



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA



Gaseificação de Microalgas: Estudo
Termogravimétrico e Modelagem Matemática
do Processo em Reator Solar

Camila Emilia Figueira
São Paulo
2015



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA



Gaseificação de Microalgas: Estudo Termogravimétrico e Modelagem Matemática do Processo em Reator Solar

Camila Emilia Figueira

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, na área de concentração em Engenharia de Sistemas em Processos Químicos. Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Giudici.

São Paulo
2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Emilia Figueira, Camila

Gaseificação de Microalgas: Estudo Termogravimétrico e Modelagem Matemática do Processo em Reator Solar / C. Emilia Figueira -- versão corr. - São Paulo, 2015.

126 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Poli-Integra.

1.Microalgas 2.Gaseificação 3.Reator Solar 4.Termogravimetria
5.TGA+GC I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Poli-Integra II.t.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por me manter em caminhos certos e por me permitir ir por caminhos tortos também para que eu pudesse aprender a escolher. Agradeço a Ele por manter meu coração em bases sólidas para que a minha mente pudesse trilhar com seneridade.

Agradeço a minha mãe Silvana Emilia Mendes por ser meu tudo e juntamente com as minhas irmãs Vanessa e Priscila, nos ensinou que o amor dá sentido a tudo.

Ao meu namorado Diogo Yoshihiro Kozonoe por estar ao meu lado em todos os momentos mesmo que tenha que se dividir em dois para estar presente, por ser a personificação da paciência para todos os meus dramas e pelo amor verdadeiro.

Agradeço ao meu sempre companheiro Lucas Lacerda Gomes Reis pelo amor, pela presença mesmo longe, pela paciência em ouvir os meus problemas, por me ajudar a encontrar as soluções e por me fazer acreditar no seu mantra: "vai dar certo".

À todos meus verdadeiros amigos (de Udi, de SP, da USP, do Semi), meus sinceros agradecimentos pelo amor, pela paciência e por suportarem minhas constantes alterações de humor. Um agradecimento especial ao meu amigo Paulo Firmino Moreira, que me ajudou profundamente, pelos dias e noites de alegria e cansaço, pelo companheirismo, pelo bom humor e pelas ricas discussões.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Reinaldo Giudici, pela oportunidade de realizar este trabalho, pelo incentivo, pela atenção, pela confiança e por tudo que aprendi.

Agradeço aos demais professores da Faculdade de Engenharia Química, em especial ao prof. Ardson dos Santos Vianna Júnior, pela formação a mim concedida e pela amizade que me ofereceram de maneira tão especial.

Agradeço ao apoio financeiro da CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa concedida.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.” José de Alencar

SUMÁRIO

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Símbolos	xv
Resumo	xvi
Abstract	xix
1 Introdução	1
2 Processo de Gaseificação de Microalgas	5
2.1 Microalgas	5
2.2 Princípios da Gaseificação de Biomassa	9
2.2.1 Pirólise	10
2.2.2 Gaseificação	10
2.3 Tecnologia Convencional de Gaseificação da Biomassa	13
2.4 Parâmetros Operacionais	15
2.4.1 Tempo de Residência	15
2.4.2 Agentes Gaseificantes	16
2.4.3 Temperatura de reação	16

2.4.4	Pressão	16
2.5	Tecnologia de Gaseificador Solar	17
2.6	Análise Termogravimétrica - TGA	27
3	Análise Cinética da Gaseificação de Microalgas	35
3.1	Metodologia	35
3.1.1	Materiais e Equipamentos (Análise Termogravimétrica e Caracterização)	35
3.1.2	Procedimento Experimental de Análise Termogravimétrica (TGA)	37
3.1.3	Condições experimentais utilizadas nos ensaios	38
3.1.4	Estudo Cinético da Degradação de Microalgas	39
3.2	Resultados e Discussões	47
3.2.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	47
3.2.2	Efeito dos Principais Parâmetros Operacionais da Gaseificação da Microalga	51
3.2.3	Cálculo da Energia de Ativação Global para o Estudo Cinético	55
3.2.4	Quantificação dos Produtos Gasosos de Reação	67
3.2.5	Efeito dos Parâmetros do Modelo Cinético RPI	67
4	Modelagem Matemática do Processo de Gaseificação de Microalgas	71
4.1	Introdução	71
4.2	Metodologia	72
4.2.1	Materiais e Equipamentos Utilizados no Sistema Reacional Modelado	72
4.2.2	Modelo Cinético	74
4.2.3	Condições Operacionais e Cálculos	77
4.3	Resultados e Discussões	79
4.3.1	Simulação da gaseificação do coque de petróleo em um reator solar	79
4.3.2	Simulação da gaseificação de microalgas em um reator solar	82
5	Conclusões e Sugestões	87
A	Código Computacional	91

B	Análise dos Produtos da Reação	99
B.1	Análise Cromatográfica da Fase Gasosa	99
B.2	Cromatogramas da Fase Gasosa	102
C	Mecanismo Estendido	105
D	Código Computacional	111
	Referências Bibliográficas	119

LISTA DE FIGURAS

1.1	Oferta de potência de geração elétrica, ano 2014 (Resenha Energética Brasileira, Ministério de Minas e Energia, jun. 2015, ano base 2014).	2
2.1	Resumo das transformações das microalgas em biocombustíveis. O principal produto de cada processo é mostrado no final da rota de transformação (modificado de Suali e Sarbatly, 2012).	7
2.2	Caminhos para diversos produtos a partir de microalgas (modificado de Oilgae, 2010).	8
2.3	Tipos de gaseificadores com as principais correntes de escoamento: a) corrente ascendente (em contracorrente), b) corrente descendente (concorrente), c) leito fluidizado borbulhante e d) leito fluidizado circulante. As cores indicam temperaturas relativas (vermelho = quente, amarelo = médio, cinza = frio) (Kruzi, 2014).	14
2.4	Sistemas de torre de concentração solar: a) reator solar no topo da torre e b) projeto feixe abaixo com espelho hiperbólico secundário na torre e reator solar no solo (Kruzi, 2014).	17
2.5	Temperaturas e composição gasosa do produto durante um experimento solar representativo (Modificado de Steinfeld <i>et al.</i> , 2006).	18
2.6	Conversão química de coque e eficiência energética obtida em corridas de experimentos solares, agrupadas de acordo com o tamanho de partícula e estequiometria da lama (Modificado de Steinfeld <i>et al.</i> , 2007).	19
2.7	(a) Perfis de temperatura (valores médios na direção radial) e (b) extensão da reação ao longo do eixo do reator e com nuvens de partículas monodispersas de diâmetros iniciais 0,57; 0,96; 4,6; 62 e 176 μm , correspondendo às curvas 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. (Z'Graggen <i>et al.</i> , 2008).	21

2.8	Medidas experimentais das taxas de fluxo molar dos gases envolvidos e fornecimento de vapor durante a gaseificação solar de: (a) Lama Industrial, (b) Lama de Esgoto, (c) Pó de pneu, (d) Fluff, (e) Carvão da África do Sul, (f) Carvão Vegetal (Steinfeld <i>et al.</i> , 2009).	23
2.9	Perfis de temperatura do prato emissor usado nas simulações (Modificado de Gordillo e Belghit, 2011).	24
2.10	Evolução do fluxo de gás com o tempo para G1, HD2 (a) $U=0,1378$ m/s, (b) $U=0,2067$ m/s, (c) $U=0,2756$ m/s (Modificado de Gordillo e Belghit, 2011).	25
2.11	Resumo dos resultados experimentais (valores integrais, calculados sobre todas as repetições) (Krusi, 2014).	26
2.12	Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul) (modificado de Turi, 1997).	27
2.13	Curvas termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG) para o processo de pirólise da microalga <i>Nannochloropsis gaditana</i> (Condições experimentais: taxa de fluxo de gás: 200 ml/min; tamanho da amostra: 10mg; taxa de aquecimento: 15°C/min) (modificado de Sanchez-Silva <i>et al.</i> , 2012).	29
2.14	Espectro de massa da pirólise de microalgas <i>Nannochloropsis gaditana</i> (modificado de Sanchez-Silva <i>et al.</i> , 2012).	30
2.15	Curvas termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG) para o processo de pirólise da microalga <i>Nannochloropsis gaditana</i> em função de: (a) Massa inicial, (b) tamanho de partícula, (c) taxa de fluxo de gás sob taxa de aquecimento de 40°C/min (modificado de Sanchez-Silva <i>et al.</i> , 2013).	32
2.16	Perfis de conversão de carvão versus tempo para o processo de gaseificação da microalga <i>Nannochloropsis gaditana</i> em função de: (a) temperatura, (b) massa inicial, (c) tamanho de partícula, (d) taxa de fluxo de gás e (e) concentração de vapor de água sob uma taxa de aquecimento de 40°C/min (modificado de Sanchez-Silva <i>et al.</i> , 2013).	33
3.1	Desenho detalhado de um equipamento de termogravimetria (http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf).	37
3.2	Elaboração do aparato experimental (TG acoplado a um CG) para a gaseificação de microalgas (por Paulo Moreira e Camila Emilia Figueira - DEQ/USP).	39
3.3	Representação esquemática do acoplamento dos equipamentos de termogravimetria e cromatografia gasosa para a reação de gaseificação da microalga <i>Chlorella vulgaris</i> (Projeto desenvolvido por Camila Emilia Figueira e Paulo Firmino Moreira Jr.)	46

3.4	Curvas termogravimétrica e diferencial termogravimétrica da gaseificação da microalga <i>Chlorella vulgaris</i> como função de: (a) fluxo de gás de arraste (argônio) sob uma taxa de aquecimento de 40°C/min, (b) massa inicial de amostra e (c) temperatura do patamar.	48
3.5	Curvas termogravimétrica e diferencial termogravimétrica da gaseificação da microalga <i>Chlorella vulgaris</i> e suas respectivas rampas de aquecimento como função de: (a) fluxo de gás de arraste, (b) massa inicial de amostra e (c) temperatura de reação.	54
3.6	Curvas de perda de massa (a,b) e derivada da perda de massa (c) da microalga alimentada em função da temperatura para as variações de taxa de aquecimento.	55
3.7	Regressão linear para o método de Osawa (1965) para diferentes valores de conversão.	57
3.8	Regressão linear para o método de K-A-S (1971) para diferentes valores de conversão.	58
3.9	Resultados de energia de ativação obtidos pelos métodos de Osawa e K-A-S para diferentes valores de conversão.	59
3.10	Decomposição total e individual dos subcomponentes da microalga nas taxas de aquecimento de 10°C/min (a), 20°C/min (b), 30°C/min (c) e 40°C/min (d).	62
3.11	Decomposição total da microalga para o modelo RPI e experimental nas taxas de aquecimento de 10°C/min (a), 20°C/min (b), 30°C/min (c) e 40°C/min (d), usando em todas as situações os mesmos valores médios de E_a e k_0	66
3.12	Efeito dos parâmetros cinéticos frente a conversão em função da temperatura: (a) k_0 , (b) E_a , (c) n e (d) β	69
4.1	Representação esquemática do reator solar para a gaseificação de microalga (modificado de Steinfeld <i>et al.</i> , 2006).	73
4.2	Esquema da condição de contorno do reator (linha pontilhada), entrada \vec{u} , saída \vec{y} e estado do sistema \vec{x} (Petrash <i>et al.</i> , 2009)	75
4.3	Resultados de temperatura e composição dos produtos gasosos durante um experimento representativo solar (Steinfeld <i>et al.</i> , 2006) e a simulação a partir da modelagem matemática desenvolvida.	80
4.4	Composição dos produtos gasosos durante as diferentes condições de vapor de água alimentada, a partir da modelagem matemática desenvolvida e de experimentos fornecidos por Krusi (2014).	83

4.5	Simulações com o tempo da temperatura e composição dos produtos gasosos durante as cinco condições de vapor de água alimentada a partir da modelagem desenvolvida e os pontos experimentais retirados de (Kruesi, 2014).	84
4.6	Razões molares dos produtos de reação como função das quantidades de vapor de água alimentada no reator, tanto as simuladas quanto as experimentais de Krusi (2014).	86
B.1	Programação da rampa de temperatura usada no método de análise cromatográfico.	101
B.2	Representação de uma curva de calibração de cada composto (Fração molar em função da área cromatográfica).	101
B.3	Cromatograma de análise dos produtos da fase gasosa através do detector TCD canal A da gaseificação da microalga.	103
B.4	Cromatograma de análise dos produtos da fase gasosa através do detector TCD canal B da gaseificação da microalga.	104

LISTA DE TABELAS

1.1	Típico rendimento de óleo a partir de várias fontes de biomassa em ordem ascendente (Chisti, 2007 e http : //journeytoforever.org/biodieselyield.html)	3
2.1	Parâmetros médios operacionais e resultados de experimentos solares com partículas de resíduo de petróleo e lama de resíduo de petróleo (Modificado de Steinfeld <i>et al.</i> , 2008)	21
2.2	Parâmetros operacionais (modificado de Gordillo e Belghit, 2011)	24
3.1	Análise final centesimal e conteúdo mineral da microalga	36
3.2	Dados das curvas TGA e DTG para a microalga <i>Chlorella vulgaris</i> durante o efeito da vazão do gás de arraste (argônio)	50
3.3	Dados das curvas TGA e DTG para a microalga <i>Chlorella vulgaris</i> durante o efeito da massa inicial da amostra	51
3.4	Dados das curvas TGA e DTG para a microalga <i>Chlorella vulgaris</i> durante o efeito da temperatura de reação	51
3.5	Análise cinética da gaseificação da microalga pelo método de Osawa (1965)	57
3.6	Análise cinética da gaseificação da microalga pelo método de K-A-S (1971)	58
3.7	Parâmetros cinéticos obtidos pelo método RPI para as taxas de aquecimento de 10, 20, 30 e 40°C/min	63
3.8	Valores de energia de ativação para cada reação e total com relação às taxas de aquecimento	64
3.9	Resumo dos resultados dos testes de gaseificação da microalga sob 850°C, 1 bar, 200 mL/min e 20mg	67

3.10	Resumo das simulações de cada parâmetro sobre a conversão em função da temperatura	68
4.1	Parâmetros do modelo do reator solar para a gaseificação da microalga . .	78
4.2	Resumo dos resultados dos testes e da simulação para a gaseificação de coque em reator solar	81
4.3	Resultados da conversão de carbono nos experimentos e na simulação para a gaseificação de microalgas em reator solar	85
B.1	Condições cromatográficas e características das colunas cromatográficas . .	100
B.2	Fatores de resposta e tempo de retenção obtidos a partir da calibração dos compostos através do detector de condutividade térmica (TCD).	102

LISTA DE SÍMBOLOS

- A - Área (m^2)
 $\bar{C}_{p,j}$ - Calor específico molar de espécies j a pressão constante (J/k.mol)
 c_s - Calor específico mássico de um sólido S a volume constante (J/K.kg)
 E_a - Energia de ativação (kJ/mol)
 $F.O.$ - Função objetivo (-)
 \bar{h}_j - Entalpia específica molar de espécies j (mol/s)
 k - Constante da velocidade (s^{-1})
 k_0 - Fator pré-exponencial (s^{-1})
 m_t - Massa real da amostra (mg)
 m_f - Massa final da amostra (mg)
 m_0 - Massa inicial da amostra (mg)
 N - Número de pontos experimentais (-)
 n_j - Número de moles de cada espécie (mol)
 n_j^* - Fluxo molar de espécies j (mol/s)
 n - Ordem da reação (-)
 P - Pressão parcial (Pa)
 \dot{Q}_{solar} - Fluxo de calor (W)
 R - Constante universal dos gases (8,314 kJ/mol.K)
 R^2 - Quadrado do coeficiente de correlação (-)
 t - Tempo (s)
 T - Temperatura (K)
 T_{pico} - Temperatura correspondente a máxima taxa de perda de massa (K)
 U - Coeficiente de transferência de calor (W/K)
 α - Taxa de conversão (-)
 $d\alpha/dt$ - Velocidade da reação
 α_{app} - Absortividade aparente
 $g(\alpha)$ - Função da taxa de conversão (-)
 β - Taxa de aquecimento ($^{\circ}C/min$)
 ϵ - Emissividade
 η - Eficiência
 σ - Constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \cdot 10^{-8} W/m^2 K^4$)

Resumo

Devido ao esgotamento de recursos não renováveis e o aumento das preocupações sobre as alterações climáticas, a produção de combustível renovável a partir de microalgas continua a atrair muita a atenção devido ao seu potencial para taxas rápidas de crescimento, alto teor de óleo, capacidade de crescer em cenários não convencionais e a neutralidade de carbono, além de eliminar a preocupação da disputa com as culturas alimentares. Em virtude disso, torna-se importante o desenvolvimento de um processo de conversão das microalgas em gás combustível, em destaque o gás de síntese. Visando essa importância, estudou-se a reação de gaseificação da microalga *Chlorella vulgaris* através de experimentos de análise termogravimétrica para estimar os parâmetros cinéticos das reações e através da simulação de um modelo matemático dinâmico termoquímico do processo usando equações de conservação de massa e energia acoplados a cinética de reação. Análises termogravimétricas isotérmicas e dinâmicas foram realizadas usando dois diferentes tipos de modelos cinéticos: isoconversionais e reações paralelas independentes (RPI). Em ambos os modelos, os valores dos parâmetros cinéticos estimados apresentaram bons ajustes e permaneceram dentro daqueles encontrados na literatura. Também foram analisados os efeitos dos parâmetros cinéticos do modelo RPI sobre a conversão da microalga no intuito de observar quais mais se pronunciavam diante a variação de valores. Na etapa de simulação do sistema controlado pelo reator solar, o modelo matemático desenvolvido foi validado por meio da comparação dos valores de temperatura e concentrações de produtos obtidos medidos experimentalmente pela literatura, apresentando boa aproximação nos valores e viabilizando, juntamente com a etapa experimental de termogravimetria, a produção de gás de síntese através da gaseificação da microalga *Chlorella vulgaris*.

Palavras-chave: *biocombustíveis, microalga, gaseificação de microalgas, reator solar, cinética química, análise termogravimétrica.*

Abstract

Due to depletion of non-renewable resources and increasing concerns about climate change, the production of renewable fuels from microalgae continues to attract a lot of attention because of its potential for fast growth rates, high oil content, ability to grow in unconventional scenarios, inherent carbon neutrality, and eliminates the concern of the dispute with food crops. As a result, it becomes important to develop a microalgae conversion process fuel gas, highlighted the synthesis gas. Aiming this importance, we studied the gasification reaction from the microalgae *Chlorella vulgaris* by TGA experiments to estimate the kinetic parameters of reactions and by simulating a dynamic mathematical model thermochemical process using mass conservation equations and energy coupled to the reaction kinetics. Isothermal and dynamic thermogravimetric analysis were performed using two different types of kinetic models: isoconversional and independent parallel reactions (RPI). In both models, the values of the estimated kinetic parameters showed good fits and remained within those found in the literature. Also the effects of the kinetic parameters of the RPI model on the conversion of microalgae in order to see which is more pronounced on the range of values were analyzed. In the simulation step of the system controlled by the solar reactor, the mathematical model was validated by comparison of temperatures and concentrations of products obtained experimentally measured in literature, showing good approximation values and enabling, together with the experimental phase thermogravimetric, the synthesis gas via the gasification of microalgae *Chlorella vulgaris*.

Keywords: *biofuels, microalgae, gasification of the microalgae, solar reactor, chemical kinetics, thermogravimetric analysis.*

CAPÍTULO 1

Introdução

A produção de energia no século 20 foi dominada por combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) que representavam ainda no início do século 21, cerca de 80% de toda a energia produzida no mundo (WEA, 2000). No século 20, a indústria química tornou-se muito dependente do petróleo e a petroquímica assumiu um papel central, sendo em boa parte uma indústria de materiais. No início do século 21, surgiram e estão crescendo pressões muito fortes para a substituição do petróleo: de um lado, a ameaça de escassez, a instabilidade de preços e a sua distribuição não uniforme, que tem causado até mesmo guerras; de outro lado, a necessidade de se desacelerar o atual processo de mudanças climáticas causadas pela atividade humana, especialmente pelas emissões de CO_2 , metano e óxidos de nitrogênio. Por outro lado, o atual contexto do desenvolvimento científico e tecnológico tem alguns elementos muito importantes: a emergência de novas tecnologias e a meta global de transição para uma economia sustentável, baseada em recursos renováveis.

Pelo cálculo do cenário de referência, com dados do Ministério de Minas e Energia, o aumento do consumo final de eletricidade no Brasil será de mais de três vezes em pouco mais de 40 anos (445 TWh em 2007 a 1.442 TWh em 2050). No cenário da Revolução Energética, esse crescimento é reduzido. O consumo final de eletricidade atinge 1.197 TWh em 2050, ou cerca de 17% menos do que no cenário de referência.

A Figura (1.1) ilustra a matriz de oferta de potência de energia elétrica nacional no ano de 2014 composta por: 63,8% de hidrelétricas, 8,8% de biomassa, 3,5% de eólica e solar, 1,4% de nuclear, 5,6% de óleo, 9% de gás natural, 2,4% de carvão mineral e 1,2% de gás industrial. Verifica-se a supremacia da potência hidráulica, com 68% de

participação, incluindo a importação. A participação das fontes renováveis fica próxima de 80%, contrastando significativamente com a média mundial, de 20%.

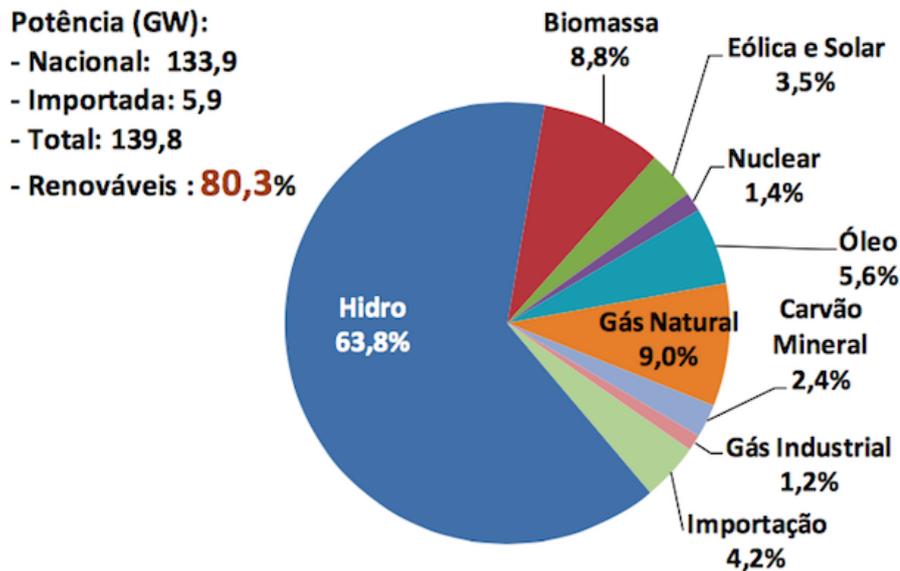


Figura 1.1: Oferta de potência de geração elétrica, ano 2014 (Resenha Energética Brasileira, Ministério de Minas e Energia, jun. 2015, ano base 2014).

Nos últimos anos, uma série de tentativas tem sido feitas na busca de potenciais fontes de biomassa provenientes de diferentes fontes, que podem ser convertidas em líquido, bem como combustíveis gasosos para geração de energia. Várias biomassas têm sido identificadas como fonte alternativa de combustíveis energéticos. Esta biomassa varia entre diferentes tipos de resíduos biológicos, como por exemplo restos de comida, resíduos urbanos, resíduos agrícolas, etc; culturas energéticas, bem como as oleaginosas não comestíveis, e diversas plantas aquáticas identificadas como fontes de bio-óleo. Nos últimos anos, muito impulso foi colocado para examinar as possibilidades de utilização de algas como fonte de bio-óleo e biogás para aplicações de energia.

Segundo Chisti (2007), as microalgas são basicamente um grupo grande e diverso de organismos simples, tipicamente autotróficos, que vão desde formas unicelulares até multicelulares. Estes têm o potencial de produzir quantidades consideravelmente maiores de biomassa e de lipídios por hectare do que qualquer outro tipo de biomassa terrestre. Como estas podem ser cultivadas em terras marginais, não competem com alimentos ou outras culturas. As microalgas podem ser cultivadas fotossinteticamente utilizando a luz solar para a energia e CO_2 como uma fonte de carbono. Elas podem ser cultivadas em lagoas rasas ou canais de água em terras marginais ou lagoas fechadas.

As microalgas podem ser produzidas durante todo o ano e, por conseguinte, a quantidade de produção de óleo excede o rendimento das melhores oleaginosas, por exemplo, o rendimento de biodiesel é de 58.700 L/ha para microalgas contendo apenas 30% de óleo

por peso, em comparação com 1.190 L/ha para colza ou canola (Schenk *et al.*, 2008), 1.892 L/ha para *Jatropha* (Chisti, 2007) e 2.590 L/ha para Karanj (*Pongamia pinnata*) (<http://www.svlele.com/karanj.htm>). A Tabela (1.1) apresenta os rendimentos de óleo típicos a partir de várias fontes. O rápido crescimento potencial e numerosas espécies de microalgas com conteúdo de óleo no intervalo de 20-50% em peso de matéria seca de biomassa é a outra vantagem para a escolha como um potencial de biomassa. As taxas de crescimento exponenciais podem dobrar sua biomassa em períodos tão curtos como 3,5h (Spolaore *et al.*, 2006). Apesar de seu crescimento em meio aquoso, as algas precisam de menos água do que culturas terrestres assim a carga sobre as fontes de água doce é também reduzida (Dismukes *et al.*, 2008). Devido a esta razão, as microalgas podem ser cultivadas em água salobra, em terras não aráveis e, portanto, não pode incorrer em mudanças no uso da terra, minimizando os impactos ambientais associados, sem comprometer a produção de alimentos, forragem e outros produtos derivados de culturas terrestres. De acordo com Chisti (2007), 1 kg de biomassa de alga seca utiliza cerca de 1,83 kg de CO_2 , assim, a produção de microalgas de biomassa pode ajudar na bio-fixação de resíduos de CO_2 com respeito à manutenção e melhoria da qualidade do ar.

Tabela 1.1: Típico rendimento de óleo a partir de várias fontes de biomassa em ordem ascendente (Chisti, 2007 e <http://journeytoforever.org/biodieselyield.html>)

Número	Biomassa	Rendimento de Óleo (L/ha)
1	Milho	172
2	Soja	446
3	Amendoim	1.059
4	Canola	1.190
5	Colza	1.190
6	<i>Jatropha</i>	1.892
7	Karanj (<i>Pongamia pinnata</i>)	2.590
8	Coco	2.689
9	Óleo de Palma	5.950
10	Microalga (70% de óleo em peso)	136.900
11	Microalga (30% de óleo em peso)	58.700

Há um duplo potencial para o tratamento de efluentes orgânicos a partir da indústria agro-alimentar para o cultivo de algas. Além do fornecimento de meio de crescimento, os nutrientes para o cultivo, por exemplo, nitrogênio e fósforo, podem também ser obtidos a partir de águas residuais. Uma vantagem significativa ao meio ambiente é de que o cultivo de microalgas não necessita de aplicação de herbicidas ou pesticidas (Rodolfi *et al.*, 2008). Além disso, elas também podem produzir valiosos co-produtos tais como, proteínas e biomassa residual depois da extração do óleo, o que pode ser utilizado como alimento ou fertilizantes, ou fermentada para produzir bioetanol ou biometano. A composição bioquímica da biomassa de microalgas pode ser alterada por variação das condições de

crescimento, e, assim, aumentar significativamente o rendimento de óleo. Também as microalgas são capazes de produção foto-biológica de "bio-hidrogênio" (Ghirardi *et al.*, 2000). Por conseguinte, torna-se imperativo que a combinação do potencial de produção de biocombustíveis (em destaque nesta tese como o processo de gaseificação da microalga para a produção de gás de síntese), a fixação de CO_2 , a produção de bio-hidrogênio, e o bio-tratamento de águas residuais, como resumido acima, acentua o potencial para utilização de microalgas.

O objetivo principal desta tese é o de apresentar uma alternativa para a obtenção de gás de síntese, unindo a utilização de uma matéria-prima pouca conhecida e utilizada (microalgas) com um processo tradicional (reação de gaseificação), mas submetido a condições inéditas de operação por acontecer em um reator solar. Os objetivos específicos podem ser citados:

1. Avaliar a reação de gaseificação das microalgas em distintas condições operacionais através de análise termogravimétrica.
2. Desenvolver a cinética da reação de gaseificação da microalga *Chlorella vulgaris*.
3. Desenvolver um modelo matemático que represente (simule) o fenômeno da gaseificação das microalgas em um reator solar.

A tese segue a seguinte estrutura:

- O capítulo 2 contém uma revisão abrangente de trabalhos desenvolvidos nesta linha de pesquisa, não especificamente o mesmo processo ou condições reacionais e biomassa usados.
- O capítulo 3 apresenta os materiais utilizados, metodologias e os resultados das explorações da reação de gaseificação da microalga, utilizando análises de conversão da fase gasosa e rendimento dos produtos de reação através da análise termogravimétrica (TGA), frente a diferentes condições experimentais.
- O capítulo 4 apresenta a metodologia aplicada para o desenvolvimento de um código computacional de modelagem matemática e simulação do processo com a microalga escolhida e os resultados da simulação do processo analisando os parâmetros reacionais tais como: temperatura do reator e da parede, concentração dos produtos reacionais e energia solar utilizada na reação.
- Conclusões e sugestões para novos trabalhos são mostradas no capítulo 5.

CAPÍTULO 2

Processo de Gaseificação de Microalgas

Este capítulo apresenta uma breve introdução quanto à matéria-prima utilizada (a microalga), uma detalhada revisão sobre a reação de gaseificação, as tecnologias existentes de conversão em reator solar e sobre análise termogravimétrica de microalgas.

2.1 Microalgas

Segundo Nogueira e Lora (2003), o termo biomassa engloba a matéria vegetal gerada através da fotossíntese e seus derivados, tais como: resíduos florestais, agrícolas, animais e orgânicos (resíduos industriais, domésticos e municipais), que podem ser utilizados na produção de energia.

A utilização da biomassa apresenta algumas vantagens em relação aos combustíveis fósseis, por exemplo, a redução das emissões de gases de efeito estufa, através do aproveitamento direto por meio da combustão da matéria orgânica em fornos ou caldeiras. As algas são uma matéria-prima muito promissora devido às seguintes razões: (i) uma taxa de crescimento elevada (até 20g de algas secas por m^2 por dia); (ii) alto rendimento por área (15 vezes maior que o óleo de palma); (iii) alta eficiência na captura de CO_2 e conversão de energia solar (8% em massa); (iv) sem concorrência com a agricultura de alimentos. Elas podem ser cultivadas em águas abertas (água do mar, lagoas) e em fotobioreatores em terras não aráveis. Considerando a produtividade atual de uma fazenda de algas, apenas 2% da terra agrícola dos EUA é suficiente para produzir algas necessárias

para cumprir as necessidades de combustível dos EUA (Briggs, 2004).

A biomassa das microalgas contém três componentes principais - carboidratos, proteínas e óleos naturais (lipídios). Em escala industrial somente algumas poucas espécies de microalgas são produzidas e a mais amplamente cultivada é a *chlorella*. Do ponto de vista econômico, a produção de combustível através das microalgas (ou de qualquer biomassa) requer a utilização total da eficiência da biomassa. Atualmente, é produzido biocombustível (biodiesel) de microalgas através da extração de lipídios por solventes orgânicos, por exemplo, hexano, ou por prensagem de microalgas secas, seguido por transesterificação com metanol utilizando catalisadores básicos (Armin, 2009; Miao e Wu, 2006; Wu *et al.*, 2006; Seker *et al.*, 2009). O resíduo sólido do processo com as microalgas contém minerais (10%), que podem ser alimentados de volta para o ciclo de crescimento. No entanto, o restante 60% são resíduos (Seker *et al.*, 2009), que torna o processo economicamente menos atraente.

Após a colheita, a biomassa de microalgas é seca usando um dos seguintes processos: sol ou secador pulverizador. No estado final, o produto está em pó ou em uma forma comprimida como pastilhas. Considerando a composição química de microalgas, sua biomassa poderia ter diversas aplicações: alimento humano; rações, principalmente para a aquicultura; cosméticos; medicamentos; fertilizantes; biomoléculas para aplicações específicas e biocombustíveis. Para diferentes espécies de microalgas, sua composição de lipídios, proteínas e carboidratos variam amplamente. O conteúdo de lipídios varia entre 1% e 70% e as microalgas de produtividade elevada de lipídios foram estudadas intensivamente no contexto de produção de biodiesel (Lan *et al.*, 2008; Franco *et al.*, 2010; Griffiths e Harrison, 2009; Shales *et al.*, 2000). Considerando diversas propriedades químicas, as microalgas podem atuar como suplemento nutricional humano. Elas contêm várias importantes vitaminas (A, B1, B2, B6, B12, C, E). As microalgas são também cultivadas para alimentação animal, em especial para aquicultura. Sobre os pigmentos, as microalgas são uma importante fonte de carotenóides. Existem vários comentários descrevendo as aplicações de biomassa de microalgas (Muller *et al.*, 2007; Isambert *et al.*, 2006).

Existem vários estudos referindo-se a viabilidade da produção de combustíveis renováveis usando microalgas (Xian *et al.*, 2009; Griffiths e Harrison, 2009; Chisti, 2007; Mandal e Mallick, 2009; Posten e Schaub, 2009; Posten *et al.*, 2008; Seefeldt *et al.*, 2011). Atualmente o biodiesel é produzido usando óleos vegetais e gorduras animais. No entanto, essas fontes não são suficientes para satisfazer a demanda de energia no mundo. Além disso, a concorrência entre mercados de energia e alimentos reduziram os montantes de diversos materiais residuais utilizados na produção de biodiesel. Neste contexto, as microalgas podem resolver este problema energético, pois elas crescem muito rápido e muitas delas são ricas em óleo (a produtividade do óleo de microalgas é cerca de 100 vezes maior

quando comparada com a soja) (Chisti, 2007). Algumas espécies de microalgas têm um perfil de ácidos graxos conveniente que permite uma produção de biodiesel com alta estabilidade de oxidação. Apesar de ser tecnicamente viável, a produção de biodiesel necessita melhorar a competitividade econômica, principalmente sobre biodiesel de microalgas.

A transformação de microalgas em biocombustíveis é mostrada na Figura (2.1), por Suali e Sarbatly (2012). Como pode-se observar, o primeiro estágio de obtenção da biomassa de microalgas é o processo de cultivo. As microalgas podem ser cultivadas em fotobioreator ou em um sistema aberto tal como em uma lagoa. As células das microalgas são então colhidas usando centrifugação ou filtração como a adição de floculantes. A biomassa é então extraída para obter óleo ou convertida em biodiesel através de conversão química (processo de transesterificação com metanol). O alto poder calorífico da biomassa algal, que é de 24 MJ/kg, torna adequado para a produção de combustível de bio óleo, gás de síntese e outros produtos.

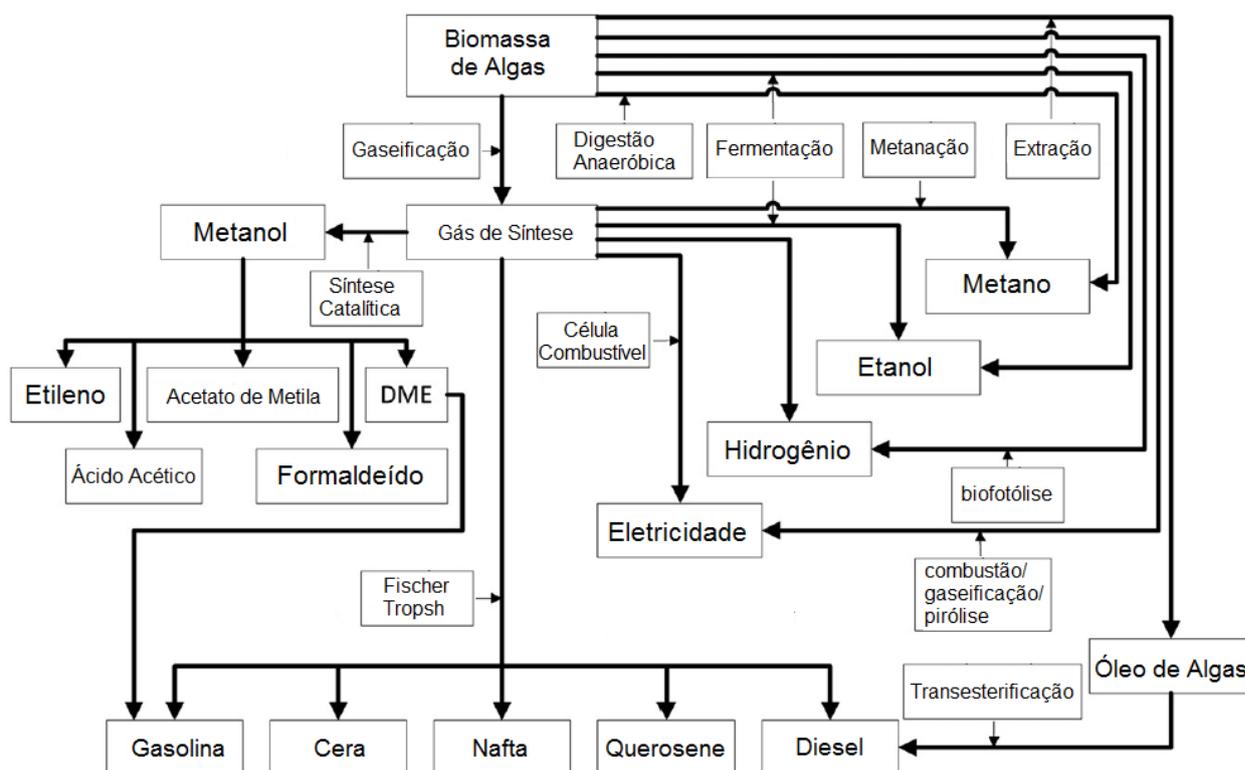


Figura 2.1: Resumo das transformações das microalgas em biocombustíveis. O principal produto de cada processo é mostrado no final da rota de transformação (modificado de Suali e Sarbatly, 2012).

O hidrogênio é atualmente produzido a partir de fontes não renováveis, alguns processos de produção são reforma a vapor do gás natural, gaseificação de carvão e eletrólise da água. No entanto, o biohidrogênio pode ser produzido a partir de microalgas através de métodos mais amigáveis ao meio ambiente. A alga verde *Chlamydomonas reinhardtii* foi testada com este objetivo através de um ciclo aeróbico-anaeróbico desenvolvido por Melis

et al. (2000). Este processo (biofotólise) é atraente pois utiliza luz solar para converter água em hidrogênio e oxigênio. No entanto, ele deve atingir uma eficiência de conversão de energia solar global de 10% para ser competitivo com outras fontes alternativas de hidrogênio renovável, tais como processos de eletrólise fotovoltáica (Benemann, 2000).

Outro importante produto da utilização das microalgas é o metano. A principal limitação deste processo de produção de energia é a disponibilidade de biomassa. Uma planta de produção de biometano de 500 kW requer de 10 a 15 mil toneladas de biomassa por ano (Posten *et al.*, 2008). Com uma eficiência da produção de biomassa de 5-30 vezes maior do que a cultura de plantas, as microalgas também podem ser usadas para a produção de metano. O uso do metano ou biodiesel como fonte de energia vai liberar CO_2 novamente. No entanto, a aplicação da biomassa de microalgas pode deslocar o uso de combustíveis fósseis e, conseqüentemente, isso pode levar à redução de emissões de CO_2 . A Figura (2.2) mostra os caminhos para diferentes produtos energéticos (de alto valor agregado) que podem ser produzidos por microalgas (adaptado de Oilgae, 2010 e Amin, 2009), no qual pode ser observado a rota de produção de gás de síntese, a partir da gaseificação de microalgas.

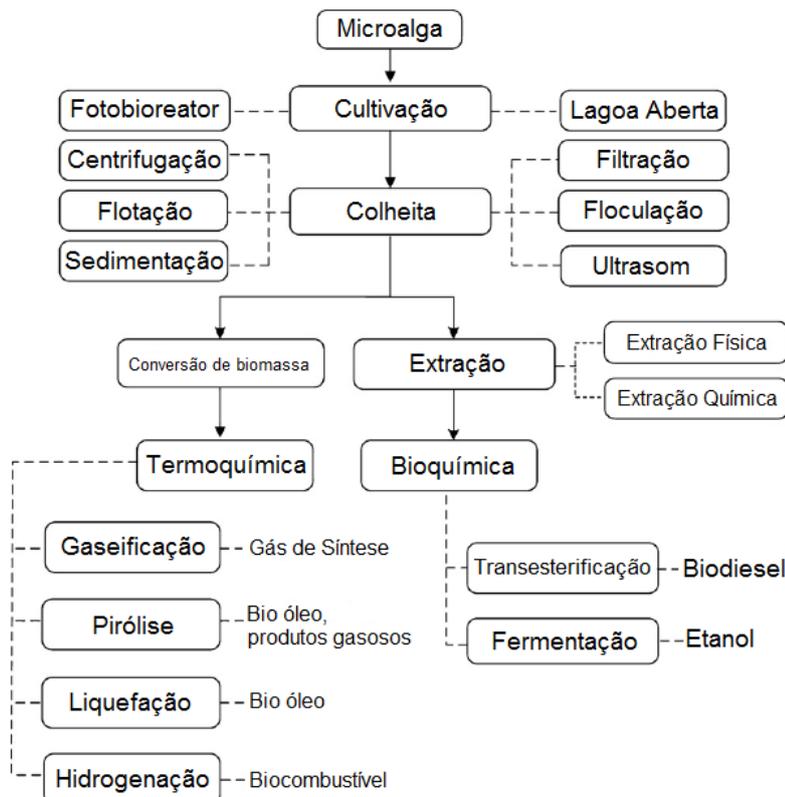


Figura 2.2: Caminhos para diversos produtos a partir de microalgas (modificado de Oilgae, 2010).

Diversos são os tipos de biomassa que podem ser utilizadas no processo de gaseificação. Mas as propriedades do combustível são extremamente relevantes na seleção de

um gaseificador. Os diferentes projetos de gaseificadores precisam de combustíveis com características específicas, tais como uma composição pré-definida da superfície e teor de mistura. Não existem gaseificadores que consigam utilizar todos os tipos de combustíveis e produzir gás limpo e de qualidade. Na prática, cada projeto é individual, relacionando um combustível utilizado ao uso final particular.

2.2 Princípios da Gaseificação de Biomassa

Nesta seção, consideram-se as opções de conversão tecnicamente viáveis para a biomassa de microalgas e utilização final de energia derivada ou portadores de energia (combustíveis líquidos ou gasosos). A conversão da biomassa das microalgas em energia abrange diferentes processos normalmente usados para biomassa terrestre e que dependem, em grande parte, dos tipos e fontes de biomassa, opções de conservação e utilização final. As tecnologias de conversão para utilização de biomassa de microalgas podem ser separadas em duas categorias básicas de conversão termoquímica e bioquímica. Fatores que influenciam a escolha do processo de conversão incluem: o tipo e a quantidade de matéria-prima de biomassa; a forma desejada da energia; viabilidade econômica; projeto específico e o produto final desejado.

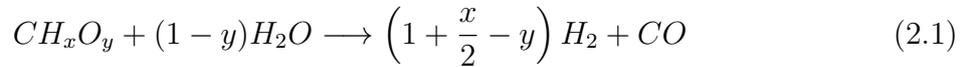
A conversão termoquímica abrange a decomposição térmica dos componentes orgânicos da biomassa para produção de combustível e é atingível por diferentes processos como a combustão direta, gaseificação, pirólise e liquefação termoquímica.

A combustão é a conversão de combustíveis de biomassa em diversas formas de energia útil na presença de ar ou oxigênio. A pirólise é um processo que pode ser empregado para converter biomassa de microalgas em biocombustíveis e gás na ausência de ar ou oxigênio (350-700°C). A gaseificação envolve a oxidação parcial da biomassa em gás de síntese a altas temperaturas (800-900°C).

A gaseificação de biomassa é uma rota atraente para converter um material de baixo valor em produtos de alto valor. No processo de gaseificação, uma vasta gama de materiais carbonáceos pode ser convertido em gás combustível ou um gás de síntese contendo principalmente H_2 , CO , CO_2 e CH_4 .

A conversão termoquímica de biomassa em gás de síntese é geralmente realizada a temperaturas de 1000 K ou superior, utilizando ar, oxigênio, vapor ou CO_2 como meio de gaseificação. Dependendo do desenho do gaseificador, o processo de gaseificação pode envolver diversos passos físicos, químicos, térmicos, tais como: secagem, decomposição térmica ou pirólise, combustão parcial e gaseificação dos produtos de decomposição.

Para a gaseificação de microalga com vapor em gás de síntese, tal como é proposto no presente trabalho, a conversão termoquímica global pode ser expressa por meio da reação simplificada idealizada como mostra a Equação (2.1):



onde x e y são as razões molares elementares de H/C e O/C na biomassa.

2.2.1 Pirólise

A pirólise é a decomposição térmica da matéria-prima em carvão, gases e alcatrão na ausência total ou em uma quantidade limitada de um agente oxidante, tal como O_2 , H_2O ou CO_2 . É um passo essencial no processo de cada gaseificador. Na pirólise de uma partícula de biomassa, ela é aquecida a temperaturas acima de 500 K por meio de radiação e de convecção, os gases, tais como os hidrocarbonetos voláteis leves, H_2 , CO , CO_2 , e alcatrão são libertados. O alcatrão, em seguida, passa por reações em fase gasosa secundárias em que os grandes hidrocarbonetos complexos quebram em moléculas menores. Os produtos finais da pirólise são classificados como: sólido (cinza ou carbono); líquido (alcatrão, hidrocarbonetos pesados, água); gasoso (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e hidrocarbonetos leves) (Steinfeld *et al.*, 2006).

As condições de pirólise de biomassa, tais como, a taxa de aquecimento, a temperatura do gás, e o tempo de residência, tem uma forte influência sobre a liberação de alcatrão e de gases, assim como sobre a formação e a reatividade do carvão. Em geral, a liberação de produtos voláteis é aumentada e a formação de resíduo carbonado é suprimida por pirólise rápida de alta temperatura. Tais condições de pirólise produzem apenas pequenas quantidades de carvão que têm uma alta reatividade. Além disso, as temperaturas elevadas de gases facilitam o craqueamento de alcatrão e outros hidrocarbonetos. O aquecimento mais lento e maior tempo de residência levam à formação de carvão secundário, o qual é produzido a partir de uma reação entre o carvão e os voláteis primários (Kruesi, 2014).

2.2.2 Gaseificação

Segundo Nogueira e Lora (2003), no passo de gaseificação, carvão e hidrocarbonetos liberados durante a pirólise reagem com um oxidante, tal como ar, oxigênio, vapor ou CO_2 para produzir gás de síntese. É geralmente realizada na faixa de temperatura de 1000-1300 K e pode ser exotérmica ou endotérmica, dependendo do oxidante utilizado. O sólido

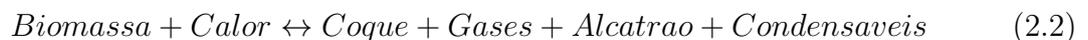
restante da gaseificação primária é a cinza, que consiste em matéria mineral e pequenas quantidades de carbono não reagido.

O processo de gaseificação da biomassa resulta de reações complexas, ainda não bem conhecidas em sua totalidade. Porém, de forma introdutória e em termos teóricos, pode ser subdividido em várias etapas:

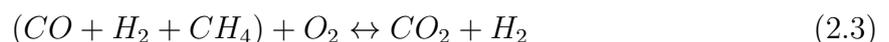
1. Etapa de pirólise ou decomposição térmica, que se desenvolve a temperaturas próximas de 600°C.
2. Oxidação de parte do carbono fixo do combustível, método que constitui a fonte de energia térmica para o processo de volatilização e gaseificação.
3. Gaseificação propriamente dita, que inclui reações heterogêneas entre os gases e o coque residual, assim como reações homogêneas entre os produtos já formados.
4. Craqueamento do alcatrão - processo de destruição térmica das moléculas dos compostos que formam o alcatrão com a obtenção de CO , CO_2 , CH_4 e outros gases como produtos.
5. Oxidação parcial dos produtos da pirólise.

Dependendo da organização do processo de gaseificação (movimento relativo da biomassa e do gás de gaseificação), estas etapas transcorrem em diferentes regiões do gaseificador, ou em todo seu volume de maneira simultânea. A seguir apresentam-se as reações químicas e suas entalpias de reação mais importantes de cada uma destas etapas:

1. Pirólise



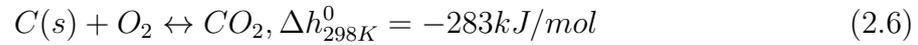
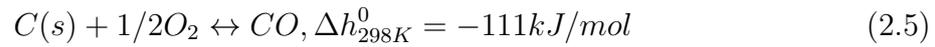
2. Oxidação Parcial dos Produtos da Pirólise



3. Craqueamento do Alcatrão



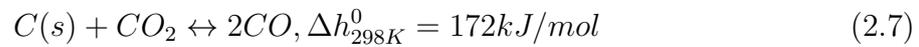
4. Oxidação do Carbono



5. Gaseificação

Reações Heterogêneas

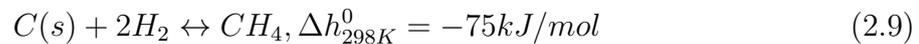
(Reação de Bouduard)



(Reação de gás de água ou reação carbono vapor)



(Reação de hidrogaseificação)

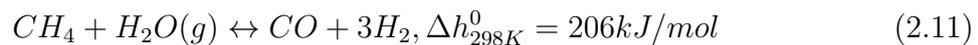


Reações Homogêneas

(Reação de deslocamento da água)



(Reação de Reforma)



As dez equações apresentadas estão longe de refletir a complexidade dos processos que ocorrem durante a gaseificação da biomassa. Contudo, com base nelas é possível tirar conclusões importantes (Nogueira e Lora, 2003), tais como: (1) A adição de vapor de água ao ar de gaseificação, na prática até aproximadamente 30%, aumenta o conteúdo de hidrogênio e de monóxido de carbono no gás obtido, como mostram as equações (2.8),(2.10)

e (2.11); (2) O aumento da pressão favorece a formação de metano, segundo a equação (2.9), devido à redução do número de moles ao se passar dos reagentes aos produtos.

As taxas de reações heterogêneas variam grandemente com a reação de combustão sendo a mais rápida (Eq. (2.5)), seguida pela reação de gás de água (Eq. (2.8)), a reação de *Boudouard* (Eq. (2.7)), e a reação de hidrogaseificação (Eq. (2.9)): $R_{C+O_2} \gg R_{C+H_2O} > R_{C+CO_2} \gg R_{C+H_2}$

A reação de deslocamento da água (Eq.(2.10)) é de particular interesse para a produção de gás de síntese, uma vez que permite ajustar a relação H_2/CO para a produção de combustíveis líquidos.

A principal vantagem da gaseificação como uma via de energia de biomassa é que pode produzir um gás de síntese de uma grande variedade de matérias-primas potenciais. O gás de síntese é um gás de poder calorífico baixo (tipicamente de 4-6 MJ/m^3), que pode ser queimado diretamente ou usado como um combustível para motores ou turbinas a gás.

Sanchez-Silva et al. (2013) mencionam que a análise termogravimétrica acoplada com espectrometria de massa (TGA-MS) poderia ser uma técnica útil para obter informações em tempo real de perda de massa e evolução dos gases para processos de pirólise, oxidação e gaseificação.

2.3 Tecnologia Convencional de Gaseificação da Biomassa

Diversos tipos de reatores estão sendo estudados ou já são usados industrialmente para a gaseificação de biomassa. Estes incluem gaseificadores de leito fixo com corrente de ar ascendente, corrente descendente e leito fluidizado, dos quais uma breve descrição é dada na Figura (2.3). Ela fornece uma visão esquemática desses tipos de gaseificadores e suas principais correntes de fluxo. As cores indicam as temperaturas relativas ao reator. O vermelho significa quente, amarelo para médio e cinza para seções frias do reator.

Em gaseificadores ascendentes mostrado esquematicamente na Figura (2.3) (a), um leito compactado de biomassa suportado por uma grelha se move para baixo. O oxidante é introduzido a partir do fundo e o produto gasoso é retirado a partir do topo. As cinzas são removidas no fundo do gaseificador. Esse projeto é muito simples e robusto. Devido à sua disposição em contracorrente que oferece uma eficiência térmica elevada, proporciona uma elevada conversão de carbono, e pode tolerar teores de até 60% em

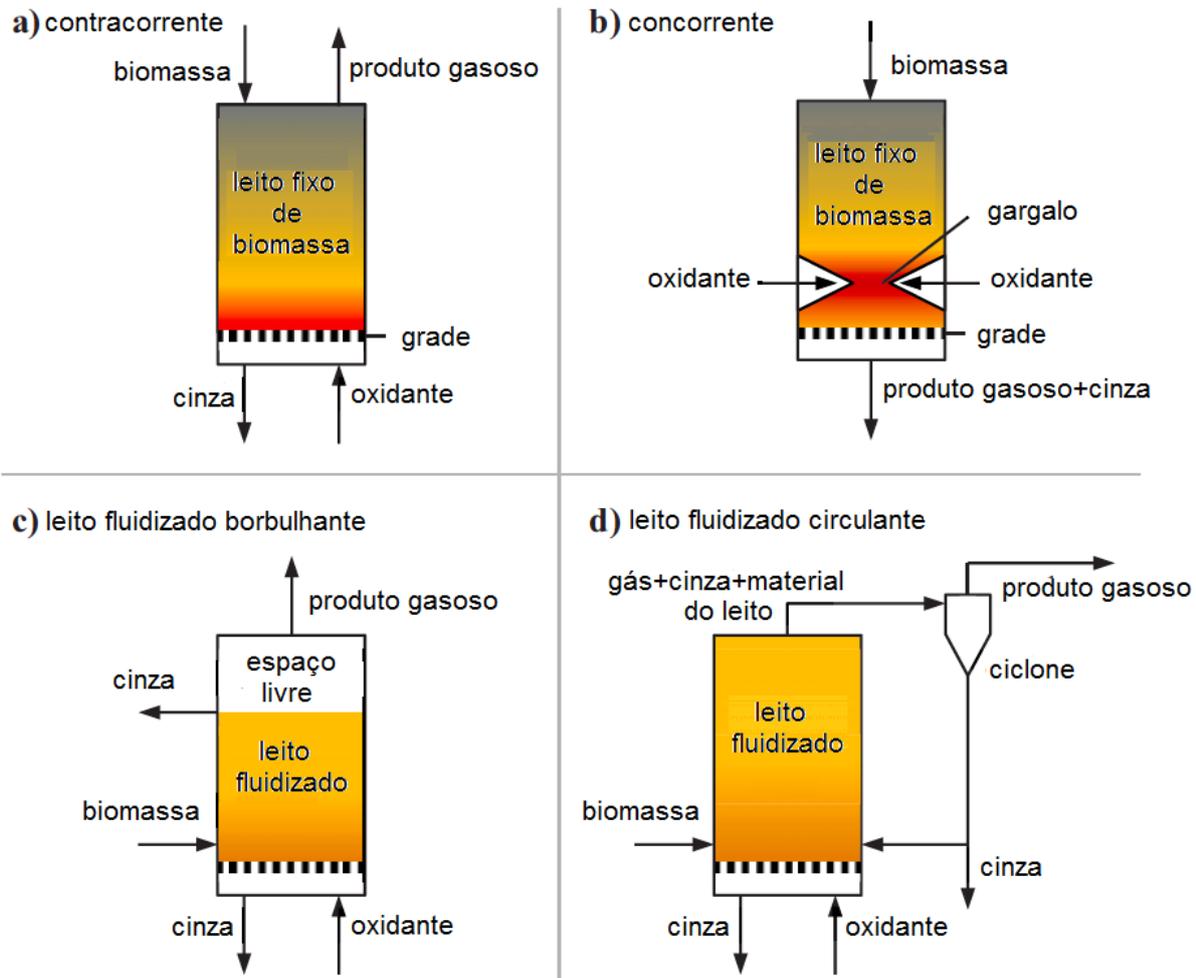


Figura 2.3: Tipos de gaseificadores com as principais correntes de escoamento: a) corrente ascendente (em contracorrente), b) corrente descendente (concorrente), c) leito fluidizado borbulhante e d) leito fluidizado circulante. As cores indicam temperaturas relativas (vermelho = quente, amarelo = médio, cinza = frio) (Kruesi, 2014).

peso de unidade de matéria-prima. Os níveis de alcatrão são muito elevados, porque os produtos de pirólise gasosos e líquidos nunca passam na zona mais quente do reator. É, dessa forma, inadequado para a produção de produto gasoso limpo com matérias-primas altamente voláteis (Kruesi, 2014).

Os gaseificadores descendentes, como representado na Figura (2.3) (b), tem um leito de biomassa concorrente, que é suportado por uma garganta na qual o ar ou o oxigênio é injetado. Ambos, o gás e os sólidos escoam ao mesmo tempo. O alcatrão e os hidrocarbonetos gasosos libertados durante a pirólise na zona superior do gaseificador passam através da zona de oxidação turbulenta, que é mantida a temperaturas na faixa de 1273-1473 K e são quebrados e reformados. O produto gasoso relativamente limpo com baixo teor de alcatrão e os níveis de hidrocarbonetos voláteis fazem os gaseificadores descendentes os preferenciais para a produção de gás de síntese de alta qualidade a partir de matérias-primas altamente voláteis. Devido à gargantas de tamanho limitado a escalabilidade é

baixa. O nível tolerado de umidade é de até 25%-30% em peso.

Existem dois tipos de gaseificadores de leito fluidizado usado para a biomassa: borbulhantes (Figura (2.3) c) e circulantes (Figura (2.3) d). Nos gaseificadores de leito fluidizado borbulhantes, os sólidos permanecem no reator, porque a velocidade do fluido é baixa. Nos circulantes, a velocidade do fluido é maior, de modo que uma grande parte dos sólidos são arrastadas no produto gasoso. Os sólidos são então separados com um ciclone e devolvidos ao gaseificador para aumentar a conversão de carbono, que é, eventualmente, mais elevada do que no leito borbulhante. Ambos os conceitos de leito fluidizado são caracterizados por uma boa mistura gás-sólido e alta uniformidade de temperatura. As temperaturas normais de funcionamento, são entre 1073 e 1173 K. Os níveis de alcatrão no produto gasoso estão entre os níveis de gaseificadores ascendentes e descendentes.

2.4 Parâmetros Operacionais

Uma vez que o tipo de gaseificação foi escolhido (neste trabalho utilizaremos o leito fixo concorrente) de acordo com a biomassa a ser processada, a próxima etapa envolve a colocação em funcionamento da instalação, com o objetivo de fazer do modo mais contínuo possível, com desempenhos elevados e sem incidentes que conduzem a interrupções indesejáveis.

O processo de gaseificação é mais complexo do que o de combustão, e essa complexidade é expressa por uma série de parâmetros de funcionamento que são cruciais para o funcionamento adequado do sistema. A própria diversidade de tecnologias de gaseificação existentes determina alguns desses parâmetros, dada a forma intrínseca, em que cada um trabalha. Os valores ótimos de alguns parâmetros devem ser controlados para se obter uma qualidade constante, com performances elevadas do processo.

2.4.1 Tempo de Residência

O tempo de residência em cada tipo de reator (tempo médio das partículas de biomassa no interior do gaseificador) deve ser suficientemente longo para assegurar que as reações no processo de gaseificação aconteçam de maneira satisfatória, gerando o gás de síntese que é o esperado. Este fato está relacionado com o grau de fluidização dos leitos.

Segundo Wang et al. (2008), os reatores com maiores tempos de residência são gaseificadores de leito fixo. Os gaseificadores de leito fluidizado possuem tempos de residência curtos, cerca de 1-2 s, durante o qual as pequenas partículas de biomassa são secas e, em

seguida, o gaseificado é pirolisado.

2.4.2 Agentes Gaseificantes

O ar é o agente de gaseificação mais utilizado, uma vez que é, obviamente, econômico. Com a utilização do ar, produz-se um gás de síntese do poder calorífico menor, devido principalmente ao seu alto teor de N_2 . O vapor como agente de gaseificação produz um gás de síntese com um poder calorífico moderado, e os seus custos ficam entre o ar e o oxigênio. O oxigênio é o agente de gaseificação necessário para aplicações mais avançadas, e também o mais caro. O CO_2 pode ser utilizado como um agente de gaseificação, tal como pode uma mistura de todos os mencionados acima.

2.4.3 Temperatura de reação

A temperatura de reação é um dos mais importantes parâmetros. De acordo com Emami et al. (2012) este é o parâmetro mais significativo da gaseificação. Dessa forma, existe a necessidade de ser controlado com maior precisão, pois dependendo do tipo de combustível pode causar problemas de formação de cinza ou sinterização. A redução da temperatura para controlar este fenômeno indesejado leva a uma diminuição da conversão de carvão (reduzindo a eficiência do processo) e uma maior concentração de alcatrão no gás de síntese gerado (limitando a sua utilização em determinados equipamentos de conversão da eletricidade). Aumentando a temperatura aumenta a concentração de CO e de H_2 no gás de síntese e reduz a de CO_2 , CH_4 e H_2O .

Hernandez *et al.* (2012) verificaram em um experimento que num gaseificador de leito móvel um aumento da temperatura de operação tem efeitos diferentes, dependendo do agente de gaseificação utilizado. Gaseificação com ar aumenta principalmente o teor de CO e H_2 no produto gasoso através da reação endotérmica de *Boudouard* e reações de reforma a vapor, entretanto, na gaseificação com ar-vapor (aproximadamente 56,4% de mols de vapor), leva a um aumento na produção de H_2 , devido à valorização do carvão na reforma a vapor e nas reações de WGS (deslocamento gás-água), bem como um aumento no teor de CH_4 .

2.4.4 Pressão

Existem dois tipos de processos de gaseificação: a pressão atmosférica ou pressurizado (sob altas pressões). O último é mais eficiente, entretanto também implica em altos custos de

investimento.

Um aumento na pressão de operação de gaseificadores reduz a quantidade de carvão e alcatrão no gás de síntese gerado. Além disso, o gás de síntese obtido já está pressurizado para subsequente uso em um equipamento de conversão final, tal como motores ou turbinas.

De acordo com Klimantos *et al.* (2009), sistemas de gaseificação de ciclos combinados baseados em ciclos de pressurização acoplados com sistemas de limpeza do gás quente são uma das mais promissoras opções, destacando-se a eficiência superior a 40%. A maior disponibilidade comercial de turbinas a gás favorece esse tipo de solução.

Sistemas pressurizados são usados em grandes plantas, mas eles são antieconômicos em pequenas escalas.

2.5 Tecnologia de Gaseificador Solar

Para a gaseificação a vapor de matéria-prima carbonácea, a temperatura do reator na faixa de 1000-1500 K tem que ser alcançado. Fornecer estas temperaturas por energia solar requer uma razão de concentração solar média da ordem de 1000-2000 C. Tais concentrações podem ser fornecidas por dois tipos de sistemas de concentração solares, pratos parabólicos ($C = 1.000-10.000$ sóis) e configurações torre ($C = 500-5.000$ sóis).

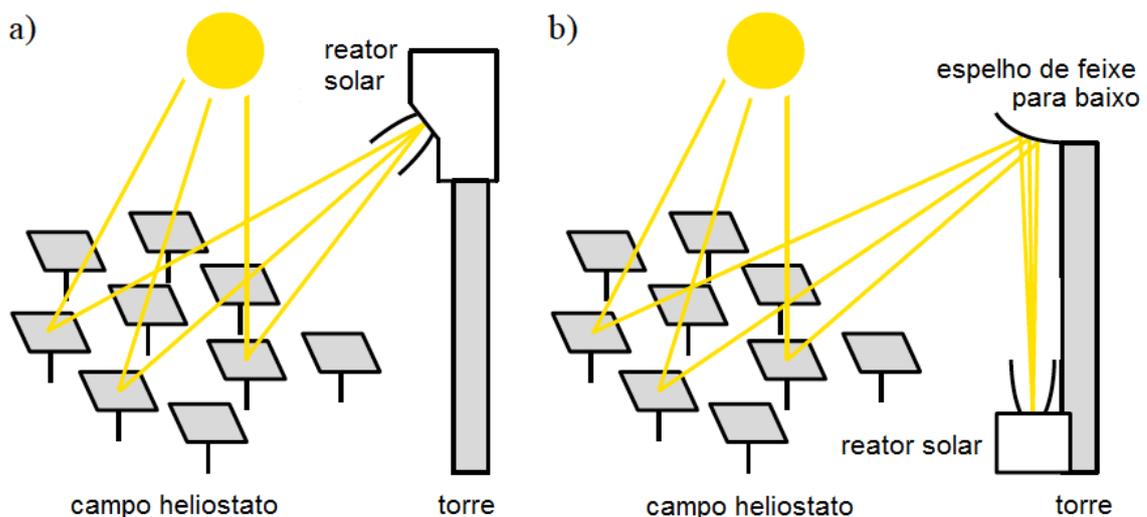


Figura 2.4: Sistemas de torre de concentração solar: a) reator solar no topo da torre e b) projeto feixe abaixo com espelho hiperbólico secundário na torre e reator solar no solo (Kruesi, 2014).

Os reatores de gaseificação solares são normalmente concebidos para funcionar em

conjunto com um sistema de torre solar, devido à maior escala do sistema. Como mostrado na Figura (2.4)a, o reator solar está posicionado no topo de uma torre central que está rodeada por um grande campo de rastreo de dois espelhos eixo, chamados heliostatos. A radiação solar incidente é refletida pelos heliostatos e concentra-se na abertura do reator solar para fornecer calor a alta temperatura para o processo de gaseificação endotérmico. Para configurações de reatores solares com uma abertura na parte superior dos sistemas de reator, um feixe de deslocamento, como mostrado na Figura (2.4)b são utilizados. Um espelho, geralmente de forma hiperbólica, está instalado na parte superior da torre para redirecionar a radiação solar concentrada ao reator situado no solo.

A revisão a seguir de alguns trabalhos mostra vários conceitos de reator solar para a gaseificação de matérias-primas de carbonáceos de vários tipos que têm sido investigados e demonstrados experimentalmente em escala de laboratório.

Steinfeld *et al.* (2006) estudaram a gaseificação a vapor de coque de petróleo testando um protótipo de reator solar em alto fluxo de fornalha na faixa de 1300-1800K, com conversão de coque de petróleo de 87% em um único passe. A Figura (2.5) mostra uma corrida, em que o reator foi primeiramente aquecido acima de 1500K sob um fluxo de argônio. A seguir, os reagentes foram introduzidos durante um intervalo de 12 minutos a uma taxa de 3,1g de coque/min e 6g de água/min, correspondendo a uma razão molar H_2O/C de 1,3.

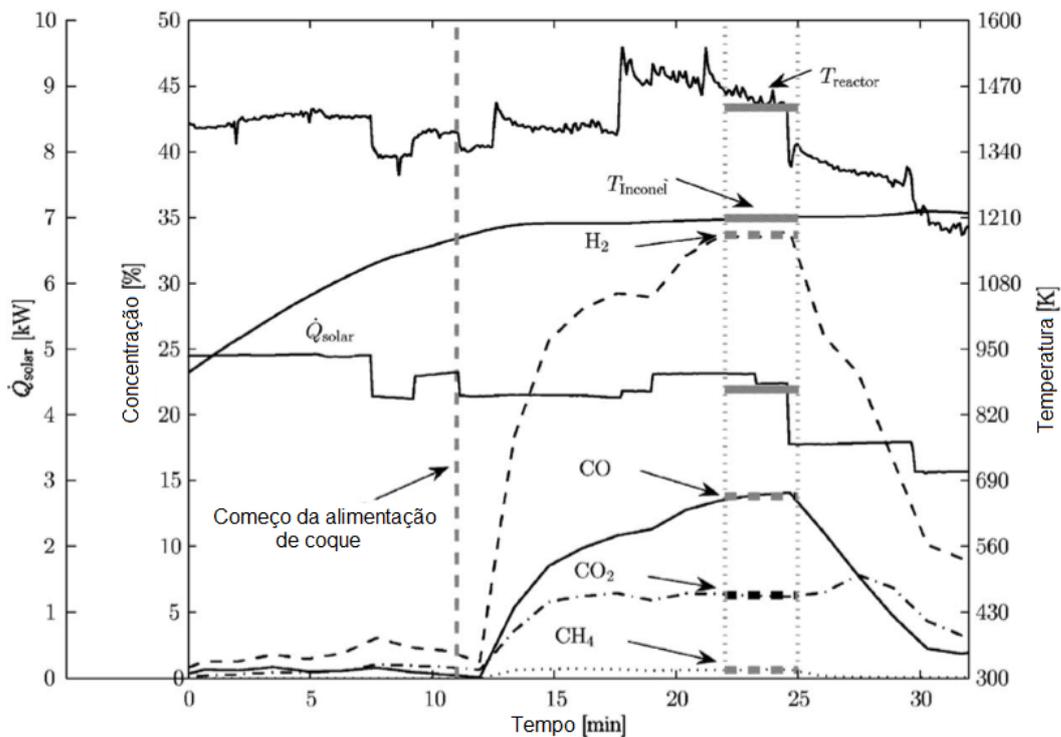


Figura 2.5: Temperaturas e composição gasosa do produto durante um experimento solar representativo (Modificado de Steinfeld *et al.*, 2006).

Steinfeld *et al.* (2007) estudaram uma evolução experimental de um reator solar de 5kW para a gaseificação de coque. Uma lama de coque e água foi continuamente injetada na cavidade solar para criar um vórtex de fluxo diretamente exposto à radiação solar concentrada. As vantagens práticas de usar lama estão associadas com a facilidade de transporte e injeção de reagentes sólidos e a escalabilidade do sistema de alimentação. A lama coque+água é mantida em um misturador localizado acima do reator e injetada através de uma porta de entrada na cavidade superior sob controle de vazão mássica. Durante a exposição direta das partículas de coque ao alto fluxo de irradiação solar, a energia absorvida pelos reagentes é usada para ferver e superaquecer a água, elevando a temperatura dos reagentes a aproximadamente 1300K, e para promover a reação de gaseificação.

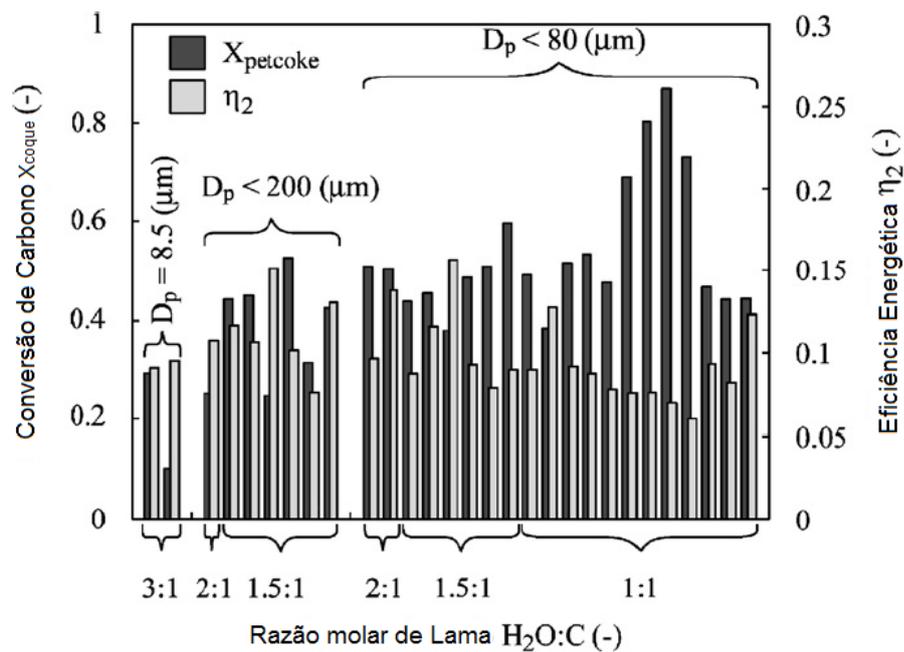


Figura 2.6: Conversão química de coque e eficiência energética obtida em corridas de experimentos solares, agrupadas de acordo com o tamanho de partícula e estequiometria da lama (Modificado de Steinfeld *et al.*, 2007).

Em todas as corridas de coque PD (*Petrozuata delayed*) realizadas pelo autor, três diferentes tamanhos de partículas foram usados: (1) partículas com um diâmetro médio de $8,5\mu\text{m}$; (2) partículas com diâmetro menor que $80\mu\text{m}$ e (3) partículas de diâmetro menor que $200\mu\text{m}$. A Figura (2.6) mostra o efeito do tamanho de partícula e a estequiometria da lama na conversão química da lama e eficiência energética. Altos $(H_2O : C)_{\text{lama}}$ favorecem a cinética da reação, mas sob altas taxas de fluxo mássico e curtos tempos de residência, resultando em uma baixa conversão de coque. Isto também resulta em um decréscimo de eficiência energética η_1 devido à energia desperdiçada para evaporar e superaquecer o excesso de água. O oposto é verdade para η_2 , assumindo-se que o calor sensível do excesso de vapor na saída do reator é recuperado. O melhor resultado foi obtido para

$(H_2O : C)_{lama}=1$. Para uma temperatura de reator nominal de 1500K, uma razão molar de 4,8 e um tempo de residência de 2,4s, o máximo de conversão de coque foi de 87%. A composição de gás de síntese típica foi de 62% de H_2 , 25% de CO, 12% de CO_2 , e 1% de CH_4 .

Z'Graggen *et al.* (2008) estudaram a modelagem do reator solar bifásica que acopla as transferências de calor radiativa, convectiva e condutiva com a cinética química e é aplicada para otimizar a configuração geométrica do reator e os parâmetros operacionais (tamanho inicial de partícula da matéria-prima, taxa de alimentação e energia solar de entrada) maximizando a extensão da reação e a eficiência da conversão de energia solar a química de um reator protótipo de 5kW e aumentou-se a escala para 300kW. A modelagem foi validada com os dados experimentais obtidos por Steinfeld *et al.*, 2008.

A energia absorvida pelos reagentes é usada para gerar e superaquecer o vapor, levando os reagentes a temperaturas acima de 1300K, e dirigindo a reação de gaseificação. A formulação do modelo do reator considera duas fases, composta por uma fase particulada sólida suspensa em uma mistura gasosa e sofrendo uma transformação termoquímica. As partículas sólidas são assumidas serem arrastadas na fase gasosa, como justificado pelo número de Stokes $< 10^{-2}$. A condução e difusão na direção do fluxo foram negligenciadas como justificadas pelo número de Peclet $> 10^2$.

Os resultados de Z'Graggen *et al.* (2008) mostram o efeito de quatro parâmetros: tamanho de partícula, taxa de alimentação, energia de entrada e geometria da seção longitudinal da cavidade sob volume constante. O desempenho do reator foi avaliado de três formas: a conversão da alimentação determinada pelo balanço de carbono; a eficiência da conversão da energia solar para química definida com a porção de energia solar de entrada armazenada como energia química; fator de atualização, definido como a razão do conteúdo calorífico de produtos gasosos para a matéria-prima sólida gaseificada por energia solar.

A Figura (2.7) mostra os perfis de temperatura (valores médios na direção radial) e a extensão da reação ao longo do eixo do reator. O cálculo foi realizado para os parâmetros de linha de base para o Synpet5 e com nuvens de partículas monodispersas de diâmetros iniciais 0,57; 0,96; 4,6; 62 e 176 μm , correspondendo às curvas 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. Partículas pequenas induzem a alta absorção volumétrica da radiação solar de entrada, resultando em taxas de aquecimento extremamente elevadas de $2,9 \cdot 10^5 K/s$, mas à custa de prevenir uma maior penetração da radiação na cavidade. Esse efeito de sombreamento é claramente visível para as curvas 1 e 2. A curva 3 corresponde a distribuição mais uniforme da absorção radiativa sob o volume da cavidade, levando a altas e mais homoganeamente distribuídas temperaturas.

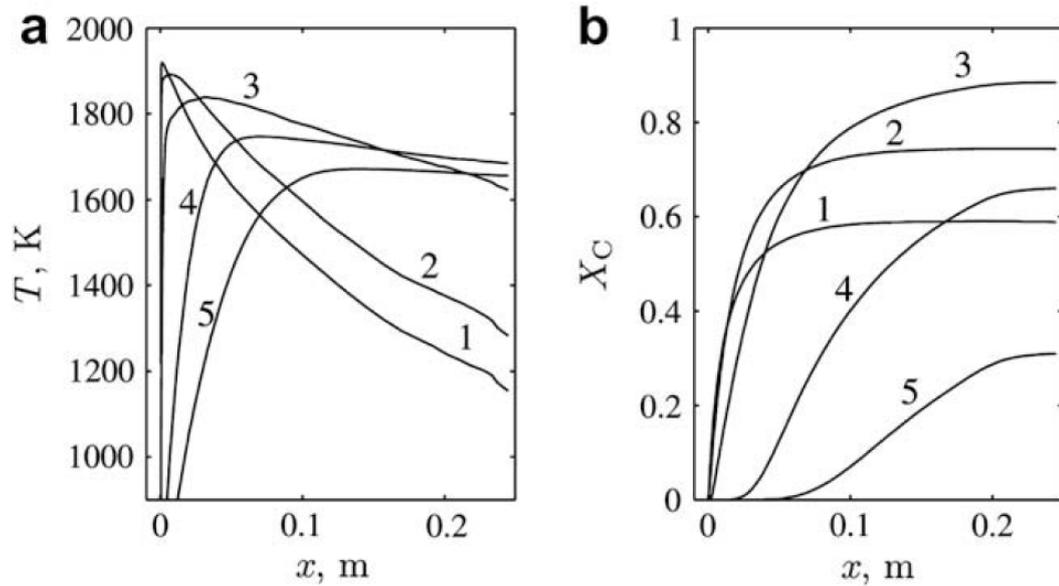


Figura 2.7: (a) Perfis de temperatura (valores médios na direção radial) e (b) extensão da reação ao longo do eixo do reator e com nuvens de partículas monodispersas de diâmetros iniciais 0,57; 0,96; 4,6; 62 e 176 μm , correspondendo às curvas 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. (Z'Graggen *et al.*, 2008).

Steinfeld *et al.* (2008) estudaram a combinação de pirólise e gaseificação do resíduo de petróleo usando um reator solar de 5kW, testando uma faixa de temperatura de 1420-1567K. A alimentação foi continuamente injetada como um *spray* líquido a 423K na cavidade do reator sob um fluxo com uma razão molar de H_2O/C na faixa de 1,1-7,2 e diretamente exposta a uma radiação solar que excede 1800 sóis (1800 kW/m^2). O grau de conversão química foi de 50% a 1472K, produzindo um gás de síntese de alta qualidade: 68% de H_2 , 15% de CO, 14% de CO_2 e 2% de CH_4 .

Tabela 2.1: Parâmetros médios operacionais e resultados de experimentos solares com partículas de resíduo de petróleo e lama de resíduo de petróleo (Modificado de Steinfeld *et al.*, 2008)

Matéria-Prima	Partículas de Resíduo de Petróleo ^a	Lama de Resíduo de Petróleo	VR^a
$m_{feedback}(g/min)$	3,06	1,47	1,50
$m_{H_2O}(g/min)$	7,10	6,61	4,25
$(H_2O/C)(mol/mol)$	1,71	4,00	2,74
$T_{reator}(K)$	1546	1542	1510
$X_C(\%)$	68,9	47,5	33,1
$X_{H_2O}(\%)$	52,6	17,3	17,6
$Q_{solar}(W)$	5177	4064	4683
$\eta_{chem}(\%)$	7,0	2,5	1,4
$\eta_{proc}(W)$	22,2	15,2	13,2
$\tau(s)$	1,03	1,60	1,27

^aAlimentação de vapor separadamente.

A Tabela (2.1) resume a média dos principais parâmetros do processo para três campanhas experimentais feitas com comparações de entrada de energia solar e temperaturas do reator e com três diferentes matérias-primas: partículas de resíduo de petróleo (com alimentação de vapor separadamente), lama de resíduo de petróleo e resíduo a vácuo (com alimentação de vapor separadamente). A campanha com partículas de resíduo de petróleo supera os outros dois em termos de conversão química e eficiência. Por exemplo, a eficiência do processo foi de 22,2%, 15,2% e 13,2% para partículas de resíduo de petróleo, lama de resíduo de petróleo e resíduo a vácuo, respectivamente. Na campanha de lama, o desempenho global foi reduzido pelo excesso de alimentação de água como resultado de alta água: razão molar de C requerido para a lama. Na campanha de resíduo a vácuo, além de usar água em excesso, a formação de sólidos aglomerados afeta negativamente a conversão química. A implementação de um bocal *spray* pode facilitar a dispersão em partículas pequenas e, conseqüentemente, melhora a cinética da reação enquanto evita a deposição de sólidos dentro da cavidade. Os índices de desempenho térmico do reator são descritos por duas eficiências de energia, a eficiência de conversão de energia solar para química obtida em 2% e a eficiência do processo térmico-solar obtida em 19%, tornando assim o escopo do estudo a minimização da perda de calor e a maximização da eficiência da conversão de energia solar.

Steinfeld *et al.* (2009) realizaram testes experimentais em um reator solar de leito empacotado utilizando diversas alimentações carbonáceas, tais como: lama industrial, água de esgoto, pó de pneu, carvão da África do Sul e carvão vegetal. Na Figura (2.8), observa-se as medidas de evolução dos gases para os seis tipos de alimentação sob gaseificação com a taxa do fluxo molar de vapor.

Os gases com fluxo molar menor que 0,01 mol/min foram omitidos dos gráficos pelo autor. As reações de não volatilização durante a fase de rápido aquecimento inicial depois de 40 min são verificadas pela evolução de CH_4 e C_2H_4 . Como esperado, o *fluff* mostra a mais significante volatilidade (Fig.(2.8)d), com o carvão vegetal não fornecendo voláteis livres (Fig.(2.8)f). O fim limpo da evolução de CH_4 e C_2H_4 marca o fim do importante processo de não volatilização associado com temperaturas do leito ultrapassando 800K. Isto é visto para a lama industrial (Fig.(2.8)a) e pó de pneu (Fig.(2.8)c) com o fim da evolução de CH_4 a 50 minutos. Para todas as alimentações, CO e H_2 dominam a composição de gás indicando uma alta qualidade do gás de síntese, mas suas concentrações são fortemente afetadas pela temperatura e o suprimento de vapor de água. A evolução de CO_2 juntamente com um aumento do vapor de água é visível para o pó de pneu (Fig.(2.8)c) a 45, 80 e 100 min e para o carvão vegetal de 110 min (Fig.(2.8)f). A presença de CO e H_2 antes da introdução do vapor de água para alimentações com alto conteúdo de água, isto é, para lama industrial e de esgoto e carvão da África do Sul, pontos de água que vem da secagem em regiões do leito de baixa temperatura suportando a gaseificação a vapor

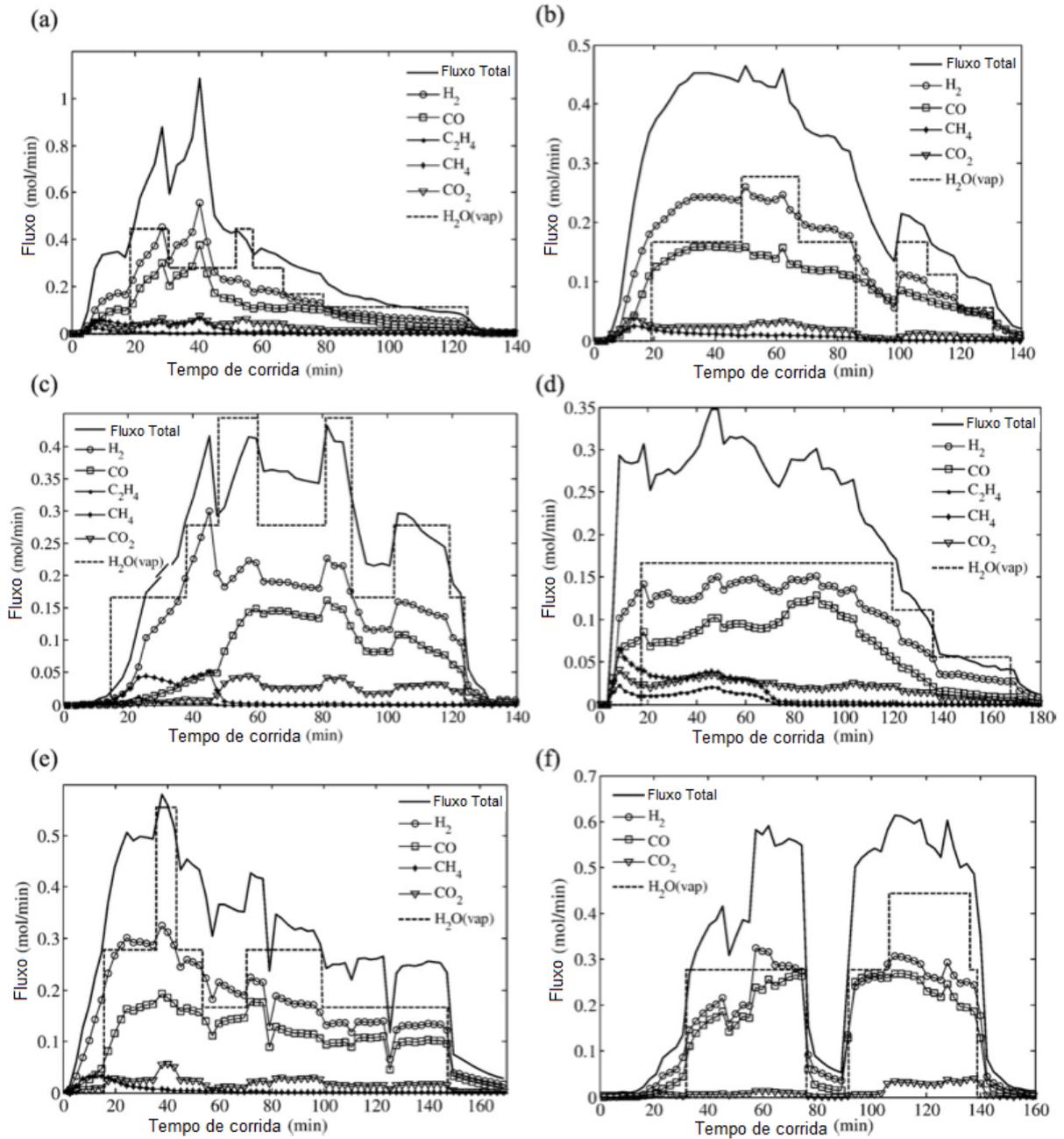


Figura 2.8: Medidas experimentais das taxas de fluxo molar dos gases envolvidos e fornecimento de vapor durante a gaseificação solar de: (a) Lama Industrial, (b) Lama de Esgoto, (c) Pó de pneu, (d) Fluff, (e) Carvão da África do Sul, (f) Carvão Vegetal (Steinfeld *et al.*, 2009).

ou craqueando voláteis em regiões de leito empacotado de alta temperatura.

Gordillo e Belghit (2011) simularam o processo de gaseificação em um reator solar de leito fluidizado de carvão com vapor. O modelo calcula os perfis dinâmicos e em estado estacionário, prevendo os perfis de temperatura e concentração das fases gasosa e sólida, baseado em balanços de massa e energia. Existe uma dualidade entre as reações principais de gaseificação a vapor. A primeira reação água-gás é endotérmica, enquanto que a reação

de deslocamento (*water gas shift*) é exotérmica. No processo, a primeira reação ocorre durante o primeiro contato entre o vapor e o sólido, isto porque este pode ser o ponto mais quente dentro do reator. Por outro lado, quando monóxido de carbono suficiente é produzido para reagir com o vapor em excesso, a temperatura do reator deve ser menor para promover a reação exotérmica, que acontece geralmente na saída do reator. Este fenômeno é chamado de teoria do gradiente de temperatura no processo de gaseificação a vapor.

Dois diferentes gaseificadores foram simulados por Gordillo e Belghit (2011). O primeiro simula um gaseificador solar com dimensões representadas como G1 e o segundo simula um gaseificador solar com comprimento da zona de redução ótimo com dimensões representadas como G2, estas dimensões estão apresentadas na Tabela (2.2).

Tabela 2.2: Parâmetros operacionais (modificado de Gordillo e Belghit, 2011)

Parâmetros	Gaseificador 1 (G1)	Gaseificador 2 (G2)
Diâmetro (cm)	15	15
Comprimento do Leito (cm)	8,3	23,6
Temperatura do vapor de entrada (K)	473	473
Velocidade do vapor (m/s)	0,14-0,21-0,28	0,69
Porosidade do Leito	0,5	0,5
Coefficiente de Transferência de Calor	$0,054Re^{1,48} K ge/dp$	$0,054Re^{1,48} K ge/dp$
Emissividade do Leito	0,75	0,75

Os perfis de duas temperaturas do prato emissor foram testadas para estudar a influência da dinâmica de aquecimento no sistema.

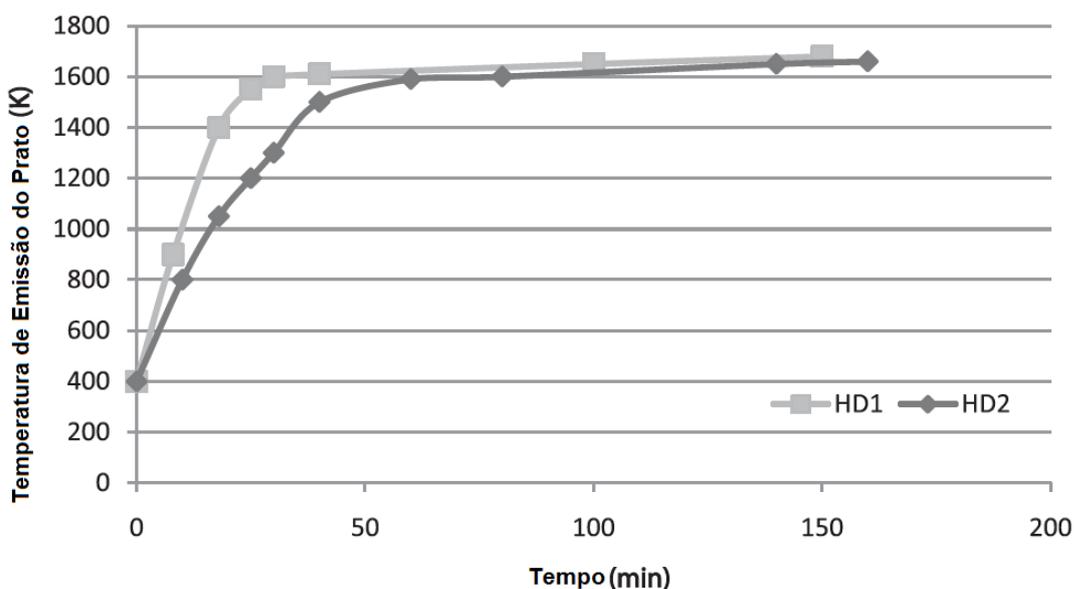


Figura 2.9: Perfis de temperatura do prato emissor usado nas simulações (Modificado de Gordillo e Belghit, 2011).

A Figura (2.9) mostra as temperaturas do prato emissor com o tempo para a dinâmica de aquecimento. A dinâmica de aquecimento 2 (HD2) aquece o sólido gradualmente até a temperatura do prato emissor alcançar 1700K. Por outro lado, a dinâmica de aquecimento 1 (HD1) aquece o sólido mais rapidamente para a mesma temperatura do prato emissor.

A evolução do fluxo de gás com o tempo para três velocidades de vapor para G1 e HD2 é mostrada na Figura (2.10). Não existe produção de gás significativa antes de 20 minutos de gaseificação enquanto o leito é aquecido. Entre 20 e 40 minutos a produção de gás sobe fortemente quando a temperatura do sólido é aumentada. Então, como a temperatura do sólido estabiliza, a inclinação da produção de gás diminui e finalmente atinge o estado estacionário.

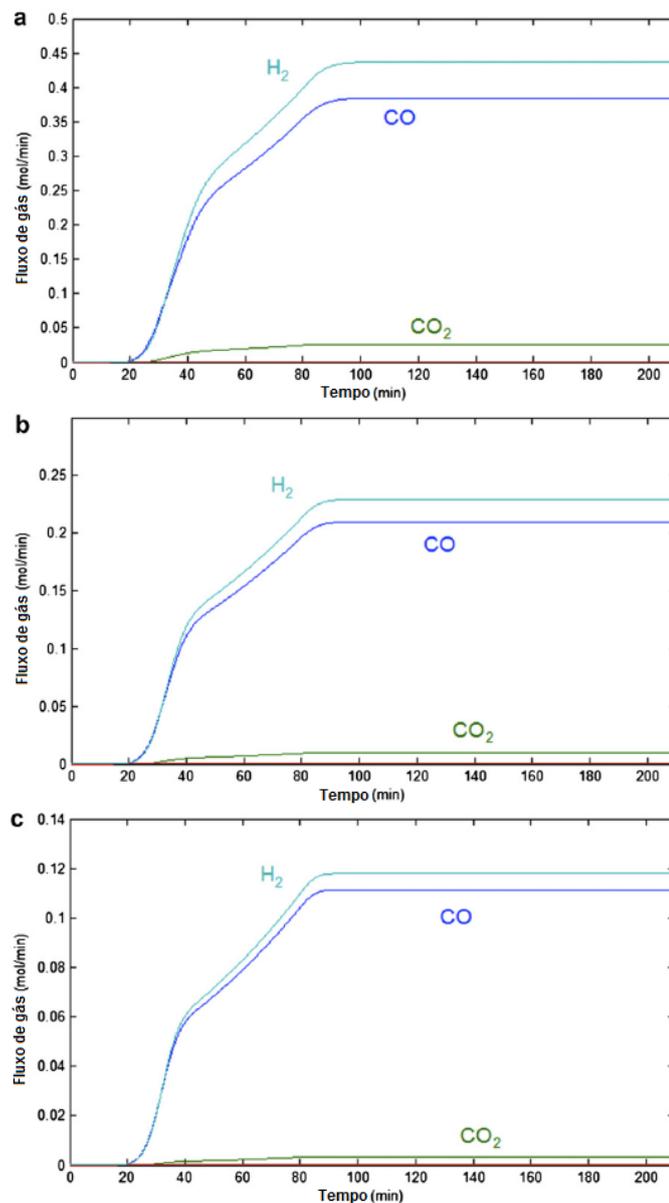


Figura 2.10: Evolução do fluxo de gás com o tempo para G1, HD2 (a) $U=0,1378$ m/s, (b) $U=0,2067$ m/s, (c) $U=0,2756$ m/s (Modificado de Gordillo e Belghit, 2011).

O principal gás produzido foi o hidrogênio seguido por monóxido de carbono, indicando uma boa qualidade para o gás de síntese. Devido ao fato de que a combustão não foi conduzida, o rendimento de dióxido de carbono é pequeno para todas as corridas. Os fluxos de gás para $U=0,1378$ m/s são maiores que os demais, indicando que um projeto pode ser feito para comparar o desempenho de leitos empacotados e fluidizados, quando a fonte de energia está no topo do reator. Isto pode ser explicado diante do ponto de vista da teoria do gradiente de temperatura, que diz que temperaturas maiores no primeiro ponto de contato entre o gás e o sólido promove a produção de hidrogênio. O fato de o gás entrar no topo do reator, onde os sólidos têm a maior temperatura dentro do reator, é certo que tem a melhor condição do primeiro contato na entrada do reator, aumentando o fluxo de gás dos produtos.

Estudos desenvolvidos por Kruesi (2014) na gaseificação de microalgas foram investigados em um reator de 1,5kW aquecido indiretamente por um simulador de energia solar em um gaseificador de fluxo constituído por uma cavidade receptora absorvente e um reator tubular. Foi avaliada a influência de diferentes concentrações de vapor sobre a composição do gás de síntese e a temperatura de reação, a conversão de carbono e a eficiência do reator. A Figura (2.11) resume os resultados de todas as corridas realizadas e mostra a influência da concentração de vapor alimentado nos produtos de reação.

		pure pyrolysis (0% _{vol} steam)	27% _{vol} steam	37% _{vol} steam
number of experiments		3	4	3
y_{H_2}	[% _{vol}]	39.0	45.5	46.4
y_{CO}	[% _{vol}]	32.7	25.7	24.5
y_{CH_4}	[% _{vol}]	10.5	10.8	9.9
y_{CO_2}	[% _{vol}]	5.0	11.4	13.5
$y_{C_2H_2}$	[% _{vol}]	7.5	5.4	4.9
$y_{C_2H_4}$	[% _{vol}]	5.1	1.3	0.9
$y_{C_2H_6}$	[% _{vol}]	0.1	0.0	0.0
y_{H_2}/y_{CO}	[-]	1.19	1.77	1.89
y_{CO_2}/y_{CO}	[-]	0.15	0.44	0.55
T_{tube}	[K]	1432	1425	1428
LHV_{syngas}	[MJ/Nm ³]	19.4	15.8	14.9
U	[-]	1.02	1.05	1.06
X_C	[-]	0.45	0.53	0.61

Figura 2.11: Resumo dos resultados experimentais (valores integrais, calculados sobre todas as repetições) (Kruesi, 2014).

As frações molares relatadas são médias para todas as repetições que foram calculadas considerando-se apenas as taxas de fluxo molares dos produtos gasosos integrados ao longo de cada experimento individual. Não foram consideradas as taxas de fluxo de H_2O

e argônio. O valor calorífico inferior (LHV), fator de atualização (U) e a conversão de carbono (X_C) foram calculados para cada experiência individual e, em seguida, uma média para todas as repetições.

2.6 Análise Termogravimétrica - TGA

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. O termo Análise Termogravimétrica (TGA) é comumente empregado, particularmente em polímeros, no lugar de TG por ser seu precedente histórico e para minimizar a confusão verbal com T_g , a abreviação da temperatura de transição vítrea. Problemas adicionais podem ocorrer em pesquisas bibliográficas, já que ambas abreviaturas são aceitas pela IUPAC. Tipicamente curvas TGA e sua derivada (DTG) são apresentadas como no gráfico a seguir.

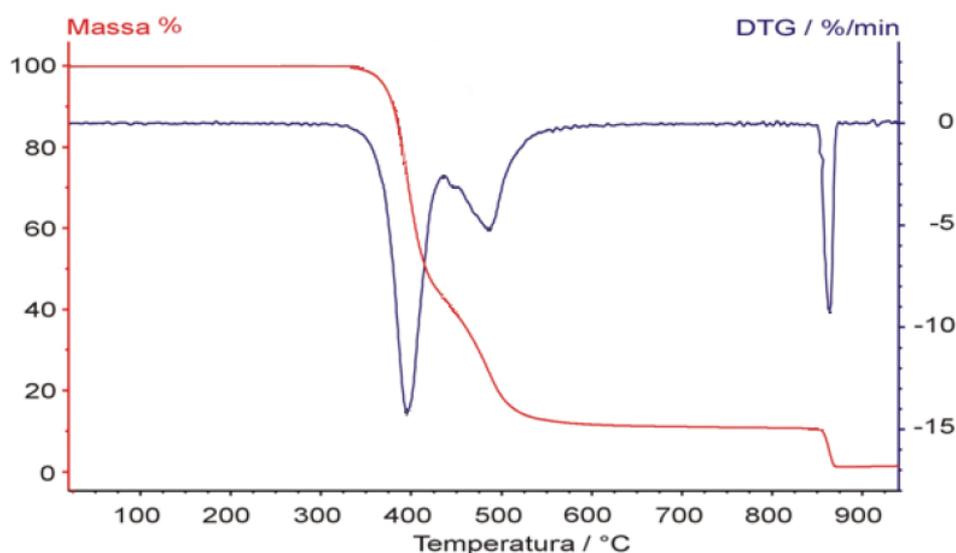


Figura 2.12: Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul) (modificado de Turi, 1997).

A ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa (wt%), ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada. É preciso deixar claro que existem mudanças significativas, particularmente na temperatura da amostra, que podem refletir na curva TGA, quando a massa inicial é significativamente variada entre experimentos.

Ocasionalmente, a massa e a temperatura são exibidas em função do tempo. Isto permite a verificação aproximada da taxa de aquecimento, mas é menos conveniente para propósitos de comparação com outras curvas.

As curvas DTG aperfeiçoam a resolução e são mais facilmente comparadas a outras medidas. Entretanto, a diferenciação é um grande amplificador; sendo, muitas vezes, aplainada pelo software para gerar um gráfico da derivada. Tais curvas são também de interesse do estudo da cinética das reações, uma vez que ela apresenta a taxa efetiva da reação. A estequiometria, todavia, é mais legível na representação original.

Dentre as inúmeras aplicações existentes da termogravimetria destacam-se: calcinação e torrefação de minerais; Corrosão de materiais em várias atmosferas; Curvas de adsorção e dessorção; Decomposição de materiais explosivos; Degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas; Desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante); Decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos; Destilação e evaporação de líquidos; Determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis; Determinação da umidade, volatilidade, e composição de cinzas; Estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis; Estudo da desidratação e da higroscopicidade; Identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários; Propriedades magnéticas como temperatura Curie, suscetibilidade magnética; Reações no estado sólido que liberam produtos voláteis; Taxas de evaporação e sublimação.

É possível enumerar várias vantagens para as análises térmicas: 1) A amostra pode ser estudada numa ampla faixa de temperatura usando várias temperaturas programadas; 2) Quase todas as formas físicas de amostras podem ser utilizadas (sólido, líquido, gel); 3) Pequena quantidade de amostra ($0,1\mu\text{g}$ - 10mg) é requerida; 4) Padronização de atmosfera; 5) O tempo requerido para completar faixas de experimento por muitos minutos a muitas horas; 6) Instrumentos de TGA são "baratos" (Hatakeyama *et al.*, 1994).

Os modos de aplicação da termogravimetria são: isotérmico ou estático; quase-estático e dinâmico. Apesar de existirem vários métodos termoanalíticos de potencial uso no estudo de reações que ocorrem no estado sólido, a TGA e o DSC (calorimetria de varredura diferencial) são os mais freqüentemente utilizados. Diante o fato de ambos os métodos podem produzir dados que são adequados para análise cinética, seu uso pode ser discutido em maior detalhe.

Sanchez-Silva *et al.* (2012) estudaram a pirólise de três biomassas lignocelulósicas (madeira, eucalipto e casca de pinheiro) e biomassa marinha (microalga *Nannochloropsis gaditana*), através de análise termogravimétrica acoplada com um espectrômetro de massa (TGA-MS). A degradação térmica da biomassa lignocelulósica foi dividida em 4 zonas, correspondendo a decomposição de seus principais componentes (celulose, hemicelulose e lignina) e um primeiro passo associado com remoção de água. Diferenças em volatilidade e conteúdo celulósico de espécies lignocelulósicas resultaram em taxas de degradação diferentes. A pirólise da microalga ocorre em três estágios devido aos seus principais com-

ponentes (proteínas). O efeito da taxa de aquecimento também foi estudado. Os principais produtos gasosos formados foram CO_2 , hidrocarbonetos leves e água. Em altas temperaturas foi detectado hidrogênio, sendo associado a reações secundárias (auto gaseificação de carvão). A cinética da pirólise foi estudada usando um modelo de múltiplos passos. O modelo proposto prediz com sucesso o comportamento pirolítico destas amostras cujos resultados foram estatisticamente significativos.

A Figura (2.13) mostra as curvas de TGA/DTG para a decomposição térmica de uma variedade de microalgas *N. gaditana* (microalga NG). Este comportamento de degradação térmica pode ser dividido em três zonas. A primeira zona foi atribuída para o processo de desidratação a temperaturas abaixo de $130^\circ C$. A segunda zona, entre 140 e $540^\circ C$, corresponde ao processo de formação. Três ombros podem ser percebidos nesta zona, sendo principalmente associado a decomposição de tipos diferentes de triglicerídios e outros compostos solúveis em hexano. Finalmente, a última zona acontece a temperaturas acima de $540^\circ C$, sendo principalmente relacionada a decomposição de resíduos.

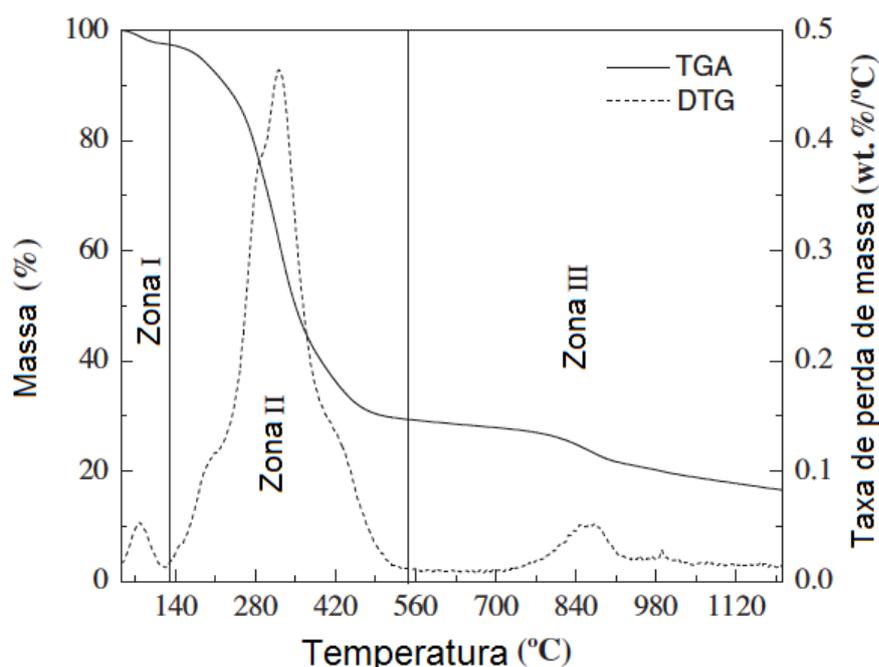


Figura 2.13: Curvas termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG) para o processo de pirólise da microalga *Nannochloropsis gaditana* (Condições experimentais: taxa de fluxo de gás: 200 ml/min; tamanho da amostra: 10mg; taxa de aquecimento: $15^\circ C/min$) (modificado de Sanchez-Silva *et al.*, 2012).

O comportamento da pirólise da biomassa por meio de TGA/MS tem sido estudada por diferentes autores (Lin *et al.*, 2009; Widyawati *et al.*, 2011). As medições de TGA-MS reproduzem a evolução dos principais produtos gasosos durante a pirólise da biomassa. Esta técnica mede simultaneamente e em tempo real a decomposição térmica e a distribuição do produto gasoso de uma amostra muito pequena. O estudo incidiu sobre os

principais produtos voláteis da pirólise de biomassa com base tanto em relação a sua intensidade em toda a faixa de temperatura 40-900°C e sobre a sua relevância H_2 , $-CH_3$, CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO , CO_2 atribuído aos íons/massa (m/z) 2, 15, 16, 27, 28, 30 e 44, respectivamente (de acordo com a base de dados do *National Institute of Standards and Technology (NIST)*).

A Figura (2.14) mostra o espectro de massa da microalga NG. Estudos anteriores sobre o processo de microalgas através da técnica de TGA-MS (análise termogravimétrica-espectroscopia de massa) não têm sido muito encontrados na literatura. No entanto, as características pirolíticas de microalgas têm sido estudadas usando TG-FTIR (termogravimetria-espectroscopia de infravermelho) (Marcilla *et al.*, 2009) e GC-MS (cromatografia gasosa-espectroscopia de massa) (Ross *et al.*, 2008).

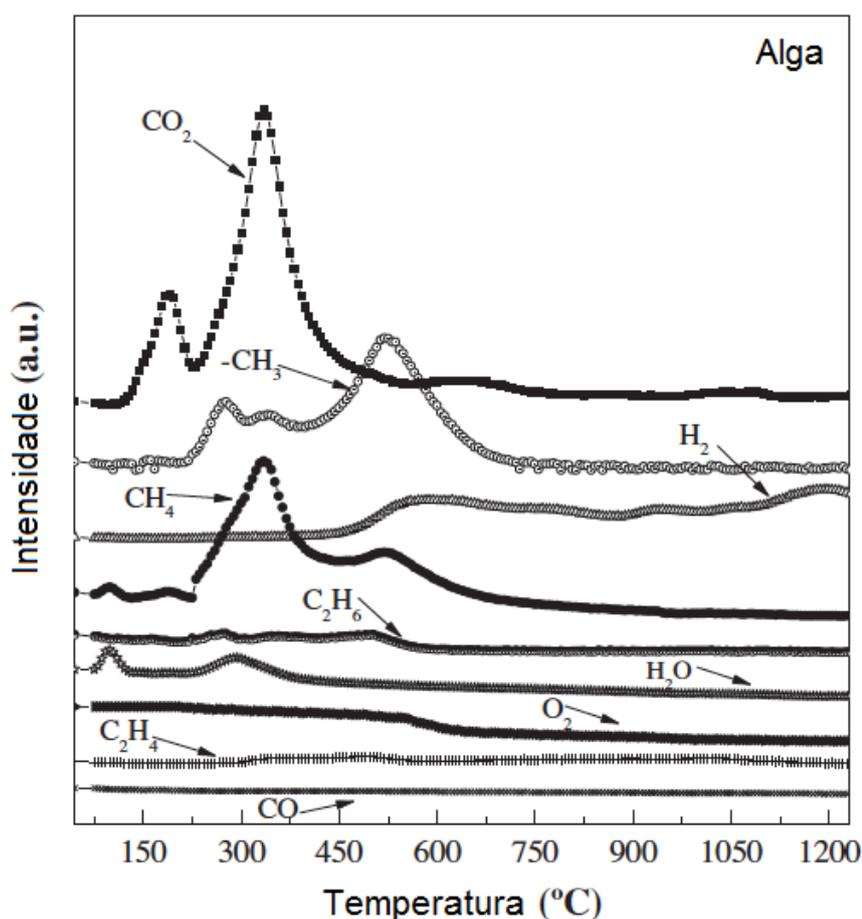


Figura 2.14: Espectro de massa da pirólise de microalgas *Nannochloropsis gaditana* (modificado de Sanchez-Silva *et al.*, 2012).

Como mencionado anteriormente, o processo de pirólise foi dividido em três estágios. A primeira zona ($< 140^\circ\text{C}$) corresponde à perda de umidade e muitos compostos voláteis. H_2O e CH_4 foram liberados por um processo similar ao descrito para biomassa lignocelulósicas. Na segunda zona, associada à maior perda de massa, três produtos bem identificados foram detectados. Um primeiro pico para CO_2 e CH_4 foram detectados a

190°C. Em seguida, os principais produtos de pirólise (CO_2 , CO, CH_4 e H_2O) foram detectados entre 240 e 440°C. A terceira fase corresponde a um processo semelhante ao descrito para a biomassa lignocelulósica, onde CH_4 , CO, CO_2 e H_2 foram envolvidos. Esta distribuição de produtos está de acordo com o relatado por Ross et al. (2008). Quatro etapas foram identificadas: a decomposição dos hidratos de carbono (180-270°C) e proteínas (320-450°C), a perda de metal volátil e decomposição de carbonato (< 500°C), e de decomposição de carvão (> 750°C), presentes em microalgas NG levando a H_2 e evolução de CO_2 , em conjunto com uma proporção significativa de material inorgânico decomposto, provavelmente, carbonatos metálicos (Ross *et al.*, 2008).

Sanchez-Silva *et al.* (2013) estudaram o processo de pirólise através do TGA e a conversão do carvão em função do tempo em fluxo obtido a diferentes temperaturas, massa de amostra inicial, tamanho de partícula, fluxo do gás de argônio e concentrações das correntes (Figuras (2.15) e (2.16)).

O efeito da temperatura (550, 650, 750 e 850°C) sobre a gaseificação de carvão de microalgas NG foi estudado considerando um peso inicial de 9 mg, um tamanho de partícula que varia de 100 a 250 μm , uma taxa de fluxo de argônio de 200 mL/min, uma concentração de vapor de 5 vol.% de argônio e uma taxa de aquecimento de 40°C/min. Como esperado, a maior temperatura de gaseificação, aumenta a conversão de carvão e a reatividade. Foi obtido 50% de conversão de carvão a 850°C após 20 min, entretanto a temperaturas mais baixas, este nível de conversão foi conseguido após 60 min. Na verdade, para o período de 60 min, apenas 48% do carvão foi convertido a 750°C.

A Figura (2.16)b mostra a conversão de carvão de microalgas NG no processo de gaseificação em função do tempo para diferentes pesos iniciais (7, 10, 15 e 20 mg) a 850°C para tamanhos de partícula que varia de 100 a 250 μm , uma taxa de fluxo de argônio de 200 mL/min (25°C, 0,9 atm), uma concentração de vapor de 5 vol.% no argônio e uma taxa de aquecimento de 40°C/min. A reatividade aumenta com a diminuição do peso da amostra inicial. É claro que o peso da amostra tem uma influência significativa sobre o tempo para atingir um patamar em todas as curvas de conversão. De fato, obteve-se uma conversão constante (50%) para 7 mg após 18 min, considerando que para 20 mg foi alcançado após 30 min. Como esperado, a reatividade diminui com o peso da amostra. Em função dos resultados descritos acima, foi selecionado um peso inicial da amostra de 20 mg.

O efeito do tamanho de partícula na gaseificação de microalgas NG foi estudado para quatro tamanhos de partículas diferentes (25-50, 50-100, 100-250 e > 250 μm) a 850°C para um peso de amostra inicial de 20 mg, uma razão de fluxo de ar de 200 mL/min (25°C, 0,9 atm), uma concentração de vapor de 5 vol.% em argônio e uma taxa de aquecimento de 40°C/min (Figura (2.16)c). Entre a variação do tamanho da partícula investigados,

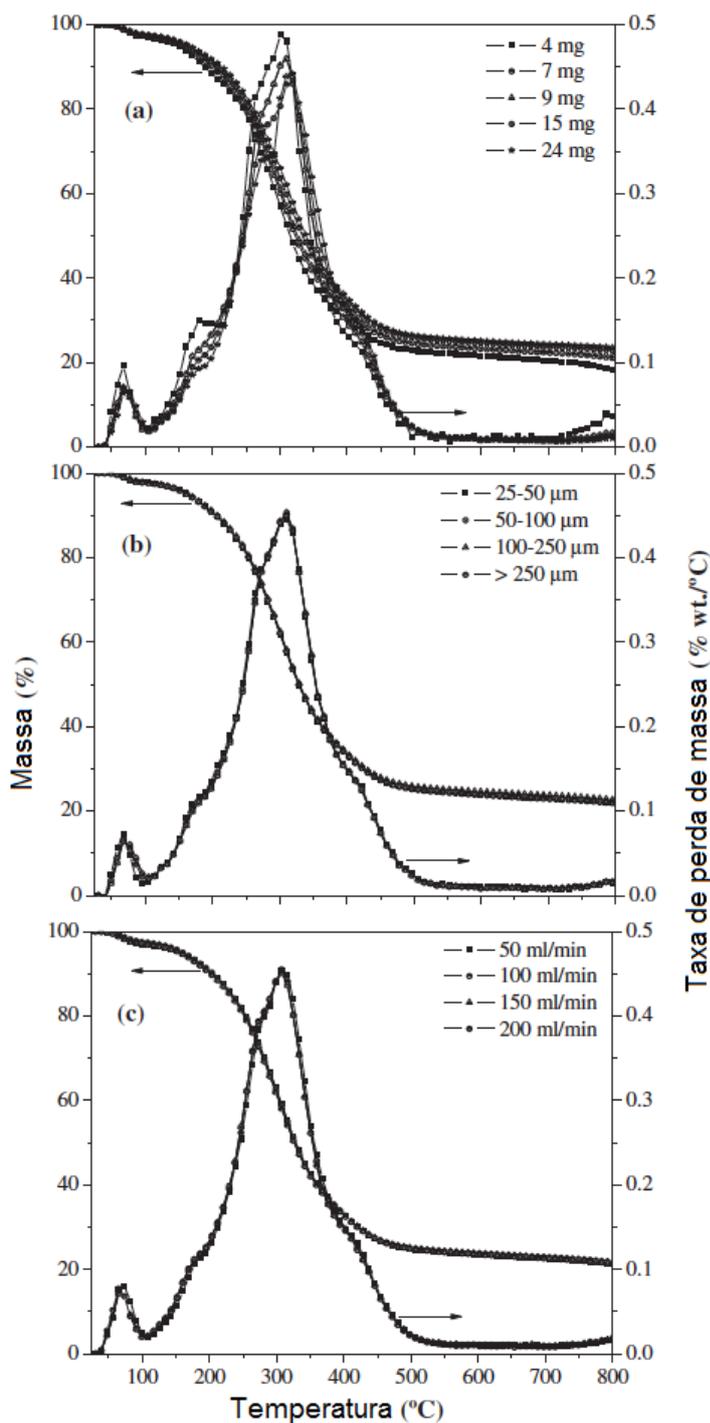


Figura 2.15: Curvas termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG) para o processo de pirólise da microalga *Nannochloropsis gaditana* em função de: (a) Massa inicial, (b) tamanho de partícula, (c) taxa de fluxo de gás sob taxa de aquecimento de 40°C/min (modificado de Sanchez-Silva *et al.*, 2013).

quanto maior o tamanho de partícula, menor é o tempo para atingir uma conversão constante. No entanto, de acordo com a literatura relatada (Gómez-Barea *et al.*, 2006; Mani *et al.*, 2010), a reatividade deve diminuir com o aumento da dimensão das partículas, como consequência de um aumento da resistência de difusão do processo de gaseificação.

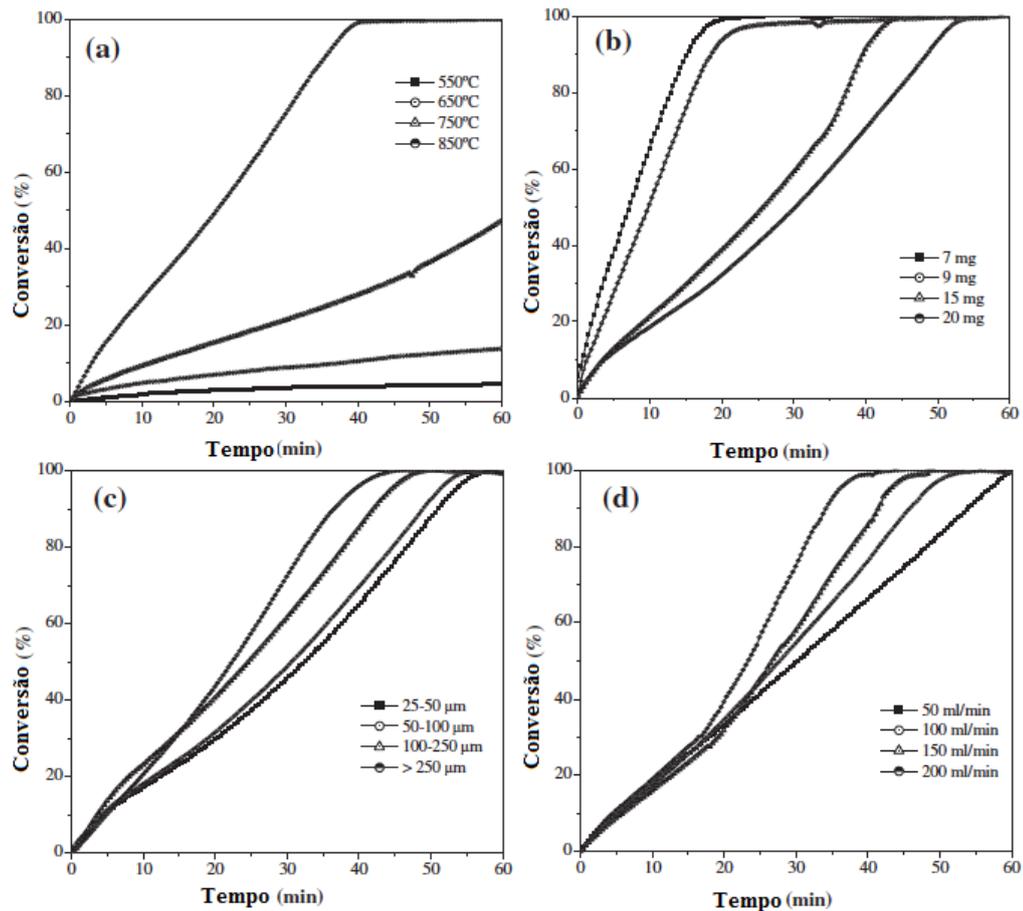


Figura 2.16: Perfis de conversão de carvão versus tempo para o processo de gaseificação da microalga *Nannochloropsis gaditana* em função de: (a) temperatura, (b) massa inicial, (c) tamanho de partícula, (d) taxa de fluxo de gás e (e) concentração de vapor de água sob uma taxa de aquecimento de $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (modificado de Sanchez-Silva *et al.*, 2013).

De acordo com estes resultados, tamanhos de partículas que variam de 100 a $250\ \mu\text{m}$ foram selecionados para os experimentos seguintes.

A Figura (2.16)d mostra que, assim como fluxo do gás argônio aumentou, as curvas de conversão em função do tempo foram obtidas para uma maior taxa de conversão.

CAPÍTULO 3

Análise Cinética da Gaseificação de Microalgas

Este capítulo faz uma apresentação detalhada dos materiais e equipamentos utilizados, dos métodos de análise e da unidade experimental utilizada durante a análise termogravimétrica da reação de gaseificação das microalgas, bem como o procedimento de execução dos experimentos, os métodos de identificação e quantificação dos gases resultantes do processo de gaseificação e os resultados obtidos. Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Engenharia de Bioprocessos do Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo.

3.1 Metodologia

3.1.1 Materiais e Equipamentos (Análise Termogravimétrica e Caracterização)

Os materiais e equipamentos utilizados durante o procedimento de análise termogravimétrica e cromatografia gasosa foram:

- Amostra seca da Microalga *Chlorella vulgaris* (*Chlorella v.*) de fabricação própria (Lab. Bioprocessos - DEQ - USP);

- Água destilada e deionizada (pH aproximadamente neutro);
- Hidrogênio fornecido pela Air Products Brasil Ltda (pureza 99,9%);
- Monóxido de Carbono fornecido pela Gamma Gases Ltda (pureza 99,9%);
- Dióxido de Carbono fornecido pela Air Products Brasil Ltda (pureza 99,9%);
- Metano fornecido pela Air Products Brasil Ltda (pureza 99,9%);
- Nitrogênio fornecido pela Air Products Brasil Ltda (pureza 99,9%);
- Hélio fornecido pela Air Products Brasil Ltda (pureza 99,99%);
- Ar sintético fornecido pela Air Products Brasil Ltda (pureza 99,9%);
- Sistema borbulhador para vaporização da água (Brookfield EX-200);
- Analisador Térmico DTG-60H da Shimadzu;
- Balança analítica AND GH202;
- Cadinho de alumina da Sinc do Brasil;
- Cromatógrafo Gasoso Clarus 500 da Perkim Elmer.

A microalga *Chlorella vulgaris* utilizada neste trabalho foi cultivada em escala de bancada no Laboratório de Engenharia de Bioprocessos (sob a responsabilidade de Carlos Alberto da Silveira) do Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo (USP). A composição elementar da microalga foi determinada pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP) utilizando analisador elementar ICP (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer*) e é mostrada na Tabela (3.1). Os teores de umidade e cinza da amostra foram de 3,7% e 4,8%, respectivamente, obtidos por análise termogravimétrica (TGA). A composição mostrada corresponde aproximadamente à fórmula molecular $CH_{1,814}O_{0,511}N_{0,053}$.

Tabela 3.1: Análise final centesimal e conteúdo mineral da microalga

Biomassa	Análise Final (% em peso)				Composição da biomassa (% em peso)**		
	C	H	N	O*	Lipídios	Proteínas	Carboidratos
<i>Clorella vulgaris</i>	48,3%	7,3%	3,0%	32,9%	13,5%	58,1%	12,4%

* % de oxigênio calculada a partir da diferença de C, H e N.

** López-González *et al.*, 2014.

3.1.2 Procedimento Experimental de Análise Termogravimétrica (TGA)

A primeira etapa na elaboração do projeto executado nesta tese consiste em realizar experimentos de análise térmica, simulando as condições da reação de gaseificação, no intuito de obter os dados cinéticos necessários para elaboração de uma taxa global ou específica da reação, completando assim, as lacunas com relação à cinética química da gaseificação de microalgas.

Primeiramente, as amostras foram maceradas a fim de obter uma melhor homogeneização e foram separadas em cadinhos de alumina previamente identificados. O experimento da gaseificação foi feito em um aparato de TGA (DTG-60H Shimadzu) como mostrado na Figura (3.1). O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. Cada amostra foi analisada pelo menos três vezes, sendo o valor médio verificado. O erro experimental nas medições de perda de peso e de temperatura foi de $\pm 0,5\%$ e $\pm 2^\circ\text{C}$, respectivamente.

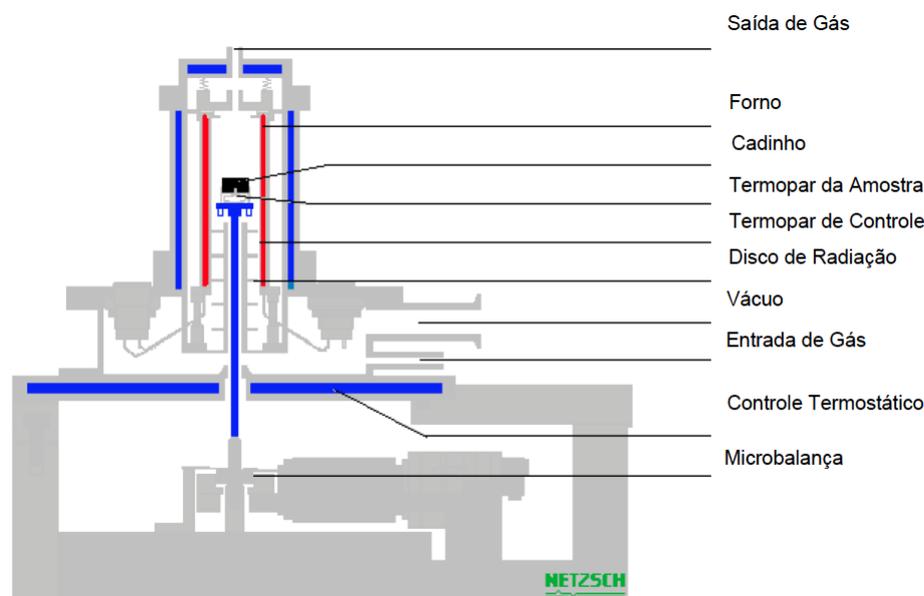


Figura 3.1: Desenho detalhado de um equipamento de termogravimetria (<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>).

Uma ampla variedade de fornos é disponibilizada pelos fabricantes; cada forno opera em uma faixa específica de temperatura que compreende - 170 a 2800°C. A determinação da faixa em que o forno pode atuar é feita pelos materiais constituintes do aquecimento e dos demais componentes.

Geralmente existem quatro tipos de fornos utilizados para cobrir toda a área normal de estudo, 25 a 2800°C. Eles são - 150 até 500°C, 25 até 1000°C, 25 até 1600°C, e 25 até

2800°C. Fornos projetados para temperaturas muito altas têm desempenho insatisfatório quando utilizados a baixas temperaturas como 300°C.

A taxa de aquecimento do forno está, em geral, na faixa de 1 a 50°C/min. Esta velocidade de variação é controlada pelo programador de temperatura do forno. Este deve ser capaz de desenvolver uma programação de temperatura linear, isto é, a temperatura do forno deve ser diretamente proporcional ao tempo para várias faixas de temperaturas diferentes.

3.1.3 Condições experimentais utilizadas nos ensaios

A Figura (3.2) mostra o aparato experimental utilizado para o processo de gaseificação, incluindo a análise dos produtos de reação por cromatografia gasosa. Experiências de gaseificação foram conduzidas na presença de vapor de água gerados por um sistema borbulhador. O argônio utilizado no TGA no momento da etapa de gaseificação passava através do vapor d'água no borbulhador a uma determinada temperatura. Foram avaliados o efeito da temperatura de gaseificação, o peso inicial da amostra e a vazão de argônio.

A gaseificação da amostra foi efetuada em três passos como apresentado por Sanchez-Silva *et al.* (2013):

- Secagem: a amostra foi aquecida sob uma atmosfera inerte de argônio puro de 30 a 125°C a uma taxa de aquecimento de 15°C/min;
- Pirólise: a amostra foi aquecida de 125°C para a temperatura de operação, a uma velocidade de aquecimento de 40°C/min. Argônio foi utilizado como gás de arraste;
- Gaseificação: o carvão obtido no processo de pirólise em seguida foi gaseificado com uma mistura de gás reativo (argônio + vapor d'água) à temperatura de ensaio durante uma hora.

Para os testes preliminares, as condições estabelecidas para os ensaios de TGA para o estudo cinético foram:

- Temperatura do passo de gaseificação (reação): 550, 650, 750 e 850°C;
- Massa da amostra: 5, 10, 15 e 20 mg;
- Atmosfera: ar sintético;



Figura 3.2: Elaboração do aparato experimental (TG acoplado a um CG) para a gaseificação de microalgas (por Paulo Moreira e Camila Emilia Figueira - DEQ/USP).

- Vazão do gás de arraste (argônio): 50, 100, 150 e 200 ml/min sob 25°C e 0,9 atm;
- 5% em vol. de vapor d'água no argônio.

Os experimentos de análise de cada parâmetro foram feitos em duplicata.

3.1.4 Estudo Cinético da Degradação de Microalgas

A cinética química é o estudo da velocidade das reações químicas, ou seja, a velocidade com que a composição química de um sistema é alterada ao longo do tempo. Através deste método, pretende-se obter os parâmetros cinéticos que regem a gaseificação de microalgas, tais como energia cinética, constante de velocidade e ordem de uma reação. O conhecimento da cinética a partir da decomposição de materiais lignocelulósicos é necessário para o projeto de gaseificadores e reatores de pirólise.

Para White e Catalho (2011), as reações heterogêneas geralmente envolvem uma superposição de vários processos elementares, tais como reação interfacial e superficial da

biomassa estudada. A interface da reação poderia tornar limitante o processo dependendo das condições experimentais, pois esta é uma superfície limite entre o produto e o reagente. Desta forma, torna-se importante conhecer previamente os mecanismos de decomposição em seus estágios formativos no processo de gaseificação.

Segundo Altkins e Jones (2001) é importante lembrar que quanto maior a energia de ativação, E_a , maior será a dependência com a temperatura da constante da velocidade. O autor ressalta ainda que reações com energias de ativação baixas (ao redor de 10 kJ/mol) têm velocidades que crescem apenas ligeiramente com a temperatura. Já reações com energias de ativação altas (acima de aproximadamente 60 kJ/mol) têm velocidades que dependem fortemente da temperatura. Isto quer dizer que uma energia de ativação alta significa uma grande sensibilidade da constante da velocidade a mudanças na temperatura.

Existe a possibilidade de se utilizar técnicas de análise térmica para determinação dos parâmetros cinéticos. Os métodos mais empregados são isotérmicos e os não-isotérmicos. Na literatura, a grande maioria dos trabalhos opera em condições não-isotérmicas.

Modelo Isoconversional

A conversão primária da biomassa em gases e voláteis, também chamada de devolatilização, pode ser definida como (Vyazovkin e Wight, 1998):

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (3.1)$$

onde: m_0 é a massa inicial da amostra da biomassa, m_t é a massa no tempo t ou temperatura T , e m_f é a massa final no final da rampa de aquecimento.

A taxa de reação correspondente à decomposição térmica de um sólido ($d\alpha/dt$) pode ser descrita em termos do produto entre duas funções, uma dependente da temperatura, $k(T)$ e, outra, dependente da conversão, $f(\alpha)$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3.2)$$

onde T é a temperatura absoluta; $f(\alpha)$ representa um modelo hipotético do mecanismo de reação (Gil et al., 2010); α é a razão de conversão da biomassa alimentada e $d\alpha/dt$ é a velocidade da reação, ou seja, a taxa isotérmica da mudança do grau de transformação (conversão) com o tempo.

De acordo com a Equação de Arrhenius, o termo dependente da temperatura é dado

pela Equação (3.3):

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.3)$$

onde k_0 é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K) e T é a temperatura. Substituindo a Equação (3.3) na Equação (3.2), resulta em:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3.4)$$

Introduzindo a taxa de aquecimento definida como $\beta = dT/dt$ na Equação (3.4), chega-se a equação da variação do grau de transformação de um sólido em função da temperatura (Equação (3.5)) sendo a temperatura, por sua vez, dependente da taxa β .

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (3.5)$$

A função $f(\alpha)$ depende da quantidade de sólido e da temperatura, separadamente. Para utilizar a Equação (3.5) em método isoconversional, deve-se integrá-la a partir da temperatura inicial T_0 , correspondente à conversão α_0 , até a temperatura de inflexão, T_{max} , sendo $\alpha = \alpha_{max}$, resultando na Equação (3.6):

$$g(y) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_{max}} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_{max}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (3.6)$$

Em função da complexidade da reação de gaseificação, a forma da função $f(\alpha)$ pode ser bastante complexa. Simplificando a questão, assume-se que a reação obedece a uma cinética de primeira ordem, definindo o modelo de reação como:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha) \quad (3.7)$$

Assim a Equação (3.6) se transforma em:

$$\frac{1}{k_0} \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)} = \frac{E_a}{\beta \cdot R} p(x) = g(\alpha) \quad (3.8)$$

onde $x = E/RT$ e $p(x)$ é definida por:

$$p(x) = \int_x^{\infty} \frac{\exp(-z)}{z^2} dz \quad (3.9)$$

sendo $z = E/RT$. Esta integral é conhecida como integral de Arrhenius ou integral de temperatura. A integral de Arrhenius não possui solução analítica exata e deve ser aproximada por algum método numérico. Sendo a estimativa da energia de ativação um dos principais objetivos da análise cinética das reações no estado sólido, a integral deve ser aproximada por uma função que produza estimativas adequadas.

Osawa (1965) também usou uma aproximação empírica à integral da equação de $g(y)$, que resultou na Equação (3.10):

$$\log \beta = -0,4567 \frac{E_a}{RT} + \left[\log \frac{k_0 E_a}{R} - \log g(\alpha) - 2,315 \right] \quad (3.10)$$

Portanto, considerando uma determinada conversão, obtém-se a temperatura alcançada nesta, calcula-se o seu inverso ($1/T$) e constrói-se um gráfico relacionando $\log \beta$ em função de $1/T$ resultando em uma linha reta, cuja inclinação será de $-0,4567 E_a/R$. Uma série de retas paralelas é esperada quando a energia de ativação não depende da conversão α .

Kissinger (1956), no entanto, usou a técnica da integração por partes sucessivamente para gerar a Equação (3.11), baseada na temperatura da máxima taxa de perda de massa, indicado por T_{pico} :

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_{pico}^2} \right) = \left[\ln \frac{k_0 R}{E_a} - \ln g(\alpha) \right] - \frac{E_a}{RT_{pico}} \quad (3.11)$$

Construindo o gráfico $\ln(\frac{\beta}{T_{pico}^2})$ em função de $1/T_{pico}$, à conversão constante, chega-se à obtenção de uma linha reta, cuja inclinação será $-\frac{E_a}{R}$.

Akahira e Sunose (1971) usaram a técnica de integração de Kissinger (1956), porém adotando as temperaturas de conversão e resultou na seguinte Equação:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \left[\ln \frac{k_0 R}{E_a g(\alpha)} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (3.12)$$

Assim, o cálculo de energia de ativação a uma determinada conversão (perda de massa) pode ser feito a partir do coeficiente angular das retas obtidas em gráficos de $\ln \frac{\beta}{T^2}$ em função de $1/T$, onde T é a temperatura correspondente à conversão adotada, conforme mostra a Equação (3.12).

Um grande número de métodos foram desenvolvidos para derivar os parâmetros cinéticos k_0 , E_a e n a partir de experiências dinâmicas de TGA baseadas na Equação (3.5). Geralmente, os métodos podem ser divididos em métodos integrais, tais como aqueles de Coats e Redfern (Coats e Redfern, 1964) e Ozawa (Osawa, 1965) e métodos diferenciais tais como os de Kissinger (Kissinger, 1956), Friedman (Friedman, 1965), Freeman e Carroll (Freeman e Carroll, 1958) e Borchardt e Daniels (Borchardt e Daniels, 1957), dependendo se a forma integral ou diferencial da Equação (3.5) é utilizada. Alguns métodos integrais e diferenciais, tais como Freeman e Carroll (Freeman e Carroll, 1958) e Borchardt e Daniels (Borchardt e Daniels, 1957) são baseados em um ensaio de taxa de aquecimento único, que pode trazer erros nos parâmetros cinéticos de reações complexas. Friedman (Friedman, 1965), Osawa (Osawa, 1965) e métodos de Kissinger (Kissinger, 1956) usam taxas de multi-aquecimento que calcula os parâmetros cinéticos em várias conversões e, leva a uma média como os parâmetros da reação global.

Reações Paralelas Independentes (RPI)

Vários modelos de devolatilização cinética são propostos para descrever os dados de perda de massa obtidos por termogravimetria, os quais compreendem reações paralelas para a decomposição das frações voláteis de pseudo-componentes. A vantagem de se utilizar o modelo de reações paralelas independentes é que se pode estimar os parâmetros para todas as possíveis reações ocorridas durante a decomposição (Orfao *et al.*, 1999). O modelo apresentado aqui utiliza a Equação do tipo Arrhenius para descrever a dependência com a temperatura.

A taxa de conversão para cada reação ou pseudo-componente pode ser descrito conforme a Equação (3.13):

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_i(1 - \alpha)^{n_i} \quad (3.13)$$

onde k é a constante da velocidade, t é o tempo e n é a ordem da reação e os subscritos i correspondem aos componentes presentes na biomassa.

Substituindo a Equação de Arrhenius na Equação (3.13), chega-se a:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_{0i} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) (1 - \alpha)^{n_i} \quad (3.14)$$

A taxa global da reação é a combinação linear das taxas de reações parciais (Várhegyi *et al.*, 1989) considerando a fração de massa (c_i) de cada um dos componentes que neste

trabalho serão três no total.

$$\frac{d\alpha}{dt} = - \sum_{i=1}^3 c_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (3.15)$$

Desta forma, a perda de massa ao longo do tempo pode ser calculada através da seguinte fórmula:

$$\frac{dm^{cal}}{dt} = -(m_0 - m) \sum_{i=1}^3 c_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (3.16)$$

A função objetivo a ser minimizada consiste no somatório dos quadrados dos resíduos:

$$F.O. = \sum_{j=1}^N ((dm/dt)_j^{obs} - (dm/dt)_j^{calc})^2 \quad (3.17)$$

O subscrito j refere-se aos pontos utilizados, $(dm/dt)^{obs}$ representa os dados obtidos experimentalmente e $(dm/dt)^{calc}$ representa aqueles calculados pela Equação (3.16) com um determinado conjunto de parâmetros.

Os modelos descritos serão fundamentais para se obter os parâmetros cinéticos e os resultados obtidos serão discutidos nas próximas seções. Toda a modelagem aqui exposta e os métodos de otimização utilizados foram desenvolvidos no *software Scilab* e a implementação está exposta no Apêndice A.

Análise dos Produtos da Fase Gasosa (Acoplamento TGA e GC)

A identificação dos produtos da gaseificação da microalga *Chlorella v.* foi outra análise realizada neste trabalho. A cromatografia da fase gasosa é uma técnica de separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de gás denominado de gás de arraste (no caso, utilizou-se Hélio), a separação dos constituintes é governada pela volatilidade. As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector, dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material separado em função do tempo e aparecem picos com área proporcional à sua massa. Através das injeções sucessivas feitas no cromatógrafo gasoso, obtêm-se as áreas cromatográficas correspondentes a cada composto.

Como mencionado nas seções anteriores, fez-se uso de um cromatógrafo a gás (CG) da Perkim Elmer composto de um detector de condutividade térmica (TCD) com dois

canais, que nos permite obter as áreas cromatográficas de cada composto e, dessa forma, encontrar a fração dos mesmos como resultado da reação. No entanto, para se obter as áreas cromatográficas dos compostos do efluente reacional, deve-se calibrar o cromatógrafo para os possíveis compostos formados, determinando as equações de quantificação destes, além dos respectivos tempos de retenção. Este procedimento, incluindo os cromatogramas de ambos os canais e os fatores de resposta de cada composto estão expostos no Apêndice B.

Uma vez que a separação dos gases na coluna do GC leva certo período de tempo, admitiu-se que o número de injeções está diretamente relacionada ao tempo de análise termogravimétrica. O acoplamento dos equipamentos de cromatografia gasosa e de termogravimetria (Figura (3.3)) desenvolveu-se através de uma tubulação de nylon (1/4" x 60 cm) onde uma das extremidades foi conectada na saída do TGA e a outra na entrada do GC. Instalou-se ao redor da saída do TG, um adaptador que consistiu em uma tubulação de cobre em espiral de latão (1/8" de diâmetro), através do qual escoava em seu interior ar comprimido, no intuito de proteger a tubulação de nylon fazendo com que a parte desta em contato com a saída do TGA não se degradasse com as altas temperaturas. Durante a análise termogravimétrica, foi necessário a observação desta tubulação no intuito de confirmar a não existência de condensação em toda a linha de transferência. Ao mesmo tempo em que se observava a linha, mediu-se a vazão do gás reacional através da tubulação do loop de amostragem do cromatógrafo gasoso, verificando assim se existia uma vazão suficiente alimentada no GC. Quando não era observada uma vazão suficiente, realizava-se um fluxo forçado por bombeamento.

O escopo principal do acoplamento TG-GC foi o de detectar, separar e analisar os componentes orgânicos presentes na reação de gaseificação da microalga *Chlorella vulgaris*. É também possível o uso desse acoplamento usando a saída de reatores de fluxo contínuo para análise detalhada de gases para otimização de reações de materiais orgânicos, biomassas, combustíveis sólidos renováveis, materiais carbonáceos, polímeros, dentre outros. Os produtos voláteis emitidos durante o processo reacional podem ser determinados com grande sensibilidade de detecção, identificação e resolução.

Durante o tempo de reação, foram feitas injeções automáticas do efluente reacional, obtendo-se a cada injeção as áreas cromatográficas de cada composto, que juntamente com as medidas da vazão volumétrica de cada injeção realizadas através de um bolhometro foi possível realizar o cálculo da vazão molar total (F_T) e, conseqüentemente, a vazão molar de cada composto a cada injeção (F_i) (Equações (3.18) e (3.19)). Para este cálculo foram necessárias outras informações tais como a pressão atmosférica de São Paulo (0,978 atm) e o valor do R (constante dos gases)(0,082 atm.L/mol.K).

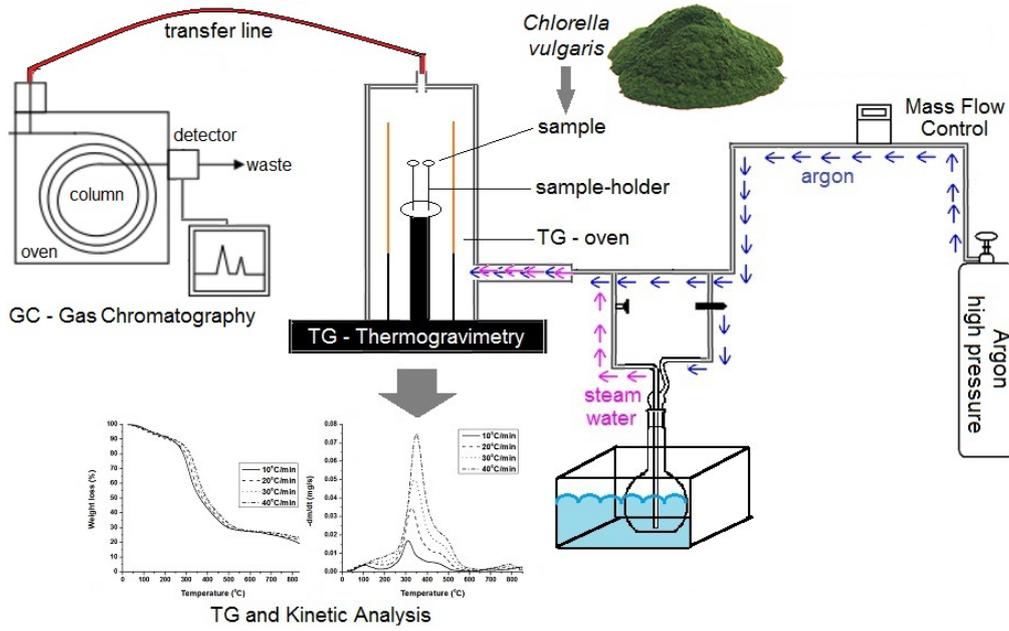


Figura 3.3: Representação esquemática do acoplamento dos equipamentos de termogravimetria e cromatografia gasosa para a reação de gaseificação da microalga *Chlorella vulgaris* (Projeto desenvolvido por Camila Emilia Figueira e Paulo Firmino Moreira Jr.)

$$F_T = \frac{P_{atm} v_0}{RT_{amb}} \quad (3.18)$$

$$F_i = y_i \cdot F_T = \frac{P_{atm} v_0 f_i A_{i,cromatografica}}{RT_{amb}} \quad (3.19)$$

onde v_0 representa a vazão volumétrica de cada injeção (mL/min) e f_i representa o fator de resposta da molécula i .

A metodologia proposta para a quantificação dos produtos gasosos consiste no cálculo da conversão da microalga para fase gasosa ($(X_{microalga})_{FG}(\%)$), do rendimento de hidrogênio ($Y_{H_2}(\%)$) e de outros produtos da fase gasosa ($Y_i(\%)$). Para isso, iniciou-se com o cálculo da vazão molar inicial da microalga dada pela Equação (3.20):

$$F_{microalga,0} = \frac{\dot{n}_{microalga}}{PM_{microalga}} \quad (3.20)$$

A conversão da microalga para a fase gasosa (Equação (3.21)) foi calculada pela divisão da vazão molar de carbono na corrente de produtos gasosos, pela vazão molar de carbono que entram no reator, ou seja, pela vazão da microalga que é alimentada inicialmente.

$$X_{microalga}^{FG}(\%) = \frac{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}}{F_{microalga,0}} \cdot 100 \quad (3.21)$$

A conversão de água (Equação (3.22)) foi calculada a partir do balanço de massa de oxigênio usando os fluxos gasosos de CO e CO_2 (calculado a partir de medições de CG e fluxos de gases alimentados) como:

$$X_{Agua}(\%) = \frac{F_{CO} + 2F_{CO_2}}{0,511F_{microalga,0} + F_{H_2O,0}} \cdot 100 \quad (3.22)$$

onde o valor 0,511 corresponde ao número de átomos de oxigênio presentes na microalga.

O rendimento de hidrogênio (Equação (3.23)) foi obtido através da divisão da vazão molar de átomos de hidrogênio na corrente de produtos gasosos, pela soma das vazões molares dos átomos de hidrogênio presentes nas moléculas da microalga e da água:

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{2F_{H_2}}{1,814F_{microalga,0} + 2F_{H_2O}} \cdot 100 \quad (3.23)$$

onde o valor 1,814 corresponde ao número de átomos de hidrogênio presentes na microalga.

O rendimento para os demais compostos gasosos observados durante a reação (Equação (3.24)) foi calculado dividindo-se a vazão molar de carbono de cada composto produzido, pela vazão molar de carbono que entram no reator, ou seja, pela vazão molar de microalga alimentada.

$$Y_i(\%) = \frac{n_{ci}F_i}{F_{microalga,0}} \cdot 100 \quad (3.24)$$

onde n_{ci} representa o número de átomos de carbono presentes no composto i .

3.2 Resultados e Discussões

3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura (3.4) mostra as curvas de perda de massa da gaseificação da microalga *Chlorella vulgaris* para diferentes temperaturas de reação, massa de amostra inicial e fluxo de gás

de arraste (Argônio) sob uma taxa de aquecimento de $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

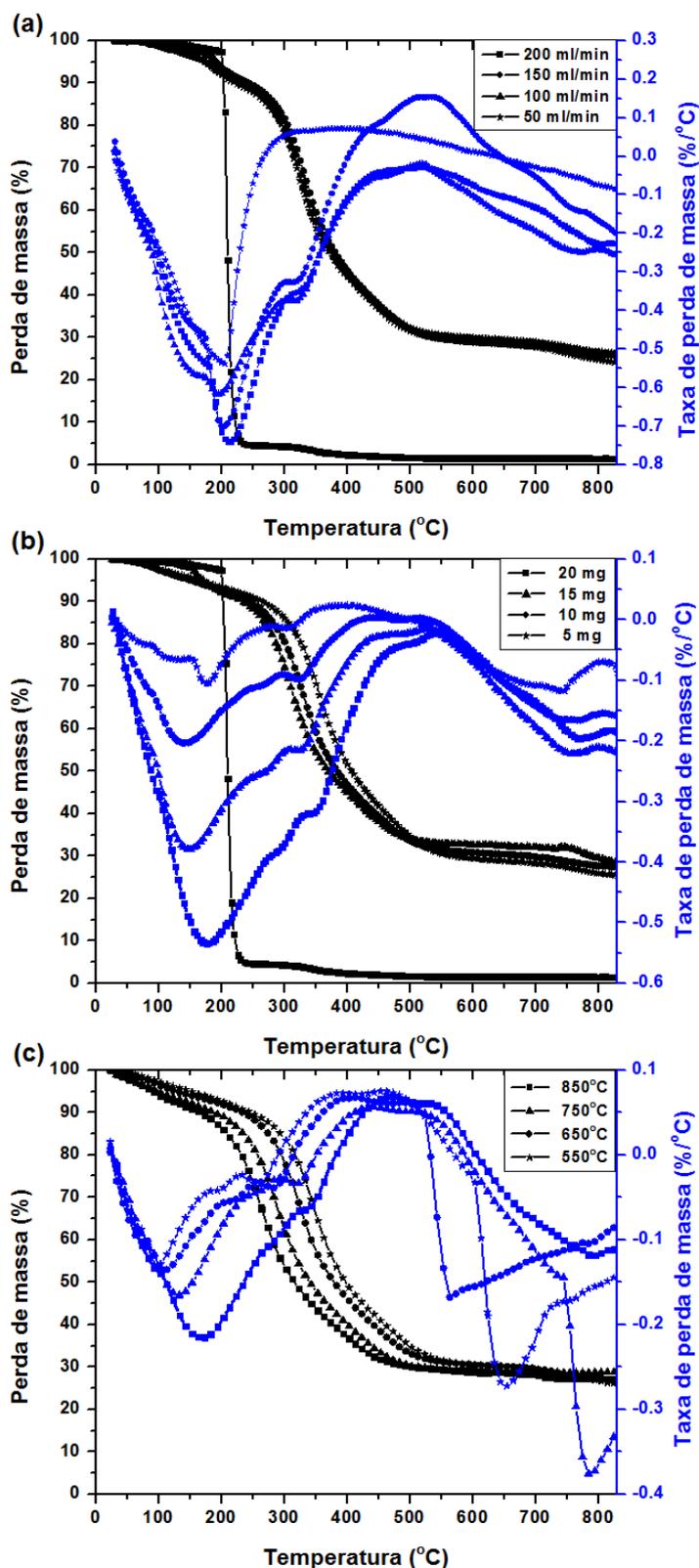


Figura 3.4: Curvas termogravimétrica e diferencial termogravimétrica da gaseificação da microalga *Chlorella vulgaris* como função de: (a) fluxo de gás de arraste (argônio) sob uma taxa de aquecimento de $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (b) massa inicial de amostra e (c) temperatura do patamar.

De acordo com a literatura (Anastasakis e Ross, 2011; Li et al., 2011; Sanchez-Silva et al., 2012; Sanchez-Silva et al., 2013) as curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) revelaram três estágios de degradação para as microalgas para todas as condições de reação. Os intervalos de temperaturas destes estágios variam pouco no estudo de cada parâmetro. O primeiro estágio está associado com uma pequena perda de massa devido à desidratação (água a nível celular e externa). O segundo estágio representa as principais reações de formação, onde a maior parte do peso da amostra foi perdida como matéria volátil. Neste estágio observa-se o aparecimento de “ombros” que pode ser atribuídos a degradação de proteína e polissacarídeos solúveis em baixas temperaturas e em altas pode ser atribuído a degradação da celulose na parede da célula, outros polissacarídeos insolúveis e lipídeos (Wang et al., 2007). Finalmente, o terceiro estágio representado pelas altas temperaturas está associado a formação de carvão (Marcilla et al., 2009).

As curvas de TGA e DTG para diferentes fluxos de gás de arraste (50, 100, 150 e 200 mL/min) (25°C e 0,9 atm) usando uma massa inicial de 20mg, temperatura de reação de 850°C com uma taxa de aquecimento de 40°C/min e 5% em volume de vapor d'água em argônio estão mostradas na Figura (3.4)a. Como pode ser visto, os valores de fluxo menores que 200 não afetam os resultados da gaseificação. Dessa forma, altos fluxos de gás de arraste são requeridos a fim de evitar reações secundárias devido a longos tempos de permanência no interior do TGA (Shuping et al., 2010).

A Figura (3.4)b mostra as curvas de TGA e DTG em função da temperatura para o efeito da massa de amostra inicial da gaseificação da microalga. Os experimentos foram realizados usando diferentes massas iniciais (5 a 20mg), onde o fluxo de argônio (gás de arraste) foi mantido em 200 mL/min (25°C e 0,9 atm), a temperatura de reação foi mantida em 850°C com uma taxa de aquecimento de 40°C/min e 5% em volume de vapor d'água em argônio. Verificou-se que quanto maior a massa da amostra, mais pronunciados eram os eventos para cada etapa de degradação. A altura e largura dos picos DTG aumentam com o aumento do peso da amostra. No entanto, as curvas de TGA para pesos de 15, 10 e 5mg não se mostram muito espaçadas, quase se sobrepõem em alguns pontos, indicando limitações de transferência térmica interna e transferência de massa externa desprezíveis. Conforme descrito por Antal (1998), a altura do pico mais baixo iria corresponder com o aumento da largura de pico e um rendimento mais elevado de *char*. Portanto, baixas cargas de massa causam problemas de transferência de calor e massa atrasando o processo de gaseificação (Lin et al., 2009). Além disso, a forma do pico foi ligeiramente distorcida na amostra de menor massa (Lin et al., 2009). Com base nos resultados descritos acima, a massa da amostra inicial de 20 mg, foi selecionada para a experiência seguinte de efeito da temperatura de reação.

A Figura (3.4)c mostra o efeito da temperatura de reação variando a mesma em 550 a 850°C, utilizando uma massa de 20mg, uma vazão de arraste de 200 mL/min e 5% em volume de vapor d'água em argônio. Observa-se que as temperaturas mais altas (850°C e 750°C) e as temperaturas mais baixas (650°C e 550°C) se sobrepõem em alguns pontos do TGA, indicando a pouca influência deste parâmetro na análise térmica de perda de massa. No entanto, observa-se que em temperaturas mais elevadas a reação se apresenta mais ativa, ou seja, a reação de gaseificação sob a maior temperatura leva um tempo menor para o início da degradação e um maior tempo para atingir o máximo de perda de massa. A diminuição da temperatura leva a uma diminuição da conversão total da microalga, que pode ser justificada pela maior formação de produtos de desidratação, quebra de ligação C-O preferencialmente em relação à quebra de ligação C-C, a baixas temperaturas, além do favorecimento à reação de deslocamento (*shift*). Isto pode ser confirmado através da análise dos produtos de reação por cromatografia gasosa apresentado na seção de quantificação dos produtos gasosos de reação.

As Tabelas (3.2), (3.3) e (3.4) englobam as características mais relevantes da microalga *Chlorella vulgaris* durante a análise térmica da reação de gaseificação.

Tabela 3.2: Dados das curvas TGA e DTG para a microalga *Chlorella vulgaris* durante o efeito da vazão do gás de arraste (argônio)

Efeito	1ª Perda de Massa		2ª Perda de Massa		3ª Perda de Massa	
	(%)	Intervalo de Temperatura (°C)	(%)	Intervalo de Temperatura (°C)	(%)	Intervalo de Temperatura (°C)
200 mL/min	0,53	35 - 104	95,38	104 - 322	2,55	322 - 844
150 mL/min	3,03	35 - 203	32,56	203 - 357	40,04	357 - 837
100 mL/min	4,49	35 - 200	25,89	201 - 349	42,65	349 - 837
50 mL/min	2,78	35 - 204	26,69	204 - 346	46,16	346 - 838

Nota-se na Tabela (3.2) que há uma diminuição na perda de massa no segundo estágio e um aumento da perda no terceiro estágio em relação ao efeito da vazão do gás de arraste na gaseificação da microalga. Uma explicação é a presença de compostos menos voláteis, ou seja, as menores vazões dificultam a volatilização tendendo a acontecer um acúmulo de massa no cadinho tornando a perda de massa mais lenta. A redução no intervalo de temperatura da segunda etapa evidencia as modificações no comportamento térmico das microalgas provocada pela alteração na vazão do gás de arraste, acarretando variações na volatilidade.

Observando a Tabela (3.3) nota-se que há uma diminuição na perda de massa no segundo estágio e um aumento da perda no terceiro estágio em relação ao efeito da massa inicial de microalga. Uma explicação é a presença de compostos menos voláteis que dificultam a volatilização tendendo a acontecer um acúmulo de massa no cadinho tornando

Tabela 3.3: Dados das curvas TGA e DTG para a microalga *Chlorella vulgaris* durante o efeito da massa inicial da amostra

Efeito	1ª Perda de Massa		2ª Perda de Massa		3ª Perda de Massa	
	(%)	Intervalo de Temperatura (°C)	(%)	Intervalo de Temperatura (°C)	(%)	Intervalo de Temperatura (°C)
20mg	0,53	35 - 104	95,38	104 - 322	2,55	322 - 844
15mg	18,71	35 - 318	50,47	318 - 587	3,48	587 - 836
10mg	18,63	35 - 317	49,73	317 - 589	3,65	589 - 835
5mg	17,38	35 - 318	49,70	318 - 580	3,95	580 - 833

a perda de massa mais lenta. A redução no intervalo de temperatura da segunda etapa evidencia as modificações no comportamento térmico das microalgas provocada pela alteração na vazão do gás de arraste, acarretando variações na volatilidade.

Tabela 3.4: Dados das curvas TGA e DTG para a microalga *Chlorella vulgaris* durante o efeito da temperatura de reação

Amostra	1ª Perda de Massa		2ª Perda de Massa		3ª Perda de Massa	
	(%)	Intervalo de Temperatura (°C)	(%)	Intervalo de Temperatura (°C)	(%)	Intervalo de Temperatura (°C)
850°C	23,96	35 - 329	43,15	329 - 528	6,66	528 - 836
750°C	28,02	35 - 340	39,23	340 - 534	3,23	534 - 737
650°C	31,09	35 - 345	37,37	345 - 537	1,83	537 - 640
550°C	29,38	35 - 341	39,52	341 - 541	-	-

A Tabela (3.4) mostra o aumento na perda de massa no primeiro estágio e a redução no segundo e terceiro estágio à medida que o peso inicial da microalga reduz, indicando que a reatividade reduz à medida que a massa da amostra diminui.

3.2.2 Efeito dos Principais Parâmetros Operacionais da Gaseificação da Microalga

A gaseificação da biomassa depende principalmente do tipo de biomassa e das condições operacionais, tais como tamanho de partícula, porosidade, temperatura e pressão parcial dos agentes gaseificantes (Gómez-Barea et al., 2006; Mani et al., 2011). O processo de gaseificação geralmente inclui um passo de formação (pirólise) e um passo de gaseificação do carvão. O carvão obtido depois do passo de formação foi posteriormente gaseificado. Neste estudo, o passo de formação foi realizado por um aquecimento de 125 a 850°C sob uma taxa de 40°C/min sob uma atmosfera de argônio. A Figura (3.5) mostra a conversão do carvão (X) em função do tempo de reação obtido a diferentes temperaturas, massas

iniciais da amostra e vazões do gás de arraste (argônio).

O fluxo do gás de arraste determina o tempo de residência durante a gaseificação da biomassa. A Figura (3.5)a mostra a conversão em função do tempo nas curvas do carvão da microalga *Chlorella v.* sob 850°C para diferentes valores de vazão do gás de argônio (50, 100, 150 e 200 mL/min) (25°C, 0,9 atm), uma massa inicial de 20 mg, uma concentração de vapor d'água de 5% em volume em argônio e uma taxa de aquecimento de 40°C/min.

À medida que o fluxo do gás argônio aumenta, as curvas de conversão em função do tempo deslocam para uma maior taxa de conversão. De acordo com Zhang et al. (2010), o baixo fluxo de arraste (longo tempo de residência) resulta na formação de depósitos de carbono, conseqüentemente, diminuindo o rendimento de gás. Assim, um valor de fluxo de argônio de 200 ml/min (25°C, 0,9 atm), foi escolhido a fim de minimizar reações secundárias, tais como o craqueamento térmico, recompensação, repolimerização (Pütün et al., 1999) e assim aumenta a conversão de carvão.

A Figura (3.5)b mostra a conversão da microalga *Chlorella v.* no processo de gaseificação em função do tempo de reação para diferentes valores de massa inicial (5, 10, 15 e 20 mg) sob 850°C, vazão de gás de arraste de 200mL/min (25°C, 0,9atm), concentração de vapor d'água de 5% em volume em argônio e uma taxa de aquecimento de 40°C/min.

É claro que o peso da amostra tem uma influência significativa sobre o tempo que se leva para alcançar um patamar em todas as curvas de conversão. De fato, uma conversão constante de 50% foi obtida após 13 minutos para 5, 10 e 15 mg, ao passo que para 20 mg foi alcançada após 10 min.

No entanto, observa-se que a reatividade aumenta com a diminuição do peso para as massas 5, 10 e 15 mg, isto só pôde ser observado a partir da conversão de 85% onde a massa de 5 mg alcançou tal conversão no tempo de 30 min ao passo que as massas de 10 e 15 mg alcançaram em 38 min. Com base nos resultados descritos, o peso inicial intermediário de 20 mg foi selecionado a fim de permitir a obtenção de dados de TGA reproduzíveis e melhorar a sensibilidade da cromatografia gasosa.

O efeito da temperatura (550, 650, 750 e 850°C) na gaseificação da microalga *Chlorella v.* foi estudada considerando uma massa inicial de 10 mg, um fluxo de argônio de 200 mL/min, uma concentração de vapor d'água de 5% em volume em argônio e uma taxa de aquecimento de 40°C/min. Tal como esperado, a mais elevada temperatura de gaseificação foi a que obteve a maior reatividade e conversão de carbono.

Uma conversão de 80% a 850°C foi conseguida em 29 minutos, enquanto para as demais temperaturas este nível de conversão foi alcançado após 39 minutos. Na verdade,

para o período de 85 minutos (tempo total da análise térmica), 89% da microalga foi convertida em 750°C. Desta forma, 850°C foi escolhida como a temperatura de gaseificação para as seguintes experiências de estudo dos produtos gasosos de reação, devido ao fato de uma grande quantidade de carbono (100%) ser convertido em menos tempo (48 minutos).

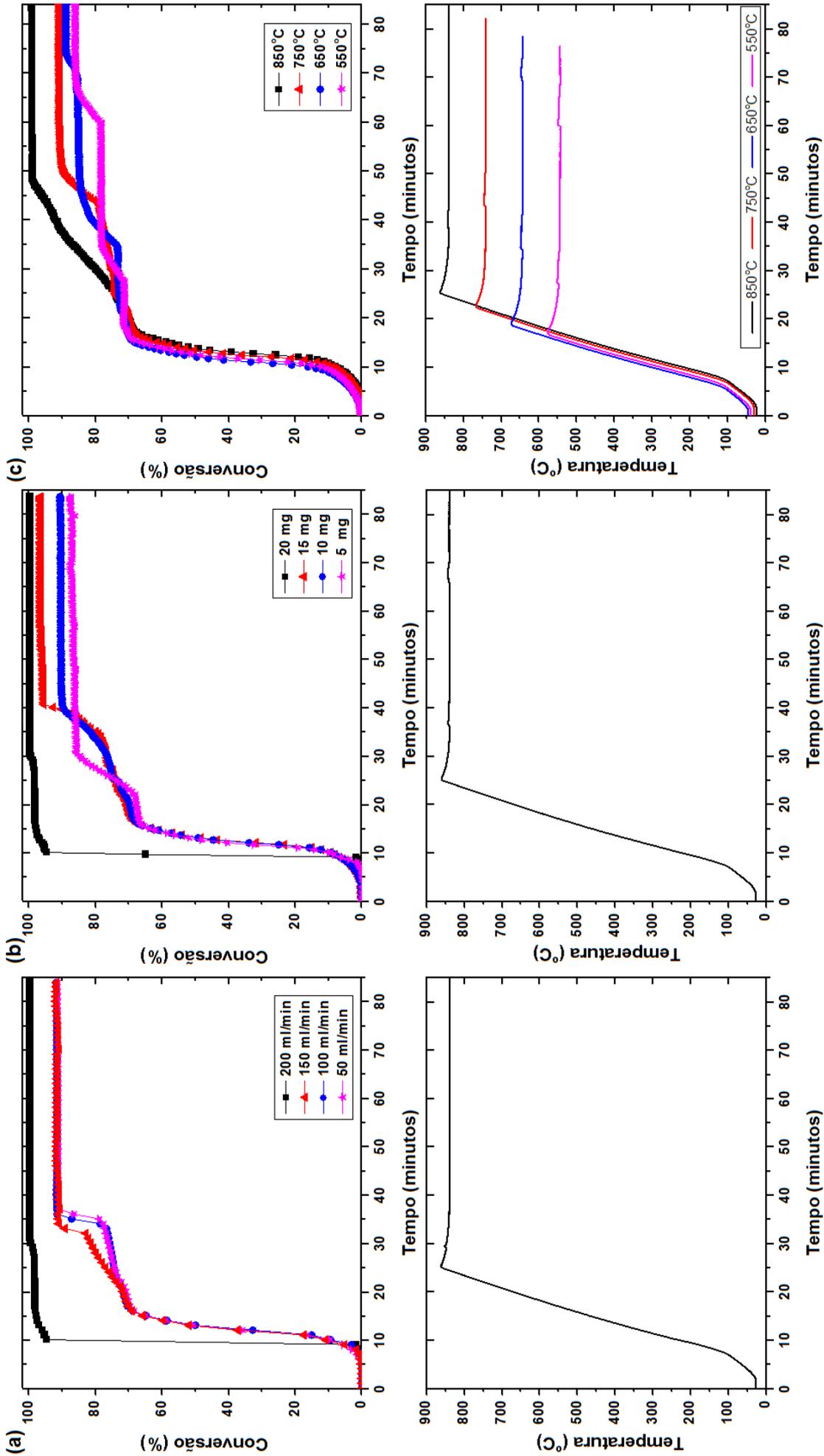


Figura 3.5: Curvas termogravimétrica e diferencial termogravimétrica da gaseificação da microalga *Chlorella vulgaris* e suas respectivas rampas de aquecimento como função de: (a) fluxo de gás de arraste, (b) massa inicial de amostra e (c) temperatura de reação.

3.2.3 Cálculo da Energia de Ativação Global para o Estudo Cinético

Para o estudo cinético pelo método isoconvercional e pelo método de estimativa RPI, a fim de encontrar os parâmetros cinéticos da taxa da reação global, realizou-se novos experimentos de análise termogravimétrica (TG) (Figura (3.6)), variando a taxa de aquecimento em 10, 20, 30 e 40°C/min com a adição da mistura argônio + vapor d'água já no segundo patamar (125 a 850°C), utilizando uma massa de amostra de 20mg e vazão de argônio (gás de arraste) de 200mL/min.

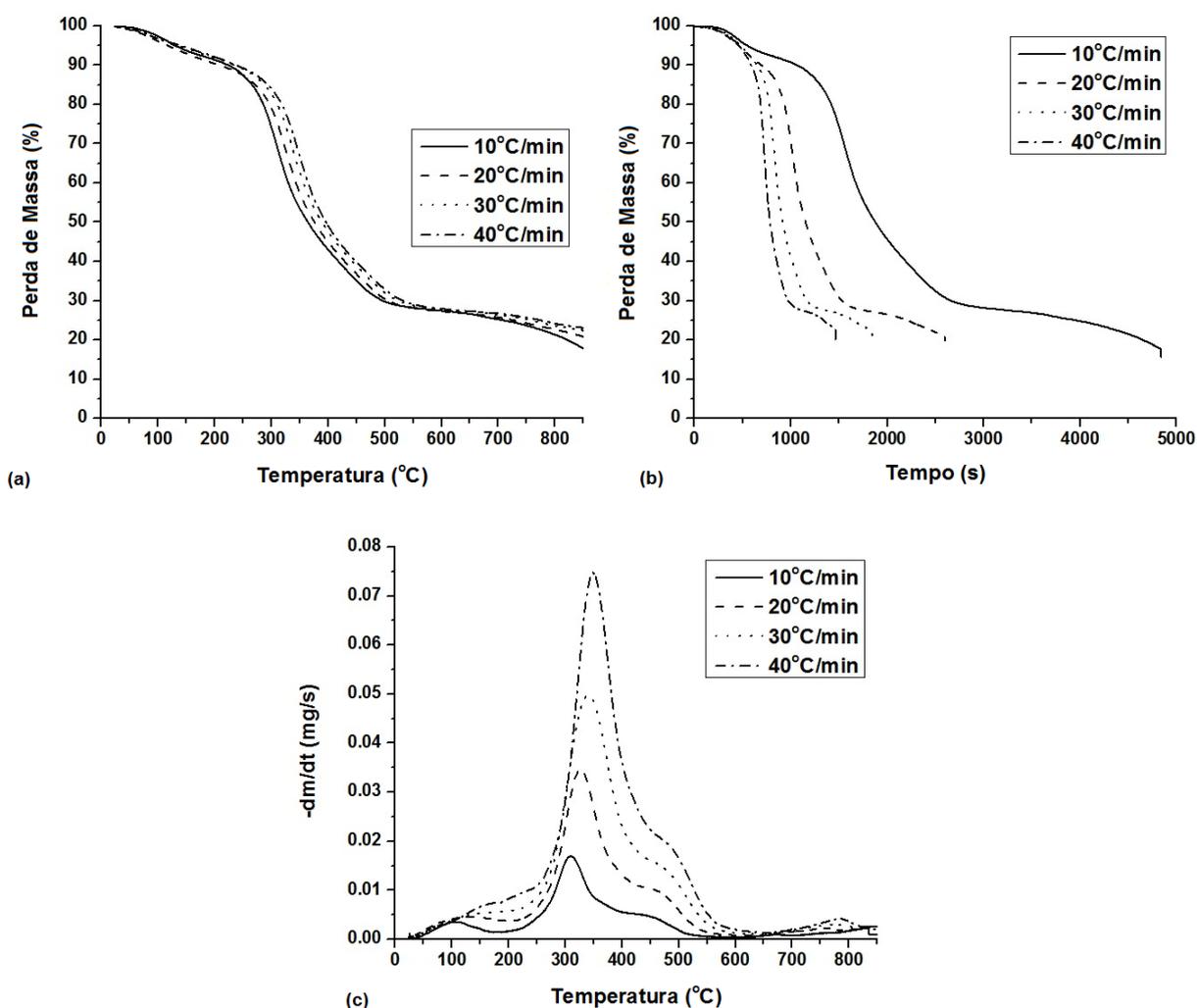


Figura 3.6: Curvas de perda de massa (a,b) e derivada da perda de massa (c) da microalga alimentada em função da temperatura para as variações de taxa de aquecimento.

Observa-se na Figura (3.6) (a) que a segunda perda de massa ocorre nos intervalos de 250°C a 450°C. Nesta faixa de temperatura, segundo a literatura, é a região de degradação dos carboidratos e lipídios. Na Figura (3.6) (b) foi possível observar também que quanto maior a taxa de aquecimento, mais rápida é a perda de massa. O que se nota de diferente é que as taxas de 30°C/min e 40°C/min proporcionaram uma pequena diferença na segunda

etapa de devolatilização. Esta pequena diferença certamente resulta em um segundo pico com maior representatividade (mais pronunciado) quando comparado às outras taxas de aquecimento, como mostra a derivada da perda de massa na Figura (3.6) (c). É bem visível a presença de um primeiro pico, do pico principal e seu ombro em todas as taxas de aquecimento, porém, à medida que a taxa de aquecimento aumenta, o primeiro pico e o ombro se tornam menos pronunciados se comparado a taxa de 10°C/min, ao contrário do pico principal que aumenta com o aumento da taxa de aquecimento, reforçando que a velocidade de reação está diretamente relacionada a quantidade de energia fornecida ao sistema reacional.

Na Figura (3.6) (c) observa-se que o estágio de decomposição da microalga pode ser subdividido em 3 subestágios, onde o primeiro (25-190°C) indica a decomposição intrínseca de lipídios e proteínas. Além disso, a decomposição dos carboidratos começa na temperatura de 190°C aproximadamente. O segundo subestágio foi detectado por um pico de 200°C a 450°C, e foi associado a decomposição de carboidratos e proteínas. A taxa máxima de perda de peso foi observado neste subestágio, para todas as amostras. Finalmente, o terceiro subestágio, comum para todas as amostras, em temperaturas maiores que 450°C, ocorre a decomposição final de lipídios e foi associada principalmente à quebra de hidrocarbonetos das cadeias de ácidos graxos.

Outro fator importante a ser destacado são os parâmetros cinéticos calculados pelos modelos de Osawa (1965), K-A-S (Kissinger-Akahira-Sunose) (1971) e Reações Paralelas Independentes (RPI). Os próximos tópicos mostram os resultados obtidos através destes modelos.

Método Isoconversional

A Figura (3.7) mostra a regressão linear obtida adotando-se o modelo proposto por **Osawa (1965)**. A inclinação da reta é obtida pela relação $D = \log \beta$ versus $y = 1/T$. Nesta figura, é importante observar que as linhas referentes às diversas conversões são aproximadamente paralelas para o grupo de conversões de 20 a 50%, indicando energias de ativação similares em diferentes conversões. Segundo YAO et al. (2008), isto implica conseqüentemente na possibilidade de um mecanismo de reação único ou a unificação dos mecanismos de reações múltiplas. No entanto, para conversões superiores a 60%, as linhas não são paralelas, o que indica uma mudança no mecanismo de reação a altas temperaturas. A não linearidade da conversão de 20% pode ser associada à devolatilização da água, que caracteriza um processo com mecanismo de reação diferente.

Os valores da energia de ativação calculados pelo método de Osawa (1965) estão na Tabela (3.5) com valores na faixa de 116,77 a 323,76 kJ/mol. É importante destacar

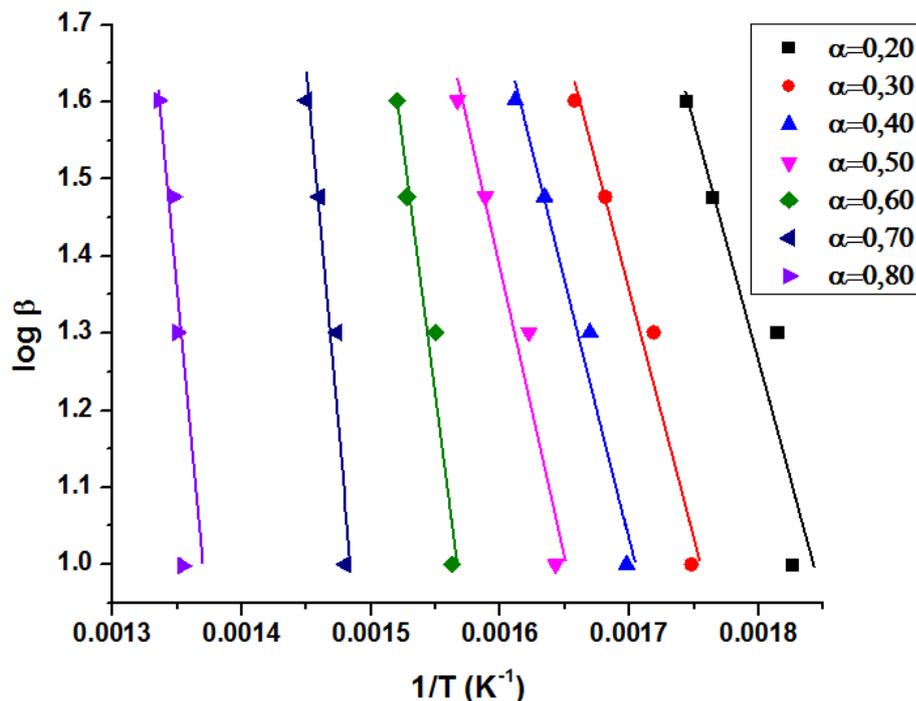


Figura 3.7: Regressão linear para o método de Osawa (1965) para diferentes valores de conversão.

que na maioria das regressões realizadas por esse método, o coeficiente de correlação quadrática foi superior a 0,92, enquanto que para as conversões de 20 e 80%, esse valor foi considerado baixo, em torno de 0,806 e 0,883, respectivamente e assim, esta conversão não foi avaliada juntamente com as demais para o método de Osawa. Desta forma, foi mostrada nas regressões lineares as conversões de 0,20 e 0,80 somente para a compreensão.

Tabela 3.5: Análise cinética da gaseificação da microalga pelo método de Osawa (1965)

Conversão (α)	Faixa de Temperatura ($^{\circ}C$)	R^2	E_a (kJ/mol)
0,30	572-603	0,947	116,77
0,40	589-620	0,949	122,74
0,50	608-638	0,923	136,35
0,60	640-657	0,918	235,71
0,70	675-689	0,947	323,76

A Figura (3.8) mostra a regressão linear obtida adotando-se o modelo proposto por **Kissinger (1956)** e reescrito por Akahira e Sunose (1971). A inclinação da reta é obtida pela relação $F = \ln(\beta/T^2)$ versus $z = 1/T$. Os valores da energia de ativação calculados pelo método de K-A-S (1971) estão na Tabela (3.6) com valores na faixa de 112,23 a 315,02 kJ/mol. Foi mostrada nas regressões lineares a conversão de 0,20 somente para a compreensão, pois o valor do coeficiente de correlação quadrática foi de 0,788, muito abaixo da média dos demais.

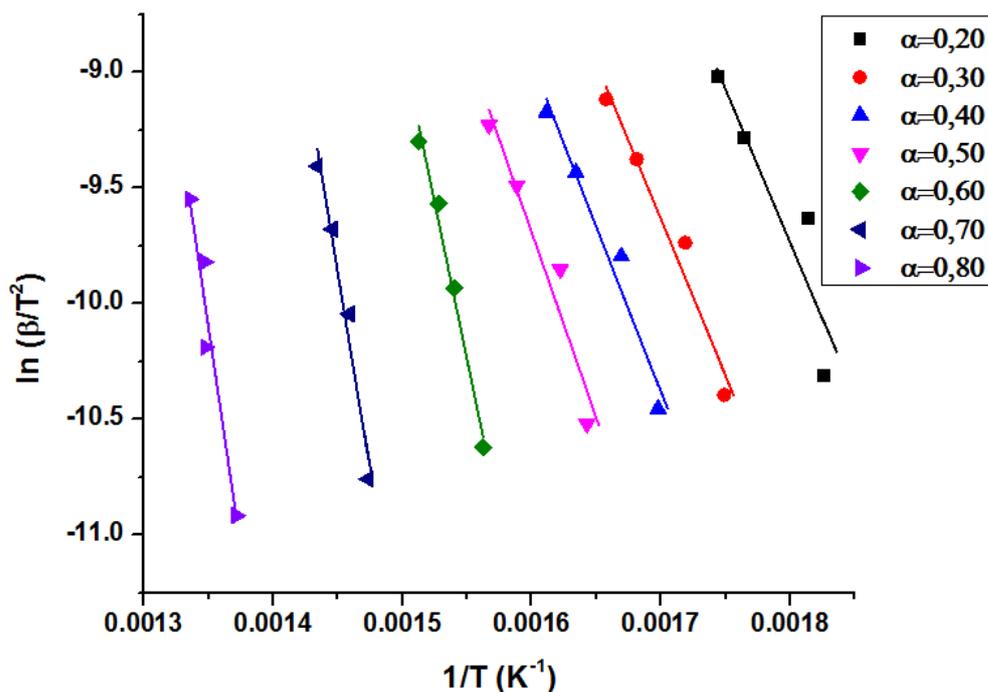


Figura 3.8: Regressão linear para o método de K-A-S (1971) para diferentes valores de conversão.

Tabela 3.6: Análise cinética da gaseificação da microalga pelo método de K-A-S (1971)

Conversão (α)	Faixa de Temperatura ($^{\circ}C$)	R^2	$E_a(kJ/mol)$
0,30	572-603	0,941	112,23
0,40	589-620	0,941	119,02
0,50	608-638	0,900	133,02
0,60	640-657	0,980	225,01
0,70	675-689	0,956	283,03
0,80	729-749	0,951	315,02

A Figura (3.9) resume os resultados da energia de ativação obtida a cada conversão para os métodos de Osawa e Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) para a microalga avaliada.

Quando comparados os resultados dos métodos, os valores de energia de ativação para a cinética da gaseificação da microalga se apresentaram semelhantes, com exceção dos pontos de conversão 0,20 que possuíam coeficientes de correlação quadrática muito inferiores aos demais e os pontos das conversões 0,70 e 0,80 que se distanciaram.

Shuping et al. (2010) também aplicaram o método isoconversional para a pirólise da microalga *Dunaliella tertiolecta* em um analisador termogravimétrico na temperatura ambiente até $900^{\circ}C$, em atmosfera de nitrogênio nas taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e $40^{\circ}C/min$. A energia de ativação obtida foi de $145,713 kJ/mol$ utilizando o método de Kissinger.

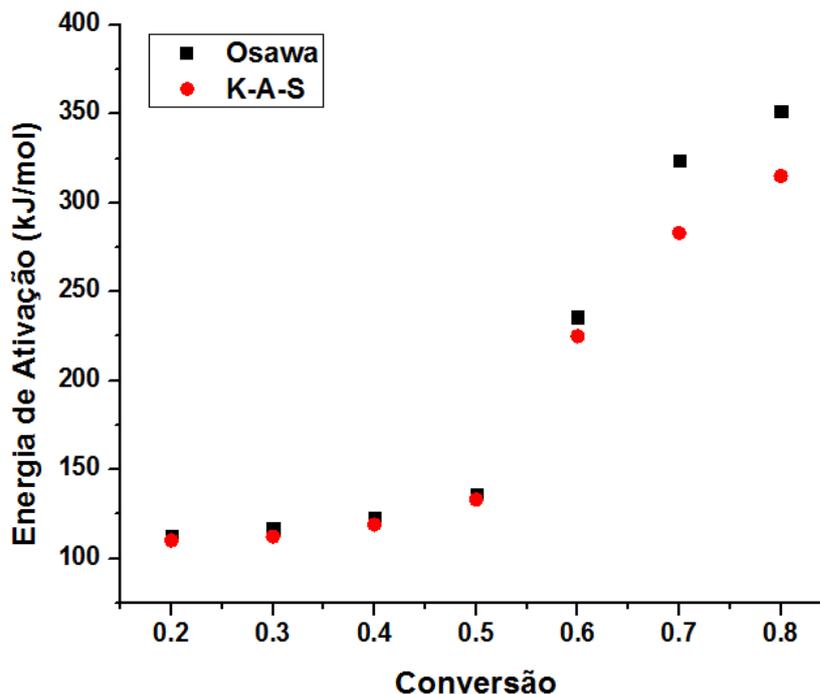


Figura 3.9: Resultados de energia de ativação obtidos pelos métodos de Osawa e K-A-S para diferentes valores de conversão.

Gai et al. (2013) investigaram o comportamento da decomposição térmica de duas microalgas, *Chlorella pyrenoidosa* (CP) e *Spirulina platensis* (SP), em um analisador termogravimétrico sob condições não-isotérmicas. O método Vyazovkin iso-conversional foi usado para calcular os parâmetros cinéticos das duas matérias-primas. Para a faixa de fração de conversão investigado (20-80%), o processo de decomposição térmica de CP alcançou uma energia de ativação aparente na faixa de 58,85-114,5 kJ/mol. Para o SP, o intervalo de energia de ativação aparente foi 74,35-140,1 kJ/mol.

Chen et al. (2012) descobriram uma alternativa para poupar o uso do carvão no processo de pirólise do mesmo, adicionando a microalga *Chlorella vulgaris*. Neste trabalho, os experimentos de pirólise da mistura de microalga e carvão foram realizados por TGA. Os parâmetros cinéticos foram determinados pelos métodos de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Flynn-Wall-Ozawa (FWO). Os valores da energia de ativação médios obtidos variaram com a razão *Chlorella v.*/carvão em ambos os métodos. Para a razão (3/7) os valores foram 416,01 kJ/mol para o método KAS e 421,19 kJ/mol para o método FWO. Para a razão (5/5) os valores foram 320,77 kJ/mol para o método KAS e 312,89 kJ/mol para o método FWO. Para a razão (7/3) os valores foram 407,57 kJ/mol para o método KAS e 397,05 kJ/mol para o método FWO.

Chen et al. (2011) estudaram o comportamento da combustão da *Chlorella vulgaris* durante a análise termogravimétrica (TGA) a partir da temperatura ambiente até 800°C em diferentes atmosferas de O_2/N_2 com concentrações de oxigênio de 20, 50, 60 e 80% em

volume e diferentes taxas de aquecimento (10, 20 e 40°C/min). O método isoconversional envolveu os métodos de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). Os resultados indicaram que, quando a concentração de oxigênio variou de 20 a 80% em volume, o valor da energia de ativação aumentou respectivamente de 134,03 a 241,04 kJ/mol pelo método FWO e de 134,53 a 242,33 kJ/mol pelo método KAS.

O método de Kissinger-Akahira-Sunose (1956) subestima os valores da E_a . Os valores de energia de ativação calculados empregando o método de Kissinger foram similares, mas ligeiramente inferiores aos calculados pelos demais métodos e que devido à facilidade de aplicação deste método, pode ser utilizado para o cálculo da energia de ativação do processo de gaseificação.

Método de Reações Paralelas Independentes - RPI

Os métodos isoconversionais utilizados anteriormente permitiram calcular a energia de ativação global em função da conversão para a reação de gaseificação da microalga. O método RPI, por sua vez, possibilita, através da utilização de algoritmos, a estimativa dos parâmetros cinéticos da decomposição térmica de cada componente durante o processo de gaseificação da microalga.

As reações chamadas de R_1 , R_2 e R_3 foram estimadas conforme a Equação (3.25), onde a taxa da reação é a combinação linear das taxas das reações parciais, considerando a fração mássica de cada um dos três subcomponentes.

$$\frac{dX_i}{dT} = \frac{k_{0i} \exp(-E_{ai}/RT)(1 - X_i)^{n_i}}{\beta} \quad (3.25)$$

As microalgas são compostas principalmente por proteínas, carboidratos, lipídios e outros componentes menores, tais como pigmentos, vitaminas, ácidos graxos ou sais minerais. Os teores de proteínas e carboidratos em várias espécies de microalgas atingem até 50% de seu peso seco. Os carboidratos podem ser encontrados na forma de amido, glicose e açúcar. Já o conteúdo lipídico pode variar entre 1 e 70% podendo chegar a 90% em peso seco e são compostos por glicerol ou bases esterificadas de ácidos graxos saturados ou insaturados. Um exemplo da composição da microalga *Chlorella vulgaris* foi apresentado no trabalho de Xu et al. (2014) nas quantidades em massa de 47,4% de proteína, 15,6% de lipídio e 13,2% de carboidrato.

Na Figura (3.10) é possível verificar as curvas de conversão com a temperatura experimental (obtida por TGA) e simulada com o modelo RPI (implementação mostrada no Apêndice A), bem como os picos de degradação individual dos subcomponentes da

microalga na curva dX/dT , para diferentes taxas de aquecimento, tais como 10, 20, 30 e 40°C/min.

As reações seguem a ordem de decomposição dos componentes, dessa forma, segundo a literatura, a reação R_1 corresponde ao conjunto lipídio+carboidrato+proteína presentes inicialmente no sistema, R_2 corresponde ao conjunto carboidrato+proteína e R_3 corresponde a degradação completa do lipídio, ou seja, corresponde aos materiais voláteis que não se volatilizaram na primeira e segunda etapas da decomposição e outros componentes presentes na biomassa.

Phukan et al. (2011) enfatizaram que as microalgas contêm alta quantidade de proteínas, e dessa forma, a maior degradação (pico mais pronunciado) corresponde a proteína.

Pode ser claramente visto que a abordagem do modelo RPI apresentou bons resultados quando comparados com os dados experimentais de conversão da microalga e ainda conseguiu caracterizar adequadamente as mudanças na taxa de decomposição da microalga de acordo com a temperatura.

Observa-se que em todos os casos simulados, os pontos experimentais foram apresentados como são obtidos durante o experimento, ou seja, sem nenhum tratamento, com todas as suas flutuações. O intuito foi o de mostrar a faixa de erro existente dentro de cada ponto experimental obtido à medida que a reação acontecia.

A Figura (3.10)(b) mostra as reações ocorridas na taxa de aquecimento de 20°C/min. Nota-se uma diferença na representatividade da maior grandeza dos picos, principalmente no ombro, possivelmente devido à devolatilização mais rápida, diante de uma maior taxa de aquecimento, podendo levar então a uma mudança no mecanismo da reação R_3 .

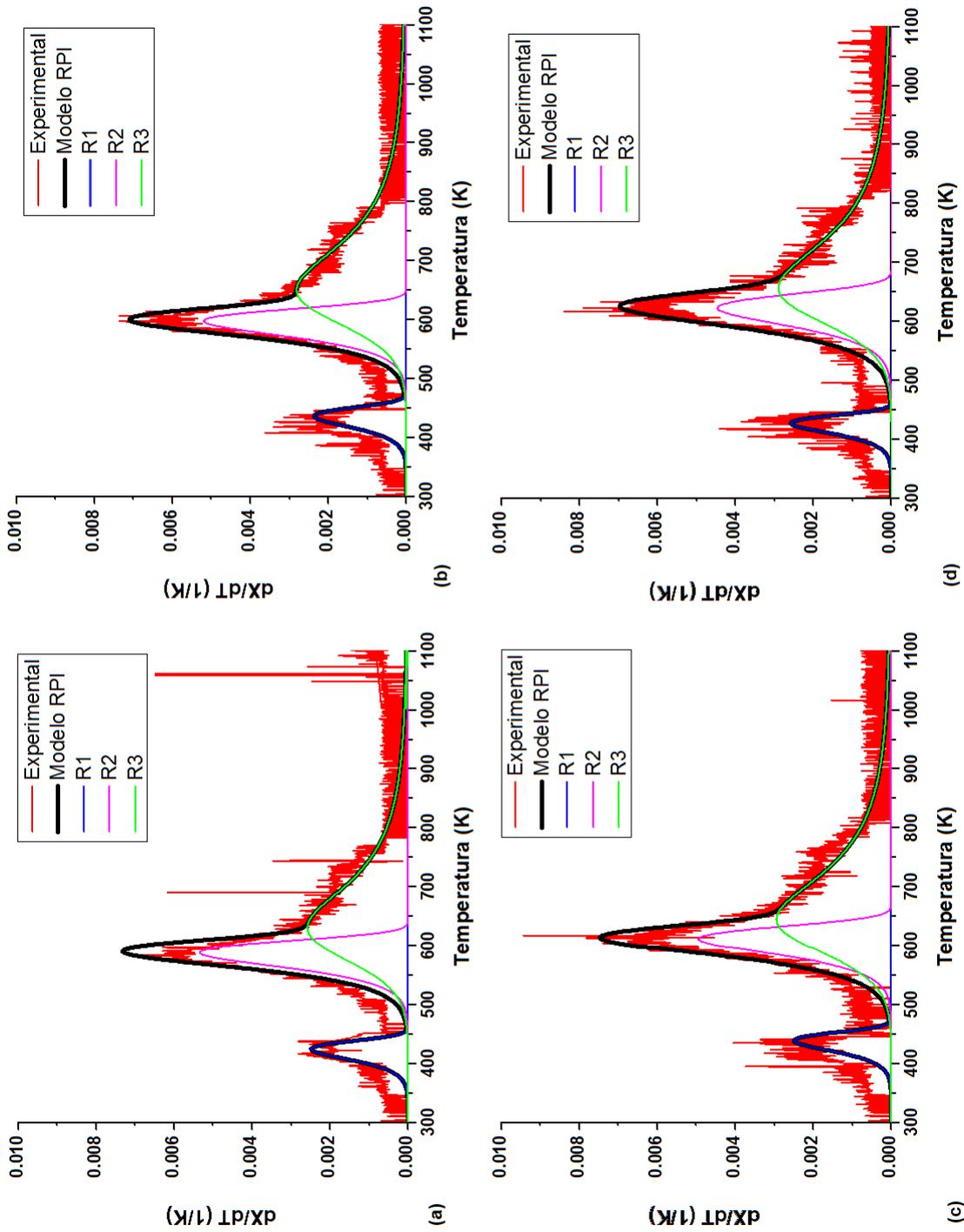


Figura 3.10: Decomposição total e individual dos subcomponentes da microalga nas taxas de aquecimento de 10°C/min (a), 20°C/min (b), 30°C/min (c) e 40°C/min (d).

A Figura (3.10)(c) mostra as reações ocorridas na taxa de aquecimento de 30°C/min. Comparando com o comportamento da Figura (3.10)(b), foi possível notar um pequeno deslocamento do pico representativo da reação R_2 , pois a decomposição do carboidrato em taxas de aquecimento maiores é favorecida a temperaturas maiores. Nota-se também que a magnitude do pico representativo da reação R_3 se manteve.

A Figura (3.10)(d) mostra as reações ocorridas na taxa de aquecimento de 40°C/min. Comparando com o comportamento da Figura (3.10)(c), foi possível observar que somente o pico representativo da reação R_2 reduziu a sua magnitude, enquanto os picos das reações R_1 e R_3 se mantiveram.

O resultado dos parâmetros cinéticos estimados para cada reação está descrito na Tabela (3.7).

Tabela 3.7: Parâmetros cinéticos obtidos pelo método RPI para as taxas de aquecimento de 10, 20, 30 e 40°C/min

$\beta(^{\circ}C/min)$	Reação	Ordem (n)	Composição (% m)	$k_0(s^{-1})$	$E_a(kJ/mol)$
10	R_1	1	0,10	3,47E+07	91,00
	R_2	1	0,30	2,76E+07	127,00
	R_3	3	0,50	2,10E+02	79,00
20	R_1	1	0,10	3,47E+07	91,00
	R_2	1	0,30	3,76E+07	127,00
	R_3	3	0,57	3,10E+02	80,00
30	R_1	1	0,10	3,05E+08	98,00
	R_2	1	0,30	2,76E+07	127,00
	R_3	3	0,59	5,10E+02	80,00
40	R_1	1	0,10	5,05E+08	96,00
	R_2	1	0,30	3,76E+07	118,00
	R_3	3	0,60	5,10E+02	80,00

Os valores de energia de ativação estimados pelo método RPI para a reação de gaseificação da microalga, variaram dentro das seguintes faixas para cada subcomponente: 91-98 kJ/mol para a R_1 ; 118-127 kJ/mol para a R_2 e 79-80 kJ/mol para a R_3 .

Os valores de E_a estimados para a microalga estão próximos aos valores encontrados no trabalho de D. López-González et al. (2014), que apresentaram o resultado da cinética das fases de combustão e oxidação da microalga *Chlorella v.* e obtiveram para as reações R_2 e R_3 os valores de energia de ativação de 135,27 e 80,9kJ/mol, respectivamente. Para o estágio de oxidação, obtiveram o valor de 124,9 kJ/mol. A reação R_1 correspondente a degradação da proteína não foi observada.

Além de comparar os parâmetros cinéticos com a temperatura é importante relacionar estes parâmetros com a taxa de aquecimento. Desta forma, a Tabela (3.8) mostra a relação

da energia de ativação total e em cada reação.

Tabela 3.8: Valores de energia de ativação para cada reação e total com relação às taxas de aquecimento

Reações	10°C/min	20°C/min	30°C/min	40°C/min	Média
R_1 (kJ/mol)	91,00	91,00	98,00	96,00	94,00
R_2 (kJ/mol)	127,00	127,00	127,00	118,00	124,75
R_3 (kJ/mol)	79,00	80,00	80,00	80,00	79,75
E_a Total	86,70	92,80	95,10	93,00	91,90

Sabe-se que a equação de Arrhenius descreve a base de relacionamento entre a energia de ativação e a velocidade na qual a reação se processara. Da equação de Arrhenius, a energia de ativação pode ser expressa como $E_a = -RT \ln \left(\frac{k}{A} \right)$. Onde A é o fator de frequência para a reação, R é a constante universal dos gases, e T é a temperatura (em kelvins). Quanto maior a temperatura, mais facilmente a reação será capaz de sobrepujar a energia de ativação. A é um fator espacial, o qual expressa a probabilidade das moléculas possuírem uma orientação favorável e serem capazes de se estabelecer na colisão. Para que a reação aconteça e ultrapasse a energia de ativação, a temperatura, orientação e energia das moléculas devem ser substanciais; esta equação controla a soma de todas estas coisas. Uma regra geral aproximada é que aumentando a temperatura em 10 graus irá dobrar a velocidade da reação, na ausência de quaisquer outros efeitos dependentes da temperatura, devido a um aumento do número de moléculas que terá a energia de ativação.

A Tabela (3.8) mostrou que a E_a aumenta com o aumento da taxa de aquecimento, no entanto, essa tendência se mostrou clara somente nas taxas de 10, 20 e 30°C/min, na taxa 40°C/min não foi possível observar uma tendência clara, já que a energia de ativação nas reações 1 e 2 reduziu com o aumento da taxa de aquecimento. Essa mesma tendência foi observada por Santos et al. (2009) ao estimar os parâmetros cinéticos para o bagaço de cana a um estágio. Em diferentes tamanhos de partículas, os autores perceberam uma pequena queda da energia de ativação com o aumento da taxa de aquecimento e em outros casos os autores perceberam que não havia tendência clara em todas as taxas.

A Tabela também mostra a energia de ativação total para cada taxa de aquecimento estudada, através da soma das energias de ativação de cada componente da microalga (E_{ai}) ponderadas por suas concentrações (c_i). O valor obtido foi de 91,90 kJ/mol, bem inferior aos valores obtidos pelos métodos isoversionais de Osawa (187,07) e K-A-S (197,88). Isso indica que os modelos isoconversionais superestimaram os valores de energia de ativação para a reação de gaseificação das microalgas, uma vez que o modelo das reações paralelas independentes representa melhor o mecanismo da reação.

No intuito de comprovar se os valores médios da energia de ativação para cada componente (indicados na Tabela (3.8)) e os valores médios dos fatores pré-exponenciais podem ser usados no lugar dos parâmetros específicos, utilizou-se estes valores médios em todas as situações mostradas na Figura (3.10) e reconstruiu-se a mesma na Figura (3.11).

Observando a Figura (3.11) nota-se que em todos os casos os picos deslocam-se um pouco para a esquerda e nas taxas de 10 e 20°C/min os picos aumentam um pouco o valor, enquanto que nas taxas 30 e 40°C/min somente o pico correspondente ao modelo RPI diminuiu o seu valor. Levando em consideração que os perfis usando os valores específicos foram muito próximos aos perfis usando os valores médios, podemos afirmar que os valores médios podem ser usados independente das taxas de aquecimento aplicadas, tornando-se uma informação bastante útil para experimentos ou simulações que contenham suas taxas de aquecimentos com valores entre os utilizados ou extrapolados.

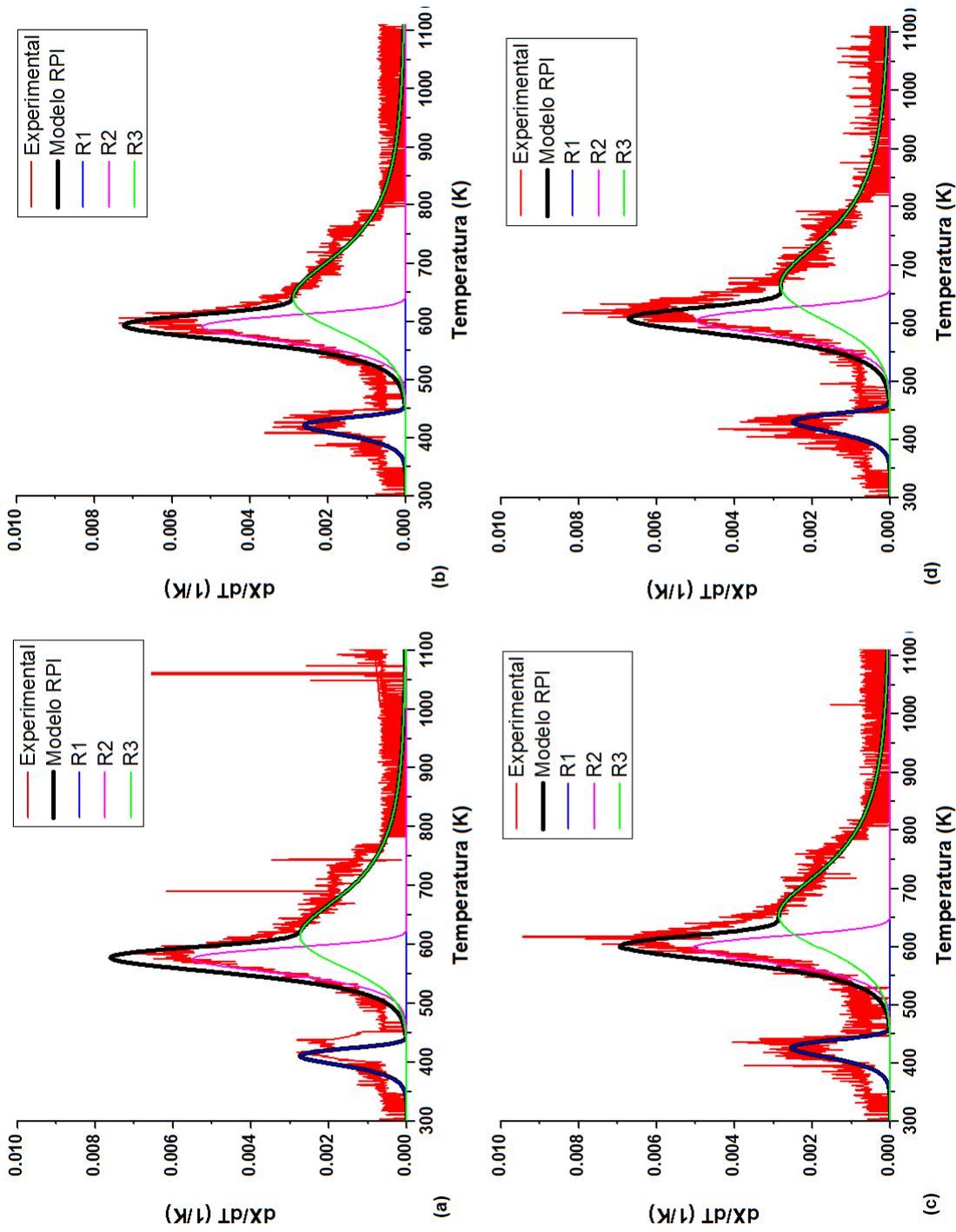


Figura 3.11: Decomposição total da microalga para o modelo RPI e experimental nas taxas de aquecimento de $10^\circ C/min$ (a), $20^\circ C/min$ (b), $30^\circ C/min$ (c) e $40^\circ C/min$ (d), usando em todas as situações os mesmos valores médios de E_a e k_0 .

3.2.4 Quantificação dos Produtos Gasosos de Reação

A identificação dos produtos da gaseificação da microalga *Chlorella v.* foi uma análise preliminar realizada neste trabalho para avaliar além dos produtos reacionais, também o funcionamento do TG acoplado ao CG. O desempenho da reação de gaseificação foi avaliado em condições pré-estabelecidas utilizando os parâmetros estudados nas seções anteriores que apresentaram melhor conversão (temperatura, massa inicial da amostra, vazão do gás de arraste e taxa de aquecimento) para se ter uma primeira ideia do comportamento deste sistema reacional. A Tabela (3.9) resume o teste experimental realizado para determinadas condições de operação durante a gaseificação da microalga, mostrando os valores de conversão da microalga e da água, razão H_2/CO e rendimento dos principais produtos obtidos durante a reação.

Tabela 3.9: Resumo dos resultados dos testes de gaseificação da microalga sob 850°C, 1 bar, 200 mL/min e 20mg

Conversão Microalga (%)	Conversão Água (%)	Razão H_2/CO	Y_{H_2} (%)	Y_{CO} (%)	Y_{CO_2} (%)	Y_{CH_4} (%)
83,72	8,91	2,02	18,41	50,14	traços	20,58

Apesar de que não podemos afirmar que o estado estacionário foi alcançado somente a partir da informação de que a reação de gaseificação permanece na mesma temperatura (850°C) por 1h, essa temperatura possibilitou a formação de produtos com um átomo de carbono por molécula, tais como CO , CO_2 e CH_4 , demonstrando o favorecimento de reações com quebra de ligações C-C.

Observa-se também que a alta temperatura favorece as reações endotérmicas, tais como a reação de *Boudouard*, a reação carbono vapor, reação de reforma do metano e reação de *shift* reversa.

Os cromatogramas do teste com a identificação dos picos estão reunidos no Apêndice B.2.

3.2.5 Efeito dos Parâmetros do Modelo Cinético RPI

Analisou-se o efeito de cada parâmetro cinético ($k_0(s^{-1})$, $E_a(kJ/mol)$, n , $\beta(^{\circ}C/min)$) sobre a equação da taxa de conversão total em função da temperatura sobre um componente da microalga e admitindo um determinado conjunto de composições.

A Tabela (3.10) apresenta o resumo das condições aplicadas a cada análise de efeito dos parâmetros cinéticos.

Tabela 3.10: Resumo das simulações de cada parâmetro sobre a conversão em função da temperatura

Parâmetros	Variações											
	5,0E+06	5,0E+09	5,0E+12	150	150	150	1	1	1	3	3	3
k_0	5,0E+06	5,0E+09	5,0E+12	150	150	150	1	1	1	3	3	3
E_a	5,0E+10	5,0E+10	5,0E+10	120	150	180	1	1	1	3	3	3
n	5,0E+10	5,0E+10	5,0E+10	150	150	150	1	2	3	3	3	3
β	5,0E+10	5,0E+10	5,0E+10	150	150	150	1	1	1	3	2	1

A Figura (3.12) mostra o comportamento de cada parâmetro cinético frente a conversão de um dado componente da microalga ao longo da temperatura.

Observa-se na Figura que os parâmetros cinéticos k_0 e E_a são os que afetam mais fortemente a conversão total da microalga, observando ainda que a sensibilidade do modelo cinético RPI frente às ordens de reação (c) e a taxa de aquecimento (d) é muito pequena. Como esperado, os fatores pré-exponenciais são diretamente relacionados à degradação da microalga e as energias de ativação apresentam uma relação inversa com a taxa de conversão da microalga, ou seja a menor E_a possui a maior taxa dX/dT .

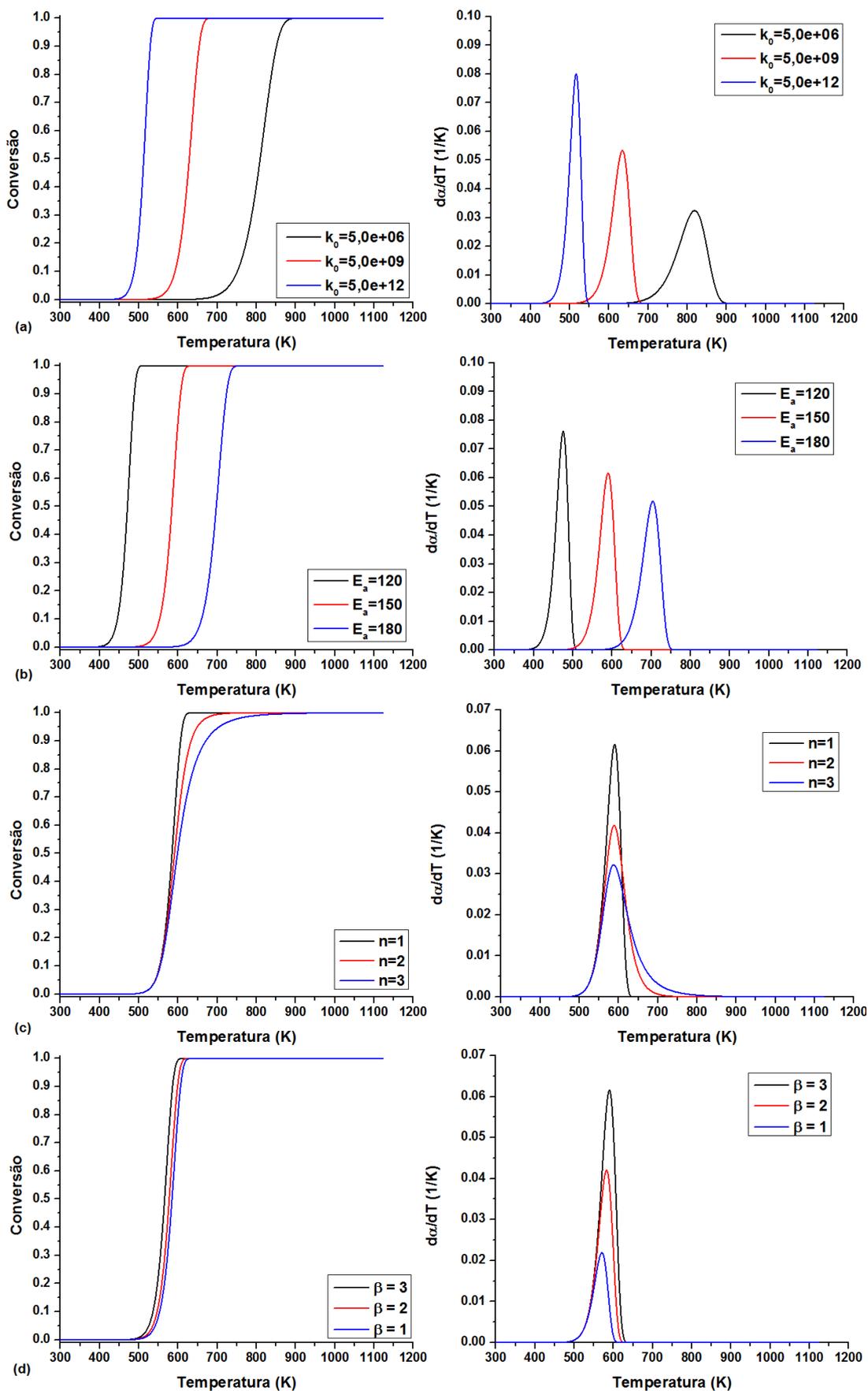


Figura 3.12: Efeito dos parâmetros cinéticos frente a conversão em função da temperatura: (a) k_0 , (b) E_a , (c) n e (d) β .

CAPÍTULO 4

Modelagem Matemática do Processo de Gaseificação de Microalgas

Este capítulo que possui como intuito analisar a composição dos gases obtidos na reação de gaseificação de microalgas. Apresenta a modelagem matemática do processo em reator solar através das equações de balanço de massa e energia que compõem o modelo cinético, bem como os resultados obtidos. Para a análise aplicou-se a técnica de discretização para resolver as equações diferenciais utilizando o *software* livre *Scilab*. A seção de resultados será composta de dois momentos. No primeiro será mostrado um exemplo de simulação para o coque de petróleo, no intuito de validar o modelo desenvolvido através dos experimentos obtidos pelos autores Steinfeld *et al.* (2009). No segundo momento será mostrado os resultados da simulação do emprego deste modelo no caso da gaseificação das microalgas em um reator solar.

4.1 Introdução

De maneira geral, sob o ponto de vista de simulação computacional, equipamentos industriais e processos operam recebendo dados físicos de entrada, os processam e os devolvem como dados físicos de saída. Entre os dados físicos de entrada e saída usuais estão: vazões mássicas, composições, temperaturas e pressões. Adicionalmente a estas variáveis tem-se o calor e o trabalho trocados através da superfície de controle do sistema.

Os fenômenos físicos internos são os processos que transformam dados de entrada em dados de saída. Para tanto, um modelo fenomenológico tem por objetivo reproduzir estes processos tão fielmente quanto possível. Os modelos fenomenológicos são baseados em: equações fundamentais (leis termodinâmicas e de conservação de massa, energia e momento) e equações constitutivas (correlações empíricas e semi-empíricas). A combinação de leis ou equações fundamentais e correlações constitutivas podem conduzir a modelos válidos. Estes modelos são válidos dentro do mesmo intervalo de faixa de aplicação das correlações. Estes trazem algumas garantias que modelos fenomenológicos refletem a realidade nestes intervalos (Souza-Santos, 2004).

Para sistemas de gaseificação, a modelagem matemática é um importante meio para se projetar tais sistemas sendo a partir de uma escala de laboratório à escala industrial como também a partir de um sistema já existente extrapolando-se para condições que se queira. Um bom modelo ajudará a identificar a sensibilidade do desempenho de um gaseificador frente à variação de diferentes condições de operação e parâmetros de projeto. O projetista pode especular os efeitos de muitos parâmetros com pouco ou nenhum dado experimental (Basu, 2006).

A disponibilidade no mercado de ferramentas computacionais específicas tem tornado cada vez mais prática a modelagem e simulação de sistemas, sem a necessidade de se criar um software próprio para a resolução de um problema em particular. No entanto, tais ferramentas podem perder um pouco em praticidade ao limitar a flexibilidade, sobretudo os simuladores de processos. A flexibilidade está diretamente ligada à facilidade de se modelar problemas diversos e a possibilidade de adaptá-los para os demais casos. Por muitas vezes, simuladores de processos tornam a modelagem de um problema bastante limitada por causa de restrições da própria forma como a ferramenta foi concebida.

Neste contexto, são tratados a seguir os esforços na simulação de sistemas de gaseificação de biomassa através de ferramentas computacionais.

4.2 Metodologia

4.2.1 Materiais e Equipamentos Utilizados no Sistema Reacional Modelado

A segunda etapa do projeto de gaseificação de microalgas utilizando energia solar consistiu na utilização da unidade experimental no Laboratório do Departamento de Engenharia Mecânica e de Processos do Instituto de Tecnologia de *Zurich* para modelar matematicamente o processo, como mostra a Figura (4.1).

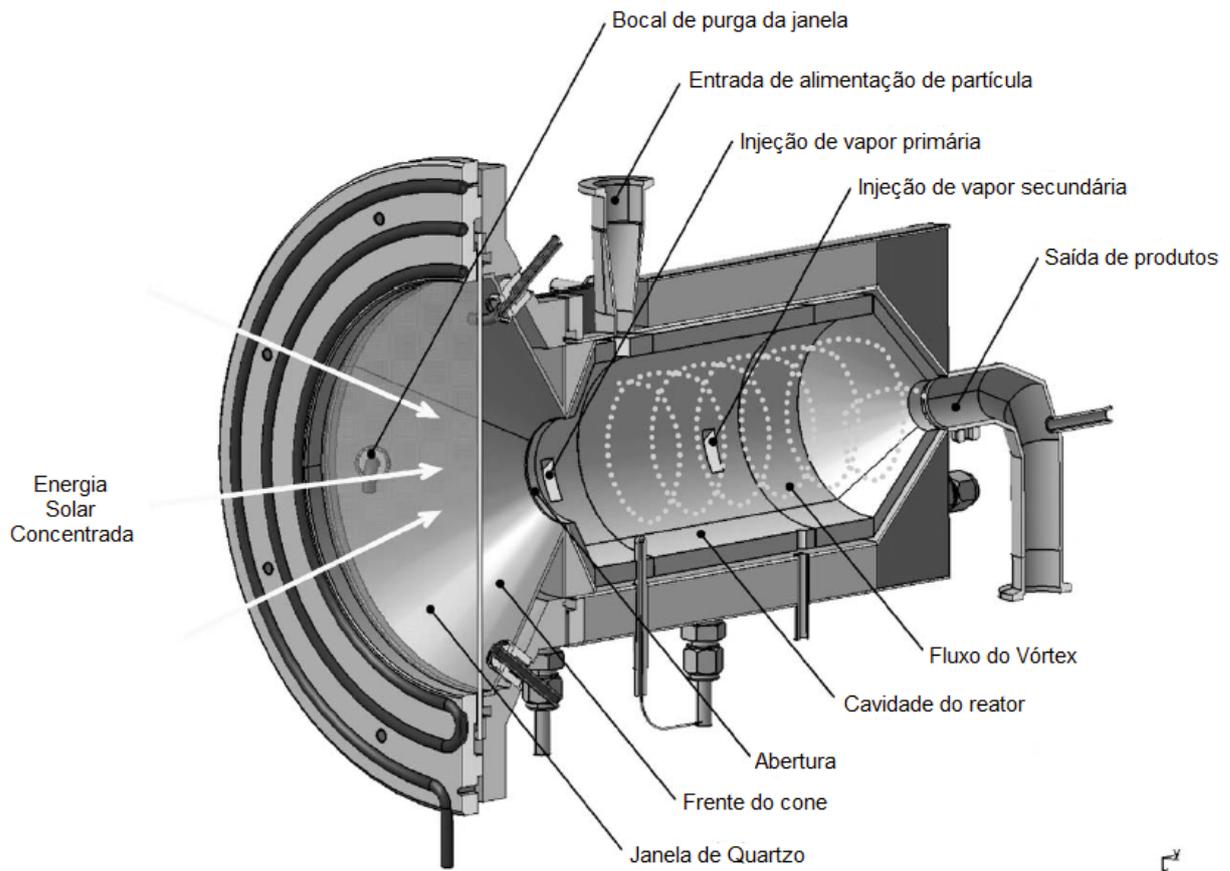


Figura 4.1: Representação esquemática do reator solar para a gaseificação de microalga (modificado de Steinfeld *et al.*, 2006).

De acordo com a Figura 4.1, os componentes pertencentes à unidade experimental são:

- O reator consiste de uma cavidade receptora cilíndrica (210 mm de comprimento, diâmetro interno de 120 mm e 5 cm de diâmetro da abertura para a entrada da energia solar concentrada) feita de uma liga de níquel-cromo (Inconel 601), forrada com Al_2O_3 e isolado com espuma cerâmica de Al_2O_3/ZrO_2 ;
- A abertura é fechada por 0,3 cm de espessura da janela de quartzo, montada em um anel de alumínio refrigerado a água;
- Quatro bocais de purga da janela;
- Cone situado a 8 cm da janela;
- Entrada de partículas;
- Injeções primárias e secundárias de vapor.

4.2.2 Modelo Cinético

No modelo cinético considera-se a cinética das principais reações envolvidas, além dos fenômenos de transferência de calor e massa entre as fases envolvidas. A tarefa de desenvolvimento de um modelo matemático detalhado incorporando todas as zonas de um gaseificador co-corrente para descrição completa do processo é, inevitavelmente, complexa e envolvente. Adicionalmente, a dependência das propriedades físicas e químicas dos sólidos na posição axial torna a modelagem do processo complicada pela dependência de parâmetros experimentais de interação entre as fases.

Os processos solares termoquímicos são caracterizados pela natureza intermitente da radiação solar e, entretanto, são inerentemente transientes, especialmente durante o nascer do sol, o pôr do sol e a passagem de nuvens. Assim, seu comportamento dinâmico é fundamental para a operação segura e eficiente.

A formulação de um conceito geral de modelagem dinâmica não-linear vem dos princípios básicos como conservação de massa e energia, que é aplicada a uma ampla faixa de reatores químicos solares. Esses modelos são escolhidos porque fornecem informações adicionais sobre a dinâmica do reator e eficiência, bem como o comportamento dos reatores de escalas maiores. Além disso, eles são menos propensos a dar resultados absurdos, se aplicados em condições significativamente diferentes daqueles usados durante a identificação do parâmetro. Dessa forma, o modelo é aplicado para a gaseificação solar térmica para a avaliação do comportamento do processo.

A modelagem do reator é composta por equações de conservação de massa (incluindo a cinética da reação de gaseificação) e conservação de energia. Somente parâmetros dinâmicos são relevantes, isto é, aqueles que evoluem na mesma escala de tempo que a saída de interesse. A identificação dos parâmetros do modelo e validação são realizados pela comparação simulada numericamente e experimentalmente medidas tais como taxas de fluxo de produtos, concentração de produtos e temperatura do reator.

A Figura (4.2) mostra o domínio do sistema, que possui uma cavidade bem isolada que absorve a radiação solar concentrada e usa como fonte de calor para o processo de alta temperatura para conduzir uma reação química endotérmica. As entradas são: entrada de energia solar (Q_{solar}^*), taxas molares dos reagentes (n_{in}^*), pressão dos reagentes, temperatura e composição na entrada. As saídas são: temperaturas, taxa molar do produto (n_{out}^*), pressão e composição do produto na saída.

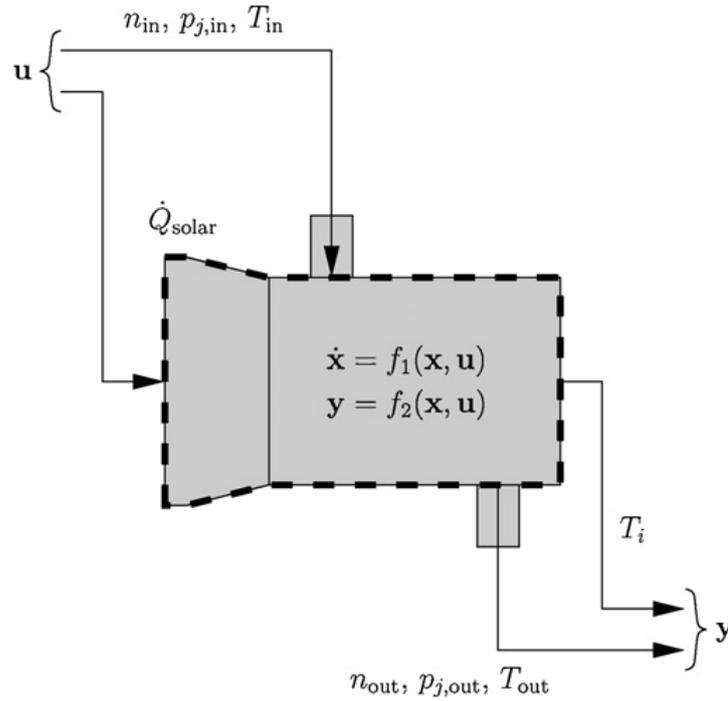


Figura 4.2: Esquema da condição de contorno do reator (linha pontilhada), entrada \vec{u} , saída \vec{y} e estado do sistema \vec{x} (Petrash *et al.*, 2009)

Conservação de Massa

Conservação de massa não estacionária para espécies que sofrem transformação química (Petrash *et al.*, 2009):

$$\frac{dn_j}{dt} = n_{j,in}^* - n_{j,out}^* + r_j \quad (4.1)$$

onde $n_{j,in}^*$ e $n_{j,out}^*$ representam o fluxo molar da espécie j (mol/s) na entrada e na saída, respectivamente e a taxa molar de formação ou consumo de espécies j é obtida pela lei da taxa cinética r_j :

$$r_j = \sum_{l=1}^N M_{j,l} K_l f_l(p_i) \quad (4.2)$$

onde $M_{j,l}$ denota o coeficiente estequiométrico da espécie j na reação l , e p_i denota a pressão parcial de espécies i e K_l denota a taxa constante da reação l :

$$K_l = k_0 e^{-E_{a,l}/RT_R} \quad (4.3)$$

As expressões da lei da taxa cinética usadas para a gaseificação foram obtidas de

Trommer (2006), onde:

$$-r_j = \frac{1}{M} \frac{dn_j}{dt} \quad (4.4)$$

onde: M é a massa de carvão (g).

As leis da taxa utilizadas para modelar as reações químicas (Equações (4.5) a (4.9)) pertinentes para a reação de gaseificação basearam-se no Mecanismo Estendido, exposto no Apêndice C:

$$r_C = K_1 p_{CO_2} + K_2 p_{H_2O} \quad (4.5)$$

$$r_{H_2O} = -K_2 p_{H_2O} - K_2 K_3 p_{H_2O} p_{CO} \quad (4.6)$$

$$r_{H_2} = -r_{H_2O} \quad (4.7)$$

$$r_{CO} = 2K_1 p_{CO_2} + K_2 p_{H_2O} - K_2 K_3 p_{H_2O} p_{CO} \quad (4.8)$$

$$r_{CO_2} = -K_1 p_{CO_2} + K_2 K_3 p_{H_2O} p_{CO} \quad (4.9)$$

Conservação de Energia

Aplicando a equação da conservação da energia não estacionária para um sólido (Petrash *et al.*, 2009), um componente S que não reage (um exemplo seria a parede do reator), expressando a energia interna do sólido em termos da temperatura do sólido e assumindo o calor específico constante, tem-se:

$$m_s c_s \frac{dT_s}{dt} = Q_{radiacao,s}^* + Q_{conveccao,s}^* + Q_{conducao,s}^* \quad (4.10)$$

A energia por calor radioativo $Q_{radiacao}$ é obtido pela diferença de radiação solar absorvida e radiação térmica re-irradiada através da abertura do reator de área $A_{abertura}$:

$$Q_{radiacao,s}^* = \alpha_{app} Q_{solar}^* - A_{abertura} \epsilon_{app} \sigma T_s^4 \quad (4.11)$$

onde α_{app} e ϵ_{app} representam a absorptividade aparente e a emissividade do reator solar, respectivamente. Para a geometria tipo cavidade aproximando de absorvedores de corpo negro, α_{app} e ϵ_{app} usualmente aproximam-se da unidade.

As dinâmicas da transferência de calor por convecção são relativamente rápidas (escala

de tempo menor que 10^{-1} s), assim padrões de fluxo se ajustam rapidamente às mudanças nas temperaturas da superfície. Assim, a transferência de calor por convecção é modelada como estática. A temperatura do reator é uniforme devido a efeitos de mistura. Assim, as perdas por condução podem ser aproximadas por uma função linear estática da temperatura do reator. Finalmente, o coeficiente de transferência de calor (U) por condução e convecção combinados é determinado por identificação de parâmetros.

$$Q_{conveccao,s}^* + Q_{conducao,s}^* = \sum_k UA_{s-k}(T_k - T_s) \quad (4.12)$$

onde T_k é a temperatura do reservatório adjacente (isolamento ou temperatura ambiente). Note que a constante de tempo de um condutor térmico sólido é proporcional para esta capacidade térmica e inversamente proporcional para esta condutividade térmica. Como a condutividade térmica de materiais de isolamento é inerentemente baixa, escalas de tempo de isolamento são relevantes. A câmara de reação é modelada como um tanque agitado continuamente (CSTR), operando a pressão atmosférica constante. Típicas diferenças de pressão entre a entrada e saída são baixas (na ordem de mbars). Desconsiderando gradientes de pressão e efeitos da energia cinética/potencial, a conservação da energia ao sítio reacional rende:

$$\begin{aligned} \frac{dT_R}{dt} \sum_{especies,j} n_{j,R} \bar{C}_{p,j} = & \sum_{especies,j} n_{j,in}^* (\bar{h}(T_{in}) - \bar{h}_j(T_R)) - \sum_{especies,j} r_j \bar{h}_j(T_R) + \\ & - Q_{radiacao,R}^* + Q_{conveccao,R}^* + Q_{conducao,R}^* \end{aligned} \quad (4.13)$$

onde T_R é a temperatura do sítio de reação e $Q_{radiacao,R}^*$, $Q_{conveccao,R}^*$ e $Q_{conducao,R}^*$ são modelados analogamente aos fluxos de calor em um componente sólido no reator. Note que o primeiro termo do lado direito da equação calcula a mudança de entalpia por calor sensível/latente e o segundo termo calcula a mudança de entalpia por reação.

4.2.3 Condições Operacionais e Cálculos

Os conjuntos de componentes usados em cada simulação foram: (1) coque de petróleo, água, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio; (2) microalga, água, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio.

Os parâmetros do modelo do reator solar utilizados no primeiro conjunto que corresponde a simulação da gaseificação do coque se encontram no trabalho de Petrash *et al.*

(2009) e Trommer (2006). Para o segundo conjunto que corresponde a simulação da gaseificação das microalgas, as principais mudanças foram nas condições iniciais dos reagentes, os parâmetros do modelo mudaram pouco como podem ser observados na Tabela (4.1):

Tabela 4.1: Parâmetros do modelo do reator solar para a gaseificação da microalga

Parâmetro (unidade)	Descrição	Valor
m_s (kg)	Massa de isolamento	2,01
c_s (J/kg.K)	Calor específico do sólido a volume constante	880
M (g)	Massa de microalga	0,0055
R (J/mol.K)	Constante dos gases	8,314
UA (W/K)	Coefficiente de transferência de calor global	20,7
α_{app} (-)	Absortividade aparente	0,94
Q_{solar}^* (kW)	Calor solar	1,2
ϵ_{app} (-)	Emissividade	1,00
$A_{abertura}$ (m ²)	Área de superfície da cavidade interna	0,08
σ (m ² K ⁴)	Constante de Stefan-Boltzmann	5,67.10 ⁻⁸
k_{01} (mol/g/s/Pa)	Fator pré-exponencial	2,227.10 ⁻³
k_{02} (mol/g/s/Pa)	Fator pré-exponencial	3,387.10 ⁻⁴
k_{03} (1/Pa)	Fator pré-exponencial	2,705.10 ⁻¹¹
$E_{a,1}$ (kJ/mol)	Energia de ativação	153,3
$E_{a,2}$ (kJ/mol)	Energia de ativação	128,8
$E_{a,3}$ (kJ/mol)	Energia de ativação	-176,1

Para avaliar a importância de cada componente da reação de gaseificação do coque/microalga, foram usadas as Equações (4.14) a (4.17) para calcular a conversão do carbono, da água, o rendimento de hidrogênio e a eficiência energética para o reator solar.

O cálculo da conversão do carbono foi feito através da Equação (4.14):

$$X_C(\%) = \frac{\sum_{i=1}^N nc_i \dot{N}_i}{na \dot{N}_{A0}} \cdot 100 \quad (4.14)$$

onde:

nc_i representa o número de átomos de carbono em cada componente i ; \dot{N}_i representa o número de moles de cada componente i ; \dot{N}_{A0} representa o número de moles de coque/microalga alimentados no sistema reacional; na representa o número de átomos de carbono no coque/microalga.

O cálculo da conversão da água foi feito através da Equação (4.15):

$$X_{Agua}(\%) = \frac{\dot{N}_{CO} + 2\dot{N}_{CO_2}}{no\dot{N}_{A0} + \dot{N}_{H_2O}^0} \cdot 100 \quad (4.15)$$

onde: n_o representa o número de átomos de oxigênio na microalga alimentada ao sistema reacional.

O cálculo do rendimento ou seletividade de hidrogênio foi feito através da Equação (4.16):

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{\dot{N}_{H_2}}{nh\dot{N}_{A_0} + \dot{N}_{H_2O}^0} \cdot 100 \quad (4.16)$$

onde: \dot{N}_{H_2} representa o número de moles de hidrogênio que contém a mistura no equilíbrio termodinâmico; nh representa o número de átomos de hidrogênio no coque/microalga alimentados ao sistema reacional.

A eficiência energética para o reator solar foi calculada pela Equação (4.17):

$$\eta = \frac{\dot{m}_{out}h_{out} - \dot{m}_{in}h_{in}}{Q_{solar}^*} \quad (4.17)$$

onde: \dot{m}_{out} e \dot{m}_{in} representam o fluxo mássico de saída e entrada no reator, respectivamente; h_{out} e h_{in} representa a entalpia dos componentes de saída e entrada, respectivamente.

4.3 Resultados e Discussões

4.3.1 Simulação da gaseificação do coque de petróleo em um reator solar

Nesta seção será mostrada uma comparação da simulação da gaseificação do coque de petróleo em um reator solar (modelo desenvolvido e implementado no *software* livre *Scilab* exposto no Apêndice D) com os resultados experimentais da mesma reação em reator solar mostrado no trabalho de Steinfeld *et al.* (2006).

A reação representada por $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$, procede endotermicamente a uma temperatura não acima de 1500K. Assim, esse reator se encaixa na operação contínua de irradiação direta da categoria $s + g \rightarrow g$. Um protótipo do reator de aproximadamente 5kW foi experimentalmente investigado por Steinfeld *et al.* (2006). Sob uma temperatura de reação maior que 1500K, quem controla a taxa de transferência de calor no isolamento é a condução. O diâmetro dos poros internos da camada de material de isolamento (Al_2O_3) é de 0,01 m, a área da superfície da cavidade interna é de 0,08 m^2 e a condutividade térmica do isolamento poroso é $k = 0,75W/m^2.K$ a 800K. Assim, assumindo a condução na

transferência de calor em estado estacionário em uma camada de plano 1-D, o coeficiente UA obtido foi de 12 W/K. Tal como esperado, o valor identificado de 20,7 W/K é maior do que o estimado devido aos perfis de temperatura durante o transiente.

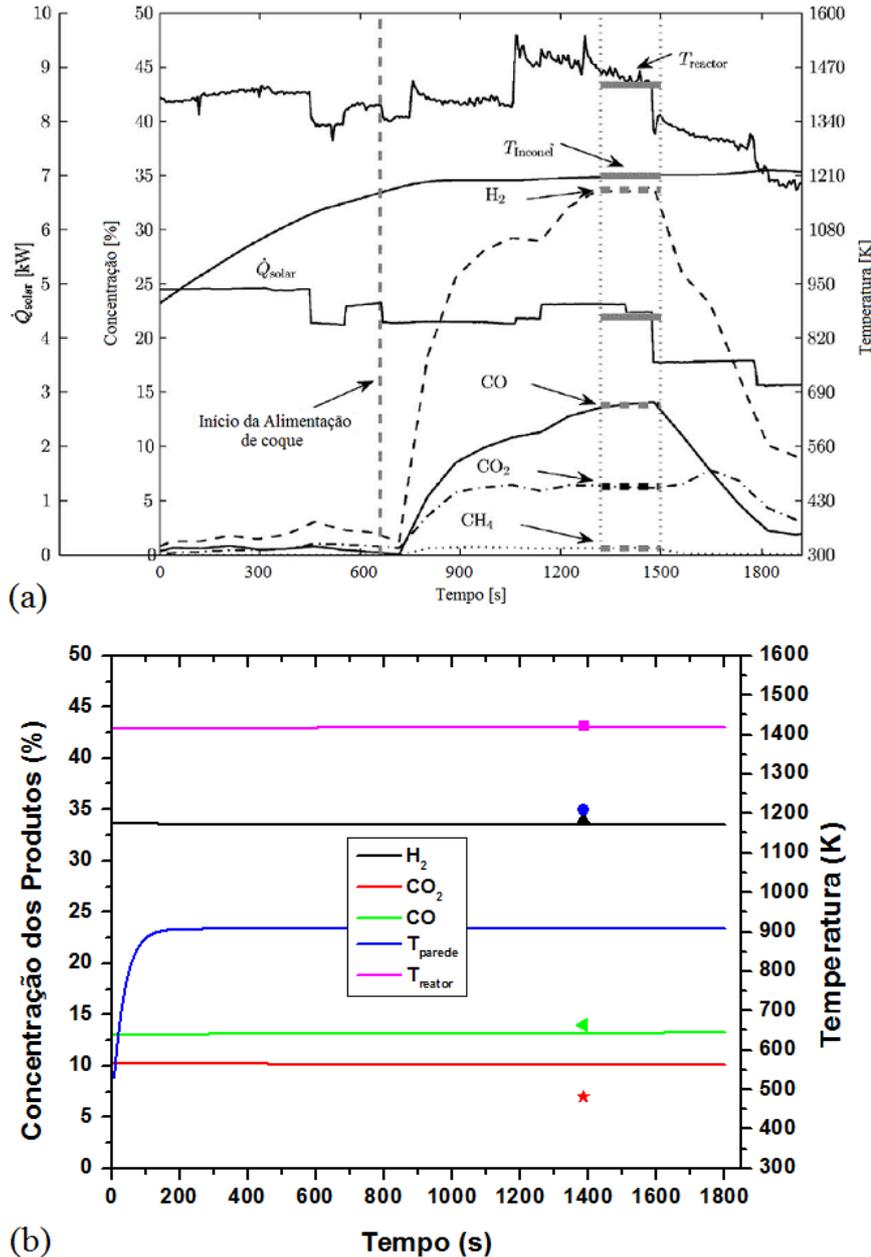


Figura 4.3: Resultados de temperatura e composição dos produtos gasosos durante um experimento representativo solar (Steinfeld *et al.*, 2006) e a simulação a partir da modelagem matemática desenvolvida.

As Figuras (4.3)a e (4.3)b mostram uma análise experimental solar de Steinfield *et al.* (2006) e uma comparação com a previsão do modelo. No experimento, o reator foi primeiramente aquecido para 1500 K sob fluxo de argônio. Entretanto, os reagentes foram introduzidos durante o intervalo de 12 min (720 s) a uma taxa de coque de 3,24 g/min e 6,03 g/min de água. Os valores médios sob a condição de estado estacionário

(Figura (4.3)a) estão indicados por uma barra cinza: $Q_{solar}^* = 4,3kW$; $T_{reator}=1425K$; $T_{isolamento} = 1210K$; $n_{H_2}^* = 0,2mol/min$; $n_{CO}^* = 0,064mol/min$; $n_{CO_2}^* = 0,04mol/min$ e $n_{CH_4}^* = 0,007mol/min$ (Steinfeld et al., 2006). O erro médio absoluto das concentrações de produtos é de 2%. Os desvios são atribuídos a imprecisões derivadas a partir da medição de entrada da energia solar e da baixa taxa de amostragem do cromatógrafo em fase gasosa utilizado para a medição da composição do produto gasoso na saída do reator.

Na simulação não houve esse atraso na alimentação, a análise já se iniciou com a alimentação dos reagentes e com a energia solar fixa no valor de 5,5kW, ou seja, comparando com o gráfico experimental, o tempo de 0s na simulação corresponde ao tempo de 720s do experimental.

A qualidade do gás de síntese, caracterizada pelas razões molares de $H_2 : CO$ aproximadamente 3 e $CO_2 : CO$ aproximadamente 0,6, é substancialmente mais elevada do que o normalmente obtido quando o calor é fornecido por combustão interna de coque de petróleo, além do benefício adicional de evitar a contaminação por espécies de combustão.

Observa-se nas Figuras que a temperatura da parede (T_{parede}) medida é significativamente mais baixa do que a temperatura do local de reação (T_{reacao}), porque a irradiação direta do fluxo gás-partícula fornece um meio eficiente de transferência de calor diretamente para o local de reação, e, simultaneamente, a nuvem de partículas serve como uma proteção da radiação para a parede da cavidade. Nota-se que essa proteção é mais sentida na simulação do que nos dados experimentais, já que a temperatura da parede encontrada na simulação está 300K abaixo do valor obtido experimentalmente. Durante o aquecimento, o reator é submetido a energia solar concentrada, enquanto o argônio é purgado.

Assim como nos experimentos, durante a simulação também foram feitos os cálculos de conversão, rendimento de hidrogênio e eficiência energética, onde os seguintes valores foram alcançados (Tabela (4.2)):

Tabela 4.2: Resumo dos resultados dos testes e da simulação para a gaseificação de coque em reator solar

	Conversão Coque (%)	Conversão Água (%)	Rendimento H_2 (%)	Eficiência (%)
Experimento	87,0	69,0	—	17,1
Simulação	90,0	69,5	89,7	18,5

A conversão do vapor de água e do carbono são considerados os indicadores primários de desempenho do reator solar. Uma vez que o reator é operado com excesso de vapor, a conversão de carbono é sempre maior do que a conversão de vapor.

Os cálculos foram feitos a partir das Equações (4.14) a (4.17). Os resultados demonstraram uma pequena divergência, no entanto, sabe-se que mantendo a composição do gás reativo e a taxa de aquecimento constante, a temperatura correspondente a taxa é a mesma para todas as execuções, independentes de conversão de carbono.

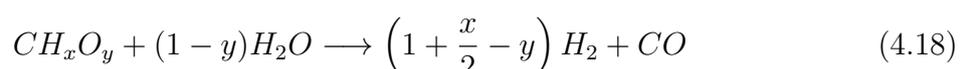
Os baixos valores de eficiência energética foram devido às perdas de calor atribuídas principalmente a atenuação pela janela e a re-radiação através da abertura, bem como a condução pelas paredes do reator. Além disso, as perdas por radiação mostraram-se fortemente dependentes da temperatura. Por esse motivo, recomenda-se aumentar o fluxo de entrada de energia solar e usar uma abertura menor para captar essa quantidade de energia.

4.3.2 Simulação da gaseificação de microalgas em um reator solar

Nesta seção é apresentada uma comparação da simulação da gaseificação das microalgas em um reator solar (modelo desenvolvido e implementado no *software* livre *Scilab* exposto no Apêndice D) com os resultados experimentais da mesma reação em reator solar apresentado no trabalho de Kruesi (2014).

Ambos os resultados da gaseificação de microalgas foram obtidos utilizando energia solar, porém a configuração do reator foi distinta. Na modelagem aplicada nas simulações foi utilizada uma configuração próxima de um CSTR (reator contínuo de tanque agitado), enquanto nos experimentos foi utilizado um PFR (reator de fluxo pistonado).

Segundo Kruesi (2014), o gaseificador orientado por energia solar, baseia-se num reator tubular vertical, situado dentro de uma cavidade-receptora, a fim de minimizar as perdas por reradiação e proporcionar uma distribuição homogênea da temperatura. A energia usada no reator (Q_{solar}^*) foi de 1,2kW para equilibrar as temperaturas no reator. A temperatura no centro do reator foi controlada a cerca de 1430K para todos os experimentos. Três diferentes composições do vapor de água alimentado foram investigadas mantendo constante o fluxo volumétrico total de argônio e vapor que entram no reator em todos os experimentos. Depois de alcançado o equilíbrio térmico, as microalgas foram alimentadas durante 15 minutos a uma taxa média de alimentação de 0,33 g/min. Isso levou a razões de vapor e biomassa ($\dot{n}_{H_2O(g)}/\dot{n}_{CH_xO_y}$) para três concentrações diferentes de vapor: 0, 4,5 e 6,3 (0, 27 e 37%). Isso corresponde a 0, 8,5 e 12 vezes a quantidade estequiométrica de vapor para a reação dada:



Um total de 10 experimentos sob as três condições anteriormente especificadas foram realizadas por Kruesi (2014). Na simulação, investigaram-se mais concentrações de vapor (0, 7, 17, 27 e 37%) no intuito de melhor visualizar o comportamento dos produtos de reação.

A Figura (4.4) apresenta uma comparação dos resultados experimentais obtidos por Kruesi (2014) e os simulados pelo modelo desenvolvido.

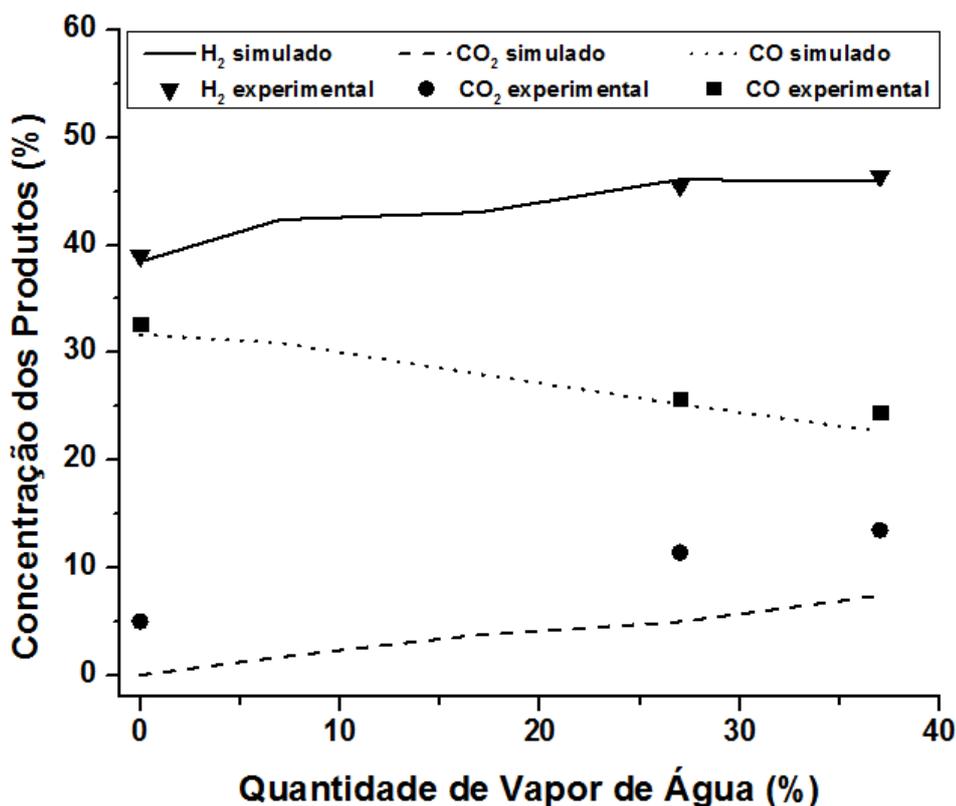


Figura 4.4: Composição dos produtos gasosos durante as diferentes condições de vapor de água alimentada, a partir da modelagem matemática desenvolvida e de experimentos fornecidos por Kruesi (2014).

A alteração da concentração de vapor alimentada de 0% vol. a 37% vol., teve uma influência significativa sobre a composição do produto, durante a simulação e nos experimentos. Um aumento nas concentrações de H_2 (39,0% vol. a 46,4% vol.) e CO_2 (5,0% vol. a 13,5% vol.) e uma diminuição de CO (32,7% vol. a 24,5% vol.) foram observados. As concentrações de CH_4 (10,5% vol. a 9,9% vol.) não foram influenciadas significativamente pela presença de vapor. As mesmas mudanças também foram observadas nas simulações. A alteração na composição é atribuída à reação de deslocamento de água (*water gas shift reaction*) e uma melhor decomposição de hidrocarbonetos. Isso se reflete também pelo aumento da razão H_2/CO (1,19-1,89) e razão de CO_2/CO (0,15-0,55).

A Figura (4.5) apresenta o comportamento no tempo dos produtos de reação e temperatura de todas as concentrações de vapor simuladas pelo modelo desenvolvido.

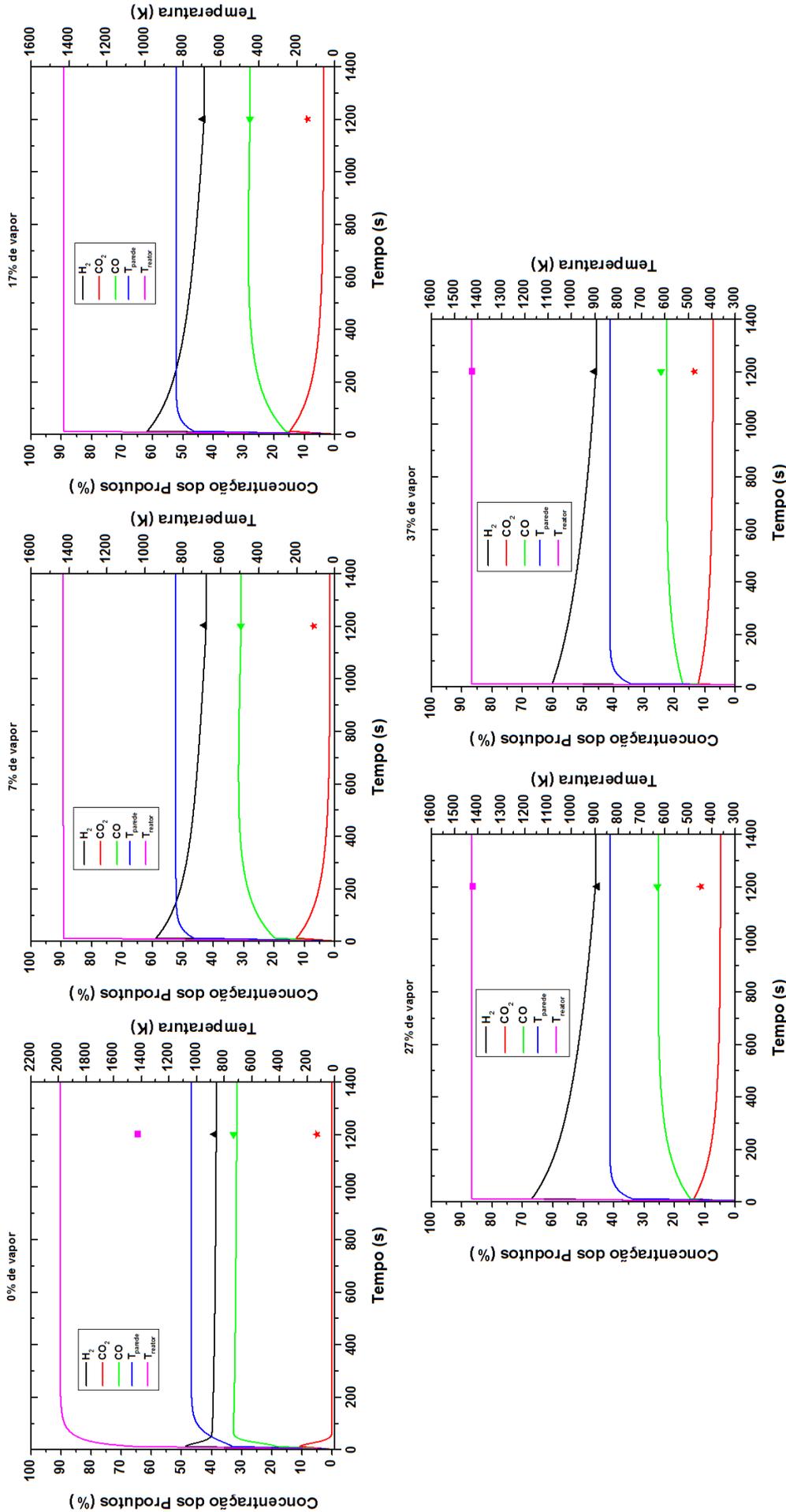


Figura 4.5: Simulações com o tempo da temperatura e composição dos produtos gasosos durante as cinco condições de vapor de água alimentada a partir da modelagem desenvolvida e os pontos experimentais retirados de (Kruesi, 2014).

As Figuras (4.5) de 0 a 37% de vapor mostram uma comparação dos resultados experimentais da gaseificação solar das microalgas com a previsão do modelo matemático desenvolvido durante o tempo de reação para cada valor de concentração de vapor de água alimentado. Observa-se uma boa aproximação com relação à temperatura da reação (exceto para a condição de 0% de vapor que não se aproximou e para as condições de 7 e 17% que não foram realizadas pelo autor) e com relação às previsões das concentrações dos produtos, validando bem o modelo desenvolvido.

O tamanho de partícula menor das microalgas em comparação com o coque de petróleo previamente investigado nas simulações foi o esperado para reduzir os tempos de residência necessários para conversões de carbono significativamente elevadas. Na Tabela (4.3) tem-se um comparativo da conversão do carbono das microalgas durante as simulações e o obtido pelos experimentos.

Tabela 4.3: Resultados da conversão de carbono nos experimentos e na simulação para a gaseificação de microalgas em reator solar

Conversão de Carbono (%)	Quantidade de vapor de água alimentado				
	0%	7%	17%	27%	37%
Experimento	45,0	—	—	53,0	61,0
Simulação	33,5	47,1	56,6	59,5	64,8

A conversão de carbono (X_C) para os experimentos foi de 45% a 61%, enquanto que para a simulação foi de 33,5% a 64,8%. Uma melhoria significativa para concentrações mais elevadas de vapor pode ser observada, ou seja, o aumento da alimentação de vapor no fluxo constante de carbono favorece a conversão de carbono em detrimento de conversão pelo vapor. Isto é causado por uma redução na quantidade de alcatrão não convertido, bem como o carvão da gaseificação. As conversões mais elevadas de carbono deverão ser alcançadas através do aumento do comprimento da zona quente.

A Figura (4.6) mostra a qualidade do gás de síntese obtido a partir das simulações e experimentos com o reator solar.

Além da conversão de vapor e de carbono, a qualidade do gás de síntese produzido, caracterizado pelas razões molares H_2/CO e CO_2/CO , é considerado como uma medida útil para descrever o comportamento do reator. As medidas experimentais das razões molares dos produtos gasosos variam entre 1,19 a 1,89 para H_2/CO e entre 0,15 a 0,55 para CO_2/CO , enquanto que nas simulações estes valores variam entre 1,22 a 2,20 para H_2/CO e entre 0,003 a 0,36 para CO_2/CO . Em ambos os casos, os valores são nitidamente mais elevados do que os valores tipicamente obtidos a partir de processos de gaseificação autotérmica convencionais, onde o calor é fornecido por combustão interna. Em analogia com os resultados obtidos para a conversão química do carbono, as razões molares dos

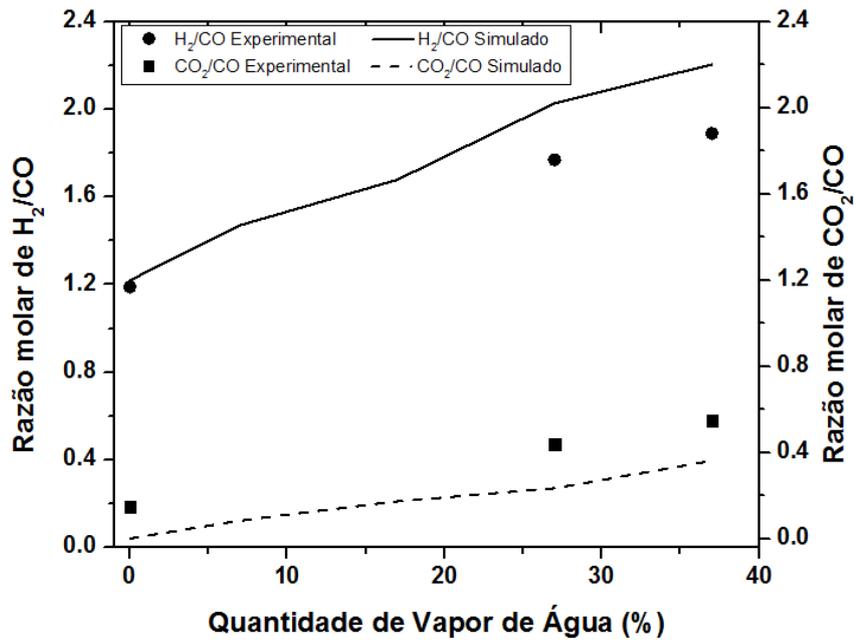


Figura 4.6: Razões molares dos produtos de reação como função das quantidades de vapor de água alimentada no reator, tanto as simuladas quanto as experimentais de Kruesi (2014).

produtos gasosos mostram um aumento com o aumento da quantidade de vapor.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Sugestões

Com base nos resultados das análises da reação de gaseificação da microalga *Chlorella vulgaris* realizadas nesta pesquisa, pode-se chegar as seguintes conclusões:

- Para o estudo da reação foi projetado e construído um modo de acoplar a saída um equipamento de termogravimetria (TG) com um equipamento de cromatografia gasosa (CG).
- Os experimentos de análise térmica foram conduzidos com diversos parâmetros dentro da faixa dos publicados na literatura e foi possível determinar quais atingiram melhor estabilidade, reprodutibilidade, conversão e rendimento (850°C, 20mg de amostra e 200ml/min de vazão de gás de arraste) e os resultados seguiram a tendência de diversos autores que estudaram outros tipos de microalgas.
- Os dois diferentes tipos de modelos cinéticos utilizados (isoconversionais e RPI) foram adequados para a estimativa dos parâmetros cinéticos da reação de gaseificação da microalga e de seus componentes puros.
- A reação de gaseificação da microalga *Chlorella vulgaris*, mostrada na curva DTG, apresenta três etapas distintas de devolatilização. Na primeira etapa ocorre a perda de massa devido à perda de água. Já a segunda etapa representa as principais reações de formação, onde a maior parte do peso da amostra foi perdida como matéria volátil, degradação de proteína e polissacarídeos solúveis em baixas temperaturas. Finalmente, a terceira etapa representada pelas altas temperaturas está associada a formação de carvão.

- Os valores obtidos para a energia de ativação global média da reação de gaseificação da microalga, utilizando os métodos isoconversionais de Osawa e K-A-S, foram próximos. Entretanto, o método de Osawa aplicado às microalgas apresentou menor valor de E_a global médio. Com base nos coeficientes de correlação significativos, pode-se afirmar que ambos os modelos isoconversionais utilizados neste trabalho apresentaram bons ajustes aos dados experimentais e podem ser usados satisfatoriamente para a estimativa da energia de ativação da reação de gaseificação das microalgas.
- As energias de ativação globais médias estimadas com os modelos isoconversionais para a microalga analisada neste trabalho apresentaram valores razoavelmente próximos àqueles encontrados na literatura, mesmo considerando-se o uso de diferentes modelos cinéticos e condições operacionais.
- Os métodos isoconversionais permitiram calcular a E_a global para a reação de gaseificação da microalga; já o método RPI possibilitou, através da utilização de algoritmos, a estimação dos parâmetros cinéticos para as reações de cada um dos subcomponentes da microalga. Os valores dos parâmetros cinéticos estimados através do modelo RPI para os subcomponentes da microalga encontraram-se dentro da faixa de valores reportada na literatura. Este fato indicou que os valores de ordem de reação utilizados, bem como a faixa de concentração mássica dos subcomponentes consideradas, foram adequados para a aplicação do modelo.
- As curvas de TG e de DTG obtidas pelo modelo RPI apresentaram bons ajustes aos dados experimentais.
- Durante o teste do modelo matemático de um reator solar para a simulação da reação de gaseificação do coque de petróleo (modelo baseado em Steinfeld et al. (2009)) foram obtidos resultados bem próximos aos experimentais expostos por Steinfeld et al., 2006, o que conferiu confiança no modelo implementado. Este modelo foi a seguir utilizado na simulação da reação de gaseificação de microalgas usando os dados cinéticos obtidos com a ajuda da análise termogravimétrica.
- Na simulação do reator solar de 1,2 kW na reação de gaseificação da microalga para a produção de gás de síntese, observa-se os seguintes resultados: concentração de H_2 entre 39 a 46% vol.; concentração de CO entre 32 e 24% vol.; concentração de CO_2 entre 0 e 7% vol.; média de temperatura entre as condições testadas de 1429 K; máxima conversão de carbono de 65% e razões H_2/CO e CO_2/CO entre 1,22 a 2,20 e 0,003 a 0,36, respectivamente. A validação deste modelo foi realizada a partir de dados experimentais de Krusi (2014), apresentando uma boa aproximação nas faixas dos valores de todos os parâmetros citados anteriormente.

Sugestões

São apresentadas a seguir, algumas sugestões para a continuidade do estudo sobre a gaseificação de microalgas:

- Realizar a reação de gaseificação de microalgas em um reator solar de fluxo contínuo, a fim de identificar e quantificar com maior tempo de residência os produtos gerados durante as reações de decomposição e formação.
- Avaliar o desempenho da reação de gaseificação de microalgas em reator solar frente a distintas condições operacionais (temperatura, pressão, WHSV e tamanho de partícula).
- Realizar a modelagem matemática de um reator solar tipo PFR e simular as condições experimentais obtidas no item anterior.

APÊNDICE A

Código Computacional

```
clc;

clear;

mode(-1);

funcprot(0);

//-----

//This program do the otimization usin "optim"function (see the help)

//-----

sheets = readxls('C:Users-Mila-Desktop-IPR-Book2.xls');

dados = sheets(16);

//-----

Start=444;

End=1463;

//-----

tobs = Start-Start+1:End-Start+1;
```

```

Tempobs = dados(Start:End,2)';

xobs = dados(Start:End,5)';

mobs = dados(Start:End,4)';

dmobs = -1*dados(Start:End,3)';

mi=19.08;

mf=4.6;

n1=2;

n2=3;

n3=3;

//-----

// Temperature ramp (60K/min):

//-----

T=398.15+40/60*tobs;

//-----

// Writing the model:

//-----

function dy = DEQ(t,y,p)

//The rhs of our first order differential equation system

//Each equation represents the conversion of individual components

kop=p(1);Eop=p(2);koc=p(3);Eoc=p(4);koL=p(5);EoL=p(6);

dy(1) = kop * exp(-Eop/(8.314 * (398.15 + 40/60 * t))) * (1 - y(1))^n1;

dy(2) = koc * exp(-Eoc/(8.314 * (398.15 + 40/60 * t))) * (1 - y(2))^n2;

dy(3) = koL * exp(-EoL/(8.314 * (398.15 + 40/60 * t))) * (1 - y(3))^n3;

endfunction

//-----

```

```
// Initial conditions y0 for initial time t0:
//-----
y0 = [0;0;0];
t0 = 0;
//-----
// Solving the model:
//-----
function y=uN(p,t,t0,y0)
y = ode("adams",y0,t0,t,list(DEQ,p))
endfunction
//-----
//Defining the sum of squared error for TG curve (objective function to minimization)
//-----
function r = costfunc(p,tobs,t0,y0)
//This is the function to be minimized, that is the sum of the squared
//errors between what gives the model and the measuments
sol = uN(p,tobs,t0,y0);
//These are the individual mass for P, C and L:
mP=mi-sol(1,:)*(mi-mf);
mC=mi-sol(2,:)*(mi-mf);
mL=mi-sol(3,:)*(mi-mf);
e = (0.581*mP+0.124*mC+0.135*mL)-mobs;
r = sum(e.*e)
endfunction
//-----
```

```

//Initial guess parameters

//-----

p0=[5.5e+06;9.4e+04;0.834e+10;1.825e+05;7.128e+19;1.95e+05];

//-----

// The value of the cost function before optimization:

//-----

cost0 = costfunc(p0,tobs,t0,y0);

//-----

// The value of the cost function after optimization:

//-----

[costopt,popt]=optim(list(NDcost,costfunc,tobs,t0,y0),p0,'qn','ar',10,20000,1e-8,1e-8);

//-----

// Simulation of individual derivative in conversion:

//-----

//PROTEIN

//-----

function dypdt=fp(t,yp), dypdt = popt(1) * exp(-popt(2)/(8.314 * (398.15 + 40/60 *
t))) * (1 - yp)n1, endfunction

yp0=0;t0p=0;t=tobs;

yp=ode(yp0,t0p,t,fp);

dYP=diff(yp);

//-----

//CARBOHIDRATE

//-----

function dycdt=fc(t,yc), dycdt = popt(3) * exp(-popt(4)/(8.314 * (398.15 + 40/60 *
t))) * (1 - yc)n2, endfunction

```

```

yc0=0;t0c=0;t=tobs;

yc=ode(yc0,t0c,t,fc);

dYC=diff(yc);

//-----

//LIPID

//-----

function dyLdt=fL(t,yL), dyLdt = popt(5) * exp(-popt(6)/(8.314 * (398.15 + 40/60 *
t))) * (1 - yL)^3, endfunction

yL0=0;t0L=0;t=tobs;

yL=ode(yL0,t0L,t,fL);

dYL=diff(yL);

//-----

// Simulation of derivatives in mass:

//-----

dy=0.581*dYP+0.124*dYC+0.135*dYL;

dm=-dy*(mi-mf);

y=0.581*yp+0.124*yc+0.135*yL;

m=mi-y*(mi-mf);

// Derivada da massa para cada componente:

dP=0.581*dYP*(mi-mf);

dC=0.124*dYC*(mi-mf);

dL=0.135*dYL*(mi-mf);

//-----

//TG performance index

//-----

function [RMSE,MAE,D,R2,DESVIO]=indices(mobs,m)

```

```

nd = length(m);

mmobs = mean (mobs);

RMSE = 1/nd0.5 * norm(m - mobs);

MAE = 1/nd * sum(abs(mobs - m));

D = 1 - ((norm(m - mobs))2 / (norm(abs(m - mmobs) + abs(mobs - mmobs)))2);

R2 = 1 - ((norm(m - mobs))2 / (norm(mobs - mmobs))2);

DESVIO = 100 * (costopt/nd)0.5 / max(mobs);

endfunction

[RMSE,MAE,D,R2,DESVIO]=indices(mobs,m);

mprintf("Performance indicators: RMSE = %g, MAE = %g, D = %g, R2 = %g, FIT
= %g ",RMSE,MAE,D,R2,DESVIO);

//-----

//DTG performance index

//-----

ed = dm-dmobs(Start-Start+1:End-Start);

rd = sum(ed.*ed);

dmobs = dmobs(Start-Start+1:End-Start);

function[RMSE,MAE,D,R2,DESVIO]=indices(dmobs,dm)

nd = length(dm);

mmobs = mean(dmobs);

RMSE = 1/nd0.5 * norm(dm - dmobs);

MAE = 1/nd * sum(abs(dmobs - dm));

D = 1 - ((norm(dm - dmobs))2 / (norm(abs(dm - mmobs) + abs(dmobs - mmobs)))2);

R2 = 1 - ((norm(dm - dmobs))2 / (norm(dmobs - mmobs))2);

DESVIO = 100 * (rd/nd)0.5 / norm(max(-dmobs));

endfunction

```

```

[RMSE,MAE,D,R2,DESVIO] = indices(dmobs,dm);

mprintf("Performance indicators to derivative curve: RMSE = %g, MAE = %g, D =
%g, R2 = %g FIT = %g", RMSE,MAE,D,R2,DESVIO);

//-----
//Graphics
//-----

clf();

subplot(221)// temperature ramp

plot2d(tobs,Tempobs)

plot2d(tobs,T)

//

subplot(222)

plot2d(Tempobs,'m',style=5)

plot2d(Tempobs,'mobs',style=0)

xlabel("Curva TGA", "T [K]", "m [mg]")

//

subplot(223)

plot2d(Tempobs,'y',style=5)

plot2d(Tempobs,'xobs',style=0)

xlabel("Conversao", "T [K]", "X [-]")

//

subplot(224)

plot2d(Tempobs,dmobs,style=0)

plot2d(Tempobs(Start-Start+1:End-Start),-dm,style=5)

plot2d(Tempobs(Start-Start+1:End-Start),dC,style=2)

plot2d(Tempobs(Start-Start+1:End-Start),dP,style=6)

```

```
plot2d(Tempobs(Start-Start+1:End-Start),dL,style=3)
```

```
xtitle("Curvas DTG total e componentes", "T [K]", "-dm/dt [mg/s]")
```

```
//-----
```

APÊNDICE B

Análise dos Produtos da Reação

B.1 Análise Cromatográfica da Fase Gasosa

A cromatografia da fase gasosa é uma técnica de separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de gás denominado de gás de arraste (no caso, utilizou-se Hélio), a separação dos constituintes é governada pela volatilidade. As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector, dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material separado em função do tempo e aparecem picos com área proporcional à sua massa. Através das injeções sucessivas feitas na cromatógrafo gasoso, obtêm-se as áreas cromatográficas correspondentes a cada composto.

As condições cromatográficas e características da coluna utilizada no cromatógrafo gasoso para a análise dos produtos gasosos estão reunidas na Tabela (B.1) e a programação do método de análise utilizado está exposto na Figura (B.1):

Para a quantificação de todos os supostos produtos resultantes da reação, ajustou-se uma curva de calibração para cada um deles, no intuito de se obter as suas vazões molares a partir das áreas obtidas nos cromatogramas. Para esta calibração, ajustou-se uma vazão volumétrica de 30 ml/min do gás de arraste (no caso, o Hélio) e uma rampa de temperatura para que fossem feitas injeções na coluna cromatográfica de várias amostras de gases (que se acredita estarem presentes no efluente reacional) cujas frações molares (y_i) eram conhecidas. Após injetadas, cada amostra gerou um cromatograma cujas áreas eram

Tabela B.1: Condições cromatográficas e características das colunas cromatográficas

Características da Coluna 1		
Descrição	Temperatura Máxima	
7' HayeSep N 1/8"Sf	150°C	
Características da Coluna 2		
Descrição	Temperatura Máxima	
9' Molecular Sieve 13x1/8"Sf	375°C	
Características da Coluna 3		
Descrição	Temperatura Máxima	
18' RGAP 1/8"Sf	60°C	
Características da Coluna 4A		
Descrição	Temperatura Máxima	
17' RGA20 1/8"Sf	60°C	
Características da Coluna 4B		
Descrição	Temperatura Máxima	
7' RGAP 1/8"Sf	60°C	
Características da Coluna 4C		
Descrição	Temperatura Máxima	
8' RGA 1/8"Sf	60°C	
Condições Cromatográficas (Gás de Arraste: Hélio)		
Temperatura da Coluna	Temperatura do Detector TCD	Temperatura do Injetor
50°C	250°C	250°C

características das frações molares de seus respectivos compostos. Uma boa quantidade de pontos (y_i , A_i) para cada composto foi obtida, possibilitando gerar um gráfico como mostrado na Figura (B.2), onde o coeficiente angular da reta gerada é o valor do fator de resposta (f_i), utilizado para o cálculo da fração molar de cada composto presente no efluente gasoso (Equação (B.1)):

$$y_i = f_i \cdot A_{i\text{cromatografica}} \quad (\text{B.1})$$

Os valores dos fatores de resposta dos compostos calibrados estão reunidos na Tabela (B.2):

No final de cada reação (etapa de gaseificação), foram feitas injeções automáticas do efluente reacional, obtendo-se a cada injeção as áreas cromatográficas de cada composto, que juntamente com as medidas da vazão volumétrica de cada injeção realizadas através de um bolhômetro foi possível realizar o cálculo da vazão molar total (F_T) e, consequentemente, a vazão molar de cada composto a cada injeção (F_i) (Equações (B.2) e (B.3)). Para este cálculo foram necessárias outras informações tais como a pressão atmosférica de São Paulo (0,978 atm) e o valor do R (constante dos gases)(0,082 atm.L/mol.K).

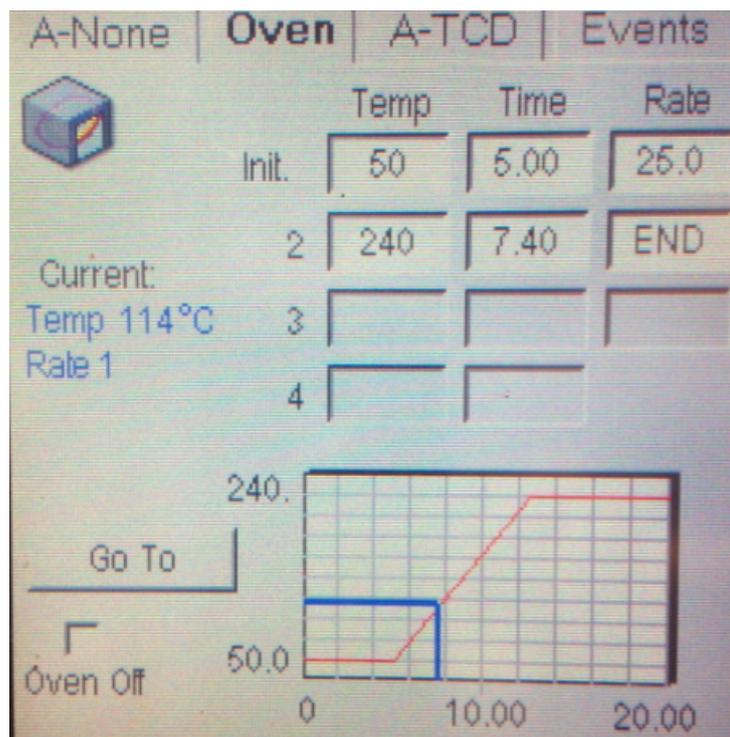


Figura B.1: Programação da rampa de temperatura usada no método de análise cromatográfico.

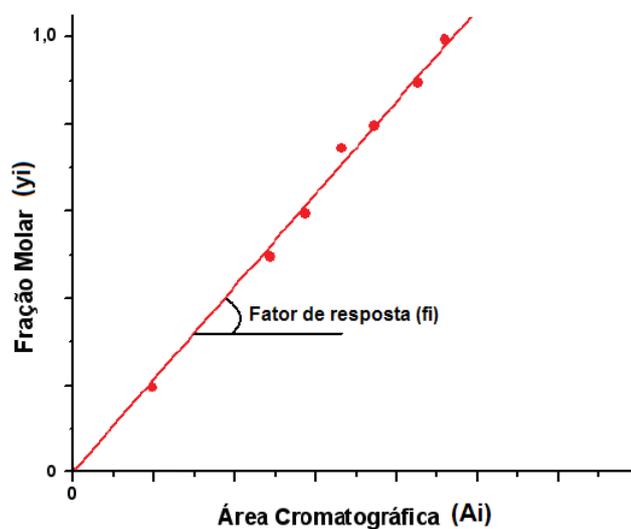


Figura B.2: Representação de uma curva de calibração de cada composto (Fração molar em função da área cromatográfica).

$$F_T = \frac{P_{atm}v_0}{RT_{amb}} \quad (B.2)$$

$$F_i = y_i \cdot F_T = \frac{P_{atm}v_0 f_i A_{i\text{cromatografica}}}{RT_{amb}} \quad (B.3)$$

Tabela B.2: Fatores de resposta e tempo de retenção obtidos a partir da calibração dos compostos através do detector de condutividade térmica (TCD).

Composto	Canal	Fator de resposta (f_i)	Tempo de retenção (min)
Hidrogênio	A	5,76e-7	1,323
Monóxido de Carbono	B	9,50e-9	2,265
Dióxido de Carbono	A	1,68e-8	2,432
Metano	A	2,72e-8	9,965
Nitrogênio	A	1,57e-8	9,298

onde v_0 representa a vazão volumétrica de cada injeção (mL/min) e f_i representa o fator de resposta da molécula i .

B.2 Cromatogramas da Fase Gasosa

As Figuras (B.3) e (B.4) a seguir mostram os cromatogramas dos produtos da fase gasosa em ambos os canais (A e B) do detector de condutividade térmica (TCD) para o exemplo de um teste com temperatura de 850°C, massa da amostra de 20mg, vazão de 200ml/min.

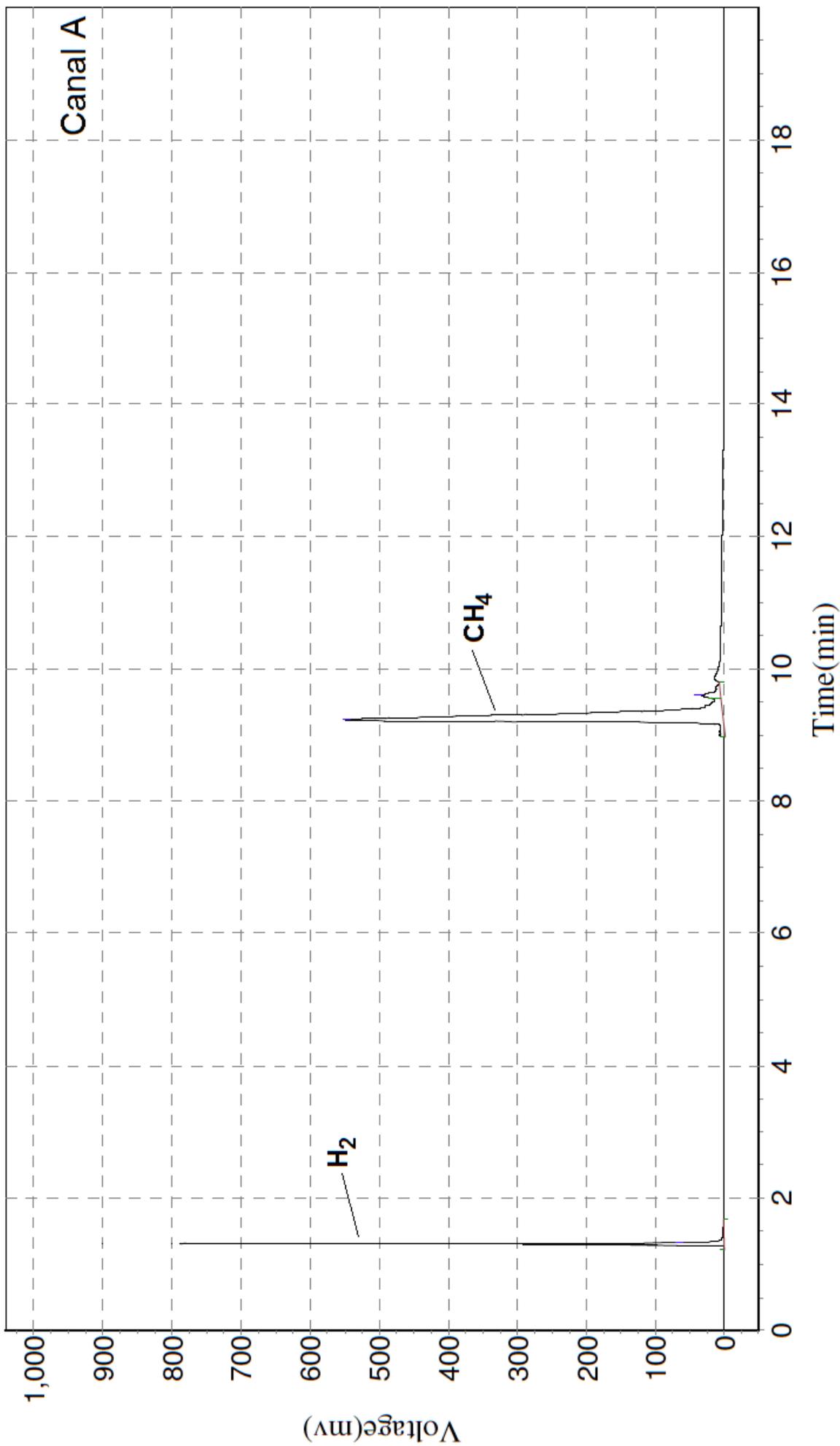


Figura B.3: Cromatograma de análise dos produtos da fase gasosa através do detector TCD canal A da gasificação da microalga.

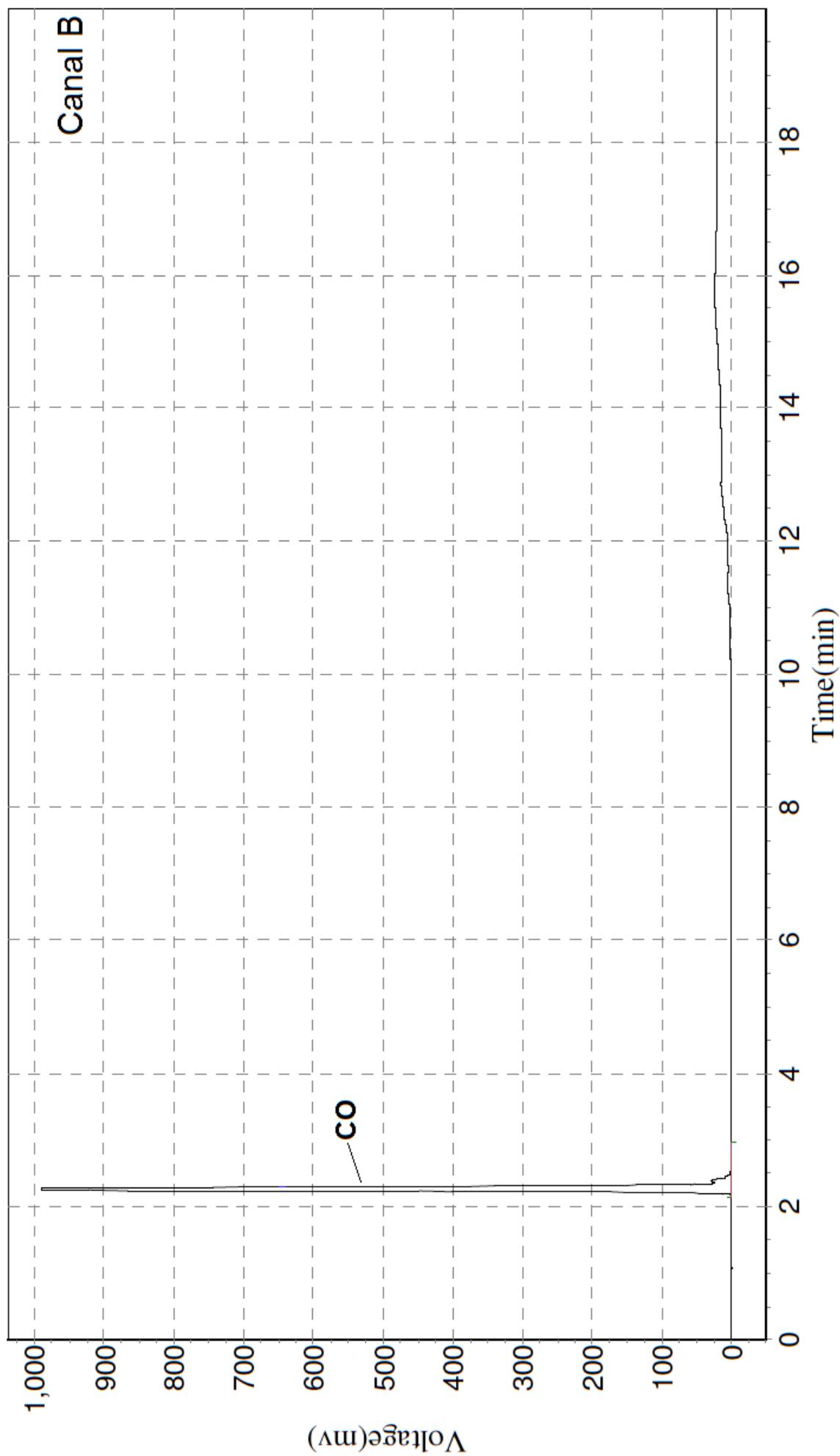


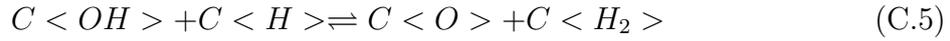
Figura B.4: Cromatograma de análise dos produtos da fase gasosa através do detector TCD canal B da gaseificação da microalga.

APÊNDICE C

Mecanismo Estendido

O mecanismo estendido assume que a H_2O sofre dissociação na superfície do carbono para radicais hidroxila e grupos de átomos de hidrogênio, sendo ambos rapidamente quimissorvidos nos sítios ativos adjacentes, seguidos por uma transferência de H para o hidrogênio adsorvido, e que o CO_2 reage pela troca de oxigênio com a superfície do sólido. A inibição ocorre pela recombinação do CO com o oxigênio absorvido e pela absorção de H_2/CO nos sítios ativos. Considerando a sorção reversível de espécies gasosas na superfície do carbono e reações irreversíveis entre as espécies adsorvidas e com moléculas em fase gasosa:

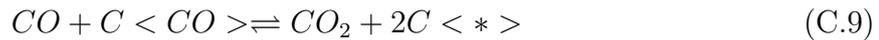
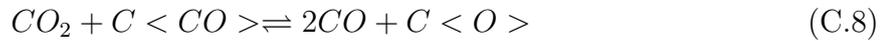




As Equações (C.1) a (C.3) são correspondentes a gaseificação com CO_2 , enquanto as Equações (C.3) a (C.6) são correspondentes a gaseificação com a H_2O , com a Equação (C.3) descrevendo a dessorção do complexo de oxigênio na superfície comum para ambos. Ambos os mecanismos levam a mesma forma da lei da taxa para o consumo de carbono pela gaseificação usando somente CO_2 como agente gaseificante:

$$-r_C = \frac{a_1 p_{CO_2}}{1 + a_2 p_{CO_2} + a_3 p_{CO}} \quad (C.7)$$

com a_1 , a_2 e a_3 representando as constantes da taxa aglomeradas. Experimentalmente constatou-se que a recombinação de $C < O >$ e CO é consideravelmente mais rápida do que a adsorção de CO . Para a gaseificação a pressões elevadas, alguns autores estenderam o mecanismo Erguns, acrescentando:



No tratamento matemático que se segue, as Equações (C.8) e (C.9) são omitidas desde que o sistema reduzido representa razoavelmente bem os dados no intervalo de pressão de 0-1 bar utilizados neste estudo. A inibição de CO pode ocorrer tanto por recombinação com um oxigênio adsorvido [Equação (C.1) reversa] e pela competição por sítios ativos [Equação (C.2)]. Além disso, assume-se o equilíbrio de sorção para CO , O , H_2 , e o componente intermediário $OH - H$ representando a água adsorvida,

$$\theta_{OH,H} : k_4 p_{H_2O} \theta_v = (k_{-4} + k_5) \theta_{OH,H} \quad (C.10)$$

$$\theta_{CO} : k_2 p_{CO} \theta_v = k_{-2} \theta_{CO} \quad (C.11)$$

$$\theta_{H_2} : k_6 p_{H_2} \theta_v + k_5 \theta_{OH,H} = k_{-6} \theta_{H_2} \quad (C.12)$$

$$\theta_{H_2} : k_5 \theta_{OH,H} + k_1 p_{CO_2} \theta_v = (k_{-1} p_{CO} + k_3) \theta_O \quad (C.13)$$

com:

$$\theta_v = 1 - (\theta_{OH,H} + \theta_{CO} + \theta_{H_2} \theta_O) \quad (C.14)$$

Assumindo reações elementares, a lei das taxas para a formação/consumo das espécies gasosas H_2O , H_2 , CO_2 e CO são obtidas como funções de suas pressões parciais e θ_i :

$$r_{H_2O} = k_{-4} \theta_{OH,H} - k_4 p_{H_2O} \theta_v \quad (C.15)$$

$$r_{H_2} = k_{-6} \theta_{H_2} - k_6 p_{H_2} \theta_v \quad (C.16)$$

$$r_{CO} = k_1 p_{CO_2} \theta_v - k_{-1} p_{CO} \theta_O + k_{-2} \theta_{CO} - k_2 p_{CO} \theta_v + k_3 \theta_O \quad (C.17)$$

$$r_{CO_2} = k_{-1} p_{CO} \theta_O - k_1 p_{CO_2} \theta_v \quad (C.18)$$

O sistema de Equações (C.10) a (C.14) é resolvido analiticamente para o desconhecido θ_i , e a solução é inserida nas Equações (C.15) a (C.18) resultando nas expressões de taxa do tipo *Langmuir-Hinshelwood*:

$$r_i = N_i \left[1 + \frac{k_1}{k_3} p_{CO_2} + \frac{k_4(k_5 k_{-6} + k_3 k_{-6} + k_3 k_5)}{k_3 k_{-6} (k_{-4} + k_5)} p_{H_2O} + \frac{k_6}{k_{-6}} p_{H_2} + \left(\frac{k_2}{k_{-2}} + \frac{k_{-1}}{k_3} \right) p_{CO} + \right. \\ \left. \frac{k_{-1} k_2}{k_{-2} k_3} p_{CO_2} + \frac{k_{-1} k_4}{k_3 k_{-6}} \frac{k_5 + k_{-6}}{k_{-4} + k_5} p_{H_2O} p_{CO} + \frac{k_{-1} k_6}{k_3 k_{-6}} p_{H_2} p_{CO} \right] \quad (C.19)$$

com os seguintes termos no numerador:

$$N_{H_2O} = -\frac{k_4 k_5}{k_{-4} k_5} p_{H_2O} - \frac{k_{-1}}{k_3} \frac{k_4 k_5}{k_{-4} + k_5} p_{H_2O} p_{CO} \quad (C.20)$$

$$N_{H_2} = -N_{H_2O} \quad (C.21)$$

$$N_{CO} = 2k_1p_{CO_2} + \frac{k_4k_5}{k_{-4} + k_5}p_{H_2O} - \frac{k_{-1}}{k_3} \frac{k_4k_5}{k_{-4} + k_5}p_{H_2O}p_{CO} \quad (C.22)$$

$$N_{CO_2} = -k_{-1}p_{CO_2} + \frac{k_{-1}}{k_3} \frac{k_4k_5}{k_{-4} + k_5}p_{H_2O}p_{CO} \quad (C.23)$$

A Equação (C.19) representa a solução completa das reações descritas pelo sistema de Equações (C.1) a (C.6). Desprezando os termos mistos e quadrados no denominador uma vez que têm efeito desprezível na faixa de baixa pressão, e substituindo as constantes da taxa elementar por constantes complexas aglomeradas, temos:

$$r_{H_2O} = \frac{-K_2p_{H_2O} - K_2K_3p_{H_2O}p_{CO}}{1 + K_4p_{CO_2} + K_5p_{H_2O} + K_6p_{H_2} + K_7p_{CO}} \quad (C.24)$$

$$r_{H_2} = -r_{H_2O} \quad (C.25)$$

$$r_{CO} = \frac{2K_1p_{CO_2} + K_2p_{H_2O} - K_2K_3p_{H_2O}p_{CO}}{1 + K_4p_{CO_2} + K_5p_{H_2O} + K_6p_{H_2} + K_7p_{CO}} \quad (C.26)$$

$$r_{CO_2} = \frac{-K_1p_{CO_2} + K_2K_3p_{H_2O}p_{CO}}{1 + K_4p_{CO_2} + K_5p_{H_2O} + K_6p_{H_2} + K_7p_{CO}} \quad (C.27)$$

Onde os k_i s são definidos como:

$$K_1 = k_1$$

$$K_2 = \frac{k_4k_5}{k_{-4} + k_5}$$

$$K_3 = \frac{k_{-1}}{k_3}$$

$$K_4 = \frac{k_1}{k_3}$$

$$K_5 = \frac{k_4(k_5k_{-6} + k_3k_{-6} + k_3k_5)}{k_3k_{-6}(k_{-4} + k_5)}$$

$$K_6 = \frac{k_6}{k_{-6}}$$

$$K_7 = \frac{k_2}{k_{-2}} + \frac{k_{-1}}{k_3} \quad (\text{C.28})$$

A taxa de consumo de carbono é calculada de modo análogo no mecanismo de troca de oxigênio pela aplicação da conservação de massa do carbono:

$$-r_C = r_{CO} + r_{CO_2} = k_3\theta_O = \frac{K_1p_{CO_2} + K_2p_{H_2O}}{1 + K_4p_{CO_2} + K_5p_{H_2O} + K_6p_{H_2} + K_7p_{CO}} \quad (\text{C.29})$$

Além disso negligenciando o efeito de inibição dos produtos gasosos nas Equações (C.24) a (C.27) e (C.29), a expressão final para a taxa de conversão do carbono torna-se:

$$-r_C = \frac{K_1p_{CO_2} + K_2p_{H_2O}}{1 + K_4p_{CO_2} + K_5p_{H_2O}} \quad (\text{C.30})$$

A restrição das pressões parciais baixas permite a utilização de uma versão simplificada das leis de velocidade de Langmuir-Hinshelwood ((C.24) a (C.27)): para $p_i \rightarrow 0$, o limite do denominador em Equações (C.24) a (C.27) é 1. Os termos de inibição no denominador podem, assim, ser negligenciados conduzindo ao seguinte conjunto de leis de primeira ordem:

$$r_{H_2O} = -K_2p_{H_2O} - K_2K_3p_{H_2O}p_{CO} \quad (\text{C.31})$$

$$r_{H_2} = -r_{H_2O} \quad (\text{C.32})$$

$$r_{CO} = 2K_1p_{CO_2} + K_2p_{H_2O} - K_2K_3p_{H_2O}p_{CO} \quad (\text{C.33})$$

$$r_{CO_2} = -K_1p_{CO_2} + K_2K_3p_{H_2O}p_{CO} \quad (\text{C.34})$$

A taxa de consumo de carbono da reação de gaseificação a vapor é obtido a partir de um balanço de massa de carbono:

$$-r_C = r_{CO} + r_{CO_2} \rightarrow -r_C = K_1p_{CO_2} + K_2p_{H_2O} \quad (\text{C.35})$$

APÊNDICE D

Código Computacional

```
clear;

clc;

mode(-1);

//-----
// Aluna: Camila Emilia Figueira
//-----
//----- F U N C O E S -----
//-----

function [f]=reactor(t,x,nC0,nH2O0,k01,k02,k03,Ea1,Ea2,Ea3,Aap,
alpha,epsilon,sigma,UA,Ta,T0,Qsolar,P,R,mc,mc1,ms,cv)

// Cinética Arrhenius:

K1=k01*exp(-Ea1/(R*x(7))); //mol/g.Pa.s

K2=k02*exp(-Ea2/(R*x(7))); //mol/g.Pa.s

K3=k03*exp(-Ea3/(R*x(7))); //1/Pa
```

// Definição Pressão Parcial:

$$pCO_2 = (x(4)/(x(1)+x(2)+x(3)+x(5))) * P; // Pa$$

$$pH_2O = (x(2)/(x(1)+x(3)+x(4)+x(5))) * P; // Pa$$

$$pH_2 = (x(3)/(x(1)+x(2)+x(4)+x(5))) * P; // Pa$$

$$pCO = (x(5)/(x(1)+x(2)+x(3)+x(4))) * P; // Pa$$

// Conservação da energia para o sítio da reação: (K/s)

$$hC_0 = 12 * (-1.09591e - 2 + 5.363e - 4 * T_0 + 1.14e - 5 * T_0^2 - 1.7359e - 8 * T_0^3); // J/mol$$

$$hC = 12 * (-1.09591e - 2 + 5.363e - 4 * x(7) + 1.14e - 5 * x(7)^2 - 1.7359e - 8 * x(7)^3); // J/mol$$

$$hH_2O = 18 * (-5.7296 + 1.9145 * x(7) - 3.9574e - 4 * x(7)^2 + 8.76206e - 7 * x(7)^3 - 4.95055e - 10 * x(7)^4); // J/mol$$

$$hH_2O_0 = 18 * (-5.7296 + 1.9145 * T_0 - 3.9574e - 4 * T_0^2 + 8.76206e - 7 * T_0^3 - 4.95055e - 10 * T_0^4); // J/mol$$

$$hH_2 = 2 * (-4.96831e1 + 1.38376e1 * x(7) + 2.99981e - 4 * x(7)^2 + 3.45893e - 7 * x(7)^3 - 9.71293e - 11 * x(7)^4); // J/mol$$

$$hCO_2 = 44 * (1.25255e - 9 + 6.18139e - 1 * x(7) + 4.48485e - 4 * x(7)^2 - 1.49353e - 7 * x(7)^3 + 2.2905e - 11 * x(7)^4); // J/mol$$

$$hCO = 28 * (-2.269 + 1.0739 * x(7) - 1.7265e - 4 * x(7)^2 + 3.02226e - 7 * x(7)^3 - 1.37526e - 10 * x(7)^4); // J/mol$$

// Definindo rj - taxas de reação: (mol/s)

$$rC = (K_1 * pCO_2 + K_2 * pH_2O) * mc_1;$$

$$rH_2O = (-K_2 * pH_2O - K_2 * K_3 * pH_2O * pCO) * mc_1;$$

$$rH_2 = -rH_2O;$$

$$rCO_2 = (-K_1 * pCO_2 + K_2 * K_3 * pH_2O * pCO) * mc_1;$$

$$rCO = (2 * K_1 * pCO_2 + K_2 * pH_2O - K_2 * K_3 * pH_2O * pCO) * mc_1;$$

// Conservação da energia para um sólido: (K/s)

$$cpC = (2.673 + 0.002617 * x(7) - (116900/(x(7)^2))) * 4.1868; // J/mol.K$$

$$cpH2O = ((-1.5985*(x(7)-T0)) + (((7.75e-4)/2)*(x(7)^2-T0^2)) - (((0.1515e5)/3)*(x(7)^3-T0^3))) * 4.1868; //J/mol.K$$

$$cpH2 = (6.62 + 0.00081 * x(7)) * 4.1868; //J/mol.K$$

$$cpCO2 = ((0.047 * (x(7) - T0)) + (((-2.32e-4)/2) * (x(7)^2 - T0^2)) + (((0.63e4) * (x(7)^-1 - T0^-1))) * 4.1868; //J/mol.K$$

$$cpCO = ((-0.2145*(x(7)-T0)) + (((-4.67e-4)/2)*(x(7)^2-T0^2)) + (((-0.9495e5)*(x(7)^-1 - T0^-1))) * 4.1868; //J/mol.K$$

$$Qgrads = alpha * Qsolar - (Aap * epslon * sigma * (x(6)^4)); //J/s$$

$$Qradr = alpha * Qsolar - (Aap * epslon * sigma * (x(7)^4)); //J/s$$

$$Qcvds = UA * (Ta - x(6)) - (UA * (x(6) - x(7))); //J/s$$

$$Qcvdr = UA * (Ta - x(7)); //J/s$$

//Taxa total de gas na saída (nout) a P constante:

$$\begin{aligned} nout = & (nC0+nH2O0)+(rC+rH2O+rH2+rCO2+rCO)+((x(1)+x(2)+x(3)+x(4)+ \\ & x(5))/x(7))*(((nC0*(hC0-hC)+nH2O0*(hH2O0-hH2O))-(rC*hC+rH2O*hH2O+ \\ & rH2*hH2+rCO2*hCO2+rCO*hCO)-Qradr+Qcvdr)/(x(1)*cpC+x(2)*cpH2O+ \\ & x(3)*cpH2+x(4)*cpCO2+x(5)*cpCO)); \end{aligned}$$

// Conservação de massa: (mol/s)

$$f(1) = (nC0-(nout*(x(1)/(x(1)+x(2)+x(3)+x(4)+x(5))))+(rC);$$

$$f(2) = (nH2O0-(nout*(x(2)/(x(1)+x(2)+x(3)+x(4)+x(5))))+(rH2O);$$

$$f(3) = (-(nout*(x(3)/(x(1)+x(2)+x(3)+x(4)+x(5))))+(rH2);$$

$$f(4) = (-(nout*(x(4)/(x(1)+x(2)+x(3)+x(4)+x(5))))+(rCO2);$$

$$f(5) = (-(nout*(x(5)/(x(1)+x(2)+x(3)+x(4)+x(5))))+(rCO);$$

$$f(6) = (Qgrads+Qcvds)/(ms*cv);$$

$$\begin{aligned} f(7) = & ((nC0*(hC0-hC)+nH2O0*(hH2O0-hH2O))-(rC*hC+rH2O*hH2O+rH2*hH2+ \\ & rCO2*hCO2+rCO*hCO)-Qradr+Qcvdr+Qcvdr)/(x(1)*cpC+x(2)*cpH2O+x(3)*cpH2+ \\ & x(4)*cpCO2+x(5)*cpCO); \end{aligned}$$

```
endfunction  
  
//-----  
//----- P R O G R A M A ----- P R I N C I P A L -----  
//-----  
// Parâmetros e declarações iniciais para o modelo dinâmico:  
//-----  
nC0=0.00486;  
nH2O0=0.00833;  
R=8.314;  
k01=2.227e-3;  
k02=3.387e-4;  
k03=2.705e-11;  
Ea1=153.3e3;  
Ea2=128.8e3;  
Ea3=-176.1e3;  
Aap=0.08;  
alpha=0.94;  
Qsolar=5500;  
epsilon=1;  
UA=20.7;  
Ta=298.15;  
mc=0.02/1000;  
mc1=0.02;  
ms=2.01;  
cv=880;
```

```
sigma=5.67e-8;

T0=298.15;

P=5.06625e+8;

rtolt = [1e-5;1e-5;1e-5;1e-5;1e-5;1e-5;1e-5];

atolt = [1e-6;1e-6;1e-6;1e-6;1e-6;1e-6;1e-6];

x0t=[0.0106476;0.0000005;0.0083295;0.0025419;0.0032458;607.12559;1417.4765];

Xt=x0t;

X1F=(x0t(1)/(sum(x0t(1:5))))*100;

X2F=(x0t(2)/(sum(x0t(1:5))))*100;

X3F=(x0t(3)/(sum(x0t(1:5))))*100;

X4F=(x0t(4)/(sum(x0t(1:5))))*100;

X5F=(x0t(5)/(sum(x0t(1:5))))*100;

//-----

// Solução dinamica do modelo:

//-----

// Definição dos limites de integração e números de pontos para aquisicao de dados:

//-----

samples= 1800;

Ts = 1;

t0 = 100;

tf = samples*Ts;

tf = samples;

tout = t0;

t0 = t0-Ts;

//-----
```

```
// Simulação do sistema em linha:

//-----

for i=t0:samples,

t0 = t0 + Ts;

tout = tout + Ts;

lista = list(reactor,nC0,nH2O0,k01,k02,k03,Ea1,Ea2,Ea3,Aap,alpha,epsilon,
sigma,UA,Ta,T0,Qsolar,P,R,mc,mc1,ms,cv);

xt = ode("adams",x0t,t0,tout,rtolt,atolt,lista);

x0t = xt;

Xt(:,i+1) = xt;

tx(i+1) = tout;

X1F(:,i+1) = (xt(1)/(sum(xt(1:5))))*100;

X2F(:,i+1) = (xt(2)/(sum(xt(1:5))))*100;

X3F(:,i+1) = (xt(3)/(sum(xt(1:5))))*100;

X4F(:,i+1) = (xt(4)/(sum(xt(1:5))))*100;

X5F(:,i+1) = (xt(5)/(sum(xt(1:5))))*100;

end

//-----

// Gráficos da Simulação:

//-----

scf;

subplot(231);

plot2d(tx,X1F,1);

xtitle("Tempo (s)", "Concentração de C (%)");

subplot(232);
```

```
plot2d(tx,X3F,1);  
  
xtitle("Tempo (s)","Concentração de H2 (%)");  
  
subplot(233);  
  
plot2d(tx,X4F,1);  
  
xtitle("Tempo (s)","Concentração de CO2 (%)");  
  
subplot(234);  
  
plot2d(tx,X5F,1);  
  
xtitle("Tempo (s)","Concentração de CO (%)");  
  
subplot(235);  
  
plot2d(tx,Xt(6,:),1);  
  
xtitle("Tempo (s)","Tparede (K)");  
  
subplot(236);  
  
plot2d(tx,Xt(7,:),1);  
  
xtitle("Tempo (s)","Treator (K)");  
  
//-----
```

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Joint convention of four electrical institutes. **Res. Rep. Chiba Inst. Technol**, v.16, p. 22-31, 1971.
- ALMEIDA, M. F; DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. **Fuel**, v.87, p. 3572-3578, 2008.
- ALMEIDA, M. F; DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M. Production of biodiesel from acid waste lard. **Bioresour. Technol.**, v.100, p. 6355-6361, 2009.
- AMIN, S. Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae. **Energy Convers. Manage**, v.50, p.1834-1840, 2009.
- ANASTASAKIS, K.; ROSS, A. B. Hydrothermal liquefaction of the brown macroalga *Laminaria saccharina*: effect of reaction conditions on product distribution and composition. **Bioresour. Technol.**, v.102 (7), p.4876-4883, 2011.
- BASU, P. **Combustion and gasification in fluidized beds.** Boca Raton: CRC Press, 2006. ISBN 0-849-33396-2.
- BELGIORNO, V.; DE FEO, G.; DELLA ROCCA, C.; NAPOLI, R. M. A. Energy from gasification of solid wastes. **Waste Management**, v.23, p.1-15, 2003.
- BORCHARDT, H. J.; DANIELS, F. The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics. **J. Am. Chem. Soc.**, v.79, p.41-46, 1957.
- BRIGGS, M. Widescale biodiesel production from algae. *http* :
//www.unh.edu/p2/biodiesel/articlealge.html, 2004.

- COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. **Nature**, v.201, p.68-69, 1964.
- CHEN, C.; Ma, X.; Liu, K. Thermogravimetric analysis of microalgae combustion under different oxygen supply concentrations. **Applied Energy**, v.88, p.3189-3196, 2011.
- CHEN, C.; Ma, X.; He, Y. Co-pyrolysis characteristics of microalgae *Chlorella vulgaris* and coal through TGA. **Bioresource Technology**, v.117, p.264-273, 2012.
- CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnol. Adv.**, v.25, p.294-306, 2007.
- CIFERNO, J. P.; MARANO, J. J.. Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production, Departamento de Energia dos Estados Unidos e National Energy Technology Laboratory, 59 pgs, 2002.
- COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. **Nature**, v.201, p.68-69, 1964.
- CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S. Tecnologias de conversão energética da biomassa. Manaus: EDUA/EFEI, p 255-347, 1997.
- DISMUKES, G. C.; CARRIERI, D.; BENNETTE, N.; ANANYEV, G.M.; POSEWITZ, M.C. Aquatic phototrophs: efficient alternatives to land-based crops for biofuels. **Curr Opin Biotechnol**, v. 19, n.3, p.235-240, 2008.
- EMAMI TABA, L.; IRFAN, M. F.; WAN DAUD, W. A. M.; CHAKRABARTI, M. H. The effect of temperature on various parameter sin coal, biomass and CO - gasification: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p.5584-5596, 2012.
- FRANCISCO, E. C.; NEVES, D. B.; JACOB-LOPES, E.; FRANCO, T.T. Microalgae as feedstock for biodiesel production: carbon dioxide sequestration, lipid production and biofuel quality. **J Chem Technol Biotechnol**, v. 85, p. 395-403, 2010.
- FREEMAN, E. S.; CARROLL, B. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. **J. Phys. Chem.**, v. 62, p. 394-397, 1958.
- FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry - Application to a phenolic plastics. **J. Polym. Sci.**, part C 6, p. 183-195, 1965.
- GAI, C.; ZHANG, Y.; CHEN, W. T; ZHANG, P.; DONG, Y. Thermogravimetric and kinetic analysis of thermal decomposition characteristics of low-lipid microalgae. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 139-148, 2013.

-
- GALWEY, A.K. Is the science of thermal analysis kinetics based on solid foundations - A literature appraisal. **Thermochim. Acta**, v. 413, p. 139-183, 2004.
- GHIRARDI, M. L.; ZHANG, L.; LEE, J. W.; FLYNN, T.; SEIBERT, M.; GREENBAUM, E. Microalgae: a green source of renewable H_2 . **Trends Biotechnol**, v. 18, p. 506-511, 2000.
- GIL, M. V.; CASAL, D.; PREVIDA, C.; PIS, J. J.; RUBIERA, F. Thermal behavior and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion. **Bioresour. Technol.**, v.101, p. 5601-5608, 2010.
- GOMEZ BAREA, A.; OLLERO, P.; FERNANDEZ-BACO, C. Diffusional effects in CO_2 gasification experiments with single biomass char particles. 1. Experimental investigation. **Energy Fuels**, v.20, p. 2202-2210, 2006.
- GORDILLO, E. D.; BELGHIT, A. A downdraft high temperature steam-only solar gasifier of biomass char: A modelling study. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 2034-2043, 2011.
- GOUVEIA, L.; OLIVEIRA, A. C. Microalgae as a raw material for biofuels production. **J. Ind. Microbiol. Biotechnol.**, v.36, p.269-274, 2009.
- GRIFFITHS, M. J.; HARRISON, S. T. L. Lipid productivity as a key characteristic for choosing algal species for biodiesel production. **J. Appl. Phycol.**, v.21, p.493-507, 2009.
- HERNANDEZ, J. J.; ARANDA, G.; BARBA, J.; MENDONZA, J. M. Effect of steam content in the air steam flow on biomass entrained flow gasification. **FuelProcessingTechnology**, v.99, p.43-55, 2012.
- HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. Chichester: John Wiley and Sons, 1994.
- ISAMBERT, A; SPOLAORE, P.; JOANNIS-CASSAN, C.; DURAN, E. Commercial applications of microalgae. **J. Biosci. Bioeng.**, v.101, p.87-96, 2006.
- KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **J. Res. Natl. Bur. Stand**, v.57, p.217-221, 1956.
- KLIMANTOS, P.; KOUKOUZAS, N.; KATSIADAKIS, A.; KAKARAS, E. Air-blown biomass gasification combined cycles (BGCC): system analysis and economic assessment. **Energy**, v.34, p.708-714, 2009.
- KRUSE, A. Review: supercritical water gasification. **Biofuels, Bioprod. Bioref.**, v.2, p.415-437, 2008.

- KRUESI, M. Heat Transfer Enhancement in a solar biomass gasifier. **Diss. ETH No. 21821**, Zurich, 2014.
- LI, Y.; HORSMAN, M.; WU, N.; LAN, C.Q.; DUBOIS-CALERO, N. Biofuels from microalgae. **Biotechnol Progr**, v. 24, p. 815-820, 2008.
- LIN, Y.; CHO, J.; TOMPSETT, G. A.; WESTMORELAND, P. R.; HUBER, G. W. Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p. 20097 - 20107, 2009.
- LOHA, C.; CHATTERJEE, P. K.; CHATTOPADHYAY, H. Performance of fluidized bed steam gasification of biomass - modeling and experiment. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p. 1583-1588, 2011.
- LOPEZ-GONZALEZ, D.; FERNANDEZ-LOPEZ, M.; VALVERDE, J. L.; SANCHEZ-SILVA, L. Kinetic analysis and thermal characterization of the micro algae combustion process by thermal analysis coupled to mass spectrometry. **Applied energy**, v. 114, p.227-237, 2014.
- LWIN, Y.; DAUD, W. R. W.; MOHAMAD, A. B.; YAAKOB, Z. Hydrogen production from steam methanol reforming: Thermodynamic analysis. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 25, p. 47-53, 2000.
- MANDAL, S.; MALLICK, N. Microalga *Scenedesmus obliquus* as a potential source for biodiesel production. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v.84, p.281-291, 2009.
- MANI, T.; MAHINPEY, N., MURUGAN, P., ABEDI, J. Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics. **Chem. Eng. Res. Des.**, v.88, p.952-958, 2010.
- MANI, T.; MAHINPEY, N., MURUGAN, P. Reaction kinetics and mass transfer studies of biomass char gasification with CO_2 . **Chem. Eng. Sci.**, v.66, p.36-41, 2011.
- MARCILLA, A.; GÓMEZ-SIURANA, A.; GOMIS, C.; CHÁPULI, E.; CATALÁ, M. C.; VALDÉS, F. J. Characterization of microalgal species through TGTA/FTIR analysis: Application to *Nannochloropsis* sp. **Thermochim. Acta**, v.484, p.41-47, 2009.
- MIAO, X.; Wu, Q. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. **Bioresour Technol**, v. 97, p. 841-846, 2006.
- MULLER, J; SKJANES, K.; LINDBLAD, P. BiOCO₂ - a multidisciplinary, biological approach using solar energy to capture CO₂ while producing H_2 and high value products. **Biomol. Eng**, v.24, p.405-413, 2007.

- NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S. Dendroenergia Fundamentos e Aplicações. Rio de Janeiro, 2003.
- OLIVEIRA, A. G. de P. Predição do desempenho de gaseificadores de biomassa utilizando equilíbrio químico. Tese de mestrado, Belém-Pará, 2007.
- ORFAO, J.J.M.; ANTUNES, F.J.A.; FIGUEIREDO, J.L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials - three independent reactions model. **Fuel**, v.78, p.349-358, 1999.
- OSAWA, T.A. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Chem. Soc. Jpn.**, Tokyo, v.38, n.11, p.1881-1886, 1965.
- PETRASCH, J.; OSCHA, P.; STEINFELD, A. Dynamics and control of solar thermochemical reactors. **Chemical Engineering Journal**, v.145, p.362-370, 2009.
- PIRES, J.C.M.; ALVIM-FERRAZ, M.C.M.; MARTINS, F.G.; SIMÕES, M. Carbon dioxide capture from flue gases using microalgae: Engineering aspects and biorefinery concept. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p.3043-3053, 2012.
- POSTEN, C.; SCHAUB, G. Microalgae and terrestrial biomass as source for fuels - a process view. **J. Biotechnol.**, v.142, p.64-69, 2009.
- PHUKAN, M. M.; CHUTIA, R. S.; KONWAR, B. K.; KATAKI, R. Microalgae *Chlorella* as a potential bio-energy feedstock. **Applied Energy**, v. 88, p. 3307-3312, 2011.
- PUTUN, A. E.; OZEAN, A.; PUTUN, E. Pyrolysis of hazelnut shells in a fixed-bed tubular reactor: yields and structural analysis of bio-oil. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 52, p. 33-49, 1999.
- RODOLFI, L.; ZITTELLI, G.C.; BASSI, N.; PADOVANI, G.; BIONDI, N.; BONINI, G.; et al. Microalgae for oil: strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor. **Biotechnol Bioeng**, v.102, p.100-112, 2008.
- ROSCH, C.; SKARKA, J.; WEGERER, N. Materials flow modeling of nutrient recycling in biodiesel production from microalgae. **Bioresour. Technol.**, v.107, p.191-199, 2012.
- ROSS, A.B.; JONES, J.M.; KUBACKI, M.L. BRIDGEMAN, T. Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behavior. **Bioresour. Technol.**, v.99, p.6494-6504, 2008.
- SANCHEZ-SILVA, L.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; VILLASEÑOR, J.; SÁNCHEZ, P.; VALVERDE, J. L. Thermogravimetric mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis **Bioresource Technology**, v.130, p.321-331, 2012.

- SANCHEZ-SILVA, L.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; GARCIA-MINGUILLAN, A. M.; VALVERDE, J. L. Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of *Nannochloropsis gaditana* microalgae. **Bioresource Technology**, v.109, p.163-172, 2013.
- SANTOS, K. G.; MURATA, V. V.; GIANESELLA, M.; BARROZO, M. A. S. *Estudo de caracterização e de cinética da pirólise de bagaço de cana*. XXXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. **Enemp 2009**. Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP, 2009.
- SCHENK, P.; THOMAS-HALL, S.; STEPHENS, E.; MARX, U.; MUSSGNUG, J.; POSTEN, C., et al. Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production. **BioEnergy Res**, v.1, p.20-43, 2008.
- SEEFELDT, L. C.; WAHLEN, B. D.; WILLIS, R. M. Biodiesel production by simultaneous extraction and conversion of total lipids from microalgae, cyanobacteria, and wild mixed-cultures. **Bioresour. Technol.**, v.102, p.2724-2730, 2011.
- SEKER, E.; UMDU, E. S.; TUNCER, M. Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalgas lipid to biodiesel on Al₂O₃ supported CaO and MgO catalysts. **Bioresour Technol**, v. 100, p.2828:2831, 2009.
- SHALES, S. W.; ILIMAN, A. M.; SCRAGG, A. H. Increase in *Chlorella* strains calorific values when grown in low nitrogen medium. **Enzyme Microb Technol**, v.27, p.631-635, 2000.
- SHUPING, Z.; YULONG, W.; MINGDE, Y.; CHUN, L.; JUNMAO, T. Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae *Dunaliella tertiolecta* using thermogravimetric analyzer. **Bioresour. Technol.**, v. 101, p. 359-365, 2010.
- SOUZA-SANTOS, M. L. **Solid fuels combustion and gasification: Modeling, simulation, and equipment operation**. New York: Marcel Dekker, 2004. 460p. ISBN 0-8247-0971-3.
- SPOLAORE, P.; JOANNIS-CASSAN, C.; DURAN, E.; ISAMBERT, A. Commercial applications of microalgae. **I.J. Biosci. Bioeng.**, v. 101, p.87-96, 2006.
- STEINFELD, A.; Z'GRAGGEN, A.; HAUETER, P.; TROMMER, D.; ROMERO, M.; de JESUS, J. C. Hydrogen production by steam-gasification of petroleum coke using concentrated solar power - II. Reactor design, testing, and modeling. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p.797-811, 2006.
- STEINFELD, A.; Z'GRAGGEN, A.; HAUETER, P.; MAAG, G.; ROMERO, M. Hydrogen production by steam-gasification of petroleum coke using concentrated solar

- power - III. Reactor experimentation with slurry feeding. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p.992-996, 2007.
- STEINFELD, A.; Z'GRAGGEN, A.; HAUETER, P.; MAAG, G.; ROMERO, M. Hydrogen production by steam-gasification of carbonaceous materials using concentrated solar energy - IV. Reactor experimentation with vacuum residue. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p.679-684, 2008.
- STEINFELD, A.; PIATKOWSKI, N.; WIECKERT, N. Experimental investigation of a packed-bed solar reactor for the steam-gasification of carbonaceous feedstocks. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p.360-366, 2009.
- SUALI, E.; SARBATLY, R. Conversion of microalgae to biofuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p.4316-4342, 2012.
- TROMMER, D. Thermodynamic and Kinetic Analyses of The Solar Thermal Gasification of Petroleum Coke. Tese de Doutorado, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2006.
- VANDERPLAATS, G.N. **Numerical optimization techniques for engineering design**. Colorado Springs, CO, USA, 3^a Ed., 441p, 1999.
- VARHEGYI, G.; ANTAL JR, M. J.; SZEKELY, T.; SZABO, P. Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugarcane bagasse. **Energy Fuels**, v. 3, p. 329-355, 1989.
- VENKITASAMY, C.; HENDRY, D.; WILKINSON, N.; FERNANDO, L.; JACOBY, W. Investigation of thermochemical conversion of biomass in supercritical water using a batch reactor. **Fuel**, v. 90, p. 2662-2670, 2011.
- VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids. **Int. Rev. Phys. Chem.**, v. 17, p. 407-433, 1998.
- WANG, L.; WELLER, C. L.; JONES, D. D.; HANNA, M. A. Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production. **Biomass Bioenergy**, v. 32, p.573-581, 2008.
- World Energy Assessment - WEA 2000; Energy and the challenge of sustainability. United Nations Development Programme, United Nations Development of Economic and Social Affairs and World Energy Council.
- WIDYAWATI, M.; CHURCH, T. L.; FLORIN, N. H.; HARRIS, A. T. Hydrogen synthesis from biomass pyrolysis with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide. **Hydrogen Energy**, v. 30, p.1-14, 2011.

- WU, Q.; XU, H.; MIAO, X. High quality biodiesel production from a microalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters. **J. Biotechnol.**, v. 126, p. 499-507, 2006.
- XIAN, M.; MENG, X.; YANG, J. M.; XU, X.; ZHANG, L.; NIE, Q. J. Biodiesel production from oleaginous microorganisms. **Renew Energy**, v.34, p.1-5, 2009.
- YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; GUO, W.; XU, Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polym Degrad Stab**, 93, p.90-98, 2008.
- ZANG, M.; CHEN, H. P.; GAO, Y.; HE, R. X.; YANG, H. P.; WANG, X.H.; ZHANG, S. H. Experimental study on bio-oil pyrolysis/gasification. **BioResources**, v.5, p.135-146, 2010.
- Z'GRAGGEN, A.; STEINFELD, A. Hydrogen production by steam-gasification of carbonaceous materials using concentrated solar energy - V. Reactor modeling, optimization, and scale-up. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p.5484-5492, 2008.
- ZHOU, L.; WANG, Y.; HUANG, Q.; CAI, J. Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis. **Fuel Process. Technol.**, v. 87, p.963-969, 2006.