de carbono e a um aumento considerável do teor de dióxido de carbono, com o processo deslocando-se para a combustão completa (KOMBE *et al.*, 2022). A diminuição do metano, por sua vez, decorre da redução da metanação a qual requer mais H<sub>2</sub> como reagente para formar CH<sub>4</sub>, dessa forma com a redução de H<sub>2</sub> a concentração de CH<sub>4</sub> também diminui, mas, de forma geral, mantém-se baixa e sua variação pode ser considerada insignificante (SINGH; TIRKEY, 2021). Comparando o ar e o oxigênio como oxidantes, verifica-se que o gás de síntese produzido tem maior teor de CO usando oxigênio, o que pode ser atribuído ao menor teor de N<sub>2</sub> na corrente desse (1,6%) em relação a de ar. A mesma variação é relatada por Nikoo e Mahinpey (2008).

Ao contrário do que ocorre com os outros oxidantes estudados, na gaseificação a vapor à medida que a razão de agente oxidante aumenta há um aumento do teor de H<sub>2</sub>. Esse efeito pode ser correlacionado a promoção da reação de deslocamento gás-água e de reforma com o aumento da presença de vapor (DANG *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2021). Um mesmo padrão foi observado por Nikoo e Mahinpey (2008), Doherty, Reynolds e Kennedy (2013), Li *et al.* (2021), a partir da gaseificação de três resíduos agrícolas, e Alnouss *et al.* (2020), a partir da gaseificação de miolo de coco e seu carvão.

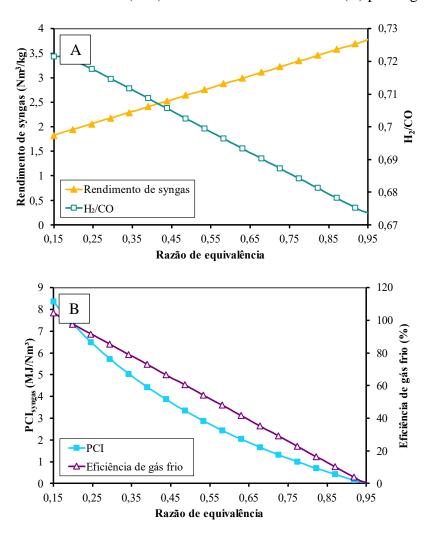
Além de promover o aumento de H<sub>2</sub> a reação de deslocamento gás-água também aumenta o teor de CO<sub>2</sub> no gás de síntese o que justifica a tendência apresentada na Figura 18C do aumento da concentração desse com a razão Vapor/Biomassa. A mesma explicação foi sugerida por Erkiaga *et al.* (2014) e Li *et al.* (2021) para o aumento do conteúdo de dióxido de carbono em seus estudos. Em contrapartida, há diminuição do conteúdo de CO o que resulta do aumento do consumo desse a partir da reação de deslocamento embora o vapor d'água também promova a reação de reforma, uma vez que essa última é limitada pelo baixo teor de CH<sub>4</sub> (LI *et al.*, 2021). Vale ressaltar ainda que a introdução de vapor d'água no forno de gaseificação diminui a temperatura desse, facilitando ainda mais a ocorrência da reação exotérmica de deslocamento gás-água (ALNOUSS *et al.*, 2020).

Figura 18 – Efeito da razão de agente gaseificante na composição do gás de síntese (em base seca) utilizando diferentes agentes. A) ar. B) oxigênio. C) vapor d'água.



A Figura 19 apresenta o efeito da RE no rendimento e na razão H<sub>2</sub>/CO para a gaseificação a ar. Verifica-se que há um aumento do rendimento de 1,83 a 3,78 Nm<sup>3</sup>/kg e uma queda da razão H<sub>2</sub>/CO de 0,721-0,674 com a variação da RE de 0,15 a 0,95. De acordo com Jamin, Saleh e Abdul Samad (2020), o aumento do rendimento é atribuído à oxidação de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO à medida que RE aumenta, produzindo assim mais CO<sub>2</sub> e vapor, sendo esse último majoritariamente separado no processo a partir do resfriamento da corrente de gás em um cooler e posterior separação de fases (Figura 9). Além disso, o fluxo de nitrogênio aumenta à medida que mais ar é injetado, o que também explica o aumento no rendimento de gás utilizando ar como agente gaseificante. A redução da razão H<sub>2</sub>/CO, por sua vez, é baixa, mas pode ser explicada pelo aumento de oxigênio que, além de impulsionar as reações de oxidação do CO e H<sub>2</sub>, também promove a reação de oxidação do carbono gerando CO.

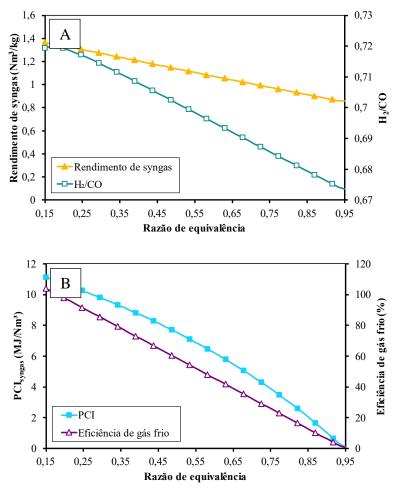
Figura 19 – Efeito da razão de equivalência no rendimento de gás de síntese e na razão H<sub>2</sub>/CO (A), no Poder Calorífico Inferior (PCI) e na Eficiência de Gás Frio (B) para a gaseificação a ar.



Fonte: Próprio Autor (2023).

O aumento da RE na gaseificação a oxigênio também reduz a razão H<sub>2</sub>/CO devido ao aumento da disponibilidade de oxigênio para as reações de oxidação; conforme justificado para a gaseificação a ar, e, adicionalmente, também diminui o rendimento (Figura 20). A razão H<sub>2</sub>/CO varia de 0,719 a 0,674 e o rendimento varia de 1,36 a 0,859 Nm<sup>3</sup>/kg. Esses valores estão de acordo com Islam (2020) que ao estudar a gaseificação a partir de diferentes agentes gaseificantes demonstrou que o uso de ar ou oxigênio é quase indistinto na razão H<sub>2</sub>/CO que tem a mesma tendência e valores consideravelmente próximos, sendo o rendimento a partir do ar maior. Contudo, como já explanado, esse rendimento maior e seu crescimento com a RE se deve ao elevado teor de N<sub>2</sub> no ar.

Figura 20 – Efeito da razão de equivalência no rendimento de gás de síntese e na razão H<sub>2</sub>/CO (A), no Poder Calorífico Inferior (PCI) e na Eficiência de Gás Frio (B) para a gaseificação a oxigênio.

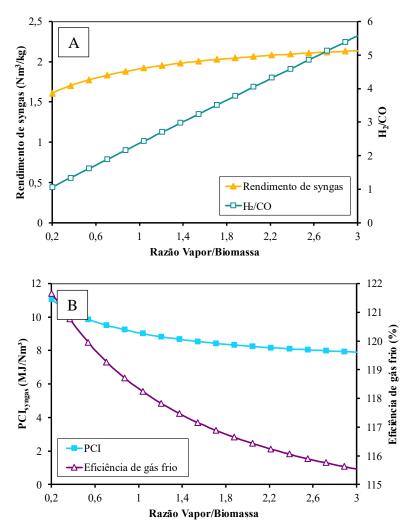


Fonte: Próprio Autor (2023).

Também em conformidade com Islam (2020), verifica-se que o uso de vapor produz um gás com maior poder calorífico e um processo de maior eficiência, seguido pelo oxigênio

e, depois, pelo ar. Além disso, o aumento da razão de todos esses oxidantes reduz o PCI e a EGF. O PCI é calculado a partir da composição do gás, especialmente de H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> quando hidrocarbonetos superiores são desprezados (KAEWLUAN; PIPATMANOMAI, 2011; KOMBE *et al.*, 2022; SINGH; TIRKEY, 2021), assim a redução do PCI pode ser explicada pela maior produção de CO<sub>2</sub> em substituição ao CO e CH<sub>4</sub> com o aumento da razão dos agentes estudados. Para a gaseificação a ar, estudos ainda atribuem essa redução do PCI com a RE à diluição do gás de síntese pelo nitrogênio presente o que resulta em uma diminuição de conteúdo energético (LAHIJANI; ZAINAL, 2011).

Figura 21 – Efeito da razão vapor/biomassa no rendimento de gás de síntese e na razão H<sub>2</sub>/CO (A), no Poder Calorífico Inferior (PCI) e na Eficiência de Gás Frio (B) para a gaseificação a vapor d'água.



Fonte: Próprio Autor (2023).

Contudo, embora a gaseificação a vapor d'água também reduza o PCI e a eficiência do processo com o aumento do fluxo de oxidante, isso é consideravelmente inferior em relação

aos demais. O PCI tem uma redução de 28,5% e a EGF de 5,035% com o aumento da razão Vapor/Biomassa de 0,2 a 3,0, enquanto na gaseificação a ar essa redução é de 99,8% e 99,5% e na a oxigênio é de 99,3% e 99,6%, respectivamente, dentro da faixa de RE analisada. Esse comportamento está associado a maior produção de H<sub>2</sub> cujo teor é de grande influência no valor do PCI.

Vale ressaltar que embora a seleção do tipo e razão de oxidante adequados dependa das propriedades desejadas do gás gerado, parâmetros de viabilidade econômica são fundamentais nessa escolha. Na gaseificação a vapor, por exemplo, como a produção de vapor gera grandes custos o aumento da razão desse é justificado se a qualidade e o rendimento de gás atingido gerar um retorno financeiro que suplante os gastos adicionais de sua produção. Fatores econômicos também resultam na baixa popularidade da gaseificação a oxigênio de alta pureza; embora essa gere um gás de síntese com alto poder calorífico e mais limpo devido ao baixo teor de nitrogênio, por requerer grandes investimentos na produção do gaseificante, enquanto a gaseificação a ar é mais barata (GU *et al.*, 2019).

## 6 CONCLUSÃO

Com a caracterização da biomassa utilizada, casca de coco, a fim de submetê-la ao processo de gaseificação para aproveitamento energético, verificou-se propriedades que a tornam altamente promissora. Dentre essas propriedades, pode-se citar sua boa reatividade expressa pelo alto teor de voláteis (73,21%, em base seca), uma vez que um teor de voláteis maior aumenta a velocidade da queima, o baixo conteúdo de cinzas (5,08% em base seca), as quais são inertes e podem causar incrustações e obstrução, e um poder calorífico aceitável (PCS=16,02 MJ/kg), correspondente ao de biomassas comumente aproveitadas energeticamente.

Um modelo de simulação de gaseificação de biomassa foi desenvolvido e demonstrou boa reprodução de dados experimentais de gaseificação de diferentes biomassas a partir de diferentes agentes gaseificantes, com um RMSE máximo de 4,72; obtido quando vapor foi empregado no processo. O maior desvio dos resultados com o uso de vapor d'água foi atribuído a maior formação de metano com esse oxidante o qual foi previsto no modelo atingindo percentuais consideravelmente baixos em todas as condições de temperatura, razão e tipo de agente gaseificante.

A elevação da temperatura de gaseificação entre 650-700 °C demonstrou ser favorável ao aumento do teor de hidrogênio e do rendimento do gás de síntese, parâmetros esses que decaem após essa faixa. Contudo, o poder calorífico e a eficiência de gás frio aumentaram continuamente com a temperatura enquanto a razão a H<sub>2</sub>/CO foi reduzida. Assim, a escolha da temperatura do processo de gaseificação da casca de coco depende da aplicação do gás de síntese, para síntese de Fischer-Tropsch é favorável o uso de temperaturas mais moderadas, enquanto para o uso em motores de combustão interna é favorável aplicação de altas temperaturas.

O aumento da razão de agente gaseificante aumenta o teor de hidrogênio e a razão H<sub>2</sub>/CO do gás de síntese produzido quando vapor d'água foi utilizado nas simulações e diminui quando os outros agentes são utilizados. O aumento desse parâmetro ainda reduz o PCI e a eficiência de gás frio. De maneira geral, o uso de vapor d'água tornou o processo mais eficiente e promoveu um gás de maior qualidade, com alto poder calorífico. Contudo, novos estudos devem ser realizados com o cruzamento das condições operacionais e com o uso de misturas de oxidantes, a fim de otimizar o processo. Somado a isso, a gaseificação de casca de coco deve ser investigada economicamente para constatar se o aumento da qualidade do gás com o uso de vapor d'água supera a economia de uso de um oxidante barato como o ar.

## REFERÊNCIAS

ABREU, M. S. Modelagem da gaseificação de resíduos da casca de coco verde em leito fixo cocorrente. 2017. 71 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Instituto Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2017.

AGRIZZI, T. **Produção de bio-óleo a partir da pirólise de casca de coco em leito fixo**. 2018. 95 f. Dissertação (Mestrado em Energia) — Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2018.

ALNOUSS, A.; MCKAY, G.; AL-ANSARI, T. A techno-economic-environmental study evaluating the potential of oxygen-steam biomass gasification for the generation of value-added products. **Energy Conversion and Management**, v. 196, p. 664-676, 2019.

ALNOUSS, A.; PARTHASARATHY, P.; SHAHBAZ, M.; AL-ANSARI, T.; MACKEY, H. *et al.* Techno-economic and sensitivity analysis of coconut coir pith-biomass gasification using ASPEN PLUS. **Applied Energy**, v. 261, p. 114350, 2020.

ALNOUSS, Ahmed; MCKAY, Gordon; AL-ANSARI, Tareq. Optimum utilization of biomass for the production of power and fuels using gasification. In: **Computer aided chemical engineering**. Elsevier, 2018. v. 43, p. 1481-1486.

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Brasília: ANEEL, 2002.

ARENA, U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. **Waste Management**, v. 32, n. 4, p. 625-639, 2012.

ASHOKKUMAR, V.; VENKATKARTHICK, R.; JAYASHREE, S.; CHUETOR, S.; DHARMARAJ, S. *et al.* Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts-A critical review. **Bioresource technology**, v. 344, p. 126195, 2022.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **D1762-84** – **Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal**. Conshohocken (Pensilvânia, EUA), 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **D2015-00** – **Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter**. West Conshohocken (Pensilvânia, EUA), 2000.

BANASZKIEWICZ, T.; CHOROWSKI, M.; GIZICKI, W. Comparative analysis of cryogenic and PTSA technologies for systems of oxygen production. **AIP Conference Proceedings**, v. 1573, n. 1, p. 1373-1378, 2014.

BARRIQUELLO, D. S. Análise Econômica e Ambiental de Processo de Produção de Gás de Síntese a partir de Biomassa Algal. 2013. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

- BARUAH, D.; BARUAH, D. C. Modeling of biomass gasification: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 806-815, 2014.
- BASSYOUNI, M.; UL HASAN, S. W.; ABDEL-AZIZ, M. H.; ABDEL-HAMID, S. M. S.; NAVEED, S. *et al.* Date palm waste gasification in downdraft gasifier and simulation using ASPEN HYSYS. **Energy Conversion and Management**, v. 88, p. 693-699, 2014.
- BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory**. Kidlington: Elsevier, 2010.
- BASU, P. Combustion and gasification in fluidized beds. Boca Raton: CRC press, 2006.
- BELGIORNO, V.; DE FEO, G.; DELLA ROCCA, C.; NAPOLI, R. M. A. Energy from gasification of solid wastes. **Waste Management**, v. 23, n. 1, p. 1-15, 2003.
- BEN. **Relatório Síntese 2023: ano base 2022**. Balanço Energético Nacional, Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro. 2023.
- BEOHAR, H.; GUPTA, B.; SETHI, V. K.; PANDEY, M. Parametric study of fixed bed biomass gasifier: a review. **International Journal of Thermal Technologies**, v. 2, n. 1, p. 134-140, 2012.
- BHAVANAM, A.; SASTRY, R. C. Biomass gasification processes in downdraft fixed bed reactors: a review. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 2, n. 6, p. 425-433, 2011.
- BISWAS, B.; PANDEY, N.; BISHT, Y.; SINGH, R.; KUMAR, J. *et al.* Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 57-63, 2017.
- BRIGAGÃO, G. V.; ARAÚJO, O. d. Q. F.; DE MEDEIROS, J. L.; MIKULCIC, H.; DUIC, N. A techno-economic analysis of thermochemical pathways for corncob-to-energy: Fast pyrolysis to bio-oil, gasification to methanol and combustion to electricity. **Fuel Processing Technology**, v. 193, p. 102-113, 2019.
- BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: I. densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto. **Ipef, Piracicaba**, v. 14, n. 14, p. 9-20, 1977.
- CALLADO, N. H.; PAULA, D. R. Gerenciamento de resíduos de uma indústria de processamento de coco estudo de caso. *In*: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 20, 1999, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: CBESA, 1999.
- CAMACHO, A. Y. Gaseificação da biomassa para a produção de gás de síntese e posterior fermentação para bioetanol: modelagem e simulação do processo. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

- CAO, L.; YU, I. K. M.; XIONG, X.; TSANG, D. C. W.; ZHANG, S. *et al.* Biorenewable hydrogen production through biomass gasification: A review and future prospects. **Environmental Research**, v. 186, p. 109547, 2020.
- CARDOSO, A. Z.; ARRUDA, L. D. P.; SILVA, R. N. A. DA. **Desenvolvimento de ecoindicadores para uma planta de ciclohexano via simulação**. 2014. 149 f. Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil, 2014.
- CASTANHEIRA, D. F. D. **Estudo de um sistema de gaseificação para cogeração Estudo experimental e de aplicação**. 2017. 114f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2017.
- CHAVES, A.; VALE, A.; MELIDO, R.; ZOCH, V. Características energéticas da madeira e carvão vegetal de clones de *Eucalyptus spp.* **Enciclopédia biosfera**, v. 9, n. 17, p. 533-542, 2013.
- CHAVES, M. D. Gaseificação de materiais lignocelulósicos para geração de energia elétrica. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.
- CHEN, W.; THANAPAL, S. S.; ANNAMALAI, K.; ANSLEY, R. J.; MIRIK, M. Updraft Gasification of Mesquite Fuel Using Air/Steam and CO2/O2 Mixtures. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 12, p. 7460-7469, 2013.
- CHOPRA, S.; JAIN, A. A review of fixed bed gasification systems for biomass. **Agricultural Engineering International: CIGR Ejournal**, v. 9, n. 5, 2007.
- CIFERNO, J. P.; MARANO, J. J. Benchmarking biomass gasification technologies for fuels, chemicals and hydrogen production. **US Department of Energy. National Energy Technology Laboratory**, 2002.
- CLEMENTE-CASTRO, S.; PALMA, A.; RUIZ-MONTOYA, M.; GIRÁLDEZ, I.; DÍAZ, M. J. Comparative study of the combustion, pyrolysis and gasification processes of Leucaena leucocephala: Kinetics and gases obtained. **Heliyon**, v. 9, n. 7, p. e17943, 2023.
- CORONADO RODRÍGUEZ, C. J. Análise técnica-econômica de um gaseificador de biomassa de 100 kg/h para acionamento de um motor de combustão interna. 2007. 195 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecênica) Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2007.
- CORTEZ, L. A.; PEREZ, J. M.; ROCHA, J. D.; JORDAN, R. A.; MESA, H. R. Processamento de casca e fibra de coco verde por carbonização para agregação de valor. **Revista Brasileira de Engenharia de Biossistemas**, v. 3, n. 1, p. 21-30, 2009.
- COUTINHO JUNIOR, J. C. M. Contribuição para a destinação final dos resíduos de coco: geração de energia à base da casca. 2007. 85f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco, Recife, 2007.

- DA CRUZ, J. C.; MARTINS, J. V. B.; FREIRE, E. Evolução tecnológica das rotas de gaseificação e pirólise de materiais lignocelulósicos: um estudo bibliométrico. 2012. 130 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- DALVI, E. A. Gaseificação da biomassa fecal para produção de biocombustível: estudo da conversão termoquímica e avaliação exergoecológica. 2015. 180 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.
- DANG, Q.; ZHANG, X.; ZHOU, Y.; JIA, X. Prediction and optimization of syngas production from a kinetic-based biomass gasification process model. **Fuel Processing Technology**, v. 212, p. 106604, 2021.
- DE MESQUITA, G. B.; MENEZES, J. V. Gaseificação de biomassa fecal humana: análise do processo via aspen plus tm e estudo do gás de síntese como combustível em um motor de combustão interna. 2017. 113 f. Projeto de Graduação (Bacharelado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2017.
- DEVI, L.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. **Biomass and bioenergy**, v. 24, n. 2, p. 125-140, 2003.
- DHYANI, V.; BHASKAR, T. Pyrolysis of biomass. *In*: **Biofuels: alternative feedstocks and conversion processes for the production of liquid and gaseous biofuels**: Elsevier, 2019. p. 217-244.
- DIAS, N. B.; SCHNEIDER, P. Z.; CHAVES, G. d. L. D.; CELESTE, W. C. Aproveitamento da casca de coco verde para uso energético. **Brazilian Journal of Production Engineering-BJPE**, v. 5, n. 3, p. 179-195, 2019.
- DOHERTY, W.; REYNOLDS, A.; KENNEDY, D. The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN Plus simulation. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 9, p. 1158-1167, 2009.
- ERKIAGA, A.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Influence of operating conditions on the steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 259-267, 2014.
- ESP Energy Statistics Pocketbook. **United Nations**. Department of Economic and Social Affairs, 2022. Disponível em: https://unstats.un.org/unsd/energystats/pubs/documents/2022pb-web.pdf. Acesso em: 12 ago. 2023.
- ESTEVES, M. R. L. Estudo do potencial energético e aproveitamento das cascas de coco verde para a produção de briquete em Maceió-AL. 2014. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2014.

- ESTEVES, M. R. L.; ABUD, A. K.; BARCELLOS, K. M. Avaliação do potencial energético das cascas de coco verde para aproveitamento na produção de briquetes. **Scientia plena**, v. 11, n. 3, 2015.
- FAOSTAT FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2021. (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura). **Crops and livestock products**. Acesso em: 09 ago. 2023.
- FARINHAQUE, R. Influência da umidade no poder calorífico da madeira de Bracatinga (Mimosa scabrella, Benth) e aspectos gerais de combustão. Curitiba: FUPEF, 1981.
- FAVAS, J.; MONTEIRO, E.; ROUBOA, A. Hydrogen production using plasma gasification with steam injection. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 16, p. 10997-11005, 2017.
- FERNANDES, D. M. **Estudo da Estabilidade Térmica de Blendas de Poli (álcool vinílico)/lignina Modificada**. 2005. 155 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.
- FIGUEIREDO, J. L.; ALVES, S. S. Wood Pyrolysis In Encyclopedia of Environmental Control Technology. **Houston: Gulf**, v. 1, p. 282-286, 1989.
- FIGUEROA, J. E. J. **Processos termoquímicos para processamento de bagaço de cana-de-açúcar: pirólise em leito fixo e gaseificação em leito fluidizado**. 2015. 148 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.
- FIUZA, R. V. G. Modelagem Termodinâmica da Gaseificação de Biomassa: Otimização das Condições Operacionais na Co-Gaseificação de Resíduos Sólidos Urbanos. 2020. 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2020.
- FOUST, A. S. et al. Princípios das operações unitárias. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.
- FRANCO, C.; PINTO, F.; GULYURTLU, I.; CABRITA, I. The study of reactions influencing the biomass steam gasification process . **Fuel**, v. 82, n. 7, p. 835-842, 2003.
- GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource technology**, v. 103, n. 1, p. 249-258, 2012.
- GHOSH, D.; SAGAR, A.; KISHORE, V. V. N. **Scaling up biomass gasifier use**. Applications, barriers and interventions. n. 103, World Bank Environment Department, The World Bank, Washington, 2004.
- GIUMMARELLA, N.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. J.; LAWOKO, M. A critical review on the analysis of lignin carbohydrate bonds. **Green Chemistry**, v. 21, n. 7, p. 1573-1595, 2019.

- GONZÁLEZ, F. O. C. Avaliação do desempenho de um sistema integrado motor ciclo otto/gaseificador co-corrente utilizando modelagem matemática. 2010. 189 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Mecânica) Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2010.
- GOYAL, H.; PEPIOT, P. A compact kinetic model for biomass pyrolysis at gasification conditions. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 11, p. 12120-12132, 2017.
- GU, H.; TANG, Y.; YAO, J.; CHEN, F. Study on biomass gasification under various operating conditions. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 5, p. 1329-1336, 2019.
- HABIBOLLAHZADE, A.; AHMADI, P.; ROSEN, M. A. Biomass gasification using various gasification agents: Optimum feedstock selection, detailed numerical analyses and tri-objective grey wolf optimization. **Journal of Cleaner Production**, v. 284, p. 124718, 2021.
- HAN, J.; LIANG, Y.; HU, J.; QIN, L.; STREET, J. *et al.* Modeling downdraft biomass gasification process by restricting chemical reaction equilibrium with Aspen Plus. **Energy Conversion and Management**, v. 153, p. 641-648, 2017.
- HAN, Y.; WANG, L. Sodium alginate/carboxymethyl cellulose films containing pyrogallic acid: Physical and antibacterial properties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 4, p. 1295-1301, 2017.
- HANSTED, A. L. S.; NAKASHIMA, G. T.; MARTINS, M. P.; YAMAMOTO, H.; YAMAJI, F. M. Comparative analyses of fast growing species in different moisture content for high quality solid fuel production. **Fuel**, v. 184, p. 180-184, 2016.
- HENRIQUES, M. Efeito da recirculação dos gases de exaustão e estagiamento de ar nas emissões de gases e partículas de uma caldeira doméstica. 2013.
- HIGMAN, C.; VAN DER BURGT, M. **Gasification**. 2. ed. Burlington, EUA: Gulf Professional Publishing, 2008.
- HOFFMANN, B. S. O ciclo Combinado com Gaseificação Integrada e a Captura de CO2: Uma Solução para mitigar as emissões de CO2 em Termelétricas a carvão em larga escala no curto prazo. 2010. 143 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- HU, Y.; CHENG, Q.; WANG, Y.; GUO, P.; WANG, Z. *et al.* Investigation of Biomass Gasification Potential in Syngas Production: Characteristics of Dried Biomass Gasification Using Steam as the Gasification Agent. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 1, p. 1033-1040, 2020.
- HUANG, F.; JIN, S. Investigation of biomass (pine wood) gasification: Experiments and Aspen Plus simulation. **Energy Science & Engineering**, v. 7, n. 4, p. 1178-1187, 2019. https://doi.org/10.1002/ese3.338.

HUYNH, C. V.; KONG, S.-C. Performance characteristics of a pilot-scale biomass gasifier using oxygen-enriched air and steam. **Fuel**, v. 103, p. 987-996, 2013.

IBGE. **Produção Agrícola Municipal**. 2021. Disponível em: https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pam/tabelas. Acesso em: 09 ago. 2023.

IEA. **Key World Energy Statistics**. International Energy Agengy. 2021. Disponível em: https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2021. Acesso em: 12 ago. 2023.

ISLAM, M. W. Effect of different gasifying agents (steam, H2O2, oxygen, CO2, and air) on gasification parameters. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 56, p. 31760-31774, 2020.

JAMIN, N. A.; SALEH, S.; ABDUL SAMAD, N. A. F. Influences of Gasification Temperature and Equivalence Ratio on Fluidized Bed Gasification of Raw and Torrefied Wood Wastes. **CET Journal-Chemical Engineering Transactions**, v. 80, p. 127-132, 2020.

JARUNGTHAMMACHOTE, S.; DUTTA, A. Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 6, p. 1345-1356, 2008.

JAYAH, T. H.; AYE, L.; FULLER, R. J.; STEWART, D. F. Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, n. 4, p. 459-469, 2003.

JENKINS, B.; BAXTER, L. L.; MILES JR, T. R.; MILES, T. R. Combustion properties of biomass. **Fuel processing technology**, v. 54, n. 1-3, p. 17-46, 1998.

JEYA SINGH, V. C.; SEKHAR, S. J. Performance studies on a downdraft biomass gasifier with blends of coconut shell and rubber seed shell as feedstock. **Applied Thermal Engineering**, v. 97, p. 22-27, 2016.

KABIR AHMAD, R.; ANWAR SULAIMAN, S.; YUSUP, S.; SHAM DOL, S.; INAYAT, M. *et al.* Exploring the potential of coconut shell biomass for charcoal production. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 13, n. 1, p. 101499, 2022.

KAEWLUAN, S.; PIPATMANOMAI, S. Potential of synthesis gas production from rubber wood chip gasification in a bubbling fluidised bed gasifier. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 1, p. 75-84, 2011.

KAKATI, U.; SAKHIYA, A. K.; BAGHEL, P.; TRADA, A.; MAHAPATRA, S. *et al.* Sustainable utilization of bamboo through air-steam gasification in downdraft gasifier: Experimental and simulation approach. **Energy**, v. 252, p. 124055, 2022.

KALAK, T. Potential Use of Industrial Biomass Waste as a Sustainable Energy Source in the Future. **Energies**, v. 16, n. 4, p. 1783, 2023.

- KALINCI, Y.; HEPBASLI, A.; DINCER, I. Biomass-based hydrogen production: A review and analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 21, p. 8799-8817, 2009.
- KAUSHAL, P.; TYAGI, R. Advanced simulation of biomass gasification in a fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. **Renewable Energy**, v. 101, p. 629-636, 2017.
- KHAN, A. A.; DE JONG, W.; JANSENS, P. J.; SPLIETHOFF, H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. **Fuel processing technology**, v. 90, n. 1, p. 21-50, 2009.
- KOMBE, E. Y.; LANG'AT, N.; NJOGU, P.; MALESSA, R.; WEBER, C.-T. *et al.* Numerical investigation of sugarcane bagasse gasification using Aspen Plus and response surface methodology. **Energy Conversion and Management**, v. 254, p. 115198, 2022.
- KOUKKARI, P.; PAJARRE, R. Introducing mechanistic kinetics to the Lagrangian Gibbs energy calculation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 30, n. 6, p. 1189-1196, 2006.
- KUO, P.-C.; WU, W.; CHEN, W.-H. Gasification performances of raw and torrefied biomass in a downdraft fixed bed gasifier using thermodynamic analysis. **Fuel**, v. 117, p. 1231-1241, 2014.
- LA VILLETTA, M.; COSTA, M.; MASSAROTTI, N. Modelling approaches to biomass gasification: A review with emphasis on the stoichiometric method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p. 71-88, 2017.
- LAHIJANI, P.; ZAINAL, Z. A. Gasification of palm empty fruit bunch in a bubbling fluidized bed: a performance and agglomeration study. **Bioresource technology**, v. 102, n. 2, p. 2068-2076, 2011.
- LAN, W.; CHEN, G.; ZHU, X.; WANG, X.; LIU, C. *et al.* Biomass gasification-gas turbine combustion for power generation system model based on ASPEN PLUS. **Science of the total environment**, v. 628, p. 1278-1286, 2018.
- LEÃO, R. M. **Tratamento superficial de fibra de coco e aplicação em materiais compósitos como reforço do polipropileno**. 2012. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) Universidade de Brasília, Brasília, 2012.
- LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. **The Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.
- LEITE, M. A. H. Gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar: estudo experimental e simulação computacional. 2014. 255f. Tese (Doutorado) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- LEWANDOWSKI, I.; KICHERER, A. Combustion quality of biomass: practical relevance and experiments to modify the biomass quality of Miscanthus x giganteus. **European Journal of Agronomy**, v. 6, n. 3-4, p. 163-177, 1997.

- LI, J.; XU, K.; YAO, X.; CHEN, S. Prediction and optimization of syngas production from steam gasification: Numerical study of operating conditions and biomass composition. **Energy Conversion and Management**, v. 236, p. 114077, 2021.
- LI, X.; GRACE, J. R.; WATKINSON, A. P.; LIM, C. J.; ERGÜDENLER, A. Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier. **Fuel**, v. 80, n. 2, p. 195-207, 2001.
- LIMA, B. K. Obtenção de bio-óleo a partir da casca de coco verde para potencial uso como biocombustível: simulação do processo usando Aspen Plus®. 2022. 68 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) Universidade Federal do Maranhão UFMA, São Luís, 2022.
- LISBOA, F. C. d. Carbonização e gaseificação de resíduos da macaúba, tucumã e cupuaçu para geração de eletricidade. 2016. Tese (Doutorado) Universidade de Brasília, Brasília, 2016.
- LIU, Z.; BALASUBRAMANIAN, R. A comparative study of nitrogen conversion during pyrolysis of coconut fiber, its corresponding biochar and their blends with lignite. **Bioresource technology**, v. 151, p. 85-90, 2014.
- LOHA, C.; CHATTERJEE, P. K.; CHATTOPADHYAY, H. Performance of fluidized bed steam gasification of biomass Modeling and experiment. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 3, p. 1583-1588, 2011.
- LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. (Org.). **Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2012. v. 1.
- LUQUE, R.; SPEIGHT, J. G. (Ed.). **Gasification for synthetic fuel production: fundamentals, processes and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing/Elsevier, 2014.
- LUZ, F. C. Avaliação Técnico-Econômica de Plantas de Gaseificação do Lixo Urbano para Geração Distribuída de Eletricidade. 2013. 255 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013.
- LV, P.; YUAN, Z.; MA, L.; WU, C.; CHEN, Y. *et al.* Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier. **Renewable Energy**, v. 32, n. 13, p. 2173-2185, 2007.
- MACEDO, J. S. Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativado mesoporoso. 2005. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2005.
- MACÊDO, L. A. d. **Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis do processo de torrefação**. 2012. 60 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

- MAGALHÃES JR, A. I.; DE CARVALHO, J. C.; DE MELO PEREIRA, G. V.; KARP, S. G.; CÂMARA, M. C. *et al.* Lignocellulosic biomass from agro-industrial residues in South America: current developments and perspectives. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 13, n. 6, p. 1505-1519, 2019.
- MARAFON, A. C.; NUNES, M. U. C.; AMARAL, A. F. C.; DOS SANTOS, J. P. **Aproveitamento de cascas de coco para geração de energia térmica: potencialidades e desafios.** Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2019.
- MARCANTONIO, V.; DE FALCO, M.; CAPOCELLI, M.; BOCCI, E.; COLANTONI, A. *et al.* Process analysis of hydrogen production from biomass gasification in fluidized bed reactor with different separation systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 21, p. 10350-10360, 2019.
- MARCELINO, M. M. Biomassa residual do coco para obtenção de energia e intermediários químicos via gaseificação: caracterização, modelagem e simulação. 2017. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.
- MARRUGO, G.; VALDÉS, C. F.; CHEJNE, F. Characterization of Colombian Agroindustrial Biomass Residues as Energy Resources. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 10, p. 8386-8398, 2016.
- MARTÍNEZ, J. D.; MAHKAMOV, K.; ANDRADE, R. V.; SILVA LORA, E. E. Syngas production in downdraft biomass gasifiers and its application using internal combustion engines. **Renewable Energy**, v. 38, n. 1, p. 1-9, 2012.
- MARTINS, C. R.; JESUS JUNIOR, L. A. **Produção e comercialização de coco no Brasil frente ao comércio internacional: panorama 2014**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2014.
- MARTINS, T. S. **Processos termoquímicos de resíduos agrícolas maranhenses: simulação usando Aspen Plus**®. 2015. Dissertação (Mestrado em Energia e Ambiente) Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.
- MATTOS, A. L. A.; et al. **Beneficiamento da casca de coco verde**. Embrapa Agroindústria Tropical, 2014.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource technology**, v. 83, n. 1, p. 37-46, 2002a.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. **Bioresource technology**, v. 83, n. 1, p. 55-63, 2002b.
- MENG, F.; MENG, J.; ZHANG, D. Influence of higher equivalence ratio on the biomass oxygen gasification in a pilot scale fixed bed gasifier. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, n. 5, p. 053101, 2018.

MENON, S. D.; SAMPATH, K.; KAARTHIK, S. S. Feasibility studies of coconut shells biomass for downdraft gasification. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 3133-3137, 2021.

MINCHENER, A. J. Coal gasification for advanced power generation. **Fuel**, v. 84, n. 17, p. 2222-2235, 2005.

MOLINO, A.; CHIANESE, S.; MUSMARRA, D. Biomass gasification technology: The state of the art overview. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 10-25, 2016.

MORRIN, S.; LETTIERI, P.; CHAPMAN, C.; MAZZEI, L. Two stage fluid bed-plasma gasification process for solid waste valorisation: Technical review and preliminary thermodynamic modelling of sulphur emissions. **Waste Management**, v. 32, n. 4, p. 676-684, 2012.

NGUYEN, N. M.; ALOBAID, F.; MAY, J.; PETERS, J.; EPPLE, B. Experimental study on steam gasification of torrefied woodchips in a bubbling fluidized bed reactor. **Energy**, v. 202, p. 117744, 2020.

NIKOO, M. B.; MAHINPEY, N. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 12, p. 1245-1254, 2008.

NIPATTUMMAKUL, N.; AHMED, I.; KERDSUWAN, S.; GUPTA, A. K. High temperature steam gasification of wastewater sludge. **Applied Energy**, v. 87, n. 12, p. 3729-3734, 2010.

NOGUEIRA, L.A.H., LORA, E.E.S. **Dendroenergia: fundamentos e aplicações**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

NOGUEIRA, M. F. M.; RENDEIRO, G. C. Gaseificação da Biomassa Sólida: Soluções Energéticas para a Amazônia. **Brasília: Ministério de Minas e Energia**, 2008. p. 52-62.

NUNES, M. U. C.; DOS SANTOS, J. R.; DOS SANTOS, T. C. **Tecnologia para biodegradação da casca de coco seco e de outros resíduos do coqueiro**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros-Circular Técnica, 2007.

OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y.; ARPIAINEN, V.; KUOPPALA, E.; SIPILÄ, K. Fast Pyrolysis Bio-Oils from Wood and Agricultural Residues. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 2, p. 1380-1388, 2010.

OLGUN, H.; OZDOGAN, S.; YINESOR, G. Results with a bench scale downdraft biomass gasifier for agricultural and forestry residues. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 572-580, 2011.

OLIVEIRA, G. C. d. C. d. Avaliação do ciclo da vida da produção de biomassa torrefada para a gaseificação. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) — Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

- OLIVEIRA, S. L. d. R. d. **Aproveitamento da casca do coco verde** (*Cocos Nucifera*, *L.*) para **produção de celulases**. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- OLOFSSON, I.; NORDIN, A.; SÖDERLIND, U. Initial review and evaluation of process technologies and systems suitable for cost-efficient medium-scale gasification for biomass to liquid fuels. Relatório Técnico. Umeå Universitet, Umeå, 2005.
- ONARHEIM, K.; SOLANTAUSTA, Y.; LEHTO, J. Process simulation development of fast pyrolysis of wood using aspen plus. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 1, p. 205-217, 2015.
- PADILLA, E. R. D.; BELINI, G. B.; NAKASHIMA, G. T.; WALDMAN, W. R.; YAMAJI, F. M. Potencial energético da casca de coco (Cocos nucifera L.) para uso na produção de carvão vegetal por pirólise. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 2, p. 334-345, 2018.
- PALA, L. P. R.; WANG, Q.; KOLB, G.; HESSEL, V. Steam gasification of biomass with subsequent syngas adjustment using shift reaction for syngas production: An Aspen Plus model. **Renewable Energy**, v. 101, p. 484-492, 2017.
- PINTO, F.; ANDRÉ, R.; MIRANDA, M.; NEVES, D.; VARELA, F. *et al.* Effect of gasification agent on co-gasification of rice production wastes mixtures. **Fuel**, v. 180, p. 407-416, 2016.
- PRÖLL, T.; RAUCH, R.; AICHERNIG, C.; HOFBAUER, H. Fluidized bed steam gasification of solid biomass-Performance characteristics of an 8 MWth combined heat and power plant. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 5, n. 1, 2007.
- PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J. C.; CORONAS, A. Review and analysis of biomass gasification models. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 14, n. 9, p. 2841-2851, 2010.
- QUITETE, C. P. B.; SOUZA, M. V. M. Remoção de alcatrão de correntes de gaseificação de biomassa: Processos e Catalizadores. **Quim. Nova**, v. 37, n. 4, p. 689-698, 2014.
- RAFATI, M.; WANG, L.; DAYTON, D. C.; SCHIMMEL, K.; KABADI, V. *et al.* Technoeconomic analysis of production of Fischer-Tropsch liquids via biomass gasification: The effects of Fischer-Tropsch catalysts and natural gas co-feeding. **Energy Conversion and Management**, v. 133, p. 153-166, 2017.
- RAM, M.; MONDAL, M. K. Investigation on fuel gas production from pulp and paper waste water impregnated coconut husk in fluidized bed gasifier via humidified air and CO2 gasification. **Energy**, v. 178, p. 522–529, 2019.
- RAMZAN, N.; ASHRAF, A.; NAVEED, S.; MALIK, A. Simulation of hybrid biomass gasification using Aspen plus: A comparative performance analysis for food, municipal solid and poultry waste. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3962-3969, 2011.

- RAPAGNÀ, S.; JAND, N.; KIENNEMANN, A.; FOSCOLO, P. U. Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles. **Biomass and Bioenergy**, v. 19, n. 3, p. 187-197, 2000.
- REED, T. B.; DAS, A. **Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems**. Biomass Energy Foundation, 1988. 1890607002.
- RIBEIRO, R. d. S. Investigação experimental e integração de um sistema de geração de energia elétrica por gaseificação de biomassa para comundades isoladas. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) Universidade de Brasília, Brasília, 2007.
- ROCHA, F. B. d. A.; CAMPOS, M. C.; COLOMBO, C. R.; CELESTINO, J. E. M. Gestão de resíduos como ferramenta aplicada ao beneficiamento do coco verde. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 30, 2010, São Carlos. **Anais...** São Carlos: ABEPRO, 2010.
- RODRIGUES, R. Modelagem cinética e de equilíbrio combinadas para simulação de processos de gaseificação. 2015. 134 f. Tese (Doutorado em Engenharia) Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- ROSA, M. d. F.; BEZERRA, F. C.; CORREIA, D.; SANTOS, F. J. d. S.; DE ABREU, F. A. P. *et al.* **Utilização da casca de coco como substrato agrícola**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2002.
- ROUT, T. K. **Pyrolysis of coconut shell**. MTech. National Institute of Technology Rourkela, India, 2013.
- RUPESH, S.; MURALEEDHARAN, C.; ARUN, P. Analysis of Hydrogen Generation through Thermochemical Gasification of Coconut Shell Using Thermodynamic Equilibrium Model Considering Char and Tar. **International Scholarly Research Notices**, v. 2014, p. 654946, 2014.
- RUPESH, S.; MURALEEDHARAN, C.; ARUN, P. ASPEN plus modelling of air–steam gasification of biomass with sorbent enabled CO2 capture. **Resource-efficient technologies**, v. 2, n. 2, p. 94-103, 2016.
- SAID, M.; JOHN, G.; MHILU, C.; MANYELE, S. The Study of Kinetic Properties and Analytical Pyrolysis of Coconut Shells. **Journal of Renewable Energy**, v. 2015, p. 307329, 2015.
- SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E. A.; DEMIRBAS, A.; HOSSAIN, M. S.; MEKHILEF, S. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2262-2289, 2011.
- SALAMI, N.; SKÁLA, Z. Use of the steam as gasifying agent in fluidized bed gasifier. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, v. 29, n. 1, p. 13-18, 2015.

- SALDARRIAGA, J. F.; AGUADO, R.; PABLOS, A.; AMUTIO, M.; OLAZAR, M. *et al.* Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA). **Fuel**, v. 140, p. 744-751, 2015.
- SALEM, A. M.; ZAINI, I. N.; PAUL, M. C.; YANG, W. The evolution and formation of tar species in a downdraft gasifier: Numerical modelling and experimental validation. **Biomass and Bioenergy**, v. 130, p. 105377, 2019.
- SANSANIWAL, S. K.; PAL, K.; ROSEN, M. A.; TYAGI, S. K. Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 363-384, 2017.
- SANTOS, J. R. S. d. Estudo da biomassa torrada de resíduos florestais de eucalipto e bagaço de cana-de-açúcar para fins energéticos. 2012. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade de São Paulo, Priracicaba, 2012.
- SCHNEIDER, V. E.; PERESIN, D.; TRENTIN, A. C.; BORTOLIN, T. A.; SAMBUICHI, R. H. R. (2012) **Diagnóstico dos resíduos orgânicos do setor agrossilvopastoril e agroindústrias associadas**. Brasília: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada IPEA, 2012.
- SEDDIQI, H.; OLIAEI, E.; HONARKAR, H.; JIN, J.; GEONZON, L. C. *et al.* Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications. **Cellulose**, v. 28, n. 4, p. 1893-1931, 2021.
- SEZER, S.; KARTAL, F.; ÖZVEREN, U. Prediction of chemical exergy of syngas from downdraft gasifier by means of machine learning. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 26, p. 101031, 2021.
- SHAHBAZ, M.; YUSUP, S.; INAYAT, A.; AMMAR, M.; PATRICK, D. O. *et al.* Syngas Production from Steam Gasification of Palm Kernel Shell with Subsequent CO2 Capture Using CaO Sorbent: An Aspen Plus Modeling. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 11, p. 12350-12357, 2017.
- SILVA, H. M. V. d. Análise de potencial termoeconômico da casca de coco verde na geração energética através da combustão direta. 2017.
- SINGH, D. K.; TIRKEY, J. V. Modeling and multi-objective optimization of variable air gasification performance parameters using Syzygium cumini biomass by integrating ASPEN Plus with Response surface methodology (RSM). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 36, p. 18816-18831, 2021.
- SON, Y.-I.; YOON, S. J.; KIM, Y. K.; LEE, J.-G. Gasification and power generation characteristics of woody biomass utilizing a downdraft gasifier. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 10, p. 4215-4220, 2011.
- SONG, G.; FENG, F.; XIAO, J.; SHEN, L. Technical assessment of synthetic natural gas (SNG) production from agriculture residuals. **Journal of Thermal Science**, v. 22, n. 4, p. 359-365, 2013.

- STURION, J. A.; PEREIRA, J. C. D.; CHEMIN, M. Qualidade da madeira de Eucalyptus viminalis para fins energéticos em função do espaçamento e idade de corte. **Boletim de Pesquisa Florestal**, Colombo, n. 16, p. 55-59, 1988.
- SULAIMAN, S. A.; ROSLAN, R.; INAYAT, M.; NAZ, M. Y. Effect of blending ratio and catalyst loading on co-gasification of wood chips and coconut waste. **Journal of the Energy Institute**, v. 91, n. 5, p. 779-785, 2018.
- TARASOV, D.; LEITCH, M.; FATEHI, P. Lignin–carbohydrate complexes: properties, applications, analyses, and methods of extraction: a review. **Biotechnology for biofuels**, v. 11, n. 1, p. 1-28, 2018.
- TAVARES, R.; RAMOS, A.; ROUBOA, A. Microplastics thermal treatment by polyethylene terephthalate-biomass gasification. **Energy Conversion and Management**, v. 162, p. 118-131, 2018.
- TORRES, W.; PANSARE, S. S.; GOODWIN, J. G. Hot Gas Removal of Tars, Ammonia, and Hydrogen Sulfide from Biomass Gasification Gas. **Catalysis Reviews**, v. 49, n. 4, p. 407-456, 2007.
- TRNINIĆ, M.; STOJILJKOVIĆ, D.; MANIĆ, N.; SKREIBERG, Ø.; WANG, L. *et al.* A mathematical model of biomass downdraft gasification with an integrated pyrolysis model. **Fuel**, v. 265, p. 116867, 2020.
- US EPA UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (Agência de Proteção Ambiental dos EUA). **Biomass combined heat and power catalog of technologies**. Washington, DC: US Energy Protection Agency, 2007.
- UPADHYAY, D. S.; SAKHIYA, A. K.; PANCHAL, K.; PATEL, A. H.; PATEL, R. N. Effect of equivalence ratio on the performance of the downdraft gasifier An experimental and modelling approach. **Energy**, v.168, p. 833-846, 2019.
- VAGO, C. L. Dimensionamento de sistema de gaseificação para aproveitamento energético de resíduos da casca de coco. 2017. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) Instituto Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2017.
- VALE, A. C. D. **Estudo laboratorial da viabilidade do uso de fibras de coco em misturas asfálticas do tipo SMA**. 2007. 147 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia de Transportes) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
- VIEIRA, A. C. Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas. 2012. 72 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.
- WANG, L.; WELLER, C. L.; JONES, D. D.; HANNA, M. A. Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 7, p. 573-581, 2008.

- XU, C.; LIAO, B.; PANG, S.; NAZARI, L.; MAHMOOD, N. *et al.* 1.19 Biomass Energy. *In*: DINCER, I. (Org.). **Comprehensive Energy Systems**. Oxford: Elsevier, 2018. p. 770-794.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.
- YANG, Y. B.; RYU, C.; KHOR, A.; YATES, N. E.; SHARIFI, V. N. *et al.* Effect of fuel properties on biomass combustion. Part II. Modelling approach—identification of the controlling factors. **Fuel**, v. 84, n. 16, p. 2116-2130, 2005.
- ZAINAL, Z. A.; RIFAU, A.; QUADIR, G. A.; SEETHARAMU, K. N. Experimental investigation of a downdraft biomass gasifier. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, n. 4, p. 283-289, 2002.
- ZAMAN, S. A.; ROY, D.; GHOSH, S. Process modeling and optimization for biomass steam-gasification employing response surface methodology. **Biomass and Bioenergy**, v. 143, p. 105847, 2020.
- ZHENG, B.; YU, S.; CHEN, Z.; HUO, Y. X. A consolidated review of commercial-scale high-value products from lignocellulosic biomass. **Front Microbiol**, v. 13, p. 933882, 2022.
- ZUBERBÜHLER, U.; SPECHT, M.; BANDI, A. Gasification of Biomass—An overview on available technologies. **Proceedings of the 1st European Summer School on Renewable Motor Fuels**, Birkenfeld, p. 29-31, 2005.