



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente



THAÍS SERRA MARTINS

**PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS MARANHENSES:
SIMULAÇÃO USANDO ASPEN PLUS®**

São Luís

2021

THAÍS SERRA MARTINS

**PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS MARANHENSES:
SIMULAÇÃO USANDO ASPEN PLUS®**

Trabalho de Conclusão de Mestrado
apresentado ao Programa de Pós-Graduação em
Energia e Ambiente da Universidade Federal do
Maranhão, como parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre em Energia e
Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Jaiver Efren Jaimes Figueroa

São Luís

2021

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Serra Martins, Thaís.

PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS
MARANHENSES: SIMULAÇÃO USANDO ASPEN PLUS / Thaís Serra
Martins. - 2021.

60 f.

Orientador(a): Jaiver Efren Jaimes Figueroa.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Energia e Ambiente/ccet, Universidade Federal do Maranhão,
São Luís, 2021.

1. Açaí. 2. Babaçu. 3. Pirólise. 4.
Simulação. 5. Aspen Plus. I. Efren Jaimes Figueroa,
Jaiver. II. Título.

THAÍS SERRA MARTINS

**PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE RESÍDUOS
AGRÍCOLAS MARANHENSES: SIMULAÇÃO
USANDO ASPEN PLUS®**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Energia e
Ambiente da Universidade Federal do
Maranhão como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de
Mestre em Energia e Ambiente.

Aprovada em: / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jaiver Efren Jaimes Figueroa
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Prof. Dr. Paulo Henrique da Silva Leite Coelho
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Prof^ª. Dra. Yurany Camacho Ardila
UPTC - COLÔMBIA

Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais Marinilde e Luíz
(*in memoriam*), a minha irmã Laís e ao meu noivo Jamilson.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo agradeço a Deus pelo dom da vida, pelo seu infinito amor, por sempre estar comigo, por renovar minha esperança e me fazer acreditar que tudo dará certo.

A minha mãe Marinilde, por ser um exemplo de força e coragem, por seu cuidado, por acreditar em mim, por sempre encorajar meus sonhos e não medir esforços para ver a felicidade de suas filhas. Mãe, você é meu tudo!

A memória do meu pai Luiz, que me fez acreditar que não existe sonho impossível quando se tem força de vontade, por ter cuidado tão bem da nossa família, por ter tido a honra de desfrutar de todo o seu amor e assistência apesar de ter sido por um período tão curto. Pai, te amo para todo sempre!

A minha irmã Laís, que sempre cumpriu com tamanha maestria seu papel de irmã mais velha, pelo seu carinho, pelo seu apoio, conselhos e puxões de orelha de vez em quando, por acreditar no meu potencial e nos meus sonhos. Manalisa, eu te amo muito!

Ao meu noivo Jamilson por todo seu amor e cuidado, pelo seu ombro amigo, por sempre abraçar meus sonhos e me encorajar a seguir em frente, por ser um parceiro, um amigo e que eu posso contar a qualquer momento. Te amo, amr!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Jaiver Efren Jaimes Figueroa, por toda a sua orientação, auxílio e disponibilidade.

Aos Professores, Yurany Camacho Ardila e Paulo Henrique da Silva Leite Coelho, por aceitarem o convite de participarem da banca examinadora. A vocês, meu muito obrigada!

A UFMA, na qual tenho muito orgulho de ter pertencido como graduanda e mais recentemente como mestranda.

A todo o corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente por todo aprendizado e por fazerem parte desse processo.

Aos meus colegas de mestrado pela companhia de todas as noites e por compartilharem comigo essa jornada desafiadora.

Ao professor Prof. Rubens Maciel Filho, coordenador do Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado, por ceder o uso do simulador.

“ Tudo é difícil antes de ser fácil. ”

Trecho retirado do livro “ O Milagre da Manhã ”

RESUMO

A busca por fontes alternativas que tornem a matriz energética mais diversificada e renovável tem crescido ao longo dos anos, tanto a nível de Brasil como mundial, por isso o interesse pelo aproveitamento da biomassa para fins energéticos tem aumentado. Os produtos obtidos do processamento da biomassa, que podem ter potencial energético, dependem das características dessa matéria-prima e também da tecnologia de processamento, assim existem diversos métodos de conversão que podem ser usados, tais como os bioquímicos, que inclui a digestão anaeróbica e fermentação de álcool, e de conversão termoquímica, em que estão inseridas a combustão, pirólise e gaseificação, entre outros. No Estado do Maranhão, é muito abundante a biomassa proveniente de resíduos agrícolas, em especial a casca do coco babaçu e o caroço do açaí, cujas produções em 2017 foram superiores a 50 e 18 mil toneladas, respectivamente. Os principais usos desses resíduos são extração da amêndoa do babaçu para fabricação do óleo e produção da polpa do açaí. Nesse contexto, este estudo teve como objetivo avaliar os produtos gerados por meio do processamento termoquímico da biomassa, especificamente pela gaseificação, usando coco babaçu e açaí como matérias-primas, visando a produção de potência e subprodutos de alto valor agregado. O estudo foi realizado por meio de uma simulação computacional no *software* Aspen Plus versão 8.8 e as composições químicas de cada biomassa foram adequadas e inseridas ao modelo adotado, *Model for Moving Bed Coal Gasifier*. Inicialmente, foi feito um levantamento bibliográfico das composições elementares das biomassas estudadas para poder verificar se havia potencial energético desses combustíveis. Posteriormente, o processo de gaseificação foi simulado, encontrando rendimentos significativos de gás de síntese, 64,23% e 60,81% para a casca do coco babaçu e caroço do açaí, respectivamente, para ambas as biomassas.

Palavras-chave: Açaí. Babaçu. Pirólise. Simulação, Aspen Plus.

ABSTRACT

The search for alternative sources that make the energy matrix more diversified and renewable has grown over the years, both in Brazil and in the world, which is why the interest in the use of biomass for energy purposes has increased. The products obtained from the processing of biomass, which may have energy potential, depend on the characteristics of this raw material and also on the processing technology. Therefore, there are several conversion methods that can be used, such as biochemical ones, which include anaerobic digestion and alcohol fermentation, and thermochemical conversion, which includes combustion, pyrolysis and gasification, among others. In the State of Maranhão, biomass from agricultural residues is very abundant, especially the babassu coconut husk and the açai kernel, whose production in 2017 was above 50 and 18 thousand tons, respectively. The main uses of these residues are for the extraction of babassu seeds for the production of oil and for the production of açai pulp. In this context, this study aimed to evaluate the products generated by the thermochemical processing of biomass, specifically by gasification, using babassu coconut and açai as raw material, aiming at the production of energy and by-products of high added value. The study was carried out through computer simulation in the Aspen Plus software version 8.8 and the chemical compositions of each biomass were adapted to the model adopted, Model for Moving Coal Gasifier. Initially, a bibliographic survey of the elementary compositions of the studied biomasses was carried out in order to verify if there was any energetic potential of these fuels. Subsequently, the gasification process was simulated, finding significant yields of synthesis gas, 64.23% and 60.81% for the babassu coconut shell and açai kernel, respectively, for both biomasses.

Keywords: Açai. Babassu. Pyrolysis. Simulation. Aspen Plus.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Matriz energética brasileira	6
Figura 2: Matriz elétrica brasileira	6
Figura 3: Corte longitudinal do coco babaçu	9
Figura 4: Quantidade e Valor de Produção Nacional do Babaçu (amêndoa).....	10
Figura 5: Quantidade e Valor de Produção Nacional do Açaí	11
Figura 6: Gaseificadores de leito fixo	16
Figura 7: Gaseificadores de leito fluidizado	17
Figura 8: Fluxograma da gaseificação da biomassa.....	25
Figura 9: Balanço de massa da gaseificação da biomassa	34
Figura 10: Composição mássica obtida da gaseificação da casca do coco babaçu.....	40
Figura 11: Composição mássica obtida da gaseificação do caroço do açaí	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de biomassa e seus potenciais energéticos	7
Tabela 2: Componentes utilizados nas simulações de gaseificação	21
Tabela 3: Dados da análise imediata e análise elementar da biomassas estudadas ^a	24
Tabela 4: Análises imediata e elementar do carvão	24
Tabela 5: Descrição do fluxograma do processo de pirólise	26
Tabela 6: Rendimento da pirólise de biomassa	28
Tabela 7: Rendimentos utilizados no bloco PYROLYS da simulação	29
Tabela 8: Reações e taxas de reações do modelo	30
Tabela 9: Comparação das análises elementares do babaçu e do açaí	32
Tabela 10: Valores de HHV para diferentes biomassas	34
Tabela 11: Coeficientes molares da Equação (6)	36
Tabela 12: Composição da corrente de produto	37
Tabela 13: Tabela resumo dos valores encontrados na literatura	38
Tabela 14: Resultados das temperaturas após o processamento das biomassas	39

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 JUSTIFICATIVA	3
3 OBJETIVOS	4
3.1 Objetivo Geral	4
3.2 Objetivos Específicos	4
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4.1 Biomassa: resíduos agrícolas maranhenses	5
4.1.1 BABAÇU	8
4.1.2 AÇAÍ	10
4.2 Processos termoquímicos	12
4.2.1 PIRÓLISE	13
4.2.2 GASEIFICAÇÃO	14
4.3 Reatores empregados nos processos de pirólise e gaseificação	15
4.4 Agente de gaseificação	17
4.5 Simulação de processos	18
5 METODOLOGIA	21
5.1 Gaseificação da biomassa	21
5.1.1 COMPONENTES USADOS NA SIMULAÇÃO DA GASEIFICAÇÃO	21
5.1.2 DESCRIÇÃO DO MODELO	25
5.1.3 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO MODELO	27
5.1.4 AGENTE DE GASEIFICAÇÃO	31
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
6.1 Caracterização da biomassa	32
6.2 Simulação	34
6.2.1 SECAGEM	35
6.2.2 PIRÓLISE	35
6.2.3 GASEIFICAÇÃO E COMBUSTÃO	36

7. CONCLUSÕES.....	41
REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

Durante muitos anos, os combustíveis fósseis foram utilizados como o principal recurso para geração de energia, seus usos excessivos trouxeram impactos negativos ao ambiente e, conseqüentemente, à vida do ser humano. Nesse contexto e sabendo que tais fontes não são inesgotáveis, tem crescido o interesse por fontes alternativas que minimizem esses impactos e, por conseguinte, tornem a matriz energética mais diversificada. Dentre as fontes alternativas existentes, destaca-se a biomassa.

A biomassa é considerada uma fonte primária de energia renovável, que consiste em toda matéria orgânica de origem animal ou vegetal (EPE, 2018). Ela vem sendo cada vez mais utilizada como matéria-prima para suprir a demanda energética mundial de modo sustentável, seja para a geração de calor e eletricidade, principalmente em sistemas de cogeração; para a produção de combustíveis, solventes e outros insumos industriais (ANEEL, 2002; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2013). Atualmente, tem-se notado uma atenção direcionada para o aproveitamento de biomassa residual para fins energéticos, como exemplo, citam-se duas fontes abundantes no estado do Maranhão, a biomassa proveniente do coco babaçu e do açaí.

O coco babaçu é constituído por quatro partes aproveitáveis: a casca que é formada pelo epicarpo (11%), mesocarpo (23%) e endocarpo (59%), e amêndoas (7%). No entanto, 93% da casca normalmente é desperdiçada durante os processos de quebra manual (EMBRAPA, 1984). Em relação ao açaí, o caroço tem se mostrado promissor para a produção energética, no qual é o principal subproduto na produção da polpa, representando 83% do fruto (LINS et al., 2017). O aproveitamento desses resíduos pode ser feito através de processos termoquímicos, visando a valorização do fruto, assim como a minimização dos impactos ambientais associados ao não uso desses resíduos.

As rotas termoquímicas podem ser consideradas como a base de uma biorrefinaria, uma vez que ela possibilita a transformação de materiais de baixo valor agregado, e que, em geral, são considerados resíduos agroindustriais e/ou sólidos urbanos, em matérias-primas de diversos produtos de maior valor comercial (FIGUEROA, 2015). Nesse sentido, é esperado um grande aumento do setor de biorrefinaria nos próximos anos (ALZATE; TORO; PENÃ et al., 2018).

Citam-se como principais processos termoquímicos, a combustão, liquefação, pirólise e gaseificação. A combustão é o processo mais empregado para produzir calor e caracteriza-se pelo uso de excesso de ar. Na pirólise, pode-se operar em temperaturas relativamente baixas, entre 400 e 650 °C e ausência de agente oxidante, obtendo-se altos rendimentos em relação à fase líquida produzida, chamada de alcatrão. Assim, como a pirólise, a liquefação produz

principalmente líquidos, no entanto necessita de temperaturas mais elevadas, e geralmente, um catalisador. Na gaseificação, as temperaturas estão entre 800 e 1000 °C e com a presença de agente oxidante relativamente baixa, cujos rendimentos mais elevados são obtidos na fase gasosa (FIGUEROA, 2015).

O *Syngas*, também chamado de gás de síntese, é um dos principais produtos dos processos termoquímicos (FIGUEROA, 2015). Ele tem recebido grande destaque, uma vez que é o insumo básico para produção de outros produtos de alto valor agregado através da Síntese de Fischer-Tropsch e processos fermentativos (EICHLER et al., 2015). Atualmente, o *syngas* é utilizado em processos petroquímicos industriais, na produção de fertilizantes e produtos químicos e na geração de energia (STOLECKA; RUSIN, 2020). Como principais produtos gerados a partir do gás de síntese citam-se: metanol, etanol, éter dimetílico gasolina e diesel (FREITAS, 2015). Além disso, tem-se, tanto no processo de pirólise quanto de gaseificação, a produção de alcatrão. Ele é uma fonte riquíssima de matérias-primas, pois constitui-se por inúmeros químicos, tais como metanol, ácido acético, butanona, propanona, compostos aromáticos e cicloalcanos (GUO et al., 2014). No entanto, no processo de gaseificação o alcatrão é considerado uma impureza, devido à natureza da sua composição química, que tende a condensar no gaseificador ou no processo pós-gaseificação, causando problemas como bloqueio em motores, turbinas e dutos, e consequentemente reduzindo a qualidade do gás produzido (BLANCO et al, 2012)

Tendo em vista a crescente demanda por fontes de energia mais limpa, renovável e sustentável, e sabendo que a biomassa tem um grande potencial para atender a essas demandas, nota-se a relevância de se investigar o uso de biomassas, em especial os resíduos agrícolas maranhenses supracitados, em processos termoquímicos e avaliar seus produtos gerados. Neste trabalho, avalia-se a potencialidade do uso do caroço do açaí e casca do coco babaçu, simulados no software Aspen Plus®, na obtenção de produtos de maior valor agregado, como exemplo o gás de síntese.

2 JUSTIFICATIVA

Cerca de 48,5% da matriz energética brasileira provém de fontes renováveis, sendo estas constituídas pela hidráulica, lenha e carvão vegetal, biomassa da cana-de-açúcar, lixo e outras (EPE, 2021). No que se refere à participação do petróleo e seus derivados, a oferta de energia interna foi de 33,1% (EPE, 2020). Embora esse percentual seja elevado, quando comparado ao total proveniente de fontes renováveis, perspectivas indicam a substituição daquelas por outras alternativas que sejam menos ou não poluentes, como é o caso da biomassa, que desponta como economicamente viável e importante para a sustentabilidade da matriz elétrica nacional (MME; EPE, 2010).

O Brasil é apresentado como um país com grande potencial no uso de biomassa, tendo em vista que boa parte de seu território está situado na região do planeta mais propensa à tal produção, e consequentemente, uso energético em larga escala (EICHLER et al., 2015; TOLMASQUIM, 2012). Diante disso, estudos voltados para o aproveitamento de biomassa residual têm ganhado cada vez mais espaço, como exemplo, cita-se o processamento de frutos de açaí e coco babaçu (EICHLER et al., 2015; NIU et al., 2013; OLIVEIRA, 2014; PROTASIO et al., 2017; SANTOS et al., 2015; SILVA et al., 2018).

Em 2017, a produção nacional de açaí foi de cerca de 219,9 mil toneladas. Dentre os estados nacionais, o Maranhão se destacou como um dos importantes estados produtores de açaí extrativo, com uma quantidade aproximada de 18,3 mil toneladas. Já em relação ao babaçu, a produção de amêndoas no Maranhão foi de 50,5 mil toneladas (IBGE, 2017a, 2017b).

Tendo em vista, a produção elevada no mercado interno desses produtos e sabendo que eles são constituídos, em sua maioria, por partes não comestíveis, nota-se a relevância desse trabalho tanto do ponto de vista ambiental, com a redução de resíduos sólidos descartados no ambiente, quanto para fins energéticos e econômicos, com a utilização de processos termoquímicos para o processamento dessas biomassas, e posteriormente obtenção de produtos de valor agregado e/ou energia de maior qualidade.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Realizar os processos termoquímicos na biomassa da casca do coco babaçu e caroço do açaí através do simulador *Aspen Plus*[®].

3.2 Objetivos Específicos

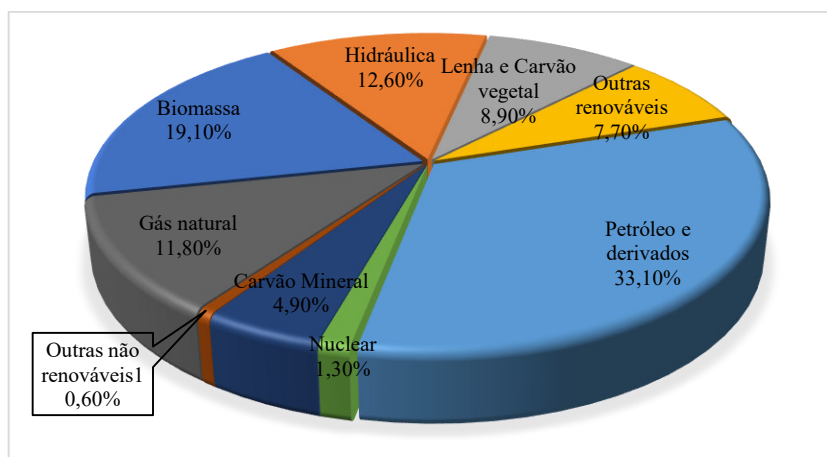
- Caracterizar termoquimicamente a biomassa a ser avaliada, caroço de açaí e casca de babaçu, a partir de técnicas experimentais e/ou correlações da literatura;
- Simular, usando o programa computacional *Aspen Plus*[®], os processos de pirólise e gaseificação do caroço de açaí e casca de babaçu;
- Avaliar o modelo adotado às biomassas estudadas, avaliar os rendimentos do gás produzido e potencial energético das biomassas da casca do babaçu e caroço do açaí.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

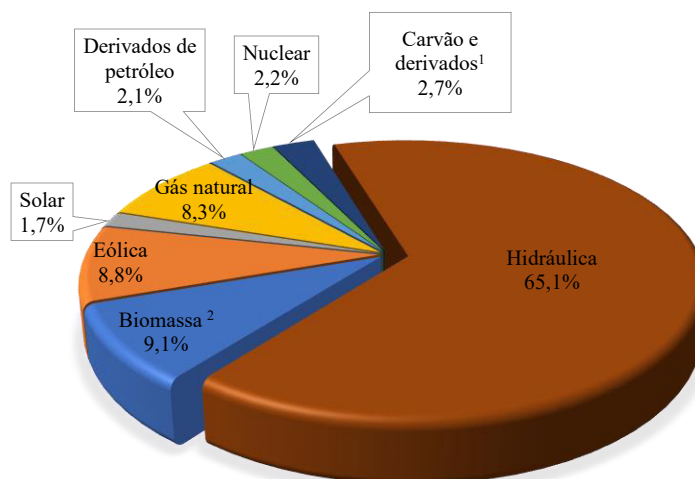
4.1 Biomassa: resíduos agrícolas maranhenses

A biomassa é definida, do ponto de vista energético, como sendo todo material orgânico, de origem animal ou vegetal, utilizado para produção de energia (ANEEL, 2002). A biomassa pode ser obtida de vegetais não lenhosos ou lenhosos, resíduos orgânicos e biofluidos. De acordo com a sua origem, as biomassas para fins energéticos podem ser classificadas nas seguintes categorias: florestal, agrícola, herbácea e de rejeitos urbanos e industriais. A biomassa florestal é oriunda de vegetais lenhosos, constituídos principalmente por carboidratos e lignina. Nesta categoria, incluem-se resíduos florestais, de serrarias de beneficiamento da madeira, indústria de papel e celulose e licor negro. As biomassas agrícolas são aquelas provenientes dos resíduos da agricultura, tais como soja, arroz, cana-de-açúcar e milho. As herbáceas são oriundas de plantas com caule não lenhoso e que morrem no final da estação de crescimento. Nelas estão incluídas gramíneas e flores, palhas, resíduos de cascas, caroços e sementes da indústria de processamento de alimentos e seus subprodutos. Já os resíduos urbanos e industriais incluem os lixos (ANEEL, 2008; EPE, 2020; ULLAH et al., 2015; NONES et al., 2017; TURSI, 2019).

A utilização da biomassa tem sido cada vez mais importante para que a matriz energética do Brasil se mantenha em um patamar renovável superior ao observado no restante do mundo. Do ponto de vista da repartição de oferta de energia brasileira, a biomassa se destacou em 2020 contribuindo com 19,1% dos 48,4% referentes às fontes renováveis (Figura 1). Já no que diz respeito a matriz elétrica, contribuiu com 9,1%, ficando atrás somente da energia elétrica proveniente da hidráulica (Figura 2) (EPE, 2021).

Figura 1: Matriz energética brasileira

¹ Inclui lixívia, biodiesel, eólica, outras biomassas, solar, biogás e gás industrial de carvão vegetal
 Fonte: Adaptado de EPE (2021).

Figura 2: Matriz elétrica brasileira

¹ Inclui gás de coqueira, gás de alto forno, gás de aciara e alcatrão

² Inclui lenha, bagaço de cana, lixívia, biodiesel e outras fontes primárias
 Fonte: Adaptado de EPE (2021).

Em relação a capacidade de geração do Brasil, o país possui 9457 empreendimentos em operação cuja potência registrada (outorgada) é de 177.463.313,35 kW, deste total 8,87% são referentes à biomassa (ANEEL, 2021). A Tabela 1 exibe os tipos de biomassas presentes nos 585 empreendimentos em operação no país.

Tabela 1: Tipos de biomassa e seus potenciais energéticos

Tipo	Quantidade	Potência Outorgada (kW)	% Potência Outorgada
Agroindustriais	430	12.102.714,2	76,89%
Floresta	108	3.414.121,05	21,68%
Resíduos sólidos urbanos	29	214.203,6	1,36%
Resíduos animais	15	4.741,20	0,03%
Biocombustíveis líquidos	3	4.670,40	0,03%
Total	585	15.740.450,45	100,00%

Fonte: Adaptado de ANEEL (2021).

Conforme se pode observar na Tabela 1, o principal potencial energético para geração de energia provém da biomassa agroindustrial, que engloba resíduos e subprodutos das atividades agrícolas, sendo o bagaço da cana de açúcar o principal insumo com 76,15% da potência outorgada. Em seguida, vem a biomassa florestal, com destaques para o licor negro e os resíduos florestais, com 16,13% e 3,81% de potência outorgada, respectivamente (ANEEL, 2021). Como se pode observar, a geração de eletricidade por meio da biomassa se dá principalmente nos setores sucroalcooleiro, de papel e celulose e arrozeiro. Para que haja um aumento da participação da biomassa na capacidade de geração de energia no Brasil é necessário que haja estudo do potencial e disponibilidade da biomassa a ser empregada para a elaboração e execução das políticas relativas ao setor (MARAFON et al., 2016).

Como apresentado anteriormente, a utilização das biomassas como fonte de energia representa um potencial avanço econômico e tecnológico sobre as fontes tradicionais de combustíveis (OLIVEIRA, 2014). Além da produção de energia, podem ser sintetizados da biomassa, combustíveis e outros produtos químicos, tais como etanol, metanol, dentre outros (OLIVEIRA, 2014; RODRIGUES; GAMBETTA, 2017), sendo para isso necessário explorar as diferentes rotas, como a rota bioquímica ou termoquímica a ser empregada e, principalmente, saber a caracterização da matéria-prima, ou seja, as análises imediatas e elementares devem ser conhecidas para um maior aproveitamento energético.

Além do conhecimento da composição elementar da biomassa, uma outra variável importante para verificar o potencial energético da biomassa é o valor de aquecimento alto (HHV). Ele está relacionado ao calor liberado pela combustão completa de uma unidade de volume de combustível, levando à produção de vapor d'água e sua eventual condensação. O HHV pode ser determinado experimentalmente ou através de um calorímetro de bomba adiabática, no entanto, tal procedimento torna-se um pouco mais oneroso. Nesse sentido, foram

desenvolvidos modelos que utilizam os valores da análise imediata e elementar, que permitem prever o HHV (VARGAS-MORENO et al., 2012).

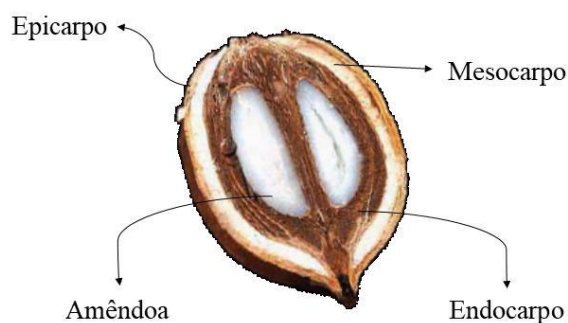
Ainda em relação a biomassa, é relevante ressaltar que o tamanho da partícula da biomassa influencia bastante na taxa de aquecimento do combustível sólido, o que o torna um parâmetro importante no controle das taxas de secagem e pirólise primária. Além disso, a partir da distribuição granulométrica do material, pode-se determinar o diâmetro médio da partícula, sendo esta diretamente relacionada à velocidade mínima de fluidização (FIGUEROA, 2015). Na literatura, é dito que há uma relação do tamanho da partícula com a quantidade de alcatrão, o aumento do tamanho da partícula leva a uma diminuição do rendimento máximo de alcatrão (ISAHAK et al., 2020).

4.1.1 BABAÇU

O babaçu é uma palmeira da família botânica Arecaceae, presente em vários países da América Latina. Há três gêneros distintos dessa família: *Scheelea*, *Attalea* e *Orbignya*, sendo esta última a mais difundida no Brasil. O babaçu (*Orbignya* sp.) se concentra nas regiões Nordeste, Norte e Centro-oeste, e em uma pequena faixa da região Sudeste brasileira (CARRAZZA; SILVA; ÁVILA, 2012; EMBRAPA, 1984; PROTÁSIO et al., 2017).

A palmeira pode medir entre 10 a 30 m de altura. Os frutos (Figura 3) são em formato elipsoidais, pesando entre 90 a 280 g, e dividem-se em epicarpo, camada mais externa bastante rígida e fibrosa; mesocarpo, camada abaixo do epicarpo rica em amido; endocarpo, camada mais resistente; e amêndoas, cuja quantidade pode variar de 1 a 8, mas a média é de 3 a 4 núcleos por fruto dos quais o óleo é extraído (CARRAZZA; SILVA; ÁVILA, 2012; TEIXEIRA, 2003). Embora todo o fruto possa ser aproveitado, o óleo é o principal produto obtido do babaçu, e tem muitas aplicações, incluindo a cosmética, alimentícia, biocombustíveis e oleoquímica (MANIGLIA; TAPIA-BLÁCIDO, 2016).

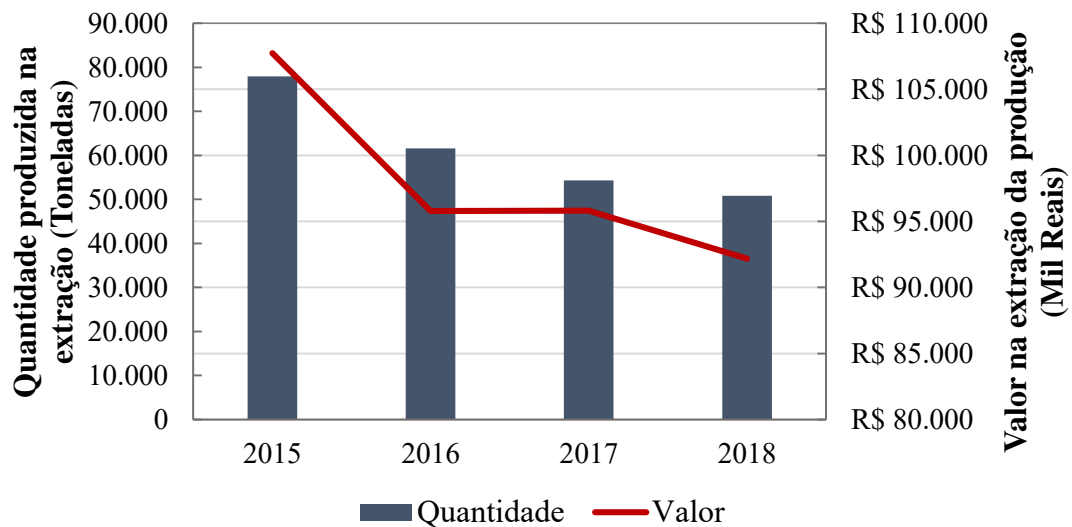
Figura 3: Corte longitudinal do coco babaçu



Fonte: Adaptado de CARRAZZA et al. (2012).

A casca do coco babaçu, que corresponde a 93% do fruto, é o principal resíduo gerado no processo de extração da amêndoa, ou seja, 930 kg de resíduos de biomassa são gerados para cada tonelada de babaçu produzido, o que poderia ser destinado para geração direta de calor nos sistemas industriais ou residenciais, produção de carvão vegetal, alcatrão e gás combustível (MANIGLIA; TAPIA-BLÁCIDO, 2016; PROTÁSIO et al., 2017).

A Figura 4 exibe a produção nacional e o valor obtido na extração de babaçu (amêndoa) entre os anos de 2015 e 2018. Em 2018, a produção extrativa nacional de babaçu foi de aproximadamente 50,8 mil toneladas, sendo o Estado do Maranhão responsável por 92,8% desse total. O segundo maior produtor, Piauí, produziu nesse mesmo ano 3.035 toneladas e o terceiro, Tocantins, produziu 412 toneladas. Em relação aos municípios maranhenses que concentraram a maior quantidade produzida de amêndoa de babaçu, destacaram-se Vargem Grande com 4.344 toneladas, Pedreiras com 3.076 toneladas, Poção de Pedras com 2.524 toneladas e Bacabal com 1.900 toneladas. Apesar da produção nacional ter sido 6,5% menor do que o de 2017, o valor de produção obtido foi bastante significativo, R\$ 92,2 milhões (PEVS - IBGE, 2018).

Figura 4: Quantidade e Valor de Produção Nacional do Babaçu (amêndoa)

Fonte: Adaptado de PEVS – IBGE (2018).

O principal produto extraído do coco babaçu é o óleo, retirado das amêndoas, muito utilizado na culinária, como lubrificante, em cosméticos e produtos de limpeza; do mesocarpo é produzido a farinha para uso alimentar e como aglomerante para fabricação de briquetes; das fibras do coco babaçu podem ser aproveitadas para a produção de xaxim, estofados, embalagens e como adubo orgânico; do endocarpo pode ser obtido o combustível substituto da lenha e a palha para o artesanato (CARRAZZA; SILVA; ÁVILA, 2012; IBGE, 2019). Outros produtos de aplicação industrial podem ser derivados da casca do coco babaçu que é o seu aproveitamento energético através de processos termoquímicos para obtenção de produtos de maior valor agregado.

4.1.2 AÇAÍ

O açaí da palmeira *Euterpe oleracea* é uma das principais espécies do gênero *Euterpe* e nativo da Amazônia brasileira. No Brasil, tem domínio principalmente na região do estuário amazônico, no qual abrange os Estados do Pará, Amapá e Maranhão, e em áreas de terra firme, especialmente quando localizadas próximas às várzeas e igapós (OLIVEIRA et al., 2017).

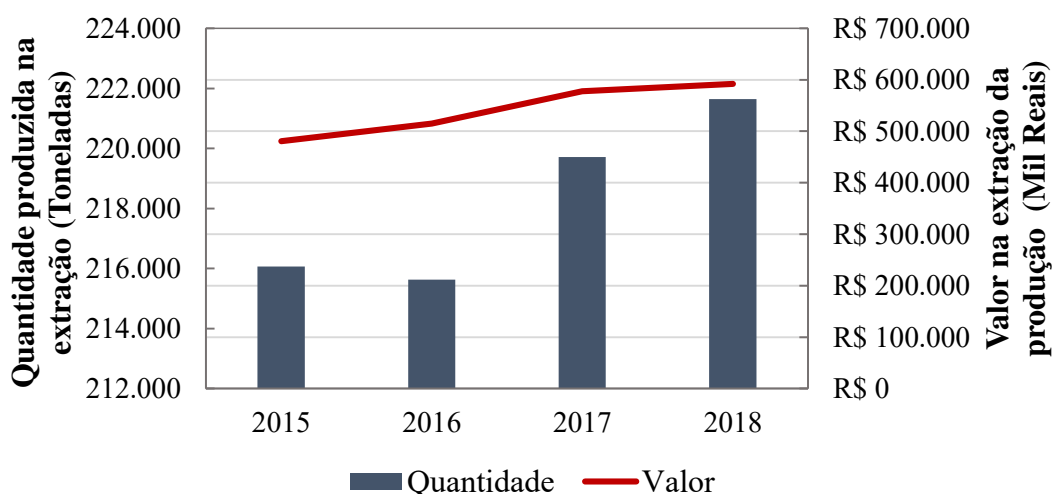
O fruto é arredondado, com diâmetro de 1 a 2 centímetros e um peso variando de 0,5 a 2,8 gramas. Quanto a sua morfologia, divide-se em: epicarpo, que corresponde à fina camada externa do fruto com coloração que pode variar, sendo o violáceo, o tipo predominante quando maduro; mesocarpo, fino, polposo e ligeiramente oleoso; endocarpo, corresponde ao caroço do açaí, formado por um pequeno endosperma envolvido por um invólucro que na maturidade é

rico em celulose, hemicelulose e lignina, sendo estas responsáveis, respectivamente, por manter a estabilidade estrutural do caroço, por ligar as fibras de celulose e pela estrutura rígida do caroço (ARAÚJO, 2018; OLIVEIRA et al., 2017; RECH, 2014).

Até meados de 1969, a produção de açaí estava voltada para atender às demandas local e regional. Entre 1970 e 1993, houve forte exploração de suas populações naturais para atender os mercados nacional e internacional de palmito. A partir de 1994, com o *marketing* relacionado ao potencial nutricional do alimento, o açaí ganhou ainda mais visibilidade e só tem crescido o interesse por essa implementação. Em relação a esse mercado, o Brasil é o maior produtor e consumidor (NOGUEIRA, 2005; OLIVEIRA et al., 2017).

Entre os anos de 2015 e 2018, a produção nacional de açaí amazônico mostrou-se bastante expressiva, sendo superior a 216 mil toneladas, com um crescimento total de 2,6% durante esse período. Essa produção incidiu em um crescimento de 23,2% no valor de produção do fruto (Figura 5).

Figura 5: Quantidade e Valor de Produção Nacional do Açaí



Fonte: Adaptado de PEVS – IBGE (2018).

Em 2018, a produção extrativa nacional de açaí foi de 221,6 mil toneladas, volume aproximado de 0,9% acima do registrado no período anterior. Com essa produção, obteve-se um crescimento de 2,5% no valor de produção, isto é, um valor de R\$ 592,0 milhões. Embora a produção nacional do fruto esteja concentrada nos estados da Região Norte, mais especificamente nos Estados do Pará (147.730 toneladas) e do Amazonas (47.410 toneladas), o Maranhão também apresentou uma produção expressiva, 17.635 T, ficando em terceiro lugar como estado que mais produz açaí no País. É importante ressaltar que o município de Nova

Olinda do Maranhão se destacou entre os 20 maiores produtores, apresentando um volume de 2,4 mil toneladas, cerca de 5,8% do primeiro colocado, o Município de Limoeiro de Arujá no PA que sozinho responde por 18,2% do volume total (PEVS-IBGE, 2018).

O Brasil é o maior produtor de frutos e consumidor da polpa de açaí. O consumo da polpa é feito de várias formas: *in natura*, na produção industrial ou artesanal de sorvetes, açaí em pó, na fabricação de geleias doces, bolos e bombons. As sementes podem ser aproveitadas para confeccionar biojóias e o estipe para a extração de palmito e celulose (OLIVEIRA et al., 2017). Embora o estado do Pará seja o maior produtor mundial de açaí e maior exportador brasileiro, o estado do Maranhão tem aumentado a extração de açaí nos últimos anos e vem se consolidando como um dos maiores produtores do fruto no Brasil. No que tange o mercado internacional, os Estados Unidos são os maiores importadores de açaí brasileiro, seguido da Austrália, Japão e países da União Europeia (SERRA, 2019, 2020).

4.2 Processos termoquímicos

A conversão da biomassa em energia inclui diferentes métodos, tais como, os de conversão bioquímica, em que estão inseridas a digestão anaeróbica e a fermentação de álcool; e os de conversão termoquímica, que compreende processos de combustão, pirólise e gaseificação. Nos processos bioquímicos, a biomassa é convertida em biocombustíveis por meio da ação digestiva de organismos vivos. Já nos processos termoquímicos, a biomassa é convertida em biocombustíveis, gases e produtos químicos pela aplicação de calor e/ ou pressão. Geralmente, a rota termoquímica é mais rápida que os processos bioquímicos (CHOI; PARK; CHOI, 2018; SAFARIAN; UNNÞÓRSSON; RICHTER, 2019).

Os processos termoquímicos, combustão, pirólise e gaseificação se diferenciam pela quantidade de oxidante utilizado e pelos produtos de interesse gerados. Na combustão, o processo é efetuado com excesso de O_2 para o aproveitamento do calor, gerando subprodutos gasosos, principalmente gás carbônico e vapor de água. Na pirólise é feita sem esse oxidante, e a baixas temperaturas e curtos tempos de reação produz essencialmente compostos líquidos. Já na gaseificação, são utilizadas quantidades de oxidante abaixo das requeridas estequiometricamente para combustão completa, em virtude do número de carbono presente nas reações, e os produtos obtidos são gasosos, especialmente H_2 , CO e CO_2 (CAMACHO, 2015).

4.2.1 PIRÓLISE

A pirólise é definida como a decomposição térmica de matéria orgânica que acontece na ausência parcial ou total de oxigênio, em que as temperaturas de operação variam entre 400 e 650 °C. Esse processo converte a biomassa em três fases: fase gasosa, fase líquida e fase sólida, sendo que todas elas podem ser utilizadas a nível industrial. A fase gasosa possui alto poder calorífico e é composta por alguns hidrocarbonetos, H₂, CO e CO₂. A fase líquida possui duas frações, sendo uma aquosa constituída por compostos orgânicos de baixa massa molar, tais como aldeídos, ácidos, cetonas e álcoois, e a outra contendo compostos com alta massa molar, como açúcares, derivados de furanos, compostos fenólicos e moléculas complexas; já a fase sólida é composta por carbono e cinzas (FIGUEROA, 2015; MACHADO, 2019).

Embora o processo *owndrafts* consiga transformar a biomassa em vários produtos, que podem ser empregados em várias finalidades, esse processo depende de vários fatores, tais como a natureza da biomassa, tamanho da partícula e parâmetros de temperatura. Além disso, ressalta-se também que os rendimentos de cada uma das fases obtidas dependem do tempo de residência, presença ou não de catalisador (AHMAD et al., 2017; FIGUEROA, 2015). Portanto, para uma conversão eficiente de qualquer biomassa, é essencial entender seu comportamento de pirólise para projetar um processo *owndrafts* otimizado (AHMAD et al., 2017).

Dentre todas as formas de utilização da biomassa, a pirólise térmica é um atrativo e pode ser uma alternativa para a produção de *owndr*, mistura de monóxido de carbono e hidrogênio (HUANG et al., 2016). Dele é possível obter uma grande variedade de produtos por diferentes rotas. Dentre os principais têm-se o hidrogênio, metanol, hidrocarbonetos, etanol, aldeídos, álcoois de cadeia molecular elevada e dimetil-éter (FREITAS, 2015).

Dependendo das condições de operação, a pirólise recebe algumas denominações: pirólise lenta ou carbonização, na qual utiliza baixas taxa de aquecimento e longos tempos de residências que variam de minutos a horas, favorecendo a produção de carvão (FIGUEROA, 2015; UDDIN et al., 2018); pirólise rápida, em que as taxas de aquecimento e transferência de calor são elevadas e o principal produto é bio-óleo (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

A pirólise rápida é um processo que corre em temperatura em torno de 500 °C, no qual a matéria-prima é rapidamente aquecida na ausência de ar, sendo convertida em um bio-óleo, cuja coloração é marrom escura que tem o valor de aquecimento de cerca de metade do óleo combustível convencional. É um processo que quando controlado pode fornecer altos rendimentos de líquido, podendo ser de até 80% em peso na alimentação seca (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

O mecanismo que controla a distribuição dos produtos da pirólise da biomassa ainda é um desafio devido à complexidade das reações que ocorrem durante esse processo e da grande quantidade de transformações físicas e químicas, que produzem um elevado número de espécies de produto, e que muitas vezes sua modelagem e simulação de processo se torna difícil e requer grandes simplificações (KIM, 2015). Atualmente, as abordagens utilizadas para modelar processos de pirólise focam na dinâmica de fluidos computacional (CFD) ou modelos de partícula única, ou então consideram os componentes da biomassa isolados (como, por exemplo, lignina) ou determinam apenas os rendimentos dos principais produtos da pirólise (PETERS et al., 2017).

De forma simplificada, o mecanismo de reação do processo se inicia com a desidratação da superfície da biomassa, no qual ocorre a liberação de vapor, dióxido de carbono, ácido fórmico, ácido acético e glioxal. Quando a temperatura está em torno de 200 e 260 °C, o monóxido de carbono começa a ser produzido. Nesse momento, as reações são majoritariamente endotérmicas, produzindo compostos voláteis e a biomassa sendo transformada em carvão. Entre 260 e 500 °C, as reações passam a ser principalmente exotérmica e os gases combustíveis, ácido fórmico e metanol são liberados e o carvão continua a ser produzido. Por fim, em temperaturas superiores a 600 °C pode-se considerar a completa degradação da biomassa, restando as cinzas (DEMIRBAS, 2000).

Vale destacar que após o processo de pirólise é necessário realizar a separação dos produtos. A remoção primária do carvão é realizada por meio de ciclones. O bio-óleo pode ser utilizado diretamente em caldeiras ou então pode ser usado para obter combustíveis e produtos químicos através de métodos como craqueamento de zeólita e hidrogenação (ISAHAK et al., 2012).

4.2.2 GASEIFICAÇÃO

A gaseificação é uma das rotas termoquímicas amplamente estudadas atualmente, uma vez que resulta em produtos principalmente gasosos (dióxido de carbono, hidrogênio, monóxido de carbono, vapor de água, metano e outros hidrocarbonetos gasosos), que podem ser utilizados em diferentes aplicações, dentre elas na indústria de produção de combustíveis gasosos mais nobres e com maior valor agregado; e pequenas quantidades de carvão, cinzas e compostos condensáveis (FIGUEROA, 2015; TRNINIĆ et al., 2020).

A gaseificação da biomassa é um processo de oxidação parcial de um material carbonáceo líquido ou sólido a altas temperaturas, no qual requer um agente de gaseificação,

tais como vapor, oxigênio, ar ou uma mistura desses gases. Como resultado desse processo, tem-se uma maior produção de produtos gasosos e pequenas quantidades de carvão, alcatrão e de cinzas. Esse produto gasoso é denominado gás de síntese. Ele é o produto da gaseificação de uma fonte de carbono que pode ser, por exemplo, a biomassa, o carvão, resíduos sólidos urbanos e gás natural. Nele estão presentes, principalmente, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, e ainda pode conter quantidade menores de dióxido de carbono, metano, nitrogênio ou enxofre. A composição de cada uma dessas substâncias vai depender dos parâmetros do processo e dos tipos de reatores. Por meio dele, pode-se obter diferentes produtos, tais como hidrogênio com alto grau de pureza, é rota também para produção do metanol, etanol, gasolina e diesel, dimetil-éter (DME) (FREITAS, 2015; STOLECKA; RUSIN, 2020).

O processo de gaseificação ocorre em quatro etapas: secagem, pirólise, combustão e gaseificação. Na primeira etapa, a umidade da biomassa evapora, liberando vapor. Em seguida, na etapa de pirólise, acontece a decomposição térmica da biomassa em carvão, alcatrão e gases. Por fim, na redução, são produzidos os gases combustíveis, como hidrogênio e monóxido de carbono, através de uma série de reações. A combustão está sempre presente, sendo responsável por fornecer parte da energia requerida pelas reações ocorridas nas outras etapas (BARUAH; BARUAH, 2014; CAMACHO, 2015; FIGUEROA, 2015; KAUSHAL; TYAGI, 2017).

Vale ressaltar que para que aconteça o processo de gaseificação é necessário que ocorra primeiramente a etapa de pirólise e que a depender da utilização do gás produto é preciso remover os contaminantes. Os ciclones são comumente empregados para remover o material particulado e para uma limpeza mais completa, o gás é resfriado para passar por um filtro de mangas logo após a sua passagem pelo ciclone. Já para retirada do alcatrão, pode-se empregar dois tipos de métodos, que envolvem uso adequado do leito aditivo ou catalisador durante a gaseificação, e os tratamentos químicos ou físicos, estes incluem métodos mecânicos como ciclones, separador rotativo de partículas, purificadores e filtros, já aqueles estão relacionados com o craqueamento do alcatrão após a gaseificação (CAMACHO, 2015).

As taxas de fluxo da matéria-prima e do agente gaseificador, a razão de equivalência, a pressão e a temperatura do reator são alguns dos parâmetros operacionais que influenciam o processo de gaseificação (BARUAH; BARUAH, 2014).

4.3 Reatores empregados nos processos de pirólise e gaseificação

Sabe-se que os materiais que constituem a biomassa a ser empregada diferem em termos de suas propriedades químicas, físicas e morfológicas, sendo assim, torna-se necessário que

haja um desenvolvimento de diferentes pré-tratamentos desses materiais, métodos de gaseificação e, conseqüentemente, diferentes projetos de reatores ou mesmo tecnologias de gaseificação. Nesse sentido, destacam-se como principais tipos de gaseificadores: o leito fixo ou móvel, leito fluidizado e leito arrastado (TEIXEIRA et al., 2013).

Os gaseificadores de leito móvel (Figura 6) dividem-se em: contracorrente (*owndra*), co-corrente (*owndraft*) e corrente cruzada (*cross-draft*). Nesses tipos de gaseificadores, o leito é preenchido por partículas de combustível sólido, no qual o meio de gaseificação e o gás estão subindo (*owndra*), descendo (*owndraft*) ou fluindo horizontalmente através do reator (*cross-draft*) (SAFARIAN; UNNÞÓRSSON; RICHTER, 2019). Geralmente, funcionam com alta preservação de carbono, baixa velocidade do gás e baixo resíduo transportado por longo tempo de residência (UDDIN et al., 2018). Eles têm como principais vantagens o fato de serem mais econômicos para aplicações em pequena escala e tenderem a produzir um gás com baixo teor de alcatrão quando comparado ao de leito fluidizado (SAFARIAN; UNNÞÓRSSON; RICHTER, 2019).

Figura 6: Gaseificadores de leito fixo

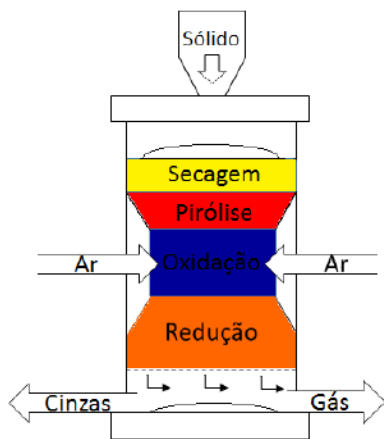


Fig 6a: Co-corrente

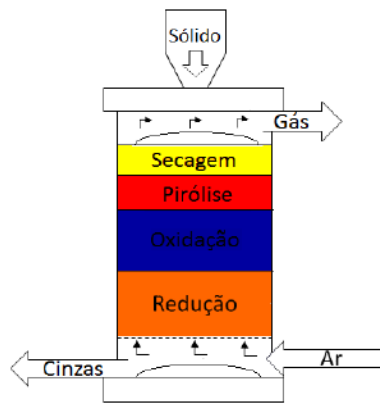


Fig. 6b: Contracorrente

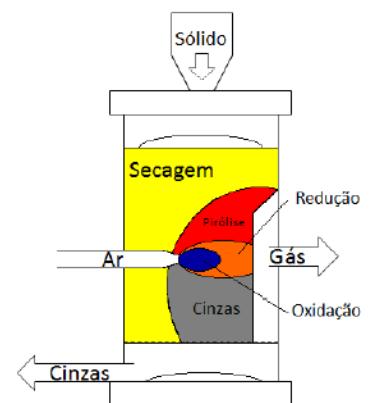


Fig. 6c: Fluxo cruzado

Fonte: Adaptado de OLOFSSON et al. (2005).

Os gaseificadores de leito fluidizado oferecem muitas vantagens, como taxa de reação e mistura relativamente mais altas; serem facilmente dimensionados para escalas médias e grandes, superando as limitações de projetos de leito fixo de pequena escala; distribuição uniforme de temperatura e alta eficiência de conversão de carbono (AMARO; MENDIBURU; ÁVILA, 2018; MIRMOSHTAGHI et al., 2016; SHRESTHA et al., 2015).

Há dois tipos de gaseificadores de leito fluidizado (Figura 7): o borbulhante e circulante. O reator de leito fluidizado borbulhante (Figura 7a) requer que os tamanhos de partículas da biomassa sejam pequenos para atingir altas taxas de aquecimento da biomassa, os sólidos não são arrastados pelo gás e opera com baixas velocidades de gás, 0,5 a 2 m/s. Geralmente, a temperatura operacional de 550 °C resultará em maiores rendimentos de líquido em cerca de 0,5 s de tempo de residência, entretanto, sistemas maiores podem operar a uma temperatura um pouco mais baixa e um tempo de residência mais longo. Em princípio, o leito borbulhante é “autolimpante”, ou seja, o carvão produzido é removido do sistema juntamente com os vapores de produto. Para que isso aconteça é necessário ter um controle rigoroso da distribuição e tamanho das partículas (ISAHAK et al., 2012). Já o circulante (Figura 7b), é o tipo de reator adequado para grandes quantidades, funciona com velocidades de moderadas a altas, 2 a 5 m/s, e todas as partículas são recirculadas, o que favorece a conversão do material (FIGUEROA, 2015; UDDIN et al., 2018). Ele é um pouco mais complicado porque tem que mover grandes quantidades de areia ou outro meio de fluidização ao redor de todo o sistema. Os tamanhos das partículas neste reator devem ser menores do que as usadas em leitos borbulhantes.

Figura 7: Gaseificadores de leito fluidizado

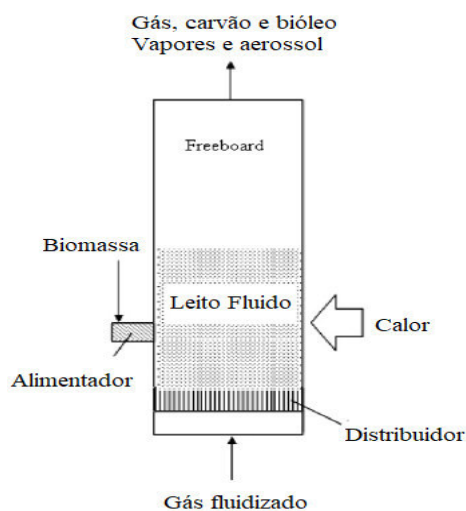


Fig.7a: Reator de leito fluidizado borbulhante

Fonte: Adaptado de ISAHAK et al. (2012).

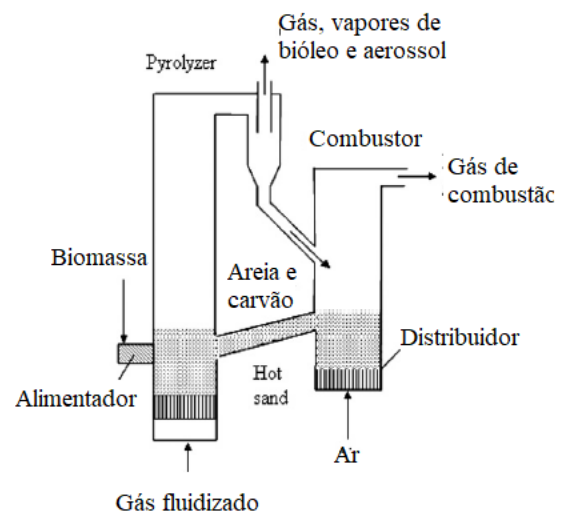


Fig.7b: Reator de leito fluidizado circulante

4.4 Agente de gaseificação

A gaseificação pode ser classificada de acordo com o agente de gaseificação, como ar, vapor, vapor e oxigênio, vapor e ar dentre outros (SALAMI; SKÁLA, 2015). O agente

gaseificante influencia a composição e o valor de aquecimento do gás produtor (VILLETТА et al., 2017).

O gás produzido a partir do uso de ar como agente de gaseificação produz um gás de qualidade inferior em termos de valor de aquecimento, cerca de $3,5 - 6 \text{ MJ/m}^3$, com pouca quantidade de H_2 e alta quantidade de N_2 . A gaseificação com ar é mais empregada do que a com oxigênio e vapor em virtude da sua tecnologia mais simples e econômica e operacionais (SALAMI; SKÁLA, 2015).

O uso de vapor aumenta a qualidade do gás, tendo em vista que a alta temperatura favorece a desvolatilização da biomassa, o conteúdo de H_2 e o valor de aquecimento. Entretanto, o incremento de vapor fornecido leva a diminuição da qualidade do ar (SALAMI; SKÁLA, 2015). Gera maior poder calorífico em relação ao anterior, mas precisa de calor, por isso geralmente é realizado com misturas de vapor/oxigênio (VILLETТА et al., 2017).

Assim como na gaseificação em que o agente gaseificante é o vapor, na utilização do oxigênio também se produz um gás de qualidade relativamente alta sem nitrogênio (BASU; KAUSHAL, 2009). O uso de oxigênio está ganhando atenção no que se refere a produção em pequena escala com baixo nível de aquecimento para aumentar a flexibilidade do gaseificador para processamento de diversos tipos de biomassas (VILLETТА et al., 2017).

4.5 Simulação de processos

Os processos termoquímicos aplicados à biomassa são operações complexas, tendo em vista que os parâmetros operacionais são influenciados por muitas variáveis (MIRMOSHTAGHI et al., 2016), e para operá-los de maneira eficiente, é preciso compreender o mecanismo básico de cada processo, o efeito das propriedades da matéria-prima usada e dos parâmetros de operação dos equipamentos envolvidos (TRNINIĆ et al., 2020). Por vezes, a implementação comercial de um projeto pode se tornar dispendiosa, em virtude da necessidade de realização de muitos experimentos que representem um sistema real e/ou unidades pilotos. Nesse sentido, a modelagem e simulação vêm a ser uma forma mais econômica para a execução do projeto, aumento de escala, avaliação de desempenho após as modificações das condições de operação, 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 simuladores de processos permitem prever o comportamento de um processo, projetar melhor instalações piloto e/ou industriais, analisar um processo variando as variáveis,

otimizar condições de operação de instalações já existentes ou novas e acompanhar uma instalação ao longo de sua vida útil, podendo fazer alterações necessárias a fim de reduzir custos ou aumento de escala (BERNARDO-GIL, 1998).

Citam-se como modelos desenvolvidos para sistemas de gaseificação: o modelo de dinâmica de fluidos computacional, usado para prever a distribuição de temperatura, concentração e outros parâmetros dentro do reator; redes neurais artificiais, que é uma abordagem mais recente usada na simulação de gaseificador, na qual a rede aprende a partir de dados experimentais a fazer suposições inteligentes sobre o possível efeito da mudança na variável dentro de um intervalo razoável; equilíbrio termodinâmico, utilizado para prever a composição dos gases de saída baseado na suposição de que os componentes reagem em uma condição totalmente misturada por um período infinito de tempo; e modelos cinéticos, usado para prever o rendimento do gás e composição do produto que um gaseificador atinge após um tempo finito, e os perfis de temperatura nas várias zonas do gaseificador (BARUAH; BARUAH, 2014; BASU; KAUSHAL, 2009; SAFARIAN; UNNÞÓRSSON; RICHTER, 2019; TRNINIĆ et al., 2020). O modelo de equilíbrio é a abordagem empregada na maioria dos trabalhos de modelagem na gaseificação de biomassa com *Aspen Plus* (HEJAZI; GRACE, 2020).

O *Aspen Plus* foi desenvolvido no Instituto de Tecnologia de Massachusetts, para avaliar tecnologias de combustível sintético (DOHERTY; REYNOLDS; KENNEDY, 2009). Trata-se de um simulador comercial usado para facilitar o cálculo de processos químicos, físicos e biológicos (LAN et al., 2018). Em processos químicos, é empregado para modelar situações que envolvam fluxos sólidos, líquidos e gasosos sob condições definidas, por meio de equações de balanço de massa e energia e equilíbrio de fases (KAUSHAL; TYAGI, 2017).

O funcionamento do *Aspen Plus* consiste em quebrar processos complexos em pequenos blocos e testá-los como módulos separados antes de serem integrados. Os blocos são colocados em um fluxograma pelo usuário do programa, especificando os materiais e fluxos de energia. Já os cálculos de simulação são realizados por meio de um grande banco de dados contendo várias propriedades necessárias para descrever os fluxos de materiais em um processo envolvendo sólidos, fluxos de vapor e líquido. O *Aspen Plus* permite que os códigos criados em Excel e em Fortran, pelo usuário, possam ser incorporados ao modelo (DOHERTY; REYNOLDS; KENNEDY, 2009; LAN et al., 2018; NIU et al., 2013).

O *Aspen Plus* vem sendo muito utilizada para modelar sistemas de geração de energia (DOHERTY; REYNOLDS; KENNEDY, 2009), como na gaseificação da biomassa em gaseificadores de leito fluidizado (KAUSHAL; TYAGI, 2017), de leitos fluidizados

borbulhante e duplo (HEJAZI; GRACE, 2020), em combustão de turbina a gás (LAN et al., 2018), gaseificação de carvão catalíticos em reator de leito fixo (JANG et al., 2013), na pirólise rápida da madeira (ONARHEIM; SOLANTAUSTA; LEHTO, 2015), dentre outras.

Para realizar as simulações no Aspen Plus, é necessário inserir no programa os componentes que serão utilizados, bem como classificá-los segundo o tipo: sólido (*solid*), convencional (*conventional*) ou não convencional (*nonconventional*). Os componentes convencionais possuem uma estrutura molecular fixa e têm a maior parte de suas propriedades conhecidas no banco de dados do Aspen Plus[®]. Os não convencionais não podem ser caracterizados pela fórmula molecular, e as únicas propriedades calculadas são entalpia e densidade, que são determinadas por meio de correlações empíricas. Já os sólidos, podem ser caracterizados em convencionais, quando são componentes puros que podem participar das reações de equilíbrio, e em não convencionais, quando são componentes heterogêneos inertes a qualquer equilíbrio (ONARHEIM; SOLANTAUSTA; LEHTO, 2015).

5 METODOLOGIA

5.1 Gaseificação da biomassa

Neste trabalho, utilizou-se o simulador Aspen Plus® versão 8.8 para realizar as simulações do processo de gaseificação das biomassas da casca do coco babaçu e caroço do açaí. O uso do simulador foi feito em parceria com o Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado – LOPCA, coordenado pelo Prof. Rubens Maciel Filho, da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

5.1.1 COMPONENTES USADOS NA SIMULAÇÃO DA GASEIFICAÇÃO

Os componentes usados na simulação foram classificados como do tipo sólido (*solid*), convencional (*conventional*) e não convencional (*nonconventional*).

A Tabela 2 apresenta todos os componentes usados nesta simulação.

Tabela 2: Componentes utilizados nas simulações de gaseificação

Componente ID	Tipo	Nome do Componente	Fórmula
CO	Convencional	Monóxido de Carbono	CO
CO ₂	Convencional	Dióxido de Carbono	CO ₂
H ₂	Convencional	Hidrogênio	H ₂
CH ₄	Convencional	Metano	CH ₄
H ₂ O	Convencional	Água	H ₂ O
O ₂	Convencional	Oxigênio	O ₂
N ₂	Convencional	Nitrogênio	N ₂
C ₆ H ₆ *	Convencional	Benzeno	C ₆ H ₆
C	Sólido	Carbono grafite	C
CHAR	Não convencional	Carvão	
ASH	Não convencional	Cinzas	
BIOMASS	Não convencionais	Biomassa	
DRY-BIOMASS*	Não convencional	Biomassa seca	

*C₆H₆ foi usado para representar o alcatrão e DRY-BIOMASS para representar a biomassa seca.

O alcatrão é uma mistura complexa de muitos hidrocarbonetos, principalmente de aromáticos, dentre eles o benzeno que tem uma porcentagem alta em relação a outros constituintes como o tolueno e naftaleno (AHMED et al., 2015). Devido a isso e como forma de tentar simplificar a simulação, na literatura, é comum se observar a representação da modelagem do alcatrão por um único composto representativo, sendo o benzeno ou naftaleno

as escolhas mais típicas (SAFARIAN et al., 2019); ou então modelar o alcatrão como uma mistura de componentes, tais como benzeno, tolueno e naftaleno. Nesse trabalho, o benzeno (C_6H_6) foi usado para representar o alcatrão.

5.1.1.1. Componentes convencionais

Embora os componentes convencionais tenham a maior parte de suas propriedades conhecidas pelo banco de dados do Aspen Plus[®], é necessário especificar o método que será utilizado para determinar as propriedades termodinâmicas desses componentes. Neste caso, foi empregado o método RK-SOAVE (Redlich-Kwong-Soave), que é indicado para misturas apolares ou levemente polares, tais como hidrocarbonetos e gases leves (ASPEN TECHNOLOGY INC., 2013).

Nesta simulação, o monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metano, água, oxigênio, nitrogênio e fenol foram tipificados como convencionais, pois possuem uma estrutura molecular fixa e suas propriedades, em sua maioria, são conhecidas na biblioteca do Aspen Plus[®]. Já o carvão, as cinzas, a biomassa e a biomassa seca foram definidos como componentes não convencionais porque não podem ser caracterizados por uma fórmula molecular específica. Nesse caso, somente a entalpia e densidade são determinadas. Em outras palavras, o que vai diferenciar um componente não convencional de outro convencional é o fato de ter ou não uma estrutura molecular conhecida e as suas propriedades também.

5.1.1.2 Caracterização da biomassa

A caracterização da biomassa é importante, tendo em vista que a composição e a sua estruturação influenciam bastante na natureza e rendimento do processo de transformação da mesma em energia (MARAFFON et al., 2016). Dentre as análises utilizadas neste trabalho para caracterizar a biomassa, citam-se as análises imediata e elementar. Na análise imediata são conhecidos o teor de umidade, carbono fixo, materiais voláteis e cinzas. Já na análise elementar devem ser conhecidas a quantidade de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, cloro e enxofre. Esta última é considerada a mais importante (CAMACHO, 2015).

As biomassas da casca do babaçu e caroço do açaí foram modeladas como “sólidos não-convencionais”, e as suas análises imediatas (PROXANAL) e elementares (ULTANAL) foram utilizadas para determinar as propriedades requeridas durante a simulação.

As informações referentes às análises imediatas (Tabela 3) foram obtidas através dos relatórios de atividades de iniciação científica desenvolvido no laboratório da UFMA (LIMA; COSTA; VILELA, 2017), cuja orientação foi realizada pelo Prof. Dr. Jaiver Figueroa. Para determinação dos teores de umidade, de material volátil, de cinzas e de carbono fixo, LIMA; COSTA; VILELA, 2017 utilizaram as normas ASTM E871-82, D3175-11, E1534-93 e D3172-13. Posteriormente, foram utilizadas as Eqs 1, 2 e 3, propostas por CAMACHO (2015), para calcular as composições elementares das biomassas referidas. Optou-se por utilizar as correlações do bagaço de cana para uma aproximação, tendo em vista que na literatura ainda não há correlações específicas para as biomassas da casca do coco babaçu e caroço do açaí.

$$C = 0,6001 \cdot FC + 0,4729 \cdot VM \quad (1)$$

$$H = 0,0492 \cdot FC + 0,0643 \cdot VM + 0,0210 \cdot CINZAS \quad (2)$$

$$O = 0,3423 \cdot FC + 0,4549 \cdot VM \quad (3)$$

Onde, VM é o material volátil, FC é o carbono fixo, C é o carbono, H é o hidrogênio, O é oxigênio.

Ressalta-se que a quantidade de nitrogênio (N) presente nas amostras foi obtida por diferença entre as quantidades dos elementos anteriormente citados e o conteúdo de cinzas, conforme mostrado na Eq. (4).

$$N = 100 - (C + H + O + CINZAS) \quad (4)$$

Já para estimar o valor de aquecimento das biomassas estudadas, utilizou-se a Equação (5), que se trata de uma correlação proposta por Yin aplicada a diversas biomassas, tais como cascas de amêndoas, caroço de azeitona, resíduos florestais, dentre outras (VARGAS-MORENO et al., 2012).

$$HHV = 0,2949 \cdot [C] + 0,8250 \cdot [H] \quad (5)$$

Os modelos HCOALGEN e DCOALIGT foram empregados para calcular a entalpia e a densidade, respectivamente, de todos os componentes não-convencionais. O modelo HCOALGEN trata-se de um modelo de carvão geral para calcular a entalpia no Aspen, que inclui diferentes correlações para o calor de combustão, calor de formação e capacidade de calor, tais como correlação de Boie, Dulong, Grummel e Davis, Mott e Spooner, IGT (*Institute of Gas Technology*), dentre outras. Dependendo do tipo de equação utilizada por cada modo, as

informações das composições PROXANAL, ULTANAL e SULFANAL podem ser requeridas. Já o DCOALIGT fornece a densidade do carvão em base seca, baseado nas equações de IGT, sendo necessários os dados da composição ULTANAL e SULFANAL (conteúdo de enxofre) para o cálculo (ASPEN TECHNOLOGY INC, 2013). Neste trabalho, o teor de enxofre foi considerado zero, isso porque, em geral, as biomassas contêm pouca quantidade desse elemento, normalmente menos que 1% de peso seco (VARGAS-MORENO et al., 2012).

Tabela 3: Dados da análise imediata e análise elementar da biomassas estudadas^a

Biomassa	Análise imediata ^b (base seca - m/m %)			Análise elementar (m/m %)			
	VM	FC	Cinzas	C	H	O	N
Casca do babaçu	92,18	1,92	5,90	44,75	6,15	42,59	0,62
Caroço do açaí	90,58	1,06	8,36	43,47	6,05	41,57	0,55

^aValores médios.

^bCaracterização obtida no laboratório da UFMA.

VM = material volátil, FC = carbono fixo.

5.1.1.3 Caracterização do carvão

Assim como a biomassa, os modelos escolhidos para a caracterização do carvão foram HCOALGEN e o DCOALIGT. Já as análises PROXANAL e ULTANAL (Tabela 4) inseridas na simulação, foram baseadas nos valores empíricos correspondentes ao carvão seco obtido da pirólise de uma biomassa agroindustrial (TINWALA et al., 2015).

Tabela 4: Análises imediata e elementar do carvão

Análise imediata (base seca - m/m %)		Análise elementar (m/m %)	
VM	30,43	C	63,44
FC	51,56	H	1,29
Cinzas	18,01	N	0,75
		O	17,25

VM = material volátil, FC = carbono fixo.

5.1.1.4 Caracterização das cinzas

A mesma metodologia foi empregada para caracterizar as cinzas, isto é, os modelos HCOALGEN e DCOALIGT foram empregados para se determinar a entalpia e densidade, respectivamente, das cinzas.

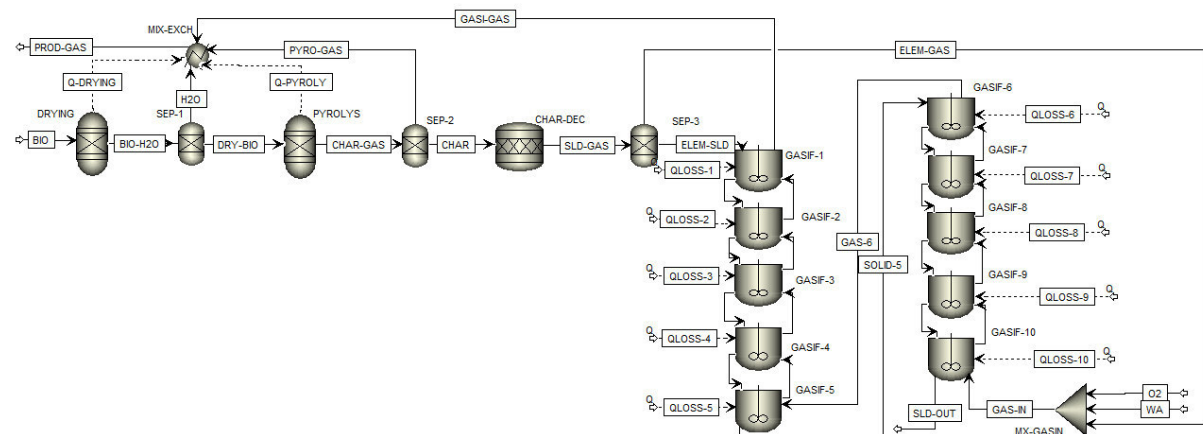
Para determinar as análises imediata e elementar, considerou-se o componente cinza como 100% e os demais (C, H, O e N) como zero.

5.1.2 DESCRIÇÃO DO MODELO

A Figura 8 exibe o fluxograma do processo de gaseificação da biomassa estudada. Nesse modelo, o processo foi descrito em quatro etapas: a secagem e pirólise da biomassa, gaseificação e combustão do carvão produzido a partir da biomassa. O gaseificador utilizado foi o de leito móvel em contracorrente.

Esse modelo foi simulado em um reator de leito móvel, no qual, utilizou-se um conjunto blocos RCSTR, que são reatores empregados quando a cinética é conhecida.

Figura 8: Fluxograma da gaseificação da biomassa



Fonte: ASPEN TECHNOLOGY INC (2014, p.12).

O processo se iniciou com a biomassa alimentando o bloco DRYING, que simulava a secagem da biomassa. A corrente (corrente BIO-H2O) foi posteriormente separada no bloco SEP-1 em duas correntes: uma contendo a água evaporada (corrente H2O) que posteriormente

se mistura com os fluxos gasosos, gerando o gás do produto final, e a outra com a biomassa seca (DRY-BIO).

A biomassa seca seguiu para a zona de pirólise (PYROLYS), na qual a biomassa já desidratada foi convertida em carvão, CO, H₂, CO₂, H₂O, N₂, CH₄ e C₆H₆. Os produtos gerados (corrente CHAR-GAS) alimentaram o bloco SEP-2, e nessa separação sólido-gás, os gases foram para parte superior e o carvão seguiu o bloco CHAR-DEC, que foi inserido para decompor o sólido em C, H₂, O₂, N₂ e cinzas, e facilitar as reações sólido-gás das etapas seguintes.

Os produtos obtidos da decomposição anterior foram para outro bloco separador gás-sólido (SEP-3). A partir desse momento, foram dadas início as últimas etapas do processo: a gaseificação e a combustão, que ocorreram no conjunto de dez reatores CSTRs (identificados com GASIF-1...10) propostos pelo modelo adotado. O bloco MIX-GASIN tinha como função misturar a parte gasosa da corrente ELEM-GAS com as alimentações frescas de oxigênio e água, resultando na corrente GAS-IN. Esta última, em contracorrente como parte sólida (representada por ELEM-SLD) alimentam os reatores para que as reações de gaseificação e combustão do carvão fossem favorecidas.

A função de cada bloco, exibido na simulação do processo, é descrita na Tabela 5.

Tabela 5: Descrição do fluxograma do processo de pirólise

Aspen Plus Nome	Bloco ID	Descrição
RYield	DRYING	Simula a etapa de secagem da biomassa.
Sep2	SEP-1	Simula a separação da água da biomassa.
RYield	PYROLYS	Simula a pirólise da biomassa baseado em resultados experimentais.
Sep2	SEP-2	Simula a separação dos voláteis produzidos na pirólise do carvão.
RStoic	CHAR-DEC	Decompõe o carvão em C, H ₂ , O ₂ , N ₂ e cinzas para facilitar a simulação de gaseificação e combustão.
Sep2	SEP-3	Simula a separação dos gases da parte sólida.
RCSTR	GASIF-1...10	Simula a gaseificação do carvão e combustão.
Mixer	MIX-GASIN	Mistura H ₂ O e O ₂ aos produtos gasosos.
Heater	MIX-EXCH	Fornece calor aos processos de secagem e pirólise através do calor gerados pelos gases.

5.1.3 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO MODELO

Nas simulações, consideraram-se a classe de fluxo MIXCINC, que possibilita que os fluxos convencionais e não convencionais sejam utilizados na simulação. Foram consideradas as temperaturas de 298 K da alimentação (BIO) e as condições de operação dos equipamentos no simulador foram: RYield (secagem) a 600 K e RYield (pirólise) a 900K. Tais parâmetros foram mantidos fixos em cada simulação.

5.1.3.1 Secagem e pirólise

O reator RYield foi escolhido para simular tanto a secagem quanto a pirólise da biomassa. Ele é empregado quando a estequiometria e cinética da reação são desconhecidas e se conhece os rendimentos obtidos após reação ou quando se tem correlações disponíveis para encontrar esses dados (ASPEN TECHNOLOGY INC., 2000). Portanto, os rendimentos deste estudo foram determinados conforme se mostra a seguir:

- Para a etapa de secagem, foram consideradas que as umidades das biomassas da casca do coco babaçu utilizada nas simulações foi de 10% (PROTÁSIO, 2014; SILVA et al., 2018) e a do caroço do açaí foi 15%. Logo, admitiu-se que esse teor de umidade correspondeu ao rendimento em massa de água vaporizada do processo e o da biomassa seca seria o que sobrou de 100%.
- Para a etapa de pirólise, o modelo requer que fossem inseridos os rendimentos mássicos dos principais componentes obtidos no processo de pirólise: CO, CO₂, H₂, H₂O, N₂, CH₄ e C₆H₆. Na literatura não foram encontrados esses valores para as biomassas usadas neste trabalho, dessa maneira, os rendimentos do reator foram baseados em resultados de outras biomassas relatados na literatura (TINWALA et al., 2015), isto é, em estudos feitos com diferentes biomassas agroindustriais, cujas caracterizações referentes as análises elementares das biomassas; a composição final da pirólise (em termos de fases sólida, líquida e gasosa) e a composição dos produtos gasosos serviram com referências determinar os rendimentos a serem alimentados na simulação.

Para determinação do rendimento da pirólise a ser empregada na simulação, utilizou-se a planilha do Excel 2016. Nela foram inseridas as informações referentes às composições da pirólise em termos de alcatrão, gases e carvão das biomassas estudadas

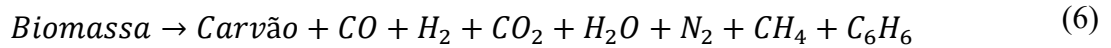
por TINWALA et al. (2015) e as respectivas quantidades de substâncias gasosas (Tabela 6). Em seguida, os percentuais dos componentes gasosos (CO, CH₄, CO₂, H₂, N₂ e H₂O) foram calculados utilizando uma base de cálculo de 100 kg de produto, isto é, para a biomassa cuja composição era de 24,5% de bio-óleo, 40,3% de carvão e 35,2% de gases, tinham-se 35,2 kg de componentes gasosos, dessa quantidade de gás 15,02% era referente ao CO, o que correspondeu a 5,29 kg de CO. O mesmo procedimento foi realizado para todos os demais elementos presentes no gás, cujos valores obtidos foram 7,71 kg de CH₄, 2,79 kg de CO₂, 1,89 kg de H₂, 4,08 kg de O₂ e 13,43 kg de hidrocarbonetos. Posteriormente, incluíram-se ao cálculo a quantidade, em quilogramas, de carvão (parte sólida) e alcatrão (parte líquida) presentes, e consequentemente o rendimento mássico dos produtos gerados após a pirólise. Neste trabalho, não foram consideradas as formações de outros hidrocarbonetos e oxigênio após a pirólise, no entanto, consideraram-se a formação de vapor d'água e nitrogênio, sendo assim, foi necessário estima-los. Tal procedimento levou em consideração o fato de que as caracterizações das biomassas estudadas possuem mais carbono e menos oxigênio, o que pode se inferir que as substâncias que contém carbono podem ter um rendimento maior e que a diminuição de oxigênio pode reduzir o rendimento dos componentes que possuem esse elemento. Desse modo, os rendimentos anteriormente calculados para o O₂ e o HC serviram de base para estimar os rendimentos do N₂ e da H₂O. Esse procedimento foi realizado para 4 das 8 biomassas estudadas por TINWALA et al. (2015). Após isso, os rendimentos, um a um, foram inseridos e testados na simulação, atentou-se ao fato de que cada biomassa possui uma caracterização imediata e elementar, que também precisaria ser adicionada à simulação.

Tabela 6: Rendimento da pirólise de biomassa

Rendimento da pirólise (m/m - %)		Composição dos gases não condensáveis (m/m - %)			
Bio-óleo	24,5±0,4	CO	14,02±1	H ₂	4,36±1
Carvão	40,3±0,3	CH ₄	19,93±2	O ₂	10,58±1
Gases	34,5±0,7	CO ₂	6,94±1		

Fonte: Tinwala et al. (2015).

A Equação (6) exemplifica de forma resumida a conversão da biomassa através do processo de gaseificação em seus principais produtos.



A Tabela 7 mostra os valores dos rendimentos empregados nesta dissertação.

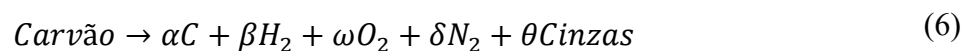
Tendo em vista que as biomassas de casca do coco babaçu e o caroço do açaí possuem uma análise elementar muito semelhantes, optou-se por utilizar o mesmo rendimento nas duas simulações.

Tabela 7: Rendimentos utilizados no bloco PYROLYS da simulação

Componente	Rendimento mássico (%)
Char	56,6
CO	5,3
H ₂	1,9
CO ₂	2,8
H ₂ O	0,8
N ₂	0,4
CH ₄	7,7
C ₆ H ₆	24,5

Fonte: Adaptado de Tinwala et al. (2015).

O reator Rstoic inserido antes das etapas de gaseificação e combustão, também é usado quando a cinética da reação é desconhecida, mas se conhece a estequiometria e se pode especificar a extensão da reação ou conversão (ASPEN TECHNOLOGY INC., 2000). A Eq. (6) mostra a reação inserida no reator, cujos coeficientes (α , β , ω , δ e θ iguais a 0,0528, 0,0062, 0,0054, 0,0003 e 0,1732, respectivamente) foram obtidos através de um bloco de cálculo no simulador. Este usou a composição elementar do carvão e a massa molecular de cada componente, com exceção das cinzas que não foi utilizada a massa molecular pois se trata de um componente não convencional.



5.1.3.2 Gaseificação e combustão

Para os processos de gaseificação e combustão, foi utilizado o reator RCSTR, que é indicado quando a cinética da reação é conhecida e o conteúdo do reator tem as mesmas propriedades da corrente de saída (ASPEN TECHNOLOGY INC., 2000). Nesse modelo, foram apresentados 10 reatores em séries. ASPEN TECHNOLOGY INC., (2014) chegou a esse resultado, depois de avaliar a conversão do carbono em função do número de carbono em série, no qual foi observado que a conversão do carbono aumenta significativamente quando se utiliza de 1 a 5 reatores, de 5 a 10 esse aumento é mais suave, cuja conversão vai de 96,5 para 98,3% e de 10 a 15 reatores o aumento é mais lento.

As reações utilizadas foram representadas pelas Eq. 7-12 e suas respectivas taxas de reação foram inseridas via sub-rotina Fortran (ASPEN TECHNOLOGY INC, 2014). Na literatura, as principais reações ocorridas durante a gaseificação e combustão são: reações de gás-água ou carbono-vapor (Eq. 8), reação de Boudouard (Eq. 9), reação de formação de metano (10), água-gás reação de deslocamento (Eq. 11) e reação de oxidação do oxigênio (Eq. 12).

Tabela 8: Reações e taxas de reações do modelo

Reação	Taxa de reação
$C + \frac{Z+2}{2Z+2}O_2 \rightarrow \frac{Z}{Z+1}CO + \frac{1}{Z+1}CO_2$	$Z = \frac{[CO]}{[CO_2]} = 2500e^{-\frac{6249}{T}}$ (7)
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$930e^{-\frac{45000}{1,987T}} \cdot [C] \cdot (P_{H_2O} - P_{H_2O}^*)$ (8)
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$930e^{-\frac{45000}{1,987T}} \cdot [C] \cdot (P_{CO_2} - P_{CO_2}^*)$ (9)
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	$e^{-7,087 - \frac{8078}{T}} [C] \cdot (P_{H_2} - P_{H_2}^*)$ (10)
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$F_w \cdot 2,877 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{27760}{1,987T}} \cdot (x_{CO} \cdot x_{H_2O} - \frac{x_{CO_2} \cdot x_{H_2}}{k_{wgs}}) \cdot P_t^{0,5 - \frac{P_t}{250}}$ (11)
$H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O$	$\cdot e^{-8,91 + \frac{5553}{T}}$ $8,83 \cdot 10^5 e^{-\frac{9,976 \cdot 10^4}{8,314T}} C_{H_2} C_{O_2}$ (12)

Fonte: ASPEN TECHNOLOGY INC (2014).

Onde: [CO], [CO₂], [C], C_{H2}, C_{O2} são as concentrações das referidas substâncias; T é a temperatura em Kelvin; P_{H2O}, P_{CO2}, P_{H2} são as pressões parciais referentes aos componentes; P_t é a pressão total; x_{co}, x_{H2O}, x_{co2}, x_{H2} são as frações molares das substâncias.

5.1.4 AGENTE DE GASEIFICAÇÃO

Sabe-se que a gaseificação pode ser classificada segundo os agentes de gaseificação usados, como ar, vapor, vapor/oxigênio, vapor/ar e ar/oxigênio. Neste trabalho, o vapor de água e oxigênio foram utilizados como agentes de gaseificação. A combinação deles é capaz de gerar um poder calorífico maior e produtos com mais componentes gasosos de interesse.

A razão de equivalência (ER), quando se utiliza ar ou oxigênio, e a relação vapor/biomassa (SB), quando se usa vapor no processo de gaseificação, são parâmetros importantes que devem ser considerados. Neste trabalho, foi considerado o valor de SB igual a 2,85.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização da biomassa

Na Tabela 9 foram organizados os valores médios da análise elementar da casca do coco babaçu obtidos por meio de correlações empíricas (CAMACHO, 2015), juntamente com os resultados, em base seca, da análise elementar da amêndoa do babaçu (DE PAULA PROTÁSIO et al., 2014) para fins de comparação. Mostra também a análise elementar do caroço do açaí também obtido através de correlações empíricas (CAMACHO, 2015) e os resultados, em base seca, do caroço do açaí (OLIVEIRA; CRUZ, 2020).

Tabela 9: Comparação das análises elementares do babaçu e do açaí

C	H	O	N	Cinzas	O/C	N/C	H/C	Referência
44,75	6,15	42,59	0,62	5,89	0,95	0,01	0,14	Este trabalho
47,28	5,81	43,87	1,31	1,73	0,93	0,03	0,12	DE PAULA PROTÁSIO et al.(2014)
43,47	6,05	41,57	0,55	8,36	0,96	0,01	0,14	Este trabalho
46,72	5,18	47,42	0,86	n.f.	1,01	0,02	0,11	OLIVEIRA; CRUZ (2020)

n.f. = não informado.

Fonte: Próprio Autor (2021).

Observando os dados da análise elementar da casca do coco babaçu, notou-se que os valores calculados foram muito próximos dos valores encontrados por DE PAULA PROTÁSIO et al. (2014). Em relação ao caroço do açaí, os valores calculados neste trabalho também foram bem condizentes com os relatados por OLIVEIRA; CRUZ (2020). Pode-se atribuir as pequenas diferenças apresentadas ao fato de as amostras terem sido coletadas em regiões distintas, sendo o clima, a fisiologia de cada espécie e o solo, um dos fatores que podem contribuir para isso.

Segundo DE PAULA PROTÁSIO et al. (2014), o conhecimento da química da biomassa é essencial para se avaliar o potencial energético de um combustível. Para eles, baixas quantidades de nitrogênio e cinzas são desejáveis, a fim de que não seja favorecida a conversão do Nitrogênio em óxidos tóxicos, como o NO_x, durante a combustão completa do material; e de que as cinzas não reduzam o poder calorífico, a inflamabilidade do combustível e a transferência de calor. Ressaltaram também, que quanto menor as razões O/C e N/C melhores serão as propriedades térmicas do combustível, e que a maior proporção de H/C está relacionada

a maior quantidade de compostos alifáticos em vez de aromáticos, sendo a estes últimos atribuídos a capacidade de aumentar o valor de aquecimento da biomassa.

Ressalta-se também que ao se observar as razões O/C, N/C e H/C (Tabela 7), os valores para as biomassas da casca do coco babaçu e do caroço do açaí foram próximos aos valores referidos na literatura (DE PAULA PROTÁSIO et al., 2014; OLIVEIRA; CRUZ, 2020). A razão O/C ligeiramente maior para o caroço açaí em relação a casca do babaçu deve-se à maior quantidade de cinzas presentes naquele. Na literatura, também são atribuídas às maiores razões de O/C a biomassas que contenham mais hemiceluloses e menos lignina (MACEDO, 2012). Há trabalhos que correlacionam positivamente o conteúdo de lignina com o teor de carbono fixo (VARGAS-MORENO et al., 2012). Dessa maneira, pode-se dizer que as biomassas estudadas possuem em sua composição mais hemiceluloses e menos lignina, uma vez que apresentam uma maior razão O/C e menor teor de carbono fixo.

O HHV é um importante parâmetro para verificar o potencial energético da biomassa. Geralmente, o HHV da biomassa seca é cerca de 14 a 23 MJ/kg, 15 a 17 MJ/kg para resíduos agrícolas e 18 a 19 MJ/kg para materiais lenhosos (VARGAS-MORENO et al., 2012). Para estimar o HHV das biomassas de casca do coco babaçu e caroço do açaí, utilizou-se a correlação de Yin (Eq. 5) (VARGAS-MORENO et al., 2012), os resultados estimados foram 18,27 MJ/kg e 17,81 MJ/kg, respectivamente.

Na Tabela 10 foram reunidos os valores de aquecimento para algumas biomassas. Comparando os valores do poder calorífico, das biomassas deste estudo, estimados a partir da correlação de Yin com os valores da casca do babaçu e do caroço do açaí da referida tabela, verificou-se que uma ligeira diferença entre os resultados esses resultados. Tais divergências podem ser justificadas pelas características das biomassas, uma vez que a correlação utilizada leva em consideração os teores de carbono e de hidrogênio presentes na biomassa.

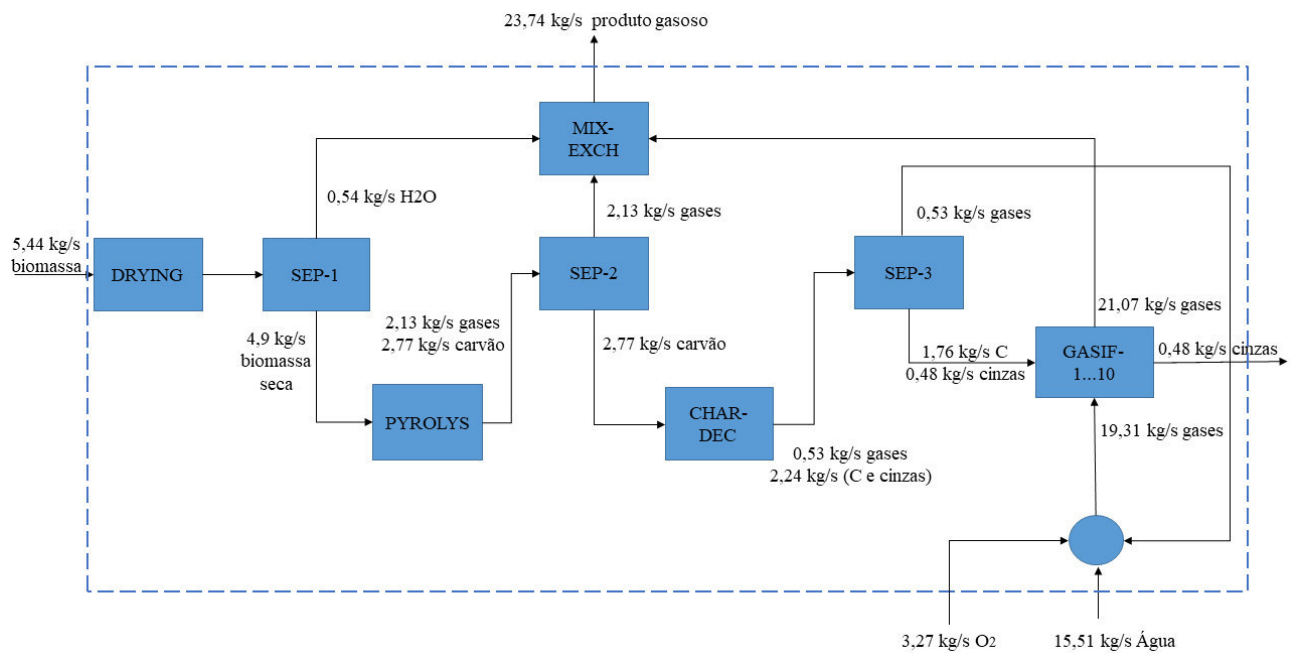
Diante disso, ratifica-se que as biomassas da casca do coco babaçu e do caroço do açaí se apresentam como uma fonte de energia vantajosa para geração de energia, tendo em vista o baixo valor da razão N/C e de H/C, baixo teor de cinzas e valores de HHV estimados superiores a 17 MJ/kg, o que conferem às biomassas boas propriedades térmicas e capacidades de aumentar os seus valores de aquecimento. Outro ponto a se destacar, é que os usos das correlações desenvolvidas para o bagaço de cana se aplicaram bem às biomassas empregadas neste estudo.

Tabela 10: Valores de HHV para diferentes biomassas

Biomassa	O/C	H/C	N/C	HHV (MJ/kg)	Referência
Semente de Neem	0,54	1,76	0,04	21,1	(TINWALA et al., 2015)
Casca de noz moída	0,65	1,61	0,02	17,6	(TINWALA et al., 2015)
Palha de Channa	0,78	1,70	0,01	15,9	(TINWALA et al., 2015)
Casca do coco babaçu	0,93	0,13	0,02	17,08	(SILVA et al., 2018)
Caroço do açaí	1,00	0,13	0,02	19,16	(MME, 2008)

6.2 Simulação

A Figura 9 exibe o balanço de massa simplificado do processo de gaseificação da casca do coco babaçu. Nele é possível observar todas as correntes mássicas da gaseificação da biomassa.

Figura 9: Balanço de massa da gaseificação da biomassa

Fonte: Próprio Autor (2021).

Trata-se de uma ilustração simplificada das principais substâncias envolvidas na simulação e suas referidas correntes mássicas. Tais correntes, variam conforme as composições descritas durante a simulação, por exemplo, para a biomassa da casca do babaçu, a unidade de referência foi 10%, logo a quantidade de água a ser removida no bloco SEP-1 é diferente da simulação para feita para o caroço do açaí, com unidade de 15%. A seguir serão explicadas as principais etapas do processo de gaseificação: secagem, pirólise, gaseificação e combustão.

6.2.1 SECAGEM

A primeira etapa do processo de simulação, consistiu na secagem da biomassa. Como resultado, tem-se apenas a remoção da umidade inicialmente considerada nas biomassas, que foram de 10% e 15%. Na literatura é reportado que a maioria dos sistemas de gaseificação utiliza biomassa com 10 a 20% de umidade presente, para que seja gerado um alto valor de aquecimento do gás do produto (KAUSHAL; TYAGI, 2017), pois o teor de umidade está inversamente relacionado com a quantidade de HHV (VARGAS-MORENO et al., 2012). Além disso, a quantidade de água presente influencia na composição do produto, tendo em vista que quando a biomassa está muito úmida requer um maior gasto energético para que as reações se processem adequadamente, e consequentemente reduz os rendimentos dos produtos obtidos ao final do processo.

6.2.2 PIRÓLISE

Como já mencionado neste trabalho, foram utilizados os dados da literatura (TINWALA et al., 2015) neste bloco, para especificar os rendimentos (Tabela 7) obtidos no processo de pirólise e a respectiva caracterização elementar do carvão produzido por este processo (Tabela 4).

A biomassa que serviu de base para os valores dos rendimentos da pirólise possuía uma análise elementar bem parecida com as das biomassas estudadas, ou seja, os valores de C 44,75% e 43,47%, H 6,15% e 6,05%, N 0,62% e 0,55%, O 42,59% e 41,57% e cinzas 5,89% e 8,36% encontrados para as biomassas deste estudo foram bem próximo dos C 42,45%, H 6,00%; N 0,47%; O 44,22% e cinzas 6,86% relatados por TINWALA et al., (2015). Embora as caracterizações elementares das biomassas tenham sido próximas, tal fato não dá total garantia de que o resultado do carvão obtido será o mesmo ou próximo da referência adotada, isso porque o rendimento da pirólise é afetado por vários outros parâmetros além da composição da biomassa, tais como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência. No entanto, indica que o uso desses rendimentos (Tabela 7) no bloco RYield apresentam uma boa confiabilidade para o modelo tendo em vista as composições das biomassas serem bastante similares.

6.2.3 GASEIFICAÇÃO E COMBUSTÃO

6.2.3.1 Bloco char-dec

Embora o Aspen Plus seja um software de grande relevância no âmbito da simulação, principalmente no que diz respeito aos processos termoquímicos. Ele pode possuir certas limitações na modelagem de determinados equipamentos e/ou processos. Por isso, algumas vezes, faz-se necessário inserir um ou mais blocos, que sejam capazes de representá-los o mais próximo da realidade. Nesse sentido, o modelo adotado para este trabalho prevê a inserção de um bloco, representado pelo reator de rendimento RStoic, a fim de facilitar as reações de gás-sólido que acontecem nas etapas seguintes, gaseificação e combustão. Para esse tipo de reator, a reação estequiométrica foi dada pela Equação (6), cujos coeficientes foram dispostos na Tabela 11.

Tabela 11: Coeficientes molares da Equação (6)

Componente	C	H₂	O₂	N₂	Cinzas
Coefficiente estequiométrico	0,0528	0,0062	0,0054	0,0003	0,1732

Fonte: Próprio Autor (2021).

Os coeficientes (Tabela 11), além de estarem relacionados com as respectivas massas moleculares de cada espécie envolvida na equação, também estão ligados aos componentes presentes na análise elementar do carvão obtido na etapa de pirólise. Logo, isso os tornam bastante influenciados pela composição do carvão.

Do resultado da análise elementar do carvão, pode-se observar que uma maior quantidade de carbono pode favorecer as reações subsequentes nas etapas de gaseificação e combustão e, conseqüentemente a produção de mais elementos gasosos.

Assim como a desvolatilização da biomassa trata-se de um processo complexo, em virtude dos mecanismos de reação, a gaseificação do carvão também é complicada de processar. Por isso, podem ser encontrados na literatura vários modelos que simulam os processos termoquímicos, como exemplos, citam-se a etapa de desvolatilização da biomassa sendo descrita através do uso de uma única equação em que seus coeficientes foram determinados por meio de balanços massa e peso molecular das espécies envolvidas (BASU; KAUSHAL, 2009; KUMAR; PAUL, 2019; YU et al., 2018).

6.2.3.2 Bloco mix-exch

A Tabela 12 mostra a composição dos gases produzidos ao final do processo de gaseificação.

Tabela 12: Composição da corrente de produto

Componente	Composição do gás usando a casca do coco babaçu (base seca - molar %)	Composição do gás usando o caroço do açaí (base seca - molar %)
CO	46,79	43,47
H ₂	17,44	17,34
O ₂	5,40	5,86
CO ₂	12,90	15,83
CH ₄	8,84	8,78
N ₂	2,86	2,98
C ₆ H ₆	5,77	5,74

Fonte: Próprio Autor (2021).

A partir dos resultados obtidos, notou-se que as maiores quantidades produzidas foram de monóxido de carbono e hidrogênio, que juntos representaram 64,23% e 60,81% do total dessas correntes de produto a partir do processamento da casca do coco babaçu e caroço do açaí, respectivamente. Essa quantidade é interessante do ponto de vista da utilização do gás de síntese, mistura gasosa composta principalmente por H₂ e CO, para ser convertido em combustíveis sintéticos e produtos químicos de alto valor agregado.

Observando a Tabela 12, notou-se que as composições dessas correntes gasosas usando as duas biomassas estudadas foram bem parecidas, o que era de se esperar tendo em vista suas composições muito similares e o teor de umidade também muito próximos.

Na gaseificação, o objetivo é maximizar o rendimento do gás, especialmente CO e H₂. No entanto, a composição gasosa depende de vários fatores, tais como a biomassa empregada como matéria-prima, da configuração do reator e parâmetros operacionais do processo de gaseificação (ASIMAKOPOULOS; GAVALA; SKIADAS, 2018).

LOHA; CHATTOPADHYAY; CHATTERJEE (2014), em seus trabalhos sobre simulação de gaseificação de biomassa em leito fluidizado, encontraram valores aproximados, em fração molar, de gás seco entre 12,5 a 15% de CO, 7,5 a 14% de H₂, 16 a 19,5% de CO₂ e

3 a 4% de CH₄. TRNINIĆ et al., (2020), ao estudarem a gaseificação de biomassas em gaseificadores de leito fixo ou de movimento lento por meio do EES (*Engineering Equation Solver*), relataram valores entre 33,66% a 46,64% de CO; 28,68 a 36,67 % de H₂; 17,11 a 28,64% de CO₂; e 3,38 a 4,54 % de CH₄ em volume, base seca e desconsiderando a quantidade de N₂. Já YU et al. (2018), em seus estudos sobre gaseificação da biomassa em um reator de leito fluidizado circulante, encontraram 74,93% de CO, 5,61% de H₂, 18,47% de CO₂, 0,99% de CH₄ em volume, base seca e considerando apenas os componentes previamente mencionados (Tabela 13).

Tabela 13: Tabela resumo dos valores encontrados na literatura

Substância	LOHA; CHATTOPADHYAY; CHATTERJEE (2014)	TRNINIĆ et al., (2020)	YU et al. (2018)
CO	12,5 a 15%	33,66% a 46,64%	74,93%
H ₂	7,5 a 14%	28,68 a 36,67 %	5,61%
CO ₂	16 a 19,5%	17,11 a 28,64%	18,47%
CH ₄	3 a 4%	3,38 a 4,54 %	0,99%

Notou-se que os resultados obtidos neste trabalho, apresentaram-se, na sua maioria, superiores aos encontrados por LOHA; CHATTOPADHYAY; CHATTERJEE (2014), com exceção do CO₂ que mais se aproximou. No entanto, ao comparar com os valores apresentados por TRNINIĆ et al. (2020), os valores encontrados neste estudo foram bem mais próximos. Já em relação, os resultados obtidos por YU et al. (2018), as quantidades de CO e CO₂ foram as que mais se aproximaram.

As diferenças entre os resultados com os trabalhos da literatura, podem ser explicadas pela utilização do oxigênio como agente de gaseificação, em detrimento do uso de ar. A utilização do oxigênio em relação a outros tipos de agente de gaseificação produz um gás com PCI maior, e a sua combinação com o vapor de água, como é o caso do proposto modelo, também é possível incrementar o valor de PCI dos gases de síntese e tornar o processo menos oneroso do que se utilizado o oxigênio puro. Além disso, o aumento da fração de O₂ favorece a produção de H₂, o que pode explicar a maior porcentagem deste elemento encontrado neste estudo em relação aos trabalhos de LOHA; CHATTOPADHYAY; CHATTERJEE (2014) e YU et al. (2018). Vale destacar também que, quando se utiliza maiores quantidades de O₂, o produto gasoso obtido não se encontra totalmente diluído nos inertes, como é o caso de se usar o ar como agente de gaseificação em que grande parte do volume deve-se a fração de nitrogênio

presente no ar. Em outras palavras, o rendimento de N_2 diminui conforme há um aumento da fração de oxigênio na composição do ar (TRNINIĆ et al., 2020).

Na literatura, também são encontradas diferenças entre os resultados de modelos propostos para determinado processo termoquímico, e a esses resultados são atribuídos diferentes fatores, como por exemplo, a diferença da configuração do reator, da composição da matéria-prima, das condições de temperatura e pressão de operação e dos parâmetros cinéticos para as reações utilizadas (LOHA; CHATTOPADHYAY; CHATTERJEE, 2014; TRNINIĆ et al., 2020; YU et al., 2018).

Neste estudo, foram encontrados 5,77 e 5,74 % de alcatrão para a biomassa da casca do babaçu e do caroço do açaí. Durante o processo de gaseificação, a quantidade de alcatrão é pequena e precisa ser retirada do processo para que não haja problemas, como obstrução no equipamento e conseqüentemente diminuição dos rendimentos dos produtos. As biomassas desse estudo, apresentaram uma quantidade de alcatrão bem parecida.

Na Tabela 14 foram reunidos os valores das temperaturas de entrada e saída do conjunto de reatores. Essas temperaturas, variaram para cada biomassa estudada. O que se observou foi que as temperaturas referentes ao processamento do açaí foram um pouco maiores nas correntes de sólidos do que para as mesmas correntes do processamento do babaçu. Isso pode estar relacionado a maior quantidade de umidade presente no caroço do açaí, requerendo temperaturas de operações maiores.

Tabela 14: Resultados das temperaturas após o processamento das biomassas

Biomassa	Temperatura (K)			
	ELEM-SLD	GASI-GAS	SLD-OUT	GAS-IN
Caroço do açaí	357	1308	715,8	634,7
Casca do babaçu	370	1290	717,8	634,8

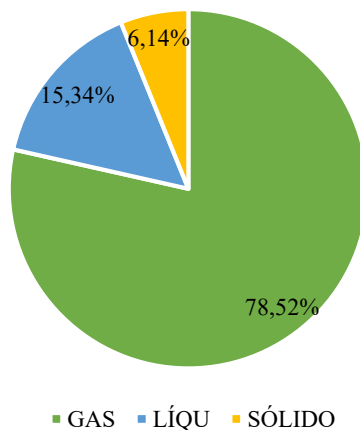
Fonte: Próprio Autor (2021).

As Figuras 10 e 11 mostram as composições, em termos de sólido, líquido e gás, ao final da gaseificação das biomassas estudadas.

Notou-se que para ambas as biomassas o maior rendimento foi para fase gasosa, sendo 78,52 % e 79,04 % para a casca do coco babaçu e o caroço do açaí, respectivamente. Tais resultados eram esperados, tendo em vista que na gaseificação o maior rendimento é para formação de gases. O menor rendimento encontrado foi em termos de sólido, em que as

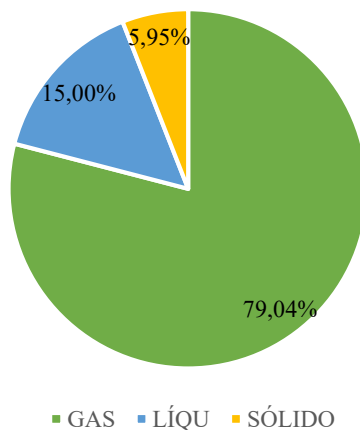
biomassas da casca do coco babaçu apresentou um valor de 6,14 % e do caroço do açaí um resultado de 5,95 %. Vale lembrar que a composição dos produtos da gaseificação depende de vários parâmetros, como característica da matéria-prima, agente de gaseificação, processo de gaseificação, tipo de gaseificador, dentre outras.

Figura 10: Composição mássica obtida da gaseificação da casca do coco babaçu



Fonte: Próprio Autor (2021).

Figura 11: Composição mássica obtida da gaseificação do caroço do açaí



Fonte: Próprio Autor (2021).

Na literatura, são encontrados rendimentos, obtidos do processo de gaseificação do bagaço da cana, na fase líquida variando de 1 a 12%, sólida de 1 a 8% e gasosa de 80 a 98%, variando a razão entre a relação de ar alimentado ao gaseificador por quilograma de biomassa e ar estequiométrico para combustão completa (FIGUEROA, 2015). Neste trabalho, a composição líquida foi maior ou igual a 15%, sólida menor do que 6,2 % e gasosa superior a 78%.

7. CONCLUSÕES

Um modelo de gaseificador de carvão de leito móvel foi empregado às biomassas de casca de coco babaçu e caroço do açaí a fim de verificar seus potenciais energéticos. As biomassas estudadas aplicadas ao modelo de gaseificação foram capazes de prever a composição final do gás produtor e a partir desses resultados pôde-se observar um rendimento significativo dos gases monóxido de carbono e hidrogênio, comumente conhecidos como gás de síntese, iguais a 64,23% e 60,81% obtidos a partir do processamento da casca do coco babaçu e caroço do açaí, respectivamente. Isso demonstra que essas biomassas residuais têm grande potencial energético.

Verificou-se o quanto a caracterização da biomassa é importante durante o processo de produção de bioenergia, pois é fundamental para determinar o potencial energético de uma matéria-prima, que neste trabalho pode ser observado pelos baixos valores no teor de cinzas presentes nas biomassas e nas razões N/C e H/C, conferindo a essas biomassas melhores propriedades térmicas.

Vale destacar também, que embora, a utilização de modelos seja uma ferramenta útil para cálculos, projeto, operações de gaseificadores de biomassa, e apresentem uma boa capacidade de resposta, tais recursos ainda se tornam um pouco limitados, tendo em vista a complexidade dos mecanismos de reações das biomassas lignocelulósicas. Dessa maneira, notou-se a importância de se desenvolver correlações que melhor descrevam as biomassas que serão objeto de estudo, assim como as cinéticas envolvidas durante as reações. Tais parâmetros foram fundamentais para o processamento das biomassas da casca do babaçu e do caroço de açaí.

REFERÊNCIAS

- AHMED, A. M. A. et al. Review of kinetic and equilibrium concepts for biomass tar modeling by using Aspen Plus. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 1623–1644, 2015.
- ALZATE, C. A.; TORO, J. C. S.; PEÑA, A. G. Fermentation, thermochemical and catalytic processes in the transformation of biomass through efficient biorefineries. **Catalysis today**, v. 302, p. 61-72, 2018.
- AMARO, J.; MENDIBURU, A. Z.; ÁVILA, I. Modeling of syngas composition obtained from fluidized bed gasifiers using Kuhn–Tucker multipliers. **Energy**, v. 152, p. 371–382, 2018.
- ANEEL (AGÊNCIA NACIONAL DE ELÉTRICA). **Atlas de energia elétrica do Brasil**. 1. ed. Brasília: ANEEL, 2002.
- ANEEL (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA). **Parte III Fontes não-renováveis: derivados de petróleo**.
- ANEEL (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA). **Capacidade de geração do Brasil**. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoibjE4OGYyYjQ0YWM2ZC00YjllLWJlYmEtYzdkNTQ1MTc1NjM2IiwidCI6IjQwZDZmOWI4LWVjYTctNDZhMi05MmQ0LWVhNGU5YzAxNzBlMSIsImMiOiR9>. Acesso em: 14 jun. 2021.
- ARAÚJO, R. O. DE. **Catalisador sólido ácido obtido a partir do resíduo do caroço do açaí: estudo de sua atividade na reação de esterificação**. 2018. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2018.
- ASIMAKOPOULOS, K.; GAVALA, H. N.; SKIADAS, I. V. Reactor systems for syngas fermentation processes: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, n. April, p. 732–744, 2018.
- ASPEN TECHNOLOGY INC. **Aspen Plus User Guide**, 2000.
- ASPEN TECHNOLOGY INC. **Aspen Physical Property System: Physical Property Methods Methods**, 2013.
- ASPEN TECHNOLOGY INC. **Aspen Plus Model for Moving Bed Coal Gasifier**, 2014.
- BARUAH, D.; BARUAH, D. C. Modeling of biomass gasification: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 806–815, 2014.
- BASU, P.; KAUSHAL, P. Modeling of pyrolysis and gasification of biomass in fluidized beds: A review. **Chemical Product and Process Modeling**, v. 4, n. 1, 2009.
- BLANCO et al. Characterization of tar from the pyrolysis/gasification of refuse derived fuel: influence of process parameters and catalysis. **Energy e Fuels**, v. 26, p. 2107-2115, 2012.
- BERNARDO-GIL, M. G. **Breve introdução ao Aspen Plus**.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 4, n. 1, p. 1–73, 2000.

CAMACHO, A. Y. **Gaseificação da Biomassa para a Produção de Gás de Síntese e Posterior Fermentação para Bioetanol: Modelagem e Simulação do Processo**. 2015. 234 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

CARRAZZA, L. R.; SILVA, M. L. DA;; ÁVILA, J. C. C. **Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto do babaçu**. 2. ed. Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN), 2012.

CHOI, M. KYU; PARK, H. C.; CHOI, H. S. Comprehensive evaluation of various pyrolysis reaction mechanisms for pyrolysis process simulation. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 130, n. February, p. 19–35, 2018.

DA ROCHA, G. O.; DE ANDRADE, J. B. Química sem fronteiras: o desafio da energia. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1540–1551, 2013.

DEMIRBAS, A. Thermochemical conversion processes. **Biofuels**, 2009. Springer London.

DE PAULA PROTÁSIO, T. et al. Babassu nut residues: Potential for bioenergy use in the north and Northeast of Brazil. **SpringerPlus**, v. 3, n. 1, p. 1–14, 2014.

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.

EICHLER, P. et al. Produção do biometanol via gaseificação de biomassa lignocelulósica. **Química Nova**, v. 38, n. 6, p. 828–835, 2015.

EMBRAPA (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA). **Babaçu: programa nacional de pesquisa**. Brasília: Embrapa-DDT, 1984.

EMBRAPA (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA). **Uso da biomassa para geração de energia**. Brasília: Embrapa-DDT, 2016. ISN 1678-1953.

EPE (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA). **Balanco Energético Nacional 2018**. Rio de Janeiro: EPE, 2018.

EPE (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA). **Balanco Energético Nacional 2020**. Rio de Janeiro: EPE, 2020.

EPE (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA). Relatório Síntese Balanco Energético Nacional. Ministério de Minas e Energia - MME. 2021.

FIGUEROA, J. E. J. **Processos termoquímicos para processamento de bagaço de cana-de-açúcar: pirólise em leito fixo e gaseificação em leito fluidizado**. 2015. 380 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

FREITAS, A. C. D. DE. **Análise termodinâmica da transformação de biomassa em combustíveis utilizando técnicas de otimização global**. 2015. 380 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

GOYAL, H.; PEPIOT, P. A Compact Kinetic Model for Biomass Pyrolysis at Gasification Conditions. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 11, p. 12120–12132, 2017.

GUO, H.; PENG, F.; ZHANG, H.; XIONG, L.; LI, S.; WANG, C.; WANG, B.; CHEN, X.; CHEN, Y. Production of hydrogen rich bio-oil derived syngas from co-gasification of bio-oil and waste engine oil as feedstock for lower alcohols synthesis in two-stage bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39, 9200-9211, 2014.

HEJAZI, B.; GRACE, J. R. Simulation of tar-free biomass syngas enhancement in a calcium looping operation using Aspen Plus built-in fluidized bed model. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 99, n. June, p. 103096, 2020.

HOSSEINI, S. E.; WAHID, M. A.; GANJEHKAVIRI, A. An overview of renewable hydrogen production from the thermochemical process of oil palm solid waste in Malaysia. **Energy conversion**, v. 94, p. 415-429, 2015.

IBGE. Senhoras das palmeiras. **Retratos - A Revista do IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**, n. 15, p. 10–12, 2019.

IBGE (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA). **Produção da extração vegetal e da silvicultura – PEVS 2017**, 2017a.

IBGE (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA). **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2017**, 2017b.

ISAHAK, W. N. R. W. et al. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5910–5923, 2012.

JANG, D. H. et al. Kinetic analysis of catalytic coal gasification process in fixed bed condition using Aspen Plus. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 14, p. 6021–6026, 2013.

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.

KIM, S. W. Prediction of product distribution in fine biomass pyrolysis in fluidized beds based on proximate analysis. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 275–283, 2015.

KUMAR, U.; PAUL, M. C. CFD modelling of biomass gasification with a volatile break-up approach. **Chemical Engineering Science**, v. 195, p. 413–422, 2019.

LAN, W. et al. Biomass gasification-gas turbine combustion for power generation system model based on ASPEN PLUS. **Science of the Total Environment**, v. 628–629, p. 1278–1286, 2018.

LIMA, M. C. COSTA, L. G.; VILELA, N. J. S. **Avaliação termoquímica de materiais lignocelulósicos maranhenses: processo de simulação e otimização usando o simulador de processos Aspen Plus**. São Luís: [s.n.].

LINS, R. B. S. et al. **Secagem da Biomassa de açaí via radiação infravermelho**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 12., 2017, São Carlos. **Anais...**São Carlos: UFSCar: 2017

LOHA, C.; CHATTOPADHYAY, H.; CHATTERJEE, P. K. Three dimensional kinetic modeling of fluidized bed biomass gasification. **Chemical Engineering Science**, v. 109, p. 53–64, 2014.

MACEDO, L. A. de. Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis do processo de torrefação. 2012. 60 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

MACHADO, P. R. S. **Prospecção de bioprodutos a partir da degradação termoquímica do sabugo de milho visando aplicação industrial**. 2019. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2019.

MANIGLIA, B. C.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Isolation and characterization of starch from babaçu mesocarp. **Food hydrocolloids**, v. 55, n. 47–55, 2016.

MARAFON, A. C. et al. Uso da Biomassa para a Geração de Energia. **Embrapa Tabuleiros Costeiros**, p. 30, 2016.

MIRMOSHTAGHI, G. et al. Evaluation of different biomass gasification modeling approaches for fluidized bed gasifiers. **Biomass and Bioenergy**, v. 91, p. 69–82, 2016.

VARGAS-MORENO, J. M. A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 16, p. 3065-3083, 2012.

MME (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA); EPE (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA). **Plano decenal de expansão de energia 2026**. Brasília: MME/EPE, 2010.

NGUYEN, N. M. et al. Experimental study on steam gasification of torrefied woodchips in a bubbling fluidized bed reactor. **Energy**, v. 202, 2020.

MME (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA). Combustão e gaseificação de biomassa sólida: soluções energéticas para a Amazônia. 1 ed. Brasília: MME, 2008.

NIU, M. et al. Simulation of syngas production from municipal solid waste gasification in a bubbling fluidized bed using aspen plus. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 42, p. 14768–14775, 2013.

NOGUEIRA, O. L. **Açaí**. Belém: Embrapa Amazônia: [s.n.].

NONES, D. L. et al. Biomassa residual agrícola e florestal na produção de compactados para geração de energia. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 16, n. 2, p. 155–164, 2017.

OLIVEIRA, J. A. R. DE. **Investigação das etapas para o processo de produção de etanol de segunda geração a partir da biomassa do caroço de açaí (Euterpe Oleracea)**. 2014. 227 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014, 2014.

OLIVEIRA, L. dos S.; CRUZ, G. Avaliação dos resíduos dos frutos de açaí euterpe oleracea para geração de bioenergia por meio de processos termoquímicos. Congresso Brasileiro de Resíduos Sólidos - EPERSOL, 2020.

OLIVEIRA, M. DO S. P. DE et al. **Açaí Euterpe oleracea**. 2017.

OLOFSSON, I.; NORDIN, A.; SÖDERLIND, U. 2005. Initial Review and Evaluation of Process Technologies and Systems Suitable for Cost-efficient Medium-scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels, Energy Technology e Thermal Process Chemistry, University of Umea, 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.

PETERS, J. F. et al. A kinetic reaction model for biomass pyrolysis processes in Aspen Plus. **Applied Energy**, v. 188, p. 595–603, 2017.

PEVS (PRODUÇÃO DA EXTRAÇÃO VEGETAL E DA SILVICULTURA). **PRODUÇÃO DA EXTRAÇÃO VEGETAL E DA SILVICULTURA (PEVS)**.

PROTÁSIO, T. DE P. et al. Combustion of biomass and charcoal made from babaçu nutshell. *Cerne*, v. 23, n. 1, p. 1-10, 2017. **Cerne**, v. 23, n. 1, p. 1–10, 2017.

PROTÁSIO, T. DE P. P. **Biomassa residual do coco babaçu: potencial de uso bioenergético nas regiões norte e nordeste do Brasil**. 2014. 172 p. Dissertação (Mestrado em Processamento e Utilização da Madeira), Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2014.

RECH, A. L. **Biossorção de íons metálicos utilizando caroço de açaí (Euterpe oleracea Mart.) como adsorvente alternativo**. 2014. 128 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2014.

RODRIGUES, D. DE S.; GAMBETTA, R. **Processo organosolv para fracionamento de biomassa lignocelulósica**. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2017.

SAFARIAN, S.; UNNÞÓRSSON, R.; RICHTER, C. A review of biomass gasification modelling. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 110, n. April, p. 378–391, 2019.

SALAMI, N.; SKÁLA, Z. Use of the steam as gasifying agent in fluidized bed gasifier. **Chem. Biochem. Eng. Q.**, v. 29, n. 1, p. 13-18, 2015.

SANTOS, A. M. da S. et al. Carbonização de biomassa de babaçu e suas potenciais aplicações: uma prospecção tecnológica. *Revista GEINTEC*, v. 5, n. 4, p. 2619-2631, 2015. ISSN: 2237-0722.

SERRA, F. R. **Açaí (fruto) - Análise mensal - Março de 2019**. Disponível em:

<www.conab.gov.br>. Acesso em: 14 mai. 2021.

SERRA, F. R. **Açaí (fruto) - Análise Mensal - Agosto 2020.**

SHRESTHA, S. et al. Hydrodynamic characteristics in cold model of dual fluidized bed gasifiers. **Powder Technology**, v. 286, p. 246–256, 2015.

SILVA, C. B. de et al. Caracterização energética da casca do coco babaçu. XXXVII Encontro de Iniciação Científica. v. 3, n. 1, 2018.

SILVA, C. B. DE S. et al. Caracterização energética da casca do coco babaçu. **Encontros Universitário da UFC. XXXVII Encontro de Iniciação Científica**, v. 3, n. 08, p. 1093, 2018.

STOLECKA, K.; RUSIN, A. Analysis of hazards related to syngas production and transport. **Renewable Energy**, v. 146, p. 2535-2555.

TEIXEIRA, M. A. **Caracterização energética do babaçu e análise do potencial de geração.** 2003. 190 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

TINWALA, F. et al. Intermediate pyrolysis of agro-industrial biomasses in bench-scale pyrolyser: Product yields and its characterization. **Bioresource Technology**, v. 188, p. 258–264, 2015.

TOLMASQUIM, M. T. Perspectivas e planejamento do setor energético no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 26, n. 74, p. 258, 2012.

TRNINIĆ, M. et al. A mathematical model of biomass downdraft gasification with an integrated pyrolysis model. **Fuel**, v. 265, n. December 2019, p. 116867, 2020.

TURSI, A. A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion. **Biofuel Research Journal**, v. 6, n. 2, p. 962–979, 2019.

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

ULLAH, K. et al. Assessing the lignocellulosic biomass resources potential in developing countries: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 682–698, 2015.

VILLETTA, M. La et al. Modelling approaches to biomass gasification: a review with emphasis on the stoichiometric method. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 74, p. 71-88, 2017.

YU, X. et al. CFD and experimental studies on a circulating fluidised bed reactor for biomass gasification. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 130, n. June, p. 284–295, 2018.