

SAULO DE SOUSA SILVA

# SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE COMBUSTÃO DA BIOMASSA RESIDUAL DE MICROALGAS PARA AVALIAÇÃO DO SEU USO EM UM SISTEMA DE COGERAÇÃO DE ENERGIA

São Luís 2021



SAULO DE SOUSA SILVA

# SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE COMBUSTÃO DA BIOMASSA RESIDUAL DE MICROALGAS PARA AVALIAÇÃO DO SEU USO EM UM SISTEMA DE COGERAÇÃO DE ENERGIA

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

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

Silva, Saulo De Sousa. Simulação do processo de combustão da biomassa residual de microalgas para avaliação do seu uso em um sistema de cogeração de energia / Saulo De Sousa Silva. - 2021. 50 f. Orientador(a): Jaiver Efren Jaimes Figueroa. Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021. 1. Cogeração. 2. Combustão. 3. Microalgas. 4. Simulação de processos. I. Figueroa, Jaiver Efren Jaimes. II. Título.

# **BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. Jaiver Efren Jaimes Figueroa Orientador – DEEQ/CCET/UFMA

Profa. Dra. Annamaria Doria Souza Vidotti DEEQ/CCET/UFMA

> Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel DEQUI/CCET/UFMA

> > 16 de julho de 2021

"Erros são, no final das contas, fundamentos da verdade. Se um homem não sabe o que uma coisa é, já é um avanço do conhecimento saber o que ela não é." SILVA, Saulo de Sousa. **Simulação do processo de combustão da biomassa residual de microalgas para avaliação do seu uso em um sistema de cogeração de energia.** 2021. 50 pg. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

#### RESUMO

A biomassa de microalgas é uma fonte alternativa com grande potencial para a produção de biocombustíveis e diversos bioprodutos, no entanto, o alto custo de sua produção ainda é um impedimento para o uso em larga escala. Diante disso, de forma a diminuir os custos que envolvem o processamento da biomassa de microalgas, é necessário o desenvolvimento de processos que integrem todas as suas potencialidades. Nesse contexto, o presente trabalho investigou o potencial do processo de combustão da biomassa residual de microalgas quando integrado a um sistema de geração de eletricidade e energia térmica. A biomassa, subproduto da extração de componentes ativos de microalgas Chlorella sp, foi doada pelo Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental – NCCA da UFMA, que investiga o seu cultivo para fins de produção de biocombustíveis. Empregou-se o software Aspen Plus® para simular o processo de combustão e o sistema de cogeração. O diagrama do processo foi dividido em duas partes: a etapa de combustão, na qual foram investigadas as melhores condições de queima da biomassa, e a etapa de cogeração, na qual se aproveitou o calor da combustão para gerar eletricidade. Os dados relativos à biomassa exigidos pelo simulador foram obtidos através da análise imediata, o que permitiu determinar a porcentagem de cinzas e o teor de umidade, e estimar a composição elementar através de correlações presentes na literatura. Para o processo de queima utilizou-se o bloco RYIELD, que decompõe a biomassa em seus elementos básicos, e um bloco RGIBBS, que simula a combustão desses elementos. O sistema de cogeração foi elaborado com base no ciclo Rankine. Os parâmetros do sistema foram ajustados para melhorar a eficiência da combustão e da geração de eletricidade. O modelo utilizado demonstrou-se adequado na estimação da capacidade de geração de eletricidade, não apresentando discrepâncias quando comparado com valores apresentados na literatura, tendo a biomassa residual apresentado potencial para gerar 307,44 kWh/ton.

Palavras-chave: microalgas; combustão; simulação de processos; cogeração.

SILVA, S. S. Simulation of the combustion process of microalgae residual biomass to evaluate its use in power cogeneration systems. 2020. 50 f. Undergraduate Project (Bachelor's Degrees in Chemical Engineering) – Chemical Engineering Program, Federal University of Maranhão, São Luís, 2021.

#### ABSTRACT

Microalgae biomass is an alternative source with great potential to produce biofuels and several bioproducts, however, the high cost of its production is still an impediment to its large-scale use. Therefore, to reduce the costs involved in the processing of microalgae biomass, it is necessary to develop processes that integrate all its potential. In this context, the present work investigated the combustion process potential of microalgae residual biomass when integrated to an electricity and thermal energy generation system. The biomass, byproduct from the extraction of microalgae Chlorella sp active components, was donated by Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental - NCCA of UFMA, who are studying its cultivation for biofuels production purposes. Aspen Plus® software was used to simulate the combustion process and the cogeneration system. The process diagram was divided into two parts: a combustion stage, in which were investigated the best conditions for burning biomass, and a cogeneration stage, in which the combustion heat was used to generate electricity. The biomass data required by the simulator were obtained through proximate analysis, allowing calculate the percentage of ash and moisture content, and estimate the elemental composition through correlations present in the literature. For the burning process, the RYIELD block was used, which decomposes the biomass into its basic elements, and a RGIBBS block, which simulates the combustion of these elements. The cogeneration system was designed based on the Rankine cycle. The system parameters were adjusted to improve the efficiency of combustion and electricity generation. The model used proved to be adequate in estimating the electricity generation capacity, showing no discrepancies when compared to values presented in the literature, with the residual biomass showing potential to generate 307.44 kWh/ton.

Keywords: microalgae; combustion; process simulation; cogeneration.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas de processamento da biomassa de microalgas	5
Figura 2 – Esquema de uma biorrefinaria de microalgas	7
Figura 3 – Diagrama do processo de gaseificação	8
Figura 4 – Etapas da combustão da biomassa	9
Figura 5 – Esquema do ciclo Rankine	10
Figura 6 – Esquema do ciclo Brayton	11
Figura 7 - Ciclo combinado com unidade a gás "topping" e unidade a vapor "bottoming"	12
Figura 8 – Modelo com três estágios da simulação do processo de gaseificação	13
Figura 9 – Modelo com processo de gaseificação integrado a um sistema de geração de	
energia	15
Figura 10 – Diagrama do processo para gerar eletricidade usando o calor de um reator	16
Figura 11 – Fluxograma das etapas de combustão (parte superior) e cogeração (parte	20
inferior)	
Figura 12 – Blocos utilizados na construção da operação de secagem	23
Figura 13 – Esquema para simulação da combustão da biomassa	24
Figura 14 – Blocos utilizados no sistema de cogeração	25
Figura 15 – Fluxo mássico de oxigênio e temperatura de combustão em função do	
coeficiente	30
Figura 16 – Emissões de NOx em função do coeficiente de ar em excesso	31
Figura 17 – Emissões de COx em função do coeficiente de ar em excesso	32
Figura 18 – Potência total como função da pressão de descarga	34

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais aplicações das microalgas por área de interesse	4
Tabela 2 – Lista de componentes utilizados na simulação	21
Tabela 3 – Análise imediata da biomassa de microalga usada neste trabalho (% mássica)	26
Tabela 4 – Análise imediata de diferentes tipos de microalgas (% mássica)	26
Tabela 5 – Análise elementar da biomassa de microalga estuda da neste trabalho (%	
mássica)	27
Tabela 6 – Análise elementar de diferentes tipos de microalgas (% mássica, base seca)	27
Tabela 7 – Dados obtidos na etapa de secagem	28
Tabela 8 – Resultados da etapa de decomposição da biomassa	29
Tabela 9 – Fluxo e fração mássica dos produtos gerados na combustão	33
Tabela 10 – Condições padrão de operação de vapor em turbinas	33

# SUMÁRIO

	FICHA CATALOGRÁFICA	ii
	FOLHA DE APROVAÇÃO	iii
	EPÍGRAFE	iv
	RESUMO	v
	ABSTRACT	vi
	LISTA DE FIGURAS	vii
	LISTA DE TABELAS	viii
	SUMÁRIO	ix
1	INTRODUÇÃO	01
2	OBJETIVOS	03
2.1	Objetivos gerais	03
2.2	Objetivos específicos	03
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
3.1	Potencial da biomassa de microalgas	04
3.2	Biorrefinarias	05
3.3	Processos termoquímicos	07
3.4	Cogeração de energia	09
3.5	Simulação computacional	12
4	METODOLOGIA	17
4.1	Material	17
4.2	Caracterização da biomassa	17
4.2.1	Análise imediata	17
4.2.2	Análise elementar	19
4.3	Simulação	19
4.3.1	Combustão	22
4.3.2	Cogeração	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
6	CONCLUSÃO	35
	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	36
	REFERÊNCIAS	37

## 1 INTRODUÇÃO

A busca por fontes alternativas na matriz energética e por combustíveis mais limpos vem ganhando espaço em escala global. Diversos países estão investindo em tecnologias renováveis e dando incentivos para promoção desse mercado. Já é consenso que, para tornar sustentável o desenvolvimento, deve-se diversificar a matriz energética com o aumento e a utilização das energias renováveis, reduzindo a dependência dos combustíveis fósseis e consequentemente as emissões poluentes e seus efeitos danosos ao meio ambiente e à saúde humana (BORGES et al, 2017).

Nas últimas décadas, a biomassa de microalgas ganhou um papel de destaque entre as fontes renováveis, especialmente na produção de biocombustíveis, pois não compete com o fornecimento de alimentos, reduz a emissão de gases de efeito estufa e mitiga as emissões de CO<sub>2</sub>. Processos de conversão da biomassa de microalgas vêm sendo amplamente estudados, e plantas industriais estão sendo construídas para iniciar a geração comercial de combustíveis a partir desta fonte (BAHADAR; KHAN, 2013). Além de combustíveis, as microalgas são convertidas em vários outros produtos, como nutracêuticos, corantes, suplementos alimentares, eletricidade e calor. Por esse motivo, acredita-se que as microalgas se tornarão um recurso estratégico para os próximos anos e sua utilização será significativa em diversos setores industriais (MATHIMANI et al., 2019)

O Brasil possui grande potencial para produzir microalgas em larga escala, uma vez que o país possui 10.959 km de costa, conta com aproximadamente 12% das reservas de água doce do mundo, recebe níveis médios de insolação de  $8 - 22 \text{ MJ/m}^2$ /dia e possui mais de 3000 espécies de algas catalogadas (FORZZA et al., 2012). Com o objetivo de caracterizar e domesticar linhagens produtivas de algas nativas, as empresas brasileiras Petrobras e Embrapa iniciaram projetos nessa área, sendo que a Petrobras foca no uso de microalgas marinhas para a produção de biodiesel, enquanto a Embrapa busca caracterizar os recursos genéticos de microalgas continentais e o estabelecer um programa de pesquisa de longo prazo para a produção de biocombustíveis e bioprodutos (BRASIL et al., 2014).

Apesar do enorme potencial para diversas aplicações, até recentemente, a biotecnologia microalgal vinha se desenvolvendo em processos do tipo mono-produto ou mono-aplicação, desprezando ou ignorando as frações ou serviços remanescentes e tornando o processo economicamente inviável. Devido ao elevado custo de produção dessa abordagem, surgiu a necessidade de estruturar os processos de conversão da biomassa algal de forma a extrair, fracionar e valorizar todos os compostos de elevado valor, numa perspectiva

integrada, usando o conceito de biorrefinaria para mitigar os custos (REIS; GOUVEIA, 2013).

Nesse contexto, o presente trabalho visa simular um sistema de cogeração de energia no qual a biomassa residual obtida da cultura de microalgas *Chlorella sp.* é utilizada como alimentação no processo termoquímico de combustão; e realizar uma análise da composição dos gases emitidos e da capacidade de produção de eletricidade do sistema.

## **2 OBJETIVOS**

## 2.1 Objetivo geral

Simular o processo de combustão da biomassa residual de microalgas *Chlorella sp.* e avaliar o seu potencial para uso em um sistema de cogeração.

## 2.1 Objetivos específicos

Realizar a caracterização termoquímica da biomassa em estudo para representá-la no simulador;

Simular o processo de combustão e cogeração usando o software Aspen Plus<sup>®</sup> de forma a estimar o potencial de geração de energia da biomassa;

Determinar os valores das variáveis da combustão de biomassa que aumentam a potência e o calor gerado na combustão para maximizar a eficiência do processo;

Estudar como a combinação dos processos de combustão e cogeração influencia na composição dos gases produzidos de maneira a evitar a emissão de poluentes.

# **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### 3.1 Potencial da biomassa de microalgas

A biomassa de microalgas, que são consideradas fábricas vivas, possui um grande potencial e tem atraído nos últimos anos o interesse de pesquisadores justamente por ser uma matéria-prima alternativa para a produção de biocombustíveis e diversos outros bioprodutos (RAVINDRAN et al., 2016). De acordo com Pires (2017), serão as biomassas derivadas de organismos fotossintetizantes, como as microalgas, com capacidade de modificação genética e com diferentes aplicações biotecnológicas que irão se destacar no século XXI.

As microalgas possuem habilidades únicas que podem ser utilizadas em diversas aplicações ambientais e industriais. Além do seu uso na produção de biocombustíveis, as microalgas são uma fonte proteica de melhor qualidade do que vegetais, como arroz e trigo. Elas também produzem esteróis que são usados no tratamento de doenças cardiovasculares, e os extratos de microalgas são usados principalmente em produtos para pele, cabelos e proteção solar. Outro uso das microalgas é na produção de fertilizantes e como ração para animais (RIZWAN et al., 2018).

O potencial da indústria baseada no cultivo de microalgas pode ser ampliado ainda mais, devido ao avanço nas pesquisas de microalgas envolvendo sequenciamento e manipulação genética. Essas pesquisas incluem a transferência de genes isolados de outras espécies para gerar cepas com características comerciais desejáveis, como tolerância a excesso de luz e estresse devido ao calor, resistência a patógenos e capacidade de superar organismos oportunistas ou de expressar rotas biossintéticas em cepas mais produtivas (BENEDETTI et al., 2018). A Tabela 1 apresenta as principais aplicações das microalgas por categoria.

Comercial	Industrial	Ambiental	Química fina
Nutrição humana	Fármacos	Mitigação de emissões de CO <sub>2</sub>	Ácidos graxos
Cosméticos	Nutrição animal	Tratamento de águas residuais	Carotenoides
Proteínas	Biofertilizantes	Remoção de poluentes	Componentes
recombinantes	Diotertinizantes	orgânicos	bioreativos

Tabela 1 – Principais aplicações das microalgas por área de interesse.

Fonte: Ravindran et al. (2016)

As principais etapas do processamento da biomassa de microalgas são cultivo, colheita e conversão em bioprodutos. No cultivo, a seleção da espécie é a etapa mais importante na definição da sustentabilidade e viabilidade econômica do sistema. Nessa etapa, são identificadas as espécies de microalgas tolerantes às condições ambientais e com capacidade de crescer em situações de estresse. A etapa seguinte envolve o crescimento das microalgas que pode ser realizado em reatores abertos ou fechados (RIZWAN et al., 2018). Em geral, reatores abertos são a opção mais viável de se cultivar microalgas para a produção comercial de biocombustíveis, enquanto reatores fechados são mais adequados para serem usados na produção de produtos de maior valor agregado, como proteínas e ácidos graxos, sendo que o maior desafio está na etapa de colheita, por envolver a concentração da biomassa diluída na água (SUPARMANIAM et al., 2019). Após a etapa de colheita, a biomassa é seca e convertida em bioprodutos utilizando-se rotas bioquímicas ou termoquímicas. Essas tecnologias têm apresentado um impacto ambiental positivo em demonstrações a nível de escala piloto e industrial (CHIA et al., 2018). A Figura 1 indica as principais etapas do processamento da biomassa de microalgas.





Fonte: Adaptado de Suparmaniam et al. (2019)

#### 3.2 Biorrefinarias

O conceito de biorrefinaria corresponde a uma abordagem integrada que visa mitigar os efeitos negativos sobre o ambiente por meio de instalações que convertem recursos biológicos em uma variedade de produtos químicos, biomateriais e energia; maximizando o valor da biomassa e minimizando o desperdício. Essas instalações integradas empregam uma combinação de tecnologias físicas, químicas, biotecnológicas e termoquímicas, que devem ser eficientes e seguir os princípios da química verde, de modo a minimizar os danos ambientais e garantir a sustentabilidade de todos os produtos gerados (CLARK; DESWARTE, 2008).

Ao produzir vários produtos, uma biorrefinaria aproveita os vários componentes da biomassa e de seus intermediários, maximizando assim o valor derivado da matéria-prima. Uma biorrefinaria pode, por exemplo, produzir um ou vários produtos químicos de baixo volume, mas com alto valor – aumentando a lucratividade – e um combustível líquido de baixo valor, mas em grande quantidade, como biodiesel ou bioetanol, de forma a atender a atual demanda por energia. Pode ainda, por meio de sistemas de cogeração, gerar eletricidade e processar calor para seu próprio uso e talvez o suficiente para a venda de eletricidade a concessionárias locais reduzindo os custos de operação (SUBHADRA, 2010).

Para promover o desenvolvimento de tecnologias de biorrefinaria industrial e produtos de base biológica é preciso ainda avançar diversas etapas. São necessários impulsionar o estabelecimento de plantas pilotos bem como aumentar a produção de substâncias à base de matérias-primas biogênicas, desenvolver pesquisas para aumentar a compreensão científica das biomassas e melhorar os sistemas de colheita e processamento de seus recursos, aumentar a eficiência e o desempenho na conversão e distribuição de uma série de produtos de base biológica e criar o ambiente regulatório necessário para impulsionar o mercado sustentável (KAMM B.; KAMM M., 2004).

Dentre os diversos tipos de biomassa que podem ser utilizados em biorrefinarias, a biomassa de microalgas tem chamado a atenção e pesquisadores vem estudando uma abordagem integrada do processamento de microalgas com o objetivo de obter produtos de alto valor associados à sustentabilidade financeira da produção de biocombustíveis de microalgas (SUBHADRA, 2010). A Figura 2 ilustra uma biorrefinaria, que cultiva biomassa de microalgas para a produção de diferentes utilidades ou bens comerciais.

Embora o Brasil já tenha biorrefinarias consolidadas, estas se baseiam principalmente na produção de etanol e biodiesel a partir de insumos comestíveis como milho, cana-de-açúcar e soja. Quando se trata de biorrefinarias baseadas na produção em larga escala de insumos não-comestíveis, como as microalgas, ainda são necessários diversos avanços tecnológicos (BRASIL et al., 2017). De acordo com Budzianowski e Postawa (2016), para garantir a sustentabilidade e a viabilidade desse tipo de biorrefinaria, precisa-se garantir que os seus produtos alcancem 40 a 60% de redução de gases de efeito estufa ao longo de seu

ciclo de vida (cultivo, processamento, transporte etc.) em comparação com os combustíveis fósseis.





## 3.3 Processos termoquímicos

Nas últimas décadas tem-se realizado um intenso desenvolvimento de várias tecnologias de biorrefinarias para o reaproveitamento e utilização da biomassa de microalgas e seus constituintes. Entre essas tecnologias, os processos termoquímicos vêm sendo amplamente explorados por causa de sua alta eficiência e viabilidade econômica (FAN et al., 2020). Os processos termoquímicos utilizam calor para transformar a biomassa em combustíveis, produtos químicos ou energia elétrica e apesar de seus longos registros de desenvolvimento, ainda não se conseguiu realizar a integralização completa do processamento de biomassa, uma vez que as químicas mais complicadas das biomassas ainda não foram totalmente desenvolvidas (BROWN, 2019).

Segundo Silva et al. (2014), os processos de conversão termoquímica podem ser utilizados com qualquer tipo de biomassa e incluem basicamente quatro tecnologias,

Fonte: Adaptado de Koutinas (2014)

geralmente empregadas de forma integrada conforme o produto que se deseja obter:

- Combustão direta é a transformação da energia química em calor por meio da completa oxidação da biomassa em excesso de oxigênio, gerando dióxido de carbono e água.
- Gaseificação processo que converte combustível sólido em uma mistura de gases (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>) através de reações termoquímicas envolvendo vapor de água e oxigênio em quantidade menor do que a estequiométrica.
- Liquefação é a produção de combustíveis líquidos por meio da reação da biomassa em meio líquido com monóxido de carbono, na presença de um catalisador alcalino.
- Pirólise Consiste na decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio, ocorrendo a formação de três produtos: uma fração líquida, uma gasosa e uma sólida. Trata-se do processo mais simples e antigo de conversão de um combustível em outro de melhor qualidade.

Na Figura 3 é apresentado o diagrama do processo de gaseificação ao qual estão integrados os processos de combustão e pirólise.





Fonte: Adaptado de Andrade (2007)

Apesar de ser menos eficiente do que os outros processos termoquímicos, a combustão direta é amplamente utilizada na indústria, pois requer menos investimentos e

controle de processo. É a tecnologia de conversão termoquímica mais antiga e simples, sobre a qual se tem grande domínio e é muito aplicada para fins energéticos em caldeiras e turbinas, especialmente em processos de cogeração de energia em termelétricas. Mesmo assim, atualmente ainda há uma quantidade expressiva de estudos relacionados a combustão direta, com foco no aumento de eficiência da combustão, na adequada destinação dos resíduos gerados e na implementação de sistemas de geração de energia descentralizados (GUIMARÃES et al, 2020).

O processo de combustão da biomassa pode ser dividido em duas etapas principais: na primeira etapa o aquecimento inicial promove a secagem e a liberação de substâncias voláteis e partículas. Com o aumento de temperatura, ao atingir-se o ponto de ignição, iniciase a queima dos voláteis gerados. Na segunda etapa, após atingir a temperatura de ignição, o calor externo deposita-se no material combustível, que é tomado por chama intensa, impulsionando o início da combustão propriamente dita. É nessa etapa que ocorre a oxidação dos gases e partículas que foram liberados na etapa anterior, sendo necessário que o fluxo de ar se misture adequadamente com os produtos presentes na câmara de combustão e que a temperatura seja superior a 340 °C, de forma a favorecer a combustão completa e a emissão de material particulado com menores diâmetros (ALMEIDA, 2020). Na Figura 4 mostra-se a faixa de temperatura em que ocorrem as diferentes etapas do processo combustão.



Figura 4 – Etapas da combustão da biomassa

# 3.4 Cogeração de energia

Cogeração é a geração simultânea de energia térmica e mecânica, a partir de uma mesma fonte primária de energia. Enquanto a energia térmica é utilizada como fonte de calor

nos processos, a energia mecânica pode ser utilizada na forma de trabalho (por exemplo, acionamento de moendas numa usina de açúcar e álcool) ou transformada em energia elétrica através de um gerador de eletricidade. A utilização combinada dessas duas formas de energia é uma forma racional de aumentar o rendimento do processo, pois se tem um melhor aproveitamento do conteúdo energético do combustível básico (COELHO, 1999).

Existem dois tipos principais de sistema de cogeração: "bottoming" e "topping". No sistema do tipo "bottoming", a energia contida no combustível é usada primeiro para suprir as demandas térmicas do processo e após isso o calor rejeitado é utilizado na geração de eletricidade. De forma inversa, o sistema do tipo "topping" converte primeiro a energia do combustível em energia elétrica, e depois utiliza o calor rejeitado para atender a demanda térmica (MONÉ et al., 2001). De acordo com Zanichelli (2015), esses sistemas podem ser implementados com diferentes configurações, a depender da necessidade de produção de potência ou calor, sendo que as três mais utilizadas são o ciclo Rankine, o ciclo Brayton e o ciclo combinado.

No ciclo Rankine a biomassa é queimada diretamente numa caldeira gerando vapor superaquecido, que é direcionado para uma turbina onde ele se expande gerando trabalho de eixo. O vapor é em seguida condensado e bombeado a alta pressão de volta para a caldeira. O calor rejeitado é então aproveitado para atender a demanda em alguma unidade de processo, constituindo assim um ciclo de cogeração (ZANICHELLI, 2015).

A Figura 5 mostra a esquematização do ciclo Rankine, constituído de caldeira, turbina a vapor, condensador e bomba.





Fonte: Adaptado de Zanichelli (2015).

Já o Ciclo Brayton utiliza o ar como fluido de trabalho. Nesse ciclo, o ar em condição ambiente é comprimido e transferido para uma câmara de combustão, onde sua temperatura e pressão são elevadas através da queima de combustíveis gasosos ou líquidos. Após saírem da câmara de combustão, os gases, à alta temperatura e pressão, se expandem conforme passam pela turbina, gerando potência mecânica através do eixo da turbina. Essa potência pode então ser convertida em energia elétrica por meio de um gerador acoplado, enquanto os gases de exaustão são direcionados a uma caldeira de recuperação para serem aproveitados na geração de vapor (CARVALHO; PONTES, 2014).

A Figura 6 apresenta o esquema do ciclo Brayton, constituído basicamente de uma turbina a gás, um compressor e a câmara de combustão.



Figura 6 – Esquema do ciclo Brayton

Fonte: Adaptado de Zanichelli (2015).

O ciclo combinado é o arranjo entre dois ou mais ciclos e é empregado quando há a necessidade de maximizar a produção de energia elétrica em relação ao calor de processo. Esse ciclo é caracterizado pelo aproveitamento da rejeição térmica de um ciclo primário de geração eletromecânica numa segunda máquina térmica, proporcionando eficiências totais que podem chegar a valores próximos de 85%. A combinação mais utilizada é o arranjo entre o ciclo Brayton e o ciclo Rankine, no qual os gases de exaustão da turbina a gás, com temperaturas superiores a 550°C, são encaminhados à caldeira do ciclo a vapor. A demanda de energia térmica do processo pode ser atendida por meio de extrações intermediárias na turbina a vapor ou aproveitando o calor rejeitado no condensador (BARJA, 2006).

A Figura 7 mostra o esquema de um ciclo combinado com um ciclo a gás operando como unidade "topping" e um ciclo a vapor como unidade "bottoming".



Figura 7 - Ciclo combinado com unidade a gás topping e unidade a vapor bottoming

Fonte: Adaptado de Zanichelli (2015)

## 3.5 Simulação computacional

Os processos termoquímicos, como pirólise, gaseificação e combustão, são caminhos eficazes na conversão de biomassa em produtos com alta densidade de energia. No entanto, ainda existem grandes desafios técnicos para avaliar e melhorar o desempenho das plantas de processamento existentes. Embora trabalhos experimentais tenham sido realizados, a modelagem matemática desses processos precisa ser desenvolvida, pois trata-se de uma ferramenta eficaz para representar o comportamento real do processo, auxiliando na obtenção de informações sobre a influência dos parâmetros operacionais no desempenho da planta (HANTOKO et al, 2019).

Uma das ferramentas de modelagem de processo, capaz de resolver problemas críticos de engenharia e operacionais, é o Aspen Plus<sup>®</sup>. O simulador é baseado no método modular sequencial e está em desenvolvimento contínuo há várias décadas. Seu uso principal é auxiliar na rápida simulação computacional de plantas químicas que operam em estado estacionário, criando o design do processo, solucionando problemas de operações unitárias e avaliando o desempenho de todo o processo. O Aspen Plus<sup>®</sup> contém uma coleção de modelos

matemáticos para diferentes tipos de equipamentos de processos químicos, como trocadores de calor, bombas, compressores, turbinas, colunas de destilação, absorvedores, separadores e reatores químicos (ADAMS II, 2018).

Embora tenha sido concebido inicialmente para simulações baseadas em fluidos, o Aspen Plus<sup>®</sup> também pode ser utilizado para modelar diversos processos envolvendo sólidos, como os processos termoquímicos de conversão de biomassa. Entretanto, mesmo que o sólido passe essencialmente pelo processo como um componente inerte, a sua introdução no simulador pode afetar o processo de várias maneiras: os balanços de massa e energia do processo são alterados, são necessários modelos especializados de propriedades físicas que representem adequadamente os componentes sólidos, componentes que geralmente não estão na base de dados do simulador precisam ser inseridos, além de o arranjo dos modelos matemáticos apresentarem maior complexidade para representar o processo (ASPENTECH, 2013a).

Há vários estudos que investigam modelos de simulação de processos termoquímicos envolvendo biomassa. Ramzan et al. (2011), por exemplo, propôs um modelo de estado estacionário com três estágios para a gaseificação de resíduos sólidos urbanos (Figura 8). No primeiro estágio, um módulo "RStoic" realiza o processo de secagem, sendo controlado por um bloco externo que utiliza uma sub-rotina escrita em FORTRAN. O bloco "RYield" foi utilizado no segundo estágio para a decomposição da biomassa em seus elementos, especificando a distribuição de rendimento. No terceiro estágio, o bloco "RGibbs" foi utilizado para simular a reação de gaseificação baseada na minimização da energia livre de Gibbs.





Fonte: Adaptado de Ramzan (2011)

Em seu trabalho, Ramzan et al. optaram pela equação de estado de Peng-Robinson com função alfa de Boston-Mathias (PR-BM) para estimar todas as propriedades físicas dos

componentes convencionais, uma vez que este pacote de propriedades se adequa bem para o processo de gaseificação, no qual a temperatura é bastante alta. Quanto aos componentes não convencionais, biomassa e cinzas, foram selecionados os modelos HCOALGEN e DCOALIGT para o cálculo de entalpia e densidade, respectivamente. As características da biomassa foram definidas por meio de análises elementar e imediata. Os autores realizaram uma análise de sensibilidade para investigar diversos parâmetros, como os efeitos da temperatura, teor de umidade, razão vapor/matéria-prima na composição do gás de síntese e a eficiência da gaseificação, tendo o modelo apresentado boa capacidade de predição do desempenho da gaseificação em diversas condições operacionais. Modelo semelhante a esse também foi utilizado por Pei et al. (2013) para estudar o processo de combustão de carvão pulverizado em uma termelétrica.

Lan et al. (2018) desenvolveram um modelo de cogeração no qual o processo de gaseificação está integrado a um sistema de geração de potência (Figura 9). Nesse modelo o processo é dividido em duas etapas: na primeira etapa a biomassa é pré-aquecida a 300 ° C e transferida para o módulo DECOMP (bloco RYield) para cálculo do rendimento elementar. A biomassa é decomposta em seus elementos básicos: O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, S, C, N<sub>2</sub> e cinzas. O produto é então transferido para o reator GASIFY (bloco RGibbs) para ser calculado o resultado da gaseificação. Após saírem do gaseificador, os produtos são separados dos componentes sólidos em um ciclone e enviado para o resfriador (bloco HEAT). Os produtos ainda passam por um separador gás-líquido (bloco SEP), onde é feito a separação entre o gás e o alcatrão. Na segunda etapa, na qual ocorre a produção de energia, o gás de síntese é misturado com ar comprimido e queimado na câmara de combustão. Por fim, os gases da combustão alimentam a turbina a gás para gerar o trabalho usado na geração de eletricidade.

Nesse modelo de cogeração o método Redlich-Kwong-Soave com função alfa de Boston-Mathias (RKS-BM) foi utilizado para estimar as propriedades físicas dos componentes convencionais. De acordo com os autores, esse método é recomendado não só para aplicações de processamento de hidrocarbonetos, mas também para processamento de biomassa, conseguindo bons resultados mesmo quando utilizado em uma ampla faixa de temperatura e pressão. Os resultados apresentados pelo modelo para o processo de gaseificação foram consistentes com os dados experimentais utilizados para validar tal processo.



Figura 9 – Modelo com processo de gaseificação integrado a um sistema de geração de energia

Quando o objetivo é avaliar a capacidade de geração de potência a partir do calor fornecido por um reator, Adams II (2018) propõe um modelo simples baseado no ciclo Rankine para Aspen Plus<sup>®</sup> (Figura 10). Nesse modelo, a água de alimentação da caldeira, logo abaixo do ponto de ebulição a 95 °C e 1 bar, é bombeada para pressão a 20,5 bar. A água então à alta pressão entra em um trocador de calor (bloco HEATER), onde é transformada em vapor de alta pressão a 360 °C usando o calor da corrente que sai do reator. O fluido que sai do reator é assim resfriado até 150 °C. O vapor de alta pressão é então enviado através de uma série de duas turbinas (bloco COMPR) que produzem eletricidade em cada uma. O vapor sai da segunda turbina novamente em baixa pressão (1 bar) e a uma temperatura logo acima de seu ponto de ebulição, ainda na forma de vapor. Em seguida, torres de resfriamento (bloco HEATER) são usadas para condensar o vapor a 95 °C e fornecer um pequeno subresfriamento adicional. Com esse modelo, pode-se usar a ferramenta análise de sensibilidade do Aspen Plus<sup>®</sup> para ajustar o fluxo de água conforme o calor fornecido pelo reator.

Fonte: Adaptado de Lan et al. (2018)



Figura 10 – Diagrama do processo para gerar eletricidade usando o calor de um reator

Fonte: Adaptado de Adams II (2018)

#### **4 METODOLOGIA**

## 4.1 Material

A biomassa utilizada no presente trabalho corresponde ao resíduo do processo de extração de componentes ativos de microalgas. Ela foi obtida por meio do Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental – NCCA da UFMA. A espécie de microalga, denominada como *Chlorella sp.*, teve o seu cultivo investigado por De Lima et al. (2018) para fins de produção de biocombustíveis.

A caracterização da biomassa foi realizada no Laboratório de Processos Químicos da Universidade Federal do Maranhão. Os equipamentos utilizados são apresentados a seguir:

- Estufa de secagem LimaTec;
- Analisador de umidade por infravermelho BEL, modelo M5-Thermo;
- Forno mufla QUIMIS, modelo Q318M;
- Balança Analítica Even;

## 4.2 Caracterização da biomassa

Existe uma grande variedade de informações disponíveis na literatura sobre as propriedades da biomassa de microalgas, porém, devido à grande variedade das espécies existentes e as grandes diferenças que elas apresentam entre si, um estudo específico do tipo de biomassa em estudo é necessário, de forma que se possa ter uma representação mais fidedigna possível do processo.

Para a realização da simulação do processo termoquímico de combustão, precisa-se basicamente de dois tipos de informações: análise imediata e análise elementar.

## 4.2.1 Análise imediata

A análise imediata tem por objetivo quantificar os teores de umidade, voláteis (condensáveis e não condensáveis), cinzas totais e carbono fixo da biomassa. Para essa etapa foi utilizada a metodologia convencional utilizando o forno mufla e o analisador de umidade.

#### 4.2.1.1 Umidade

O teor de umidade (%) foi calculado com um analisador de umidade por infravermelho M5-Thermo da marca BEL. O analisador foi pré-aquecido a 105 °C e estabilizado por 30 minutos antes de realizar a primeira análise. Foram colocadas 1,6 g do material úmido no prato de alumínio, já tarado pelo analisador, e foi determinada a porcentagem de umidade.

## 4.2.1.2 Voláteis

Esta análise quantifica a fração de massa da biomassa que volatiliza durante o aquecimento de uma amostra. A porcentagem de voláteis foi calculada seguindo a norma ASTM D3175 (2011). Pesou-se aproximadamente 3 g da biomassa (Ma) em cadinho de porcelana previamente calcinado, tarado e pesado (Mb). O cadinho com o material foi colocado em uma mufla a 950 °C durante 7 minutos, retirado e levado a um dessecador para diminuir a temperatura até a temperatura ambiente para posterior pesagem (Mc). Todas as pesagens foram realizadas em balança analítica com precisão de 0,0001 g. O processo foi realizado em triplicata.

A porcentagem de voláteis foi calculada de acordo com a equação (1):

% Voláteis = 
$$\left(\frac{M_a + M_b - M_c}{M_a}, 100\right) - \%$$
 Umidade (1)

## 4.2.1.3 Cinzas Totais

As cinzas são resultantes da combustão dos componentes orgânicos e oxidação dos inorgânicos no forno mufla. O cálculo da porcentagem de cinzas totais foi baseado na norma ASTM D3174 (2011). Pesou-se, aproximadamente, 3 g da biomassa (Ma) em cadinho de porcelana, previamente calcinado, tarado e pesado (Mb). O cadinho, com a biomassa dentro, foi calcinado a 800 °C por 2 h. O Cadinho foi resfriado, em dessecador a vácuo e, por último pesado (Mc). O procedimento foi realizado em triplicata.

O cálculo de porcentagem de cinzas totais foi realizado segundo a equação (2):

$$\% Cinzas totais = \frac{M_c - M_b}{M_a}.100$$
(2)

#### 4.2.1.4 Carbono fixo

Conforme a norma ASTM D3172 (2011), após as análises de umidade, voláteis e cinzas totais, o valor da porcentagem de carbono fixo é obtido por diferença, como apresentado na equação (3):

% Carbono fixo = 
$$100 - \%$$
 Umidade  $-\%$  Voláteis  $-\%$  Cinzas totais (3)

## 4.2.2 Análise elementar

Na literatura há diversos trabalhos reportando a análise elementar da biomassa de várias espécies de microalgas, entretanto os valores variam bastante até mesmo entre trabalhos utilizando a mesma espécie. O recomendável para esse tipo de análise é realizar a caracterização da biomassa específica do trabalho, o que requer equipamentos de alto custo. Uma abordagem alternativa que pode ser feita é usar correlações encontradas na literatura, que usam os dados obtidos na análise imediata para estimar a composição elementar da biomassa. Esta última foi a metodologia adotada neste trabalho.

As correlações utilizadas no trabalho foram as desenvolvidas por Shen et al (2010), que podem ser utilizadas para biomassas com alto teor de cinzas. As correlações são apresentadas nas equações (4), (5) e (6).

$$C(\%) = 0.635(\% \, Carbono \, fixo) + 0.460(\% \, Voláteis) - 0.095(\% \, Cinzas)$$
(4)

$$H(\%) = 0,059(\% \ Carbono \ fixo) + 0,060(\% \ Voláteis) + 0,010(\% \ Cinzas)$$
(5)

$$O(\%) = 0,340(\% \ Carbono \ fixo) + 0,469(\% \ Voláteis) - 0,023(\% \ Cinzas)$$
(6)

Supôs-se que a biomassa seria composta apenas de Carbono, Hidrogênio, Oxigênio e Nitrogênio. Este último foi calculado por diferença após ter sido reduzido a porcentagem de cinzas.

#### 4.3 Simulação

O trabalho foi auxiliado pelo uso do software de simulação Aspen Plus®, utilizado

via acesso remoto em parceria com o Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado – LOPCA da faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

Para realizar a simulação foi necessário dividir o processo em duas etapas: a primeira corresponde ao processo de secagem e combustão da biomassa, no qual são feitas algumas análises para se verificar quais são as melhores condições de operação. Enquanto a segunda etapa diz respeito à construção do sistema de geração de eletricidade a partir da energia fornecida pela combustão. Na Figura 11 é apresentado o esquema do modelo utilizado para realizar a simulação do processo.

Figura 11 - Fluxograma das etapas de combustão (parte superior) e cogeração (parte inferior)



Fonte: Próprio autor (2020)

O simulador requer a especificação de todos os componentes que vão ser utilizados na simulação, portanto, os elementos constituintes da biomassa, assim como os produtos que serão formados na combustão, precisam ser definidos. Zhao et al (2016) descreve as reações envolvidas na combustão completa da biomassa de microalgas. As principais reações são

apresentadas nas expressões (7), (8) e (9).

$$C_x H_Y + \left(x + \frac{y}{4}\right) O_2 \to x C O_2 + \frac{y}{2} H_2 O \tag{7}$$

$$N_{fixo} + O_2 \to NO_x \tag{8}$$

$$N_{vol\acute{a}til} + O_2 \to NO_x \tag{9}$$

Na definição dos componentes utilizados na simulação, além dos descritos nas equações (7), (8) e (9), considerou-se a possibilidade de formação de CO e CH<sub>4</sub>, que ocorre quando a combustão é incompleta. Também se desprezou a formação de SO<sub>x</sub>, uma vez que não é possível obter a porcentagem de enxofre da biomassa com as correlações de Shen et al. (2009). A Tabela 2 apresenta a lista com todos os componentes definidos na simulação.

Componente	Тіро	Fórmula
Biomassa	Não-convencional	-
Cinzas	Não-convencional	-
Água	Convencional	H <sub>2</sub> O
Nitrogênio	Convencional	N <sub>2</sub>
Oxigênio	Convencional	02
Carbono	Sólido	C
Hidrogênio	Convencional	H <sub>2</sub>
Dióxido de Carbono	Convencional	CO <sub>2</sub>
Monóxido de Carbono	Convencional	СО
Óxidos de nitrogênio	Convencional	NO
	Convencional	NO <sub>2</sub>
Metano	Convencional	CH <sub>4</sub>

Tabela 2 – Lista de componentes utilizados na simulação

Fonte: Próprio autor (2020)

Para o processo de combustão da biomassa, três tipos de componentes são necessários: convencionais, substâncias puras que participam do equilíbrio químico e podem apresentar-se em estado líquido, vapor ou supercríticos; não-convencionais, sólidos heterogêneos que não participam do equilíbrio químico ou de fase e as únicas propriedades

físicas que são calculadas são entalpia e densidade; e sólidos, componentes no estado sólido que podem participar do equilíbrio químico.

Neste modelo, definiu-se a biomassa e as cinzas como não-convencionais, enquanto todos os outros componentes foram definidos como convencionais. A exceção foi o carbono, tipificado como sólido. Essa definição permite que o carbono que não reagir na combustão seja separado como sólido.

Na simulação foi utilizado o modelo termodinâmico RKS-BM para estimar as propriedades de todos os componentes convencionais. Esse modelo é recomendado por Aspentech (2013b) para processos que envolve geração de eletricidade a partir de energia primária, apresentando boa acurácia para uma ampla faixa de temperaturas e pressão. Para os componentes não convencionais, utilizou-se os modelos HCOALGEN e DCOALIGT para estimar os valores de entalpia e densidade.

#### 4.3.1 Simulação da combustão da biomassa

Embora o Aspen Plus<sup>®</sup> seja um software que permite ao usuário construir um modelo do processo e depois simular o modelo sem cálculos extensos, ele ainda não possui um modelo próprio para a simulação de um forno de combustão. Assim, o processo de combustão, que em um modelo real ocorreria em um único equipamento, no simulador é definido como uma série de blocos representando cada fase da combustão.

A primeira fase da combustão, na qual a biomassa perde umidade, ocorre por volta de 105 °C, e ainda não há a formação de chamas. Na simulação, um fluxo de 1000 kg/h de biomassa úmida a 25 °C e 1 atm e uma corrente de ar quente a 130 °C alimentam o módulo de secagem. Dois produtos são formados: uma corrente com biomassa seca e outra com vapor d'água e ar. Assumiu-se que a biomassa foi completamente seca, portanto a umidade após a secagem foi definida como 0.0 %.

Os módulos do simulador utilizados para construir essa etapa são mostrados na Figura 12. Foi utilizado um bloco RSTOIC, no qual ocorre a secagem e um bloco FLASH2, que é utilizado para fazer a separação entre a biomassa seca e o vapor d'água formado nessa etapa. Um bloco CALCULATOR é utilizado para controlar a operação de secagem, que é tratada como se fosse uma reação. Para configurar o bloco RSTOIC, é necessário especificar a conversão e a estequiometria da reação.



Figura 12 – Blocos utilizados na construção da operação de secagem

Fonte: Próprio autor (2020)

O simulador sempre assume que todo componente não-convencional possui peso molecular igual a 1g/mol. Como a massa perdida pela biomassa no processo de secagem corresponde exatamente a massa de vapor formado, o coeficiente estequiométrico da reação pode ser expresso por  $1/MM_{H2O}$ , no qual  $MM_{H2O}$  corresponde a massa molar da água. Assim a estequiometria da reação de secagem pode ser definida como na equação (10):

BIOMASSA (s) 
$$\rightarrow 0.0555084 \text{ H}_2\text{O}$$
 (g) (10)

Dessa forma se assegura que a perda de massa da biomassa durante a secagem, seja igual à massa de água formada na reação.

O bloco CALCULATOR é utilizado para calcular a conversão da reação conforme a umidade definida para a biomassa seca. Através do balanço material, consegue-se chegar a seguinte equação para ser inserida no bloco:

$$CONV = \frac{H_2 O_{IN} - H_2 O_{OUT}}{100 - H_2 O_{OUT}}$$
(11)

Onde:

CONV = fração de conversão da biomassa  $H_2O_{IN} =$  Umidade da biomassa antes da secagem  $H_2O_{OUT} =$  Umidade da biomassa depois a secagem A segunda fase é quando ocorre a combustão propriamente dita. O diagrama com a disposição dos blocos é apresentado na Figura 13. Para essa etapa foram utilizados três blocos principais:

RYield – É utilizado para fazer a decomposição da biomassa em seus constituintes elementares. É necessário informar a distribuição de rendimento da reação, que é obtida através das análises imediata e elementar.

RGibbs – É utilizado para realizar a queima dos componentes da biomassa. Esse bloco calcula as condições de equilíbrio químico sem a necessidade de informar as equações da reação. Para o processo de combustão isso é muito importante, uma vez que processo em si possui elevada complexidade e envolve aspectos físico/químicos que dependem principalmente das características de combustível.

SSplit – É onde ocorre a separação entre os gases e as cinzas produzidas na combustão.





Fonte: Próprio autor (2020)

O processo ocorre com a entrada da biomassa seca no reator de decomposição. O bloco CALCULATOR é utilizado para calcular os rendimentos da reação, conforme a composição elementar da biomassa seca, e informá-los ao reator. Os produtos dessa reação são enviados para o reator RGibbs, no qual é adicionado uma corrente de ar e realizada a queima dos componentes. Também é direcionado para o reator RGibbs o calor de decomposição produzido no RYield. Por último os produtos são separados em duas correntes - gases e cinzas - por meio do bloco SSplit.

Nesse processo foi analisado como a composição dos produtos é afetada pela

variação da temperatura do reator de combustão e como esta temperatura varia conforme a alteração da quantidade de ar que alimenta o reator.

#### 4.4.3.2 Cogeração de Energia

O sistema de geração de eletricidade consiste em utilizar os gases da combustão à altas temperaturas para a produção de vapor superaquecido para ser utilizado em um conjunto de turbinas. A temperatura de saída do fluxo de gás no trocador deve ser otimizada para maximizar a produção de vapor superaquecido, entretanto, ao mesmo tempo deve gerar um fluxo de gás com uma temperatura que permita seu uso para fazer a operação de secagem. O esquema do processo é apresentado na Figura 14.





Fonte: Próprio autor (2020)

Nesse processo, a água de alimentação da caldeira, a 95°C e 1 bar (AGUA1), é bombeada e tem sua pressão elevada para 20 bar (AGUA2). O fluxo de água a alta pressão entra em um trocador de calor onde é fervido usando o calor do reator, gerando vapor a alta pressão e temperatura (VAPOR1). Os gases provenientes do reator são resfriados até atingir a temperatura de 160 °C. O vapor superaquecido é então enviado através de uma série de duas turbinas que produzem eletricidade em cada uma. O vapor sai da segunda turbina novamente em baixa pressão (1 bar) e a uma temperatura logo acima de seu ponto de ebulição ainda na forma de vapor (VAPOR3). Em seguida, um condensador é utilizado para condensar o vapor em água a 95 °C (AGUA3).

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### 5.1 Análise imediata

A análise imediata teve por objetivo quantificar os teores de umidade, voláteis, cinzas totais e carbono fixo da biomassa. O teor de umidade foi calculado com o analisador de umidade por infravermelho no qual obteve-se um valor de 6,24% de umidade. As porcentagens de voláteis, cinzas totais e carbono fixo são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise imediata da biomassa de microalga usada neste trabalho (% mássica).

Cinzas	Voláteis	Carbono fixo	Umidade
42,60	47,27	3,89	6,24
Fonte: Próprio autor	(2020)		

Fonte: Próprio autor (2020).

O teor de cinzas é extremamente alto, cerca de 42,60%, especialmente quando comparado com outros tipos de biomassa. Esse é um fator importante que pode afetar negativamente os processos industriais. De acordo com Henne (2018), os principais problemas relacionados as cinzas em sistemas de combustão de biomassa estão associados com a sua aglomeração e deposição sobre equipamentos e com a corrosão das superfícies de transferência de calor. Isso ocorre porque a composição química das cinzas favorece a ocorrência de reações complexas envolvendo K, Cl, P, Si e Ca, formando óxidos, hidróxidos, cloretos e sulfatos, que se condensam em paredes e tubos, causando escórias e incrustações. A fim de evitar tais problemas, as cinzas resultantes da combustão devem permanecer secas e pulverulentas, sendo necessário, portanto, o estudo do comportamento de fusão das cinzas para se determinar as melhores condições do processo.

A Tabela 4 apresenta a análise imediata para algumas biomassas de microalgas encontradas na literatura, e que também apresentam alto teor de cinzas. Como a biomassa utilizada neste trabalho trata-se de um resíduo do processo de extração de componentes para produção de combustíveis, é de se esperar que seu teor de cinzas seja relativamente maior, uma vez que parte do seu conteúdo energético já foi retirado, além de poder conter também outras substâncias utilizadas no processo de extração. Não foi possível ter controle sobre esses parâmetros, dado que a biomassa residual foi uma doação de pesquisadores.

Biomassa	Cinzas	Voláteis	Carbono fixo	Umidade
C. Vulgaris	48,60	37,30	5,0	9,1
Nannochloropsis	21,51	56,12	20,35	2,00
Tetraselmis	32,86	55,00	8,77	3,36

Tabela 4 – Análise imediata de diferentes tipos de microalgas (% mássica).

Fonte: Adaptado de Agrawal e Chakraborty (2013), Liu et al (2019), Azizi et al (2020)

Na Tabela 4, percebe-se que o teor de cinzas varia bastante de uma espécie para outra. Quando se trata de uma mesma espécie, o meio de cultivo é um dos principais fatores responsáveis por alterar a composição da biomassa obtida, sendo essa uma das variáveis utilizadas para controlar a obtenção de biomassa microalgal com as características desejadas.

Neste trabalho, a biomassa residual avaliada foi obtida de microalgas cultivadas em um meio com altos níveis de nitrogênio, fósforo e potássio, no qual as condições nutritivas foram ajustadas pelos pesquisadores para aumentar o acúmulo de lipídios na biomassa.

#### 5.2 Análise elementar

Esta análise fornece as porcentagens em peso dos elementos constituintes da biomassa. Os principais elementos são carbono, oxigênio e hidrogênio, mas as concentrações de nitrogênio, enxofre e cloro também podem ser determinadas. Os valores obtidos para a biomassa utilizando as correlações de Shen e al (2009) são mostrados na Tabela 5.

Carbono Hidrogênio Oxigênio Nitrogênio Cinzas

5,32

45,43

24,01

Tabela 5 – Análise elementar da biomassa de microalga estudada neste trabalho (% mássica).

Fonte: Próprio autor (2020).

3,72

21,51

Esses dados foram comparados com outros valores encontrados na literatura para biomassas de microalgas que também apresentam alto teor de cinzas (Tabela 6). Embora as composições variem bastante, percebe-se que os valores calculados com as correlações ficaram dentro da faixa apresentada para cada elemento.

Biomassa	С	н	0	Ν	Cinzas
C. Vulgaris	14,90	2,09	27,84	1,70	53,47
Tetraselmis	28,74	4,4616	27,96	4,84	34,00
Isochrysis galbana	36,69	5,49	27,94	5,77	24,11
Nannochloropsis	34,69	5,07	32,23	6,05	21,95

Tabela 6 – Análise elementar de diferentes tipos de microalgas (% mássica, base seca).

Fonte: Adaptado de Agrawal e Chakraborty (2013), Azizi et al. (2020)

#### 5.3 Simulação da Combustão

Na primeira parte da simulação foi necessário determinar a quantidade de ar quente, a 130°C, para realizar a secagem da biomassa. Para isso teve-se que escolher entre os diversos métodos presentes no simulador para o cálculo da capacidade térmica de sólidos. De acordo com Patrocínio (2017), quando comparado com o método elaborado por Dupont para estimar a capacidade térmica da biomassa, a interpolação cúbica foi o que apresentou os melhores resultados. Esse foi o método adotado na simulação e os dados obtidos nessa etapa são mostrados na Tabela 7. A biomassa teve sua temperatura elevada de 25°C para 105°C e foi necessária uma corrente de 9621,29 Kg/h de ar quente para reduzir a umidade de 6,24% para 0,00%.

Tabela 7 – Dados obtido	s na etapa d	e secagem
-------------------------	--------------	-----------

	Entradas		Saídas	
-	BIOMASSA	AR1	<b>BIO-SECA</b>	ESCAPE
Temperatura (°C)	25	130	105	105
Pressão (atm)	1	1	1	1
Fluxo mássico (Kg/h)	1000,00	9621,29	937,60	9683,69

Fonte: Próprio autor (2021)

Após a etapa de secagem, foi realizada a decomposição da biomassa em seus constituintes elementares. Como a umidade foi reduzida a zero, as frações mássicas obtidas correspondem exatamente a composição mássica elementar da biomassa em base seca; a quantidade de cinzas representa quase metade do que é gerado (45,43%). O calor necessário para realizar a decomposição da biomassa é de 789,85 kJ/s. Essa energia é fornecida pela

própria queima dos componentes gerados nessa etapa; o fluxo mássico de cada um é apresentado na Tabela 8.

Para simular a queima dos constituintes foi utilizado um bloco RGibbs. De acordo com Adams II (2018), o que esse bloco faz é resolver um problema de otimização que tenta encontrar a mistura exata de saída do reator que tem a menor energia livre de Gibbs possível. Ele não necessita de nenhuma informação de rendimento ou da equação de reação, o que é realmente essencial na etapa de combustão porque, na prática, as equações de reação são muito complexas e até mesmo desconhecidas. Isso é feito por meio de um algoritmo que estabelece uma determinada composição para o produto e calcula sua energia livre de Gibbs, repetindo isso várias vezes até decidir que encontrou a mistura de saída com a energia livre de Gibbs mais baixa possível.

Componentes	Fluxo mássico (Kg/h)	Fração mássica
N <sub>2</sub>	49,97	0,0533
O <sub>2</sub>	225,12	0,2401
H <sub>2</sub>	34,88	0,0372
С	201,68	0,2151
Cinzas	425,95	0,4543
Total	937,60	

Tabela 8 – Resultados da etapa de decomposição da biomassa

Fonte: Próprio autor (2021)

Para realizar a combustão é necessária uma quantidade de ar estequiométrica, chamada ar teórico. Entretanto, para assegurar a combustão completa é necessário um excesso de ar de modo a manter um teor suficiente de oxigênio para superar as deficiências de mistura do processo. Com base nos resultados da Tabela 8, verificou-se que o fluxo de ar estequiométrico para realizar a combustão completa da biomassa é de 2528,84 kg/h. Na prática, utiliza-se um excesso de ar de forma a controlar a temperatura da combustão e diminuir o nível de emissão de poluentes. De acordo com Ceron (2010), os valores usuais de excesso de ar podem variar de 5 a 60%, dependendo do tipo de biomassa e da tecnologia de queima. Neste trabalho foram feitas algumas análises para definir a quantidade de ar em excesso que otimiza o processo.

Por meio da ferramenta de análise de sensibilidade, foi possível verificar as

melhores condições de operação do sistema. Na Figura 15 é mostrada a temperatura e o fluxo mássico de oxigênio presente nos produtos em função do coeficiente de ar em excesso.

Figura 15 – Fluxo mássico de oxigênio e temperatura de combustão em função do coeficiente de ar em excesso.



Fonte: Próprio autor (2021)

Nota-se que o aumento da quantidade de ar implica no aumento da temperatura que atinge um pico por volta de 1780°C. A partir desse momento, o oxigênio da corrente de ar não é mais consumido no processo e passa a absorver o calor da reação, diminuindo a temperatura.

Na Figura 16 é apresentada a formação dos óxidos de nitrogênio em função da temperatura e do coeficiente de ar em excesso. Conforme Filho (2017) esses componentes são formados principalmente quando as temperaturas são superiores a aproximadamente 1370 °C. É possível perceber no gráfico que quando o processo opera acima dessa temperatura, a quantidade de NOx tem crescimento acentuado conforme o aumento da alimentação de ar.



Figura 16 – Emissões de NOx em função do coeficiente de ar em excesso.

Fonte: Próprio autor (2021)

Na Figura 17 tem-se o fluxo mássico dos óxidos de carbono em função do coeficiente de ar em excesso.

Figura 17 – Emissões de COx em função do coeficiente de ar em excesso



Fonte: Próprio autor (2021)

Enquanto o coeficiente está abaixo de 1,0, não há oxigênio suficiente para realizar a combustão completa do carbono, o que ocasiona a produção de quantidades significativas de CO. Embora ambos os óxidos sejam gases poluentes, o monóxido de carbono é muito mais perigoso. De acordo com o Centro de Controle e Prevenção de Doenças dos Estados Unidos (2021), estima-se que mais de 50.000 pessoas nos EUA são hospitalizadas por sintomas de envenenamento por monóxido de carbono, enquanto mais de 430 pessoas morrem anualmente por causa do gás. Na simulação as emissões de CO são reduzidas para valores próximo de zero quando os valores do coeficiente de ar em excesso são maiores do que 1,2.

Considerando-se o perfil das emissões de poluentes e da temperatura, ajustou-se as condições de operação do sistema. O coeficiente de ar em excesso foi configurado para 1,7, o que corresponde a um fluxo mássico de aproximadamente 4350 kg/h e a combustão ocorrendo a 1301,54 °C. Esse faixa de operação reduz as emissões de CO e NOx, e maximiza a quantidade de vapor gerado no trocador de calor. A Tabela 9 apresenta o fluxo e a composição dos produtos formados nessas condições de operação do sistema. Verificou-se que as frações mássicas de NO<sub>2</sub>, NO e CO são inferiores a 0,00001%, e as frações dos gases hidrogênio e metano são praticamente zero.

Componentes	Fluxo mássico (Kg/h)	Fração mássica
$CO_2$	738,94	0,13975
$H_2O$	311,69	0,05895
$N_2$	3384,22	0,64003
$O_2$	421,27	0,07967
СО	-	-
$H_2$	-	-
$CH_4$	-	-
Cinzas	425,95	0,08056
$NO_2$	-	-
NO	5,48	0,00104
Total	5287,6	

Tabela 9 - Fluxo e fração mássica dos produtos gerados na combustão.

Fonte: Próprio autor (2021)

Os gases gerados na combustão proporcionaram um fluxo de calor de 1899,44 kJ/s quando sua temperatura foi reduzida para 160°C. Esse calor foi usado para gerar vapor superaquecido. Inicialmente, o fluxo de água no trocador de calor foi ajustado de forma a obter vapor superaquecido nas condições padrão estabelecidas na Tabela 10. Entretanto, ele foi reduzido para 2321,80 kg/h de forma a aumentar a temperatura do vapor para 390°C e evitar a formação de líquido nas turbinas.

Pressão de entrada (bar)	Temperatura de entrada (°C)
20	320 - 350
42	400 - 440
61	440 - 480
87	480 - 510

Tabela 10 - Condições padrão de operação de vapor em turbinas

Fonte: Adaptado de Tanuma (2016)

Foi utilizada a análise de sensibilidade para ajustar a pressão de descarga da turbina 1 de forma a maximizar a potência do sistema. Como os valores de potência são negativos, a melhor escolha para a pressão corresponde ao ponto no qual a potência apresenta o menor valor. A Figura 18 apresenta a potência em função da pressão de descarga da turbina.

Figura 18 – Potência total em função da pressão de descarga da turbina 1



Conforme os dados da Figura 18, estabeleceu-se uma pressão de aproximadamente 5,2 bar, que equivale a 307,44 kW de potência. Isso corresponde a 307,44 kWh gerados por tonelada de biomassa residual consumida. Para fins de comparação, Patrocínio (2017), usando diferentes tipos de biomassa na simulação de um sistema de cogeração, obteve o valor aproximado de 384,61 kWh por tonelada de biomassa. Já um sistema de cogeração utilizando o bagaço da cana, conforme Alves (2006), é capaz de gerar aproximadamente 153,85 kWh por tonelada de bagaço.

Embora a potência obtida indique uma grande capacidade para geração de eletricidade, na prática esse potencial pode sofrer uma redução significativa devido às limitações impostas pelas condições de operação e implementação do sistema real. Mesmo assim, o modelo proposto mostrou-se adequado na estimação da capacidade de geração de eletricidade da biomassa, não apresentando discrepâncias quando comparado com valores apresentados na literatura.

## 6 CONCLUSÃO

Com a caracterização da biomassa verificou-se a presença de um alto teor de cinzas, cerca de 42,60%, o que diminuiu a capacidade do processo de combustão, mas a relativa baixa umidade da biomassa fez com que ela necessitasse de pouca energia no processo de secagem. O alto teor de cinzas pode ser atribuído ao fato de ser uma biomassa residual da qual já foi extraída parte do conteúdo energético.

Na análise elementar, os valores da composição da biomassa foram estimados usando-se correlações matemáticas e apresentaram-se dentro da faixa de referência de outras biomassas com alto teor de cinzas encontradas na literatura. Com base na análise elementar, o fluxo de ar estequiométrico necessário para realizar a combustão completa da biomassa foi de 2528,84 kg/h. O aumento da quantidade de ar além da quantidade estequiométrica implicou no aumento da temperatura de combustão, atingindo um pico por volta de 1780°C. Porém, a essa temperatura a formação de NOx é mais significativa.

Por meio da ferramenta análise de sensibilidade, foi possível verificar as melhores condições de operação do sistema, diminuindo as emissões de gases poluentes e melhorando a eficiência do processo de cogeração. Para um fluxo mássico de biomassa de 1000 kg/h a alimentação de ar foi ajustada para 4350 kg/h, de forma que o processo de combustão ocorresse a 1301,54 °C. Nessas condições o sistema foi capaz de gerar 307, 44 kW de potência, o que equivale a 3,25 kg de biomassa consumida por kWh produzido.

Portanto, por meio do modelo elaborado, conseguiu-se avaliar o potencial da biomassa de gerar eletricidade a partir da combustão. Entretanto, a viabilidade de integração desse processo dependerá essencialmente da composição das cinzas da biomassa, pois são elas que impõem os maiores problemas operacionais em sistemas de conversão termoquímica. Assim, estudos de caracterização das cinzas serão necessários para se construir um modelo mais completo.

# SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar a granulometria da biomassa e as características das cinzas obtidas na combustão, de modo que se possa usar modelos mais complexos no simulador que necessitam dessas propriedades.

Obter os valores da composição elementar por meio de uma análise específica da biomassa, em vez de se utilizar equações para estimá-los.

Avaliar o uso de outros processos termoquímicos associados a diferentes ciclos de geração de calor e eletricidade.

# REFERÊNCIAS

ADAMS II, T. A. Learn Aspen Plus in 24 Hours. 1. ed. Toronto: McGraw-Hill Education, 2018.

AGRAWAL, A.; CHAKRABORTY, S. A kinetic study of pyrolysis and combustion of microalgae *Chlorella vulgaris* using thermo-gravimetric analysis. **Bioresource technology**, v. 128, p. 72-80, 2013.

ALMEIDA, S. G. C. Valorização de biomassa residual da cana-de-açúcar através de processos termoquímicos. 2020. 108 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2020.

ALVES, J. M. Paradigma tecnico e co-geração de energia com bagaço de cana de açúcar em Goiás. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6., 2006, Campinas. **Anais eletrônicos**. Disponível em: <a href="http://www.proceedings.scielo.br/pdf/agrener/n6v2/091">http://www.proceedings.scielo.br/pdf/agrener/n6v2/091</a>. Acesso em: 24 julho 2021.

ANDRADE, R. Gaseificação de biomassa: uma análise teórica e experimental. 2007. 205 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI. 2007.

ASPENTECH. Getting started modeling process with solids. V7.3.2, Aspen Technology, 2013a.

ASPENTECH. Aspen Physical Property System – Physical Property Models. V7.3.2, Aspen Technology, 2013b.

AZIZI, K. et al. On the pyrolysis of different microalgae species in a conical spouted bed reactor: Bio-fuel yields and characterization. **Bioresource Technology**, v. 311, p. 123561, 2020.

BAHADAR, A.; KHAN, M. B. Progress in energy from microalgae: a review. **Renewable** and Sustainable Energy Reviews, v. 27, p. 128-148, 2013.

BARJA, G. J. A. A cogeração e sua inserção ao sistema elétrico. 2006. 171 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) - Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

BENEDETTI, M. et al. Biomass from microalgae: the potential of domestication towards sustainable biofactories. **Microbial cell factories**, v. 17, n. 1, p. 1-18, 2018.

BORGES, A. C. P. et al. Energias renováveis: uma contextualização da biomassa como fonte de energia. **REDE-Revista Eletrônica do Prodema**, v. 10, n. 2, 2017.

BRASIL, B. S. A. F.; SILVA, F. C. P.; SIQUEIRA, F. G. Microalgae biorefineries: The Brazilian scenario in perspective. **New biotechnology**, v. 39, p. 90-98, 2017.

BROWN, R. C. Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power, John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

BUDZIANOWSKI, W. M.; POSTAWA, K.. Total chain integration of sustainable biorefinery systems. **Applied Energy**, v. 184, p. 1432-1446, 2016.

CARVALHO, M. S.; PONTES, L. A. M.. Soluções de cogeração para uma planta industrial utilizando o ciclo Brayton. **Revista Eletrônica de Energia**, v. 4, n. 1, 2014.

CERON, L. P. Controle do excesso de ar em processos de combustão. **Revista Meio** Filtrante, v. 44, p. 40-46, 2010.

CHIA, S. R. et al. Analysis of economic and environmental aspects of microalgae biorefinery for biofuels production: a review. **Biotechnology journal**, v. 13, n. 6, p. 1700618, 2018.

CLARK, J. H.; DESWARTE, F. E. The biorefinery concept - an integrated approach. **Introduction to chemicals from biomass**, v. 1, p. 1-20, 2008.

COELHO, S. T. Mecanismos para implementação da cogeração de eletricidade a partir de biomassa: Um modelo para Estado de São Paulo. 1999. Tese (Doutorado em Energia). Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

DE LIMA, J. F. et al. Enhancement of Lipid Accumulation in *Chlorella Sp*. Farming Culture Held in Open Photobioreactors. **The International Journal of Engineering and Science,** v. 7, p. 88-99, 2018.

FAN, L. et al. Algal biorefinery to value-added products by using combined processes based on thermochemical conversion: A review. **Algal Research**, v. 47, p. 101819, 2020.

FILHO, R. V. Emissão de óxidos de nitrogênio (NO<sub>X</sub>) na combustão industrial. **Revista IPT: Tecnologia e Inovação**, v. 1, n. 3, 2017.

FORZZA, R. C. et al. New Brazilian floristic list highlights conservation challenges. **BioScience**, v. 62, n. 1, p. 39-45, 2012.

GUIMARÃES, M. G. et al. Mapeamento Prospectivo dos Processos Termoquímicos que Utilizam Biomassa. **Cadernos de Prospecção**, v. 13, n. 5, p. 1412, 2020.

HANTOKO, D. et al. Aspen Plus modeling approach in solid waste gasification. Current developments in biotechnology and bioengineering. Elsevier, p. 259-281, 2019.

HENNE, R. A. **Caracterização da formação e da composição das cinzas e dos problemas associados à combustão da biomassa florestal em caldeira**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Centro de Ciências Agro veterinárias (CAV), Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Lages, 2018.

KAMM, B.; KAMM, M. Biorefinery-systems. Chemical and biochemical engineering quarterly, v. 18, n. 1, p. 1-7, 2004.

KOUTINAS, A. A. et al. Valorization of industrial waste and by-product streams via fermentation for the production of chemicals and biopolymers. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 8, p. 2587-2627, 2014.

LAN, W. 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.

LIU, H. et al. Hydrothermal carbonization of natural microalgae containing a high ash content. **Fuel**, v. 249, p. 441-448, 2019.

MATHIMANI, T. et al. Review on cultivation and thermochemical conversion of microalgae to fuels and chemicals: process evaluation and knowledge gaps. **Journal of cleaner production**, v. 208, p. 1053-1064, 2019.

MONÉ, C. D.; CHAU, D. S.; PHELAN, P. E. Economic feasibility of combined heat and power and absorption refrigeration with commercially available gas turbines. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 13, p. 1559-1573, 2001.

PATROCÍNIO, F. J. G. Simulação em Aspen Plus® de processos de valorização de biomassa. 2017. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Técnico de Lisboa, 2017.

PEI, X. et al. Process simulation of oxy-fuel combustion for a 300 MW pulverized coal-fired power plant using Aspen Plus. **Energy conversion and Management**, v. 76, p. 581-587, 2013.

PIRES, J. C. M. COP21: the algae opportunity? **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 867-877, 2017.

RAMZAN, N. et al. 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.

RAVINDRAN, B. et al. Microalgae potential and multiple roles - current progress and future prospects - an overview. **Sustainability**, v. 8, n. 12, p. 1215, 2016.

REIS, A.; GOUVEIA, L. Biorrefinarias de microalgas. **Boletim de Biotecnologia**, v. 3, p. 28-29, 2013.

RIZWAN, M. et al. Exploring the potential of microalgae for new biotechnology applications and beyond: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 92, p. 394-404, 2018.

SHEN, J. et al. The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 5, p. 983-987, 2010.

SILVA, D. A. L. et al. Life cycle assessment of the sugarcane bagasse electricity generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 532-547, 2014.

SUBHADRA, B. G. Sustainability of algal biofuel production using integrated renewable energy park (IREP) and algal biorefinery approach. **Energy Policy**, v. 38, n. 10, p. 5892-5901, 2010.

SUPARMANIAM, U. et al. Insights into the microalgae cultivation technology and harvesting process for biofuel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 115, p. 109361, 2019.

ZANICHELLI, A. S. Estimativa do potencial de acréscimo da oferta de energia no setor sucroalcooleiro paulista a partir de cogeração e gaseificação do bagaço de cana-deaçúcar com utilização de ciclo combinado. 2015. 98 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista - Unesp, Guaratinguetá, 2015.

ZHAO, B. et al. SO<sub>2</sub>/NOx emissions and ash formation from algae biomass combustion: Process characteristics and mechanisms. **Energy**, v. 113, p. 821-830, 2016.